

THESE

présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille 1

U. F. R. de Chimie

en vue d'obtenir le titre de

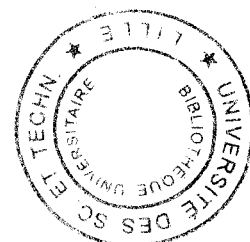
Docteur

Spécialité « Structure et dynamique des systèmes réactifs »

par

Edouard VEILLY

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille



ETUDE THEORIQUE DES MECANISMES DE DESULFURATION DES DIBENZOTHIOPHENES SUR CoMo et NiMo

Soutenue le 15 décembre 2003 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.

H.	TOULHOAT	Rapporteur
A.	ALLOUCHE	Rapporteur
E.	HENSEN	Examineur
J. P.	GILSON	Examineur
G.	PEROT	Examineur
J. F.	PAUL	Examineur

SOMMAIRE

Introduction	2
--------------	---

Chapitre I : Etude Bibliographique

<i>Introduction</i>	7
<i>1.1 Les catalyseurs d'hydrodésulfuration</i>	8
1.1.1 Le sulfure de molybdène	8
1.1.2 La phase active	10
1.1.3 Promotion de MoS ₂ par Co ou Ni	12
<i>1.2 Réactivité des molécules étudiées</i>	14
1.2.1 Les molécules étudiées:le dibenzothiophène et le diméthylidibenzothiophène	14
1.2.2 Réactivité et mécanisme	15
1.2.3 Interaction de H ₂ avec la surface	20
<i>1.3 Modélisation et HDS</i>	24

Chapitre II : Méthode de calcul

<i>Introduction</i>	32
<i>2.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité</i>	35
2.1.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	36
2.1.2 La méthode Kohn-Sham	37
2.1.3 Expression de la fonctionnelle d'échange corrélation	39
<i>2.2 Cas des systèmes périodiques</i>	41
<i>2.3 Pseudopotentiels</i>	42
<i>2.4 Optimisation de la géométrie</i>	44
<i>2.5 Méthode de résolution avec VASP</i>	45
2.5.1 Détermination de l'état électronique fondamental	45
2.5.2 Détermination des états de transition : la NEB method	46
<i>2.6 Conclusion</i>	48
2.6.1 La méthode DFT	48
2.6.2 VASP et la catalyse hétérogène	49

Chapitre III : Les surfaces actives : MoS₂, CoMo et NiMo

Introduction	53
3.1 Modélisation de la surface (100) non promue	54
3.1.1 Paramètres et caractéristiques	54
3.1.2 Comparaison avec une cellule plus petite	57
3.1.3 Stabilité des surfaces de MoS ₂ : création de lacunes en surface	58
3.2 Nature des surfaces (100) promues	66
3.2.1 Promotion par du Co	66
3.2.2 Promotion par du Ni	72
3.2.3 Comparaison des surfaces stables en fonction du promoteur	75
3.3 Conclusion	79

Chapitre IV : Adsorption du DBT et du DMDBT sur MoS₂ promu et non promu

Introduction	82
4.1 Les modes d'adsorption	83
4.2 Adsorption du DBT et du DMDBT sur MoS₂ non promu	83
4.2.1 Les sites d'adsorption	83
4.2.2 Adsorption du DBT sur la surface [8-3]	84
4.2.3 Adsorption du DBT sur les surfaces [8-2] et [8-1]	85
4.2.4 Adsorption du DBT : conclusion	94
4.2.5 Adsorption du DMDBT	94
4.2.6 Conclusion	98
4.3 Adsorption du DBT et du DMDBT sur CoMo totalement et partiellement promu	99
4.3.1 Description des sites actifs	99
4.3.1.1 Bord métallique promu à 100% par du Co	99
4.3.1.2 Bord métallique contenant 25% de Co	100
4.3.2 Adsorption du DBT et du DMDBT sur CoMo promu à 100%	101
4.3.2.1 Adsorption du DBT	101
4.3.2.2 Adsorption du DMDBT	105
4.3.3 Adsorption du DBT et du DMDBT sur CoMo promu à 25%	106
4.3.3.1 Adsorption du DBT	106
4.3.3.2 Adsorption du DMDBT	109

4.3.4 Conclusion	110
4.4 Adsorption du DBT et du DMDBT sur NiMo totalement et partiellement promu	111
4.4.1 Description des sites actifs	111
4.4.1.1 Bord métallique entièrement promu	111
4.4.1.2 Bord métallique contenant 25% de Ni	111
4.4.2 Adsorption du DBT du DMDBT sur NiMo promu à 100%	112
4.4.2.1 Adsorption du DBT	112
4.4.2.2 Adsorption du DMDBT	114
4.4.3 Adsorption du DBT du DMDBT sur NiMo promu à 25%	114
4.4.3.1 Adsorption du DBT	114
4.4.3.2 Adsorption du DMDBT	116
4.4.3.3 Adsorption sur NiMo : conclusion	117
4.5 Conclusion	117

Chapitre V : Désulfuration directe du DBT sur CoMo et NiMo : profil énergétique et réactionnel

Introduction	121
5.1 Adsorption de H ₂ sur la surface CoMo totalement promue	123
5.2 Désulfuration directe du DBT sur CoMo : profil énergétique	125
5.3 Aspect cinétique de la DDS du DBT sur CoMo	133
5.3.1 Rupture de la première liaison carbone-soufre	134
5.3.2 Rupture de la seconde liaison carbone-soufre	136
5.4 Désulfuration directe du DBT sur NiMo	138
5.5 Aspect cinétique de la DDS du DBT sur NiMo	141
5.6 Conclusion	142

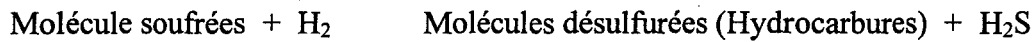
Chapitre VI : Désulfuration du DBT et du DMDBT par voie hydrogénante : première approche

Introduction	146
6.1 Hydrogénation des molécules adsorbées	147
6.1.1 Description des sites actifs	147
6.1.1.1 Intermédiaires hydrogénés en phase gaz	147
6.1.1.2 Monohydrogénation et dihydrogénation sur MoS ₂	149

6.1.1.3 Monohydrogénation et dihydrogénation sur MoS ₂ promu par Co	152
6.1.1.4 Hydrogénation pour deux configurations d'adsorption à plat	155
6.1.1.5 Monohydrogénation et dihydrogénation sur MoS ₂ promu par Ni	157
6.1.2 Conclusion : comparaison de l'effet promoteur sur l'hydrogénation	160
6.2 Aspect cinétique de la voie HYD du DBT et du DMDBT	162
6.2.1 Adsorption de H ₂ sur la surface promue par Co ou Ni	162
6.2.2 Hydrogénation du DBT en position 4_4a sur CoMo	165
6.2.3 Hydrogénation du DBT en position 3_4 sur CoMo	170
6.2.4 Hydrogénation du DBT en position 1_2 sur CoMo	173
6.2.5 Hydrogénation du DMDBT : les énergies d'activation	174
6.3 Désulfuration par la voie hydrogénante : conclusion	175
 Conclusion	 180

INTRODUCTION

L'hydrodésulfuration permet de convertir, en utilisant l'hydrogène, le soufre des différents composés soufrés présent dans les coupes pétrolières en sulfure d'hydrogène. La réaction d'hydrodésulfuration peut s'écrire comme suit :



C'est un procédé catalytique appartenant aux procédés dit d'hydrotraitement qui est apparu durant la seconde guerre mondiale pour la production de pétrole. Ces procédés d'hydrotraitement se réfèrent à une variété de procédés d'hydrogénation catalytique dans les quels les atomes tels que le soufre, l'azote, l'oxygène et certains métaux sont enlevés et où certains hydrocarbures insaturés sont eux aussi hydrogénés.¹ La réduction du taux de soufre est motivée par plusieurs facteurs. Premièrement, les catalyseurs des unités de reformage sont sensibles à la quantité de soufre présente dans l'alimentation du réacteur ; c'est le cas des catalyseurs bimétalliques, qui demandent une limitation autour de 1 ppm en soufre. Dans ce cas le procédé d'hydrotraitement intervient pour le pré-traitement d'une coupe pétrolière légère, l'essence. Deuxièmement, les normes environnementales de plus en plus sévères visent à réduire considérablement le taux de soufre dans les gazoles et les fuels, afin de limiter la pollution atmosphérique (leurs combustion produit du dioxyde de soufre SO₂, principale source de pollution). Si nous considérons le cas de l'Union Européenne, actuellement le taux de soufre toléré dans les gazoles est de 350 ppm. Ce taux doit passer en dessous de 50 ppm en 2005 et pourrait atteindre une concentration voisine de 10 ppm vers 2008.^{2, 3} La législation évolue dans le même sens dans d'autre pays (Amérique du Nord, Japon, etc...)⁴ Cette évolution des normes concernant la pollution de l'air force donc les raffineurs à réduire considérablement la concentration en soufre des différentes coupes,⁵ donc à améliorer l'activité des catalyseurs d'hydrodésulfuration.⁶ Notons comme dernier point qu'une faible

teneur en soufre diminue également la corrosion des unités de raffinage et diminue aussi le risque d'empoisonnement des pots catalytiques de voitures. On comprend donc l'importance de la réaction de désulfuration dans le schéma de traitement des coupes pétrolières d'une raffinerie.

La réaction d'HDS s'opère en général à des températures et pressions modérément élevées.⁷ Les conditions classiques sont des températures de l'ordre de 300-350°C et des pressions totales de l'ordre de 50 atmosphères. Ces conditions rendent la réaction de désulfuration exothermique. Par exemple, les enthalpies de réaction d'HDS pour deux molécules soufrées, le thiophène et un thiol R-SH sont respectivement de -67 et -17 kcal/mol.⁸

L'évolution des normes environnementales demande d'être à même, dans un avenir proche, de désulfurer les molécules les plus récalcitrantes aux traitements classiques d'hydrodésulfuration. La figure 1 montre que pour réussir à atteindre la concentration maximale en soufre dans les gazoles autorisée par les normes futures, il est nécessaire de parvenir à éliminer le soufre des dibenzothiophènes alkylés et principalement du 4-methyldibenzothiophène (4-MDBT) et du 4,6-dimethyldibenzothiophène (4,6-DMDBT). Ces molécules sont considérées comme de bons modèles de composés réfractaires aux traitements actuels d'HDS. En effet, si les molécules soufrées linéaires telles que les thiols et les disulfures sont facilement désulfurées, les composés soufrés appartenant à la famille des benzothiophènes réagissent plus difficilement. Les dibenzothiophènes qui contiennent une chaîne d'atome sur les positions proches de l'atome de soufre du cycle thiophénique sont encore plus difficiles à réduire.

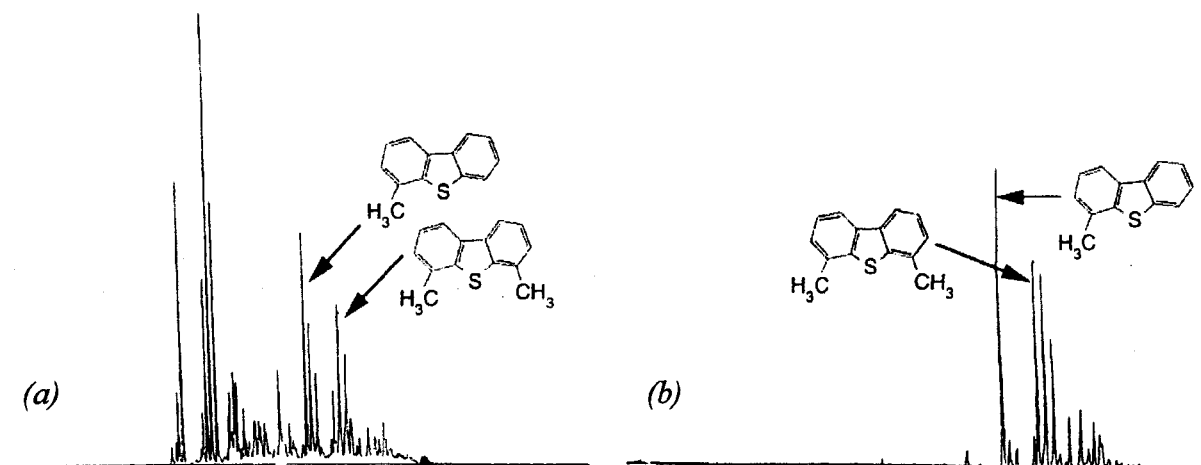


Figure 1 : Distribution des produits sulfurés dans un gazole iranien ;⁹ chromatogrammes obtenus avec un détecteur spécifique au soufre.

(a) : Avant hydrotraitement : 1,20 % en soufre (1200 ppm)

(b) : Après hydrotraitement : 0,25 % en soufre (250 ppm)

Pour comprendre la résistance de cette famille de molécule à la désulfuration, nous allons étudier et comparer le comportement du DBT et du 4,6-DMDBT sur les catalyseurs classiques utilisés en industrie, constitués de sulfure de molybdène promu par du Co ou du Ni. C'est le but de ce travail, qui sera accompli en modélisant la réactivité de ces deux molécules par calcul *ab-initio*.

- ¹ : E. Hensen, "Hydrodesulfurization Catalysis and Mechanism of Supported Transition Metal Sulfide", Technische Universiteit Eindhoven, 2000
- ² : M. Breysse, G. Djega–Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Pérot, M. Lemaire, *Catal. Today* 84, 219, 2003
- ³ : W. Min, J. Korean, *Chem. Eng.* 19, 601, 2002
- ⁴ : K. G. Knudsen , B. H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A* 189, 205, 1999
- ⁵ : J. J. Lee, H. Kim, S. H. Moon, *Appl. Catal. B* 1264, 1, 2002
- ⁶ : D. W. Kim, D. K. Lee, S. K. Ihm, J. Korean, *Chem. Eng.* 19, 587, 2002
- ⁷ : R. Shafi, G. J. Hutchings, *Catal. Today* 59, 423, 2000
- ⁸ : P. Raybaud, Thèse de l'Université de Paris VI, 1998
- ⁹ : D. D. Whitehurst, I. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42, 343, 1998

Chapitre I : Etude Bibliographique

<i>Introduction</i>	7
<i>1.1 Les catalyseurs d'hydrodésulfuration</i>	8
1.1.1 Le sulfure de molybdène	8
1.1.2 La phase active	10
1.1.3 Promotion de MoS ₂ par Co ou Ni	12
<i>1.2 Réactivité des molécules étudiées</i>	14
1.2.1 Les molécules étudiées:le dibenzothiophène et le diméthylthiophène	14
1.2.2 Réactivité et mécanisme	15
1.2.3 Interaction de H ₂ avec la surface	20
<i>1.3 Modélisation et HDS</i>	24

Introduction

Cette première partie est une étude bibliographique, non exhaustive, centrée sur différents points principaux des réactions d'hydrodésulfuration. Nous présenterons tout d'abord dans une première partie la phase active des catalyseurs d'HDS -le sulfure de molybdène promu par le cobalt ou le nickel- actuellement utilisée en milieu industriel dans les réactions d'hydrodésulfuration. Ensuite nous ferons quelques rappels sur la réactivité de deux molécules, le dibenzothiophène et le 4,6-diméthylthiophène, choisies pour modéliser et comprendre la résistance à la désulfuration profonde d'une certaine catégorie de molécules soufrées présente dans les gazoles. Finalement, une troisième partie sera consacrée aux études théoriques relatives aux réactions d'hydrodésulfuration.

1.1 Les catalyseurs d'hydrodésulfuration

1.1.1 Le sulfure de molybdène

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont constitués de sulfure de molybdène. Ils sont préparés en général par sulfuration d'un précurseur oxyde constitué d'une phase polymolybdate dispersée sur un support de grande aire spécifique, l'alumine γ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) dans la grande majorité des cas ou encore la silice (SiO_2). Les cristallites de MoS_2 sont des composés lamellaires de maille cristalline hexagonale (le groupe d'espace est $P6_3/mmc$) et de formule ' MoS_2 ' contenant du molybdène -élément de transition du groupe VI- au degré +IV et du soufre au degré -II. Les particules de MoS_2 à la surface du support ont une taille comprise entre 20 et 50 Å et un nombre de feuillets compris entre 1 et 5.¹⁻³ Plusieurs méthodes complémentaires d'analyse physique (EXAFS, TEM, XAFS, XRD...) sont nécessaires pour obtenir des résultats cohérents sur la longueur des feuillets et leurs degrés d'empilement (stacking).³ Ces deux caractéristiques morphologiques des particules sont évidemment fortement dépendantes des conditions de préparation et d'activation du catalyseur, ainsi que de la nature du support.⁴

La détermination de l'orientation des feuillets de MoS_2 à la surface du support est un problème qui n'est pas encore complètement résolu. En effet, les particules de MoS_2 peuvent interagir soit par les bords, conduisant à des feuillets perpendiculaires à la surface (par des liaisons covalente Al-O-Mo), ou bien par le plan basal, conduisant dans ce cas à une adsorption parallèle des feuillets (les liaisons surface-feuillet sont alors de type Van der Waals).⁶⁻⁹

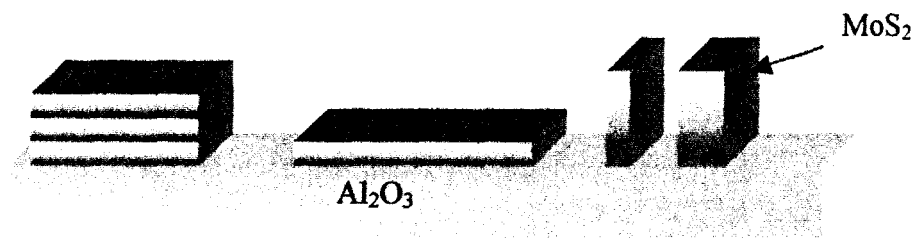


Figure 1 : Orientations possibles des feuillets de MoS₂ avec l'alumine- γ .

Il semblerait que les plans cristallins exposés par l'alumine déterminent l'orientation des feuillets de MoS₂ : le sulfure de molybdène serait lié par le bord sur le plan (100) de Al₂O₃, alors que les plans (110) et (111) de l'alumine favoriseraient une orientation à plat des feuillets.¹⁰⁻¹³ Avant la sulfuration, l'interaction de la phase polymolybdate se traduit par une dispersion plus ou moins importante suivant les plans exposés de l'alumine. Le nombre et la nature des liaisons Mo-O-Al ainsi que le réseau que forment les atomes de molybdène semble donc conditionner le mécanisme de sulfuration : la taille et l'orientation des clusters de MoS₂ après sulfuration sont affectées par la face cristallographique exposée de l'alumine, ce qui peut être expliqué par la présence d'atomes de Mo interfaciaux qui maintiennent l'arrangement dans l'état oxyde.¹¹

1.1.2 La phase active

Un modèle de particule de MoS₂ hexagonale développé par Kasztelan *et al.*¹⁴ permet de décrire simplement la phase active associée. Le feuillet de MoS₂ peut être schématisé par la figure 2, dans le cas d'une structure hexagonale parfaite et d'une terminaison cristalline parfaite. On voit que cette particule expose deux types de bord différents.

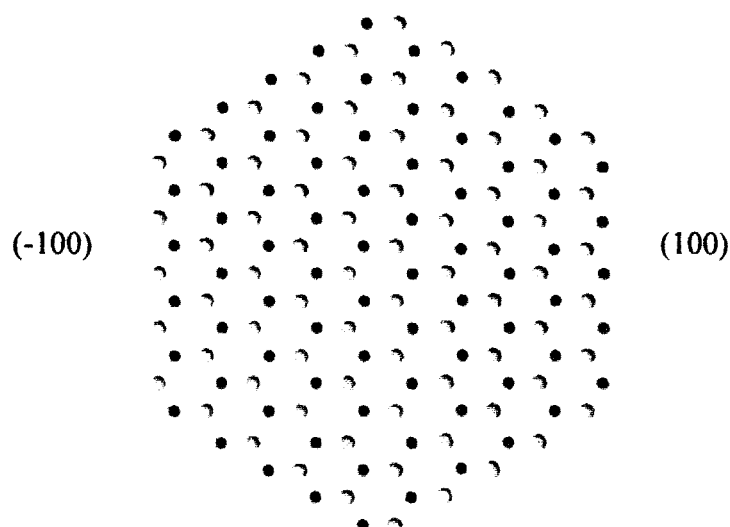


Figure 2 : Feuillet de MoS₂ de structure hexagonale. En violet : le molybdène ; en jaune : le soufre.

Des études STM^{15,16} récentes ont montré que la morphologie hexagonale ou triangulaire des particules est étroitement liée à la présence ou non de promoteur (cobalt ou nickel). Un lien entre la forme des particules et les bords exposés avec les conditions expérimentales est également démontré par les études théoriques de Schweiger *et al.*^{17,18} Si de fortes pressions de H₂S conditionnent la formation de particules triangulaires exposant principalement le bord (100), dans les conditions de sulfuration il semblerait que les particules soient de forme hexagonale déformée.

Il a été démontré^{19, 20} que seuls les plans de bord sont actifs en catalyse ; ce sont les plans cristallographiques (-1010) et (10-10) (figure 3). Le plan (-1010), appelé bord soufré, expose des atomes de soufre liés à deux atomes de molybdène, tandis que le plan (10-10) est appelé bord métallique. Ce plan expose des atomes de molybdène insaturés, de coordination (IV). Ces plans de bords des feuillets contiennent par conséquent les sites potentiellement actifs en hydrodésulfuration ; ce sont des sites métalliques en insaturation de coordination, appelés aussi CUS.^{21, 22} Par contre les plans de base sont inactifs en hydrodésulfuration.

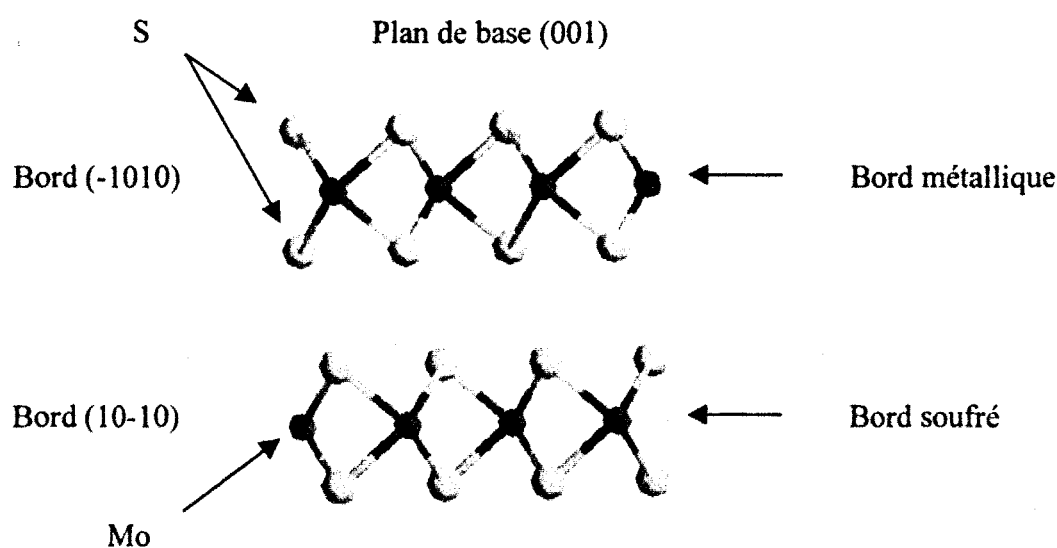


Figure 3 : Les différents plans de MoS₂ : plans actifs (plan de bord) et non actifs (plan de base) en HDS ; structure cristallologique parfaite.

Les coordinences des atomes de bord décrites précédemment sont bien sûr valables pour la structure cristallologique parfaite du sulfure de molybdène. Or le taux de recouvrement en soufre sur les bords soufré et métallique est fonction du rapport des pressions partielles H₂/H₂S du milieu réactionnel. Raybaud *et al.*²³ et Cristol *et al.*²⁴ ont décrit par calcul DFT ce taux de recouvrement des bords de MoS₂ non promu en fonction du rapport de pression des réactifs. Cette description des surfaces leur a permis de démontrer que

dans les conditions des réactions de désulfuration ($T=350^{\circ}\text{C}$, $P=50$ bars, $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}=0,01$ - figure 4), aucun des deux bords n'expose de lacunes (CUS) en surface. On voit là un apport important de la modélisation moléculaire puisque la présence de telles lacunes est un point très important de la réaction catalytique.

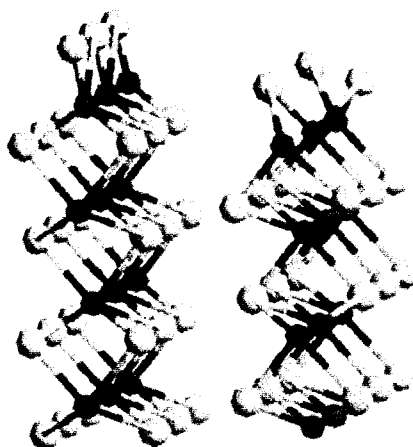


Figure 4: Surface de MoS_2 stable quand $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}<0,05$ (conditions d'HDS).

1.1.3 Promotion de MoS_2 par Co ou Ni

Actuellement les catalyseurs d'hydrodésulfuration utilisés industriellement sont des sulfures de molybdène mixtes, promus principalement par du Co ou du Ni et notés respectivement CoMo et NiMo. Les NiMo présentent en plus de leurs propriétés d'HDS une forte activité en tant que catalyseurs d'hydrogénation et d'hydrodenitrogénéation (HDN). Le problème de la connaissance structurale du catalyseur ainsi promu revient à déterminer la localisation des atomes promoteurs dans la phase active. Ces atomes promoteurs peuvent d'ailleurs être aussi présents dans le support ($\text{Co(Ni)Al}_2\text{O}_4$), ou sous forme de sulfures de cobalt Co_9S_8 et de nickel Ni_3S_2 qui sont les phases thermodynamiquement stables. La figure 5 schématise les différentes phases identifiées à la surface d'un catalyseur CoMo industriel.

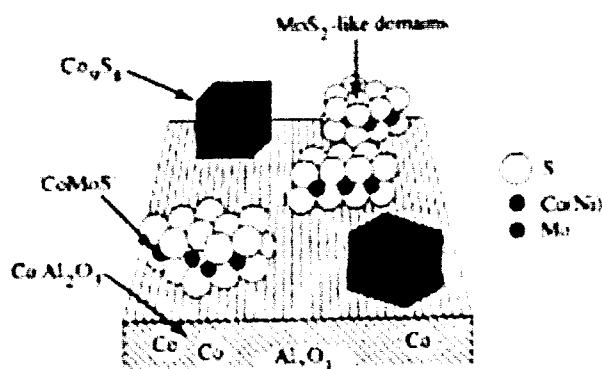


Figure 5: Différentes phases présentes sur un catalyseur CoMo/Al₂O₃. D'après Topsøe, Clausen et Massoth.¹²

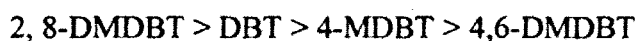
Les premiers modèles de promotion proposés sont ceux d'une intercalation du Co entre les feuillets de MoS₂,^{25, 26} suivis de la proposition de Farragher *et al.*²⁷ d'une pseudo intercalation, c'est-à-dire d'une intercalation sur le bord des feuillets. Un autre modèle de promotion avancé par Delmon *et al.*,²⁸ met en avant un effet de synergie entre les deux phases MoS₂ et Co₉S₈, cette dernière activant l'hydrogène, capable alors d'engendrer la création de sites actifs sur le sulfure de molybdène. Néanmoins, c'est le modèle de promotion proposé au départ par Ratnasamy *et al.*²⁹ relatant la présence des atomes promoteurs sur le bord des cristallites qui est actuellement considéré comme le plus vraisemblable. Les résultats expérimentaux en spectroscopie IR de l'adsorption de NO et en spectroscopie Mössbauer obtenus par Topsøe *et al.*³⁰⁻³² corroborent cette localisation du cobalt en bord de feuillet. La modélisation par calcul *ab-initio* des différents modes d'intercalation ou de substitution possibles, en partant d'un système de deux feuillets de MoS₂, montre que le type de promotion qui conduit au système le plus stable est celui pour lequel les atomes de promoteur viennent se substituer aux atomes de molybdène de surface.³³ Les distances calculées entre les atomes de surface après relaxation sont par ailleurs en bon accord avec les résultats EXAFS.

1.2 Réactivité des molécules étudiées

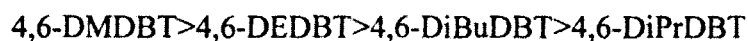
1.2.1 Les molécules étudiées : Le dibenzothiophène et le diméthylthiophène

Les efforts de recherche menés afin de concevoir des catalyseurs plus actifs (nouvelles phases actives, nouveaux supports, procédés catalytiques améliorés) tout en conservant un coût d'exploitation économiquement rentable n'ont toujours pas permis de désulfurer les espèces les plus réfractaires. Celles-ci appartiennent à une classe de composés polyaromatiques, les dibenzothiophènes alkylés, principalement en position 4 et/ou 6 (substitution en position β du soufre).³⁴⁻³⁶

La réactivité des DBT alkylés peut être classée de la façon suivante :³⁷



La réactivité des dérivés alkylés en positions 4 et 6, en fonction de la nature du groupement alkyles est la suivante³⁸ (activité catalytique relative sur NiMo/Al₂O₃) :



Le 4,6-diméthylthiophène (4,6-DMDBT) et le 4-MDBT sont souvent utilisés comme molécules modèles pour décrire la faible réactivité des DBTs alkylés. Nous allons donc conduire la présente étude en prenant le DBT et le 4,6-DMDBT comme molécules soufrées pour comparer et tenter d'expliquer leurs réactivités différentes sur un catalyseur d'HDS promu.

1.2.2 Réactivité et mécanisme

L'étude de Singhal *et al.*³⁹ publiée en 1981 est la première à proposer un mécanisme de désulfuration des dibenzothiophènes qui depuis a été développé par d'autres groupes (schéma 1).^{40, 41} Celui-ci est basé sur la constatation que la désulfuration s'opère selon deux voies distinctes.^{42, 43} La voie de désulfuration directe (DDS) donne le biphényl comme produit de réaction. La voie hydrogénante (HYD) conduit, quant à elle, à la formation de produits hydrogénés désulfurés (le cyclohexylbenzène) et non désulfurés (le tétrahydrodibenzothiophène –tétrahydroDBT-).⁴⁴ Le biphényl et le tétrahydroDBT sont des produits primaires de la réaction. Il a été montré d'autre part⁴⁵ que le biphényl n'est pas hydrogéné en cyclohexylbenzène (CHB) dans les conditions d'HDS. Les auteurs supposent de plus que les deux voies de désulfuration possèdent un intermédiaire commun, un dérivé dihydrogéné du dibenzothiophène en α - β de l'atome de soufre.^{39, 46} Cet intermédiaire réactionnel peut réagir de deux façons différentes : soit par réaction d'élimination (E_2), conduisant à la rupture de la liaison C-S (voie de désulfuration directe), soit par hydrogénation totale de l'un des deux cycles avant désulfuration de la molécule (voie de désulfuration hydrogénante).

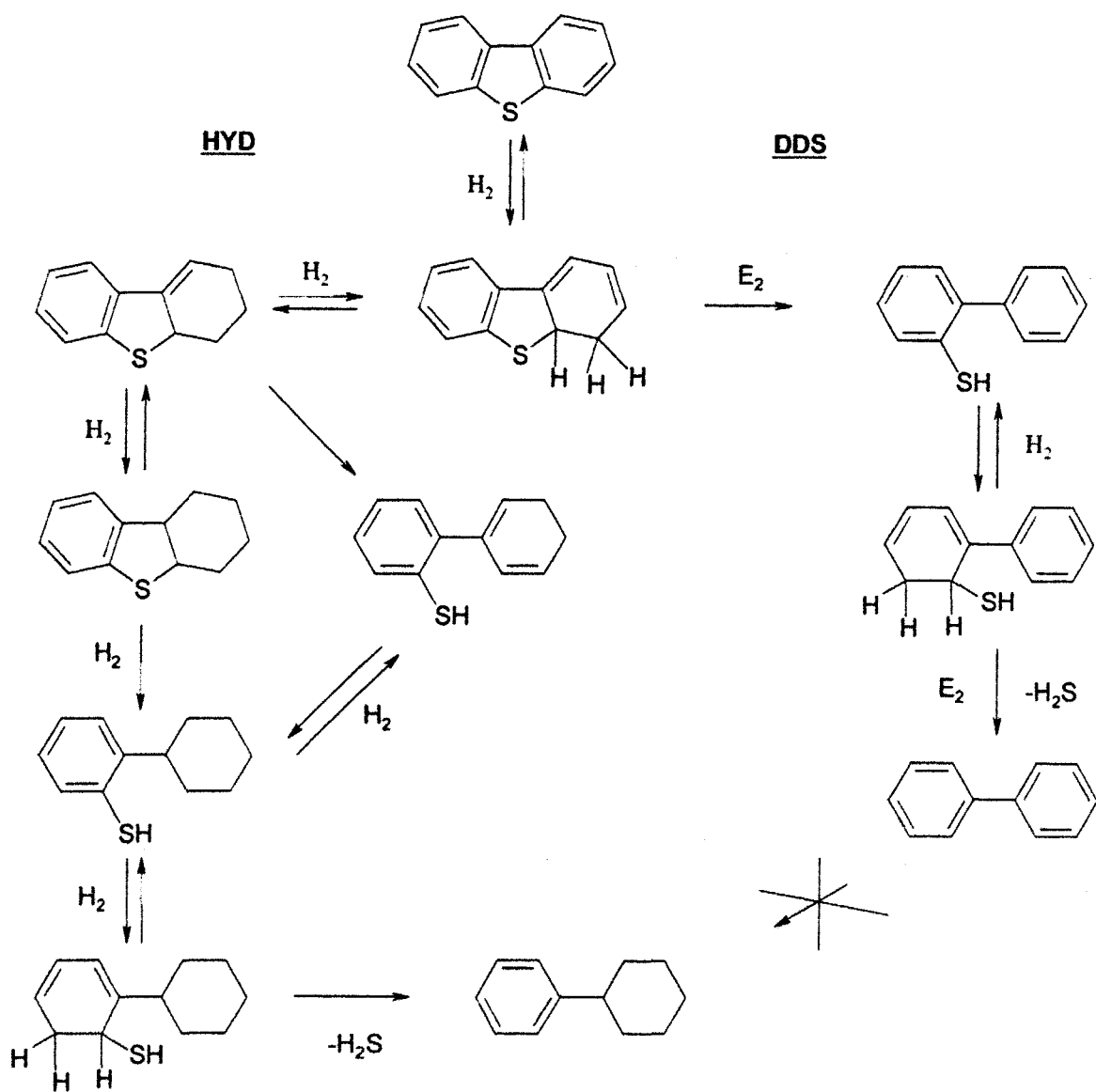


Schéma 1 : Les deux voies de désulfuration possibles avec un intermédiaire dihydrogéné commun aux deux voies. D'après [40].

Ce mécanisme est postulé pour les catalyseurs d'hydrotraitement « classiques » tels que les sulfures de molybdène MoS_2 et les sulfures mixtes $CoMo$ et $NiMo$. L'introduction du promoteur (Co ou Ni) entraîne des modifications importantes au niveau de l'activité et de la sélectivité et donc aussi sur les contributions relatives des deux voies à la désulfuration du DBT.^{40, 41, 47} Si, dans le cas du DBT, la voie HYD est prédominante sur MoS_2 non promu, la

présence de promoteur améliore significativement la vitesse de la DDS (augmentation de l'activité d'un facteur voisin de 60) comme le montre le tableau 1 ci-dessous. La DDS devenant alors la voie de désulfuration prépondérante pour le DBT lorsque le catalyseur est promu.

	Mo	CoMo	NiMo
Activité			
A_{DDS}	1	63	68
A_{HYD}	3	9	12
Sélectivité			
S_{DDS}	25	87	85
S_{HYD}	75	13	15

Tableau 1 : Activités relatives de Mo, CoMo et NiMo pour la transformation du DBT à 340°C, 3.0 MPa H₂, conversion 15 mol%. D'après [40].

La vitesse de la voie HYD, deuxième voie de désulfuration possible, est aussi augmentée pour le DBT lors de la promotion du catalyseur (tableau 1), mais l'effet est beaucoup moins important que sur la voie de désulfuration directe. L'effet promoteur se retrouve aussi sur l'activité des deux voies de désulfuration du 4,6-DMDBT mais dans ce cas l'augmentation d'activité de la DDS est beaucoup moins accentuée que pour le DBT (facteur 4, soit 15 fois moins important que pour le DBT). L'effet sur la voie HYD est par contre équivalent à celui observé pour le DBT comme le montre le tableau 2 ci-dessous.

	HDS	DDS	HYD
Mo	0,6	2	0,5
CoMo	6	31,5	0,9
NiMo	4,7	22,6	0,8

Tableau 2 : Rapport de réactivité entre le DBT et le DMDBT à 340 °C, 3.0 MPa de H₂, conversion 15 mol%. D'après [40].

Comment expliquer le caractère réfractaire du DMDBT (et aussi du 4-MDBT) par rapport au DBT ? Nous pouvons supposer que le mode d'adsorption initial de la molécule conditionne la voie de désulfuration, HYD ou DDS. En effet d'après le mécanisme exposé ci-dessus, la désulfuration par voie hydrogénante a lieu après la préhydrogénation du cycle.⁴⁸ Cela a clairement été montré par des études cinétiques sur CoMo et NiMo,⁴⁹ qui montrent que le CHB (cyclohexylbenzène) et le BCH (bicyclohexyle) sont formés via la voie de préhydrogénation et non par hydrogénation du 3-3'-DMB (3,3'-dimethylbiphényl). De ce fait, l'hypothèse d'une adsorption à plat par le cycle benzénique comme étape initiale de la désulfuration par voie HYD semble la plus probable ; on comprend facilement que l'attaque des atomes d'hydrogènes sur le cycle benzénique est, de cette façon, facilitée. Comme la voie principale pour la transformation du 4,6-DMDBT est la voie hydrogénante, que le catalyseur soit promu ou non (sélectivité de 80% avec promoteur, 90% sur Mo/Al₂O₃),⁴⁰ nous pouvons supposer que l'adsorption par le cycle benzénique est le mode d'adsorption privilégié pour le DMDBT. Macaud *et al.*³⁸ ont montré, en se basant sur des expériences de transformations compétitives et non compétitives des DBT alkylés sur NiMo, que le rapport des constantes de vitesse calculées pour la réactivité des molécules prises séparément était très proche du même rapport de réactivité pour les expériences compétitives. Ils en ont déduit que les constantes d'adsorption des molécules sont alors presque équivalentes, ce qui suggère un mode d'adsorption commun aux dérivés alkylés. L'adsorption par le soufre n'est pas réaliste, car dans ce cas les constantes d'adsorption seraient différentes pour chaque molécule. En effet l'adsorption perpendiculaire de la molécule par l'atome de soufre est possible pour le DBT, mais beaucoup plus difficile pour le DMDBT du fait de la présence des groupements méthyles.³⁵ L'adsorption par les électrons π du cycle benzénique semble donc fortement probable pour les dérivés alkylés du DBT.

L'addition d'une molécule de H₂ sur la molécule de DBT ou de DMDBT adsorbée conduit à un intermédiaire instable³⁹ qui est soit de nouveau réduit, soit désulfuré suite à une étape d'élimination, comme proposé par le mécanisme réactionnel précédent.^{50, 51} La réduction conduit à la formation du 1, 2, 3, 4-tétrahydrodibenzothiophène, molécule aromatique stable, qui est le seul composé tétrahydrogéné observé parmi les produits de réaction. Cette molécule est considérée comme étant l'un des intermédiaires tétrahydrogénés existant lors de la formation du produit désulfuré hydrogéné. Les auteurs supposent alors que la tétrahydrogénation du cycle diminue les contraintes stériques pour le 4,6-DMDBT : la flexibilité gagnée du cycle pourrait rendre l'adsorption par le soufre plus forte, donc permettre la rupture des liaisons C-S. Cela sous entend alors que la DDS aurait lieu lorsque la molécule s'adsorbe par le soufre. L'étape limitante pour le DMDBT, si l'on suppose que les molécules s'adsorbent par le cycle benzénique a été définie comme étant l'étape d'élimination, qui ne serait pas défavorisée lorsqu'il y a présence de groupements alkyls en position 4 et/ou 6. On retrouve le problème souvent évoqué de la gêne stérique qu'imposent les groupements méthyles qui différencient la réactivité du DBT et du DMDBT. Soulignons le fait qu'il est également possible que la faible réactivité du DMDBT puisse être due à la vitesse de réaction de surface entre l'hydrogène adsorbé et la molécule adsorbée.⁵²

Si l'on compare les activités des catalyseurs CoMo et NiMo une petite différence apparaît dans le cas du DMDBT, puisque l'activité HDS du DMDBT sur NiMo est un peu plus importante que sur CoMo. Cela est dû uniquement au pouvoir plus hydrogénant des catalyseurs promus par du Ni ;⁵³ or comme il a été dit plus haut, l'HDS du 4,6-DMDBT a lieu majoritairement selon la voie HYD. Pour le DBT, il n'y a pas de grandes différences d'activité entre une promotion par Co ou par Ni.

1.2.3 Interaction de H_2 avec la surface

La sélectivité des deux voies de désulfuration, si l'on considère le mécanisme précédemment exposé, va dépendre du caractère basique des atomes de soufre de la surface (présents entre autres sous forme d'anions sulfures) et de la mobilité des atomes d'hydrogène. Ces atomes d'hydrogène seront plus ou moins disponibles suivant qu'il y ait ou non des atomes promoteurs (Co ou Ni) dans la phase active. En effet, l'addition de promoteur, en dehors du fait qu'elle augmente significativement le nombre de sites acides de Lewis (présence de lacunes CUS) –par augmentation de la labilité des atomes de soufre^{33, 23} en surface-, joue aussi sur les propriétés acides de Brønsted. Les étapes successives d'hydrogénation et d'élimination du chemin réactionnel seront donc fortement dépendantes de la force basique des anions présents dans les conditions de la réaction. Breysse *et al.*⁵⁴ ont examiné l'effet du Co sur l'acidité et les propriétés catalytiques en étudiant l'adsorption de deux molécules sondes (pyridine et lutidine) par étude FTIR *in situ*. La combinaison de résultats TPR et FTIR montre une augmentation du nombre de sites de Lewis sur CoMo (pour des températures de réduction > à 600 K), ainsi qu'un accroissement du nombre de sites de Brønsted. Ces derniers sont supposés correspondre à des groupements S-H, qui sont alors plus nombreux sur CoMo (intensité du signal IR multiplié par 8) que sur Mo. Deux hypothèses sont proposées pour expliquer ce phénomène : soit il y a une dissociation hétérolytique de H_2 plus importante sur les catalyseurs CoMo, bien qu'il n'y ait pas d'augmentation de la concentration de H_2 adsorbé par rapport à une phase non promue,⁵⁵ soit les groupements S-H n'ont pas tous une fonction acide de Brønsted, mais aussi une fonction nucléophile. Il y aurait alors différents types de groupements S-H suivant leurs localisations à la surface. Tous ces résultats restent néanmoins contradictoires avec le mécanisme réactionnel « classique ». Si le promoteur améliore bien la force « acide de Lewis » du catalyseur de part la création de sites potentiellement actifs, qui possèdent un environnement électronique attracteur important

permettant l'activation de la liaison C-S, par contre la présence en quantités non négligeables d'hydrogène sur la surface peut difficilement expliquer l'augmentation de la basicité des groupements S^{2-} qui favoriseraient l'étape d'élimination ; par ailleurs le caractère nucléophile d'une espèce S-H reste en effet très peu vraisemblable. D'ailleurs Byskov *et al.*⁵⁵ ont montré que l'hydrogène tend à former une liaison S-H plutôt qu'une liaison M-H dans le voisinage d'une lacune.

Le mode de dissociation de H_2 sur une surface -promue ou non-, autrement dit la forme (proton ou hydrure) sous laquelle l'hydrogène existe à la surface de MoS_2 est encore l'objet de controverses et beaucoup de résultats contradictoires ont été avancés. Certaines études optent clairement pour une dissociation uniquement homolytique de H_2 . Alexiev *et al.*⁵⁶, s'appuyant sur des calculs de type DFT tous électrons, décrivent la réactivité de H_2 sur la surface (100) de MoS_2 , mais uniquement sur le bord soufré. Du fait de la présence de dimères S-S sur ce bord, ces auteurs orientent leur étude vers l'adsorption de H_2 sur ces dimères de soufre pour déterminer les configurations d'adsorption les plus favorisées, en considérant un ou deux groupements sulfhydryl. Ils ne prennent alors pas en compte la formation de groupements hydrure sur ce type de surface. Les calculs d'énergie d'adsorption sur un bord métallique présentant lui aussi des dimères de soufre⁵⁷ montrent que la formation de groupements S-H est aussi possible sur ce bord. Byskov *et al.*⁵⁸ décrivent le même type de résultats sur le bord soufré promu par Co, par calcul DFT et en utilisant une « chaîne » monodimensionnelle de MoS_2 . La substitution à 50% du Mo par du Co sur le bord soufré entraîne à nouveau la formation alternée d'un dimère S-S (voir également l'étude [59] des mêmes auteurs) et d'un soufre pontant dans le plan des atomes de Mo. Ils montrent que les groupements Mo-H, ainsi que les liaisons S-H sur le plan basal sont très peu stables vis-à-vis de H_2 ; par contre la formation de S-H sur les bords donne des configurations stables.⁵⁵ Les deux mécanismes de dissociation de H_2 proposés ont une barrière d'activation de 0,6 eV.

L'accord avec l'expérience (présence d'espèces disulfides et présence de S-H sur les bords) semble bien corrélé.^{60, 61} En effet, si la présence de groupements S-H sur MoS₂ dans les conditions de catalyse a pu être suggérée à l'aide de méthodes indirectes,^{61, 62} la présence d'hydrure n'a, par contre, jamais été mise en évidence expérimentalement sur les phases de sulfure de molybdène, contrairement à ce qui a pu être observé sur la phase RuS₂.⁶³

Des études plus récentes par calcul *ab-initio* proposent une approche légèrement différente de l'interaction de H₂ sur les phases sulfures ; la dissociation hétérolytique, qui génère la formation d'un groupement Mo-H et un groupement S-H est une configuration stable suite à l'adsorption de H₂ sur la surface. Anderson *et al.*⁶⁴ avaient en premier montré par le calcul que ce mode de dissociation était possible sur MoS₂. Mais la connaissance préalable de la structure et de la stœchiométrie en soufre des bords des cristallites (voir p.5) dans les conditions de désulfuration est un paramètre important si l'on veut considérer des configurations plausibles d'adsorption de H₂. Par exemple cela nous montre que les surfaces comprenant des dimères de soufre telles qu'elles sont décrites par Byskov *et al.*^{58, 59} (voir page précédente) pour étudier l'interaction avec H₂ ne sont pas viables dans les conditions classiques d'HDS.

Les calculs effectués pour modéliser la dissociation de H₂ sur la surface font état d'une dissociation hétérolytique favorisée sur les deux bords.⁵⁷ Sur le bord métallique, l'énergie de dissociation est de 0,27 eV alors que la formation de deux groupements S-H coûte 0,37 eV. Sur le bord soufré la formation d'une paire Mo-H – S-H est athermique (0,01 eV) et la création de 2(S-H) coûte 0,43 eV. La dissociation homolytique pour former deux hydrures (2Mo-H) requiert une énergie de 0,56 eV. Par contre, lorsqu'il y a une lacune sur le bord soufré la dissociation de H₂ peut devenir exothermique (-0,40 eV). Donc même si la

dissociation de H_2 sur une surface lacunaire devient athermique, voir exothermique, la limitation énergétique reste située au niveau de la création de lacunes.

Une étude comparable au travail effectué par S. Cristol *et al.*⁵⁷ a été réalisée par A. Travert *et al.*⁶⁵ Cette étude décrit l'activation d'hydrogène sur MoS_2 toujours par des calculs *ab-initio* de type DFT, avec une approche très réaliste et complète des différents modes de dissociation possible de H_2 , mais cette fois l'introduction de promoteur sur les deux bords est prise en compte. L'équilibre thermodynamique entre la surface et les réactifs (H_2 et H_2S) permet de déterminer, comme précédemment, la configuration des surfaces stables de manière efficace (taux en soufre, i. e. coordination des atomes métalliques). Les résultats montrent que la dissociation hétérolytique est stable ; la réaction est toujours endothermique sur une paire Mo-S (~0,5 eV) d'une phase CoMoS, mais devient exothermique sur une paire Co-S. Ils décrivent alors l'effet non négligeable de l'environnement du soufre (nature du métal et coordination) sur l'activation et la dissociation de H_2 . Ainsi les surfaces CoMoS peuvent exposer des sites Co-S sur lesquels l'adsorption dissociative de H_2 est clairement exothermique et très peu activée. Au contraire, la barrière d'activation est élevée pour la dissociation sur MoS_2 et les espèces adsorbés sont métastables.

Si la présence de groupements S-H ou Mo-H sur la phase active de MoS_2 promu ou non n'a jamais été mise en évidence expérimentalement de manière directe, les calculs de type DFT portant sur l'interaction de H_2 sur les bords des cristallites fournissent des indications essentielles pour pouvoir appréhender les mécanismes de désulfuration. La partie suivante est une présentation de l'apport de la modélisation moléculaire à la compréhension des réactions d'HDS, sans se limiter au seul sujet de l'activation de l'hydrogène sur la phase active.

1.3 Modélisation et HDS

Même si les études expérimentales restent toujours majoritaires sur l'HDS, les travaux théoriques liés à ce sujet sont en augmentation depuis quelques années ; l'enjeu d'appréhender correctement tous les phénomènes relatifs aux réactions d'HDS est peut être la raison d'un tel engouement. Ces études théoriques portent presque toujours sur les propriétés électroniques et structurales du sulfure de molybdène promu et non promu (nature et localisation des sites actifs, propriétés massiques, etc ...), celles sur l'adsorption et la réactivité sont souvent limitées à l'étude de la molécule de thiophène. Une seule étude publiée récemment par H. Yang *et al.*⁶⁶ prend en compte l'adsorption des dérivés du dibenzothiophène sur MoS₂ ; le modèle de la phase active est un agrégat représentant un feuillet de MoS₂ de stœchiométrie Mo₁₀S₂₈, ce dernier reproduisant les caractéristiques d'un cluster Mo₂₇S₅₄ d'après X. Ma *et al.*⁶⁷ Dans le cas de l'utilisation d'un agrégat pour modéliser la phase active, les propriétés varient sensiblement suivant la charge de l'agrégat et la position des protons ;⁶⁸ il est donc nécessaire de choisir un agrégat non chargé pour pallier à ce problème. Suivant la configuration du cluster choisie, un nombre minimal de l'ordre de 10 atomes de molybdène est alors nécessaire. Par contre notons que les sites actifs situés sur les coins des cristallites sont facilement pris en compte avec un modèle de ce type. Les calculs de distribution de charges et d'orbitales moléculaires effectués sur un cluster de stœchiométrie Mo₂₇S₅₄ par Orita *et al.*⁶⁹ font état d'une répartition des charges les plus négatives sur les soufres des coins et les plus positives sur les Mo des coins. Cela confirme la grande réactivité des coins d'une particule de MoS₂.

Une autre façon de traiter le problème vise à aborder le système à l'aide d'une approche périodique. Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sont en effet tout à fait appropriées pour modéliser les surfaces et les interactions molécule-surface, ce qui signifie un accès intéressant aux réactions de la catalyse hétérogène. Le

système est traité de manière périodique, ce qui élimine les contraintes de terminaisons des agrégats. Raybaud *et al.* ont avec cette méthode montré que l'on pouvait décrire correctement les propriétés électroniques de MoS₂ promu et non promu ;^{33, 70} ils ont également étudié la stabilité des surfaces en fonction du taux de soufre et du taux de promoteur, ainsi que l'influence du potentiel chimique du soufre sur la forme des particules de MoS₂.¹⁴ Enfin ils ont mis en évidence la réactivité du thiophène sur des surfaces promues et non promues et modélisé des clichés STM à partir des calculs. Leur modèle a été repris par Cristol *et al.* qui ont étudié l'adsorption de H₂ sur les surface promues et non promues (voir la partie précédente), la stabilité des surfaces de MoS₂ en fonction des pressions des réactifs,²² ainsi que l'adsorption et la réactivité du benzothiophène (BT), du méthylbenzothiophène (MBT), du dibenzothiophène (DBT) et du dimethyldibenzothiophène (DMDBT) sur MoS₂ non promu.⁷¹

Les études théoriques sur MoS₂ pur montrent que l'étape thermodynamiquement limitante pour la réaction de désulfuration est l'étape de création/régénération du site actif, quelque soit la molécule désulfurée. Il semblerait que l'introduction de promoteur induise une étape de création de site moins endothermique, du fait de la plus grande facilité à créer les sites actifs. Concernant les modes d'adsorption, l'adsorption à plat est favorisée pour le thiophène, le BT et MBT (dans ce cas par le cycle thiophénique), mais pour ces deux dernières molécules ce mode d'adsorption n'est possible que sur des sites hauts en énergie. Concernant le DBT et le 4,6-DMDBT, le DBT s'adsorbe en mode $\eta 1$ (adsorption perpendiculaire de la molécule par l'atome de soufre) quel que soit le site du fait de sa forte aromaticité, alors que le 4,6-DMDBT ne peut que s'adsorber à plat (par le cycle benzénique) car les groupements méthyles engendrent de fortes interactions stériques avec la surface. Mais l'adsorption à plat reste toujours limitée aux sites de hautes énergies.

D'un point de vue cinétique, seul l'étude de S. Cristol⁷¹ apporte quelques données sur les énergies d'activation : elles ont été calculées à 1,1 eV et 1,4 eV pour la rupture de la première et deuxième liaison C-S du DBT. Aucune autre étude théorique ne porte sur la détermination des énergies d'activation des étapes élémentaires de la désulfuration du DBT et du DMDBT.

Comme il n'y a pas d'études publiées sur l'adsorption du DBT et du DMDBT sur les catalyseurs promus, nous allons, dans ce travail, essayer d'expliquer l'effet promoteur au travers de la modélisation de la phase active de MoS₂ promue par du Co ou Ni. A partir de là nous décrirons l'interaction du DBT et du 4,6-DMDBT sur les sites actifs qui seront déterminés en fonction de la nature des surfaces promues stables. Nous serons ensuite en mesure de déterminer les profils énergétiques et réactionnels des deux voies possibles (DDS et HYD) de la réaction d'hydrodésulfuration pour les deux molécules. Cela nous amènera finalement à conclure en proposant une explication quant à la nature de l'effet promoteur du Co et du Ni sur l'activité et la sélectivité des deux voies pour le DBT et le DMDBT, cela à partir des différents résultats obtenus par calcul *ab-initio*.

- ¹ : E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, *J. Catal.* 147, 123, 1994
- ² : J. Quartararo, S. Mignard, S. Kasztelan, *J. Catal.* 192, 307, 2000
- ³ : C. Calais, N. Matsubayashi, C. Geantet, Y. Yoshimura, H. Shimada, A. Nishijima, M. Lacroix, M. Breyse, *J. Catal.* 174, 130, 1998
- ⁴ : E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen, *J. Catal.* 199, 224, 2001
- ⁵ : J. A. R. Van Veen, E. Gerkema, A. M. Van der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc. Commun.* 1684, 1987
- ⁶ : E. Diemann, T. Weber, A. Müller, *J. Catal.* 148, 288, 1994
- ⁷ : T. F. Hayden, J. A. Dumesic, *J. Catal.* 103, 366, 1987
- ⁸ : K. C. Pratt,, J. V. Sanders, V. Christov, *J. Catal.* 124, 416, 1990
- ⁹ : J. van Doorn, J. A. Moulijn, G. D. Mariadassov, *Appl. Catal.* 63, 77, 1990
- ¹⁰ : Y. Sakashita, Y. Araki, H. Shimada, *Appl. Catal. A*, 215, 101, 2001
- ¹¹ : Y. Sakashita, *Surf. Sci.* 489, 45, 2001
- ¹² : H. Shimada, *Catal. Today* 86, 17, 2003
- ¹³ : A. Ionescu, A. Allouche, J. -P. Aycard, M. Rajzmann, *J. Phys. Chem. B* 107, 8497, 2003
- ¹⁴ : H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *'Hydrotreating Catalysis'* Springer, Berlin 1996
- ¹⁵ : J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 197, 1, 2001
- ¹⁶ : S. Helveg ,J. V. Lauritsen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 84, 951, 2000
- ¹⁷ : H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.* 212, 33, 2002
- ¹⁸ : H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* 207, 76, 2002

- ¹⁹ : M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.* 149, 414, **1994**
- ²⁰ : R. R. Chianelli, A. F. Ruppert, S. K. Behal, B. H. Kear, A. Wold, R. Kershaw *J. Catal.* 92, 56, **1985**
- ²¹ : A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *J. Catal.* 109, 320, **1988**
- ²² : Y. Okamoto, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.* 120, 29, **1989**
- ²³ : P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 189, 129, **2000**
- ²⁴ : S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* 106, 5659, **2002**
- ²⁵ : R. J. H. Voorhoeve, *J. Catal.* 23, 236, **1971**
- ²⁶ : R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuiver, *J. Catal.* 23, 243, **1971**
- ²⁷ : A. L. Farragher, P. Cossee, *Proc. 5th Int. Congress on Catalysis* (J. W. Hightower, Ed.), p. 1301. Elsevier, Amsterdam, **1973**
- ²⁸ : B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 88, 979, **1979**
- ²⁹ : P. Ratnasamy, S. Sivasanker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22, 401, **1980**
- ³⁰ : N. Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* 84, 386, **1983**
- ³¹ : C. Wivel, B. S. Clausen, R. Candia, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.* 87, 497, **1984**
- ³² : H. Topsøe, B. S. Clausen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 26, 395, **1984**
- ³³ : P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 190, 128, **2000**
- ³⁴ : T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1577, **1992**
- ³⁵ : X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 748, **1994**
- ³⁶ : M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Pérot, M. Lemaire, *Catal. Today* 84, 129, **2003**
- ³⁷ : D. R. Kilanowski, H. Teenwen, B. C. Gates, V. H. J. D. Beer, G. C. A. Shuit, H. Kwart, *J. Catal.* 55, 129, **1978**

- ³⁸ : M. Macaud, A. Milenkovic, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.* 193, 255, 2000
- ³⁹ : G. H. Singhal, R. L. Espino, J. E. Sobel, G. A. Huff, *J. Catal.* 67, 457, 1981
- ⁴⁰ : F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191, 409, 2000
- ⁴¹ : J. Mijoin, G. Pérot, F. Bataille, . L. Lemberon, M. Breysse, S. Kasztelan, *Catal. Lett.* 3-4 71, 139, 2001
- ⁴² : P. Michaud, J. L. Lemberon, G. Pérot, *Appl. Catal. A* 169, 343, 1998
- ⁴³ : N. Nagai, T. Sato, A. Aiba, *J. Catal.* 97, 52, 1986
- ⁴⁴ : D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42, 345, 1998
- ⁴⁵ : L. D. Rollman, *J. Catal.* 46, 243, 1977
- ⁴⁶ : V. Lamure-Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 131, 143, 1995
- ⁴⁷ : J. Mijoin, V. Thévenin, N. Garcia Aguirre, H. Yuze, J. Wang, W. Z. Li, G. Pérot, J. L. Lemberon, *Appl. Catal. A* 180, 95, 1999
- ⁴⁸ : N. Hermann, M. Brorson, H. Topsøe, *Catal. Lett.* 65, 169, 2000
- ⁴⁹ : T. Isoda, X. Ma, I. Mochida, *Prep. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem.* 39, 584, 1994
- ⁵⁰ : V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.* 170, 29, 1997
- ⁵¹ : V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *Appl. Catal.* 187, 179, 1999
- ⁵² : D. H. Broderick, B. C. Gates, *AIChE* 27, 663, 1981
- ⁵³ : H. Kim, J. J. Lee, S. H. Moon, *Appl. Catal. B* 44, 287, 2003
- ⁵⁴ : M. Breysse, G. Berhault, S. Kasztelan, M. Lacroix, F. Maugé, G. Pérot, *Catal. Today* 66, 15, 2001
- ⁵⁵ : L. S. Byskov, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 187, 109, 1999
- ⁵⁶ : V. Alexiev, R. Prins, T. Weber, *PCCP* 3, 5326, 2001
- ⁵⁷ : S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* 104, 11220, 2000

- ⁵⁸ : L. S. Byskov, M. Bollinger, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Mol. Catal. A* 163,17, **2000**
- ⁵⁹ : L. S. Byskov, *Catal. Lett.* 47, 177, **1997**
- ⁶⁰ : N. -Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* 139, 641, **1993**
- ⁶¹ : E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot, *J. Mol. Struct.* 174, 71, **1988**
- ⁶² : A. Travert, F. Maugé, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 127, 269, **1999**
- ⁶³ : M. Lacroix, S. Yuan, M. Breyse, C. Dormieux-Morin, J. Fraissard, *J. Catal.* 138, 409, **1992**
- ⁶⁴ : A. B. Anderson, Z. Y. Al-Saigh, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 92, 803, **1988**
- ⁶⁵ : A. Travert, H. Nakamura, R. A. van Santen, S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, *JACS* 124, 7084, **2002**
- ⁶⁶ : H. Yang, C. Fairbridge, Z. Ring, *Energy & Fuels* 17, 387, **2003**
- ⁶⁷ : X. Ma, H. H. Schobert, *J. Mol. Catal. A* 160, 409, **2000**
- ⁶⁸ : P. C. H. Mitchell, C. Plant, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104, 293, **1995**
- ⁶⁹ : H. Orita, K. Uchida, N. Itoh, *J. Mol. Catal. A* 195, 173, **2003**
- ⁷⁰ : P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, *Surf. Sci.* 407, 237, **1998**
- ⁷¹ : S. Cristol, Thèse de l'Université de Provence, **2000**

Chapitre II : Méthode de calcul

<i>Introduction</i>	32
2.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité	35
2.1.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	36
2.1.2 La méthode Kohn-Sham	37
2.1.3 Expression de la fonctionnelle d'échange corrélation	39
2.2 Cas des systèmes périodiques	41
2.3 Pseudopotentiels	42
2.4 Optimisation de la géométrie	44
2.5 Méthode de résolution avec VASP	45
2.5.1 Détermination de l'état électronique fondamental	45
2.5.2 Détermination des états de transition : la NEB method	46
2.6 Conclusion	48
2.6.1 La méthode DFT	48
2.6.2 VASP et la catalyse hétérogène	49

Introduction

Les solides sont caractérisés par un ensemble de propriétés -mécaniques, optiques, électriques- uniquement étudiées, au début du siècle précédent, par des approches phénoménologiques. La physique classique ne permettait pas d'expliquer à l'échelle microscopique ces différentes propriétés, mises à part les propriétés mécaniques. Le développement de la mécanique quantique, au début des années 1900, a permis d'accéder par le calcul aux propriétés des solides et ainsi favoriser la conception de solides possédant des caractéristiques physiques intrinsèques très intéressantes leur conférant une forte valeur ajoutée.¹

Le point de départ de toutes les méthodes de calcul qui visent à décrire les propriétés électroniques consiste à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

$$H\psi = E\psi$$

L'Hamiltonien non relativiste H , pour un système donné, comprend la somme des énergies cinétiques des noyaux et électrons, ainsi que l'ensemble des potentiels auxquels sont soumis les particules. Dans la suite de ce chapitre, nous nous limiterons aux cas où seules les interactions électrostatiques entre toutes les particules sont importantes pour décrire les propriétés du systèmes.

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, basée sur le fait que l'inertie des électrons est très faible devant celle des noyaux, conduit à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ces derniers sont alors soumis à un potentiel externe fixe créé par les noyaux.

L'opérateur Hamiltonien électronique peut alors s'écrire de la façon suivante, en unités atomiques :

$$H = T + V_{ne} + V_{ee}$$

$$T = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 ; \text{ opérateur énergie cinétique du système}$$

$$V_{ne} = \sum_{i=1}^N v(r_i) ; \text{ opérateur énergie interaction noyaux-électrons}$$

$$V_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} ; \text{ opérateur de répulsion électron-électron}$$

La résolution analytique de cette équation n'est possible de manière exacte que pour les systèmes à un électron (hydrogène, H_2^+ et hydrogénoïdes). La première tentative pour résoudre ces équations de manière approchée pour un système à plusieurs électrons a été proposée par Hartree, qui décrit la fonction d'onde polyélectronique comme un produit de fonctions d'onde monoélectroniques. Cette approximation ne donne pas de bon résultats, le produit des fonctions d'onde obtenu dans ce modèle étant symétrique vis-à-vis de l'échange des électrons ; la fonction d'onde polyélectronique ne respecte donc pas le principe d'exclusion de Pauli. L'approche Hartree-Fock (HF) développée par la suite permet de corriger cette lacune, mais les énergies calculées en suivant cette approche sont systématiquement supérieures à l'énergie réelle du système.² L'écart entre l'énergie obtenue avec un calcul HF et l'énergie réelle du système à l'état fondamental est appelé énergie de corrélation.

La théorie de Thomas-Fermi marque un changement dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette méthode définit la densité de charge électronique comme variable

fondamentale au lieu de la fonction d'onde. C'est la forme primitive de la théorie de la fonctionnelle de la densité.³

2.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Le calcul d'une fonction d'onde polyélectronique d'un système où les électrons interagissent entre eux est un problème difficile et long à traiter quand le nombre d'atomes devient supérieur à 10 ou 20 (pour un système non symétrique).⁴ Une façon de surmonter ce problème consiste à décrire les différentes contributions électroniques ou énergétiques comme des fonctionnelles de la densité électronique, celle-ci étant fonction uniquement de trois variables, x , y et z . Hohenberg et Kohn, en 1964,⁵ ont montré que le potentiel externe V_{ext} , qui regroupe les énergies potentielles du système, à l'exception du potentiel électrostatique électron-électron, est déterminé de manière univoque par la densité électronique $n(r)$. Ils démontrent d'autre part que l'état fondamental d'un système est défini par la distribution de la densité électronique qui minimise l'énergie totale. De plus, ils montrent que toutes les propriétés du système, à l'état fondamental, sont des fonctionnelles de la densité électronique dans ce même état. En 1965, Kohn et Sham⁶ montrent que l'équation Hamiltonienne dérivée de cette approche variationnelle peut prendre une forme très simple. Ces « équations de Kohn et Sham » sont formellement identiques aux équations de Hartree-Fock, mis à part que le potentiel ressenti par les électrons est exprimé comme une dérivée fonctionnelle de l'énergie par rapport à la densité électronique. En plus de la contribution de l'interaction ions-électrons, on retrouve dans cette équation le potentiel d'interaction électron-électron qui est divisé en deux parties : le potentiel d'Hartree (interactions électrostatiques électrons-électrons « classiques ») et le potentiel d'échange-corrélation. La forme de ce dernier n'est pas connue analytiquement, et ne peut être définie que par approximation.

Les différents points abordés dans cette brève introduction sont approfondis dans les trois parties suivantes.

2.1.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

Le théorème de Hohenberg et Kohn prouve l'existence d'une relation entre le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ et la densité électronique $n(r)$ de l'état fondamental. Le potentiel de Coulomb (interaction électron-électron) étant connu, l'opérateur Hamiltonien est intégralement connu une fois que le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ dans lequel les électrons se déplacent est déterminé. Connaître les caractéristiques d'un système électronique revient donc à déterminer soit $V_{ext}(r)$, soit $n(r)$.

Le théorème s'énonce comme suit :

Soit $V_{ext}(r)$ un potentiel externe arbitraire ; il s'en suit que :

- Pour un état fondamental non dégénéré $|\psi\rangle$, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé comme une fonctionnelle de la densité électronique $n(r)$, à une constante additive près.
- Pour un potentiel extérieur donné $V_{ext}(r)$, l'énergie, qui est une fonctionnelle dépendant uniquement de $n(r)$, est minimale pour la densité $n(r)$ de l'état fondamental E_0 . On a alors

$$E_0 \leq E_v[\tilde{n}]$$

Avec $\tilde{n}(r) \geq 0$ et $\int d^3r \tilde{n}(r) = N$, N étant le nombre total d'électrons du système.

L'énergie totale $E[n]$ d'un système peut s'écrire comme étant la somme des différentes contributions suivantes :

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + E_{ext}[n(r)] + E_{coul}[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (1)$$

$T_s[n(r)]$ = Energie cinétique d'un gaz homogène d'électrons

$E_{ext}[n(r)]$ = Energie des électrons se déplaçant dans un potentiel $V_{ext}(r)$

$E_{coul}[n(r)]$ = Interaction électron-électron (énergie de Hartree)

$E_{xc}[n(r)]$ = Energie d'échange-corrélation

Cette dernière expression $E_{xc}[n(r)]$ contient la modification apportée à l'énergie cinétique du système (différence entre l'énergie cinétique du système réel et l'énergie cinétique du système de référence sans interactions), ainsi que les contributions non classiques à l'énergie potentielle dues à l'interaction électrons-électrons ;⁷ c'est-à-dire l'énergie de corrélation (E_c) et l'énergie d'échange (E_x) d'origine purement quantique qui est une conséquence directe de l'introduction du principe d'exclusion de Pauli à travers l'utilisation d'une fonction d'onde antisymétrique.

2.1.2 La méthode Kohn-Sham

Si $E_{xc}[n(r)]$ est une fonctionnelle connue, le théorème de Kohn-Sham montre qu'il est possible d'utiliser une base avec N orbitales à une particule pour résoudre un problème à N corps en interactions. Ce sont les orbitales de Kohn et Sham.

Les orbitales moléculaires ϕ_i doivent satisfaire les équations monoélectroniques suivantes :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2)$$

où le potentiel effectif qui est une fonctionnelle de la densité est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_{eff}[n(r)] = V_{ext}(r) + \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|} + V_{xc}[n(r)] \quad (3)$$

La définition du potentiel d'échange-corrélation est la suivante

$$V_{xc}(r) = \delta E_{xc}[\tilde{n}(r)] / \delta \tilde{n}(r) \big|_{\tilde{n}(r) = n(r)} \quad (4)$$

et la densité électronique s'exprime :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (5)$$

Les équations (2) à (5) sont les équations des orbitales de Kohn-Sham (KS). Elles sont résolues par itération : une densité initiale fournissant un potentiel $V_{eff}[n(r)]$ permet la résolution de l'équation (2) et le calcul d'une nouvelle densité électronique. Un nouveau potentiel effectif peut alors être déterminé ; le procédé est répété jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit équivalente à la précédente.

L'énergie totale du système est finalement donnée par

$$E = \sum_j \varepsilon_j - \frac{1}{2} E_H + E_{XC} + E_Z \quad (6)$$

ε_j : Energie de l'orbitale ϕ_j

E_H : Energie de Hartree

E_{XC} : Energie d'échange-corrélation

E_Z : Energie d'interactions électrostatiques répulsives entre les noyaux

Les équations de Kohn-Sham donnent une description exacte du système à plusieurs électrons, puisque jusqu'à présent aucune approximation n'a été faite. Des approximations sont néanmoins nécessaires pour déterminer la fonctionnelle d'échange-corrélation, puisqu'il n'existe pas d'expression analytique exacte pour ce terme. Seules certaines propriétés asymptotiques sont connues.

2.1.3 Expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation

La première approximation proposée pour la fonctionnelle d'échange-corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA) :⁸

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}[n(r)] dr$$

L'expression de $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ est basée sur des calculs type Monte Carlo de l'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité variable, proposés par Ceperley et Adler⁹ et paramétrés par Perdew et Zunger.¹⁰

Ainsi, l'approximation LDA remplace l'énergie d'échange-corrélation en tout point de l'espace par l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de même densité. Bien qu'efficace pour de nombreux problèmes, ce modèle sous-estime systématiquement les longueurs de liaison.¹¹ Afin d'obtenir une description correcte des molécules, il est nécessaire d'apporter des corrections au formalisme LDA. L'introduction du gradient de la densité locale $\nabla n(r)$, en plus de $n(r)$ dans l'expression analytique de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, est l'extension non locale systématique de la LDA la plus simple. Plusieurs types de paramétrisations existent et ces fonctionnelles sont devenues l'objet d'une grande attention depuis l'introduction des approximations du gradient généralisé (GGA).^{8, 12}

Ces fonctionnelles s'expriment comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(r), |\nabla n(r)|) dr$$

L'approximation GGA donne de bons résultats pour l'énergie de l'état fondamental et améliore de manière significative les énergies de dissociation ainsi que les longueurs de liaison des molécules.^{11, 13}

2.2 Cas des systèmes périodiques

Dans le cas des cristaux, les calculs *ab-initio* doivent permettre de traiter des systèmes périodiques donc infinis. Il faut alors surmonter le problème de la détermination d'un nombre infini d'orbitales monoélectroniques, où de plus chaque orbitale est développée sur une base infinie.

Les positions atomiques dans un cristal sont invariantes lors d'une translation R , vecteur quelconque du réseau. Cela signifie que le potentiel d'un système cristallin infini $V(r)$ est lui aussi périodique et a une invariance translationnelle telle que $V(r+R) = V(r)$. Le théorème de Bloch permet de montrer que, dans ce cas, les fonctions d'ondes monoélectroniques peuvent s'écrire comme le produit d'une fonction exponentielle imaginaire et d'une fonction périodique,

$$\psi_{k\lambda}(r) = e^{ikr} \cdot u_{k\lambda}(r)$$

avec $u_{k\lambda}(r+R) = u_{k\lambda}(r)$, k étant le vecteur d'onde.

La fonction d'onde de Bloch¹⁴ vérifie alors

$$\psi_{k\lambda}(r+R) = e^{ikR} \cdot \psi_{k\lambda}(r)$$

On doit alors calculer un nombre fini de fonctions d'onde, mais pour un nombre infini de points k . Pour décrire correctement le système, il suffit en réalité de prendre en compte les vecteurs d'onde k dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque. Cette zone correspond au plus petit volume défini par les vecteurs de base de ce même réseau. La

continuité de la fonction d'onde en fonction de k permet de limiter le nombre de points k à prendre en compte.

D'un aspect pratique, un nombre restreint de points k permet en général une bonne description des systèmes, bien que pour les métaux l'absence de bande interdite demande un plus grand nombre de points k pour décrire correctement la surface de Fermi.

2.3 Pseudopotentiels

Le théorème de Bloch montre qu'une fonction d'onde peut se décomposer naturellement sur une base d'ondes planes :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

avec \mathbf{G} vecteurs d'onde dans le réseau réciproque.

On voit que la fonction d'onde se développe sur une base infinie, mais le développement peut être tronqué : en effet, les coefficients C_i sont plus importants pour les ondes planes possédant une petite énergie cinétique. On peut alors ne prendre en compte que les ondes planes (valeurs de \mathbf{G}) dont l'énergie cinétique est inférieure à l'énergie de 'cut-off', c'est-à-dire les valeurs de \mathbf{G} telles que :

$$E_{cut-off} > \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2}{2m} \quad m \text{ étant ici la masse de l'électron}$$

Néanmoins une valeur de $E_{cut-off}$ élevée, c'est-à-dire une base de grande taille, reste nécessaire pour décrire les oscillations des fonctions d'onde électroniques dans la région proche du noyau. La développement des fonctions d'onde peut s'effectuer sur une base d'onde

plane de taille plus petite en approximant le potentiel du noyau écranté par les électrons de cœur par un pseudopotentiel plus doux. Un pseudopotentiel génère alors des fonctions d'onde de valence similaires aux fonctions d'onde réelles en dehors du rayon de coupure, fonction qui de plus ne présentent pas d'oscillations dans la région de cœur ($r < r_c$).

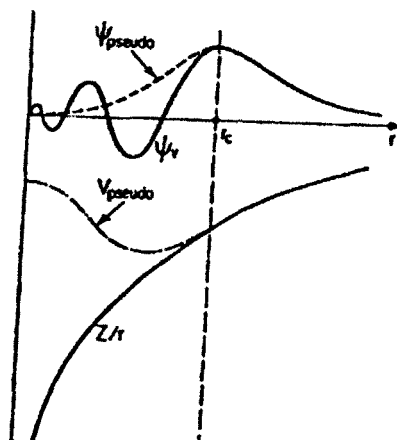


Figure 1 : Allure générale du potentiel et de la fonction d'onde tous électrons (trait plein) et du pseudopotentiel et de la pseudofonction d'onde (trait pointillé). D'après [15].

Un pseudopotentiel est principalement caractérisé par les trois points suivants :

- La dureté : un pseudopotentiel dur est associé à une grande base pour développer correctement la pseudofonction d'onde.
- La précision : la pseudodensité de charge doit reproduire la densité de manière la plus précise possible à l'extérieur du rayon de cœur.
- La transférabilité : un pseudopotentiel correspond à une configuration électronique donnée ; la transférabilité correspond à la précision avec laquelle il reproduit les fonctions d'onde pour d'autres configurations (degré d'oxydation, coordination).

Différentes sortes de pseudopotentiels peuvent être utilisés, mais la description de ceux-ci sort du cadre de cette partie.

2.4 Optimisation de la géométrie

Une fois résolues les équations de Kohn-Sham pour une configuration ionique donnée, il est possible de calculer les forces (1) agissant sur les ions en utilisant le théorème d'Hellman-Feynman.

$$F_i = \frac{dE(R_i, \psi_i)}{dR_i} = \frac{\partial E}{\partial R_i} \quad (1)$$

E étant l'énergie du système et R_i la position des ions.

Une fois ces forces déterminées, les atomes sont alors déplacés dans une seconde géométrie 'test' et les équations de Kohn-Sham sont résolues à nouveau. Le programme optimise ainsi la configuration ionique par ajustements successifs. A chaque étape la configuration est déterminée en utilisant simultanément les forces d'Hellman-Feynman et la géométrie du système obtenue aux cycles précédents. Ce schéma est répété jusqu'à l'obtention de la géométrie minimisant l'énergie.

Il est important de noter que les algorithmes de minimisation d'énergie ne permettent que d'obtenir le minimum le plus proche de la géométrie prise comme point de départ. Dans le cas des systèmes possédant un grand nombre de degrés de liberté, il faut faire plusieurs calculs d'optimisation à partir de géométries différentes pour avoir une chance raisonnable d'obtenir le minimum global du système. Le choix des géométries de départ est dicté par le sens chimique que l'on peut avoir du système à étudier.

2.5 Méthodes de résolution avec VASP

L'ensemble des calculs présentés dans le manuscrit a été effectué en utilisant le code de chimie quantique VASP. Ce programme a été développé par Georg Kresse, Jürgen Furthmüller et Jürgen Hafner à l'Institut für Materialphysik de l'Université de Vienne ; pour plus de renseignements sur le code, le chapitre présent n'ayant pas pour but de décrire en détail les caractéristiques et capacités de ce code, se reporter à :¹⁶⁻²⁰

2.5.1 Détermination de l'état électronique fondamental

Le calcul de l'état électronique fondamental, à l'aide du programme VASP, se construit selon un schéma de recherche des valeurs propres de la matrice représentant l'Hamiltonien de Kohn-Sham. C'est une méthode itérative, où plusieurs algorithmes de minimisation implémentés dans VASP peuvent être utilisés^{16,21} (type gradients conjugués, minimisation du résidu pour chaque bande, ...). Pour accélérer la convergence de la densité électronique, la densité obtenue pour un cycle donné est mixée avec la densité calculée au cycle précédent. Plusieurs types d'algorithmes pour le « mixing » des densités de charges peuvent alors être utilisés: type Pulay²²-combinaison linéaire des densités de charges des itérations précédentes- ou Broyden²³-algorithmes quasi-Newton.

Les calculs avec VASP sont basés sur l'utilisation d'un jeu de fonctions de base formées d'ondes planes et sur la description des interactions ions-électrons par des pseudopotentiels ultrasofts décrits par Vanderbilt²⁴ et construits par Kresse.¹⁷ Ceux-ci permettent une diminution considérable du nombre d'ondes planes à utiliser, notamment pour les métaux de transition et les éléments des premières lignes du tableau périodique. De plus, ce logiciel calcule précisément les forces d'Hellmann-Feynman, permettant l'optimisation de la géométrie et des calculs de dynamique moléculaire. Concernant la détermination de

l'énergie d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation GGA. Les corrections non locales que nous avons employé sont celles proposées par Perdew *et al.*²⁵

Le calcul de l'état fondamental de Kohn-Sham avec le code VASP peut se schématiser comme suit :

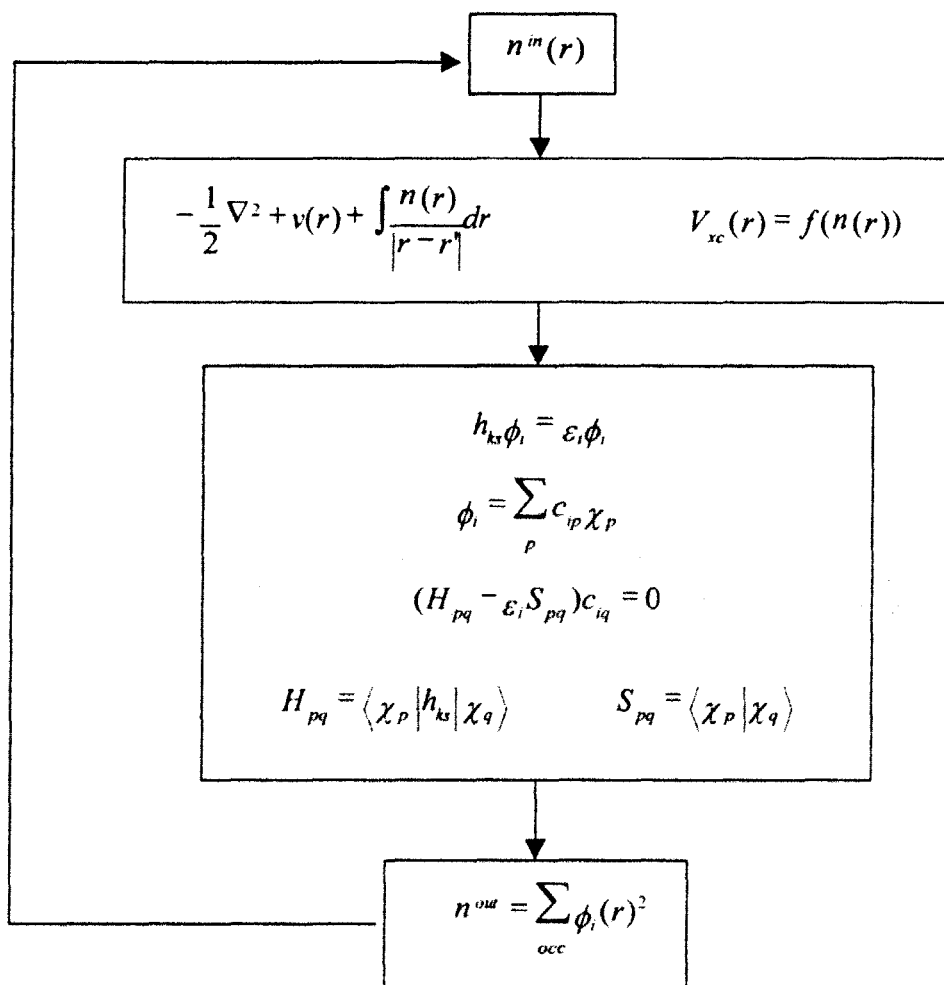


Figure 2: Processus SCF pour le calcul de l'état fondamental avec les équations de Kohn-Sham.

2.5.2 Détermination des états de transition : la Nudge Elastic Band Method (NEB)

La détermination des états de transition permet de rendre compte de l'aspect cinétique d'une réaction chimique par le calcul de l'énergie d'activation d'une réaction élémentaire,

paramètre caractéristique de la vitesse de cette réaction. La méthode de recherche des états de transition implémentée dans VASP est la Nudge Elastic Band Method (NEB).²⁶⁻²⁹ C'est une méthode très efficace pour trouver le chemin énergétique minimum entre un état initial et un état final donnés et par la suite la vitesse de cette réaction élémentaire dans le cadre de l'approximation harmonique de la théorie d'état de transition.

Le chemin énergétique minimum est déterminé avec la NEB de la façon suivante : un ensemble d'images (géométries intermédiaires) est créé par interpolation entre l'état initial et l'état final. En général ce nombre d'images est compris entre 4 et 20. Cela permet une analyse correcte de la surface d'énergie potentielle aux alentours de l'état de transition. Les images sont optimisées (minimisation des forces agissant sur les atomes des différentes géométries), sachant qu'une force élastique est additionnée entre les images adjacentes pour assurer la continuité du chemin réactionnel imitant ainsi une bande élastique. La décomposition des deux forces, réelle et élastique, en composantes perpendiculaires et parallèles est possible grâce à la détermination de la tangente au chemin réactionnel entre chaque image durant la minimisation. Les différentes images sont alors déplacées suivant la composante perpendiculaire de la force réelle et selon la composante parallèle des forces élastiques. De cette façon on évite deux problèmes qui apparaissent lorsque ce schéma de projection n'est pas utilisé à savoir :

- le glissement des images des régions de haute énergie, où elles sont les plus importantes, vers les régions de basse énergie. C'est un phénomène dû aux forces réelles.
- la tendance des forces élastiques à définir un chemin direct qui ne respecte pas toujours la forme de la surface d'énergie potentielle si l'état de transition n'est pas en "ligne droite" entre l'état final et l'état initial.

Notons brièvement comme dernier point une amélioration qui a été apportée à la NEB, pour faciliter l'obtention du point le plus haut en énergie du chemin réactionnel qui lorsqu'il possède une seule fréquence de vibration imaginaire correspond chimiquement parlant au complexe activé : c'est la 'climbing image NEB method'.³⁰ Lors de l'utilisation de cet algorithme, l'image donc l'énergie est la plus haute n'est pas soumise aux forces élastiques le long de la bande. Ces forces élastiques sont remplacées par l'inverse de la projection le long de la tangente de la force réelle qui s'applique sur cette image. De cette façon l'image va maximiser son énergie le long de la bande et la minimiser suivant toutes les autres directions. Donc quand les forces réelles s'annulent, cette image est au point le plus haut en énergie, correspondant précisément au complexe activé.

2.6 Conclusion

2.6.1 La méthode DFT

Il est important de noter que même si les bases de la théorie DFT ont été établies depuis 70 ans, les calculs sur des systèmes d'intérêt chimique (par exemple avec VASP : zéolithes³¹,³², métaux^{33,34}, sulfures de métaux^{35,36}, oxyde³⁷) ont été rendus possible grâce à :

- La puissance et la capacité toujours grandissante des moyens de calculs (supercalculateurs scalaires et vectoriels, stations de travail ...), même si le temps de calcul est toujours le facteur limitant lors de la réalisation de calculs avec un nombre important d'atomes.
- L'introduction d'algorithmes de plus en plus efficaces qui limitent le nombre de termes à calculer et/ou à conserver à chaque étape du calcul. Par exemple l'utilisation de pseudopotentiels possédant des énergies de coupure permet de réduire la taille de la base à considérer dans les calculs.

2.6.2 VASP et la catalyse hétérogène

Le code de DFT périodique VASP est tout à fait adapté pour modéliser convenablement les surfaces des catalyseurs en phase hétérogène et ainsi étudier l'adsorption et la réactivité des molécules. Il faut tenir néanmoins compte du fait que la cellule de travail est répétée dans les trois directions de l'espace, et qu'il est donc nécessaire d'avoir une cellule de taille suffisamment grande pour éviter des interactions électroniques entre molécules de cellules adjacentes. Le code permet également d'optimiser la géométrie d'un système dans un temps de calcul relativement raisonnable même si la cellule comprend un nombre important d'atomes.

- ¹ : J. L. Farvacque, *Théorie électronique des solides*, DEA Matériaux, USTL, 2001
- ² : A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*, Macmillian, New York, 1982
- ³ : R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, Clarendon Press, Oxford, 1989
- ⁴ : W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1253, 1999
- ⁵ : P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864, 1964
- ⁶ : W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, A1133, 1965
- ⁷ : W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, Weinheim, 2000
- ⁸ : Á. Nagy, *Phys. Rep.* 298, 1, 1998
- ⁹ : D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566, 1980
- ¹⁰ : J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 ; 5048, 1981
- ¹¹ : A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 96, 2155, 1992
- ¹² : A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, R. Car, *Phys. Rev. B* 53, 1180, 1996
- ¹³ : P. Mlynarski, D. R. Solahub, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1852, 1985
- ¹⁴ : C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 1998
- ¹⁵ : D. R. Hamman, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. B* 43, 1494, 1979
- ¹⁶ : G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54, 11961, 1996
- ¹⁷ : G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. : Condens. Matter.* 6, 8245, 1994
- ¹⁸ : G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 48, 13115, 1993
- ¹⁹ : G. Sun, J.Kürti, P. Rajczy, M. Kertesz, J. Hafner, G. Kresse, *J. Mol. Struct.*, 624, 37, 2003
- ²⁰ : <http://tph.tuwien.ac.at/~vasp/>
- ²¹ : G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* 6, 15, 1996
- ²² : P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* 73, 393, 1980
- ²³ : D. D. Johnson, *Phys. Rev. B* 38, 12807, 1988

- ²⁴ : D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892, 1990
- ²⁵ : J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedersen, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671, 1992
- ²⁶ : G. Mills, H. Jónsson, G. K. Schenter, *Surf. Sci.* 324, 305, 1995
- ²⁷ : G. Mills, H. Jónsson, *Phys. Rev. Lett.* 72, 1124, 1994
- ²⁸ : H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, 385, World Scientific, Singapore, 1998
- ²⁹ : G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113, 9978, 2000
- ³⁰ : G. Henkelman, H. Jónsson, B. P. Uberuaga, *J. Chem. Phys.* 113, 9901, 2000
- ³¹ : L. Benco, T. Demuth, F. Hutschka, *Comp. Mat. Sci.* 27, 87, 2003
- ³² : X. Rosanska, R. A. van Santen, F. Hutschka, J. Hafner, *J. Catal.* 215, 20, 2003
- ³³ : R. Hirschl, F. Delbecq, P. Sautet, J. Hafner, *J. Catal.* 217, 2, 354, 2003
- ³⁴ : C. Morin, A. Eichler, R. Hirschl, P. Sautet, J. Hafner, *Surf. Sci.* 540, 2-3, 474, 2003
- ³⁵ : J. F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B* 107, 4057, 2003
- ³⁶ : P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 190, 128, 2000
- ³⁷ : M. S. Palmer, M. Neurock, M. M. Olken, *JACS* 124, 8452, 2002

Chapitre III : Les surfaces actives : MoS₂, CoMo et NiMo

Introduction	53
3.1 Modélisation de la surface (100) non promue	54
3.1.1 Paramètres et caractéristiques	54
3.1.2 Comparaison avec une cellule plus petite	57
3.1.3 Stabilité des surfaces de MoS₂ : création de lacunes en surface	58
3.2 Nature des surfaces (100) promues	66
3.2.1 Promotion par du Co	66
3.2.2 Promotion par du Ni	72
3.2.3 Comparaison des surfaces stables en fonction du promoteur	75
3.3 Conclusion	79

Introduction

Préalablement à l'étude de l'adsorption et de la réactivité du DBT et du DMDBT sur la phase active du catalyseur promu, il est nécessaire de déterminer quelles sont les surfaces stables qui existent dans les conditions opératoires de la catalyse, c'est à dire sous un fort excès d'hydrogène. La connaissance des paramètres énergétiques et géométriques des surfaces est indispensable pour pouvoir modéliser correctement l'interaction des molécules soufrées avec le catalyseur. La prise en compte des paramètres expérimentaux tels que la température et les pressions partielles de H_2 et H_2S permet d'obtenir une description réaliste de la nature des sites (CUS) de surface potentiellement actifs en HDS.

3.1 Modélisation de la surface (100) non promue

3.1.1 Paramètres et caractéristiques

La cellule de travail utilisée au cours de l'étude comprend quatre motifs de MoS₂ dans la direction x, trois feuillets dans la direction y et quatre motifs dans la direction z. Un vide de 10 Å dans la direction z permet d'isoler la surface de la cellule voisine et ainsi d'éviter des interactions entre les cellules dues à la répétition du modèle dans les trois directions de l'espace. Le volume de la cellule de travail est alors de 12,64 Å x 18,16 Å x 20,00 Å. L'énergie de cut-off utilisée par défaut est de 210 eV. Raybaud *et al.*¹ ont montré que ce type de cellule donnait une description correcte de la surface et permettait l'étude de l'adsorption et de la réactivité des molécules.

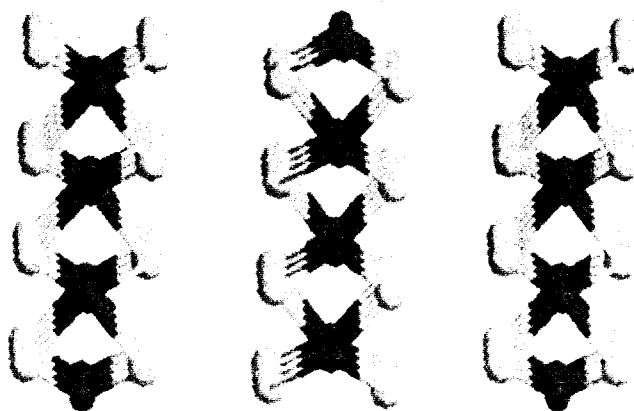


Figure 1 : Cellule de travail avec trois feuillets de MoS₂.

Dans un premier temps, nous avons évalué les interactions entre les deux types de feuillets en calculant l'énergie de création de lacunes sur le bord métallique lorsque celui-ci expose quatre atomes de soufre en surface. Ceci a été fait pour deux configurations différentes du bord soufré (4 et 8 soufres). Notons que la formation d'une dilacune conduit ici à deux

énergies de création, car plusieurs configurations sont envisageables. Rappelons ici la nomenclature utilisée pour décrire la composition en soufre des deux types de bord : le premier chiffre correspond au nombre d'atomes de soufre sur le bord soufré et le deuxième sur le bord métallique. Une saturation totale d'un bord correspond alors à 8 atomes de soufre en surface tandis que la surface totalement insaturée (quelque soit le bord) ne contient aucun soufre. Dans le cas présent, les deux surfaces citées ci-dessus se notent alors [8-4] et [4-4]. Les résultats sont présentés ci-dessous :

Nombre de lacunes	Bord [8-4]	Bord [4-4]
1	0,83	0,93
2	1,67	1,74
2	2,73	2,85
3	4,71	5,01

Tableau 1 : Energie de création de une ou plusieurs lacunes (en eV) sur le bord métallique en fonction du nombre d'atomes de soufre sur le bord soufré.

L'écart énergétique entre les énergies de création de lacunes pour les deux configurations est faible : la différence est au maximum de 0,3 eV dans le cas de la formation d'une lacune triple. La configuration du bord soufré n'a donc que très peu d'influence sur les énergies de création de lacunes relevées sur le bord métallique. Chaque feuillet peut donc être pris séparément pour déterminer la stabilité des surfaces, les interactions électroniques interfeuillets étant très faibles. On peut donc considérer que la cellule qui possède un seul feuillet et qui a un volume de 12,64 Å x 6,15 Å x 20,00 Å décrit également correctement les propriétés de surface d'un feuillet de sulfure de molybdène. Cette cellule de taille réduite sera utilisée pour les calculs de stabilité des surfaces. Un gain important en temps de calcul est alors possible, gain d'autant plus important dans le cas des surfaces promues pour lesquelles

l'introduction de promoteur augmente significativement le nombre de géométries à prendre en compte.

Un autre point important à vérifier pour conduire convenablement le déroulement des calculs est le nombre de points k à utiliser pour déterminer l'énergie totale du système. Etant donnée la taille relativement grande de la cellule de travail suivant la direction x , les calculs doivent pouvoir s'effectuer avec un seul point k . En effet, le nombre de points k à considérer est d'autant plus faible que le volume de la cellule dans l'espace réel est grand puisque cela correspond, dans l'espace réciproque, à une zone de Brillouin de faible volume. Les propriétés de continuité des fonctions d'onde dans l'espace réciproque permettent alors de prendre en compte un nombre restreint de points k pour décrire correctement les niveaux d'énergie du cristal. Pour s'assurer de la bonne fiabilité de nos calculs quand nous intégrons dans la zone de Brillouin avec un seul point k , nous avons calculé des énergies de création de lacunes sur les deux bords avec 1 et 3 points k . Les résultats sont reportés dans le tableau 2, ainsi que les résultats de calculs équivalents mais effectués avec une cellule de taille inférieure (3 motifs MoS_2 dans le direction x).

		E (eV)		E (eV)
1 point k	[8-8] → [8-4]	-0,45	[6-6] → [6-3]	-0,49
	[8-4] → [4-4]	2,70	[6-3] → [3-3]	1,56
3 points k	[8-8] → [8-4]	-0,48	[6-6] → [6-3]	-0,55
	[8-4] → [4-4]	2,40	[6-3] → [3-3]	0,93

Tableau 2 : Energie de création de lacunes en fonction du nombre de points k pour deux tailles de cellule.

La création de lacunes sur le bord métallique n'introduit pas de différences significatives au niveau énergétique, que le calcul soit effectué avec un ou trois points k et ce quel que soit la taille de la cellule de travail. Par contre, pour le bord soufré, on observe une

différence en fonction du nombre de points k , de l'ordre de 0,3 eV avec notre cellule et de 0,6 eV avec la cellule de taille inférieure. On remarque alors que par rapport à la cellule plus petite, notre cellule de travail permet de diminuer l'erreur lors de l'intégration sur la zone de Brillouin. Comme nous nous sommes principalement intéressé au bord métallique, effectuer les calculs avec un seul point k est donc valable pour interpréter correctement les différents résultats, sans introduire d'erreurs significatives. Cette réduction du nombre de points k nous permet en plus de gagner en temps de calculs (temps CPU) -facteur temps de trois entre l'utilisation de 1 ou 3 point k - et en occupation de la mémoire -facteur 2-.

3.1.2 Comparaison avec une cellule plus petite

Par rapport aux travaux précédents réalisés sur MoS_2 par calculs *ab-initio*,²⁻⁵ la cellule de travail utilisée dans la présente étude a été augmentée d'un motif MoS_2 dans la direction x . Les deux types de cellule sont montrées ci-dessous.

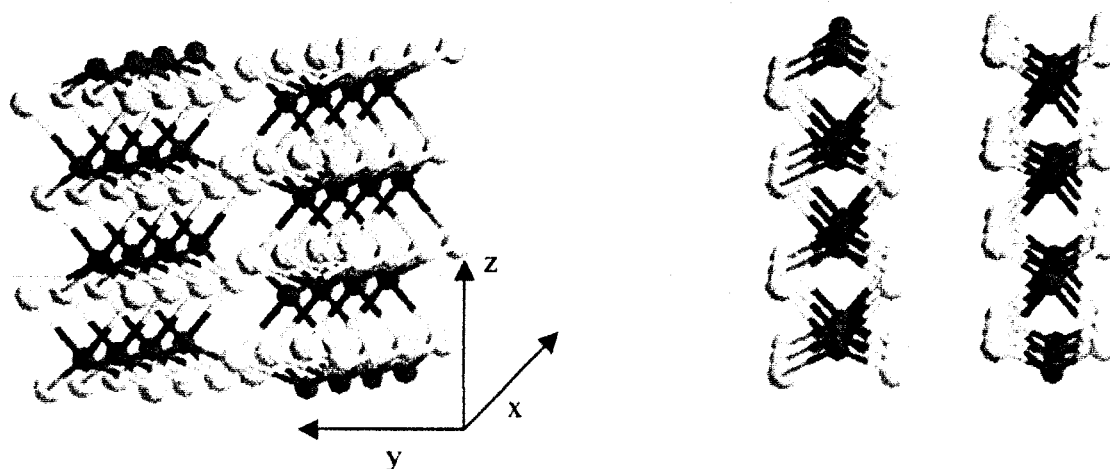


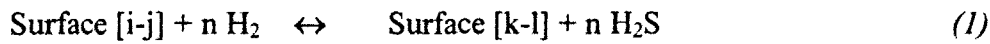
Figure 2 : Les deux cellules représentant le plan (100). La cellule de gauche possède un motif MoS_2 supplémentaire dans la direction x .

Ce changement de la taille de cellule de travail va permettre de modéliser correctement l'adsorption du DMDBT par le cycle benzénique, c'est-à-dire l'adsorption à plat sur la surface (100). En effet, si l'on considère la cellule de droite sur la figure 2, les deux groupements méthyle du DMDBT en positions 4 et 6 conduisent à des interactions entre les molécules adsorbées à la surface de cellules voisines. La périodicité du modèle interdit ainsi la description correcte de l'interaction DMDBT/surface. L'agrandissement de la cellule de travail dans la direction x va nous permettre d'étudier convenablement cette interaction, sans introduire de gêne stérique entre les molécules adsorbées.

L'accroissement de la taille de la cellule nous permet en plus d'envisager de nouvelles possibilités pour les taux de promotion et pour les configurations en soufre sur les deux bords. En effet, nous avons à présent quatre taux de promotion envisageables (25, 50, 75 et 100%), par rapport aux trois taux possibles avec la cellule plus petite (33, 66 et 100%). De plus ce modèle de cellule rend possible l'apparition de lacunes non adjacentes, ce qui n'est pas envisageable avec la cellule plus petite.

3.1.3 Stabilité des surfaces de MoS₂: création de lacunes en surface

Les réactions d'hydrodésulfuration, dans les réacteurs industriels d'hydrotraitement, s'effectuent à des températures de l'ordre de 350 °C et sous des pressions totales allant de 30 à 50 atmosphères. Le milieu réactionnel est constitué des différents réactifs à désulfurer, d'hydrogène en fort excès et de sulfure d'hydrogène : le rapport de pressions partielles p_{H_2S}/p_{H_2} est proche de 0,01. Cette phase gazeuse a une influence sur la structure de la surface de la phase active du catalyseur :²⁻⁶ les équilibres chimiques (réaction (1)) vont déterminer la stoechiométrie en soufre des bords des nanoparticules.



$$\text{avec } i + j = k + l + n$$

Le potentiel chimique des réactifs, autrement dit en première approximation le rapport de pressions $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$, doit être pris en compte pour calculer la stabilité relative des surfaces. Les aspects thermodynamiques permettant le calcul des surfaces stables en fonction de la différence de potentiel chimique entre H_2 et H_2S sont rappelés ci-dessous et sont décrits en détail, par exemple, dans l'article de S. Cristol *et al.*²

L'hydrogène présent dans le milieu peut réagir avec les atomes de soufre de surface pour créer des lacunes (CUS : site coordinativement insaturé) et le sulfure d'hydrogène peut réagir avec les sites insaturés de surface pour déposer du soufre. Cela va dépendre du sens direct ou indirect de la réaction (1). Le calcul des enthalpies libres des réactions de création de lacunes et donc la détermination des surfaces stables est réalisé en considérant la différence d'énergie entre les deux surfaces et la différence de potentiel chimique entre H_2 et H_2S , terme dépendant de la température et des pressions partielles. L'enthalpie libre de la réaction (1) peut alors s'écrire (2) :

$$\Delta_r G = \Delta E + n\Delta\mu(\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2) \quad (2)$$

L'hypothèse consistant à assimiler la différence de potentiel chimique de la phase condensée à la différence d'énergie électronique calculée avec VASP est tout à fait valable, les termes dépendant de la pression et de la température étant quasiment égaux pour les deux surfaces et s'annulant lors du calcul de la différence d'énergie libre de réaction.⁷⁻⁹ Concernant le second terme $\Delta\mu(\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2)$, la différence de potentiel chimique standard $\Delta\mu^\circ$ est calculée en ajoutant à la différence d'énergie électronique les contributions entropique et enthalpique. Ces

contributions ont été calculées à l'aide des fonctions de partition de thermodynamique statistique.¹⁰ A titre d'exemple la valeur de $\Delta\mu(H_2S-H_2)$ est de 4,71 eV pour un rapport de pressions partielles p_{H_2S}/p_{H_2} de 1 et augmente de 0,12 eV chaque fois que ce rapport est multiplié par un facteur 10 pour une température de 623 K.

La variation d'enthalpie libre de la réaction (1) est ainsi calculée pour chaque surface comme fonction de la différence de potentiel chimique sur un domaine allant de -5,4 eV, (frontière de réduction de MoS_2 en molybdène métallique) à -4,0 eV, valeur qui marque le début de formation du soufre. Cela nous permet d'obtenir les surfaces stables existantes pour chaque rapport de pressions p_{H_2S}/p_{H_2} , autrement dit en fonction du caractère oxydant (sulfurant) ou réducteur du milieu.

La surface parfaite (cristallographique) du sulfure de molybdène comporte 8 atomes de soufre sur le bord soufré et aucun atome sur le bord métallique ; on la note alors [8-0], suivant le formalisme précédemment décrit. Dans les conditions « classiques » de température et de pression pour les réactions d'HDS ($T=350^\circ C$, $P_{totale}=30$ atm. et $p_{H_2S}/p_{H_2}=0,01$),¹¹ le traitement thermodynamique montre que la surface stable expose 4 atomes de soufre sur le bord métallique, ainsi que 4 atomes de soufre sur le bord soufré. Cette surface est alors notée [4-4] (figure 3). Les atomes de soufre sont pontants entre deux atomes métalliques sur les deux bords.

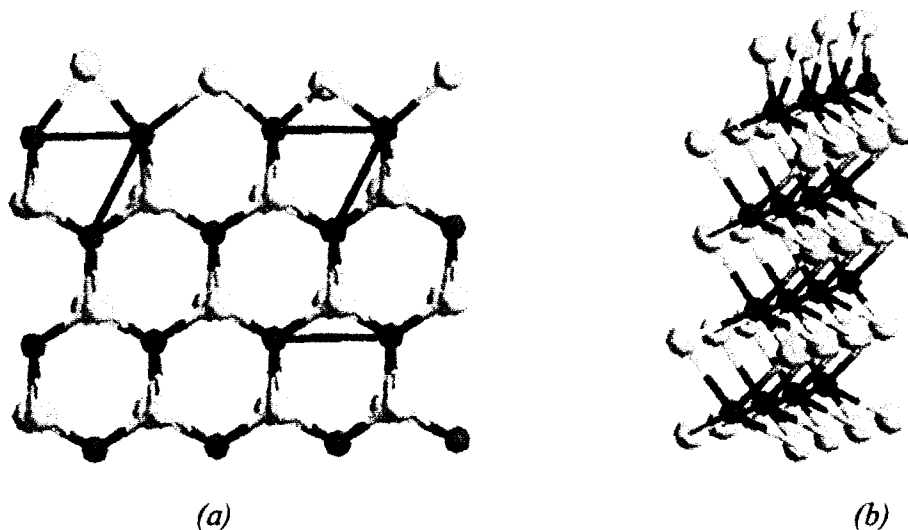


Figure 3 : Bord sulfuré (a) et bord métallique (b) stables dans les conditions d'HDS
($T=350^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}=0,01$ et $P=30$ atm.).

Dans cette configuration, les atomes de molybdène des deux bords de la surface [4-4] n'exposent pas de lacunes de tailles suffisamment grandes pour permettre l'adsorption de molécules polyaromatiques telles que le DBT ou le DMDBT. Les surfaces possédant des sites actifs potentiels, c'est-à-dire des lacunes assez grandes qui ne demandent pas une énergie trop importante pour être créées, correspondent -par extension des résultats obtenus avec la cellule plus petite- aux surfaces [8-3], [8-2] et [4-4]b. La surface [4-4]b, qui expose une lacune sur le bord sulfuré par déplacement d'un atome de soufre de surface, montre une reconstruction importante. Elle est représentée ci-dessous :

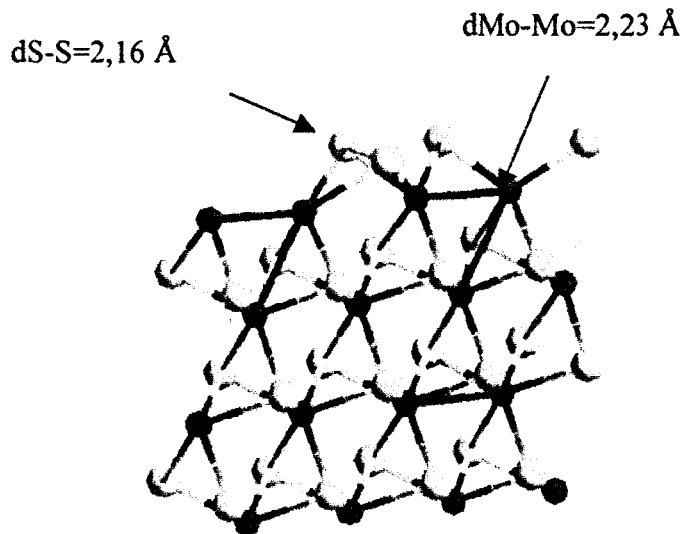


Figure 4 : Surface [4-4]b.

Nous nous sommes intéressé aux calculs des énergies de création de lacunes sur les deux bords de MoS₂ de notre cellule afin de vérifier que l'augmentation de taille donne des résultats comparables avec ceux de la petite cellule. Nous ne nous sommes pas limité aux trois surfaces potentiellement actives précédemment citées et nous avons comparé certains des résultats avec la cellule contenant 3 motifs dans la direction x. Le tableau 3 présente les résultats avec les énergies de création de lacunes sur les deux bords des deux cellules. Les surfaces [8-4] et [6-3] sont prises comme références. Pour la cellule plus petite, les énergies sont corrigées (facteur 4/3) pour pouvoir comparer directement avec les énergies obtenues avec notre cellule.

Surface	n	E (eV)*	Surface	n	E (eV)*	E(eV) ⁽¹⁾
8.8	-4	0,45	6.6	-3	0,49	0,65
8.4	0	0	6.3	0	0	0
8.3	1	0,83				
8.2	2	2,73				
8.2	2	1,67				
8.1	3	4,71				
8.0	4	7,59	6.0	3	5,93	7,90
4.4	4	2,70	3.3	3	1,56	2,08
4.4b	4	4,16	3.3b	3	2,89	3,85
4.3	5	3,63				
4.2	6	5,55				
4.2	6	4,44				
4.1	7	7,71				
3.4	5	4,16				
2.4	6	6,77				
2.4	6	6,88				
1.4	7	9,14				

Tableau 3 : Contributions électroniques pour la réaction (1).

(1) : Energie corrigée pour tenir compte de l'augmentation de la taille de la cellule

* : Calculée à partir de la surface [8-4] ([6-3]) prise comme référence.

Les énergies sont comparables quelle que soit la cellule utilisée (différence maximale de 0,3 eV), hormis pour les surfaces [4-4] et [3-3]. L'écart est en effet dans ce cas de 0,62 eV car la configuration du bord soufré (un soufre pontant entre chaque atome métallique) n'est pas tout à fait identique pour les deux cellules. Si avec notre cellule nous avons une configuration en "zig-zag" des atomes de soufre sur le bord soufré, cette configuration ne peut pas exister avec un nombre impair d'atomes métalliques en surface. Par contre, les résultats montrent que les énergies de création d'une lacune par isomérisation sur le bord soufré sont pratiquement égales (1,4 eV).

Nous avons, de plus, calculé l'énergie de création de sites insaturés en fonction du nombre de lacunes (en pourcentage) sur le bord métallique, afin de voir si les résultats se recourent entre les deux modèles (tableau 4).

Taux de lacune (%)	Bord [8-4] (eV)	Bord [6-3] (eV)
75	4,71	
66		3,45
50	2,73 (1,67*)	
33		1,29
25	0,83	
0	0	0

Tableau 4 : Energie de création de lacunes en fonction du taux de lacunes.

*: lacunes non adjacentes (voir paragraphe suivant).

Nous voyons que les deux cellules, complémentaires l'une de l'autre pour constituer cinq taux de lacunes allant de 25 à 75%, fournissent une énergie de création de lacunes qui augmente bien en fonction du taux d'insaturation. Tous ces résultats montrent que notre modèle permet une bonne description de la surface active de MoS₂ et ce quel que soit le bord considéré. Nous pourrions donc comparer nos résultats avec ceux obtenus par S. Cristol pour l'adsorption et la réactivité du DBT et du DMDBT.

D'un point de vue géométrique à présent, une différence majeure apparaît entre les deux cellules lorsque l'on considère la formation de deux lacunes en surface. Pour la cellule contenant 3 motifs dans la direction x, on obtient une seule configuration lacunaire (une lacune double) suite au départ de deux atomes de soufre.

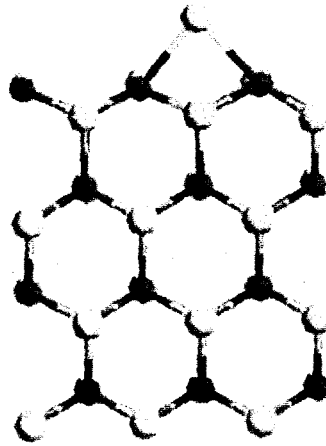


Figure 5 : Surface [6-1] obtenue par élimination successive de deux sulfures.

La dimension de notre cellule nous donne la possibilité de créer une deuxième configuration pour laquelle les lacunes ne sont pas adjacentes. La surface n'expose alors que des Mo (V), alors que la lacune double entraîne la formation d'un Mo (IV), de deux Mo (V) et d'un Mo (VI) (les chiffres entre parenthèses indiquent la coordination de l'atome métallique). Ces deux surfaces que l'on peut écrire [8-2] sont représentées ci-dessous (figure 6).

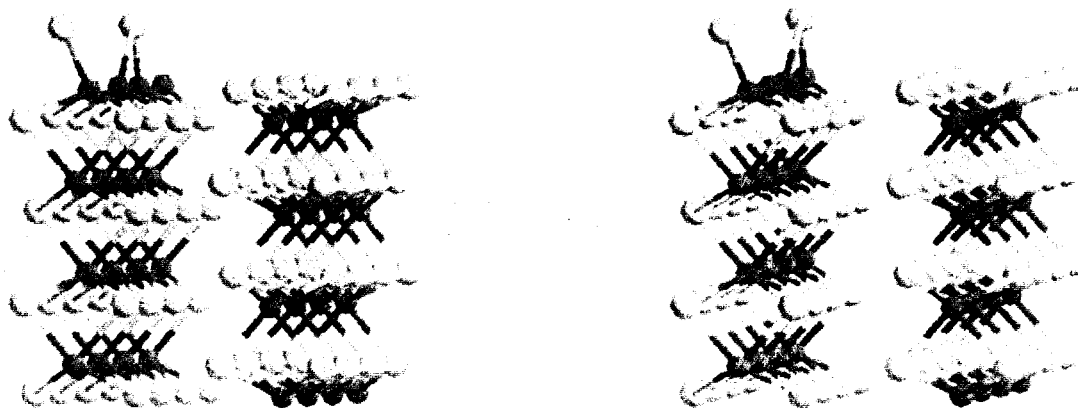


Figure 6 : Surfaces dilacunaires : deux lacunes (à gauche) et une lacune double (à droite).

Cet accroissement des taux de recouvrement en soufre sur la surface donnera suite à des mécanismes réactionnels et des configurations d'adsorption des molécules plus nombreux et différents de ceux que l'on pouvait obtenir avec la cellule plus petite. Bien entendu cela va augmenter le nombre de calculs à effectuer.

3.2 Nature des surfaces (100) promues

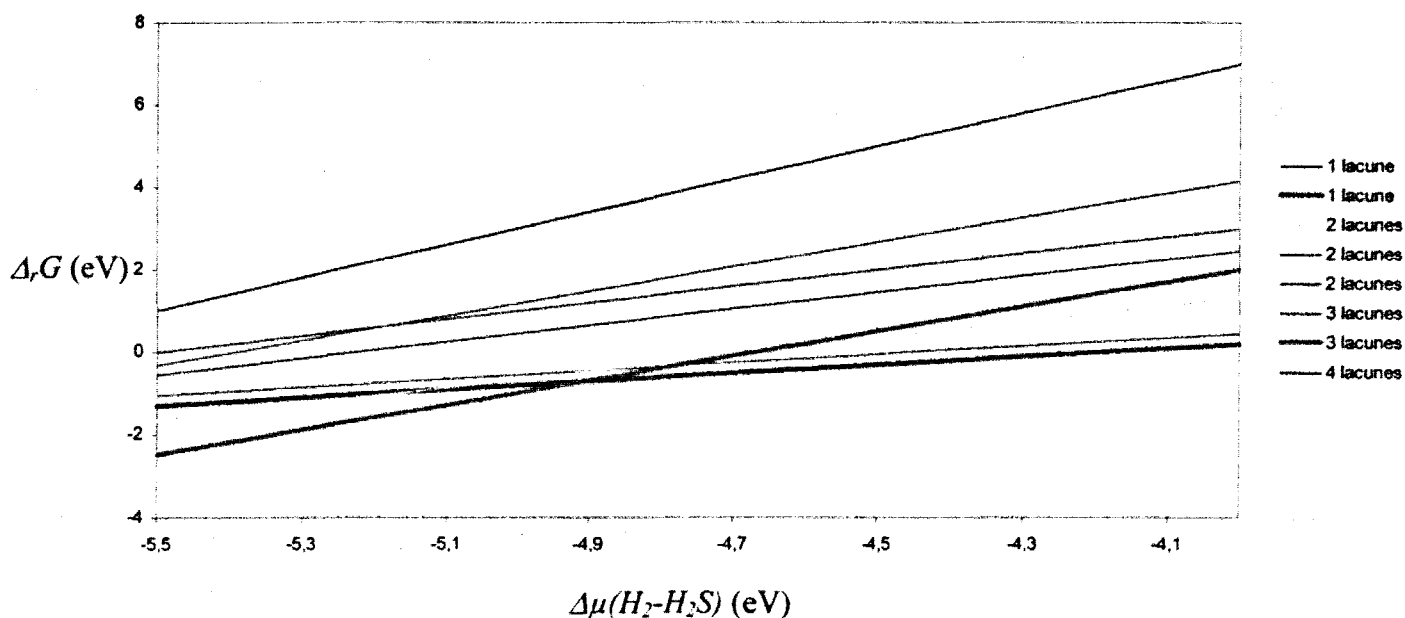
3.2.1 Promotion par du cobalt

Les calculs de stabilité des surfaces promues ont été effectués comme pour les surfaces de MoS₂ non promu. Les optimisations de géométrie sont réalisées en prenant en compte les feuillets séparément, puisque les interactions électroniques sont très faibles entre eux.

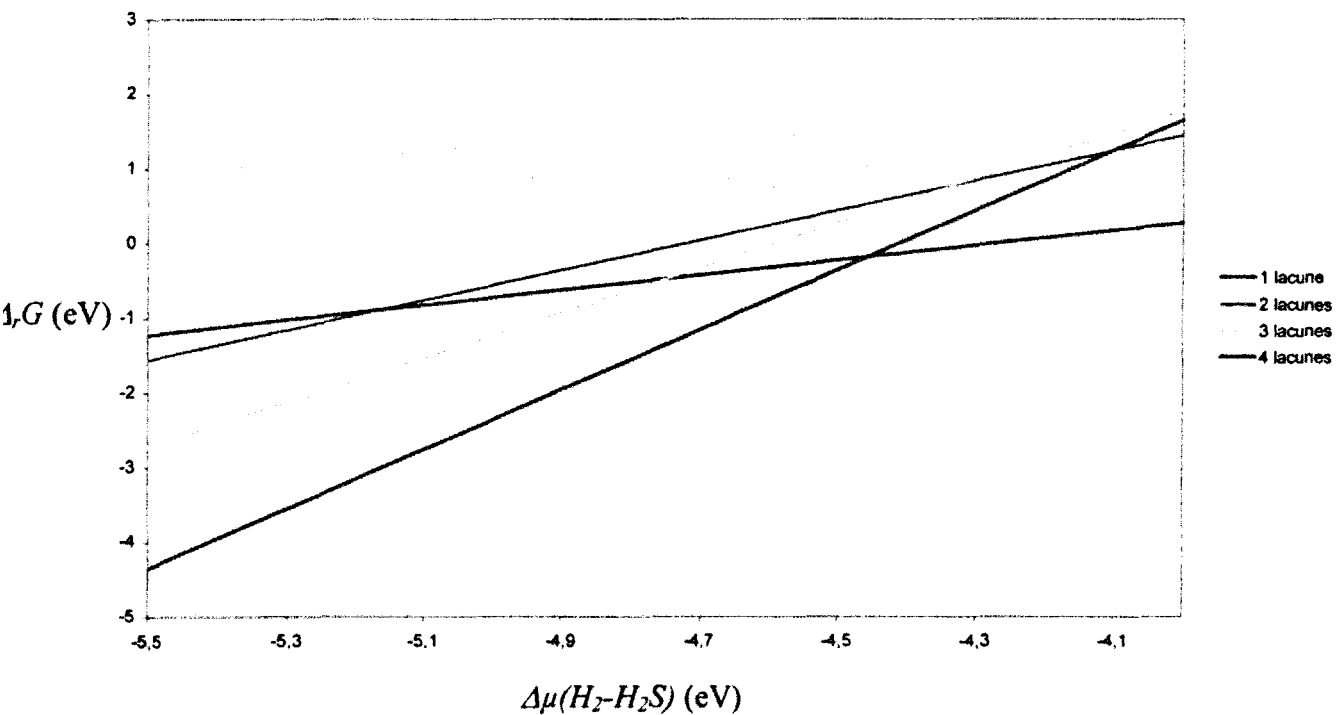
Les atomes de Co sont placés en substitution des atomes de molybdène de surface. Les résultats expérimentaux¹²⁻¹⁴ et théoriques⁵ montrent effectivement que la localisation des atomes promoteurs sur le bord des feuillets de MoS₂ est favorisée par rapport aux autres modes de substitution. Ce mode de promotion modélisé par la substitution des atomes de molybdène par des atomes de cobalt nous a permis de construire cinq surfaces différentes correspondant à des taux de promotion de 25, 50, 75 et 100%. D'autre part une substitution à 50% mène à deux configurations envisageables, suivant que les atomes promoteurs sont adjacents ou non. L'énergie de cut-off a été fixée à 210 eV, comme pour les surfaces non promues.

On calcule alors directement l'enthalpie libre de la réaction de création de lacunes, depuis la création d'une seule lacune jusqu'à la formation de la surface totalement insaturée. Nous sommes alors certain, en prenant ainsi en compte les deux paramètres que sont le taux de promotion et le taux de lacunes, de couvrir l'ensemble des configurations possibles. Le report de l'enthalpie libre de réaction en fonction de la différence de potentiel chimique entre

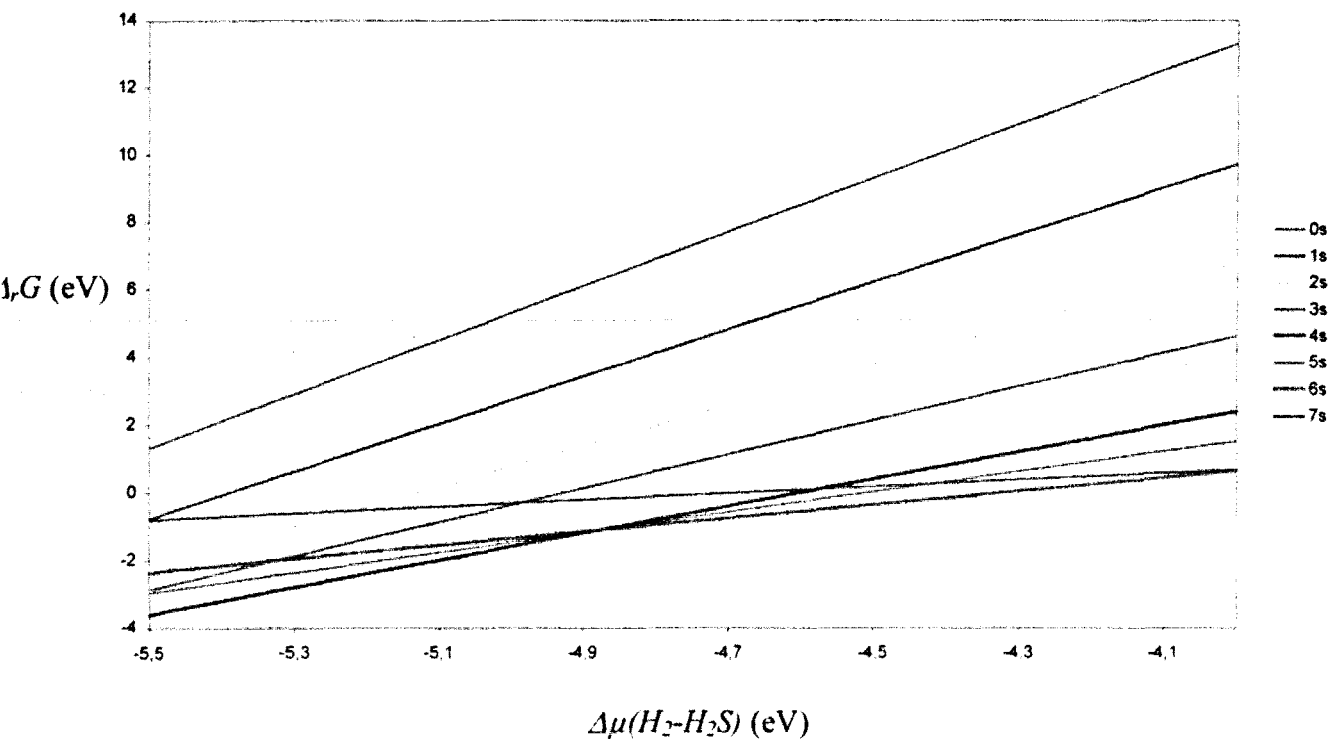
H_2 et H_2S pour chaque ratio de promoteur nous donne la configuration des surfaces stables. A titre d'exemple, les résultats pour les deux taux de promotion extrême (25 et 100%) sont présentés dans les graphiques suivants pour le bord métallique (graphiques 1 et 2), ainsi que pour le bord soufré (graphique 3 et 4). Pour le bord métallique la surface de référence comporte 4 atomes de soufre en surface, alors que pour le bord soufré la référence expose 8 atomes de soufre. Cela est possible pour le bord métallique car les surfaces stables pour tous les taux de promotion exposent moins de quatre atomes de soufre en surface. On voit sur le graphique 1 que cela conduit déjà à huit configurations lacunaires différentes lors d'une promotion à 25% en Co. Pour le bord soufré, étant donné le nombre important de surfaces à considérer, les graphiques 3 et 4 représentent uniquement les surfaces les plus stables pour chaque taux de lacunes.



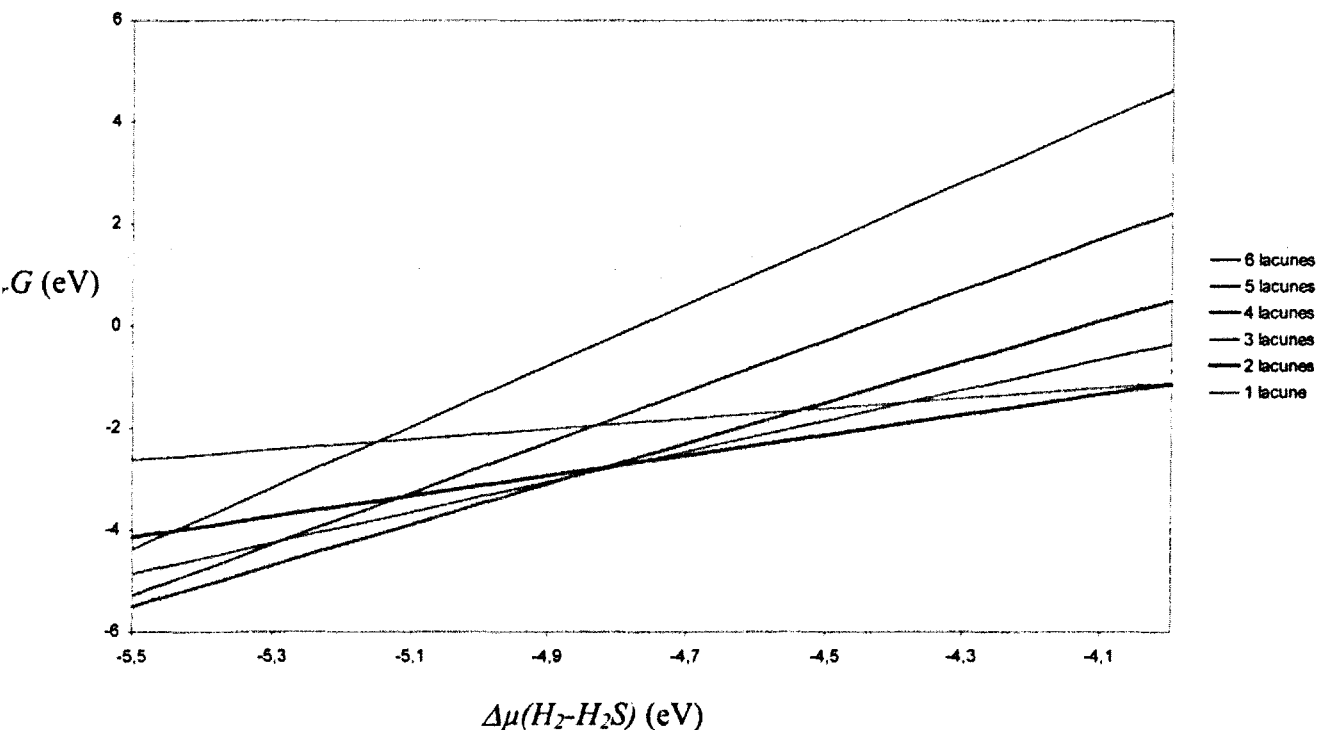
Graphique 1 : Variation de l'enthalpie libre de réaction sur le bord métallique lors d'une promotion à 25%.



Graphique 2 : Variation de l'enthalpie libre de réaction sur le bord métallique lors d'une promotion totale.



Graphique 3 : Stabilité des surfaces sur le bord sulfuré partiellement promu.



Graphique 4: Stabilité des surfaces sur le bord soufré entièrement promu.

Les deux bords soufré et métallique n'ont pas le même comportement vis-à-vis de l'introduction de promoteur en substitution. Pour le bord métallique, la substitution d'atomes de molybdène de surface par du Co permet la création spontanée de lacunes, quel que soit le taux de promotion par le cobalt. Le tableau ci-dessous donne le nombre de lacunes présentes en surface en fonction du taux de promotion en Co dans le cas des conditions de travail du catalyseur ($T=350^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}=0,01$, i. e. $\Delta\mu=-4,96$ eV).

Taux de promotion	Nombre de lacunes
25	1
50 (x2)	2
75	2
100	4

Tableau 5 : Nombre de lacunes sur le bord métallique en fonction du taux de promotion.

Nous remarquons que plus le taux de promotion est important, plus les surfaces stables sont lacunaires pour un potentiel chimique donné. L'introduction de promoteur diminue en effet la force de la liaison métal-soufre^{5,6} et la labilité des atomes de soufre en surface se trouve ainsi augmentée. Par conséquent, le nombre de sites acides de Lewis présent en surface augmente lors de l'introduction de promoteur, comme cela a été montré expérimentalement.^{15,16}

Enfin, notons que l'introduction de Co entraîne des reconstructions de surface importantes, surtout dans le cas d'une alternance Co-Mo. En effet, les différentes forces de liaison métal-soufre des deux métaux de transition font apparaître des configurations particulières après optimisation.

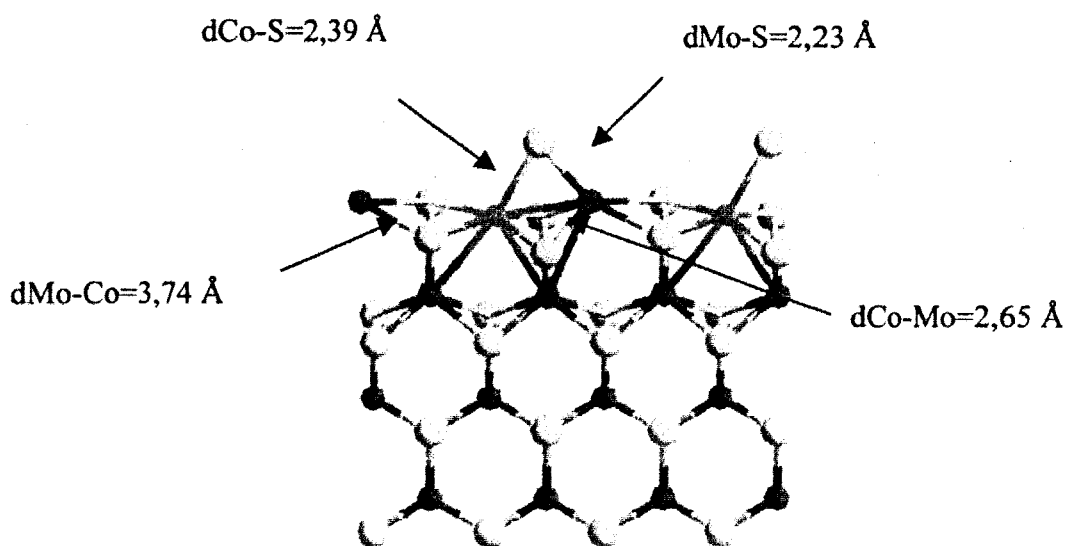


Figure 9 : Etat de surface pour un taux de promotion en Co de 50%.

Prenons à présent le cas de la promotion du bord soufré ; pour étudier l'influence de l'introduction de Co nous sommes partis de la surface suivante (figure 10). Les stabilités des surfaces sont résumées par les graphiques 3 et 4.



Figure 10 : Bord soufré avec 8 atomes de soufre pris comme point de départ pour introduire le cobalt.

Les optimisations de géométrie pour les surfaces lacunaires nous montrent que toutes les surfaces stables possèdent des lacunes qui ne permettraient pas l'adsorption de molécules polyaromatiques. En effet le nombre minimal d'atomes de soufre restant en surface est de quatre pour les deux taux de promotion (totale et de 25%) et ce pour un rapport de pressions partielles p_{H_2S}/p_{H_2} inférieur à 0,1. La formation de CUS de taille suffisante (c'est-à-dire au maximum trois sulfures présents à la surface) n'est donc pas possible sur les surfaces stables du bord soufré dans les conditions classiques de la catalyse, ce qui distingue ce bord du bord métallique. Le tableau n°6 récapitule le nombre d'atomes de soufre restant en surface en fonction du taux de promotion en Co et des conditions expérimentales. Nous rappelons que la surface de référence est la surface [8-4].

Taux de Co (%)	$p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2} < 0,1$	$p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2} > 0,1$
100	4	6
25	4	6

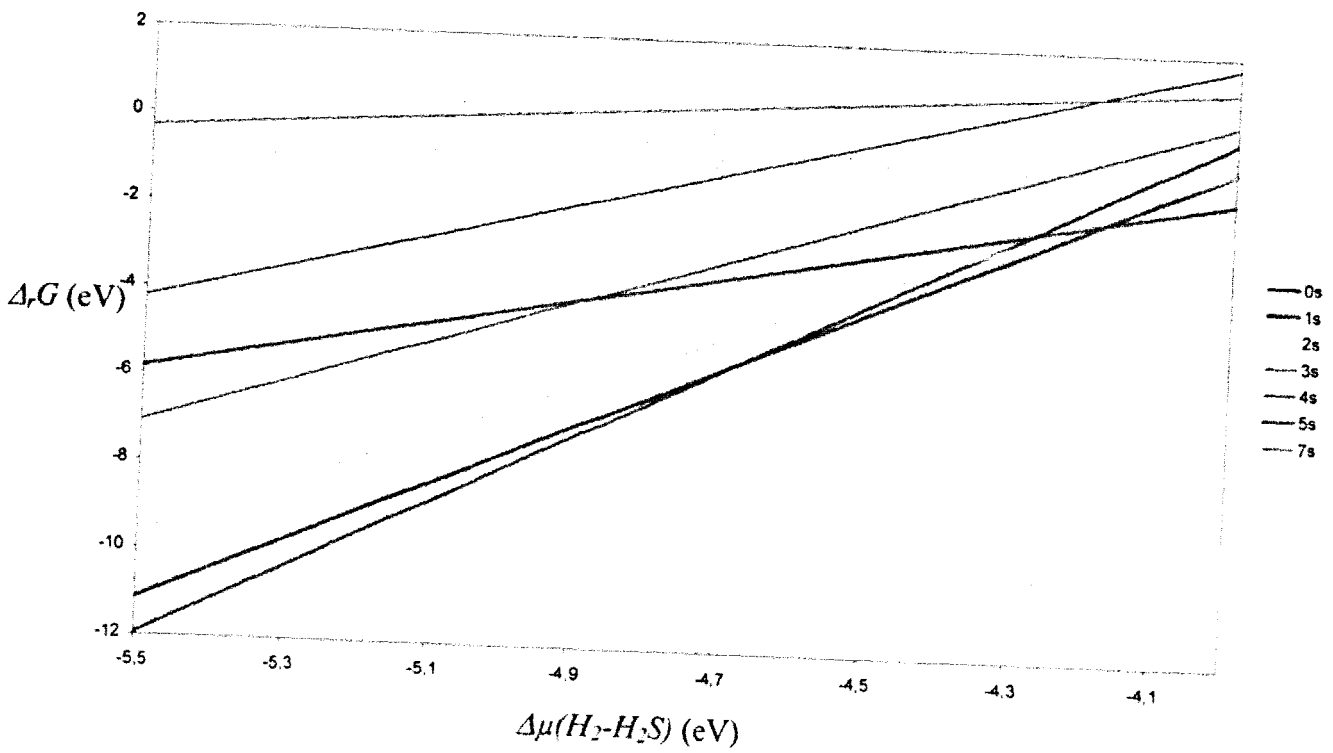
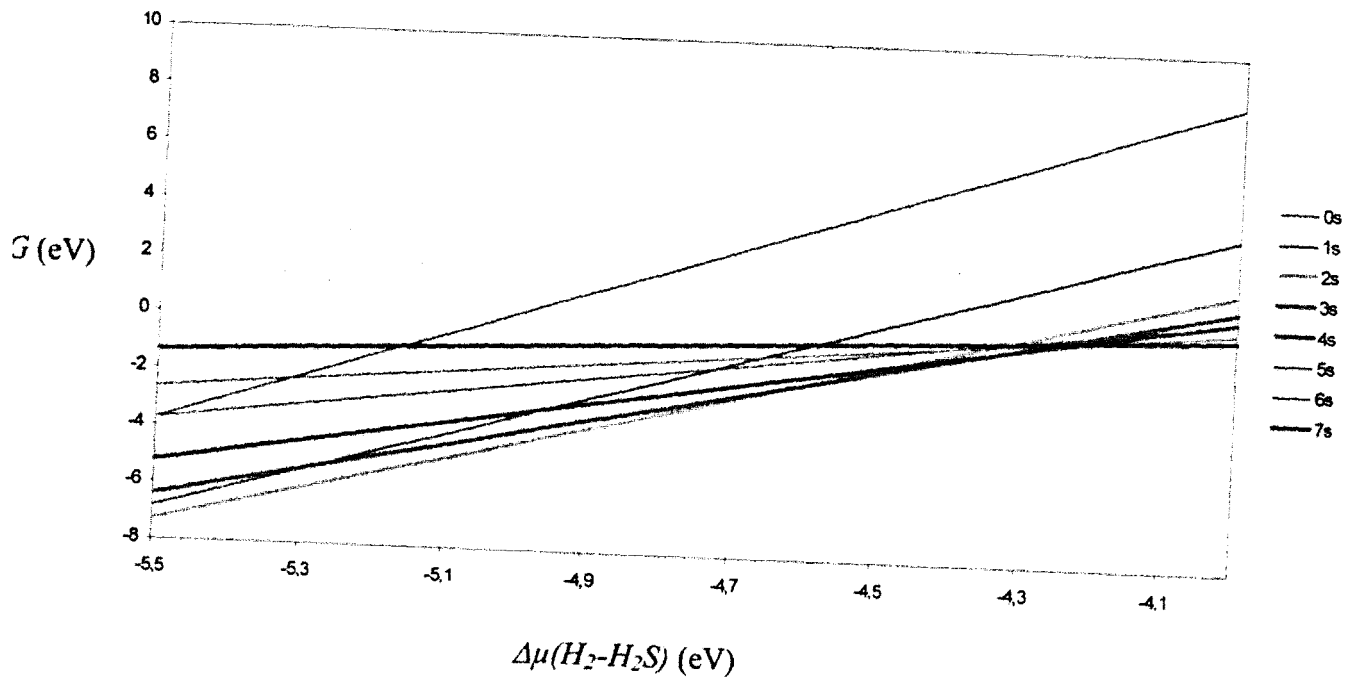
Tableau 6: Nombre d'atomes de soufre restant sur le bord soufré en fonction du taux de promotion et du rapport $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$.

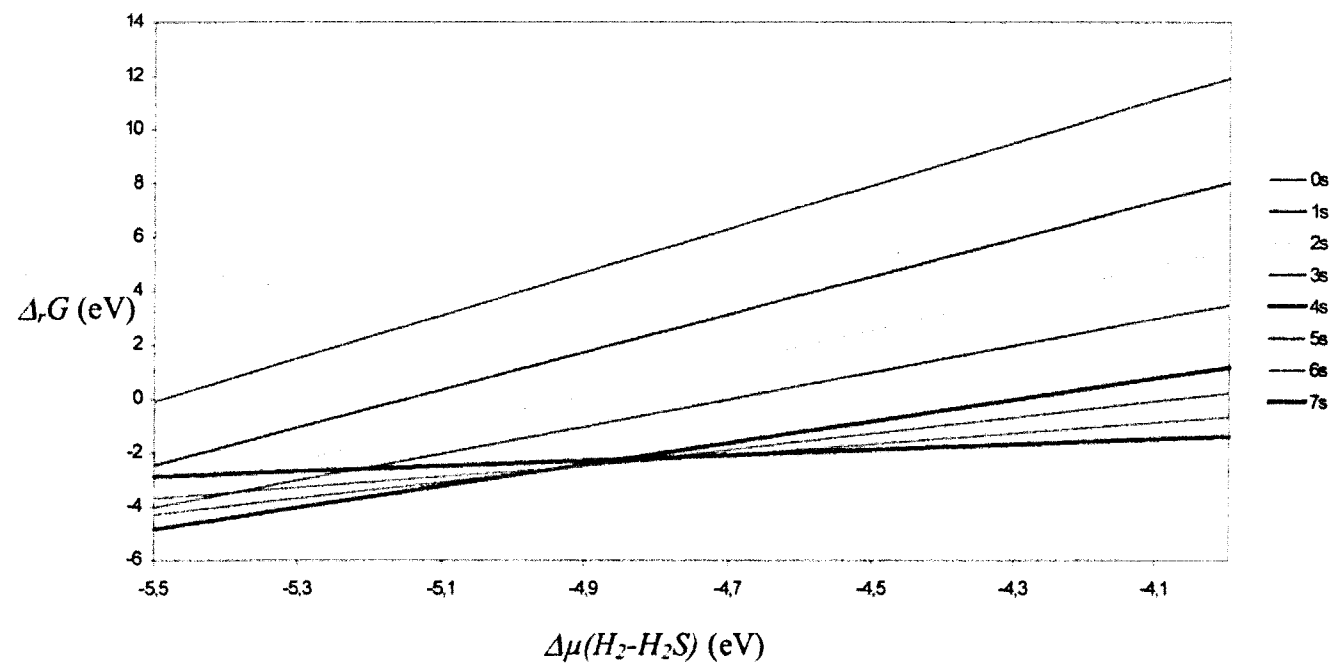
On retrouve néanmoins l'influence promotrice du Co sur la formation de lacunes, dans le sens où une substitution importante tend à diminuer les énergies de formation des sites insaturés. L'effet reste néanmoins beaucoup moins important que pour le bord métallique.

Nous avons regardé aussi, de façon moins systématique, l'influence du Co sur le bord soufré [4-4b], qui est le bord isomérisé. Nous avons noté le même phénomène d'absence de création de lacunes supplémentaires. En effet, la surface 4b possède au départ déjà une lacune en surface ce qui rend la formation de lacunes supplémentaires plus difficile. C'est un résultat évidemment identique à ce que nous obtenons en l'absence de promoteur.

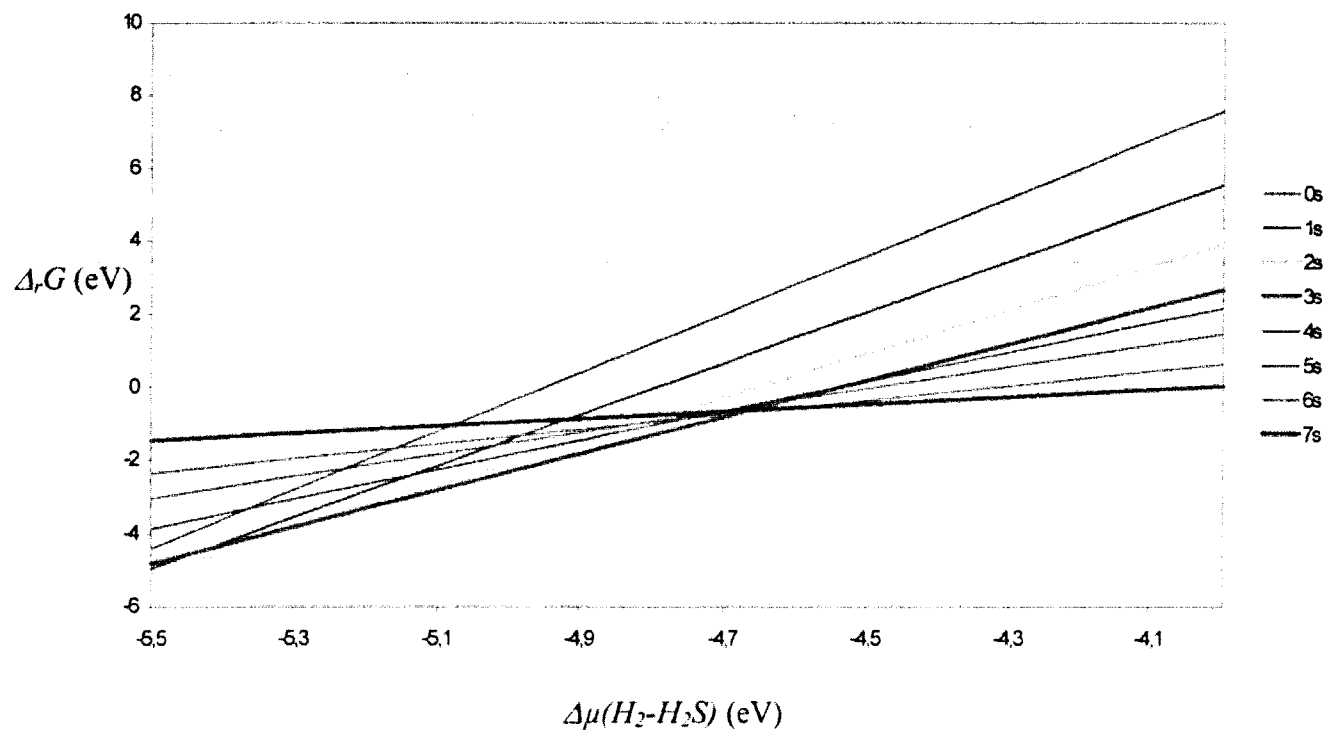
3.2.2 Promotion par du nickel

De la même façon que pour la promotion par le cobalt, nous avons recherché les surfaces stables dans le cas de la promotion de la phase active par des atomes de nickel. Nous avons tenu compte de la même manière des différents taux de promotion permis par la taille de la cellule et aussi pris en compte toutes les configurations lacunaires envisageables. L'énergie de cut-off est pour ce type de promotion de 300 eV. Les résultats pour les taux de promotion de 100% et de 25% pour les deux bords sont présentés ci-dessous, la variation d'enthalpie libre de la réaction de création de lacunes étant portée en fonction de $\Delta\mu (\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2)$ pour un nombre d'atomes de soufre donnés restant en surface.





Graphique 7 : Bord soufré partiellement promu par Ni.



Graphique 8 : Bord soufré totalement promu par Ni.

Les tendances observées sur CoMo pour les deux bords sont retrouvées : les lacunes apparaissent spontanément à la surface du bord métallique, alors qu'au contraire l'énergie de Gibbs de création de sites insaturés sur le bord soufré promu à 25% n'est pas suffisamment négative pour que de telles surfaces soient stables. La différence majeure réside au niveau du bord soufré : la présence de Ni permet la création de surfaces stables lacunaires dans le cas d'un recouvrement total en Ni. Pour une gamme de différences de potentiel chimique allant de $-5,5 \text{ eV} < \Delta\mu (\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2) < -4,7 \text{ eV}$, la surface stable présente une lacune. En milieu très réducteur ($\Delta\mu (\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2) < -5,3 \text{ eV}$), la surface stable possède deux lacunes non adjacentes (4 Ni (III)), comme le montre la figure ci-dessous.

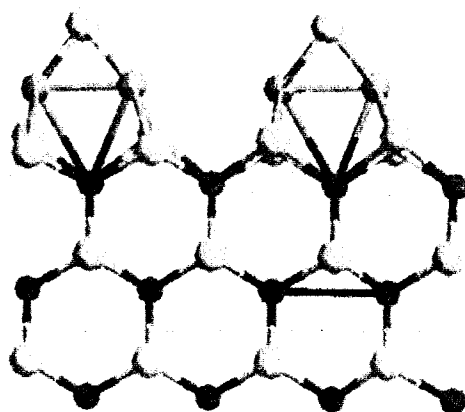
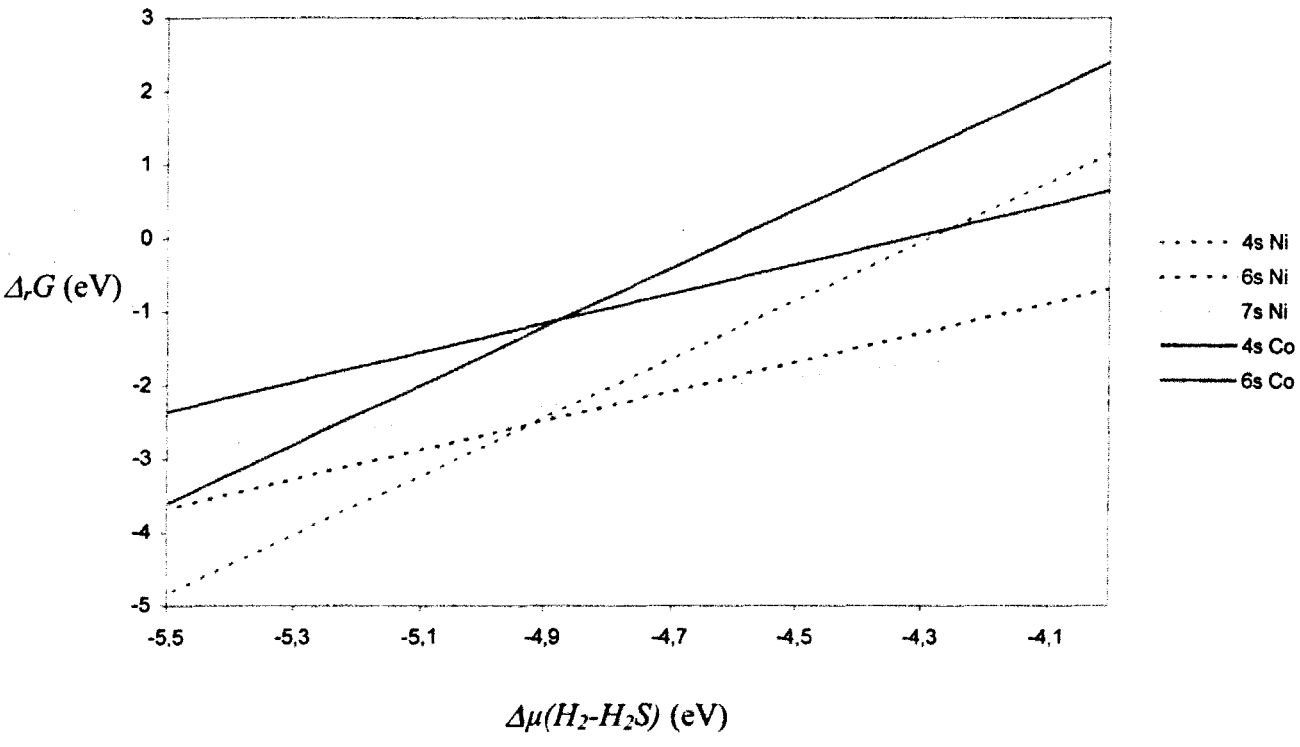


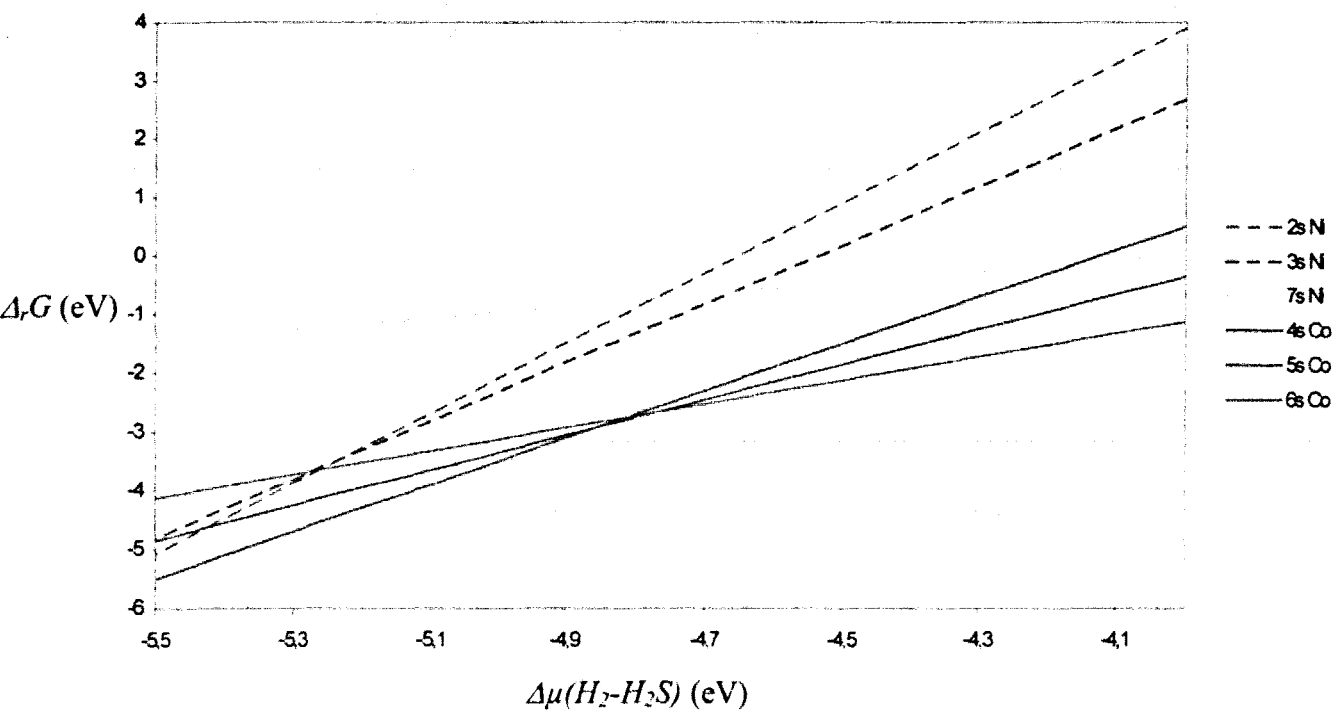
Figure 12 : Bord soufré stable en milieu très réducteur : taux de lacune de 50%.

3.2.3 Comparaison des surfaces stables en fonction du promoteur

La comparaison de l'effet du promoteur sur la stabilité des bords soufrés et métalliques stables peut s'effectuer en traçant sur un même graphique la variation d'enthalpie libre de réaction en fonction de $\Delta\mu (\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2)$ et de la nature du promoteur. Seul les taux de 25 et 100% sont pris en compte par souci de clarté. Pour le bord soufré, les diagrammes sont reportés ci-dessous.



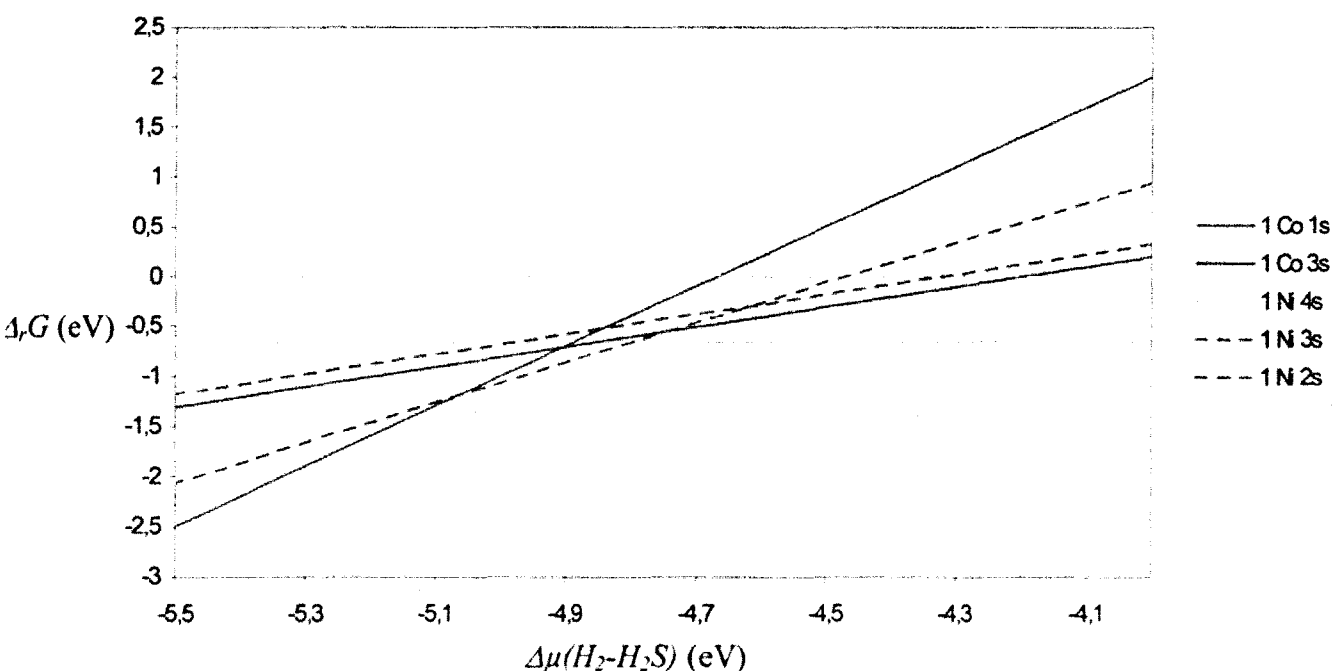
Graphique 9 : Bord soufré promu à 25 % : comparaison CoMo et NiMo.



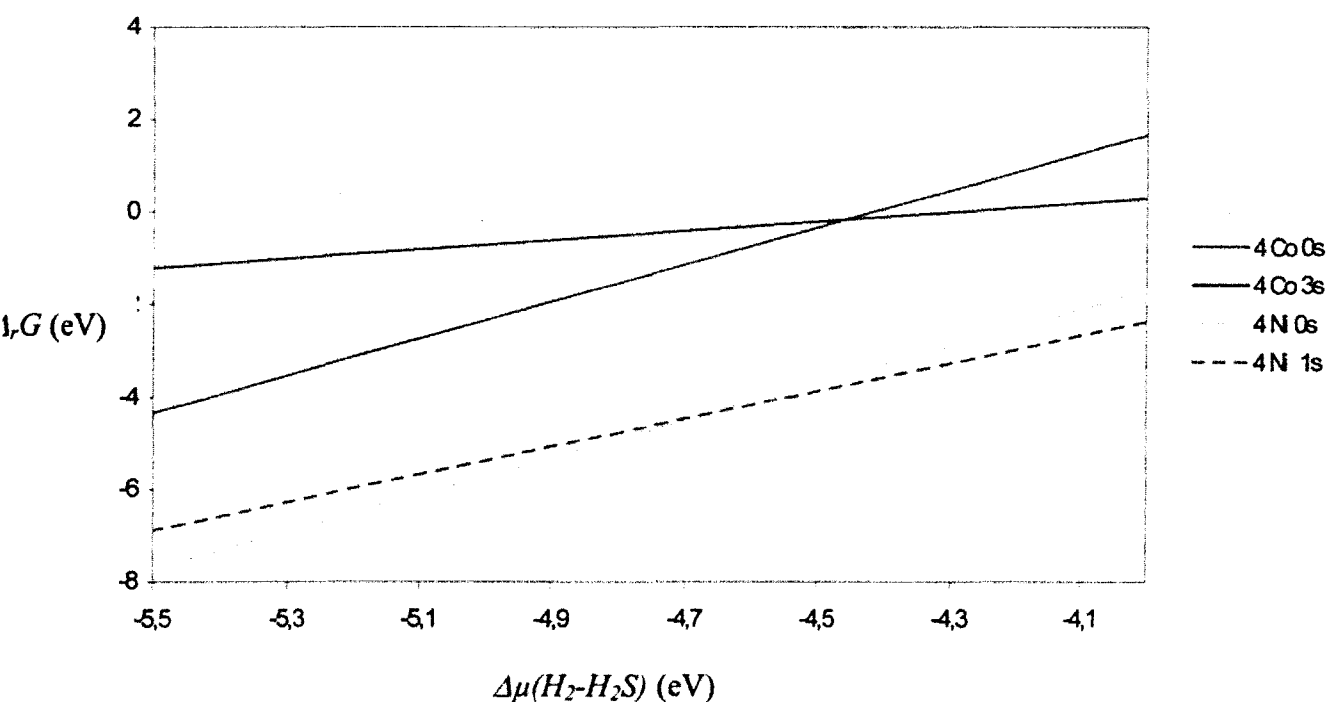
Graphique 10 : Bord soufré promu à 25 % : comparaison CoMo et NiMo.

Dans les conditions d'HDS, un taux de substitution partiel (25%) ou total (100%) en Co ou Ni n'engendre pas de création de lacunes en surface et le bord soufré a une configuration en soufre identique au bord soufré stable de MoS₂ non promu. Le bord soufré expose des atomes de soufre pontants entre deux atomes métalliques, avec une configuration en 'zig-zag' ; tous les atomes métalliques ont alors une coordination de (IV).

Par contre une substitution totale du bord soufré apporte de nettes différences de comportement entre les deux promoteurs en milieu très hydrogéné. Si le Co ne permet pas la formation de CUS, le nickel favorise la formation d'une lacune pour $p_{H_2S}/p_{H_2} = 1$ et de deux lacunes pour $p_{H_2S}/p_{H_2} = 1.10^{-5}$. Notons que pour le bord soufré, un CUS correspond à au moins deux atomes métalliques tricoordinés adjacents. Le bord métallique présente plus facilement des atomes métalliques insaturés sur la surface active (100). Un recouvrement partiel de 25% en promoteur permet la formation spontanée de lacunes en surface dans les conditions de la catalyse ($\Delta\mu < -4,9$ eV).



Graphique 10 : Bord métallique promu à 25%.



Graphique 11 : Bord métallique promu à 100%.

Dans le cas d'une promotion par Co, il existe une lacune en surface (énergie de formation de $-0,7$ eV) et le Ni donne lieu à l'apparition de deux lacunes (énergie de formation de $-0,85$ eV). En milieu plus réducteur ($\Delta\mu = -5,1$ eV), le bord CoMo peut exposer 3 lacunes alors que le bord NiMo contient toujours 2 lacunes. Dans les conditions d'hydrotraitement, la promotion totale en surface conduit à la formation d'atomes promoteurs tétracoordinnés et de géométrie quasiment plan-carré quel que soit le promoteur ; la surface est ainsi entièrement lacunaire et l'adsorption de molécules devrait être alors fortement favorisée. En effet toute gêne stérique avec des atomes de soufre de surface lors de l'adsorption va disparaître.

3.3 Conclusion

La phase active de MoS_2 ne présentait aucune lacune sur aucun des deux bords dans les conditions de la catalyse. La création d'une lacune sur le bord métallique coûte 1,35 eV et elle coûte 1,4 eV sur le bord soufré (isomérisation de la surface) ou 1,96 eV (départ d'un soufre). Cette réaction de création de lacunes correspond, si l'on considère le cycle catalytique complet de la réaction de désulfuration, à la régénération du site actif de départ. C'est donc une étape primordiale, qui est alors thermodynamiquement défavorisée sur MoS_2 . S. Cristol¹⁷ a même montré, par exemple, que cette étape est l'étape thermodynamiquement limitante pour la réaction de désulfuration directe du DBT.

La décoration du bord métallique par Co ou Ni entraîne la formation de surfaces lacunaires stables, les atomes promoteurs conduisant à une diminution de l'énergie de liaison métal-soufre par rapport à la liaison Mo-S, ce qui peut par conséquent modifier l'étape thermodynamiquement limitante par rapport à MoS_2 .

L'effet promoteur peut donc être expliqué, d'après ces résultats, par la diminution de l'énergie de création des CUS, comme il est expliqué dans le modèle d'énergie de liaison par Toulhoat *et al.*^{18, 19}

- ¹ : P. Raybaud, Thèse de l'Université Paris VI, 1998
- ² : S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B*, 104, 11220, 2000
- ³ : G. Plazenet, S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, J. Lynch, *PCCP*, 3, 246, 2001
- ⁴ : S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B*, 106, 5659, 2002
- ⁵ : P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 190, 128, 2000
- ⁶ : P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 189, 129, 2000
- ⁷ : K. Kadas, G. Kern, J. Hafner, *J. Phys. Rev. B* 53, 7649, 1998
- ⁸ : M. V. Bollinger, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* 67, 085410, 2003
- ⁹ : S. Hong, M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* 55, 9975, 1997
- ¹⁰ : P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th ed. Oxford University Press, 1990
- ¹¹ : D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42, 345, 1998
- ¹² : N. Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* 84, 386, 1983
- ¹³ : C. Wivel, B. S. Clausen, R. Candia, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.* 87, 497, 1984
- ¹⁴ : J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 197, 1, 2001
- ¹⁵ : M. Breyse, G. Berhault, S. Kasztelan, M. Lacroix, F. Maugé, G. Pérot, *Catal. Today* 66, 15, 2001
- ¹⁶ : G. Berhault, M. Lacroix, M. Breyse, F. Maugé, J. -C. Lavalley, H. Nie, L. Qu, *J. Catal.* 178, 555, 1998
- ¹⁷ : S. Cristol, Thèse de l'Université de Provence, 2000
- ¹⁸ : H. Toulhoat, P. Raybaud, S. Kasztelan, G. Kresse, J. Hafner, *Catal. Today* 50, 629, 1999
- ¹⁹ : R. R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, *Appl. Catal. A*, 227, 83, 2002

Chapitre IV : Adsorption du DBT et du DMDBT sur MoS₂ promu et non promu

<i>Introduction</i>	82
<i>4.1 Les modes d'adsorption</i>	83
<i>4.2 Adsorption du DBT et du DMDBT sur MoS₂ non promu</i>	83
4.2.1 Les sites d'adsorption	83
4.2.2 Adsorption du DBT sur la surface [8-3]	84
4.2.3 Adsorption du DBT sur les surfaces [8-2] et [8-1]	85
4.2.4 Adsorption du DBT : conclusion	94
4.2.5 Adsorption du DMDBT	94
4.2.6 Conclusion	98
<i>4.3 Adsorption du DBT et du DMDBT sur CoMo totalement et partiellement promu</i>	99
4.3.1 Description des sites actifs	99
4.3.1.1 Bord métallique promu à 100% par du Co	99
4.3.1.2 Bord métallique contenant 25% de Co	100
4.3.2 Adsorption du DBT et du DMDBT sur CoMo promu à 100%	101
4.3.2.1 Adsorption du DBT	101
4.3.2.2 Adsorption du DMDBT	105
4.3.3 Adsorption du DBT et du DMDBT sur CoMo promu à 25%	106
4.3.3.1 Adsorption du DBT	106
4.3.3.2 Adsorption du DMDBT	109
4.3.4 Conclusion	110
<i>4.4 Adsorption du DBT et du DMDBT sur NiMo totalement et partiellement promu</i>	111
4.4.1 Description des sites actifs	111
4.4.1.1 Bord métallique entièrement promu	111
4.4.1.2 Bord métallique contenant 25% de Ni	111
4.4.2 Adsorption du DBT du DMDBT sur NiMo promu à 100%	112
4.4.2.1 Adsorption du DBT	112
4.4.2.2 Adsorption du DMDBT	114
4.4.3 Adsorption du DBT du DMDBT sur NiMo promu à 25%	114
4.4.3.1 Adsorption du DBT	114
4.4.3.2 Adsorption du DMDBT	116
4.4.3.3 Adsorption sur NiMo : conclusion	117
<i>4.5 Conclusion</i>	117

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire l'adsorption du DBT et du DMDBT sur le bord métallique promu, puisque seul ce bord présente naturellement des sites potentiellement actifs pour l'adsorption. Le nombre de sites actifs sur ce type de bord est donc a priori nettement plus important que le nombre de sites sur l'autre bord. Dans une première partie nous étudierons l'adsorption des molécules de DBT et de DMDBT sur MoS₂ non promu pour être en mesure de déterminer l'effet de l'insertion d'atomes promoteurs sur les modes et les énergies d'adsorption. L'étude de l'adsorption du DBT et du DMDBT sur les surfaces promues a été limitée aux taux de promotion de 100% et 25% afin de limiter le temps de calcul. Comme nous le verrons au cours de ce chapitre, les résultats peuvent être étendus aux autres taux de promotion sans trop de difficultés.

4.1 Les modes d'adsorption

Dans le cas du DBT et du DMDBT, trois modes d'adsorption sont envisageables. On peut tout d'abord proposer une adsorption à plat de la molécule ; l'interaction se fait alors par les électrons π du cycle benzénique (mode d'adsorption η_6) ou bien par ceux du cycle thiophénique (mode d'adsorption η_5). Pour le troisième mode d'adsorption, la molécule est perpendiculaire à la surface, l'interaction se faisant par l'atome de soufre du cycle thiophénique.

4.2 Adsorption du DBT et du DMDBT sur MoS₂ non promu

4.2.1 Les sites d'adsorption

Les sites actifs en hydrotraitement sont des atomes métalliques coordinativement insaturés (CUS) situés sur les bords des plaquettes de MoS₂.^{1,2} La taille de ces sites actifs doit être suffisamment importante pour que des molécules polyaromatiques comme le DBT et le DMDBT puissent s'adsorber. D'autre part, le nombre de site d'un type donné doit être assez important pour que ce site puisse contribuer de façon notable à l'adsorption des molécules et jouer un rôle significatif dans la réactivité du catalyseur vis-à-vis de ces molécules. Il est donc essentiel que l'énergie de création des lacunes (CUS) soit la plus basse possible. Sachant que les deux bords de MoS₂ ne présentent pas de lacunes dans les conditions de désulfuration classiques (i. e. T=350°C, p_{H₂S}/p_{H₂}=0,01), il faut inclure explicitement cette étape de création de lacune dans le cycle catalytique.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, le calcul des énergies de surface nous montre qu'il existe deux sites potentiellement actifs sur le bord métallique de MoS₂. Le premier site est composé d'une lacune (exposant deux Mo (V), ce qui correspond à

la surface [8-3]) et le second site est constitué d'une lacune double (exposant deux Mo (V) et un Mo (IV) : surface [8-2]). Les énergies de création de ces deux lacunes à partir de la surface stable [8-4] sont respectivement de 0,83 eV et 1,67 eV. Les quatre motifs MoS₂ dans la direction x nous donnent la possibilité de considérer également la surface [8-1] pour étudier l'adsorption (la lacune est alors constituée de deux Mo (V) et deux Mo (IV)). Notons que l'énergie de création de cette lacune triple est relativement forte, i.e. 4,71 eV par rapport à la surface de référence [8-4]. Cela signifie que la population de ce site à la surface sera vraisemblablement très faible et que sa contribution à l'adsorption sera très négligeable. La surface [8-0], où le bord métallique est complètement insaturé en soufre, a été prise en compte dans une étude récente en utilisant un agrégat pour modéliser la surface et l'adsorption du DBT et de ses dérivés.³ Les résultats montrent que, sur cette surface, les énergies d'adsorption sont élevées : 3,2 eV pour le DBT et le 4,6-DMDBT. Les molécules interagissent dans ce cas avec la surface par l'ensemble des cycles aromatiques. Nous ne pouvons pas prendre en compte ce mode d'adsorption avec les sites que nous avons définis. Il faut cependant noter que les auteurs de cette dernière étude ne prennent pas en compte la stabilité relative des différentes surfaces. La probabilité d'existence de ce type de surface ([8-0]) sur MoS₂ non promu est extrêmement faible, même dans des conditions très réductrices.

Les parties qui suivent vont donc décrire l'adsorption du DBT et du DMDBT sur le bord métallique des surfaces [8-2] et [8-1]. En ce qui concerne la surface exposant une seule lacune (surface [8-3]), nous présentons ci-après le résultat de l'adsorption du DBT.

4.2.2 Adsorption du DBT sur la surface [8-3]

La surface [8-3] présente une lacune constituée de deux Mo (V), comme c'est le cas pour la surface [6-2] dans le cas de la cellule constituée de seulement trois unités MoS₂ dans

la direction x. Le résultat obtenu pour l'adsorption en mode $\eta 1$ du DBT (la seule possible sur ce type de défaut) nous donne une énergie d'adsorption de 0,80 eV. Ce résultat d'adsorption est équivalent à celui obtenu par S. Cristol⁴ qui a calculé une énergie d'adsorption sur la surface [6-2] de 0,70 eV pour le DBT. La similitude des énergies d'adsorption du DBT pour les deux surfaces montre qu'il n'y a pas ou peu d'interactions à grandes distances entre les molécules adsorbées.

4.2.3 Adsorption du DBT sur les surfaces [8-2] et [8-1]

L'adsorption du DBT sur ces deux surfaces est possible selon les trois modes d'adsorption décrits précédemment. Nous allons donc comparer les énergies et géométries d'adsorption du DBT sur celles-ci. Les optimisations de géométries effectuées pour une adsorption à plat (cycle benzénique ou cycle thiophénique) montrent que les répulsions entre la molécule de DBT et les atomes de soufre pontants en surface sont importantes. Plusieurs changements de la géométrie de ces atomes de soufre permettent de diminuer fortement ces répulsions au prix d'une déstabilisation importante de la surface. Deux types de reconstruction se sont révélées particulièrement efficaces : le basculement simultané de deux atomes de soufre de la position pontante vers une position apicale et le déplacement d'un soufre pour former une paire S-S entre deux atomes de molybdène (figure 1).

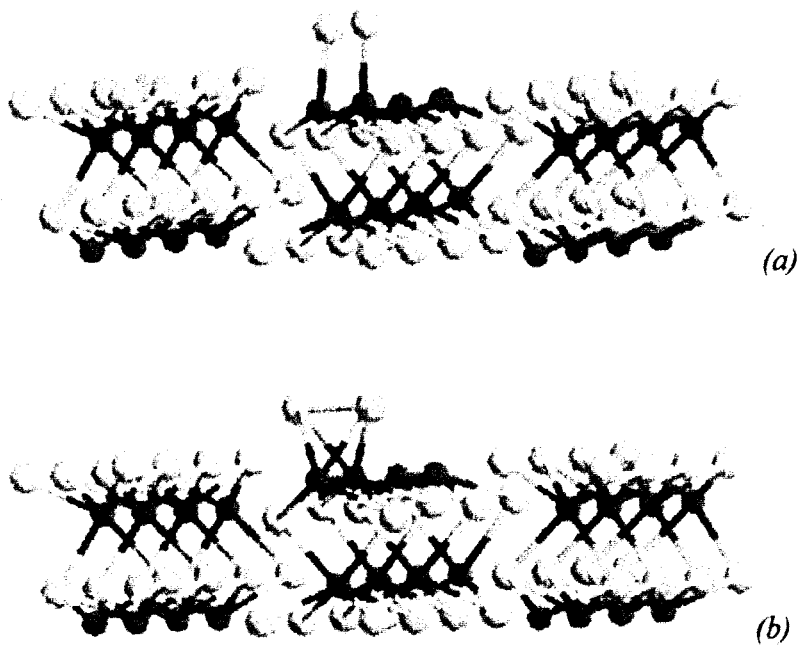
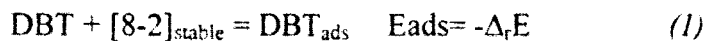


Figure 1 : (a) : Surface avec les sulfures en position apicale.

(b) : Surface reconstruite avec formation d'une paire de soufre pontante entre deux atomes de molybdène.

Les surfaces ainsi créées sont moins stables que la surface [8-2] de référence de respectivement 1,40 et 2,30 eV. Les énergies d'adsorption du DBT sur ces deux types de surface reconstruites sont regroupées dans les tableaux suivants 1 et 2. L'énergie d'adsorption définie par la réaction (1) est bien évidemment définie par rapport à la surface [8-2] stable.



où $\Delta_r E$ est l'énergie de la réaction (1)

Mode d'adsorption	$\eta 1$	$\eta 5$	$\eta 6$
Energie (eV)	0,22	0,64	0,94

Tableau 1 : Energies d'adsorption du DBT sur la surface présentant une paire de soufres.

Mode d'adsorption	$\eta 1$	$\eta 5$	$\eta 6$
Energie (eV)	0,86	0,79	0,89

Tableau 2 : Energies d'adsorption du DBT sur la surface [8-2] avec les soufres apicaux (hormis pour le mode $\eta 1$ où les soufres restent pontants).

Si l'on considère dans un premier temps les deux modes d'adsorption à plat (5 et 6), on remarque que l'adsorption par le cycle benzénique est largement favorisée en présence de la paire de soufres. En effet, l'adsorption par ce mode est exothermique ($E_{ads}=0,94$ eV) et l'énergie est supérieure de 0,30 eV à celle de l'adsorption par le cycle thiophénique et de 0,72 eV par rapport à l'énergie d'une adsorption en mode 1. L'adsorption par le cycle thiophénique (figure 2) perturbe plus fortement l'aromaticité de la molécule qu'une interaction via le cycle benzénique, ce qui défavorise ce type d'interaction avec la surface.

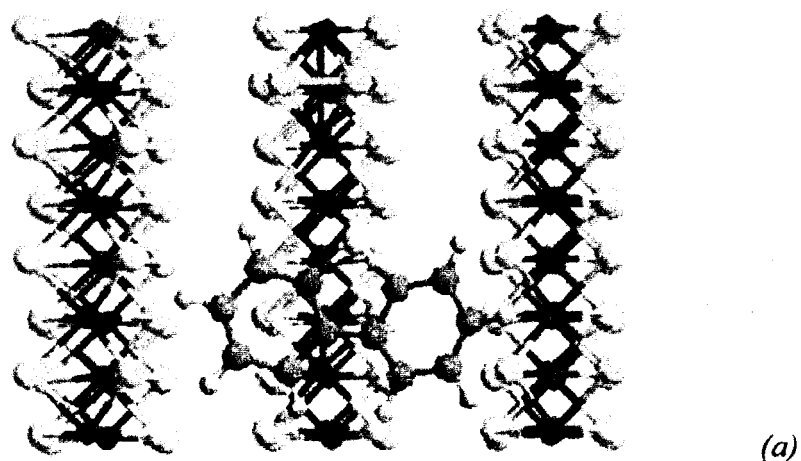


Figure 2 (a) : Adsorption par le cycle thiophénique sur la surface [8-2] présentant une paire de sulfures. Vue du dessus (plan xy).

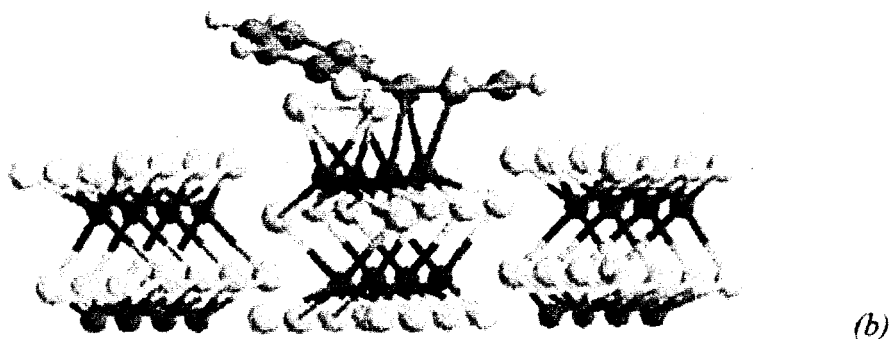


Figure 2 (b): Adsorption par le cycle thiophénique sur la surface [8-2] présentant une paire de sulfure. Plan yz.

Les écarts énergétiques précédents sont valables sur le bord présentant une paire de sulfures car dans cette configuration il n'y a pratiquement aucune interaction stérique entre la surface et la molécule adsorbée. Par contre lorsque les sulfures passent en position apicale, il y a apparition de gênes stériques lorsque l'adsorption se fait par le cycle benzénique. Les différences d'énergie pour les modes d'adsorption η_6 et η_5 entre les deux types de surfaces reconstruites [8-2] sont respectivement de $-0,06$ eV et $0,15$ eV. La configuration d'adsorption

par le cycle benzénique engendre en effet une interaction avec les atomes de soufres un peu plus forte que lors d'une adsorption par le cycle thiophénique. Les géométries optimisées pour l'adsorption η_6 du DBT donnent une distance de 2,91 Å entre l'atome d'hydrogène le plus proche des soufres et ces derniers lorsqu'il y a isomérisation (figure 3) et de 2,37 Å quand les soufres sont en position apicale (figure 4).

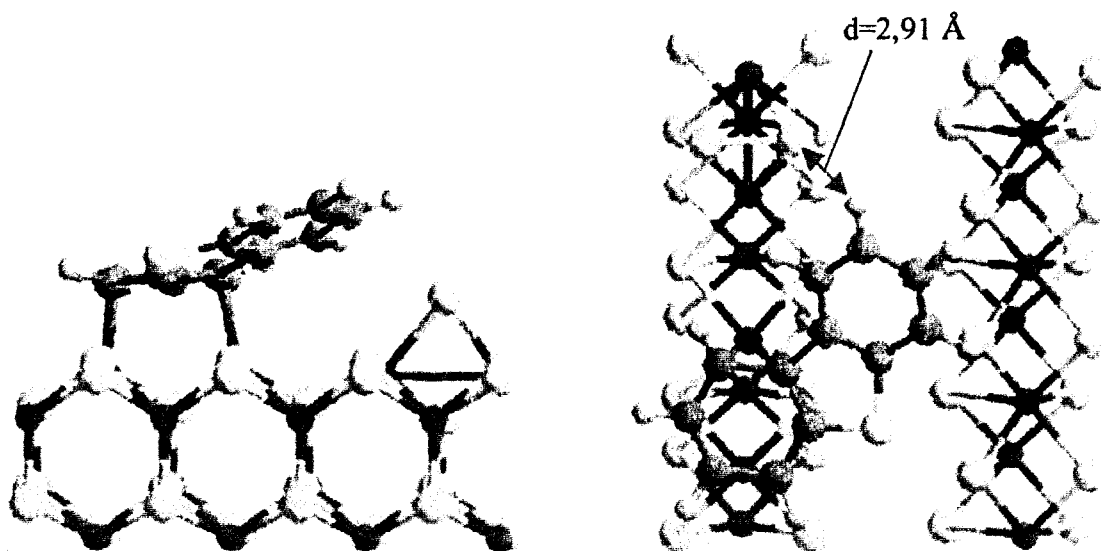


Figure 3 : Adsorption en mode η_6 du DBT sur une surface comprenant un dimère de soufre. $E_{ads}=0,94 \text{ eV}$.

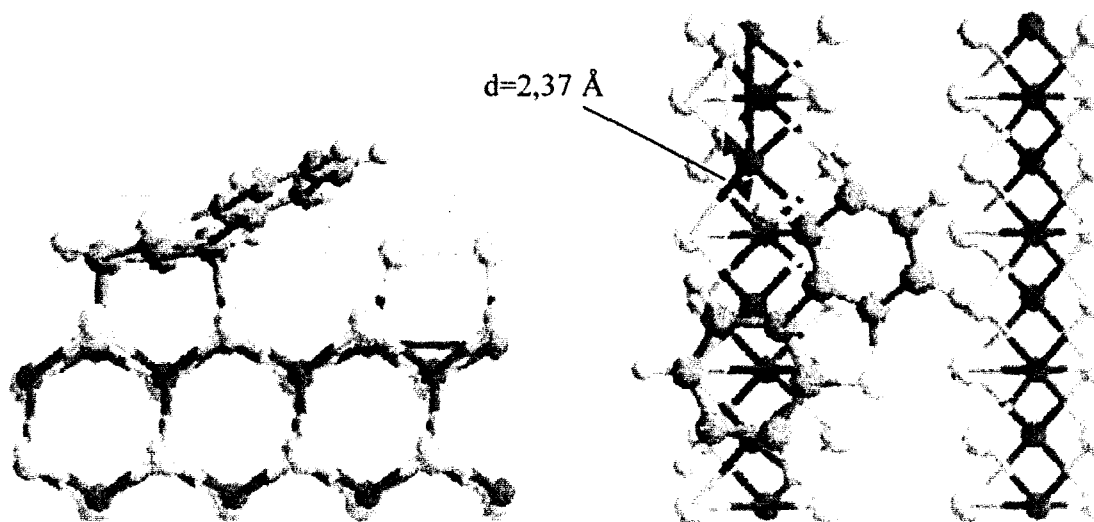


Figure 4 : Adsorption par le cycle benzénique : soufres en position apicale.

$E_{ads}=0,89 \text{ eV}$.

Les énergies d'adsorption pour le mode 1 sur les deux surfaces [8-2] reconstruites sont de 0,22 eV lorsqu'il y a formation d'une paire S-S et 0,86 eV (figure 5) lorsque les soufres sont pontants, c'est-à-dire quand les atomes de soufre restent dans la position de la surface stable. Cette différence d'énergie importante (0,64 eV) est due au coût de création d'une paire de soufre (2,30 eV) ; ainsi même si l'insaturation de la surface présentant une paire de soufres est plus importante, l'augmentation de l'interaction entre le soufre du DBT et la surface ne permet pas de compenser la perte d'énergie due à la reconstruction. L'interaction est effectivement plus forte sur la surface reconstruite car les distances Mo-S_{DBT} sont de 2,45 Å contre 2,60 et 2,46 Å lorsque les soufres de surface sont pontants.

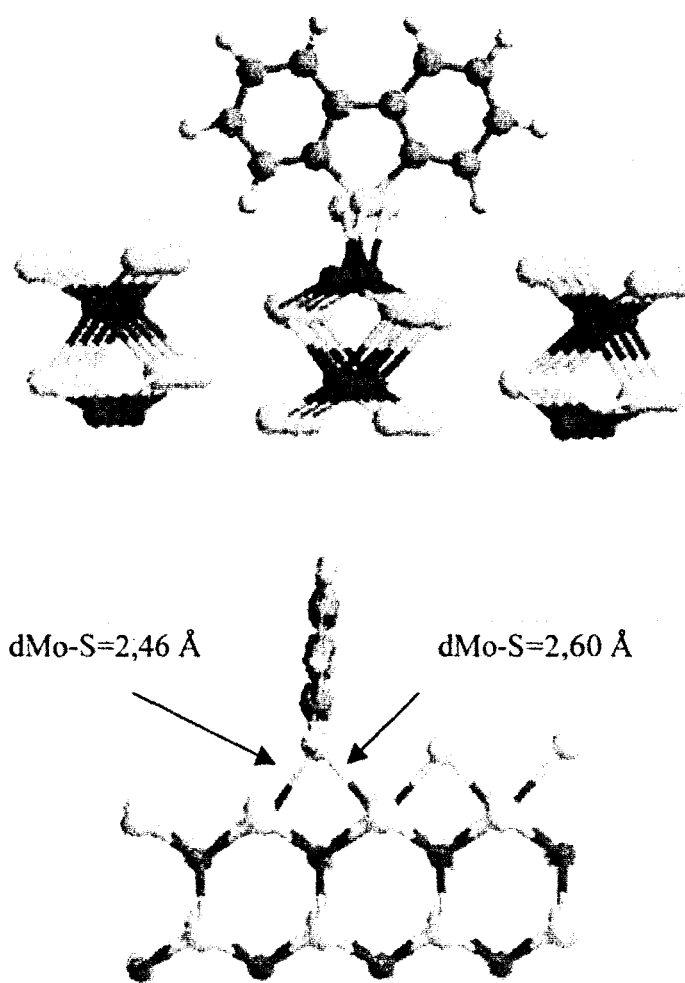


Figure 5 : Adsorption par le soufre du cycle thiophénique sur la surface [8-2];

$$E_{ads} = 0,86 \text{ eV.}$$

Les résultats que nous avons obtenus pour l'adsorption du DBT sur la surface [8-1] sont reportés dans le tableau 3 ci-dessous.

Mode d'adsorption	$\eta 1$	$\eta 5$	$\eta 6$
Energie (eV)	2,10	2,51	2,96

Tableau 3 : Energie d'adsorption sur la surface [8-1] en fonction du mode d'adsorption.

L'importante insaturation de la surface [8-1] est responsable des fortes énergies d'adsorption pour les trois modes étudiés. Le mode d'adsorption le plus stable sur cette surface est toujours le mode d'adsorption par le cycle benzénique. Le gain énergétique réalisé lors de l'adsorption par rapport à la surface [8-2] est loin d'être insignifiant : le départ d'un soufre de la paire S-S pour former la surface [8-1] entraîne un gain de 2,0 eV. Si l'on compare cette énergie d'adsorption importante (2,96 eV) à l'énergie d'adsorption du DBT sur la surface [8-2] déjà reconstruite ($E_{ads}=2,30+0,94=3,24$ eV), on constate par contre que les valeurs sont proches. Ce dernier résultat montre que le passage de S^{2-} à une paire de soufre S_2^{2-} n'a que peu d'influence sur le caractère accepteur de la surface.

L'interaction entre l'orbitale d_{xy} et à un degré moins important l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ des atomes de molybdène de surface avec les orbitales π du cycle benzénique devient alors très marquée quand l'insaturation de surface augmente (l'orbitale d_{xz} est la première orbitale non occupée, située à + 0,53 eV par rapport au niveau de Fermi, dont le rôle accepteur π pour des molécules telles que le thiophène a été montré par le calcul).⁵ D'autre part dans le cas de la surface [8-1], il n'y a pas de reconstruction de surface comme pour la surface [8-2], étant donné que les interactions stériques entre la molécule et l'atome de soufre de surface sont quasiment nulles. Ces deux facteurs expliquent la très forte énergie d'adsorption obtenue sur la surface [8-1]. Les distances entre les hydrogènes du DBT et le soufre pontant sont

supérieures à 2,71 Å. La géométrie d'adsorption en mode η_6 est représentée ci-dessous (figure 6).

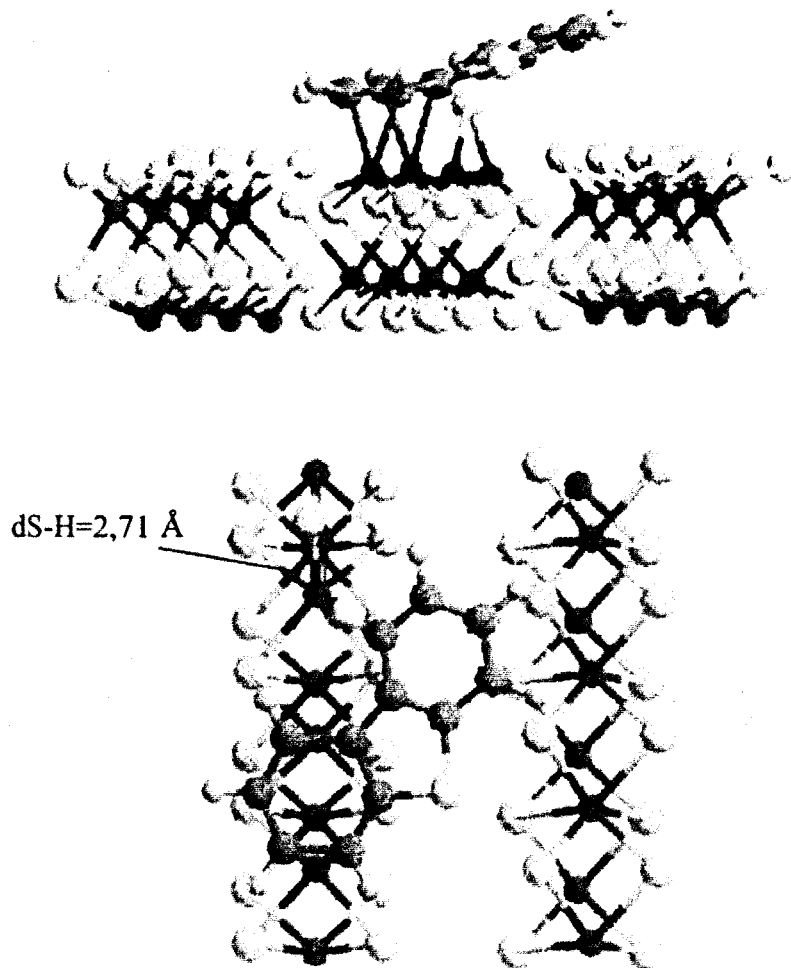


Figure 6 : Adsorption du DBT par le cycle benzénique sur la surface [8-1]. $E_{ads}=2,96$ eV.

Les tableaux 4 et 5 ci-dessous récapitulent les longueurs de liaison soufre-carbone et métal-carbone (métal-soufre pour le mode η_1) pour les modes d'adsorption η_1 , η_5 et η_6 sur les deux surfaces prises en compte.

[8-2] soufres apicaux

[8-2] surface isomérisée

(S₂²⁻ en surface)

Mode d'adsorption	η6	η5	η1	η6	η5	η1
Mo-C(S) (Å)	2,27-2,44	2,37-2,31	2,60	2,25-2,39	2,36-2,34	2,45
Mo-C(S) (Å)	2,22-2,24	2,57-2,34	2,46	2,23-2,26	2,51-2,54	2,45
C-S (Å)	1,72-1,75	1,77-1,78	1,79-1,79	1,72-1,75	1,76-1,78	1,80-1,81

Tableau 4 : Longueurs de liaison en fonction du mode d'adsorption du DBT pour les deux surfaces [8-2].

Mode d'adsorption	η6	η5	η1
Mo-C(S) (Å)	2,38-2,25	2,54-2,34	2,45
Mo-C(S) (Å)	2,24-2,25	2,30-2,35	2,44
C-S (Å)	1,72 ; 1,75	1,77-1,78	1,80-1,81

Tableau 5 : Longueurs de liaison caractéristiques lors de l'adsorption du DBT sur la surface [8-1].

Pour les deux surfaces étudiées, les adsorptions par le soufre du cycle thiophénique (1) et par les électrons π du cycle thiophénique (5) permettent une activation de la liaison C-S dont la longueur est voisine de 1,80 Å pour les molécules adsorbées alors qu'elle est de 1,73 Å pour la molécule en phase gaz. L'adsorption à plat par le cycle benzénique modifie très légèrement les longueurs de liaison C-S, mais par contre active nettement les liaisons carbone-carbone du cycle benzénique (valeurs non représentées ici). Nous pouvons remarquer que les distances surface-molécule ne varient pas de manière significative entre les surfaces [8-2] et [8-1] malgré l'augmentation des énergies d'adsorption. On retrouve ici aussi que les deux types de groupement S₂²⁻ et S²⁻ ont des effets voisins sur la surface. De la même façon, pour les deux surfaces [8-2] reconstruites, nous pouvons remarquer que les longueurs de liaison molécule-surface sont très voisines.

4.2.4 Adsorption du DBT : conclusion

D'une manière générale, l'adsorption à plat en mode η_6 du DBT est exothermique et privilégiée sur le bord métallique de MoS_2 . C'est d'autre part le mode d'adsorption le plus sensible à la présence de soufre lorsque ces derniers sont en position apicale. L'adsorption par le cycle thiophénique est aussi exothermique mais l'adsorption est moins forte (l'énergie diminue d'au moins 0,15 eV) que l'adsorption par le cycle benzénique du fait de la plus grande perte d'aromaticité du DBT. Nous pouvons voir que l'adsorption perpendiculaire (mode η_1) est compétitive uniquement lorsque la reconstruction des sulfures en surface est minimale (sulfures en position pontante).

4.2.5 Adsorption du DMDBT

Comme pour le DBT, nous avons considéré dans un premier temps l'adsorption à plat du DMDBT sur la surface [8-2] isomérisée, qui permet d'obtenir une interaction surface-molécule pratiquement exempte de gêne stérique. Nous soulignons tout de suite que l'adsorption en mode η_1 n'est pas décrite sur ces surfaces. En effet, l'interaction entre les groupements méthyles et les atomes de soufre du plan basal est très importante et impose des distances $\text{Mo-S}_{\text{DMDBT}}$ supérieures à 3,2 Å. Cela a déjà été montré par S. Cristol⁴ et nous ne reviendrons pas sur ce point dans ce chapitre.

Les énergies d'adsorption pour les deux modes d'adsorption à plat sont reportées dans le tableau 6 (formation d'une paire de sulfures) et le tableau 7 (passage des sulfures en position apicale).

Mode d'adsorption	η_5	η_6
Energie (eV)	0,21	0,41

Tableau 6 : Energies d'adsorption du DMDBT sur le bord métallique présentant une paire de sulfures.

L'adsorption sur la surface exposant une paire de sulfures est moins exothermique que pour le DBT (l'écart énergétique est de 0,43 eV pour le mode η_5 et 0,53 eV pour le mode η_6).

Mode d'adsorption	η_5	η_6
Energie (eV)	0,21	0,09

Tableau 7 : Energies d'adsorption du DMDBT lors du basculement des atomes de sulfures en position apicale.

L'écart énergétique entre les deux types de reconstruction pour le mode η_6 est de 0,32 eV. Cet écart est révélateur de l'interaction stérique qui naît du fait de la présence des groupements méthyles. Cet écart était de 0,06 eV pour le DBT pour ce même mode. La distance la plus courte entre la molécule et les atomes de soufre de la surface pour le mode d'adsorption η_6 est de 2,25 Å quand les sulfures sont en position apicale (distance hydrogène (CH₃)-soufre apical) et 2,95 Å quand il y a une paire de sulfures (H(cycle benzénique)-soufre). Pour l'adsorption en mode η_5 , l'écart de 0,15 eV qui existait entre la configuration avec les sulfures apicaux et la configuration avec la paire de sulfures pour le DBT est nul pour le DMDBT ($E_{ads}=0,21$ eV dans les deux cas). On observe en effet des distances entre la molécule (hydrogène du cycle benzénique adsorbé et du groupement méthyle) et les sulfures apicaux plus courtes que lorsque l'on est en présence de la paire S-S. Les distances

hydrogène-soufre de 2,55 et 2,81 Å reportées ci-dessous (figure 7 : soufre en position apicale) sont respectivement de 3,12 et 3,96 Å sur la surface exposant le dimère de soufre.

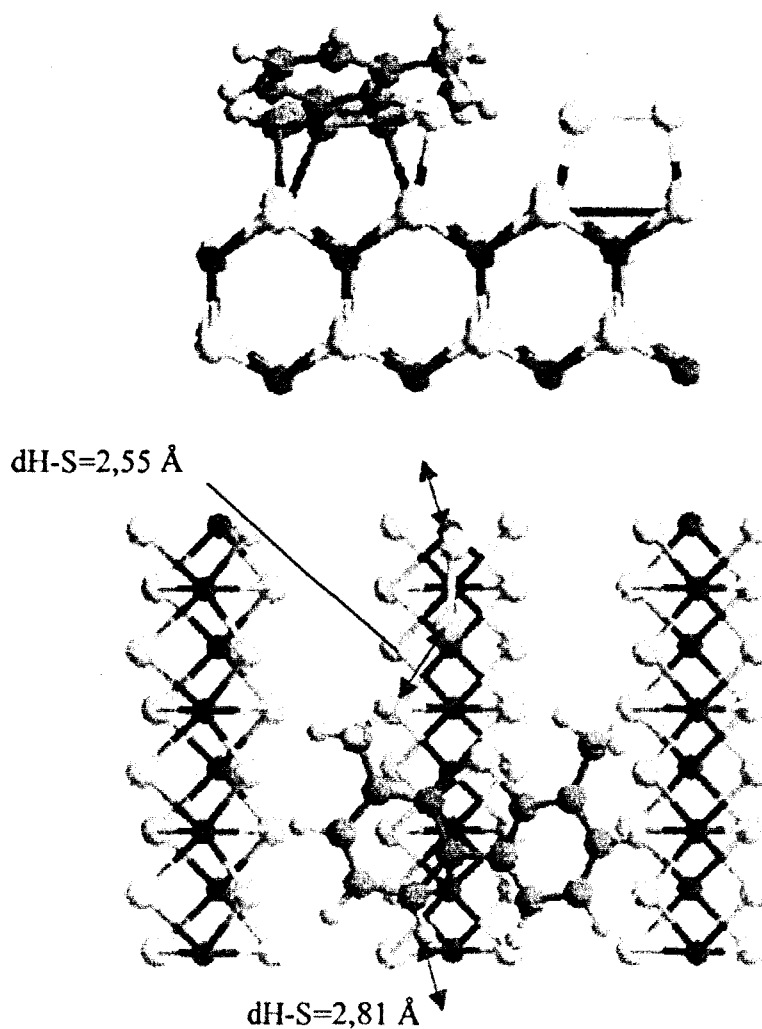


Figure 7 : DMDBT adsorbé par le cycle thiophénique. $E_{ads}=0,21$ eV

L'adsorption du DMDBT a été aussi étudiée sur la surface [8-1]. Les énergies d'adsorption en mode η_6 et η_5 pour ces deux surfaces sont reportées dans le tableau 8 ci-dessous. Comparativement aux résultats obtenus avec le DBT, nous observons une diminution de l'ordre de 0,5 eV des énergies d'adsorption (η_5 et η_6) du DMDBT.

Surface	[8-1]	[8-1]
Mode d'adsorption	$\eta 5$	$\eta 6$
Energie (eV)	2,09	2,49

Tableau 8 : Energies d'adsorption du DMDBT sur la surface [8-1].

Les tableaux 9 et 10 suivant récapitulent, pour toutes les surfaces étudiées, les longueurs des liaisons caractéristiques pour les géométries d'adsorption optimisées des modes $\eta 6$ et $\eta 5$.

Mode d'adsorption	[8-2] soufres apicaux		[8-2] surface isomérisée	
	$\eta 6$	$\eta 5$	$\eta 6$	$\eta 5$
Mo-C (-S) (Å)	2,48-2,31	2,55-2,34	2,37-2,25	2,52-2,32
Mo-C (Å)	2,11-2,04	2,32-2,35	2,25-2,24	2,33-2,30
C-S (Å)	1,75-1,72	1,78-1,78	1,72-1,75	1,78-1,79

Tableau 9 : Distances caractéristiques entre le DMDBT adsorbé et les surfaces [8-2]

reconstruites.

Mode d'adsorption	$\eta 6$	$\eta 5$
Mo-C (Å)	2,35-2,23	2,53-2,33
Mo-C (Å)	2,25-2,28	2,33-2,30
C-S (Å)	1,72-1,76	1,78-1,79

Tableau 10 : Longueurs de liaison caractéristiques lors de l'adsorption sur la surface [8-1].

Pour l'adsorption par le cycle thiophénique, les distances molécule-surface sont très voisines quelle que soit la surface. Par contre pour le mode $\eta 6$, les distances sont plus courtes

sur la surface [8-1] ; la présence d'un seul soufre en surface conduit à une adsorption plus à plat (toutes les distances Mo-C sont très voisines) du cycle benzénique.

Si l'on compare aux résultats du DBT, il n'y a pas de différences flagrantes en ce qui concerne les distances, mis à part pour le mode η_6 où les longueurs de liaison sont un peu plus irrégulières lors de l'adsorption du DMDBT quand les soufres sont apicaux. Cela peut s'expliquer par la présence des groupements méthyles qui entraînent dans ce cas un petit basculement du cycle benzénique adsorbé.

4.2.6 Conclusion

Les principales conclusions qui se dégagent de l'étude de l'adsorption du DBT et du DMDBT sur un catalyseur non promu sont similaires à celles obtenues par S. Cristol. L'adsorption du DMDBT sur les sites de basses énergies qui imposent une adsorption en mode 1 est impossible à cause des interactions stériques entre les groupements méthyles de la molécule et la surface. D'autre part, les géométries d'adsorption du DBT et du DMDBT sont très proches lors de l'adsorption à plat (5 et 6) à condition que les interactions stériques entre la molécule et les atomes de soufre de la surface soient éliminées par une reconstruction de la surface. Il faut cependant ajouter que la diminution des interactions stériques méthyle-soufre de surface n'est pas toujours facile à obtenir comme le montrent les résultats de l'adsorption sur la surface [8-2] avec des soufres apicaux. Dans ce cas, les énergies d'adsorption entre le DBT et le DMDBT sont légèrement différentes. En effet, le mode d'adsorption préférentiel du DBT peut être modifié par la possibilité ou non de reconstruction de la surface. Les barrières d'activation de reconstruction de surface devront donc être prises en compte pour décrire correctement les mécanismes de désulfuration des DBT substitués ou non.

4.3 Adsorption du DBT et du DMDBT sur CoMo totalement et partiellement promu

4.3.1 Description des sites actifs

Les résultats présentés dans le chapitre précédent montrent que l'introduction d'atomes promoteurs a un effet important sur la stœchiométrie en soufre des bords des feuillets de MoS_2 . Cette substitution permet l'obtention de surfaces lacunaires stables pour le bord métallique. Par contre le bord soufré n'expose pas de CUS et ce quel que soit le taux de promotion, hormis lors d'une promotion totale par du Ni dans des conditions de fort excès d'hydrogène. Nous sommes alors éloignés des conditions de désulfuration industrielles. Ces résultats sont relativement logiques puisque dans le cas du catalyseur non promu, la coordination des atomes métalliques du bord soufré est déjà de 4. On peut donc supposer, comme nous l'avons montré au chapitre III, que l'effet promoteur s'explique par une augmentation du nombre de lacunes sur la phase active, due à la diminution de l'énergie de formation des CUS (le Co et le Ni forment une liaison plus faible avec le soufre, réduisant ainsi le caractère accepteur par rapport au Mo).

Nous présentons dans ce chapitre les configurations des surfaces promues lacunaires du bord métallique qui sont stables dans les conditions de la catalyse, pour ensuite étudier l'adsorption du DBT et du DMDBT sur ces lacunes.

4.3.1.1. Bord métallique promu à 100% par du Co

Pour une substitution totale des atomes de molybdène par du Co sur le bord métallique, la surface stable sur un large domaine de pressions ($p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2} < 100$) est totalement insaturée. Les atomes promoteurs sont alors tétracoordinés et ont une géométrie quasiment plan-carré (figure 8).



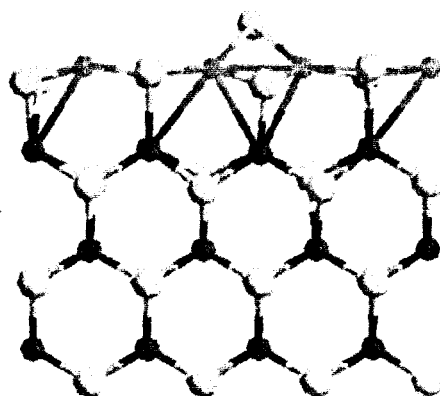


Figure 8 : Surface stable en milieu réducteur et jusqu'à un rapport de pressions $p_{H_2S}/p_{H_2} = 100$.

On observe une alternance entre les atomes promoteurs d'une courte distance (2,53 Å) et d'une distance plus longue (3,42 Å). Cette surface expose donc en réalité deux types de site potentiellement actifs, qui se différencient par la distance interatomique entre les atomes promoteurs. Les longueurs de liaison Co-S du plan basal se trouvent alors elles aussi modifiées en conséquence (2,21 et 2,12 Å).

4.3.1.2 Bord métallique contenant 25% de Co

Les calculs de stabilité de surface montrent qu'il existe, en fonction du rapport des pressions partielles, deux surfaces lacunaires stables pour un taux de promotion par le cobalt de 25%. La surface stable, sur un domaine de rapport de pressions qui correspond aux conditions de la catalyse, expose un soufre pontant situé entre deux molybdènes. La surface est donc constituée d'un Co (IV), de deux Mo (V) et d'un Mo (IV) comme le montre la figure 9.

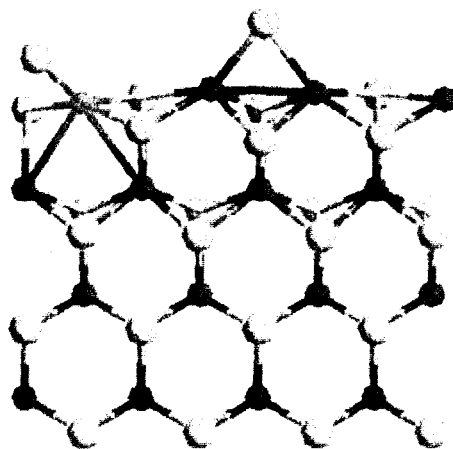


Figure 9: Surface stable en milieu réducteur.

4.3.2. Adsorption du DBT et du DMDBT sur CoMo promu à 100%

4.3.2.1 Adsorption du DBT

Nous avons pu obtenir, contrairement au cas du bord métallique non promu, une adsorption apicale de la molécule de DBT sur cette surface. L'énergie d'adsorption est de 0,84 eV et la distance Co-S_{DBT} est de 2,25 Å. Une fois la molécule adsorbée, l'alternance des distances Co-Co longues et courtes disparaît : il reste une distance plus courte que les autres (2,73 Å et 3,24-3,37-3,31 Å). Les liaisons C-S sont activées ; leurs longueurs sont de 1,78 et 1,77 Å comme c'était déjà le cas pour l'adsorption en mode $\eta 1$ sur les bords métalliques des surfaces [8-2] et [8-1] du catalyseur non promu.

D'autre part, l'existence de deux sites qui se différencient par la distance interatomique Co-Co donne deux possibilités d'adsorption du DBT : l'atome de soufre du DBT peut être effectivement pontant entre deux atomes métalliques, comme sur MoS₂. L'énergie d'adsorption (tableau 11) du DBT est légèrement plus basse sur le site où la distance Co-Co est plus faible. Cela peut s'expliquer par la densité électronique plus élevée sur ce site,

conséquence de la formation d'une liaison métallique Co-Co. L'évolution des distances Co-S_{DBT} entre les deux types de site reflète l'évolution des énergies d'adsorption.

dCo-Co (Å)	dCo-Co (Å)*	E _{ads} (eV)	Distances Co-S _{DBT} (Å)
3,42	3,14	0,54	2,39-2,57
2,53	2,65	0,46	2,53-2,57

Tableau 11 : Energie d'adsorption et distances Co-S_{DBT}, Co-Co en mode η1 en position pontante.

* : Distances Co-Co après adsorption du DBT.

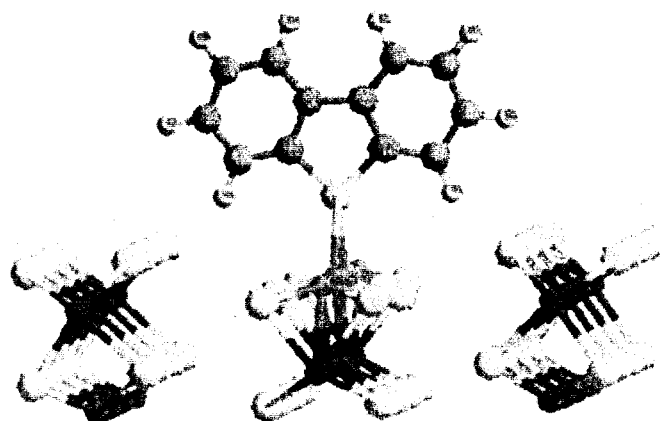


Figure 10: Adsorption perpendiculaire du DBT pontant entre deux Co.

Les liaisons C-S sont activées quelque soit le site d'adsorption ; elles ont une longueur de 1,78 Å. Les distances Co-S_{DBT} sont plus grandes que celles qui avaient été obtenues lors de l'adsorption en mode η1 sur la surface [8-1] non promue (2,46 Å), qui a un taux de recouvrement en soufre proche de celui de la surface promue. On retrouve bien le fait que l'énergie de la liaison Co-S est plus faible que celle de la liaison Mo-S : la longueur Co-S dans Co₉S₈ est de 2,21 Å à comparer ici à 2,39 Å en mode η1 et la longueur Mo-S dans MoS₂

est de 2,41 Å à comparer à 2,46 Å en mode η_1 . Cette diminution de la force de la liaison favorise ainsi la formation de lacune en diminuant l'énergie d'adsorption en mode η_1 .

L'adsorption par le cycle benzénique (qui sera toujours noté η_6 même si seulement 2 ou 3 atomes du cycle sont vraiment en interaction avec la surface) du DBT a été étudiée pour deux géométries : l'adsorption par les carbones 1 et 3 (voir la figure 12) et l'adsorption par les carbones 1 et 4 (numérotation des carbones : figure 11). Le passage d'un type d'interaction au suivant correspond à une rotation de la molécule sur la surface. Les énergies d'adsorption sont respectivement 0,20 eV et 0,35 eV.

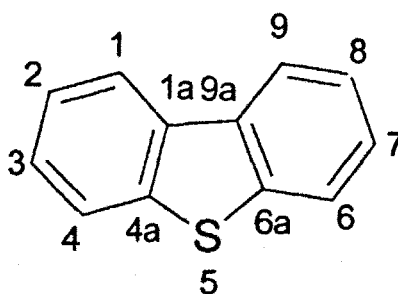


Figure 11 : Numérotation des atomes de carbone du DBT. Nomenclature IUPAC.

Le tableau 12 regroupe les énergies d'adsorption et les distances sur CoMo pour un taux de promotion de 100%.

Liaison	C1-C4	C1-C3
Eads (eV)	0,35	0,20
Co-C (Å)	2,35	2,42
Co-C (Å)	3,45	3,16
C-S (Å)	1,73	1,75

Tableau 12 : Energies d'adsorption à plat et distances correspondantes pour le DBT sur CoMo 100%.

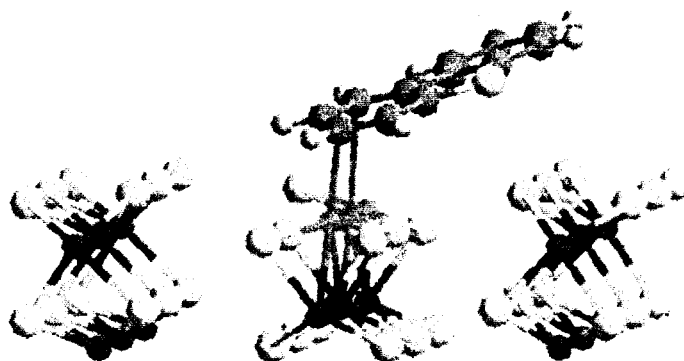


Figure 12 : Adsorption du DBT par les carbones 1 et 3 du cycle benzénique.

Comme pour l'adsorption en mode η_1 , le cobalt en surface du bord métallique permet une adsorption exothermique du DBT sur la surface stable. Les distances Co-C montrent que cette adsorption entraîne la formation d'une liaison Co-C forte et d'une liaison Co-C plus faible. La molécule de DBT est alors fortement inclinée sur la surface, ce qui n'était pas le cas sur MoS₂ pur. L'adsorption décrite ici correspond à l'adsorption sur le site où la distance Co-Co est la plus grande ; l'adsorption sur l'autre site conduit à une énergie d'adsorption équivalente : 0,40 eV par les carbones 1 et 4. L'inclinaison de la molécule est légèrement moins prononcée par rapport à l'adsorption sur le site où $d_{\text{Co-Co}}=3,42 \text{ \AA}$: ici les distances Co-C sont de 3,00 et 2,40 \AA . On retrouve également la reconstruction de surface lors de l'adsorption et on observe une alternance de longueurs de liaison Co-Co de 3,37 et 2,74 \AA .

Nous avons aussi modélisé l'adsorption par le cycle thiophénique, deuxième mode d'adsorption à plat envisageable. L'énergie obtenue est de 0,05 eV. On retrouve le fait que ce mode d'adsorption diminue fortement l'aromaticité de la molécule et n'est toujours pas favorisé. L'écart énergétique entre les deux modes d'adsorption à plat est très voisin de celui obtenu sur la surface [8-1] (où il n'y a également pas d'interaction surface-molécule) de MoS₂ (~0,5 eV).

Pour conclure nous pouvons dire que lors de l'étude de l'adsorption sur le bord métallique de MoS₂ non promu, nous avons calculé que le mode le plus stable était le mode η_6 , dès que la taille de la lacune était assez grande. Ce n'est plus le cas sur le catalyseur totalement promu. Ce changement de mode d'adsorption favorise un mode qui active la liaison C-S et peut donc avoir aussi un rôle important pour expliquer l'effet promoteur du cobalt.

4.3.2.2 Adsorption du DMDBT

De même que sur le catalyseur non promu, l'adsorption du DMDBT en position η_1 n'est pas possible sur le bord métallique de la surface promue. La répulsion stérique entre les groupements méthyles et les soufres des plans de base est toujours trop importante. Nous ne donnerons donc dans cette partie que les résultats obtenus pour les adsorptions à plat (η_5 et η_6). Pour une adsorption par les carbones 1 et 3, l'énergie d'adsorption du DMDBT est calculée à 0,21 eV, donc égale à l'énergie d'adsorption du DBT. Les distances C-Co sont sensiblement égales à celles obtenues pour le DBT et la longueur de la liaison C-S reste égale à 1,75 Å. L'adsorption par les carbones 1 et 4 est aussi exothermique ; l'énergie d'adsorption de 0,16 eV est très voisine de celle obtenu pour l'adsorption par les carbones 1 et 3 du DBT. Les distances Co-C sont de 2,54 Å et 3,24 Å. Le DMDBT est légèrement moins incliné sur la surface que le DBT pour ce mode d'adsorption.

Nous avons également modélisé l'adsorption par le cycle thiophénique du DMDBT ; l'énergie d'adsorption calculée est égale à 0,00 eV, comme pour le DBT. Ce mode n'est donc pas favorisé sur CoMo et ne sera plus étudié par la suite.

Pour conclure sur l'adsorption du DMDBT sur CoMo entièrement promu, nous voyons que comme dans le cas des catalyseurs non promus, les énergies et les géométries

d'adsorption sont équivalentes à celle du DBT dès qu'il n'y a plus de répulsion stériques entre les groupements méthyles et la surface.

4.3.3. Adsorption du DBT et du DMDBT sur CoMo promu à 25%

Nous allons dans un second temps étudier l'adsorption du DBT et du DMDBT sur les deux surfaces partiellement promues. L'adsorption par le cycle thiophénique (mode $\eta 5$) n'est favorisée ni sur MoS₂ ni sur le bord métallique totalement promu. La raison de cette faible stabilité étant la même pour les deux surfaces, ce résultat se retrouvera sur la surface partiellement promu. Ce mode d'adsorption ne sera donc pas envisagé dans cette partie.

4.3.3.1 Adsorption du DBT

La présence d'un seul soufre sur la surface stable donne lieu à trois configurations d'adsorption possibles par le cycle benzénique : deux adsorptions sur une paire d'atomes Co-Mo et une adsorption entre deux molybdènes. Dans ce dernier cas, la contrainte stérique imposée par le soufre pontant est levée par basculement de ce dernier en position apicale (gain d'énergie d'adsorption de 0,67 eV). Ce résultat confirme bien l'importance des reconstructions de surface sur les énergies et les géométries d'adsorption du DBT sur le bord métallique. Le tableau suivant récapitule les énergies d'adsorption à plat et les figures 13 et 14 montrent les configurations d'adsorption sur le site Co-Mo et le site Mo-Mo.

Site d'adsorption	Mo-Co*	Mo-Co	Mo-Mo
Eads (eV)	-0,13	0,72	1,29

Tableau 13 : Energies d'adsorption du DBT en mode $\eta 6$ sur le bord métallique partiellement promu.

* : carbone n°1 au-dessus du Co.

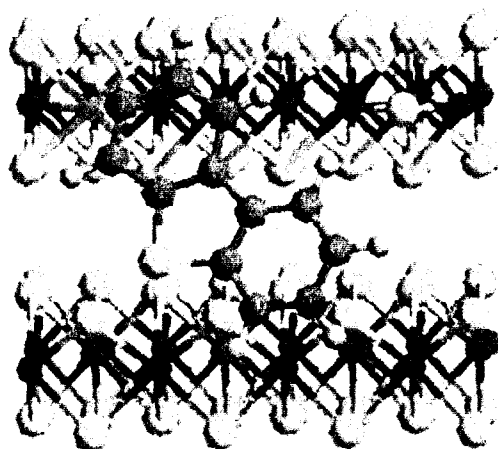


Figure 13 : Adsorption du DBT sur un Co et un Mo ; $E_{ads} = 0,72$ eV.

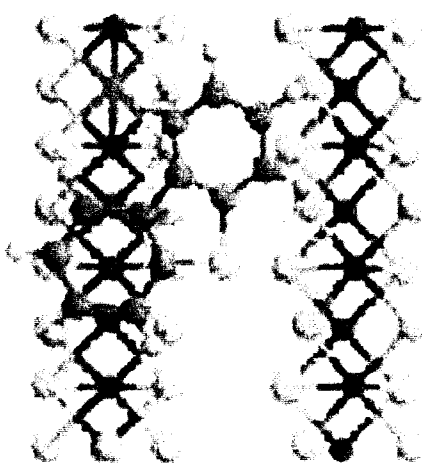


Figure 14: Adsorption sur le site Mo-Mo : déplacement du soufre pontant en position apicale.

La diminution de l'énergie d'adsorption liée à la présence de Co se retrouve au niveau des distances métal-carbone. Lors de l'adsorption entre deux molybdènes sur MoS_2 non promu (surfaces [8-1]) les longueurs de ces liaisons sont très proches (2,38-2,24 vs. 2,25-2,25 Å). Par contre sur CoMo à 25%, les distances Mo-C et Co-C sont respectivement de 2,43 et 2,73 Å. La présence de Co modifie aussi la force de la liaison Mo-C avec l'atome de molybdène voisin du Co. Cela induit une légère réorientation : le cycle benzénique ne se retrouve plus parallèle à la surface mais légèrement incliné.

L'adsorption perpendiculaire (mode η_1) du DBT sur cette même surface est réalisable sur trois sites distincts : un site Mo-Mo (figure 15) et deux sites Co-Mo. Les énergies d'adsorption et distances caractéristiques sont reportées dans le tableau 14.

Site d'adsorption	Mo (V)-Co (IV)	Mo (IV)-Co (IV)	Mo-Mo
Eads (eV)	0,70	0,55	0,75
dC-S (Å)	1,77-1,76	1,78-1,76	1,77-1,76
dMo(Co)-S (Å)	3,19	2,96	2,92
dMo-S (Å)	2,68	2,58	2,68

Tableau 14 : Caractéristiques de l'adsorption du DBT en mode η_1 .

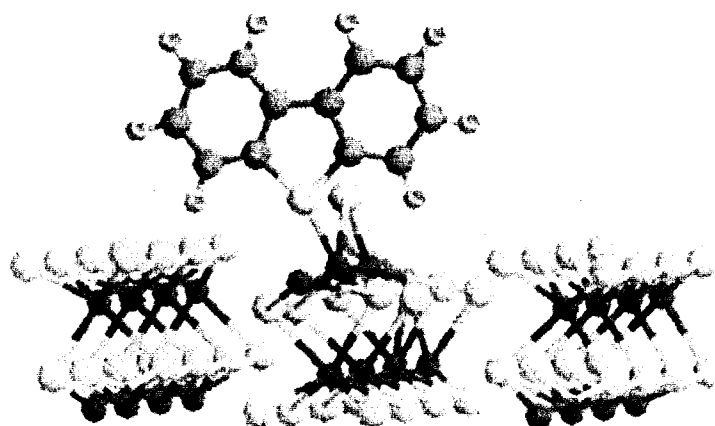


Figure 15 : Adsorption en mode η_1 du DBT sur le site Mo-Mo.

Par comparaison à la surface [8-1] du catalyseur non promu, où le bord métallique possède la même stœchiométrie en soufre (un soufre pontant), on observe que l'énergie d'adsorption a fortement diminué (passage de 2,10 eV à 0,70 eV). L'évolution des énergies d'adsorption entre les trois surfaces (non promue, partiellement promue et totalement promue) reflète bien l'évolution de la force de la liaison métal-soufre. On retrouve aussi, comme pour l'adsorption à plat sur un site Co-Mo, le fait que les deux liaisons métal-soufre_{DBT} ont des

longueurs différentes. Les longueurs de liaison sont par exemple, pour l'adsorption près du soufre pontant, de 2,68 (dMo-S) et 3,19 Å (dCo-S). Elles sont à comparer avec les valeurs de 2,44 et 2,45 Å, correspondant aux deux longueurs de liaison Mo-S_{DBT} sur la surface [8-1].

4.3.3.2 Adsorption à plat du DMDBT

On retrouve pour le DMDBT les mêmes possibilités d'adsorption par le cycle benzénique que pour le DBT sur la surface stable en milieu hydrogéné. Cependant la dissymétrie de la surface et celle de la molécule augmentent le nombre de géométries d'adsorption possible. Nous avons optimisé cette géométrie d'adsorption en effectuant un calcul de dynamique moléculaire suivant la méthode du 'recuit simulé'.⁶⁻⁸ De cette façon il est possible de faire évoluer le système d'un minimum local à un autre. Nous avons pu obtenir une augmentation de l'énergie d'adsorption grâce à une réduction des interactions soufre en position apicale-groupement méthyle.

Les énergies d'adsorption sont reportées dans le tableau 15 :

Site d'adsorption	Mo-Co	Mo-Co*	Mo-Mo
Eads (eV)	-0,21	0,63	1,15

Tableau 15 : Energies d'adsorption du DMDBT à plat sur le bord métallique CoMo à 25%.

*Carbone n°1 lié au Co.

On constate, encore une fois, qu'il n'y a pas de différences significatives entre les énergies d'adsorption à plat du DBT et du DMDBT (l'écart énergétique est de l'ordre de 0,1 eV dans tous les cas).

4.3.4 Conclusion

La comparaison des énergies d'adsorption du DBT sur la surface [8-1] du catalyseur non promu MoS₂ (un atome de soufre sur le bord métallique) et sur le bord métallique promu à 100% par du Co fait ressortir deux points principaux. On observe premièrement une forte diminution des énergies d'adsorption en présence de Co ; le promoteur induit également un changement au niveau du mode d'adsorption préférentiel (tableau 16).

Mode d'adsorption	Surface [8-1]		Surface 100% Co	
	η_6	η_1	η_6	η_1
Eads (eV)	2,96	2,10	0,35	0,54

Tableau 16 : Comparaison des énergies d'adsorption du DBT sur MoS₂ et CoMo.

La diminution des énergies d'adsorption est due à la diminution du caractère accepteur de type Lewis de la surface lors de la présence de Co. Cela se retrouve aussi au niveau des liaisons métal-soufre/carbone pour les différents modes d'adsorption. Le caractère accepteur π est fortement diminué par rapport à une surface composée uniquement de Mo, alors que le caractère accepteur σ est un peu moins influencé par la présence de Co. De ce fait l'adsorption perpendiculaire devient prédominante par rapport à l'adsorption par le cycle benzénique, résultat contraire à celui noté sur MoS₂ non promu. Comme l'adsorption en mode η_1 active la liaison C-S, on peut s'attendre à un mécanisme de désulfuration principal différent de ce que l'on a sur MoS₂ non promu. En effet dans ce cas l'adsorption à plat, qui est favorisée, active uniquement les liaisons carbone-carbone du cycle benzénique.

4.4 Adsorption du DBT et du DMDBT sur NiMo totalement et partiellement promu

4.4.1 Description des sites actifs.

4.4.1.1 Bord métallique entièrement promu

On retrouve ici (figure 16) une géométrie identique à celle obtenue lorsque le bord est totalement promu par du Co. Cette surface où tous les atomes de Ni sont tétravalents est stable à partir d'un rapport $p_{H_2S}/p_{H_2}=1$.

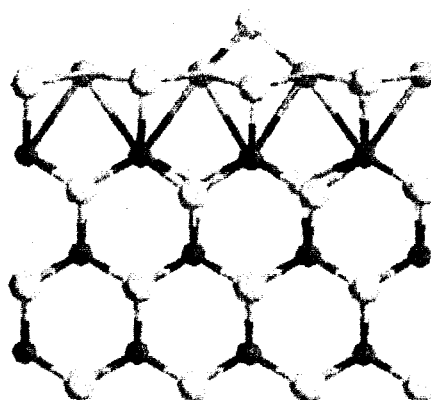


Figure 16 : Configuration stable de la surface totalement promue dans les conditions d'HDS.

4.4.1.2 Bord métallique contenant 25% de Ni

Le bord stable existant dans les conditions industrielles de la catalyse possède deux atomes de soufre pontants adjacents à sa surface comme le montre la figure 17. La coordination des atomes de Mo est de (VI) et (V) tandis que le Ni reste tétravalent. Le domaine d'existence de cette surface est assez large ($p_{H_2S}/p_{H_2}<10$).

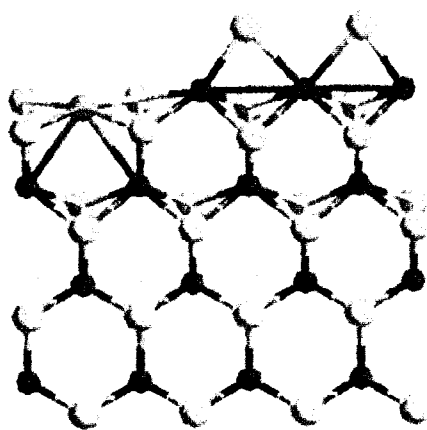


Figure 17 : Bord métallique promu à 25% : surface stable pour $p_{H_2S}/p_{H_2} < 10$.

4.4.2 Adsorption du DBT et du DMDBT sur le bord métallique entièrement promu

Comme expliqué précédemment, les géométries des surfaces stables lors de la promotion totale par du nickel est proche de celle obtenue lors de la promotion par du cobalt. Dans ce cas, l'adsorption 1 du DMDBT ne sera toujours pas possible et les énergies d'adsorption en mode 5 pour les deux molécules seront très faibles. Elles ne seront donc pas envisagées ici.

4.4.2.1 Adsorption du DBT

Les distances Ni-Ni étant toutes égales à 3,16 Å, il n'existe donc qu'une seule possibilité d'adsorption en mode $\eta 1$ du DBT, contrairement à ce qu'il advenait lors de la promotion totale par du Co. L'énergie d'adsorption est de 0,79 eV lorsque le DBT est pontant et de 0,90 eV lorsqu'il est en position apicale. On remarque que dans ce dernier cas, l'énergie d'adsorption est similaire à ce que l'on obtenait sur CoMo ($E_{ads}=0,84$ eV). Par contre l'élongation des liaisons C-S est moins accentuée (1,76 Å) car les longueurs des deux liaisons Ni-S_{DBT} sont supérieures aux longueurs Co-S_{DBT} (augmentation de +0,3 Å). La géométrie

optimisée de l'adsorption par l'atome de soufre pontant entre deux Ni est représentée ci-dessous.

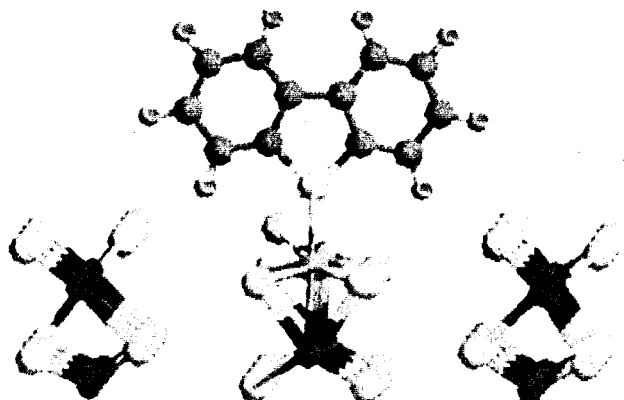


Figure 18 : Adsorption du DBT par l'atome de soufre sur le bord métallique promu à 100% par du Ni.

En ce qui concerne l'adsorption à plat, l'énergie d'adsorption est pratiquement deux fois supérieure ($E_{ads}=0,67$ eV) à la même énergie calculée sur CoMo entièrement promu. Comme dans le cas d'une promotion par le Co, les distances Ni-C sont toutes les deux différentes et calculées à 2,80 et 3,19 Å. Par contre l'inclinaison du DBT sur la surface est moins importante que sur CoMo car dans ce cas nous avons $d_{Co-C}=2,42-3,16$ Å.

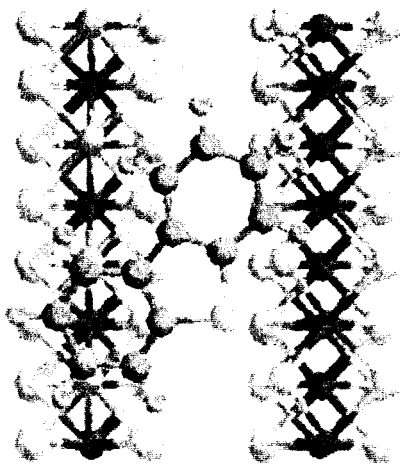


Figure 19 : Adsorption du DBT par le cycle benzénique. $E_{ads} = 0,67$ eV.

4.4.2.2 Adsorption du DMDBT

L'énergie d'adsorption du DMDBT est une fois de plus très voisine de celle obtenue pour le DBT (tableau 17).

	Eads (eV)	dNi-C (Å)	dC-S (Å)
DBT	0,67	2,80-3,19	1,74
DMDBT	0,76	2,81-3,11	1,74

Tableau 17: Adsorption du DBT et du DMDBT par le cycle benzénique : énergies d'adsorption et distances caractéristiques.

Les remarques principales que l'on peut faire pour ce mode d'adsorption par le cycle benzénique sur NiMo sont similaires à celles faites pour ce type d'adsorption sur le CoMo : l'énergie d'adsorption est analogue pour les deux molécules et la liaison C-S n'est pas activée. Les énergies d'adsorption calculées sont plus fortes que celles obtenues sur CoMo, comme c'était déjà le cas pour l'adsorption du DBT en mode η^1 .

4.4.3 Adsorption du DBT et du DMDBT sur le bord promu à 25%.

4.4.3.1 Adsorption du DBT

Un seul type de site, constitué d'un Mo (V) et de un Ni (IV), existe sur cette surface. L'énergie d'adsorption pour le mode 1 est légèrement plus élevée que dans le cas d'une promotion partielle par du Co (0,84 eV vs 0,75 eV). Les longueurs de liaison Ni-S et Mo-S sont respectivement de 3,00 Å et 2,65 Å. Le nickel qui adopte une géométrie plan-carré est effectivement un peu plus « rentré » entre les deux bords soufrés que l'atome de molybdène voisin, ce qui induit un allongement la liaison Ni-S. La liaison C-S est activée ($dC-S = 1,77$

À) du fait de la création des deux liaisons supplémentaires entre l'atome de soufre et la surface.

L'adsorption par le cycle benzénique du DBT sur le bord métallique ainsi promu conduit à une situation similaire à celle observée pour la surface [8-2] du MoS₂ pur. La présence de deux sulfures pontants en surface rend très difficile l'adsorption à plat du fait d'une forte interaction avec le cycle. Ces contraintes stériques sont partiellement éliminées lorsque il y a isomérisation de la surface (figure 20). On retrouve alors la formation d'une paire de sulfures S₂²⁻ entre deux molybdènes.

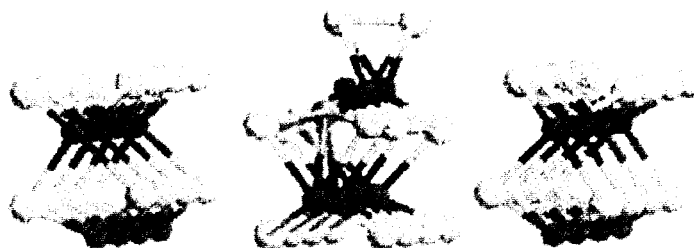


Figure 20 : Bord métallique isomérisé à 25% de Ni.

Ce déplacement des atomes de soufre sur la surface permet d'augmenter les énergies d'adsorption de près de 0,30 eV pour le DBT (par rapport à la surface avec les sulfures apicaux) mais l'adsorption par le cycle benzénique reste une réaction endothermique (tableau 18).

	E _{ads} (eV)	dNi-C/Mo-C (Å)	dC-S (Å)	dS-S (Å)
DBT	-0,34	2,90-2,35	1,73-1,74	2,05

Tableau 18 : Adsorption du DBT sur NiMo à 25% par le cycle benzénique sur le bord métallique isomérisé.

4.4.3.2 Adsorption du DMDBT

L'énergie et la configuration d'adsorption sont tout à fait similaires à ce que nous avons obtenu pour le DBT. Les différentes longueurs de liaisons caractéristiques sont reportées ci-dessous.

	Eads (eV)	dNi-C/Mo-C (Å)	dC-S (Å)	dS-S (Å)
DMDBT	-0,36	2,86-2,33	1,72-1,73	2,05

Tableau 19 : Adsorption du DMDBT sur NiMo à 25% par le cycle benzénique sur le bord métallique isomérisé.

Nous avons aussi effectué les calculs dans le cas d'une reconstruction de la surface par basculement des soufres en position apicale, comme c'était le cas sur la surface [8-2] de MoS₂. Comme pour le DBT, nous observons une différence d'énergie de l'ordre de 0,30 eV par rapport à la surface avec les soufres dimérisés. La figure ci-dessous montre en effet la gêne stérique qui existe entre le DMDBT et les atomes de soufre apicaux lors de l'adsorption sur ce type de surface.

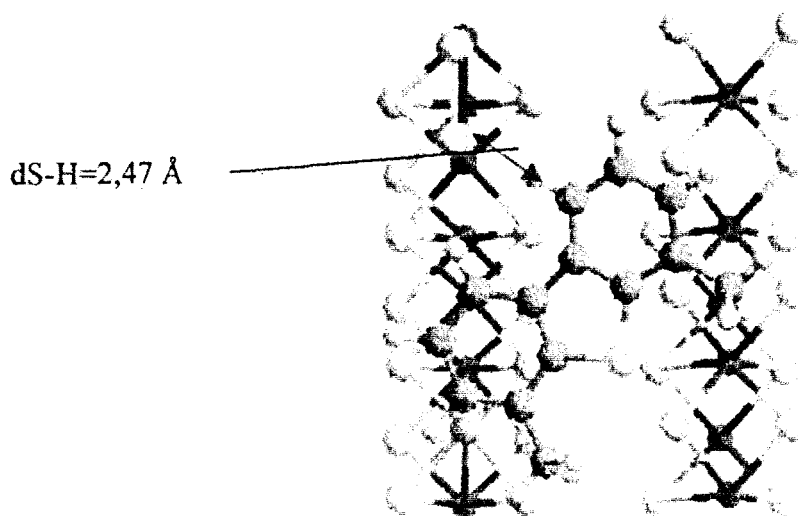


Figure n°21 : DMDBT adsorbé à plat sur le site Ni-Mo ; passage des soufres en position apicale.

4.4.3.3. Adsorption sur NiMo : conclusion

Les résultats et conclusions obtenus sur l'adsorption du DBT et du DMDBT sur le bord métallique promu par du Ni sont, en tous points, identiques à ce que nous avons obtenu sur CoMo. Notons que les énergies d'adsorption pour les deux modes 1 et 6 sont plus élevées que sur CoMo et ainsi intermédiaires entre les énergies d'adsorption sur CoMo et MoS₂ non promu.

4.5. Effet de la promotion par Co et Ni sur l'adsorption : conclusion

L'étude systématique de l'adsorption selon les modes possibles du DBT et du DMDBT sur les surfaces stables promues dans les conditions d'HDS nous permet de proposer un début d'explication sur l'effet promoteur.

Le Co et le Ni modifient fortement l'état de la surface du bord métallique : les surfaces stables sont très lacunaires (les atomes métalliques insaturés -CUS- existent naturellement), comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédent. Les molécules peuvent alors interagir directement avec les CUS, mais l'effet accepteur des orbitales *d* est modifié par rapport à MoS₂ non promu. Cela entraîne une baisse significative des énergies d'adsorption, mais aussi une modification des modes d'adsorption préférentiels du DBT. L'adsorption en mode 1 devient favorisée par rapport aux adsorptions à plat (adsorptions par le cycle benzénique et par le cycle thiophénique), alors que nous observons une tendance inverse en l'absence de promoteur. La conséquence d'un tel changement est majeure. En effet, le mode 1 active les liaisons carbone-soufre du DBT adsorbé, liaisons donc les longueurs sont 1,76 Å sur NiMo et 1,78 Å sur CoMo contre 1,73 Å pour le DBT en phase gaz. La sélectivité devrait alors être améliorée dans le sens de l'hydrogenolyse de ces liaisons, c'est-à-dire vers la formation du produit désulfuré non hydrogéné. Comme les résultats expérimentaux font état d'une forte augmentation de l'activité de la DDS du DBT sur les catalyseurs promus, nous pouvons

logiquement postuler que la voie de désulfuration directe est amorcée par une adsorption perpendiculaire de la molécule sur le bord métallique. Cette hypothèse est renforcée par le fait que pour les molécules type DMDBT, qui ne peuvent pas s'adsorber en mode 1, l'effet promoteur sur la voie DDS est beaucoup plus faible (l'activité de la DDS est alors multipliée par 4 ; elle est multipliée par 60 pour le DBT).

La suite logique du raisonnement nous amène à postuler qu'une adsorption à plat des molécules serait l'étape initiale de la voie de désulfuration hydrogénante puisque le mode d'adsorption 6 active les liaisons carbone-carbone qui deviennent alors sensibles à l'attaque des atomes d'hydrogène présent sur la surface.

Le chapitre suivant va décrire le profil énergétique et réactionnel de la désulfuration directe du DBT sur CoMo et NiMo, la configuration d'adsorption initiale sur le bord métallique promu étant maintenant connue. La comparaison avec les résultats obtenus précédemment sur MoS₂ vont peut être permettre de fournir une explication sur la nature de l'effet promoteur du Co et de Ni sur la DDS du DBT.

- ¹ : A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *J. Catal.* 109, 320, **1988**
- ² : Y. Okamoto, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.* 120, 29, **1989**
- ³ : H. Yang, C. Fairbridge, Z. Ring, *Energy & Fuels* 17, 387, **2003**
- ⁴ : S. Cristol, Thèse de l'Université de Provence, **2000**
- ⁵ : P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, *Phys. Rev. Lett.* 80, 1481, **1998**
- ⁶ : S. Kirkpatrick, C. D. Gellat Jr., M. P. Vecchi, *Science* 220, 671, **1983**
- ⁷ : J. de Vicente, J. Lanchares, R. Hermida, *Phys. Lett. A* 317, 415, **2003**
- ⁸ : G. Kresse, W. Bergermayer, R. Podloucky, E. Lundgren, R. Koller, M. Schmid, P. Varga, *Appl. Phys. A* 76, 701, **2003**

Chapitre V : Désulfuration directe du DBT sur CoMo et NiMo : profil énergétique et réactionnel

<i>Introduction</i>	<u>121</u>
<i>5.1 Adsorption de H₂ sur la surface CoMo totalement promue</i>	<u>123</u>
<i>5.2 Désulfuration directe du DBT sur CoMo : profil énergétique</i>	<u>125</u>
<i>5.3 Aspect cinétique de la DDS du DBT sur CoMo</i>	<u>133</u>
5.3.1 Rupture de la première liaison carbone-soufre	<u>134</u>
5.3.2 Rupture de la seconde liaison carbone-soufre	<u>136</u>
<i>5.4 Désulfuration directe du DBT sur NiMo</i>	<u>138</u>
<i>5.5 Aspect cinétique de la DDS du DBT sur NiMo</i>	<u>141</u>
<i>5.6 Conclusion</i>	<u>142</u>

Introduction

Les deux premières étapes du cycle catalytique de désulfuration directe à la surface de MoS_2 promu par Co ou Ni sont l'adsorption de la molécule à désulfurer et l'adsorption (et la dissociation) de l'hydrogène moléculaire. Sur le bord métallique CoMo ou NiMo totalement promu, l'adsorption du DBT sur la surface en mode $\eta 1$ en position apicale est favorisée. Dans ce cas l'énergie d'adsorption est similaire pour les deux types de promoteur : 0,84 et 0,90 eV respectivement sur CoMo et NiMo. Nous avons aussi montré que le mode d'adsorption où le soufre est pontant entre deux atomes métalliques est réalisable ; elle peut avoir lieu sur deux sites (CoMo) ou bien un site (NiMo). Nous rappelons que les valeurs des énergies d'adsorption sont dans ce cas : 0,54 eV et 0,46 eV sur CoMo et 0,79 eV sur NiMo.

L'adsorption par l'atome de soufre de la molécule entraîne une activation de la liaison C-S (élongation de cette dernière de +0,05 Å par rapport à la distance C-S de la molécule en phase gaz). Ce n'est pas le cas lors de l'adsorption par le cycle benzénique, où seules les liaisons C-C sont activées. Comme en plus le mode d'adsorption $\eta 1$ devient prédominant lorsque les atomes du bord métallique sont substitués par Co ou Ni, nous pouvons supposer que ce bord est à l'origine du mécanisme de désulfuration directe puisque l'expérience montre que l'activité de la DDS du DBT est multipliée par 60 lors de l'introduction de promoteur (Co ou Ni) à la phase active.¹

Le mécanisme proposé dans cette partie pour éliminer directement le soufre du dibenzothiophène est un mécanisme de substitution électrophile. Le soufre est substitué par un atome d'hydrogène, provenant de H_2 moléculaire qui a réagi préalablement avec la surface (adsorption et dissociation). Ce mécanisme est différent du mécanisme classique de désulfuration directe proposé dans la littérature et décrit dans le chapitre I,^{2, 3} qui fait état d'une réaction d'addition de H_2 sur une double liaison du cycle benzénique suivie d'une

réaction d'élimination de H_2S . Ce chapitre détaille donc étape élémentaire par étape élémentaire le mécanisme de la DDS du DBT lorsque le bord métallique est promu en surface.

5.1 Adsorption de H₂ sur la surface CoMo totalement promu

L'étape d'adsorption de H₂ peut se faire sur un grand nombre de sites sur la surface du catalyseur. En l'absence de molécule de DBT cette réaction peut être exothermique ou athermique en fonction de la géométrie finale.⁴ D'autre part, les calculs des énergies d'activation pour différentes étapes de migration des atomes d'hydrogène à la surface du catalyseur promu ou non promu⁴ montrent que ce type de réactions, y compris les réactions S-H → Mo-H et S-H → Co-H qui transforment formellement un proton en hydrure, sont faiblement activées (E_a ~0,4 eV). Ces réactions sont donc nettement plus rapides que la réaction de désulfuration dont l'énergie d'activation est expérimentalement estimée à 1 eV.^{5,6} L'ordre d'adsorption de H₂ et du DBT sur la surface n'ayant a priori que peu ou pas d'influence sur le cycle catalytique, nous avons décidé de considérer que la molécule de DBT est adsorbée sur la surface avant la molécule de dihydrogène. Un exemple d'adsorption exothermique (E=-0,2 eV) de l'hydrogène en présence du DBT sur la surface promue par du Co est présenté dans la figure 1.

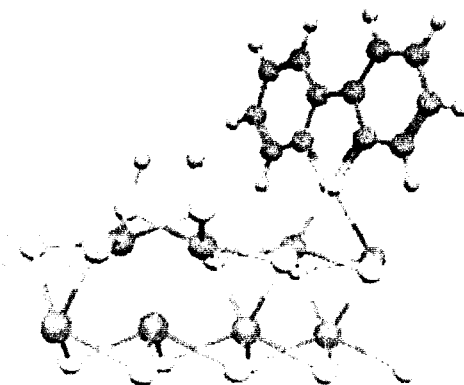


Figure 1 : Dissociation homolytique de H₂ sur deux atomes de soufre du plan basal avec le DBT adsorbé entre deux Co. E_{ads}=0,20 eV.

Afin de pouvoir étudier le transfert des atomes d'hydrogène de la surface vers la molécule, il faut que la distance entre les atomes d'hydrogène et l'atome de soufre du DBT ne soit pas trop grande. Ces différentes contraintes nous ont amené à prendre comme géométrie de départ celle représentée sur la figure 2.

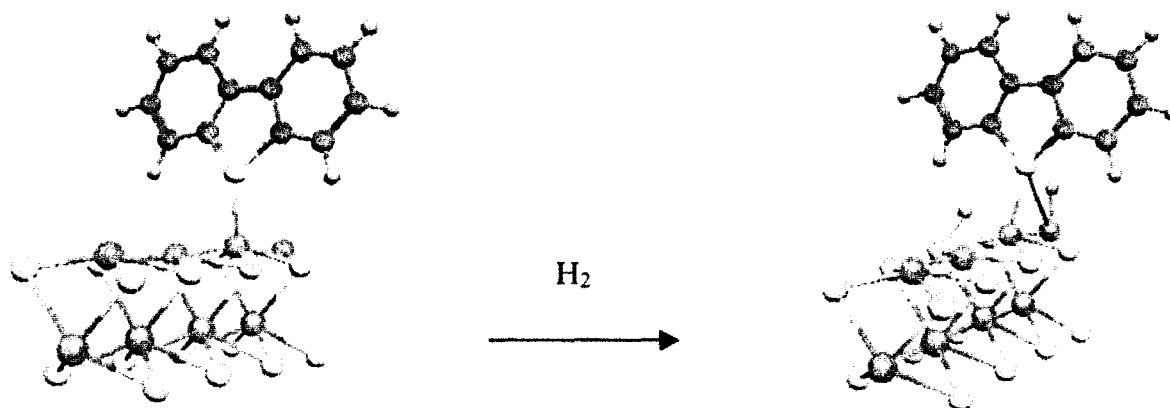


Figure 2 : Configuration initiale : adsorption du DBT, suivie de l'adsorption dissociative de H_2 .

Dans le cas présent d'une dissociation hétérolytique de H_2 avec formation d'un groupement Co-H et d'un groupement S-H, l'adsorption est endothermique de 0,55 eV. Puisque les atomes d'hydrogène sont situés de part et d'autre du DBT, il est bien évident que la réaction d'adsorption de H_2 n'est pas élémentaire. Cette géométrie de départ est intéressante car les deux atomes d'hydrogène sont correctement situés pour réagir avec la molécule de DBT adsorbée. Les distances hydrogène-soufre du DBT sont toutes les deux voisines de 2,50 Å et les distances par rapport au carbone en α du soufre sont de 3,08 Å (pour le groupement S-H) et 3,45 Å (pour le groupement Co-H).

La longueur de la liaison Co-H est de 1,49 Å, distance que nous obtenons dans un grand nombre d'optimisation de géométrie. Le "proton" est lui à une distance de 1,49 Å du

soufre du plan de base. Cette distance, qui est nettement plus longue qu'une distance S-H classique (1,38 Å pour un soufre du plan de base), est due à la formation d'une liaison faible entre l'hydrogène et l'atome de Co lié au DBT : la distance entre ce Co et l'hydrogène est en effet de 1,66 Å. Le choix de la position des atomes d'hydrogène a aussi une influence sur l'orientation de la molécule de DBT. En effet, la formation de la liaison partielle Co-H entraîne un léger basculement de la molécule comme le montre la figure 2. La distance Co-S_{DBT} passe à 2,57 Å, alors qu'elle est de 2,25 Å lorsque seul le DBT est adsorbé en position apicale. Les liaisons carbone-soufre du DBT restent activées ; leurs distances sont de 1,77 Å.

5.2 Désulfuration directe du DBT sur CoMo : profil énergétique

La réaction que nous souhaitons modéliser est une réaction de substitution électrophile aromatique. Nous avons donc considéré que le premier hydrogène transféré est le proton. La première étape, qui correspond au déplacement de cet hydrogène d'un atome de soufre du plan basal vers l'atome de soufre du DBT, est représentée sur la figure 3. Cette première réaction du cycle catalytique est endothermique ($E=0,58$ eV).

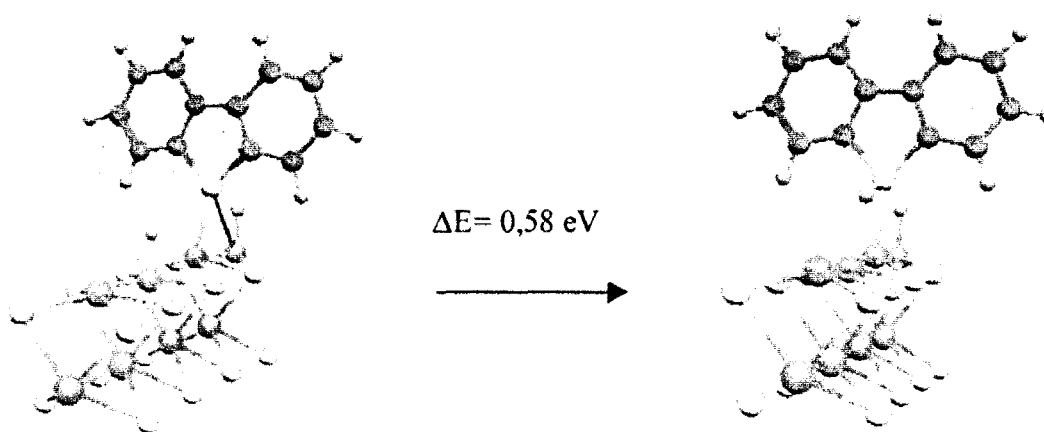


Figure 3 : Transfert du premier hydrogène sur le soufre du DBT.

L'hydrogène est encore en position pontante, cette fois entre le soufre du DBT et le cobalt de la surface. Les distances $S_{\text{DBT-H}}$ et Co-H sont respectivement de 1,48 et 1,90 Å. La liaison entre l'hydrogène et le soufre est équivalente à celle de la géométrie de départ. Par contre la liaison Co-H voit sa longueur augmenter (de 1,66 à 1,90 Å). La diminution de la force de cette liaison explique en partie le fait que la réaction soit endothermique. D'autre part, l'apparition d'une quatrième liaison sur le soufre du cycle thiophénique entraîne à nouveau un allongement des liaisons C-S (1,77 et 1,80 Å) ce qui est aussi défavorable énergétiquement.

La suite du déplacement de l'atome d'hydrogène consiste en un saut de celui-ci sur le carbone en α du soufre pour terminer la substitution électrophile aromatique du soufre et donc rompre la première des deux liaisons C-S . Ce transfert de proton (figure 4) pour former un intermédiaire de type Wheland est une réaction pratiquement athermique ($\Delta E = -0,06 \text{ eV}$). La longueur de la liaison C-H formée est de 1,12 Å. La formation de cette liaison C-H entraîne en conséquence un fort affaiblissement de la liaison C-S dont la longueur passe effectivement de 1,80 à 1,90 Å. De manière logique, la liaison Co-S_{DBT} se trouve, quant à elle, renforcée : la longueur est de 2,12 Å après le déplacement de l'hydrogène.

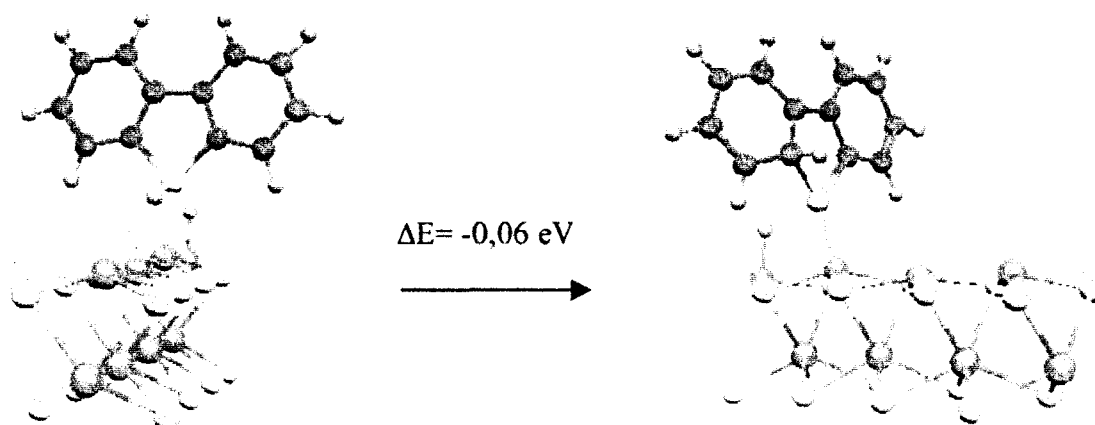


Figure 4 : Intermédiaire de Wheland formé lors du passage de l'hydrogène du soufre vers le carbone.

Le carbone qui porte le proton n'est pas hybridé sp^3 du fait de la rigidité imposée par l'ensemble des cycles aromatiques. La contrainte créée par ce transfert va se relâcher lors de la rupture de la liaison C-S. On remarque que le DBT hydrogéné est à présent presque perpendiculaire à la surface : l'angle formé (S-Co-Co) est de 80° , c'est-à-dire identique à ce que nous avons pour la géométrie de départ.

La troisième étape est la rupture de la liaison C-S qui entraîne la rotation du cycle benzénique, comme le montre la figure 5.

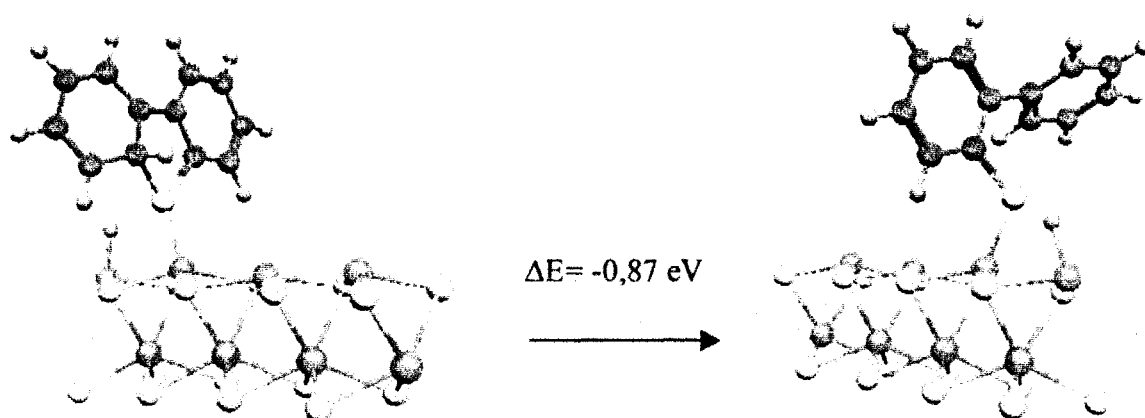


Figure 5 : Rupture de la première liaison C-S.

L'angle dièdre entre les deux cycles benzéniques est de 48° et la longueur de liaison Co-S diminue légèrement pour passer à $2,07 \text{ \AA}$.

Le transfert du second hydrogène pour rompre la liaison C-S restante et ainsi libérer la molécule désulfurée, le biphényle, peut se faire selon le même mécanisme. L'hydrogène restant en surface, sous forme hydrure, se trouve maintenant à $2,70 \text{ \AA}$ du soufre du cycle thiophénique adsorbé. La distance est légèrement plus grande ($+0,20 \text{ \AA}$) que la distance relevée pour la géométrie de départ (DBT et H_2 adsorbés). En effet, le transfert du premier

hydrogène a entraîné un léger basculement du DBT adsorbé, qui est en position apicale, à la verticale de l'atome métallique ne portant pas d'hydrogène.

Le mécanisme peut se décomposer de la manière suivante. Dans un premier temps, l'hydrure attaque le soufre du DBT. La différence d'énergie pour cette étape représentée par la figure 6 est de -0,40 eV. L'intermédiaire formé, s'identifiant en réalité à un thiol adsorbé, interagit alors fortement avec la surface. L'énergie d'adsorption du thiol a été calculée à 0,92 eV, soit une énergie d'adsorption identique à celle du DBT en position $\eta 1$. La stabilité de l'état final peut s'expliquer par la diminution des contraintes stériques entre la surface et la molécule après le transfert, ainsi que par la formation d'une liaison forte de type S-H puisque la distance de celle-ci est de 1,36 Å. C'est la distance caractéristique d'une liaison covalente S-H. Suite au transfert, les liaisons C-S et Co-S voient leurs longueurs augmenter : elles sont alors respectivement de 1,80 et 2,21 Å.

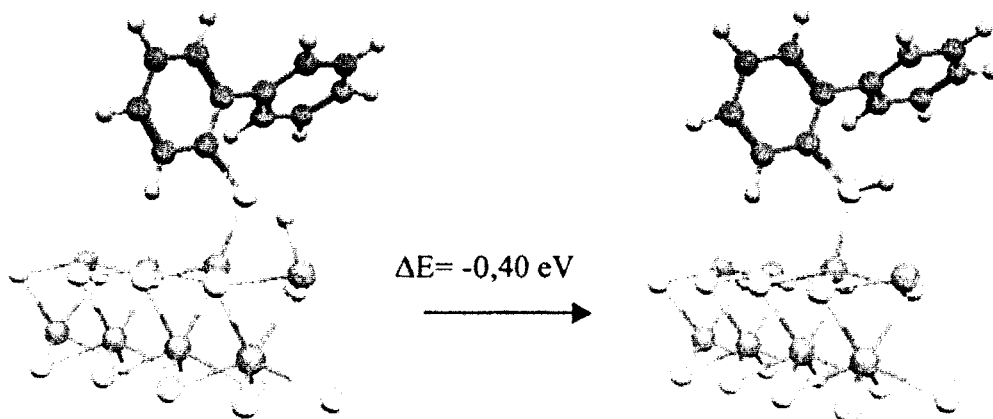


Figure 6 : Transfert du second hydrogène de la surface vers le soufre du DBT.

L'étape suivante est à nouveau le transfert de l'hydrogène sur le carbone en α du soufre. L'intermédiaire formé est très peu stable, peut-être en raison de la faible délocalisation des électrons dans le système π . La liaison C-H a une longueur de 1,13 Å. L'intermédiaire

final est l'intermédiaire de Wheland classique des substitutions électrophiles aromatiques, ce qui explique le fort écart d'énergie de 1,35 eV entre l'état initial et l'état final. Il est représenté ci-dessous.

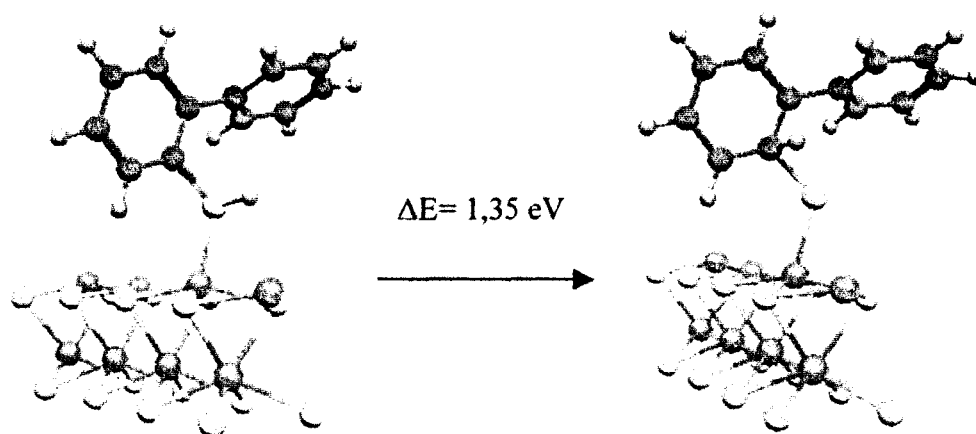


Figure 7 : Attaque électrophile de l'hydrogène sur le carbone : obtention de l'intermédiaire de Wheland.

Cet intermédiaire va ensuite évoluer vers un état beaucoup plus stable lors de la rupture de la liaison C-S. On obtient le produit de la réaction de désulfuration du dibenzothiophène, le biphenyl, ainsi que la surface décorée de l'atome de soufre capturé du DBT (comme il a été montré expérimentalement).^{7, 8} Cette étape est fortement exothermique ($\Delta E = -1,39$ eV). On retrouve un résultat similaire à ce que l'on obtenait pour la première substitution électrophile pour laquelle l'étape de rupture de la liaison C-S était aussi exothermique, puisque ces étapes correspondent à la régénération du caractère aromatique des cycles benzéniques. Cette étape finale est représentée ci-dessous (figure 8).

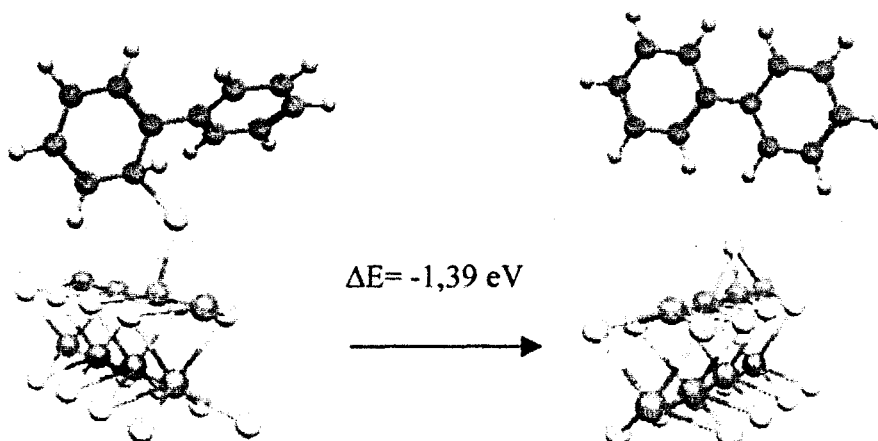
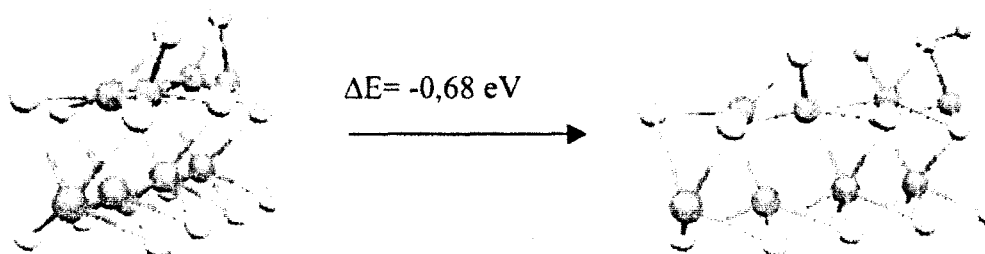


Figure 8 : Etape finale de la désulfuration du DBT : départ du biphényl et rétention du soufre du DBT par la surface.

La dernière partie du mécanisme est la régénération de la surface initiale, c'est-à-dire le départ, sous forme de H_2S , du soufre capturé. Le mécanisme correspondant peut se décomposer en trois étapes élémentaires : adsorption dissociative de H_2 sur la surface, attaque des hydrogènes sur le soufre adsorbé et finalement départ de H_2S de la surface. Les trois intermédiaires formés sont représentés ci-dessous ainsi que les énergies des réactions correspondantes. Les calculs ont été effectués avec uniquement le bord métallique pour modéliser cette étape du mécanisme.



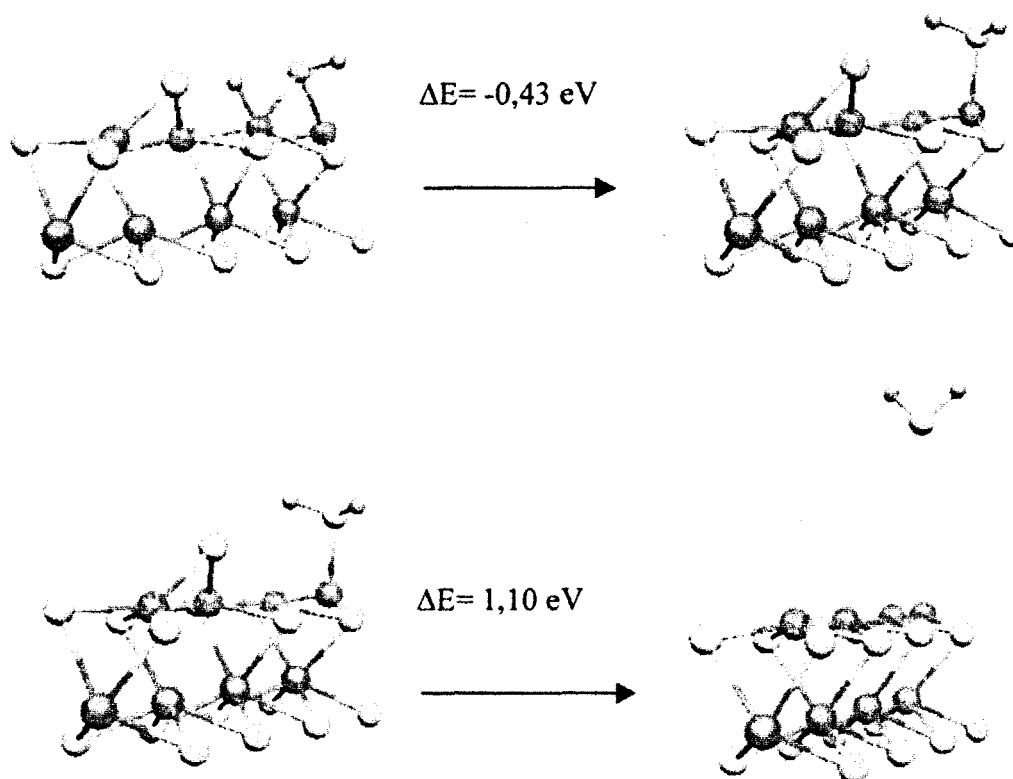
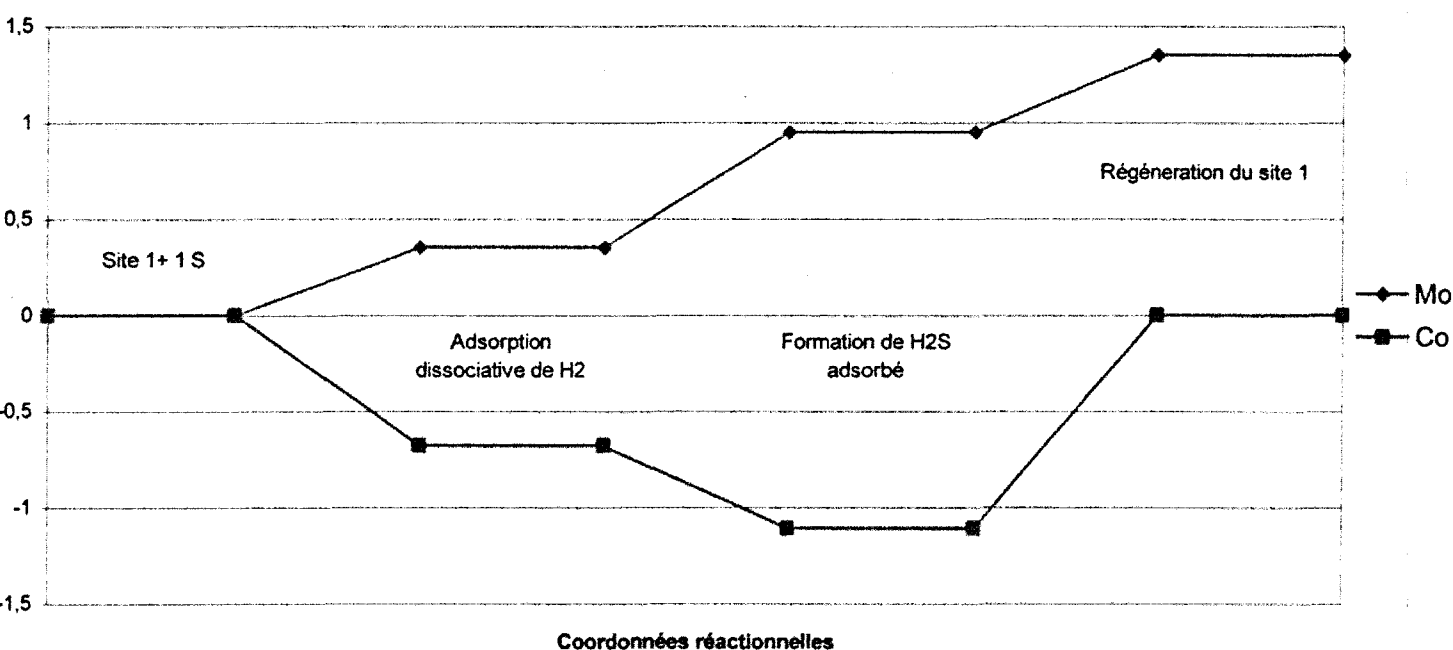


Figure 9 : Départ du soufre de la surface sous forme d' H_2S .

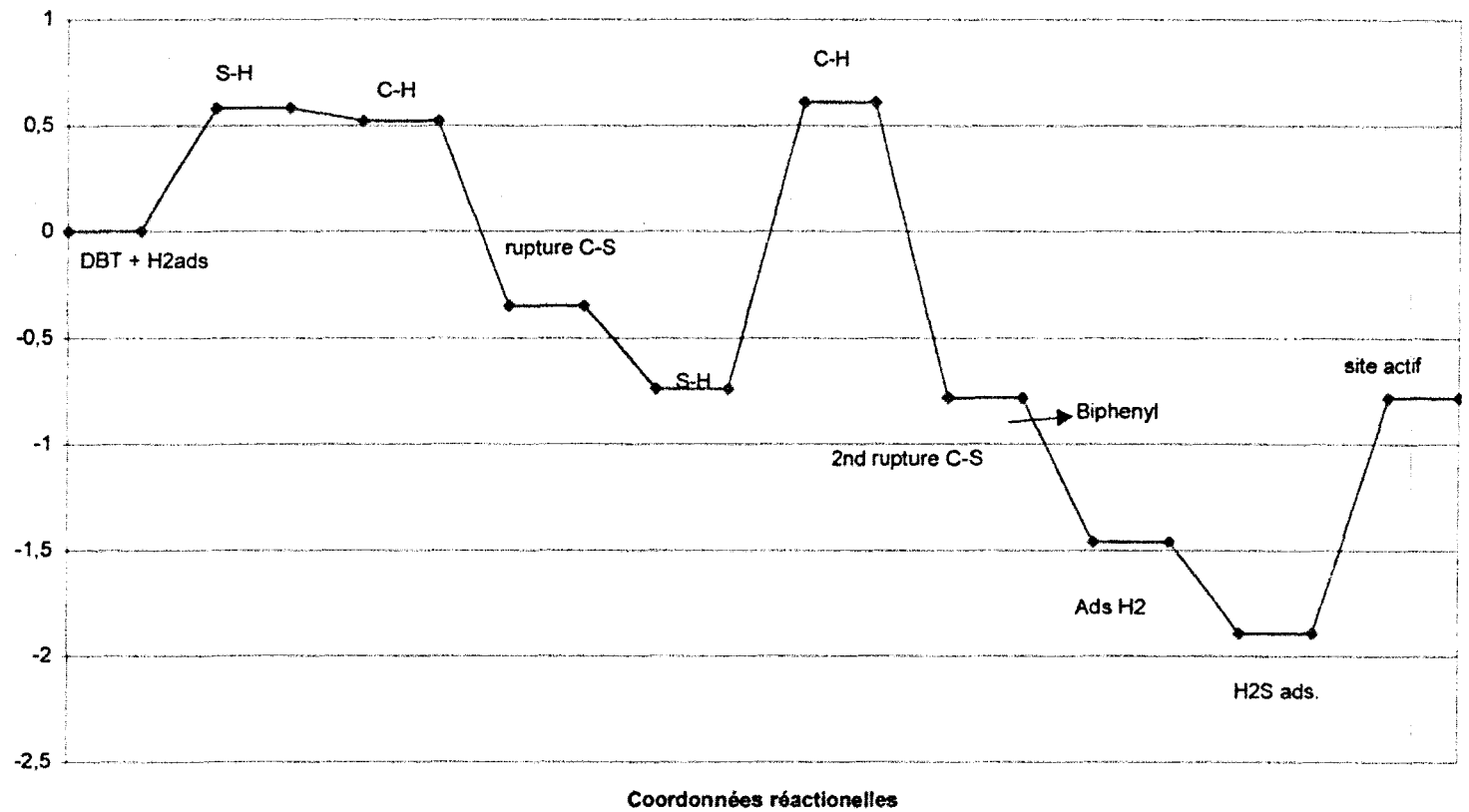
L'adsorption d'hydrogène sur un Co (V) et un S (II) est une réaction exothermique ($\Delta E = -0,68 \text{ eV}$). Les distances sont de $1,47 \text{ \AA}$ pour la liaison Co-H et $1,36 \text{ \AA}$ pour la liaison S-H. La formation d'un hydrogène pontant entre Co (V) et un soufre du plan basal est concevable, mais dans ce cas l'énergie d'adsorption diminue alors fortement ($E_{\text{ads}} = 0,13 \text{ eV}$). Ensuite le transfert de l'hydrure sur le soufre pontant, pour former formellement H_2S adsorbé sur la surface est également exothermique : $\Delta E = -0,43 \text{ eV}$. Contrairement à ce que l'on peut observer sur MoS_2 non promu, la stabilité est plus grande lorsque le soufre dihydrogéné passe en position apicale ; la distance Co-S est alors de $2,22 \text{ \AA}$. Une fois cet intermédiaire formé, la dernière étape est défavorisée énergiquement, le départ de H_2S demandant une énergie de $1,10 \text{ eV}$. Si l'on considère la réaction globale, c'est-à-dire depuis l'adsorption de H_2 jusqu'au départ de H_2S , la variation d'énergie totale est nulle. La régénération du site actif de départ est

athermique, ce qui n'était pas le cas sur MoS₂ non promu.⁹ Le graphique 1 ci-dessous compare les étapes élémentaires du départ de H₂S sur Mo et CoMo.



Graphique 1 : Départ d'un soufre du bord métallique non promu (taux de soufre final= 66%) et d'un bord métallique promu à 100% par du Co (taux de soufre final= 0%).

Le départ d'un soufre sur le bord métallique non promu coûte 0,83 eV pour la réaction surface [8-4]→surface [8-3] où encore 1,30 eV pour la réaction surface [6-3] → surface [6-2] (graphique 1). C'est l'étape thermodynamiquement limitante du cycle catalytique de désulfuration directe sur MoS₂ non promu. Dans le cas d'une promotion totale du bord métallique par du Co, l'étape thermodynamiquement limitante est déterminée comme étant le transfert du second hydrogène du soufre du DBT vers le carbone en α du soufre. La différence d'énergie a été calculée à 1,35 eV comme le montre le graphique 2 qui suit. Il récapitule chaque étape élémentaire de la DDS du DBT sur CoMo.



Graphique 2 : Profil énergétique de désulfuration directe du DBT sur le bord métallique entièrement promu par Co.

5.3 Aspect cinétique de la DDS du DBT sur CoMo

L'objectif de cette partie est de calculer les différentes énergies d'activation du mécanisme de désulfuration directe précédemment développé, afin de pouvoir déterminer l'étape cinétiquement limitante de la réaction. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode NEB implémentée dans VASP (voir le chapitre II), méthode de calcul permettant d'accéder au chemin réactionnel pour lequel le maximum énergétique est minimum entre un état initial et un état final, donc par conséquent à la détermination de l'énergie d'activation (E_a). Même si cette méthode est relativement efficace pour obtenir précisément les énergies d'activation d'une réaction donnée, nos systèmes composés de quelques 180 atomes rendent

difficile la convergence rapide des forces. Ainsi les temps de calculs ont été relativement long pour arriver aux résultats souhaités.

Une fois la géométrie complexe activé obtenue, nous l'avons caractérisée en effectuant un calcul de fréquence pour vérifier qu'il existait bien une et une seule fréquence négative.

5.3.1 Rupture de la première liaison carbone-soufre

L'énergie d'activation pour le passage de l'hydrogène de l'atome de soufre du plan de base vers l'atome de soufre du DBT est égale à 0,61 eV. Une énergie d'activation tout à fait comparable ($E_a=0,63$ eV) a été calculée pour le transfert de l'hydrogène du soufre vers le carbone en .. Le découpage de la réaction de transfert de l'hydrogène vers le carbone en deux étapes (intermédiaire stable avec l'hydrogène lié au soufre du DBT) permet de faciliter cinétiquement la rupture de la première liaison C-S. De toutes les façons un transfert direct d'un hydrogène de la surface vers le carbone n'est pas envisageable, le carbone étant trop éloigné de la surface. La figure 10 donne la géométrie du complexe activé correspondant à la deuxième étape élémentaire, c'est-à-dire au transfert $S-H \rightarrow C-H$.

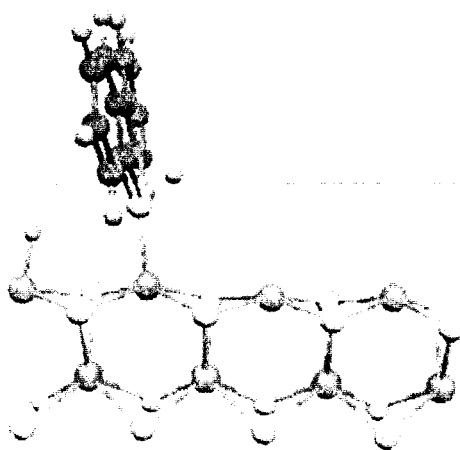


Figure 10 : Etat de transition pour la réaction $S-H \rightarrow C-H$. $E_a= 0,63$ eV.

Les longueurs de liaison S-H et C-H du complexe activé sont voisines (elles sont respectivement de 1,44 et 1,54 Å) ; la longueur de la liaison C-S est quant à elle de 1,88 Å. Sur MoS₂ non promu, les calculs avaient donné une énergie d'activation de 1,1 eV pour la rupture de la liaison C-S. Dans ce cas l'énergie d'activation correspond au transfert de l'hydrogène depuis le soufre présent en surface jusqu'à la rupture de la liaison C-S et la rotation du cycle benzénique. En effet le complexe de Wehland sur MoS₂ n'a pu être observé. Les longueurs de liaison du complexe activé sur MoS₂ sont les suivantes : la distance C-H est de 1,39 Å et la distance S-H de 1,69 Å. La distance C-S est de 1,93 Å.⁹ La géométrie correspondante est présentée ci-dessous. L'hydrogène provenant d'un atome de soufre de la surface et non pas de l'atome de soufre du DBT, comme sur CoMo, les distances caractéristiques du complexe activé sont donc logiquement différentes.

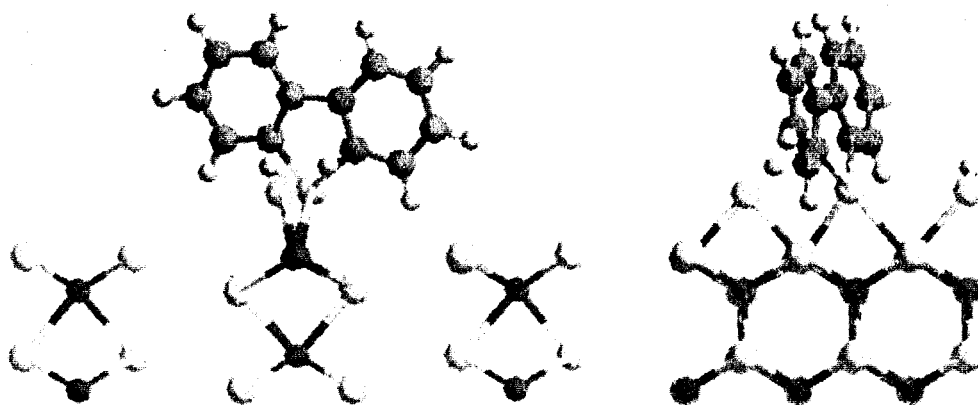


Figure 11 : Complexe activé pour la réaction de rupture de la liaison C-S sur MoS₂ non promu. Ea= 1,1 eV. D'après [9].

Une fois l'intermédiaire de Wehland formé sur CoMo, celui-ci évolue facilement vers la rupture de la liaison C-S. Cette rupture entraîne la rotation du cycle benzénique qui retrouve son aromaticité et redevient donc plan. L'énergie d'activation est très faible, calculée

à 0,05 eV, ce qui est normal pour l'étape suivant la formation du complexe de Wheland d'une substitution électrophile aromatique.

5.3.2 Rupture de la seconde liaison C-S

Nous avons calculé de la même façon l'énergie d'activation du transfert du second hydrogène conduisant à la rupture de la deuxième liaison C-S et ensuite au départ de la molécule désulfurée. Tout d'abord l'énergie d'activation pour le transfert de l'hydrogène présent sous forme d'hydrure à la surface, vers le soufre du DBT, a été calculée à 0,15 eV. C'est une faible énergie d'activation qui conduit à un état final stable (correspondant à un thiol adsorbé). Ensuite vient l'étape de la rupture de la liaison C-S : l'énergie d'activation est importante et vaut 1,38 eV, c'est-à-dire quasiment identique à la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final. Le complexe activé relatif à cette réaction élémentaire est représenté par la figure 12.

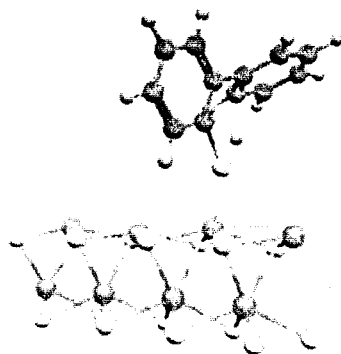
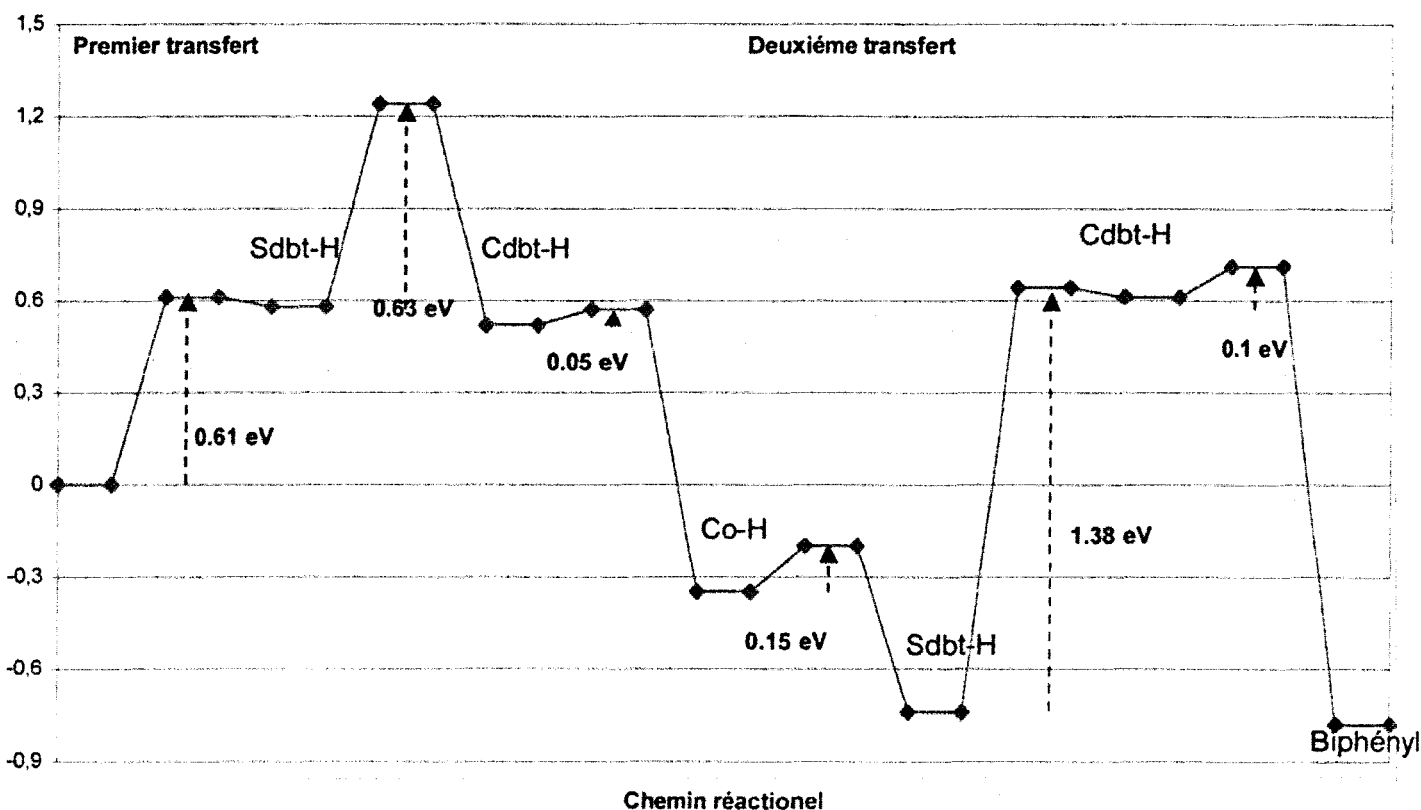


Figure 12 : Complexe activé lors de la transition S-H \rightarrow C-H. $E_a = 1,38$ eV.

Les longueurs de liaisons du complexe activé sont de 1,19 Å pour la distance C-H, 1,73 Å pour la distance S-H et 1,94 Å pour la liaison C-S. Cette dernière liaison est alors déjà

fortement activée, ce qui explique la facilité de sa rupture une fois le complexe de Wehland formé. Cette avant-dernière étape du cycle catalytique, fortement exothermique ($\Delta E = -1,4$ eV), conduit à la formation du produit final de la réaction de désulfuration directe du DBT : le biphényl. Elle est aussi faiblement activée : l'énergie d'activation est de 0,1 eV. Nous avons là un résultat similaire à celui déterminé pour la rupture de la première liaison C-S. Le graphique suivant montre le profil énergétique de la réaction de DDS sur CoMo jusqu'à l'obtention du biphényl.



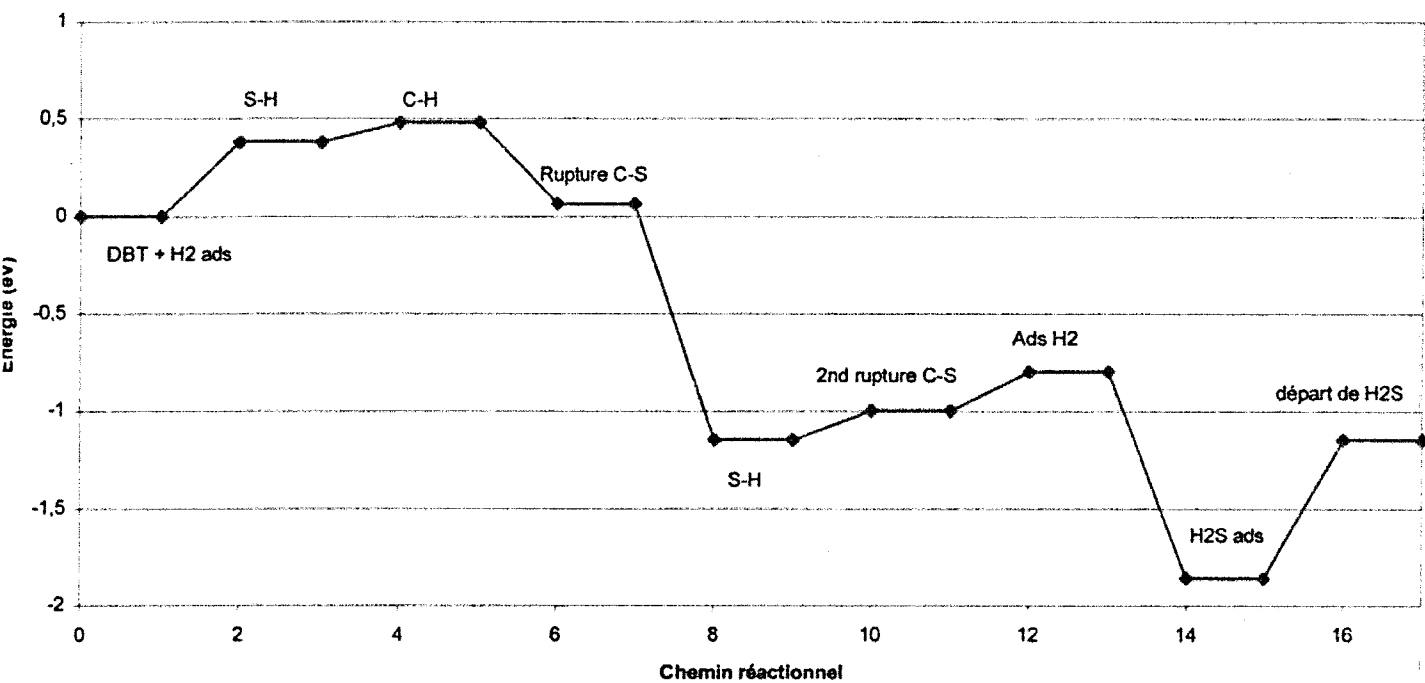
Graphique 3 : Profil énergétique de la DDS du DBT sur CoMo.

Pour boucler le cycle catalytique, il est nécessaire finalement de tenir compte de la cinétique des étapes élémentaires qui amènent au départ du sulfure d'hydrogène de la surface et ainsi à la régénération de la surface active présente au début du cycle. Nous avons vu que

l'élimination du soufre de la surface pouvait être décrite en trois étapes : adsorption et dissociation de H_2 sur un site $Co(V)-S(II)(Co(V)-Co(V))$, transfert de l'hydrogène adsorbé sur le $Co(VI)$ vers le $S(III)$ pour former H_2S adsorbé et enfin départ de H_2S de la surface. Cette étude a déjà été effectuée en partie et est décrite dans l'article de A. Travert *et al.*⁴ L'énergie d'activation pour l'adsorption de H_2 dans la configuration décrite ci-dessus a été calculée à 0,34 eV d'après cet article. Ensuite les énergies d'activation pour former H_2S adsorbé et pour le départ d' H_2S sont fournies dans le cas de MoS_2 non promu, mais pas dans le cas d'une phase promue. Les énergies calculées pour MoS_2 non promu sont respectivement de 0,8 et 0,5 eV. Sur $CoMo$ nous obtenons une énergie d'activation de 0,25 eV pour le transfert de l'hydrogène en surface vers le soufre pour former H_2S adsorbé, ainsi qu'une énergie d'activation de 1,10 eV (égale à la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final) pour le départ de H_2S de la surface.

5.4 Désulfuration directe du DBT sur NiMo

Dans le cas d'une promotion du bord métallique par Ni, les étapes élémentaires de désulfuration directe du DBT sont identiques à celles présentées pour la DDS sur $CoMo$. En effet, nous avons montré que les surfaces stables pour le bord métallique étaient semblables, c'est-à-dire que dans les conditions de la catalyse, la surface promue par le nickel est, elle aussi, totalement insaturée. Les atomes promoteurs sont tous tétracoordinnés et de géométrie très voisine d'une géométrie plan-carré. Nous n'allons pas détailler ici chaque étape élémentaire comme nous l'avons fait précédemment puisque les différences entre les deux types de surfaces promues sont faibles. Pour chaque étape élémentaire, les distances interatomiques -en Å- caractéristiques de l'intermédiaire sont reportées dans les tableaux numérotés de 1 à 5.



Graphique 4 : Profil énergétique de la DDS du DBT sur NiMo.

dS-H	1,38
dNi-H	1,48
dNi-S _{DBT}	2,63-3,31
dC-S	1,75-1,75

Tableau 1 : Configuration initiale : adsorption du DBT et de H₂.

dNi-S _{DBT}	2,73-3,55
dS _{DBT} -H	1,37
dS-C	1,79-1,79

Tableau 2 : Transfert de H de la surface vers le soufre du DBT.

dNi-S _{DBT}	2,57-3,29
dC-S	1,85-1,75
dC-H	1,12

Tableau 3 : Premier intermédiaire de Wheland.

dNi-S _{DBT}	2,28
dH _{surface} -S _{DBT}	2,17
dC-S	1,77
angle de rotation	45°

Tableau 4 : Intermédiaire après rupture de la première liaison C-S.

dS-H	1,36
dC-S	1,81
dNi-S _{DBT}	2,35
d(S-H)-Ni	2,74
angle de rotation	58°

Tableau 5 : Transfert de H sur le soufre du DBT.

Le départ du soufre de la surface se fait en trois étapes comme sur CoMo. L'adsorption de H₂ pour former un groupement Ni(VI)-H et S(III)-H est légèrement endothermique de 0,20 eV. Le transfert de H pour former H₂S adsorbé est exothermique (-1,06 eV) et finalement le départ de H₂S de la surface est endothermique : $\Delta E = 0,71$ eV. Ces trois intermédiaires ont une configuration similaire à ce que nous avons sur CoMo. Par contre ici cette étape de régénération du site actif est un peu plus favorisée que sur CoMo ; en effet, la différence d'énergie globale (c'est-à-dire de l'adsorption de H₂ jusqu'au départ de H₂S) est de -0,16 eV ; elle est athermique sur CoMo.

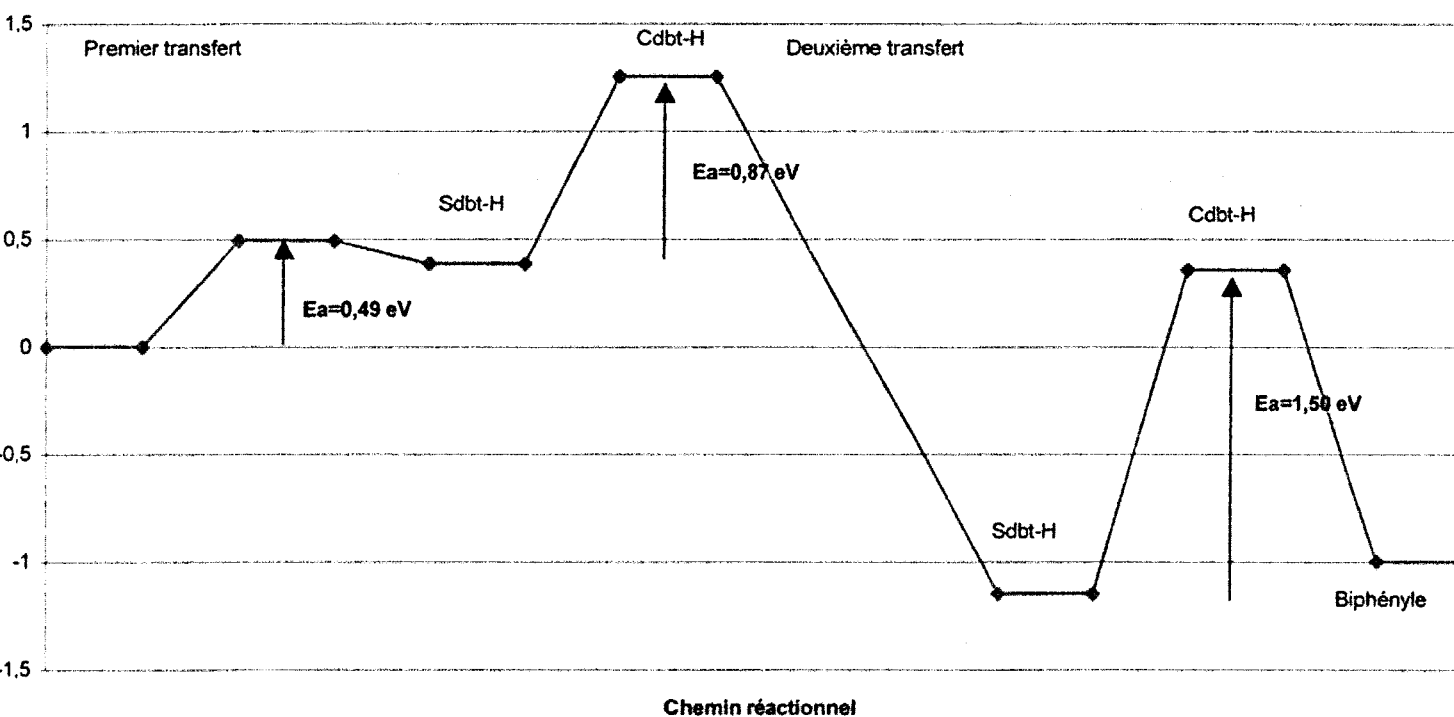
5.5 Aspect cinétique de la DDS du DBT sur NiMo

Nous allons donner ici les énergies d'activation calculées, sans rentrer dans les détails, sachant que les étapes élémentaires sont très voisines de celles déterminées sur CoMo.

Pour la rupture de la première liaison C-S, les deux énergies d'activation pour le transfert de la surface vers le soufre du DBT et du soufre du DBT vers le carbone sont respectivement de 0,49 et 0,87 eV. Dans ce dernier cas, les longueurs de liaison du complexe activé sont de 1,54 Å et 1,41 Å pour les liaisons S-H et C-H ; la distance C-S de 1,85 Å est plus courte que pour le même complexe activé sur CoMo (-0,03 Å). La distance Ni-S est de 2,72 Å. D'un point de vue global, la barrière d'activation pour rompre cette première liaison C-S est plus élevée que sur CoMo. Regardons à présent ce que nous obtenons pour la rupture de la deuxième liaison C-S.

L'énergie d'activation de rupture de la seconde liaison C-S a été calculée à 1,50 eV, c'est-à-dire très voisine du résultat obtenu sur CoMo (1,38 eV). De la même façon la rupture de la deuxième liaison C-S conduisant au départ de la molécule désulfurée est aussi une étape fortement activée du mécanisme de désulfuration que nous considérons. L'étape limitante est la rupture de la seconde liaison C-S sur CoMo et elle l'est donc également sur NiMo. Les calculs des énergies d'activation pour la régénération du site de départ n'ont pas été effectués, mais il est hautement probable que l'énergie d'activation la plus importante de cette étape sera de 0,70 eV, correspondant au départ de H₂S de la surface. Le graphique ci-dessous récapitule le profil énergétique de DDS sur NiMo, le départ de H₂S n'étant pas représenté pour plus de clarté.

Notons comme remarque que les deux énergies d'activation correspondant premièrement à la rotation du cycle benzénique formé après la première rupture C-S, ensuite au transfert du deuxième hydrogène (présent sous forme d'hydrure) vers le soufre du DBT sont très faibles et de l'ordre de 0,05 eV.



Graphique 5 : Profil énergétique de la DDS du DBT sur NiMo.

5.6. Conclusion

La décomposition du mécanisme de désulfuration directe en étapes élémentaires nous permet de déterminer les étapes limitantes de la réaction. Quel que soit le promoteur, nous avons vu que la dernière étape de la réaction d'élimination de la molécule H_2S de la surface pour régénérer le site initial, une fois que le DBT est désulfuré, coûte très cher énergiquement : 1,10 eV sur CoMo et 0,70 eV sur NiMo. Mais ce n'est pas l'étape limitante ; effectivement, c'est la rupture de la seconde liaison C-S qui est l'étape thermodynamiquement limitante sur CoMo et sur NiMo, avec une enthalpie de réaction de $\sim 1,5 \text{ eV}$ dans les deux cas. La régénération du site est en réalité assez favorisée en présence de promoteur : l'énergie globale de régénération est de 0,00 eV sur CoMo et -0,16 eV sur NiMo. L'adsorption de H_2 et la formation de H_2S adsorbé sont effectivement des étapes suffisamment exothermiques pour

que même si la dernière étape du départ de H_2S est endothermique, la réaction globale montre une enthalpie de réaction athermique. Sur MoS_2 non promu S. Cristol⁹ avait trouvé une énergie globale de 1,30 eV, ce qui rendait cette étape très peu favorisée et même limitant la réaction de DDS au niveau thermodynamique.

Par contre au niveau cinétique il semblerait que l'étape qui limite la réaction de DDS soit identique quelque soit la phase active. En présence de promoteur, c'est encore la rupture de la seconde liaison C-S, qui est fortement activée, qui limite le processus (les énergies d'activation sont identiques aux variations d'enthalpie de la réaction de rupture). Sur MoS_2 , S. Cristol postule également cette étape du mécanisme comme étant la plus activée.⁹

Le promoteur n'a donc aucune influence sur la cinétique de la réaction de DDS ; la barrière d'activation est même supérieure à ce que l'on peut calculer a priori sur la phase non promue. Le Co et le Ni ont un rôle au niveau de la régénération de la surface active, étape élémentaire primordiale du site catalytique, en diminuant fortement l'enthalpie de cette réaction. Ainsi la présence naturelle de site actifs sur les phases promues permet d'augmenter l'activité de la voie de DDS du DBT significativement, mais n'a que peu d'influence sur la désulfuration du DMDBT qui ne peut s'adsorber perpendiculairement à la surface.

- ¹ : F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191, 409, **2000**
- ² : G. H. Singhal, R. L. Espino, J. E. Sobel, G. A. Huff, *J. Catal.* 67, 457, **1981**
- ³ : V. Lamure-Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 131, 143, **1995**
- ⁴ : A. Travert, H. Nakamura, R. A. van Santen, S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, *JACS* 124, 7084, **2002**
- ⁵ : P. Steiner, E. A. Blekkan, *Fuel Proc. Tech.* 79, 1, **2002**
- ⁶ : J. Quartararo, S. Mignard, S. Kasztelan, *J. Catal.* 192, 307, **2000**
- ⁷ : W. Qian, A. Ishiara, S. Ogawa, T. Kabe, *J. Phys. Chem.* 98, 907, **1994**
- ⁸ : T. Kabe, W. Qian, A. Ishiara, *J. Phys. Chem.* 98, 912, **1994**
- ⁹ : S. Cristol, Thèse de l'Université de Provence, **2000**

Chapitre VI : Désulfuration du DBT et du DMDBT par voie hydrogénante : première approche

Introduction	146
6.1 Hydrogénation des molécules adsorbées	147
6.1.1 Description des sites actifs	147
6.1.1.1 Intermédiaires hydrogénés en phase gaz	147
6.1.1.2 Monohydrogénation et dihydrogénation sur MoS ₂	149
6.1.1.3 Monohydrogénation et dihydrogénation sur MoS ₂ promu par Co	152
6.1.1.4 Hydrogénation pour deux configurations d'adsorption à plat	155
6.1.1.5 Monohydrogénation et dihydrogénation sur MoS ₂ promu par Ni	157
6.1.2 Conclusion : comparaison de l'effet promoteur sur l'hydrogénation	160
6.2 Aspect cinétique de la voie HYD du DBT et du DMDBT	162
6.2.1 Adsorption de H ₂ sur la surface promue par Co ou Ni	162
6.2.2 Hydrogénation du DBT en position 4_4a sur CoMo	165
6.2.3 Hydrogénation du DBT en position 3_4 sur CoMo	170
6.2.4 Hydrogénation du DBT en position 1_2 sur CoMo	173
6.2.5 Hydrogénation du DMDBT : les énergies d'activation	174
6.3 Désulfuration par la voie hydrogénante : conclusion	175

Introduction

Le mode d'adsorption η_6 est, avec le mode d'adsorption η_5 , un mode d'adsorption à plat possible sur le bord métallique de MoS_2 promu, susceptible de conduire à l'hydrogénation partielle de la molécule. Ces modes d'adsorption sont à l'origine de la désulfuration par la voie hydrogénante (HYD), l'adsorption par le soufre (mode η_1) pouvant être à l'origine de la seconde voie de désulfuration dite directe (DDS) comme nous l'avons montré dans le chapitre V. Nous avons aussi montré dans le chapitre IV que l'adsorption par l'intermédiaire du cycle benzénique sur la surface promu est plus forte que l'interaction par le cycle thiophénique. Par exemple l'énergie d'adsorption est de 0,35 eV pour le DBT en mode η_6 , alors qu'elle est pratiquement nulle pour le mode η_5 sur MoS_2 promu par du Co. Ce mode d'adsorption par le cycle benzénique permet l'activation des liaisons carbone-carbone qui peuvent alors réagir avec les atomes d'hydrogène présents à la surface.

Nous allons dans cette partie nous intéresser à l'aspect thermodynamique et cinétique de l'hydrogénation du cycle benzénique du DBT et du DMDBT adsorbés sur les bords promus par le cobalt et le nickel. L'étape de désulfuration qui suit l'hydrogénation de la molécule n'a pas été étudiée mais nous émettrons néanmoins en fin de chapitre des hypothèses sur le mode d'adsorption des molécules hydrogénées qui conduit à la désulfuration de ces intermédiaires.

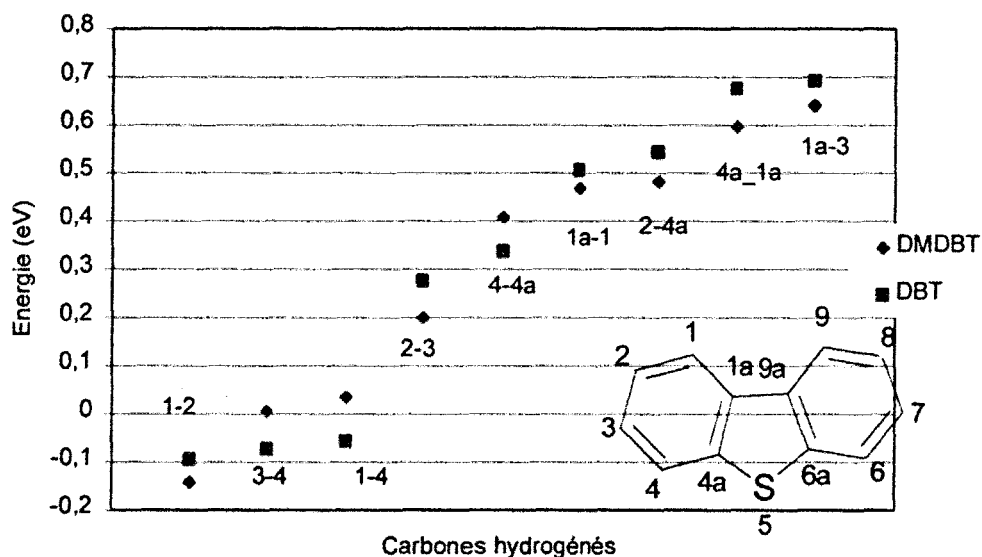
6.1 Hydrogénation des molécules adsorbées

6.1.1 Hydrogénation du DBT et du DMDBT

Nous prenons en compte deux types de molécules adsorbées hydrogénées afin de détailler chaque étape élémentaire : les molécules dihydrogénées (molécule attaquée par deux atomes d'hydrogène) et les molécules monohydrogénées (transfert d'un atome d'hydrogène de la surface vers un atome de carbone de la molécule). Dans le cas d'une monohydrogénation, l'atome d'hydrogène restant est placé sur la surface de façon à former un groupement S-H ou M(métal)-H. La position de l'hydrogène en surface est un paramètre important lorsque l'on considérera dans la deuxième partie chaque étape élémentaire de transfert de la surface vers la molécule. Dans cette partie où nous calculerons l'énergie de la réaction d'hydrogénation, l'hydrogène qui ne réagit pas lors de la monohydrogénation est placé sur un atome de soufre pontant du plan (100) lorsque la phase active n'est pas promue. C'est une configuration impossible sur les bords promus qui sont exempts d'atomes de soufre sur le plan (100).

6.1.1.1 Intermédiaires hydrogénés en phase gaz

Avant d'étudier l'hydrogénation des molécules adsorbées à la surface du catalyseur, nous avons comparé la stabilité des intermédiaires dihydrogénés du DBT et du DMDBT en phase gaz. En effet, Bataille *et al.*¹ ont utilisé la stabilité thermodynamique des molécules hydrogénées en phase gaz pour discuter les mécanismes de désulfuration et en déduire l'ordre des vitesses d'hydrogénation en appliquant le postulat de Hammond. Pour vérifier les stabilités supposées nous avons calculé les énergies des différentes espèces dihydrogénées à couche fermée. Les résultats sont reportés dans le graphique 1, où est rappelée la numérotation des atomes de carbone.



Graphique 1 : Energie d'hydrogénation du DBT et du DMDBT en phase gaz.

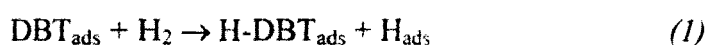
Les intermédiaires hydrogénés du DBT et du DMDBT en phase gazeuse ont des stabilités sensiblement équivalentes, l'écart énergétique ne dépassant pas 0,1 eV. On peut néanmoins remarquer que l'énergie d'hydrogénation du DMDBT est plus faible que celle du DBT sauf lorsqu'un des atomes de carbone hydrogéné est le carbone 4, c'est-à-dire pour les positions 3-4, 1-4 et 4-5. Le groupement méthyle semble avoir une influence sur l'hydrogénation en phase gaz. Un deuxième point à soulever est que les molécules qui conservent un caractère aromatique après réaction avec H₂ sont très stables. Dans ce cas là la réaction d'hydrogénation est exothermique ou athermique. C'est entre autres sur ce point que les résultats ne rejoignent pas ceux obtenus par Bataille *et al.* : ces auteurs ont surestimé les différences dans l'ordre des stabilités relatives des intermédiaires hydrogénés du DBT et du DMDBT, voici l'ordre de stabilité des composés dihydrogénés qu'ils proposent :

- DBT : 1_2 ≈ 1_4 ≈ 2_4a > 3_4 > 2_3 ≈ 1a_1 > 4_4a
- DMDBT : 1_2 > 3_4 > 1_4 > 1a_1 > 2_4a > 2_3 ≈ 4_4a

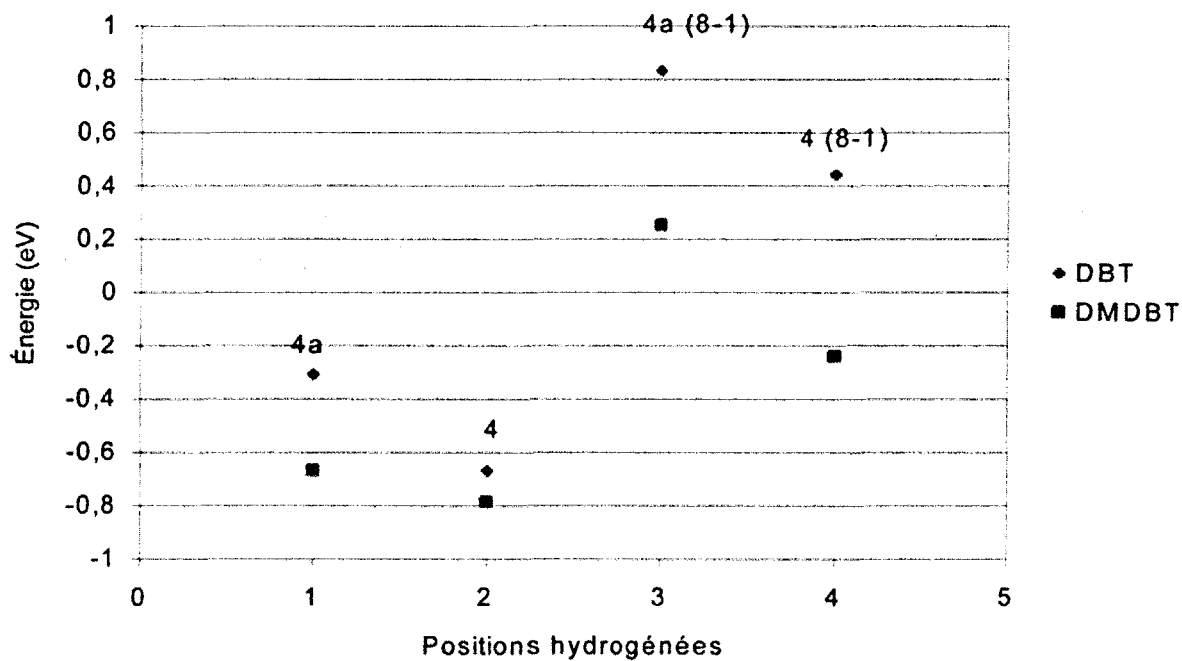
Il n'y a pas d'effet inductif du au groupement méthyle porté par le carbone, car celui-ci est hybridé sp^2 [2] et il ne peut donc pas y avoir de différences aussi nettes entre les deux molécules vis-à-vis de l'hydrogénation sur un plan thermodynamique.

6.1.1.2 Monohydrogénation et dihydrogénation sur MoS_2

La réactivité du DBT et du DMDBT vis-à-vis de l'hydrogénation peut être évaluée en prenant comme état de référence la molécule adsorbée à la surface. De cette façon il sera possible de prendre en compte toutes les espèces hydrogénées dans le mécanisme réactionnel. La réaction d'hydrogénation (1) doit donc être formulée en deux étapes : le transfert successif des deux atomes d'hydrogène. Il existe six possibilités d'hydrogénation (les six liaisons du cycle benzénique) si l'on ne prend pas en compte la possibilité d'hydrogéner le cycle sur deux atome de carbone non adjacents. Cette possibilité est à priori peu probable étant donnée la faible stabilité de la molécule ainsi formée.

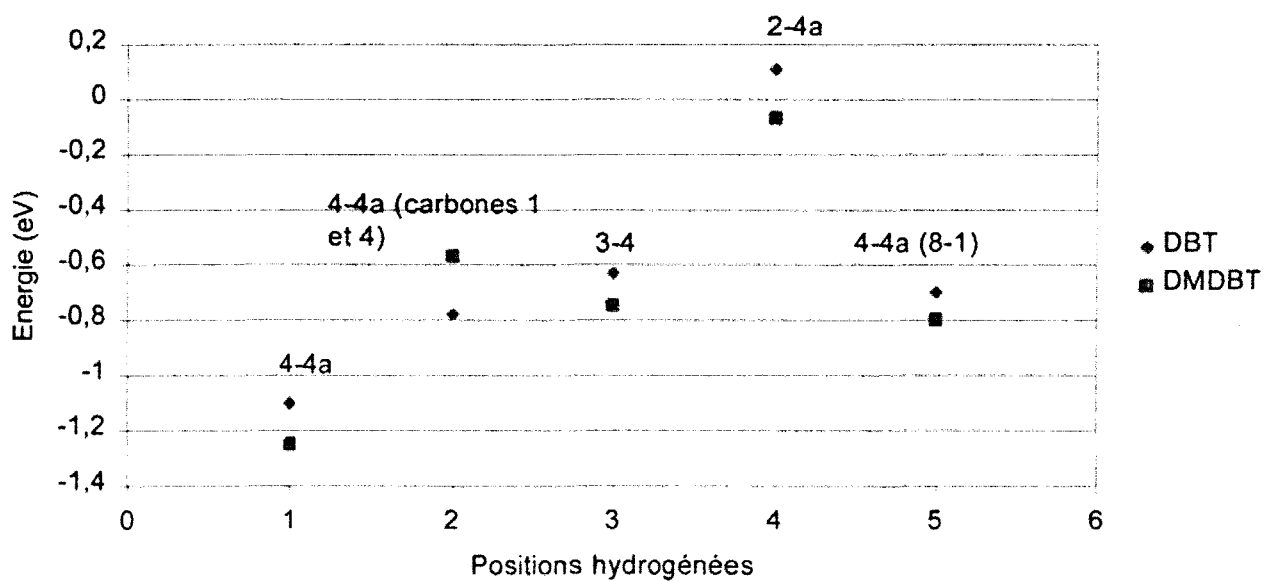


Nous nous sommes intéressé, dans le cas de MoS_2 non promu, principalement aux positions 4, 4a et 4-4a car d'après le mécanisme réactionnel de désulfuration généralement proposé, les deux voies du mécanisme (voies de désulfuration directe et voie hydrogénante) possèdent un intermédiaire commun dihydrogéné en position 4-4a. Les énergies d'hydrogénation sont représentées sur les deux graphiques suivants, pour le DBT et le DMDBT et pour les surfaces [8-2] et [8-1].



Graphique 2 : Énergie de monohydrogénation du DBT et du DMDBT adsorbés sur MoS₂

non promu.



Graphique 3 : Énergie de dihydrogénation du DBT et du DMDBT adsorbés sur MoS₂ non

promu.

Pour les positions considérées, les composés dihydroDMDBT sont plus stables que les composés dihydroDBT correspondants et ce quelle que soit la surface sur laquelle l'adsorption a lieu. La différence d'énergie d'hydrogénation entre les deux molécules est de 0,1-0,2 eV pour les composés dihydrogénés mais l'écart est plus variable dans le cas du transfert d'un seul atome d'hydrogène. On remarque d'autre part que sur la surface [8-2] le DMDBT s'hydrogène plus facilement en position 4a que le DBT ($\Delta E \approx 0,35$ eV), alors que pour un transfert sur l'atome de carbone 4 l'écart énergétique est moins prononcé ($\Delta E \approx 0,15$ eV). Sur la surface [8-1] l'écart entre les deux molécules est beaucoup plus important ($\Delta E \approx 0,60$ eV) que l'atome d'hydrogène soit transféré sur le carbone 4 ou 4a.

En ce qui concerne la réduction complète d'une liaison C-C, les intermédiaires 4_4dihydro(DM)DBT sont les plus stables avec des énergies de réaction supérieures à 1 eV. On s'aperçoit que la configuration d'adsorption n'est pas sans effet sur l'hydrogénation : une rotation de $\pi/3$ du cycle benzénique adsorbé rend non seulement l'hydrogénation plus difficile (nous avons considéré ici la liaison 4a-4), mais inverse l'ordre de stabilité des composés dihydrogénés final : le 4a_4dihydroDBT devient plus stable que le 4a_4dihydroDMDBT.

Enfin nous voyons que la formation d'un produit hydrogéné sur deux atomes de carbones non adjacents n'est pas une réaction thermodynamiquement favorisée, comme nous l'avions supposé plus haut. Les 2-4dihydroDBT et DMDBT se forment avec une énergie voisine de 0 eV et ont ainsi une faible probabilité de formation à la surface.

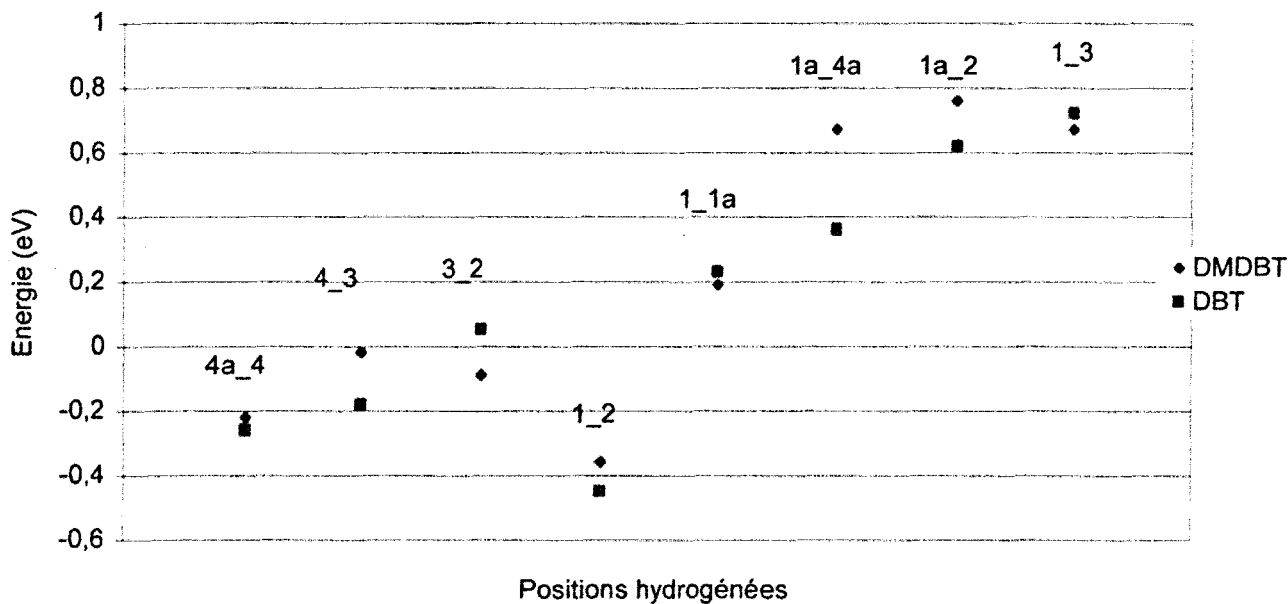
Finalement nous voyons que l'on ne peut pas se baser sur les résultats d'hydrogénation des molécules en phase gaz pour expliquer la stabilité relative des intermédiaires hydrogénés ; les valeurs des énergies d'hydrogénation ainsi que la stabilité des intermédiaires hydrogénés sont différentes suivant que la molécule est en phase gaz ou préalablement adsorbée. Les

résultats d'hydrogénation décrits tout le long de ce chapitre tiennent donc compte des changements induits aux niveaux électronique et géométrique lors de l'adsorption des molécules sur la phase active.

6.1.1.3 Monohydrogénation et dihydrogénation sur MoS₂ promu par Co

De la même façon que pour le catalyseur non promu MoS₂, nous calculons l'énergie d'hydrogénation (mono et dihydrogénation) du DBT et le DMDBT adsorbés sur le bord métallique entièrement promu par Co. Lorsqu'un seul atome d'hydrogène est transféré sur la molécule, l'atome d'hydrogène restant est placé sur la surface de telle sorte que les interactions molécule adsorbée-hydrogène soient nulles (ou du moins très faibles). En conséquence, l'hydrogène est placé sur un atome de soufre du plan basal (100) perpendiculairement aux deux feuillets. Cette géométrie permet de créer une liaison hydrogène avec un atome de soufre du feuillet voisin, avec énergie de l'ordre de 0,2 eV. Afin de pouvoir comparer simplement les résultats nous gardons pour chaque configuration d'hydrogénation la même position sur la surface pour cet hydrogène.

Le graphique 4 reprend l'ensemble des résultats de l'hydrogénation des six liaisons carbone-carbone du cycle benzénique adsorbé. Nous avons de plus calculé l'énergie d'hydrogénation de deux configurations d'intermédiaires hydrogénés sur des carbones non adjacents (1a₂ et 1₃), afin de la comparer à celles d'addition sur des atomes de carbone adjacents. La numérotation des atomes est rappelée sur le graphique.



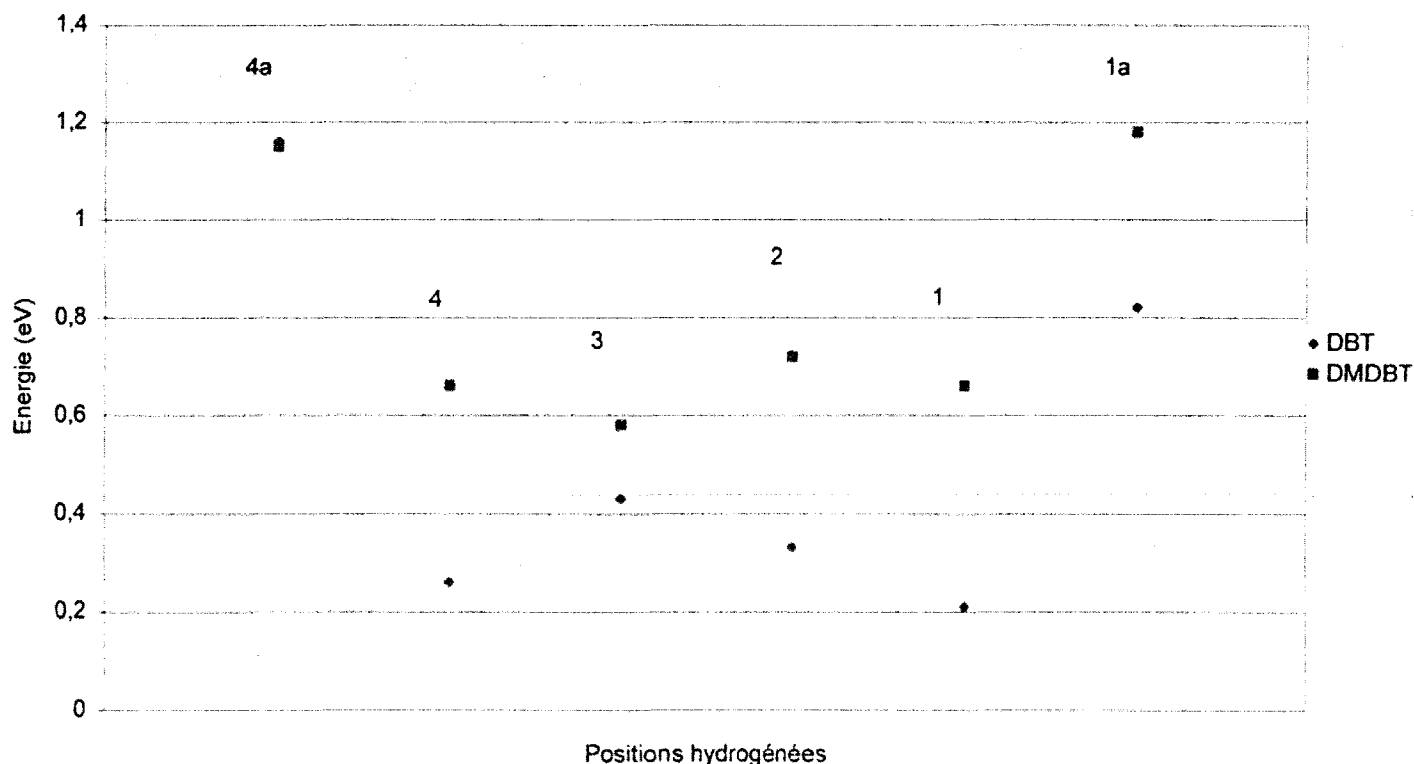
Graphique 4 : Energies de dihydrogénation du DBT et du DMDBT adsorbés sur CoMo.

On constate, comme dans le cas de MoS₂ non promu, que les énergies d'hydrogénation du DBT et du DMDBT sont très voisines, la différence d'énergie étant inférieure à 0,2 eV pour toutes les positions considérées. Seule l'hydrogénation à la jonction des deux cycles (liaison 1a_4a) distingue légèrement les deux molécules. La forte diminution de l'aromaticité entraîne une faible stabilité des molécules hydrogénées, qui présentent une géométrie très distordue. En ce qui concerne la stabilité de ces composés, l'hydrogénation la plus exothermique est l'hydrogénation en position 1_2, suivie de l'hydrogénation de la liaison en α du soufre (liaison 4_4a).

Par comparaison avec MoS₂ non promu, la présence de Co entraîne une diminution des énergies de la réaction d'hydrogénation. Par exemple, $\Delta E = -1,23$ eV pour l'hydrogénation en position 4_4a du DMDBT sur MoS₂ non promu alors que l'on a obtenu $\Delta E = -0,2$ eV pour la même réaction sur CoMo.

Dans un deuxième temps, nous pouvons comparer ces résultats avec les résultats d'hydrogénation en phase gaz du DBT et du DMDBT exposés plus haut. On aperçoit une certaine similarité, en ce sens que l'énergie de la réaction est diminuée de la liaison 1_2 à la liaison 4a_1a. La seule différence réside au niveau de la liaison 4_4a, qui s'hydrogène la plus facilement quand la molécule est adsorbée sur le bord métallique promu (ou non promu), alors qu'elle se situe en cinquième position (après les liaisons 1_2, 3_4, 1_4, 2_3) lorsque la molécule est en phase gaz.

Dans le but de définir un mécanisme réactionnel complet, il est nécessaire de tenir compte des intermédiaires monohydrogénés. Les résultats de la réaction d'un seul atome d'hydrogène avec la molécule adsorbée sont reportés ci-dessous.



Graphique 5 : Energie de monohydrogénation du DBT et du DMDBT adsorbés sur CoMo.

Quelque soit l'atome de carbone attaqué, l'énergie d'hydrogénation est toujours positive. De plus, la différence DBT/DMDBT est beaucoup plus marquée que lors du transfert de deux atomes d'hydrogène : l'écart énergétique entre les deux molécules, pour les carbones 1, 1a, 2 et 4 est de l'ordre de 0,4 eV. Il n'y a pas d'écart pour la position 4a et une différence de 0,2 eV pour la position 3. Si l'on compare ensuite la réactivité des deux molécules, on voit que de toutes les positions considérées c'est le DBT adsorbé qui s'hydrogène le plus facilement. Dans ce cas les positions 4 et 1 semblent les plus favorisées d'un point de vue thermodynamique, comme le montre le graphique 5. A l'inverse, les positions 1a et 4a, qui correspondent aux atomes de carbone aux jonctions des cycles, donnent des composés monohydrogénés très peu stables.

6.1.1.4 Effet de la rotation de la molécule adsorbée

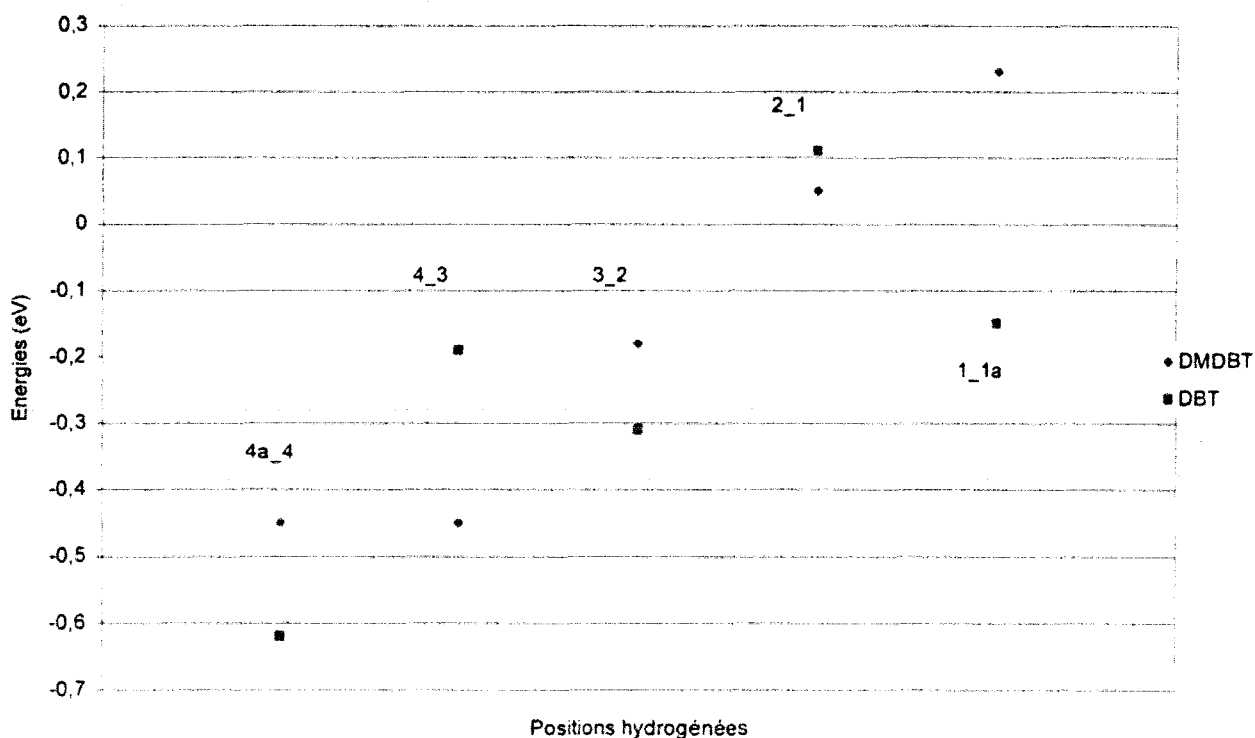
Toutes les réactions d'hydrogénation prises en compte jusqu'à présent ont été modélisées pour une adsorption du DBT et du DMDBT par les atomes de carbone 1 et 3. Cela permet de comparer aisément l'ensemble des résultats, puisque le DBT et le DMDBT ont une énergie d'adsorption en mode η^6 identique et égale à 0,20 eV. Il semble cependant intéressant d'examiner l'influence d'un changement de la configuration d'adsorption -c'est-à-dire d'une rotation du cycle benzénique dans le plan xy- sur la réaction d'hydrogénation du cycle.

Nous avons donc effectué une rotation à plat, selon l'axe d'ordre 6, du cycle benzénique adsorbé, de façon à avoir une interaction avec la surface par les atomes de carbone 1 et 4. Les résultats reportés dans le tableau 1 montrent que l'énergie d'adsorption ne varie pas de manière significative lors d'un petit déplacement de la molécule adsorbée. Cela est dû au fait que la rotation a lieu selon un axe de haute symétrie.

	DBT	DMDBT
Eads1_4	0,26	0,15
Eads1_3	0,20	0,21

Tableau 1 : Energies d'adsorption du DBT et du DMDBT en mode η^6 selon deux configurations.

Si l'écart énergétique pour une même molécule est très faible (0,06 eV) entre les deux configurations, le DBT et le DMDBT réagissent différemment à partir d'une adsorption par les atomes de carbone 1 et 4. L'énergie d'adsorption, un peu plus faible pour le DMDBT pour cette configuration, peut être due à la présence du groupement méthyle sur le carbone 4 qui défavoriserait légèrement l'interaction avec les atomes métalliques. A partir de là nous avons calculé les énergies d'hydrogénation lorsque les deux molécules sont adsorbées par les atomes de carbone 1 et 4. Les résultats sont représentés à l'aide du graphique 6.



Graphique 6 : Energies d'hydrogénation du DBT et du DMDBT adsorbés par les carbones 1 et 4.

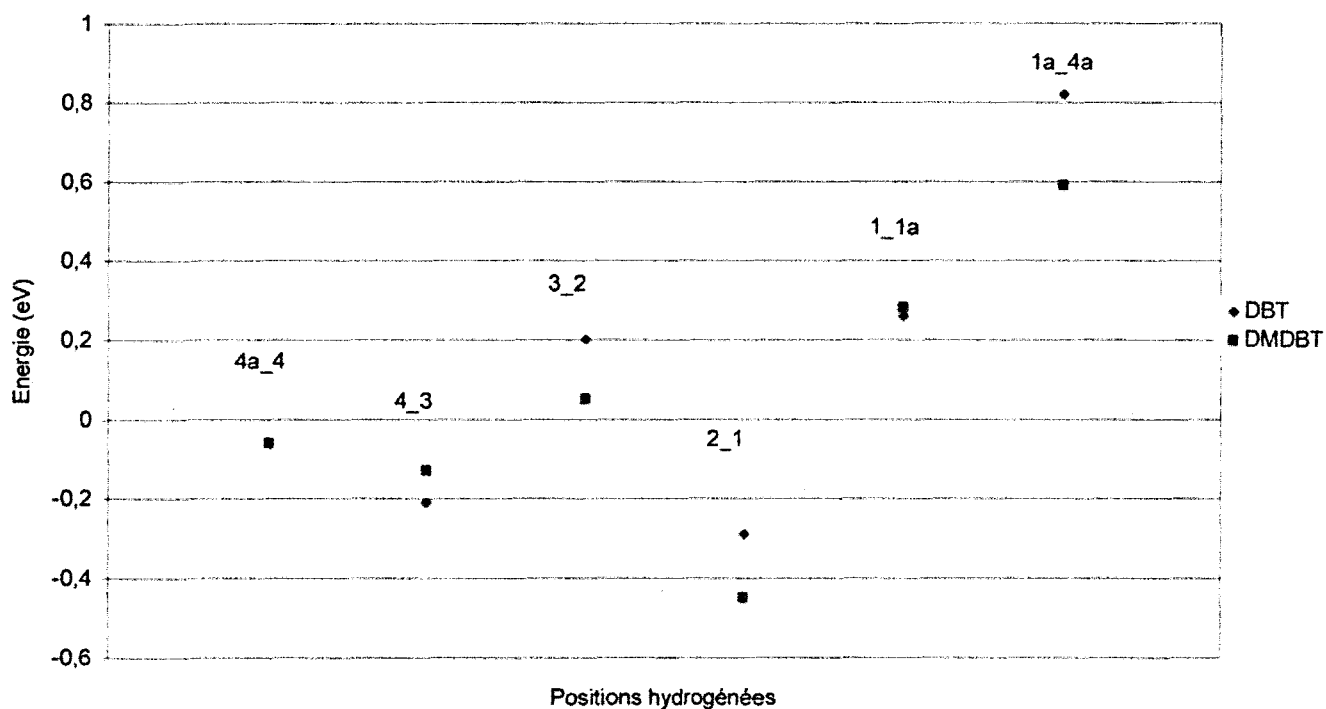
Nous voyons clairement que pour les cinq positions hydrogénées étudiées, l'écart entre le DBT et le DMDBT reste -comme pour l'adsorption par les atomes de carbone 1 et 3- relativement faible (inférieur à 0,2 eV) sauf pour la position 1-1a. La liaison 4_4a devient la liaison la plus facile à hydrogéner, alors que la réaction d'hydrogénation de la liaison 1_2 devient légèrement endothermique (elle était très voisine de -0,4 eV pour les deux molécules adsorbées par les carbones 1 et 3). Ce n'est donc plus la liaison la plus réactive vis-à-vis de l'hydrogénation, comme c'était le cas pour l'adsorption par les atomes de carbone 1 et 3. Par rapport à cette dernière configuration d'adsorption, la différence d'énergie d'hydrogénation est de 0,5 eV pour la liaison 1_2 et de l'ordre de 0,2 eV pour les autres positions.

La configuration d'adsorption par le cycle benzénique a donc une incidence sur l'énergie d'hydrogénation. Toutefois on retrouve encore la similarité de comportement du DBT et du DMDBT vis-à-vis de la réaction de dihydrogénation.

6.1.1.5 Monohydrogénation et dihydrogénation sur MoS₂ promu par Ni

Comme pour le cas d'une promotion par des atomes de Co, l'hydrogénation de chaque liaison carbone-carbone du cycle benzénique adsorbé a été prise en compte afin de comparer la réactivité du DBT et du DMDBT. Nous rappelons que le bord métallique entièrement promu par Ni possède la même configuration que celui promu par Co. Les énergies d'adsorption du DBT et du DMDBT sur ce bord sont respectivement de 0,67 et 0,76 eV.

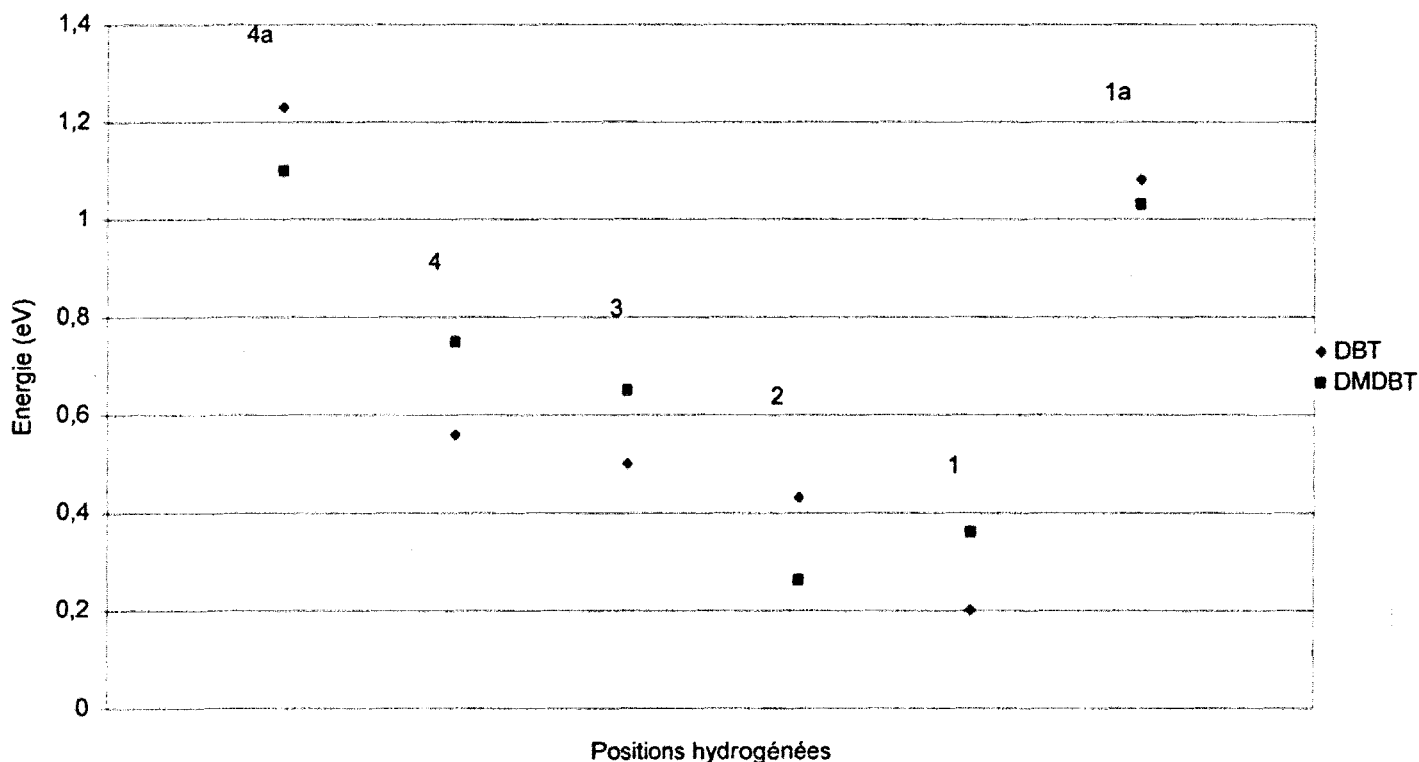
Les résultats pour l'hydrogénation (graphique 7) montrent, comme nous l'observons sur CoMo, des énergies d'hydrogénation tout à fait similaires entre les deux molécules.



Graphique 7 : Energie de dihydrogénation du DBT et du DMDBT adsorbés sur NiMo.

Mais c'est aussi, d'une manière générale, l'ordre des énergies en fonction de la position de l'hydrogénation qui est semblable à l'ordre obtenu sur CoMo. Néanmoins, si les composés de type 1_2dihydro(DM)DBT sont encore les plus stables (c'est la réaction d'hydrogénation la plus exothermique), ce sont ensuite les composés type 4_3dihydro(DM)DBT qui sont stables, alors que c'était le 4_4adihydro(DM)DBT sur CoMo. L'hydrogénation de la position 3_2 est légèrement endothermique pour les deux molécules, alors que sur CoMo l'hydrogénation du DMDBT était exothermique.

Les résultats du transfert d'un seul atome d'hydrogène sur le cycle benzénique sont présentés dans le graphique suivant.

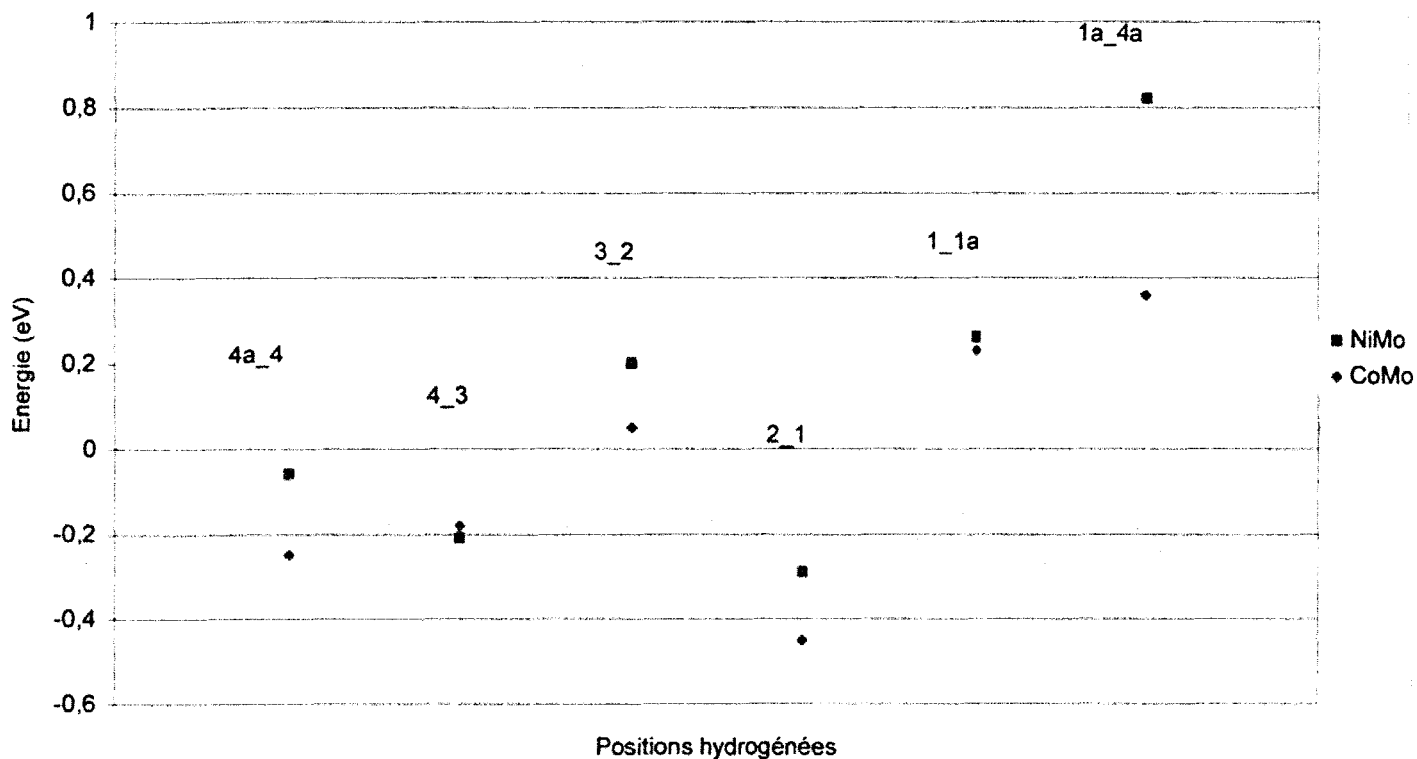


Graphique 8 : Monohydrogénation du DBT et du DMDBT sur NiMo.

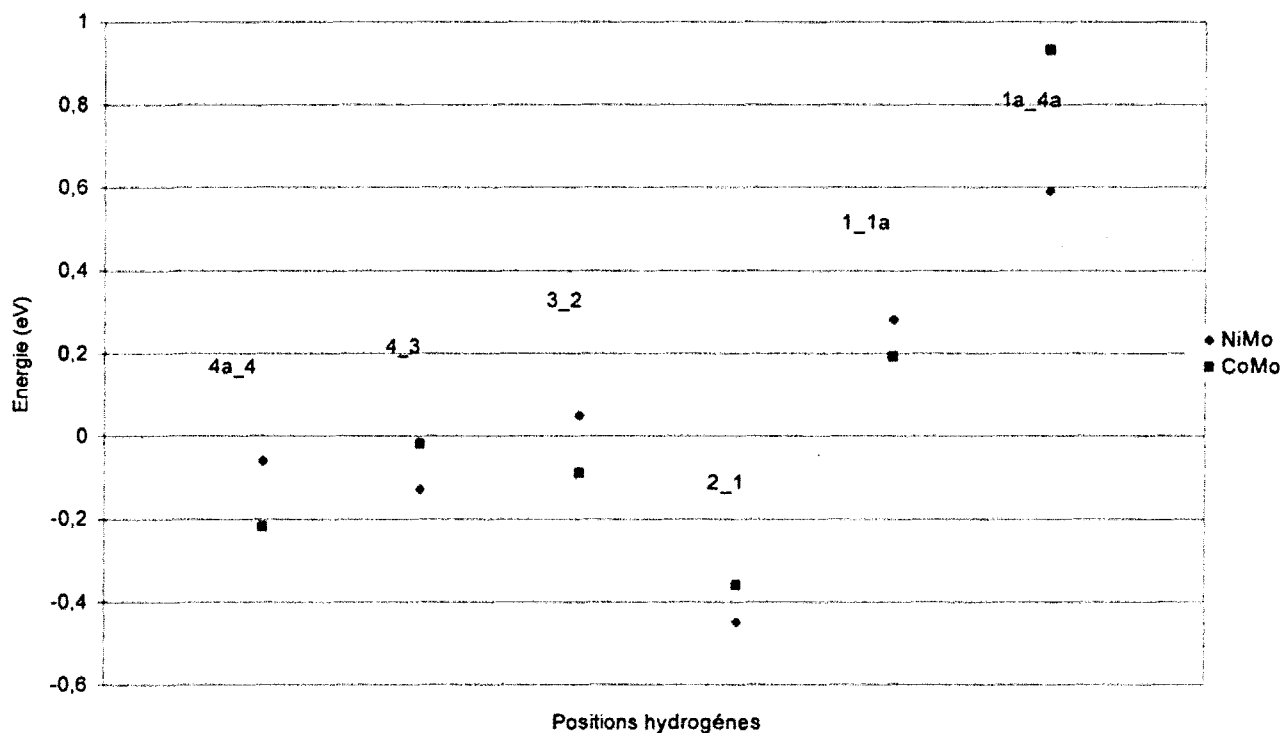
L'énergie de cette réaction est comprise entre 0,2 et 0,8 eV pour le transfert d'un hydrogène sur les atomes de carbone 1, 2, 3 et 4, comme c'était le cas sur CoMo. Les deux atomes de carbone communs aux cycles benzénique et thiophénique restent également les moins sensibles à l'hydrogénation, avec une énergie d'hydrogénation supérieure à 1 eV. La différence principale par rapport aux résultats acquis sur CoMo est que l'écart d'énergie d'hydrogénation entre le DBT et le DMDBT est moins élevé : nous avons sur CoMo $\Delta E_{\text{hydrogénation}}(\text{DBT/DMDBT}) \approx 0,4$ eV pour les positions 4, 2 et 1. On note également que le transfert d'un hydrogène sur les atomes de carbone 1 et 2 du DMDBT est moins endothermique que sur CoMo pour lequel ces énergies étaient respectivement de 0,72 et 0,66 eV.

6.1.2 Conclusion : comparaison de l'effet du promoteur sur l'hydrogénation

Pour comparer facilement l'effet du promoteur sur l'hydrogénation, les graphiques 9 et 10 récapitulent les résultats pour le DBT et le DMDBT : l'énergie d'hydrogénation est tracée comme fonction de l'atome promoteur et de la liaison hydrogénée.



Graphique 9 : Énergie d'hydrogénation du DBT en fonction du promoteur.



Graphique 10 : Energie de dihydrogénation du DMDBT en fonction du promoteur.

La nature de l'atome promoteur n'a qu'une influence très peu marquée sur l'énergie d'hydrogénation et ce pour les deux molécules que sont le DBT et le DMDBT : la différence d'énergie entre les deux promoteurs est de 0,2 eV au maximum pour toutes les positions, hormis à l'intersection des deux cycles (liaison 1a_4a) où la perturbation géométrique créée par la réduction déstabilise fortement les intermédiaires 1a_4adihydro(DM)DBT. Les molécules dihydrogénées les plus stables sont les 1_2dihydro(DM)DBT dont l'énergie d'hydrogénation est de l'ordre de -0,4 eV quel que soit le promoteur. Concernant les autres liaisons, l'hydrogénation en position 3_2 est légèrement facilitée pour le DMDBT, alors que l'hydrogénation en position 4_3 est très légèrement plus exothermique pour le DBT. Mais d'une manière générale, ces différences sont faibles et l'on peut dire clairement, d'un point de vue thermodynamique, que le DBT et le DMDBT ont une réactivité semblable vis-à-vis de

l'hydrogénation du cycle benzénique quand les molécules sont adsorbées en mode η^6 sur le bord métallique promu par Co ou Ni.

6.2 Aspect cinétique de la voie HYD du DBT et du DMDBT

Les résultats de la partie précédente doivent maintenant être complétés par le calcul des énergies d'activation de transfert des hydrogènes du bord métallique vers les cycles benzéniques des DBT et DMDBT adsorbés. Nous allons nous limiter aux transferts d'hydrogène vers les positions 1_2, 3_4 et 4_4a. Rappelons que, d'après le mécanisme réactionnel « classique » proposé au départ par Singhal *et al.*³ et souvent repris dans la littérature,^{4, 5} la molécule dihydrogénée en positions 4_4a est supposée être l'intermédiaire commun aux deux voies possibles pour la désulfuration (DDS et HYD) De plus les molécules tétrahydrogénées en positions 1, 2, 3 et 4 sont des intermédiaires réactionnels observés comme produit de la réaction. Ainsi que cela a été souligné dans la partie précédente, la configuration d'adsorption de H_2 ainsi que l'énergie d'adsorption dissociative sont des paramètres très importants à étudier préalablement pour modéliser correctement les transferts des hydrogènes vers la molécule. Nous allons donc ici nous intéresser à l'interaction de l'hydrogène atomique avec la surface promue soit par Co, soit par Ni en présence de la molécule de DBT ou de DMDBT adsorbée.

6.2.1 Adsorption de H_2 sur la surface promue par Co ou Ni

Afin de calculer les énergies d'activation du transfert de l'hydrogène de la surface à la molécule, il est nécessaire d'avoir une configuration de départ dans laquelle l'hydrogène adsorbé présente une géométrie qui facilite les transferts vers les atomes de carbone du cycle benzénique. Pour cela nous avons considéré plusieurs configurations d'adsorption de H_2 sur

NiMo et CoMo et optimisé les géométries afin d'obtenir l'énergie d'adsorption et de pouvoir estimer les distances finales hydrogène-carbone. Nous ne pouvons pas reprendre directement les résultats d'adsorption de H₂ acquis lors de l'étude de la DDS du DBT puisque, dans le cas présent, la molécule est adsorbée à plat. Rappelons qu'en l'absence de molécule adsorbée, l'adsorption de H₂ est exothermique ou athermique suivant la géométrie d'adsorption. Nous rappelons également que les énergies d'activation de diffusion des atomes d'hydrogène en surface sont faibles (de l'ordre de 0,3-0,4 eV) ce qui nous permet de ne pas prendre explicitement en compte cette étape dans le mécanisme réactionnel. Ci-dessous (tableau 2 et figure 1) sont reportées les énergies d'adsorption de H₂ sur NiMo et CoMo et la géométrie correspondante (géométrie optimisée sur CoMo ; le résultat est bien évidemment similaire sur NiMo).

Image n°	Eads (eV)	
	CoMo	NiMo
I	-0,02	-0,44
II	-0,98	-0,68
III	-0,05	-0,62
IV	-0,24	-0,47
V	-0,30	-0,51

Tableau 2 : Energies d'adsorption dissociative de H₂ sur le bord métallique promu par Co ou Ni en présence du DBT.

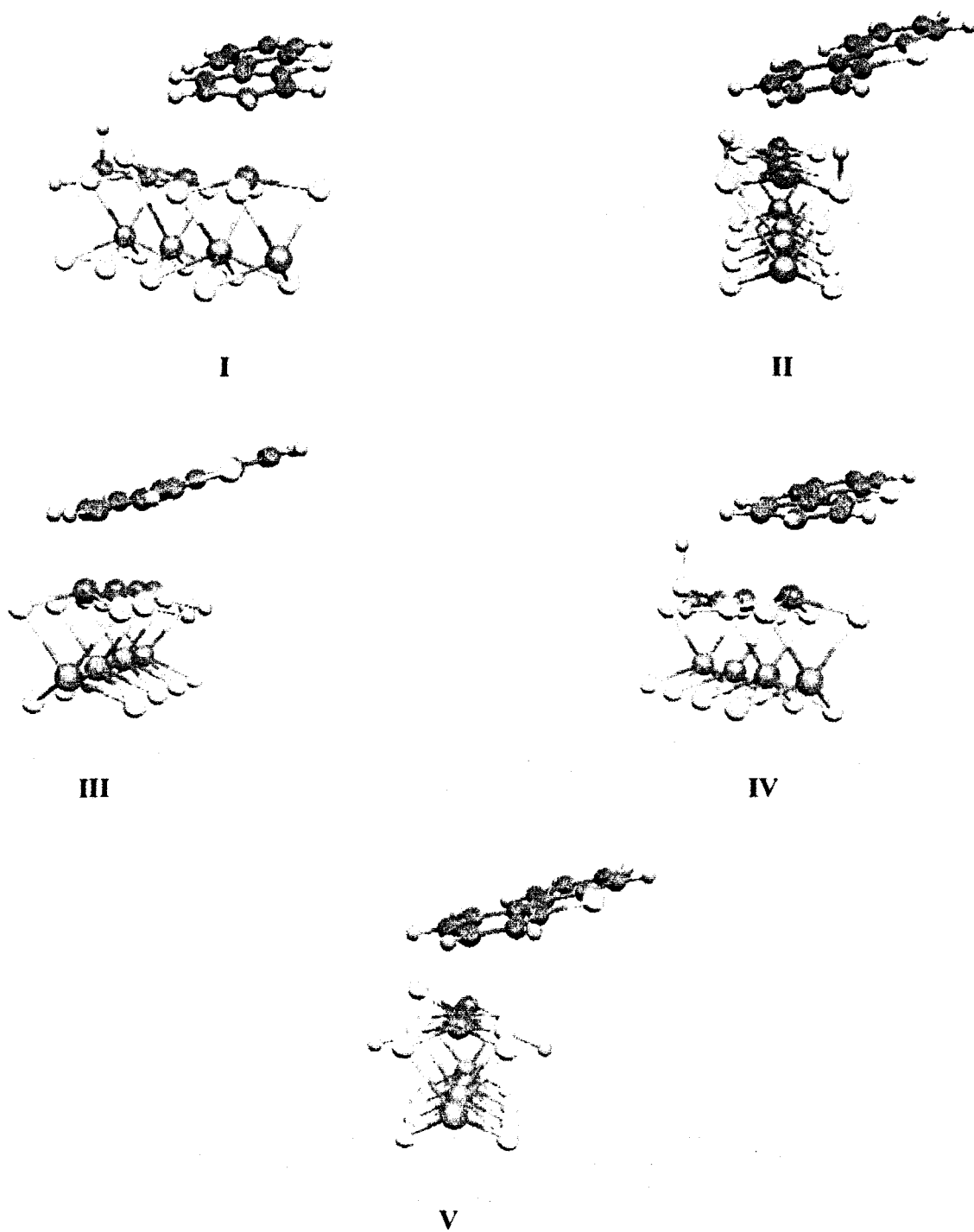


Figure 1 : Cinq configurations d'adsorption dissociative de H₂ sur CoMo avec le DBT adsorbé par le cycle benzénique.

Toutes les énergies des réactions d'adsorption sont endothermiques et plus faibles sur NiMo que sur CoMo, excepté dans le cas de l'adsorption de H₂ sur deux atomes de soufre opposés (image 2). En effet nous avons montré que les distances surface-cycle benzénique adsorbé étaient plus faibles sur CoMo ; ainsi cette configuration dans laquelle les atomes d'hydrogènes sont relevés engendrent des interactions plus importantes sur CoMo et NiMo entre le cycle benzénique et ces atomes d'hydrogène. La dissociation hétérolytique pour former un groupement S-H et un groupement M-H (image 1) est le mode d'adsorption de H₂ le plus stable parmi ces cinq possibilités et ce pour les deux promoteurs. Un deuxième mode d'adsorption athermique sur CoMo (E_{ads}= -0,05 eV) correspond à la formation de deux groupements S-H voisins formant des liaisons hydrogènes avec le deuxième feuillet (image 3). On retrouve un mode d'adsorption S-H/S-H comme étant relativement stable sur NiMo (image 4), mais sur cette surface un des atomes d'hydrogène est en position relevée. Dans la partie suivante nous allons décrire le mécanisme de l'hydrogénation de la liaison carbone-carbone 4_4a et nous allons voir que la géométrie représentée par l'image 3 est un point de départ raisonnable pour décrire un chemin réactionnel amenant à la formation du 4_4adihydrodibenzothiophène. Ensuite seront exposées les étapes élémentaires de la réduction de deux autres liaisons (3_4 et 1_2). Finalement nous étendrons nos résultats à la molécule de 4,6-DMDBT.

6.2.2 Hydrogénation du DBT en position 4_4a sur CoMo

La géométrie de départ qui permet de considérer des transferts directs des atomes d'hydrogène de la surface vers les atomes de carbones 4 et 4a du cycle benzénique est représentée ci-dessous.

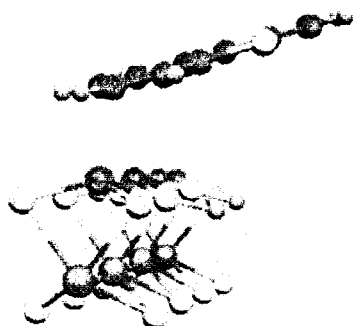


Figure 2 : Etat initial choisi pour étudier l'hydrogénation de la liaison 4_4a.

L'énergie d'adsorption par le cycle benzénique du DBT est de 0,35 eV (voir chapitre IV) et l'énergie d'adsorption de H₂ est de -0,05 eV. Les longueurs des liaisons S-H sont de 1,38 Å (longueur habituelle pour une liaison covalente S-H) et les distances Co-C sont de 2,46 et 2,85 Å. La première étape du mécanisme du transfert s'opère par un basculement de l'atome d'hydrogène qui se place au dessus du plan (100) comme le montre la figure 3 ci-dessous.

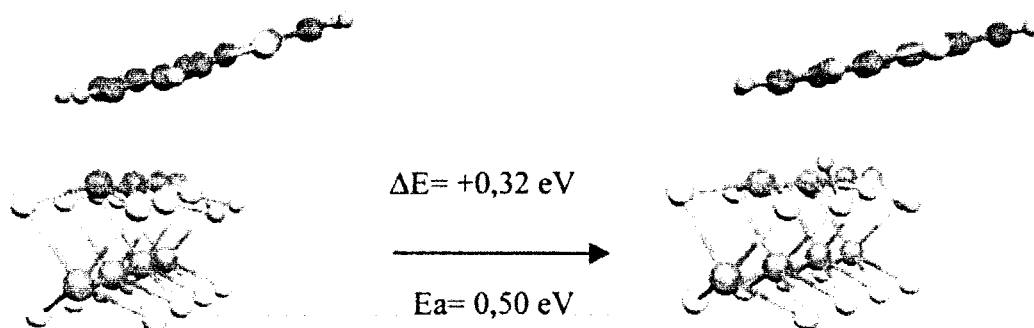


Figure 3 : Basculement de l'hydrogène adsorbé sur le soufre du plan basal.

La réaction est endothermique ($\Delta E=0,32$ eV) et l'énergie d'activation est de 0,50 eV. La longueur de liaison S-H, à la suite du retournement au-dessus du plan, reste égale à 1,38 Å. La liaison Co-C3 s'allonge légèrement de 0,05 Å du fait de ce basculement et passe à 2,51 Å.

La seconde étape est le transfert de cet atome d'hydrogène sur l'atome de carbone n°4 (figure 4).

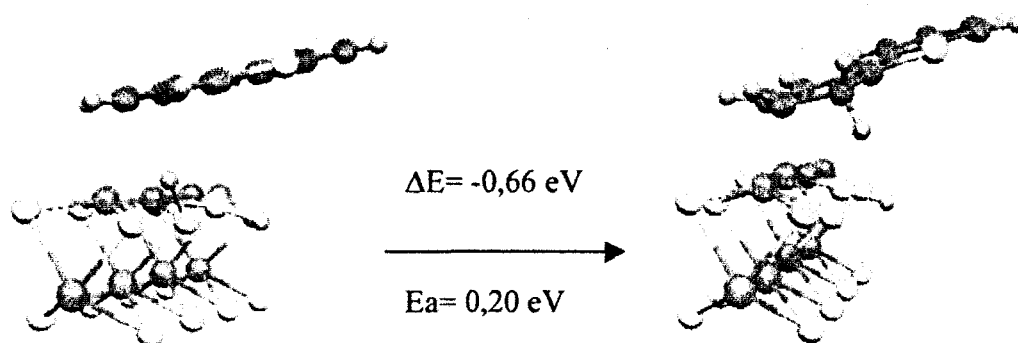


Figure 4 : Géométrie finale du DBT adsorbé hydrogéné en position C4.

Cette étape de transfert est thermodynamiquement favorisée et rapide : la barrière d'activation est peu élevée ($E_a=0,20 \text{ eV}$) et la réaction est exothermique ($\Delta E= -0,66 \text{ eV}$). L'addition d'un atome d'hydrogène conduit effectivement à la formation d'un complexe « π -allyle » qui interagit plus fortement avec la surface. La diminution des longueurs métal-carbone de $0,50 \text{ \AA}$ entre l'état final (elles sont de $2,10$ et $2,30 \text{ \AA}$) et la géométrie initiale est un indice supplémentaire de cette forte interaction entre l'intermédiaire monohydrogéné et la surface. On remarque également que l'atome d'hydrogène sur le carbone n°3 n'est plus dans le plan du cycle et se relève au dessus de celui-ci ; cela confirme le renforcement des liaisons entre la surface et le cycle benzénique. Les distances C-H du groupement CH_2 formé après l'addition de l'hydrogène sont de $1,11 \text{ \AA}$.

Le transfert sur l'atome de carbone 4a s'effectue de la même manière que le transfert sur l'atome C4. Pour cela il faut que l'atome d'hydrogène restant en surface migre sur l'atome de soufre voisin. Pour cela nous calculons l'énergie d'activation nécessaire au passage de

l'hydrogène d'un soufre du plan de base au soufre voisin. Ce transfert est représenté sur la figure 5 ci-dessous.

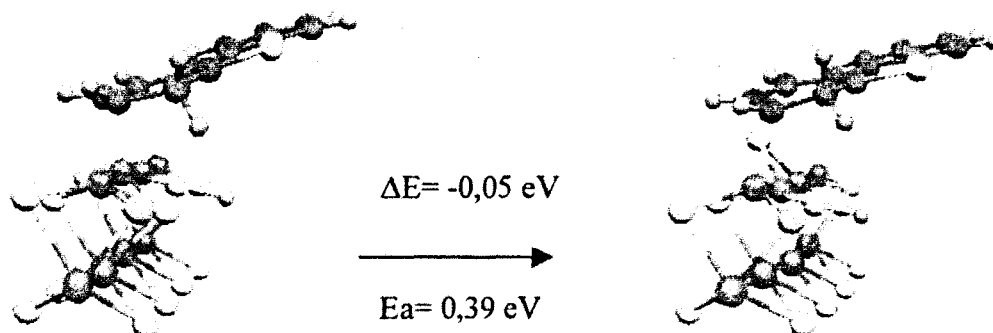


Figure 5 : Transfert d'un hydrogène sur la surface entre deux sulfures du plan de base.

L'énergie d'activation est en bon accord avec les valeurs d'énergie d'activation de diffusion des atomes d'hydrogène en surface déjà obtenues par le calcul (de l'ordre de 0,3 à 0,4 eV).⁶ La présence d'une molécule préalablement adsorbée n'a que peu d'influence sur la barrière énergétique de diffusion, du moins pour ce transfert S-H → S-H ; le DBT est en effet assez éloigné de l'atome d'hydrogène. Cela explique aussi que la différence d'énergie entre les deux états est faible. Nous remarquons que le départ de l'atome d'hydrogène entraîne le soulèvement de l'atome de soufre situé en face du groupement S-H (voir l'état final de la figure 5).

Comme pour le calcul des énergies d'activation des étapes élémentaires de la désulfuration directe du DBT, nous avons, ici aussi, vérifié l'existence du complexe activé pour chaque calcul d'énergie d'activation en effectuant un calcul de fréquence de vibration sur le complexe. Dans le cas présent, le complexe activé du déplacement de l'atome d'hydrogène entre les deux atomes de soufre est représenté ci-dessous (figure 6). Les atomes

de la figure 6 sont ceux pris en compte pour le calcul de fréquence ; la flèche rouge représente le mode normal associé à la vibration imaginaire ($-761,2 \text{ cm}^{-1}$).

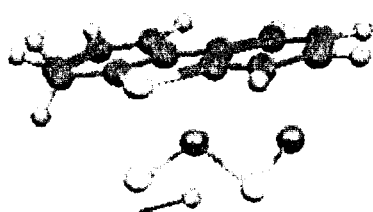


Figure 6 : Complexe activé du passage S-H \rightarrow S-H.

La deuxième étape du transfert est le déplacement de l'atome d'hydrogène sur l'atome de carbone 4a commun aux cycles benzénique et thiophénique. La barrière d'activation est plus de deux fois supérieure à celle du premier transfert et l'énergie d'activation est de 0,45 eV. Il est très probable que la position éloignée de l'atome de carbone 4a du bord métallique soit la cause de cette forte énergie d'activation. Cette étape finale de l'hydrogénation sur la liaison 4_4a est représentée ci-dessous (figure 7).

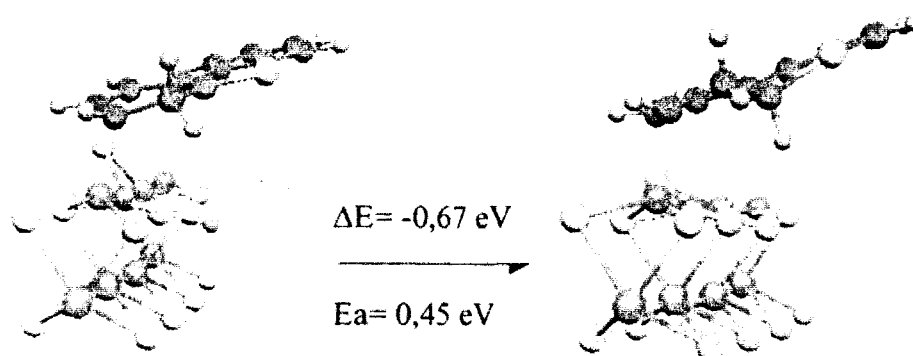


Figure 7 : DBT dihydrogéné en position 4_4a adsorbé sur le bord métallique promu par du Co.

La distance entre l'atome d'hydrogène transféré et l'atome C4a est de 1,11 Å ; la liaison C4a-S voit sa longueur augmenter de 0,12 Å par rapport à sa longueur en phase gaz ; il en est de même pour la liaison C4a-C1a commune aux deux cycles. Un calcul de fréquence pour l'état de transition montre bien le déplacement de l'atome d'hydrogène du soufre vers le carbone 4a qui correspond à la seule fréquence négative obtenue. A l'état de transition la distance S-H est de 1,46 Å et la distance C-H est de 1,91 Å. Le complexe activé représenté avec le déplacement de l'hydrogène figure ci-dessous.

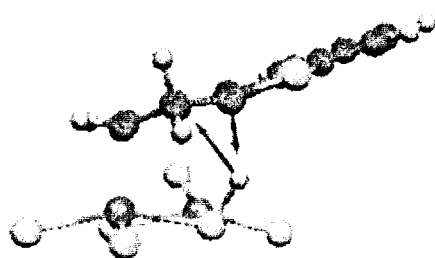


Figure 8 : Complexe activé du second transfert de H vers l'atome C4a.

6.2.3 Hydrogénation du DBT en position 3_4 sur CoMo

Nous pouvons envisager l'hydrogénation en position 3_4 en prenant comme point de départ le DBT adsorbé, hydrogéné en position 4 dont nous avons déterminé le mécanisme de transfert dans la partie précédente. Mais l'atome d'hydrogène qui se trouve sur la surface est placé volontairement de la façon suivante (figure 9) et ne se trouve plus sur un atome de soufre parallèle au plan basal.

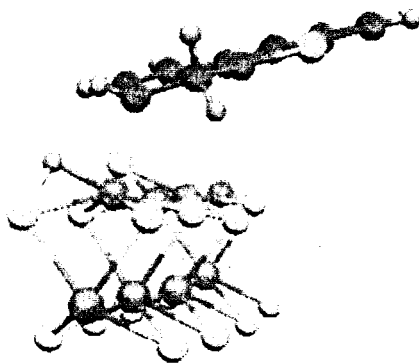


Figure 9 : Intermédiaire initial considéré pour le transfert sur le C3.

L'hydrogène de surface est un intermédiaire entre un hydrure (groupement Co-H) et un proton (groupement S-H). Cette espèce se forme du fait de l'insaturation importante qui existe en surface. Les longueurs de liaison S-H et Co-H sont respectivement de 1,51 et 1,66 Å (les longueurs de liaison covalentes sur ce type de surface sont typiquement de 1,38 Å pour S-H et 1,47 Å pour Co-H). L'énergie d'activation pour le transfert sur le C3 est de 0,35 eV, pour une énergie de réaction de -0,74 eV.

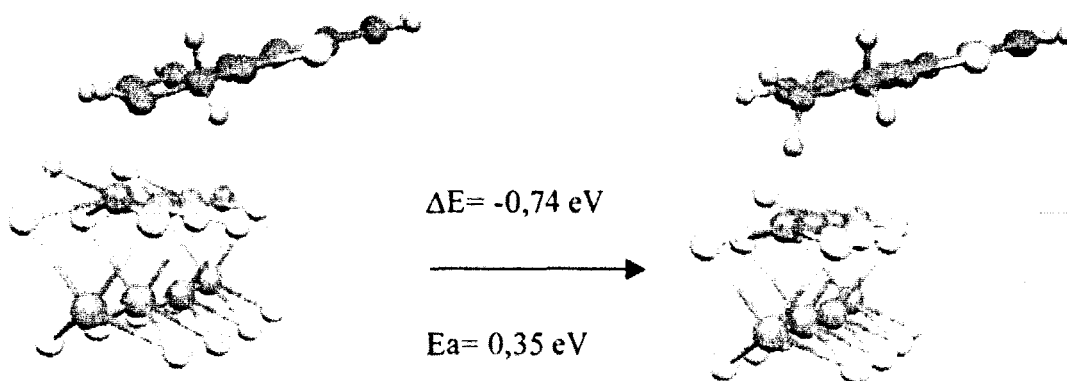


Figure 10 : Transfert sur le C3 du DBT

Le complexe activé du transfert sur le C3 est représenté ci-dessous (figure 11) :



Figure 11 : Complexe activé correspondant à la réaction $H(\text{surface}) \rightarrow C3-H$.

Sur l'intermédiaire hydrogéné final, l'atome d'hydrogène qui a été transféré est à une distance de 1.82 \AA du Co ; de ce fait la distance C-H correspondante est de 1.16 \AA , supérieure de 0.04 \AA à une distance C-H d'un cycle benzénique classique. C'est donc une liaison agostique de l'hydrogène avec un atome métallique de la surface.

L'énergie de formation de la liaison C3-H est très voisine de l'énergie relative au transfert sur le C4a pour former le DBT adsorbé dihydrogéné en position 4_4a (on a alors $\Delta E = -0.67 \text{ eV}$ vs -0.74 eV pour la liaison 3_4). L'énergie d'activation pour former C4a-H est par contre plus élevée (0.45 eV) que l'énergie calculée pour transférer l'hydrogène sur le C3. Cela s'explique par le saut plus grand que doit faire l'hydrogène pour atteindre le carbone C4a : la distance $H_{\text{surface}}-C4a$ est de 3.75 \AA à comparer à la distance $H_{\text{surface}}-C3$ de 2.48 \AA . La sélectivité de l'intermédiaire hydrogéné formé (4_4a ou 4_3) sera donc sous contrôle cinétique.

6.2.4 Hydrogénation du DBT en position 1_2 sur CoMo

L'hydrogénation de la liaison 1_2 est un second point de départ envisageable pour décrire la tétrahydrogénation du cycle benzénique. Le transfert sur le C1 est représenté ci-après (figure 12).

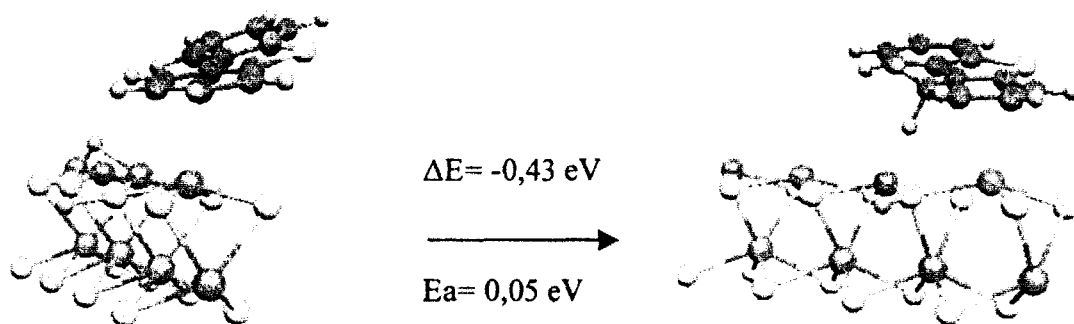


Figure 12 : Transfert sur le carbone 1

Le transfert sur le C1 n'est pratiquement pas activé. La configuration de départ montre un atome d'hydrogène pontant entre un atome de soufre et un atome métallique, configuration déjà observée lors du transfert sur le C3. Les longueurs de liaison S-H et Co-H sont très voisines : 1,55 et 1,59 Å. Une fois l'atome d'hydrogène transféré, on retrouve l'apparition d'un hydrogène agostique. Ici la distance C-H est de 1,18 Å, mais plusieurs configurations ont été testées et il est possible de faire varier cette distance de 1,23 à 1,15 Å.

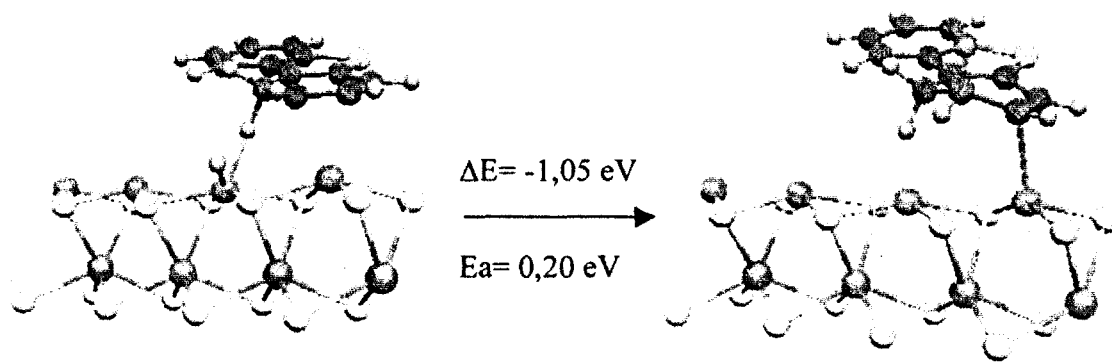


Figure 13 : Dihydrogénation en position 1_2

Le transfert sur le C2 a lieu en deux étapes. La première étape est le basculement du soufre – équivalent à ce que nous avons pu observer pour le transfert sur le C4 avec une énergie d'activation assez importante de 0,50 eV. Cela est dû à la présence du DBT adsorbé qui crée des contraintes rendant le déplacement de l'hydrogène plus difficile. La deuxième étape est ensuite le transfert directement sur l'atome de carbone (figure 13), avec une faible énergie d'activation.

6.2.5 Hydrogénation du DMDBT : comparaison avec le DBT

Les trois positions hydrogénées étudiées d'un point de vue cinétique pour le DBT ont de la même manière été considérées pour le DMDBT. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant, qui donne l'énergie d'activation en fonction de l'atome de carbone hydrogéné et de la molécule.

Position	C4a	C4	C3	C2	C1
DBT : Ea (eV)	0,45	0,25	0,35	0,20	0,05
DMDBT : Ea (eV)	0,55	0,14	0,09	0,13	0,10

Tableau 3 : Energie d'activation en fonction de la position hydrogénée.

Dans la première partie nous avons vu qu'il n'y avait pas de différences significatives entre les deux molécules au niveau thermodynamique lorsque l'on considère la dihydrogénation d'une liaison quelconque du cycle. La différence entre les deux molécules, si différence il y a, se fera donc au niveau de la cinétique d'hydrogénation. L'énergie d'activation pour hydrogéner l'atome de carbone 4, porteur du groupement méthyle, est d'après les résultats très voisine quel que soit la molécule : 0,20 eV pour le DBT et 0,14 eV pour le DMDBT. Par contre l'hydrogénation en position 4a est désavantagée pour le DMDBT ($E_a = 0,55$ eV vs 0,45 eV pour le DBT) et l'hydrogénation en position 3 est très défavorisée pour le DBT (0,35 eV vs 0,09 eV pour le DMDBT). La liaison 4_4a s'hydrogène donc à la même vitesse pour les deux molécules, mais l'hydrogénation de la liaison 3_4 est favorisée pour le DMDBT. Pour la liaison 1_2, dans les deux cas, les barrières d'activation sont faibles et les réactivités du DBT et du DMDBT seront équivalentes vis-à-vis de l'hydrogénation de cette liaison C-C.

6.3 Désulfuration par la voie hydrogénante : conclusion

D'un point de vue thermodynamique, l'hydrogénation d'une première liaison du cycle benzénique adsorbé du DBT et du DMDBT est plus difficile que la désulfuration de la molécule. De plus l'introduction de promoteur rend les réactions d'hydrogénation moins exothermiques que celles sur MoS_2 non promu. Mais le point essentiel est qu'il n'existe aucune différence de comportement vis-à-vis de l'hydrogénation entre les deux molécules étudiées.

Nous avons modélisé la réaction d'hydrogénation du dihydroDBT de façon à obtenir comme produit final le 1, 2, 3, 4-tétrahydroDBT (figure 14), intermédiaire réactionnel de la voie HYD. L'énergie globale d'hydrogénation pour l'obtention du tétrahydroDBT est de -1,35 eV, qui se décompose en -0,62 eV pour hydrogéner la position 1_2 et -0,73 eV pour hydrogéner la

deuxième liaison 3_4. Le DBT est initialement adsorbé par les carbones 1 et 4. Un résultat similaire avait été obtenu par S. Cristol⁷ qui a montré que la tétrahydrogénation du MBT sur les mêmes positions était très exothermique, ce qui n'est pas le cas pour tout les intermédiaires tétrahydrogénés.

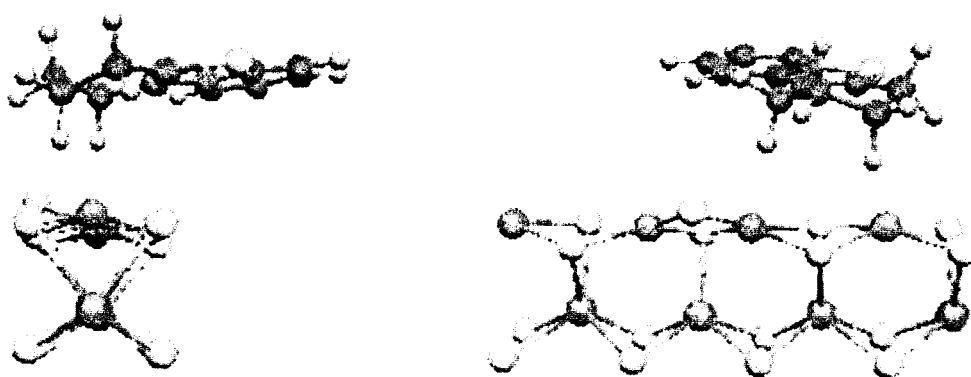


Figure 14 : 1, 2, 3, 4-tétrahydroDBT adsorbé sur CoMo.

Cette intermédiaire est donc fortement lié à la surface ; néanmoins c'est une molécule qui est stable en phase gaz étant donné qu'elle conserve un caractère aromatique très marqué. Il faudra calculer l'énergie de désorption de cet intermédiaire et l'énergie d'activation associée pour montrer que sa concentration dans le milieu actif n'est pas insignifiante.

Cela nous amène à la question de savoir quelle est l'étape de désulfuration qui s'opère une fois que la molécule est hydrogénée ; est-ce que la liaison C-S s'hydrogénolyse quand l'intermédiaire est à plat ou bien est-ce que la molécule desorbe et se réadsorbe sur un autre site pour subir une scission des deux liaisons C-S ? Cette dernière hypothèse a déjà été postulée ; la flexibilité gagnée du cycle benzénique hydrogéné permettrait au DMDBT de s'adsorber perpendiculairement à la surface.⁸ Néanmoins les calculs montrent que la distorsion gagnée du cycle n'est pas suffisante pour permettre une telle adsorption.

D'un point de vue cinétique, nous avons vu qu'il n'y a pas d'écarts marqués entre les énergies d'activation de transfert des hydrogènes de la surface vers le DBT ou le DMDBT. La présence des groupements méthyles en position 4 et 6 ne crée pas de différence de comportement entre les deux molécules vis-à-vis de l'hydrogénation du cycle benzénique.

- ¹ : F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191, 409, 2000
- ² : M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, 5th ed., 2001
- ³ : G. H. Singhal, R. L. Espino, J. E. Sobel, G. A. Huff, *J. Catal.* 67, 457, 1981
- ⁴ : J. Mijoin, G. Pérot, F. Bataille, J. L. Lemberon, M. Breysse, S. Kasztelan, *Catal. Lett.* 3-4 71, 139, 2001
- ⁵ : N. Nagai, T. Sato, A. Aiba, *J. Catal.* 97, 52, 1986
- ⁶ : A. Travert, H. Nakamura, R. A. van Santen, S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, *JACS* 124, 7084, 2002
- ⁷ : S. Cristol, Thèse de l'Université de Provence, 2000
- ⁸ : M. V. Landau, D. Berger, M. Herskowitz, *J. Catal.* 158, 236, 1996

CONCLUSION

L'étude de la stabilité des surfaces promues par Co ou Ni en fonction des paramètres expérimentaux que sont la température et les pressions partielles des réactifs (H_2 et H_2S) nous a permis de modéliser correctement l'interaction du DBT et du 4,6-DMDBT sur le plan (100) du MoS_2 promu qui constitue la phase active du catalyseur d'hydrodésulfuration. La substitution des atomes de molybdène de surface du plan (100) actif en hydrodésulfuration¹ par des atomes de cobalt ou de nickel entraîne la formation de surfaces stables qui présentent naturellement des lacunes (atomes métalliques insaturés). En effet, ces lacunes sont des sites potentiellement actifs² dès qu'elles possèdent une taille suffisamment grande pour permettre l'adsorption (et par la suite la réactivité) des molécules polyaromatiques soufrées. La prise en compte de deux taux de promotion extrêmes (25% et 100% de substitution) sur le bord des cristallites de MoS_2 nous montre que le bord métallique expose des sites insaturés quel que soit le taux de substitution. Par contre le bord soufré est très peu sensible à la présence de promoteur ; seul l'introduction d'atomes de Ni, lorsqu'il substitue entièrement le bord soufré entraîne la formation de lacunes (de petite dimension) dans des conditions très réductrices, très différentes des conditions opératoires industrielles. L'adsorption du DBT et du 4,6-DMDBT a donc été étudiée sur le bord métallique promu et également non promu afin de mettre en avant l'effet promoteur sur l'adsorption.

Nous observons que l'effet accepteur des orbitales d de la surface est modifié lors de la promotion, ce qui conduit à une baisse significative des énergies d'adsorption mais surtout à un changement du mode d'adsorption préférentiel du DBT par rapport à celui obtenu sur MoS_2 non promu. En effet si l'adsorption à plat par le cycle benzénique est favorisée sur MoS_2 non promu, c'est l'adsorption en mode η_1 (adsorption perpendiculaire de la molécule par l'atome de soufre) qui devient prédominante pour des taux de promotion importants. Ce changement de configuration d'adsorption n'est observable que pour le DBT car le DMDBT ne peut s'adsorber en mode η_1 à cause de la gêne stérique due aux groupements méthyles.

Dès que ces problèmes stériques sont éliminés, les deux molécules se comportent de la même manière. Par exemple l'énergie d'adsorption par le cycle benzénique du DBT et du DMDBT est de 0,20 eV sur CoMo totalement promu, puisque la surface est entièrement lacunaire en soufre.

En nous basant sur ces résultats d'adsorption, nous sommes en mesure de donner une première explication des résultats expérimentaux concernant notamment l'activité de la réaction de désulfuration quand la phase active est promue. Nous avons remarqué que l'adsorption en mode η_1 active les liaisons C-S, alors que l'adsorption par le cycle benzénique active les liaisons C-C. Or expérimentalement il ressort que l'activité de la DDS du DBT augmente fortement en présence de Co ou Ni (facteur 60) alors que l'augmentation est beaucoup plus limitée pour l'activité de la DDS du DMDBT et également l'activité de la voie hydrogénante (HYD)³. Ainsi nous avons postulé que l'adsorption en mode η_1 est l'étape précurseur de la DDS tandis que l'adsorption en mode η_6 est l'étape initiale de la voie HYD. De cette façon nous avons pu déterminer le profil énergétique de la DDS du DBT sur NiMo et CoMo.

Ce profil énergétique nous montre que l'étape limitante du mécanisme proposé est la rupture de la seconde liaison C-S, aussi bien d'un point de vue cinétique que thermodynamique. La barrière énergétique est voisine de 1,50 eV, plus élevée que celle obtenue sur MoS₂. Cela confirme le fait que le promoteur agit principalement comme producteur de sites actifs et non en abaissant la barrière énergétique. Cela explique que l'étape limitante qui est la régénération du site actif sur MoS₂ soit déplacée en présence d'atomes promoteurs. On comprend également que l'effet promoteur sur l'activité de la DDS du DMDBT soit très peu marqué puisque ce dernier ne peut s'adsorber perpendiculairement à la surface.

Finalement nous avons débuté l'étude de la désulfuration par la voie hydrogénante. Dans ce cas les deux molécules sont prises en compte. Le calcul des énergies d'hydrogénation du cycle benzénique ainsi que la détermination des énergies d'activation du transfert des atomes d'hydrogène de la surface vers la molécule nous montre que quand l'adsorption du DBT et du DMDBT peut s'effectuer de la même façon il n'y a pas de différences au niveau réactivité entre ces deux molécules.

Il sera intéressant que cette étude de la désulfuration par la voie HYD soit menée à terme afin de comprendre la petite différence de comportement qu'il existe entre les CoMo et NiMo, ces derniers ayant un pouvoir hydrogénant plus marqué qui est nécessaire pour désulfurer plus profondément.

¹ : M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.* 149, 414, 1994

² : Y. Okamoto, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.* 120, 29, 1989

³ : F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191, 409, 2000

