

# THESE

pour l'obtention du Grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS  
(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)  
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac N°523

Secteur de Recherche : Chimie Organique, minérale, industrielle

Présentée par :

**Florian PELARDY**

Ingénieur ENSCCF

\*\*\*\*\*

## **IMPACT DE COMPOSÉS OXYGÉNÉS MODÈLES SUR L'HYDRODÉSULFURATION SÉLECTIVE DES ESSENCES ISSUES DU FCC**

\*\*\*\*\*

Directeur de Thèse : Sylvette BRUNET, Chargée de Recherche CNRS, Université de Poitiers

Co-directeur de Thèse : Céline FONTAINE, Maître de Conférences, Université de Poitiers

Soutenue le 16 décembre 2010 devant la Commission d'Examen

\*\*\*\*\*

### **JURY**

- Président :** Sabine PETIT, Directrice de Recherche CNRS, Université de Poitiers
- Rapporteurs :** Michel VRINAT, Directeur de Recherche CNRS, IRCELYON  
Alain KIENNEMANN, Professeur, Université de Strasbourg
- Examineurs :** Elodie DEVERS, Ingénieur de Recherche, IFP Energies nouvelles  
Antoine DAUDIN, Ingénieur de Recherche, IFP Energies nouvelles  
Sylvette BRUNET, Chargée de Recherche CNRS, Université de Poitiers  
Céline FONTAINE, Maître de Conférences, Université de Poitiers







Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO – UMR 6503) de l'Université de Poitiers en collaboration avec IFP Energies nouvelles (convention Cifre).

Je souhaiterais remercier les personnes qui ont participé à son accomplissement :

Monsieur Jean-Michel Léger, directeur du LACCO, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Mademoiselle Sylvette Brunet, Chargée de Recherche, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe « Fluoration et Hydrotraitement » et pour avoir suivi l'avancement de ce travail au quotidien. Ses conseils, sa disponibilité et sa rigueur scientifique m'ont permis de donner le meilleur de moi-même au long de ces trois années.

Monsieur Michel Vrinat, Directeur de Recherche à l'IRCELyon, et Monsieur Alain Kiennemann, Professeur de l'Université de Strasbourg, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Madame Sabine Petit, Directrice de Recherche à l'Université de Poitiers, pour avoir accepté de présider ce jury.

Mademoiselle Céline Fontaine, Maître de Conférences, pour m'avoir encadré et prodigué ses conseils au quotidien.

IFP Energies nouvelles, pour l'accompagnement de ses doctorants. Ainsi, je remercie particulièrement Elodie Devers, Fabrice Bertoncini et Antoine Daudin, Ingénieurs de Recherches, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, pour leurs compétences scientifiques et leurs regards critiques, ainsi que le soutien qu'ils ont pu m'apporter pendant ces trois années.

Monsieur Pascal Raybaud, Ingénieur de Recherches à IFP Energies nouvelles, et Mademoiselle Céline Dupont, en contrat postdoctoral, pour l'intérêt qu'ils ont pu porter à ce travail, pour leur contribution et leur apport en modélisation. Je les remercie pour leur pédagogie, leur disponibilité, et pour la richesse des échanges au cours de ces trois années.

Je tiens également à remercier chaleureusement l'ensemble du personnel technique du LACCO et d'IFP Energies nouvelles qui ont contribué à ce travail :

Monsieur Philippe Lecour, Technicien à IFP Energies nouvelles, pour son travail de caractérisation SPX.

Monsieur Stéphane Pronier, Assistant Ingénieur au LACCO, et Madame Julie Rousseau pour leur travail de microscopie.

Madame Christine Canaff, Ingénieur d'études au LACCO, pour son travail d'analyses en GC/MS.

Madame Sophie Schneider, Adjointe Technique, et Madame Cécile Bonnet-Beaufranc, pour les analyses élémentaires spécifiques.

Monsieur Michel Chauveau, pour son aide technique au quotidien plus que précieuse, ses conseils avisés, mais également pour ces bons moments passés autour d'un café.

Il m'est impossible d'oublier tout ceux qui ont contribué à la bonne humeur omniprésente pendant ces trois années : les différents membres de l'équipe, la famille Clermontoise (Maxime, Thibaut, Julien et Rodolphe), ceux en provenance des quatre coins de la France (Alexandre, Christophe, Benoit) et les expatriés (Ana Sofia, Mario, Marco, Yilda). Merci à tous pour ces bons moments passés autour d'un café, d'une bonne bouteille ou d'une bonne assiette, voire d'un jeu de société lors de nos longues soirées chargées en émotions.

Je terminerai en remerciant mes proches, pour leur soutien au quotidien malgré parfois la distance, et enfin Céline, pour le bonheur omniprésent qu'elle m'apporte.





# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>7</b>
<b>I - Réactions d'hydrotraitement .....</b>	<b>9</b>
I. 1 - Procédé industriel d'hydrotraitement .....	9
I. 2 - Désulfuration poussée des essences .....	10
I. 2. 1 - Composition des essences issues de FCC.....	10
I. 2. 2 - Les procédés industriels de désulfuration sélective .....	12
I. 2. 1 - Réactivité d'une charge modèle d'essence issue de FCC .....	16
<b>II - Catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement.....</b>	<b>18</b>
II. 1 - Généralités.....	18
II. 2 - Catalyseurs non promus .....	19
II. 3 - Catalyseurs promus .....	20
II. 3. 1 - Mise en évidence de la phase mixte .....	20
II. 3. 2 - Description et rôle catalytique du site actif.....	22
II. 4 - Amélioration de la sélectivité des catalyseurs.....	26
II. 4. 1 - Modification de la phase active .....	26
II. 4. 2 - Empoisonnement des sites.....	28
II. 4. 3 - Influence du support.....	29
<b>III - Procédés de désoxygénation catalytique.....</b>	<b>31</b>
III. 1 - Obtention et valorisation de coupes issues de la biomasse.....	32
III. 2 - Transformation de charges réelles .....	34
III. 3 - Transformation de charges modèles de bio-huiles.....	35
III. 4 - Transformation de différentes molécules modèles .....	36
III. 4. 1 - Le benzofurane et les composés phénoliques.....	36
III. 4. 2 - L'heptanoate de méthyle .....	39
III. 5 - Interaction entre les composés oxygénés et la surface des catalyseurs .....	40
<b>IV - Impact des hétéroatomes sur les réactions d'hydrotraitement.....</b>	<b>41</b>
IV. 1 - Hydrodésulfuration, hydrodésoxygénation et hydrodésazotation .....	41
IV. 2 - Influence de l'eau et du sulfure d'hydrogène .....	43
IV. 3 - Influence du monoxyde de carbone .....	44
IV. 4 - Transformation du monoxyde de carbone – Réaction de water gas shift.....	46
<b>V - Conclusion .....</b>	<b>48</b>

**CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE ..... 49**

**I - Catalyseurs et caractérisations ..... 51**

I. 1 - Catalyseurs.....	51
I. 2 - Caractérisation du catalyseur avant et après réaction.....	51
I. 2. 1 - Analyse des teneurs en soufre et en carbone.....	51
I. 2. 2 - Spectroscopie de photoélectrons X.....	51
I. 2. 3 - Microscopie électronique en transmission.....	55
I. 2. 4 - Diffraction des rayons X.....	56

**II - Mesure des activités catalytiques ..... 56**

II. 1 - Appareillage .....	56
II. 2 - Chargement du réacteur .....	58
II. 3 - Sulfuration et conditions opératoires.....	59
II. 4 - Conditions d'analyses du milieu réactionnel .....	60
II. 4. 1 - Analyse des composés organiques .....	61
II. 4. 1. a - Transformation de la charge thiophénique.....	61
II. 4. 1. b - Transformation de la charge oléfinique.....	62
II. 4. 1. c - Transformation de la charge modèle .....	63
II. 4. 1. d - Spectrométrie de masse.....	66
II. 4. 2 - Analyse de CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> .....	67
II. 4. 2. a - Principe .....	67
II. 4. 2. b - Etalonnage .....	69
II. 5 - Exploitation des résultats .....	69

**III - Produits chimiques utilisés..... 71**

**CHAPITRE III : IMPACT DES COMPOSES OXYGENES SUR LA TRANSFORMATION D'UNE CHARGE MODELE D'ESSENCE DE FCC EN PRESENCE DE CATALYSEUR CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 73**

**I - Comparaison de la réactivité du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène seuls et en mélange en présence du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 75**

I. 1 - Transformation du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène seuls .....	76
I. 2 - Transformation du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène en mélange ...	78
I. 3 - Comparaison de la réactivité du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène seuls et en mélange.....	82

**II - Impact des composés oxygénés..... 83**

II. 1 - Impact du monoxyde de carbone seul .....	84
II. 1. 1 - Transformation du 2-méthylthiophène seul.....	84

II. 1. 2 - Transformation du 2,3-diméthylbut-2-ène seul.....	86
II. 1. 3 - Comparaison de l'effet du monoxyde de carbone sur la transformation du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène mesurée séparément .....	88
II. 1. 4 - Transformation de la charge modèle .....	89
II. 1. 5 - Modélisation cinétique .....	95
II. 2 - Impact de l'eau seule .....	101
II. 2. 1 - Transformation du 2-méthylthiophène seul.....	101
II. 2. 2 - Transformation du 2,3-diméthylbut-2-ène seul.....	103
II. 2. 3 - Comparaison de l'effet de l'eau sur la transformation du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène étudiés séparément.....	106
II. 2. 4 - Transformation de la charge modèle .....	107
II. 3 - Impact conjugué du monoxyde de carbone et de l'eau.....	111
II. 3. 1 - Calculs thermodynamiques .....	112
II. 3. 2 - Transformation du monoxyde de carbone dans les conditions d'HDS des essences .....	113
II. 3. 3 - Transformation de la charge modèle .....	114
<b>III - Caractérisation expérimentale et théorique du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>117</b>
III. 1 - Caractérisations expérimentales.....	118
III. 1. 1 - Diffraction des rayons X.....	118
III. 1. 2 - Microscopie électronique en transmission .....	118
III. 1. 3 - Spectroscopie de photo-électrons X.....	120
III. 2 - Modélisation <i>ab initio</i> des effets inhibiteurs.....	122
III. 2. 1 - Impact du monoxyde de carbone seul.....	122
III. 2. 1. a - Bord Métallique .....	123
III. 2. 1. b - Bord Soufre .....	125
III. 2. 2 - Impact de l'eau seule.....	127
III. 2. 2. a - Bord Métallique .....	127
III. 2. 2. b - Bord Soufre .....	128
<b>IV - Discussion .....</b>	<b>129</b>
IV. 1 - Comparaison de la réactivité du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène seuls et en mélange.....	130
IV. 2 - Impact des composés oxygénés .....	131
<b>V - Conclusion .....</b>	<b>136</b>
<b>CHAPITRE IV : COMPARAISON DE L'IMPACT DES COMPOSES OXYGENES SUR DES CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE PROMU PAR DU NICKEL OU DU COBALT .....</b>	<b>137</b>

<b>I - Transformation de la charge modèle en présence de catalyseurs à base de molybdène supporté sur alumine .....</b>	<b>139</b>
<b>II - Impact des composés oxygénés.....</b>	<b>143</b>
II. 1 - Impact du monoxyde de carbone seul .....	143
II. 1. 1 - Catalyseurs NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	143
II. 1. 2 - Comparaison de l'effet promoteur du cobalt et du nickel.....	147
II. 2 - Impact conjugué du monoxyde de carbone et de l'eau.....	149
II. 2. 1 - Catalyseur NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	149
II. 2. 2 - Catalyseur Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	151
II. 2. 3 - Comparaison de l'effet promoteur du cobalt et du nickel.....	153
<b>III - Caractérisation expérimentale des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .....</b>	<b>155</b>
<b>IV - Discussion .....</b>	<b>156</b>
<b>V - Conclusion .....</b>	<b>160</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>161</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>167</b>





# **INTRODUCTION GENERALE**



Alors que la protection de l'environnement est au cœur de nombreux débats actuels, le problème que représente la pollution automobile se pose comme un facteur clef non négligeable. De nombreuses études sur les gaz d'échappement ont poussé notamment la commission européenne à mettre en place de nouvelles réglementations sur la composition des essences, et plus particulièrement sur leur teneur en soufre [1,2]. Ainsi, la réglementation a imposé successivement des teneurs en soufre de 500 à 50 ppm entre 1998 et 2005 pour atteindre 10 ppm depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2009.

En effet, le soufre dans une coupe essence présente un caractère de polluant en empoisonnant les pots catalytiques [3-5]. Un des procédés communément répandus permettant d'atteindre les valeurs limites en soufre fixées par les nouvelles réglementations est le procédé catalytique d'hydrodésulfuration (HDS) [6,7].

Ainsi, les travaux portent principalement sur les fractions essences issues du craquage catalytique (FCC) qui représentent seulement entre 30 et 40 % en volume mais contribuent pour plus de 90 % du soufre présent dans le mélange final [8]. Toutefois, les essences de FCC possèdent une teneur en oléfines relativement élevée, de 20 à 40 % en volume, nécessaire au maintien d'un bon indice d'octane [9]. Il est par conséquent important de prévenir l'hydrogénation (HYD) des oléfines. Ainsi, le facteur clef au cours du traitement d'une essence de FCC va donc être la sélectivité HDS/HYD du catalyseur d'hydrotraitement, c'est-à-dire qu'il sera nécessaire d'effectuer la désulfuration la plus poussée tout en limitant au maximum l'hydrogénation des oléfines.

Le catalyseur conventionnel utilisé en HDS des essences de FCC est un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. Cependant, de nombreux travaux ont mis en évidence l'importance du promoteur nickel ou cobalt suivant les conditions opératoires telles que la température, la pression ou la teneur en soufre dans la charge, pour les catalyseurs à base de molybdène supporté [10,11].

Jusqu'à présent, les composés oxygénés présents dans les flux tels que CO et H<sub>2</sub>O résultaient soit du recyclage des gaz utilisés dans les procédés d'hydrotraitement [12], soit de la charge elle-même. Dorénavant, le développement de procédés de production de carburants à partir de ressources renouvelables telles que la biomasse (oléagineux ou lignocellulose) est devenu, ces dernières années, un axe de recherche important. Par exemple, la valorisation de la biomasse lignocellulosique nécessite une gazéification ou une pyrolyse de manière à transformer respectivement cette matière solide en gaz de synthèse ou en liquéfiat. Le gaz de synthèse peut alors être converti dans un procédé de type Fischer-Tropsch de manière à obtenir des bases de carburants paraffiniques de haute qualité. Les liquéfiats contiennent quant à eux de fortes quantités d'oxygène (jusqu'à 45 %pds) sous forme d'eau libre mais aussi des composés oxygénés aux fonctions multiples telles que les acides carboxyliques, les esters, les alcools, etc. Ceci les rend particulièrement instables et peu énergétiques. Pour

valoriser les liquéfiats de biomasse sous forme de carburants, il est donc essentiel de réaliser une désoxygénation profonde, ceci de manière à les stabiliser et à les rendre compatibles avec les carburants pétroliers actuels.

Une des solutions les plus simples et les plus économiques pour les industriels consisterait à ajouter aux essences conventionnelles issues du raffinage une fraction assez faible de liquéfiats de biomasse avant de les envoyer dans un procédé classique d'hydrotraitement notamment l'hydrodésulfuration. L'avantage de cette solution est de ne pas modifier les schémas actuels de raffinerie, permettant de limiter les investissements. Il apparaît cependant aujourd'hui que les composés oxygénés présents dans ces nouvelles coupes sont trop réfractaires pour être traités simultanément à une coupe essence. En revanche, leur décomposition est une source supplémentaire en CO, CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O. Cependant, leur impact sur les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation d'une charge essence est à ce jour peu connu.

La mise en place d'un tel procédé de co-traitement (hydrodésoxygénation-hydrodésulfuration) nécessite donc de connaître les interactions complexes qui peuvent exister entre les composés soufrés, oléfiniques et oxygénés. Il est par conséquent important, via l'utilisation de molécules modèles, d'identifier les réactions impliquées de façon à acquérir les connaissances scientifiques indispensables à la compréhension des systèmes constitués par des charges réelles.

Dans ce contexte, les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont pour objectifs :

1/ d'étudier la transformation d'une charge modèle représentative d'une essence de FCC en présence de catalyseur à base de molybdène supporté sur alumine et promu par du nickel ou du cobalt. La charge modèle est composée de 2-méthylthiophène (2MT) et de 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N) respectivement représentatifs des composés soufrés et oléfiniques présents dans les coupes essences. Les effets de compétitions à l'adsorption entre les molécules soufrées et oléfiniques ont pu être mis en évidence. Enfin, les performances des catalyseurs promus par le nickel ou le cobalt ont été comparées à celles du catalyseur non promu. En effet, l'ensemble de ces données sera indispensable par la suite à la compréhension des phénomènes engendrés par la présence des composés oxygénés.

2/ de mettre en évidence l'impact des composés oxygénés tels que le CO et l'eau séparément ou en mélange sur la transformation des molécules modèles prises séparément ou en mélange dans un premier temps sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conventionnel d'HDS des essences. Des calculs théoriques *ab initio* et une modélisation cinétique du type Langmuir-Hinshelwood ont permis de conforter et d'expliquer les résultats expérimentaux. Dans un second temps, l'effet promoteur du cobalt et du nickel a été comparé en présence de composés oxygénés.

Ce mémoire est divisé en quatre parties. Après avoir présenté les différents travaux de la littérature sur l'hydrotraitement de molécules modèles soufrées et oxygénées (Chapitre I), nous avons rappelé les techniques expérimentales et analytiques utilisées (Chapitre II). Dans le troisième chapitre, la transformation des molécules modèles sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence ou non de composés oxygénés (CO et H<sub>2</sub>O) est présentée. Enfin, dans le dernier chapitre, l'influence du promoteur cobalt ou nickel a été mis en évidence pour la transformation de la charge modèle en absence et en présence de composés oxygénés.



# **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



Ce chapitre résume l'état de l'art des différentes solutions envisagées permettant une désulfuration profonde des essences, ainsi que l'amélioration des procédés existants et des catalyseurs de manière à atteindre les teneurs en soufre en vigueur depuis janvier 2009. Les caractéristiques des essences de craquage catalytique (à l'origine de 90 % du soufre présent dans la fraction essence) ainsi que la réactivité de molécules modèles soufrées et oléfiniques sont décrites. Les catalyseurs industriels d'hydrotraitement et l'origine de l'activité catalytique des sulfures de métaux de transition pour les réactions d'hydrodésulfuration sont détaillés. Enfin, une description des procédés actuels de désoxygénation ainsi que du traitement simultané de charges comportant des composés oxygénés avec des charges classiques essence ou diesel est présentée.

## I - REACTIONS D'HYDROTRAITEMENT

### I. 1 - Procédé industriel d'hydrotraitement

Les procédés d'hydrotraitement jouent un rôle clef au sein de l'industrie pétrolière [13] afin d'améliorer la qualité des carburants de manière à répondre aux différentes normes de la Commission Européenne [1,2]. Ainsi, ces procédés de raffinage vont permettre l'élimination d'hétéroatomes comme le soufre (on parle dans ce cas d'hydrodésulfuration : HDS), l'oxygène (hydrodésoxygénation : HDO) ou l'azote (hydrodésazotation : HDN) par un traitement catalytique en présence d'hydrogène (Schéma I-1).

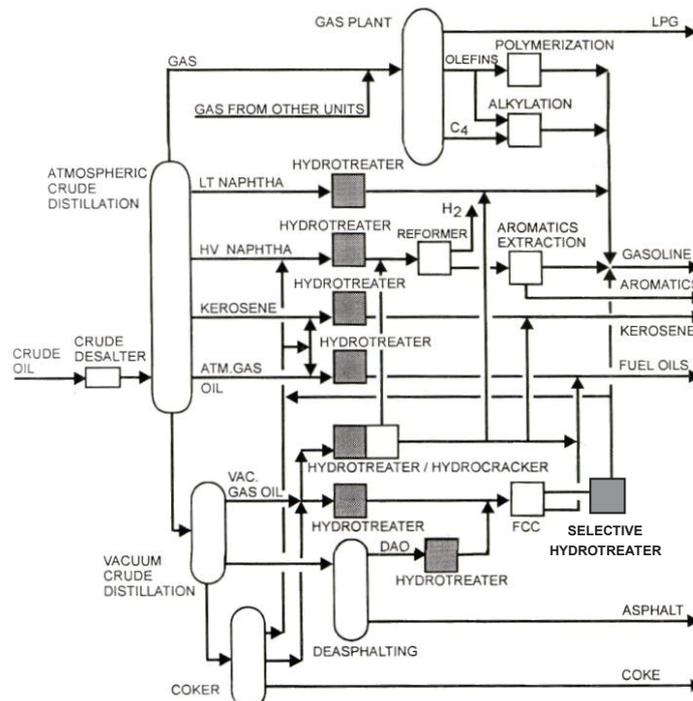


Schéma I-1: Représentation générale du raffinage et de la place de l'hydrotraitement [13]

Les conditions classiques d'un procédé d'hydrotraitement à l'échelle industrielle sont un fonctionnement en flux dynamique à lit fixe à des températures comprises entre 150°C et 400°C sous des pressions d'hydrogène de l'ordre de 1 à 10 MPa (conditions à adapter en fonction de la charge à traiter et de la nature du carburant désiré). Ainsi, l'HDS d'une coupe pétrolière va entraîner la transformation des composés soufrés en hydrocarbures et sulfure d'hydrogène (Schéma I-2) :



**Schéma I-2** : Hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière

## I. 2 - Désulfuration poussée des essences

Compte tenu des normes environnementales très strictes qui conduisent à des teneurs en soufre de 10 ppm dans les essences depuis janvier 2009 [1,2], nous nous sommes plus spécialement attachés à la description des essences issues de FCC car elles sont à l'origine de 90 % du soufre.

### I. 2. 1 - Composition des essences issues de FCC

L'unité de craquage catalytique (FCC) intervient au sein de la raffinerie pour convertir en produits plus légers les produits de distillation (atmosphérique et sous vide) issus des coupes lourdes de pétrole brut. L'essence est le produit principal de cette unité (40-50 %vol) et constitue environ 25 à 40 % du mélange final essence commercialisé en Europe occidentale (Tableau I-1), tout en contribuant à l'apport de la totalité des oléfines et de plus de 90 % de la teneur en soufre [4,14-19]. Ainsi, l'élimination des molécules soufrées de cette coupe se place comme un élément clef du traitement de désulfuration des essences.

Composés de la coupe essence	Origine du soufre (%)	Composition (%vol)
Naphta de FCC	90-98	27
Naphta de réformage	-	40
Alkylat	-	9
Naphta léger de distillation	-	7,5
Naphta de cokéfaction	-	~0
Naphta d'hydrocraquage	-	~0
Isomérat	-	10
Butanes	-	5,5
MTBE <sup>1</sup>	-	1

<sup>1</sup> : MTBE : Méthyle Tertio Butyle Ether

**Tableau I-1** : Composition typique d'une coupe essence (Europe Occidentale) [4,14-19]

L'essence de FCC est un mélange relativement complexe de plus de 400 composés organiques (aromatiques, naphènes, oléfines, paraffines). Les travaux d'Hatanaka *et al.* [8] décrivent les caractéristiques d'une essence de FCC ayant un point de coupe haut de 150 à 200°C. Les molécules soufrées y sont présentes sous la forme de mercaptans, de sulfures, de thiophène et ses dérivés alkylés (C<sub>1</sub>-thiophène à C<sub>4</sub>-thiophène) ainsi que de tétrahydrothiophène. A noter que si le point de coupe devient supérieur à 219°C, il est possible de retrouver dans les essences de FCC des benzothiophènes et méthylbenzothiophènes. De plus, la teneur en soufre peut grandement varier suivant l'origine du pétrole : de 50 à 5000 ppm soit environ 15 %pds de molécules soufrées au maximum.

Par ailleurs, le principal attrait de ces coupes est la teneur en oléfines présentes (typiquement entre 20 et 40 %vol) sous la forme de molécules C<sub>5</sub> (dans le cas de coupe non dépentanisée) à C<sub>10</sub>. Il s'agit essentiellement d'oléfines secondaires et *iso*-oléfines. Ces oléfines devront être protégées de l'hydrogénation (HYD) afin de maintenir un indice d'octane suffisamment élevé. Comme le montre le Tableau I-2, l'hydrogénation de mono-oléfines en leurs homologues saturés conduit à une chute importante des différents indices d'octanes (Recherche : RON et Moteur : MON) [20,21]. Un paramètre clef pour le traitement de l'essence de FCC va donc être l'utilisation d'un catalyseur sélectif, c'est-à-dire présentant une activité en HDS la plus importante possible tout en ayant une activité hydrogénante des oléfines la plus faible possible.

Composés purs	Composés purs		Mélanges <sup>1</sup>	
	RON	MON	RON	MON
Oléfines				
Pent-1-ène	91	77	152	135
2-méthylbut-2-ène	97	85	176	141
2,2,4-triméthylpent-1-ène	100	86	164	153
Paraffines				
<i>n</i> -pentane	62	62	62	67
2-méthylbutane	92	90	99	104
2,2,4-triméthylpentane	100	100	100	100

<sup>1</sup> : 20 %vol du composé dans 80 %vol d'un mélange *iso*-octane/*n*-heptane (60/40)

**Tableau I-2** : Indice d'octane d'hydrocarbures seuls ou en mélange [20,21]

Ces essences contiennent également des dioléfines (et à fortiori des dioléfines conjuguées) en faible quantité (1-2 %) mais qui sont indésirables car elles conduisent à la formation de gommages. Elles seront éliminées au cours d'une première étape d'hydrogénation sélective. Ces essences sont également constituées de paraffines (40-45 %vol) et de composés aromatiques (environ 30 %vol).

### I. 2. 2 - Les procédés industriels de désulfuration sélective

La production de carburant propre est au cœur des esprits depuis de nombreuses années, et ceci malgré la constante évolution et sévèrisation des législations (10 ppm soufre dans les carburants depuis 2009 [1,2]). En effet, dès l'après guerre, les travaux de Cole et Davidson [22] portaient déjà sur l'optimisation des performances du comportement des carburants. Ainsi il a été montré que plus la désulfuration d'une essence était poussée, plus la perte d'indice d'octane était importante. A la même époque, Casagrande *et al.* [23] ont mis en avant la nécessité de prévenir l'hydrogénation des oléfines dans les essences de craquage catalytique lors des étapes de désulfuration poussée.

Les industriels disposent d'un panel de procédés relativement important pour atteindre leur objectif, mais les normes drastiques concernant la teneur en soufre et les spécifications environnementales obligent à adopter une approche globale du problème. Ainsi, les procédés doivent être conjugués, et ceci à plusieurs niveaux de la raffinerie, afin de rendre possible la désulfuration poussée des essences et notamment des essences de craquage catalytique d'où provient 90 % du soufre.

Les principales approches sont soit un prétraitement de la charge pour éliminer le soufre, soit une augmentation de la conversion *in situ* en H<sub>2</sub>S lors du craquage catalytique, soit un post traitement des produits de la coupe FCC ou enfin un abaissement du point de coupe de l'essence. Actuellement, il existe deux voies différentes pour satisfaire aux nouvelles réglementations qui sont les procédés catalytiques et les procédés non catalytiques [7,14,24]. Ces traitements sont basés sur un des procédés suivants, variant d'un industriel à l'autre [6,15,25] :

- HDS conventionnelle (OCTGain ExxonMobil [15], ISAL UOP [15]),
- HDS sélective (SCANfining ExxonMobil [26], Prime G+ Axens/IFP [27], CD Hydro + CH HDS de CD Tech [5,15]),
- Adsorption réactive sur solide poreux sous H<sub>2</sub> à haute température (S Zorb Phillips Petroleum [28]),
- Adsorption sélective sans H<sub>2</sub> à température ambiante (SARS [15]),
- Membrane et procédé biochimique.

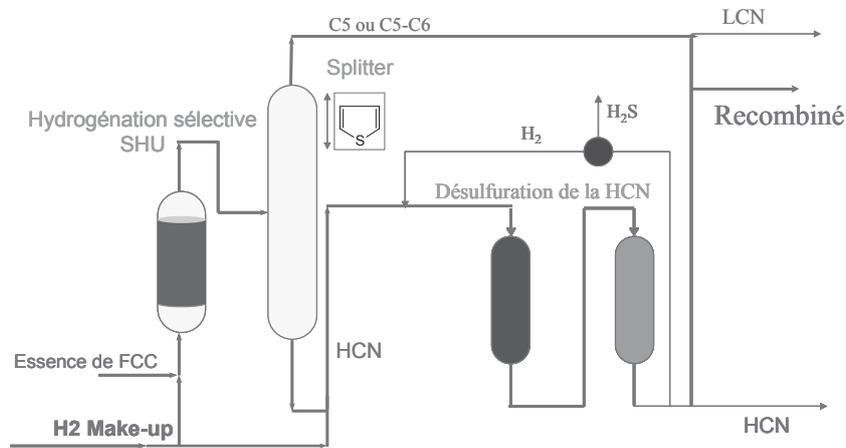
Les procédés les plus répandus à ce jour sont les post-traitements catalytiques d'hydrodésulfuration sélective. Il existe, dans la littérature, un grand nombre de procédés d'HDS [24,26,27,29,30], permettant d'éliminer le soufre tout en préservant au maximum les oléfines des phénomènes d'hydrogénation, dans les conditions opératoires de désulfuration.

En termes de post-traitements catalytiques, les procédés à retenir pour l'hydrodésulfuration sélective sont principalement le procédé Prime G+ d'Axens/IFP [27] (le plus répandu) et le procédé SCANfining d'ExxonMobil [26] qui rendent possible la conversion des composés organo-soufrés (présents dans l'essence de FCC) en H<sub>2</sub>S tout en

préservant les oléfines de manière à maintenir un bon indice d'octane. Ces techniques d'hydrodésulfuration poussée permettent de traiter la coupe essence de FCC en conditions douces dans son intégralité. Le procédé Prime G+ d'Axens/IFP [6,27] (Schéma I-3) comprend une unité d'hydrogénation sélective (SHU), un splitter (séparation du naphta léger des naphas moyens et lourds) et une unité d'HDS sélective en deux étapes pour le traitement des naphas moyens et lourds.

Trois réactions principales ont lieu dans l'étape de SHU :

- L'hydrogénation sélective des dioléfinés (qui peuvent représenter entre 0,5 et 2 %pds d'une essence de FCC),
- L'isomérisation de la double liaison des oléfines,
- La conversion des mercaptans légers et des sulfures légers en composés sulfurés plus lourds.



**Schéma I-3** : Le procédé Prime G+ [6,27]

Cette première étape évite la désactivation du catalyseur d'HDS en éliminant les dioléfinés, précurseurs de gommes. Il est en effet nécessaire d'éliminer ces précurseurs de coke, pour prévenir à toute désactivation du catalyseur par dépôt de carbone [31]. Cette étape permet aussi de transformer les oléfines présentes dans le naphta de FCC en leurs produits d'équilibre thermodynamique à la température du réacteur SHU. En fait, cela réduit la proportion d'oléfinés terminales et conduit à des oléfines présentant un indice d'octane plus élevé, les oléfines terminales ayant un RON plus faible [32]. Par ailleurs, l'alourdissement des mercaptans et des sulfures légers permet de les transférer vers les fractions moyennes et lourdes qui seront ensuite hydrotraitées par l'unité d'HDS. La combinaison du splitter et de l'étape de SHU permet de récupérer une fraction légère, propre (sans soufre) et avec un bon indice d'octane. En effet, elle sera préservée de l'hydrotraitement et donc des phénomènes d'hydrogénation et de recombinaison. Cette fraction contient les oléfines les plus importantes et réactives de la coupe (typiquement des C<sub>5</sub> oléfines).

La deuxième étape va ensuite réaliser l'hydrodésulfuration sélective poussée avec :

- Une saturation minimale des oléfines (et aucune perte d'aromaticité) garantissant un indice d'octane maximal,
- Un minimum de recombinaison des mercaptans,
- Aucune réaction de craquage, garantissant un rendement en liquide proche de 100%.

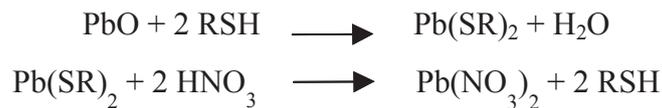
Ceci est effectué en présence de deux catalyseurs en série (à base CoMo et Ni supporté). Le premier effectue l'essentiel de la désulfuration tandis que le second, dit de finition, assure l'élimination des composés soufrés résiduels et en particulier les mercaptans formés au cours de la première étape avec un taux d'hydrogénation des oléfines minimum. Par ailleurs, la consommation en hydrogène au cours du procédé global est limitée de par la sélectivité inhérente à chaque étape.

Le procédé SCANfinning d'ExxonMobil [7,26,33] est basé sur un principe similaire. La charge peut subir un prétraitement sélectif de saturation des dioléfines sous hydrogène. Ensuite, l'ensemble de la coupe essence et de l'hydrogène est envoyé dans le réacteur d'HDS. Le soufre est éliminé sous forme d'H<sub>2</sub>S dans des conditions limitant l'hydrogénation des oléfines. Par ce procédé, il est possible d'éliminer jusqu'à 95% des mercaptans présents sous forme de sulfure d'hydrogène. Le catalyseur utilisé a été développé conjointement par les groupes ExxonMobil et Albermarle (anciennement AkzoNobel) [34].

Ces procédés permettant d'éviter l'hydrogénation des oléfines, il est alors possible de limiter de 30 à 50 % la consommation en hydrogène par rapport à un procédé non sélectif.

Par ailleurs, la formation de mercaptans indésirables est le résultat de la recombinaison entre le sulfure d'hydrogène formé et les oléfines présentes dans la charge. Une des possibilités pour limiter leur teneur est de procéder à une hydrodésulfuration soit en une étape unique, soit couplée avec d'autres procédés en post ou prétraitement d'adoucissement de type Mérox (UOP) ou Sulfrex (Axens/IFP). Dans ces conditions, les mercaptans se retrouvent convertis en disulfures.

Une autre méthode pour l'élimination des mercaptans est le procédé proposé par Nehlsen *et al.* [35] en présence d'oxyde de plomb. Par une réaction entre le solide et la charge, les mercaptans sont piégés et peuvent être régénérés (Schéma I-4), filtrés et extraits permettant d'envisager leur utilisation dans d'autres domaines, tel l'alimentaire.



**Schéma I-4** : Elimination des mercaptans par l'oxyde de plomb [35]

Du fait de la présence de la majorité du soufre dans les coupes les plus lourdes et des oléfines dans les coupes les plus légères, certains industriels préfèrent procéder à la distillation des essences de FCC de manière à adapter au mieux les conditions

d'hydrotraitement suivant la coupe. Cependant, un tel procédé nécessite plusieurs étapes et donc un coût d'installation supplémentaire. Pour répondre à cette problématique, le groupe Catalytic Distillation Technology a mis au point un procédé permettant simultanément la distillation et la réaction au sein d'un réacteur unique [27,30]. Suivant ce procédé, la fraction légère (contenant les oléfines et les composés soufrés légers) est désulfurée à basse température en tête de colonne. Ceci permet de minimiser la réaction d'hydrogénation tout en maintenant une désulfuration performante.

De même, des procédés d'adsorption sélective ont été développés afin d'éliminer le soufre par adsorption puis élimination des mercaptans et dioléfines contenus dans les essences de FCC. Ainsi, l'atome de soufre du composé se fixe sur l'agent adsorbant et le composé désulfuré (hydrocarbure) est ensuite réintroduit dans la coupe essence. Le procédé S Zorb développé par Phillips Petroleum [7] utilise l'oxyde de zinc comme agent adsorbant. Le soufre est ensuite éliminé par formation de sulfure de zinc. Par cette technique, il est possible d'obtenir une désulfuration poussée (élimination de 98 % du soufre) tout en préservant les oléfines de l'hydrogénation (perte de 3 % en concentration). Ce procédé a été mis en œuvre sur deux unités industrielles aux Etats-Unis, permettant une production d'essence à 10 ppm en soufre [15].

Une autre méthode consiste à ajouter des additifs aux catalyseurs de FCC afin de procéder à une désulfuration partielle au moment du craquage catalytique. Il existe deux types d'additifs différents : les oxydes de zinc supportés sur alumine ou hydrotalcite [36-38] ou les additifs constitués de vanadium échangé sur zéolithe Y [39]. Ainsi, les études de Corma *et al.* [40] ont pu démontrer que l'utilisation de vanadium supporté sur  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$  (composé mesostructuré formé d'un assemblage de nanoparticules présentant une importante surface spécifique et une stabilité notable) pouvait entraîner une diminution de 35% du soufre présent dans le pool essence tout en augmentant la teneur en  $\text{C}_3\text{-C}_4$  oléfines. De même, Lappas *et al.* [41] suggèrent de procéder à une désulfuration partielle de la charge de FCC lors du craquage catalytique par cyclisation d'alkylthiophènes en alkylbenzothiophènes qui seront ensuite éliminés par distillation. Ces composés présentent un point d'ébullition supérieur à la coupe essence et seront valorisés par la suite dans la coupe gazole (permettant ainsi l'élimination des composés soufrés les plus lourds, les plus réfractaires).

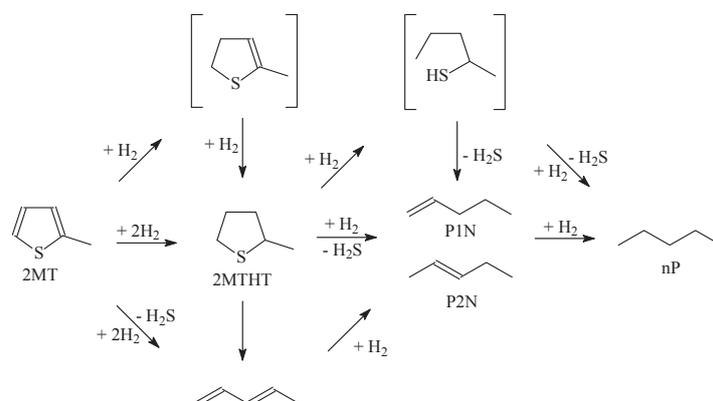
Enfin, en marge des procédés cités précédemment, des procédés alternatifs de désulfuration poussée ne passant pas par une étape d'hydrotraitement se développent. Les travaux d'Eber *et al.* [42] proposent l'extraction des composés soufrés et azotés des essences et des gazoles à l'aide de liquides ioniques (type alkyimidazolium alkylsulfates, ou alkyimidazolium halogénés) comme procédé complémentaire à l'HDS pour atteindre des teneurs en soufre inférieures à 100 ppm. Les principaux avantages d'un tel procédé sont une réaction dans des conditions douces ( $P_{\text{atm}}$ ,  $T_{\text{amb}}$ ) et surtout une limitation de la consommation

d'hydrogène grâce à une première étape d'hydrotraitement douce préalable au procédé d'extraction.

### I. 2. 1 - Réactivité d'une charge modèle d'essence issue de FCC

La compréhension des facteurs qui influent sur la sélectivité HDS/HYD (correspondant au rapport entre le taux d'hydrodésulfuration des composés soufrés et le taux d'hydrogénation des oléfines) ainsi que l'identification des mécanismes réactionnels intervenant lors du traitement de la charge essence en conditions industrielles sont essentielles en vue de l'obtention de procédés de désulfuration d'essences de FCC les plus performants possibles sans diminution de l'indice d'octane. De nombreuses études ont évolué dans ce sens, que ce soit concernant la réactivité de composés soufrés en HDS sur charges réelles [16] ou sur charges modèles [6,43-47] sur un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De manière à se placer dans une situation représentative d'une charge réelle mais s'affranchissant de la complexité et de la diversité des composés présents, l'utilisation de charge modèle s'est avérée nécessaire. Ainsi, les molécules représentatives des composés soufrés présents dans les essences sont le thiophène et ses dérivés alkylés (2-méthylthiophène : 2MT, 3-méthylthiophène : 3MT, etc.). De même, les oléfines présentes dans une charge réelle sont le plus souvent représentées en charge modèle par des molécules du type butène, hexène, et leurs dérivés alkylés (2,3-diméthylbut-2-ène : 23DMB2N, hex-1-ène, etc.). De nombreux modèles ont été proposés pour expliquer les mécanismes d'hydrodésulfuration du thiophène [48-51]. Mey *et al.* [52] ont pu démontrer dans le cas de l'HDS du 2-méthylthiophène (2MT) que la transformation s'effectuait selon deux voies (Schéma I-5) : soit par hydrogénation directe de la double liaison puis rupture de la liaison C-S (voie hydrogénante), soit par ouverture directe du cycle (voie de désulfuration directe).

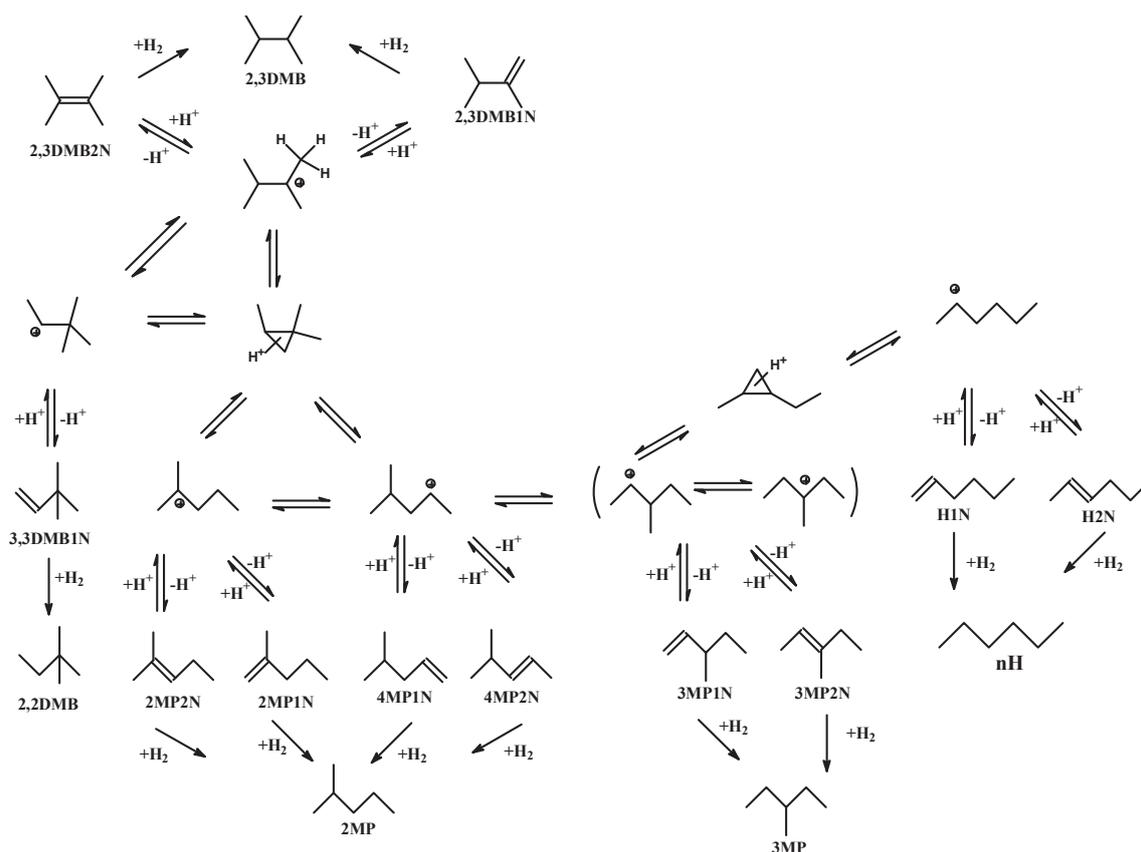


**Schéma I-5** : Transformation du 2MT (200°C, 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [52]

La transformation du 2MT conduit sélectivement à la formation de pentènes, de pentane et de faibles quantités de méthyltétrahydrothiophène, en accord avec les modèles précédemment

établis par Topsøe concernant l'HDS du thiophène [13]. A noter que la formation de produits de recombinaison entre les alcènes, pent-1-ène et pent-2-ène, due à la nature acide de Brønsted du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est aussi observée. Par ailleurs, la présence de C<sub>5</sub>-thiols est notée et peut être expliquée par l'ouverture du cycle 2-méthyltétrahydrothiophène et/ou par l'addition d'H<sub>2</sub>S sur les produits pentènes primaires.

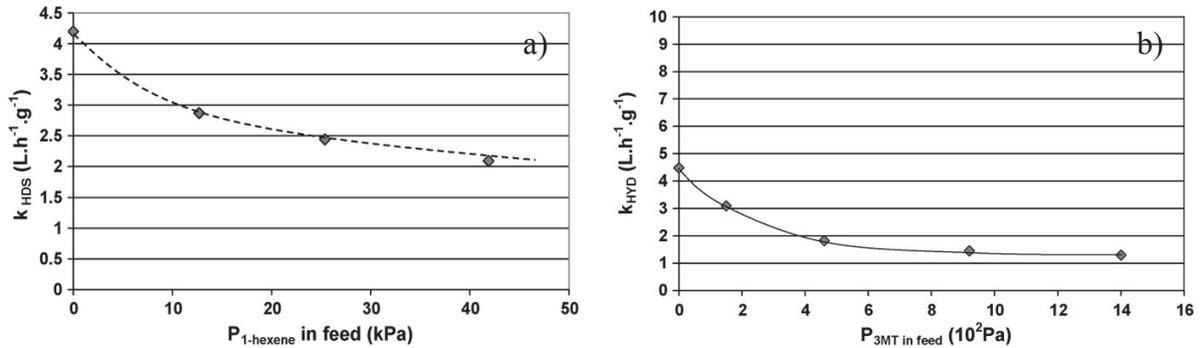
Les produits de transformations du 23DMB2N (oléfine modèle) se révèlent être principalement des produits d'isomérisation (isomères de position : 23DMB1N) et des produits d'hydrogénation (2,3-diméthylbutane : 23DMB) (Schéma I-6). L'équilibre thermodynamique entre les deux alcènes 23DMB2N et 23DMB1N étant rapidement atteint dans les conditions opératoires (200°C, 2 MPa), la formation du 23DMB résulte principalement de l'hydrogénation du 23DMB1N. En effet, le 23DMB1N est le plus fortement adsorbé. Ceci correspond à une vitesse d'hydrogénation plus grande par rapport à l'oléfine 23DMB2N dont la double liaison est en position centrale. Enfin, les autres produits minoritaires formés résultent d'une isomérisation du squelette.



**Schéma I-6 :** Transformation du 23DMB2N (200°C, 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [52]

Par ailleurs, les travaux de Dos Santos *et al.* [53] ont mis en évidence un effet de compétition entre le composé sulfuré (le 3-méthylthiophène) et un composé oléfinique (l'hex-1-ène) lorsqu'ils sont injectés simultanément en mélange dans la charge (190°C, 2 MPa,

$H_2$ /charge = 360 NL/L, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En effet, la constante de vitesse d'hydrogénation de l'hex-1-ène diminue lorsque la teneur en 3MT dans la charge augmente (Figure I-1a), de même que la constante de vitesse d'HDS du 3MT diminue lorsque la teneur en hex-1-ène dans la charge augmente (Figure I-1b).



**Figure I-1 :** Transformation du 3MT et de l'hex-1-ène en mélange. Constante de vitesse en a) HDS et b) hydrogénation (190°C, 2 MPa,  $H_2$ /charge = 360 NL/L, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [53]

A noter que ce type d'observation a également été effectué sur charge réelle de FCC. En effet, à faible teneur en soufre, Miller *et al.* [16] ont mis en évidence sur un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> une augmentation importante de la vitesse d'hydrogénation de l'alcène. Ceci laisse supposer une inhibition de l'hydrogénation par une adsorption sélective des composés soufrés à la surface du catalyseur.

Par ailleurs, Desikan et Amberg [49] et plus récemment Hatanaka *et al.* [44,46,47] envisagent l'existence de sites actifs différents pour l'HDS des composés soufrés (thiophènes) et l'hydrogénation des oléfines (di-isobutylène, 2,4,4-triméthylpent-2-ène). Cependant, d'autres travaux [43,54] ont montré que même si les sites mis en jeu dans ces deux mécanismes sont différents, il existe des liens entre ces deux réactions. Lee et Butt [54] ont étudié la cinétique d'HDS du thiophène et d'hydrogénation du butène sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ont pu montrer l'existence d'un type de site actif différent pour chaque réaction, mais simultanément une sensibilité similaire à un empoisonnement par la pyridine. Enfin, par marquage au <sup>35</sup>S et au <sup>3</sup>H, Kogan *et al.* [55] ont pu déterminer la nature des procédés annexes conduisant à la production d'H<sub>2</sub>S lors des réactions d'HDS sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## II - CATALYSEURS CONVENTIONNELS D'HYDROTRAITEMENT

### II. 1 - Généralités

Les procédés d'hydrotraitement nécessitent des catalyseurs spécifiques le plus souvent sous forme de sulfures de métaux de transition tels que le molybdène, le tungstène (groupe VIB) promus par des éléments tels que le nickel, le cobalt (groupe VIIIB) [56,57]. Dans les unités d'hydrodésulfuration, les catalyseurs les plus employés sont en général des sulfures de molybdène promus par le cobalt ou le nickel selon les applications, supportés sur alumine

(CoMo ou NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ayant une surface spécifique variant entre 130 et 270 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (phases actives : 25 %pds max. d'oxydes de métaux). Les mises en forme sont diverses (billes, pastilles, extrudés : diamètre et géométrie variés). Une étape initiale de sulfuration est nécessaire pour activer le catalyseur. La procédure de sulfuration peut s'effectuer soit en présence d'H<sub>2</sub>S [58,59], soit par l'introduction de composés organosoufrés (thiophène, diméthylsulfure, etc. [59]) ou par utilisation d'alkylpolysulfures (procédés *in situ* et *ex situ* [60]). Elle est déterminante pour la formation ou non des phases actives stables en hydrotraitement et conditionne la durée de vie ultérieure du catalyseur [61,62].

## II. 2 - Catalyseurs non promus

Les modèles structuraux des catalyseurs ayant grandement évolué au fil des années, des articles de synthèse permettent de suivre leurs évolutions [13,63,64]. Le premier modèle propose une structure du catalyseur non promu à base de sulfure de molybdène. La stoechiométrie est alors proche de deux atomes de soufre pour un atome de molybdène (MoS<sub>2</sub>) [13]. Le sulfure de molybdène cristallise dans le système hexagonal avec les cations Mo<sup>2+</sup> au centre d'un prisme trigonal formé par 6 atomes de soufre S<sup>2-</sup>. Ces unités géométriques donnent naissance par assemblage à une structure en feuillets de type « SMOSSMoS ». Les feuillets de MoS<sub>2</sub> n'interagissent alors entre eux que par des forces de Van der Waals. On admet en général que les sites actifs sont des atomes de molybdène contenant des insaturations de coordination (appelés CUS : Coordinately Unsaturated Site) qui seraient situés en bordure des feuillets de MoS<sub>2</sub>, comme démontré par Tanaka [65] à partir d'une approche fondamentale basée sur le concept de Siegel [66] pour des catalyseurs oxydes. Plusieurs types de sites pourraient être différenciés à la surface d'un catalyseur en fonction de leur coordinence. L'importance des lacunes anioniques (ou CUS) a également été mise en évidence par Kasztelan *et al.* [67] lors de travaux notamment sur le *cis*-penta-1,3-diène.

Daage et Chianelli [68] ont tout d'abord proposé, pour un catalyseur massique MoS<sub>2</sub>, une structure présentant un empilement de cristallites selon un modèle type « Rim-Edge » (Schéma I-7).

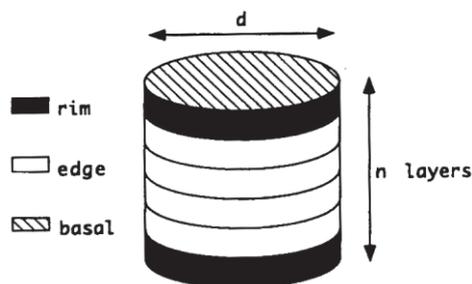
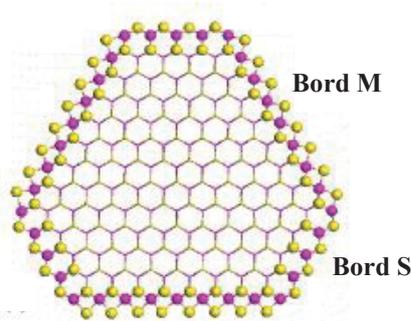


Schéma I-7 : Modèle « Rim-Edge » [68]

Dans ce modèle, les feuillets dits « edge » présents au cœur des empilements seraient actifs à la fois en hydrogénation et en hydrodésulfuration, tandis que les feuillets situés aux extrémités « Rim » ne seraient actifs que pour les réactions d'hydrogénation. Ainsi, en modifiant la taille des empilements (et donc en jouant sur le nombre de feuillets de cœur), il serait possible de modifier la sélectivité du catalyseur. Ces propos ont cependant été nuancés dans le cas de catalyseurs MoS<sub>2</sub> supportés (sur alumine ou silice). En effet, contrairement aux catalyseurs massifs, les catalyseurs supportés présentent un empilement faible. Ainsi, dans le cas d'un support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la structure s'approche d'un système mono-feuillet [69,70].

Les dernières avancées en modélisation à partir de calculs DFT (Density Functionnal Theory) ont permis de décrire la structure du catalyseur non promu MoS<sub>2</sub> (Schéma I-8) comme présentant une forme hexagonale tronquée où deux types de bords différents sont distingués : un bord soufre (bord S) et un bord métallique (bord M) [71].

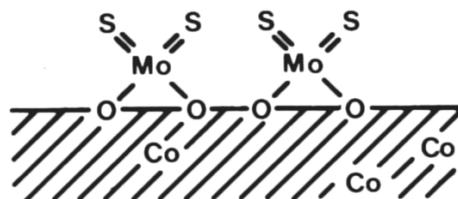


**Schéma I-8** : Morphologie déterminée par calcul DFT de la phase MoS<sub>2</sub> non promue [71]

## II. 3 - Catalyseurs promus

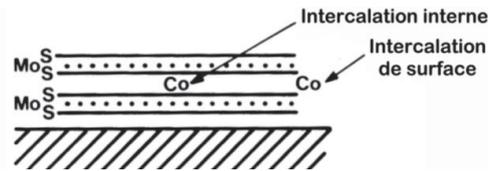
### II. 3. 1 - Mise en évidence de la phase mixte

Pour les catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promus, le molybdène est en général associé au cobalt ou au nickel. Par ailleurs, il a été démontré que le promoteur jouait un rôle optimal pour un rapport atomique Co(Ni)/(Co(Ni)+Mo) voisin de 0,3-0,4 [13]. Il existe différents modèles pour décrire cet effet de promotion. Le premier modèle décrit est celui de Schuit et Gates [72] (Schéma I-9) dans les années 70 qui supposait la présence d'une monocouche de sulfure de molybdène à la surface du support. Le cobalt remplace des cations Al<sup>3+</sup> à la surface de l'alumine, en position tétraédrique ; son activité en tant que promoteur est donc due à une stabilisation de la monocouche de MoS<sub>2</sub>.



**Schéma I-9** : Modèle de la monocouche [72]

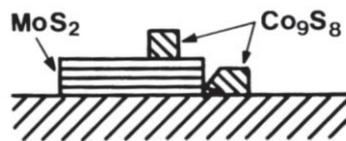
Voorhoeve et Stuver [73,74] ont également proposé que le cobalt soit présent dans les sites octaédriques entre les feuillets de MoS<sub>2</sub>. Cependant, ce modèle a été infirmé par Farragher et Cossee, mettant en avant un facteur énergétique et proposant un modèle de pseudo-intercalation ou intercalation de surface, où le promoteur n'est présent qu'en bordure des feuillets de MoS<sub>2</sub> [75] (Schéma I-10).



**Schéma I-10** : Modèle d'intercalation [75]

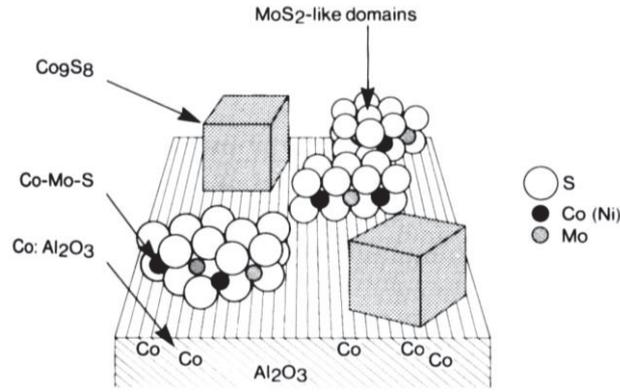
Par ailleurs, un modèle de « synergie de contact » a été proposé par Delmon, où est supposée la coexistence sur le support de cristallites de MoS<sub>2</sub> et Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> [76] (Schéma I-11). Ces cristallites doivent être suffisamment proches pour que l'hydrogène activé sur Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> soit transféré sur MoS<sub>2</sub> où a lieu la réaction catalytique : phénomène de « spill-over » (ou épandage de l'hydrogène).

Ce modèle a été mis en défaut car une augmentation de la teneur en Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> ne s'accompagne pas d'une augmentation de l'activité au-delà d'une certaine quantité. Cependant, la présence des phases MoS<sub>2</sub> et Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> est bien réelle à la surface du catalyseur (phases thermodynamiquement stables dans les conditions de réaction) mais l'essentiel de l'activité est attribué à une autre phase.



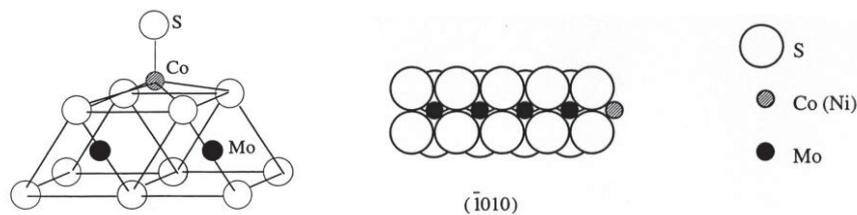
**Schéma I-11** : Modèle de synergie de contact [76]

Enfin, Topsøe *et al.* [13,63] ont mis en évidence le modèle de la phase mixte Co-Mo-S (Schéma I-12) qui est aujourd'hui unanimement admis. L'espèce active est décrite comme étant constituée de feuillets de MoS<sub>2</sub> promus sur les bords par le cobalt. Sur le support (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se trouvent également les phases sulfures MoS<sub>2</sub> et Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Du cobalt en forte interaction avec le support a été caractérisé (occupation des sites tétraédriques dans le cœur du support et/ou des sites octaédriques en surface avant l'étape de sulfuration). Ces dernières phases sont considérées comme parasites pour la réaction car elles sont inactives, tout en utilisant des métaux non disponibles alors pour la phase active.



**Schéma I-12** : Modèle de phase mixte « CoMoS » [13]

Topsøe *et al.* [13,63] considèrent que le cobalt promeut le molybdène en se substituant sur les bords des feuillets de MoS<sub>2</sub>, pour former la phase dite « Co-Mo-S ». Le cobalt se trouverait dans un environnement pentacoordiné en soufre (Schéma I-13). Les feuillets auraient une forme hexagonale en présence de cobalt, facilitant la formation de lacunes en soufre ou CUS (Coordinatively Unsaturated Sites) en périphérie des feuillets hexagonaux selon le modèle décrit par Kasztelan *et al.* [77].



**Schéma I-13** : Structure cristallographique de la phase CoMoS proposée par Topsøe *et al.* [13]

### II. 3. 2 - Description et rôle catalytique du site actif

La structure lamellaire du sulfure de molybdène implique l'existence de deux familles de plans cristallographiques : les plans de base (0002) formés d'anions soufre et les plans frontaux (0-110) et (-1010) laissant apparaître les bords métalliques. Certains auteurs [78] prévoient, suivant l'orientation par rapport au support et l'empilement des feuillets, deux types de sites Co-Mo-S : sites Co-Mo-S de type 1 (perpendiculaire et monocouche, CoMoS - I) et Co-Mo-S de type 2 (parallèle et multicouche, CoMoS - II). Pour les sites de type 2, l'interaction avec le support serait réduite ce qui favoriserait l'adsorption des composés organosoufrés sur les sites de coordination insaturés (CUS). Les travaux de Lauritsen *et al.* [79] ont permis d'observer par microscopie électronique des nano-clusters de phase CoMoS supportés sur une face (111) d'or. Ceci constitue une première étape avant l'observation des sites actifs pour des structures supportées sur alumine et des catalyseurs réels. Ainsi, les caractérisations physico-chimiques notamment par SPX (observation de l'état de surface) ont

permis de quantifier la quantité de phase CoMoS [80]. L'activité du catalyseur a ainsi été directement reliée au taux de promotion du molybdène par le cobalt. Un rapport Co/Mo optimum de 0,3 conduit à une activité intrinsèque maximale du catalyseur pour l'hydrogénation du toluène. De même, des observations par microscopie à effet tunnel (STM) ont permis de mettre en évidence l'existence des phases MoS<sub>2</sub>, CoMoS et NiMoS [81-83] (Schéma I-14 et Schéma I-15).

Bien que la nature même des sites actifs soit encore discutée, il est bien établi que l'activité se développe au niveau des lacunes en soufre (CUS) [77,84]. Ces sites, déficitaires en électrons (sites acides de Lewis), interagissent avec des composés donneurs d'électrons. Ainsi, Prins *et al.* [64] ont montré à partir du thiophène que l'atome de soufre de la molécule à désulfurer jouait un rôle prépondérant. En effet, la formation d'une liaison métal-soufre entre l'atome de molybdène et l'atome de soufre de la molécule à désulfurer implique une interaction électronique.

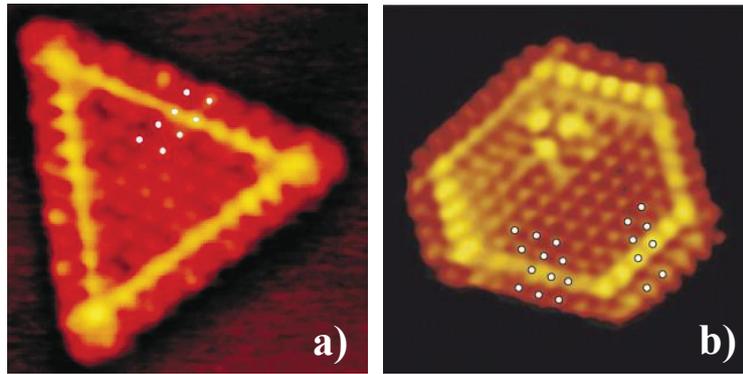


Schéma I-14 : Images STM de a) MoS<sub>2</sub> et b) CoMoS [81,82]

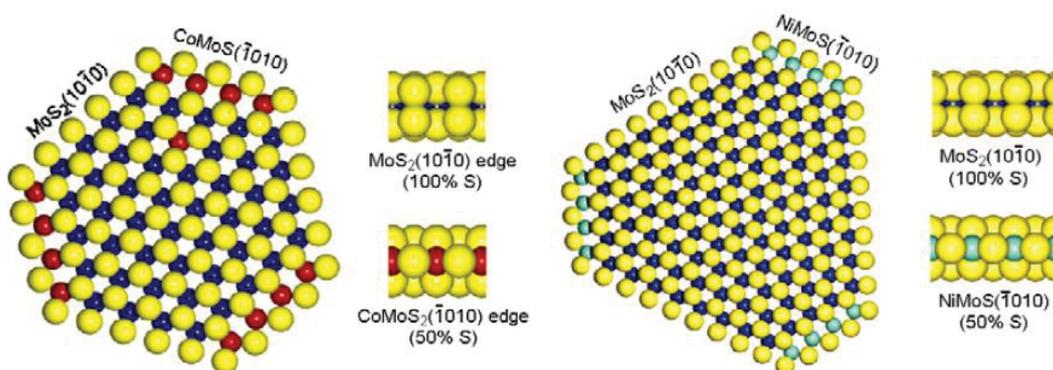


Schéma I-15 : Représentation des phases mixtes CoMoS et NiMoS [83]

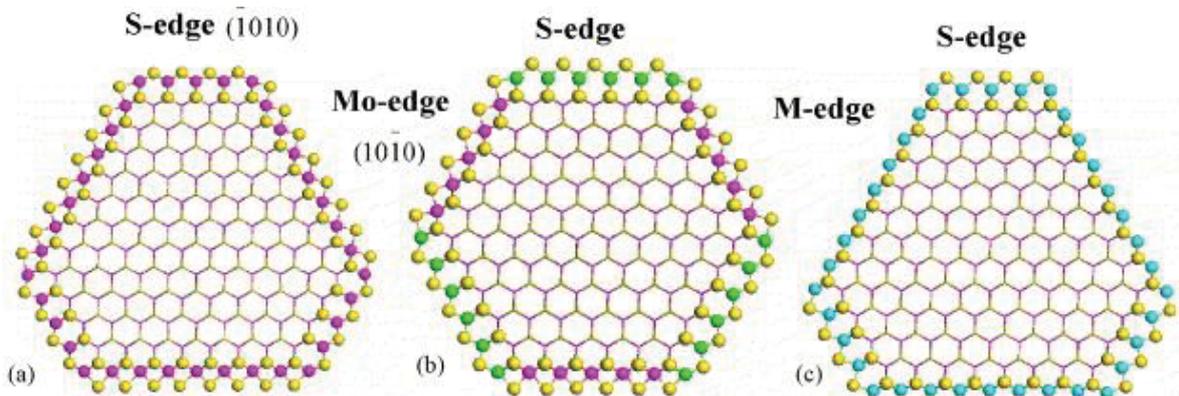
La rétrodonation d'électrons d du métal vers l'orbitale anti-liante ( $\pi^*$ ) du thiophène affaiblit une liaison C-S du cycle thiophénique et aboutit à sa rupture. L'apport de densité électronique du promoteur vers le métal promu permet d'expliquer l'origine électronique de la promotion. Par ailleurs, les modélisations par calculs *ab initio* réalisées par Raybaud *et al.* [85-87] ainsi

que Paul *et al.* [88-92] ont montré que la morphologie des feuillets de MoS<sub>2</sub> et la stabilité des sites de bords étaient sensibles aux conditions de sulfuration et d'hydrotraitement, et plus particulièrement au rapport des pressions partielles P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>. Cet effet des pressions partielles sur la nature des feuillets a, en outre, été confirmé par Lauritsen *et al.* [79]. Raybaud [71] a récemment effectué un état de l'art en terme de modélisation des sulfures de métaux de transition utilisés pour les réactions d'hydrotraitement.

Ainsi la combinaison des calculs *ab initio* avec des modèles thermodynamiques et micro-cinétiques a permis d'établir les morphologies en conditions d'HDS de la phase active non promue MoS<sub>2</sub>, et de phases promues CoMoS (où le cobalt est présent uniquement sur les bords soufres) et NiMoS (où le nickel est présent sur les bords soufre et métallique) [86,87] (Schéma I-16). Les travaux de Sun [93] vont également dans ce sens, confirmant ce type de morphologies (Tableau I-3).

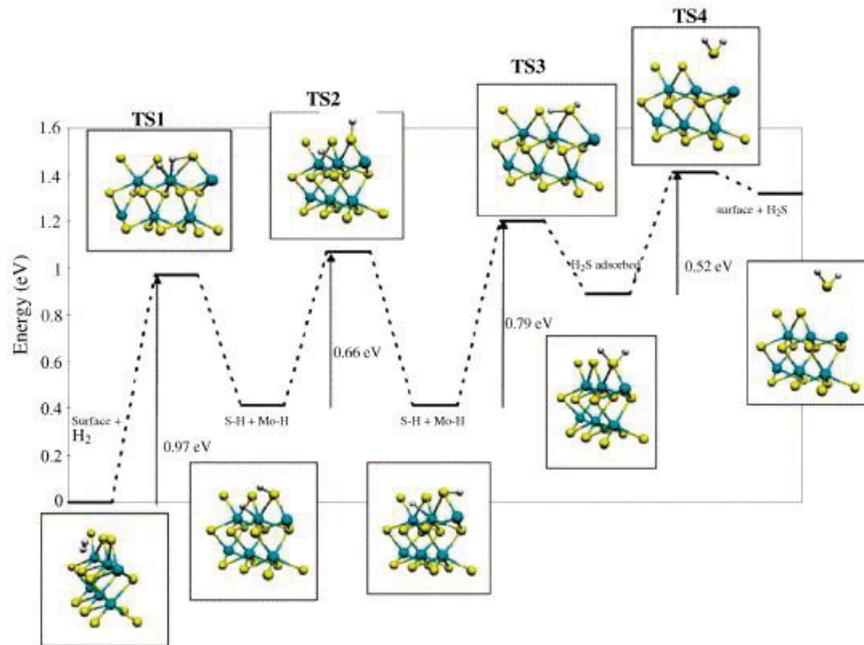
Phase	MoS <sub>2</sub>	Co-Mo-S	Ni-Mo-S
Forme	Hexagone tronqué	Hexagone	Hexagone tronqué
Emplacement du promoteur	-	Bords S	Bords S et M
Couverture en S du bord M (%)	100	100	0
Couverture en S du bord S (%)	50	50	50

**Tableau I-3** : Caractéristiques des phases sulfures déterminées par DFT [71,93]



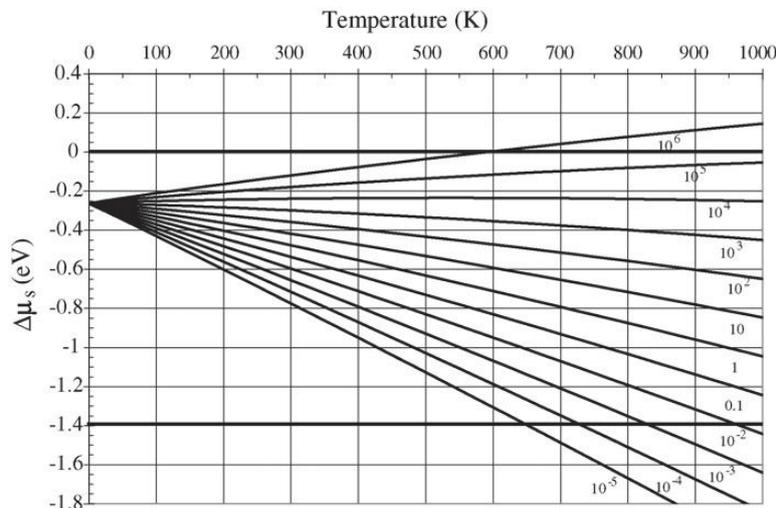
**Schéma I-16** : Morphologies par DFT des phases (a) MoS<sub>2</sub> non promue, (b) CoMoS et (c) NiMoS [86,87]

Ce type de modélisation permet une meilleure compréhension des états intermédiaires tels que la création de lacunes en soufre sur les bords métalliques [91], cinétiquement plus favorable que sur le bord S (Figure I-2).

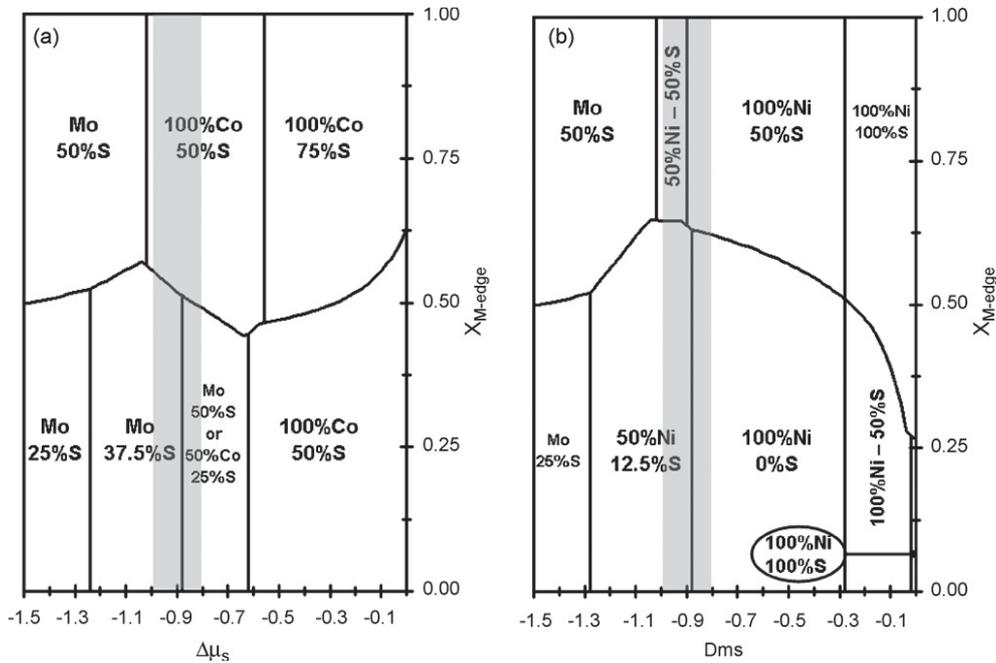


**Figure I-2 :** Chemin réactionnel pour la création de la première lacune en soufre sur le bord métallique [91]

Des conclusions ont été apportées par les études les plus récentes, réalisées par Krebs *et al.* [80,94,95] et viennent compléter les modèles précédents. En effet, les morphologies et les diagrammes des phases actives mixtes sont fonctions des conditions sulfo-réductrices (Figure I-3) et de la nature du promoteur (respectivement Figure I-4a pour le catalyseur CoMo et Figure I-4b pour le catalyseur NiMo). A 400°C et pour un rapport  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  de 0,1 (conditions utilisées pour les sulfurations dans ce travail de thèse), le potentiel chimique ( $\Delta\mu_s$ ) du soufre est de -0,9 eV (Figure I-3). Dans nos conditions expérimentales [80], la géométrie des feuillets de CoMoS serait hexagonale et peu déformée, le bord soufre serait composé de 100 % de cobalt avec une couverture en soufre de 50 %, alors que le bord métallique n'exhiberait que 50 % de cobalt.



**Figure I-3 :** Valeurs de  $\Delta\mu_s$  en fonction de la température et du rapport  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  [71]



**Figure I-4** : Diagrammes morphologiques des nano-cristallites de a) CoMo et b) NiMo en fonction de  $\Delta\mu_S$  (zone grisée : conditions typiques d'HDS) [94]

## II. 4 - Amélioration de la sélectivité des catalyseurs

### II. 4. 1 - Modification de la phase active

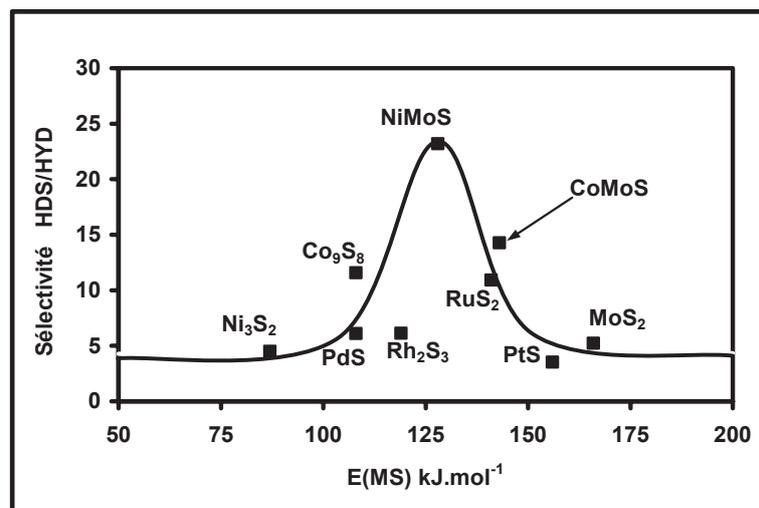
De manière à favoriser au maximum l'HDS des composés soufrés par rapport à l'hydrogénation des oléfines, il est important de mettre au point des catalyseurs les plus actifs possible tout en évitant la saturation des oléfines. De nombreuses études ont donc porté sur l'interprétation des facteurs régissant la sélectivité HDS/HYD. Ceci est notamment possible en inhibant sélectivement les sites actifs responsables des réactions d'hydrogénation (HYD). Il a ainsi été démontré le caractère promoteur du cobalt (ou du Ni) vis-à-vis du molybdène considérant le gain d'activité en HDS mais aussi en sélectivité HDS/HYD par rapport au catalyseur Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur des charges de types essences [16].

Plusieurs travaux ont suggéré que le catalyseur Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promu par du nickel n'était pas adapté pour l'hydrotraitement des essences [6,96-98]. En effet, Pérot [97] et Brémaud *et al.* [98] ont montré que sur une charge oléfinique (propène ou cyclopentène), un catalyseur promu par du nickel présentait une activité en hydrogénation 5 fois supérieure à celle observée pour un catalyseur promu au cobalt. Il faut toutefois rappeler que les protons du groupement SH associés avec les centres de coordination insaturés avoisinants sont plus acides en présence de nickel que de cobalt [10]. De même sur charge réelle dépentanisée (HDS = 97 %, 240°C, 2 MPa), Toba *et al.* [99] ont démontré que les phénomènes d'hydrogénation étaient deux fois plus importants en présence d'un catalyseur promu par du

nickel par rapport à un catalyseur promu par du cobalt. Ce phénomène est probablement la conséquence d'un mécanisme d'adsorption de l'hydrogène différent suivant le promoteur.

De même, Mey [43] a montré l'influence de la basicité d'un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la transformation d'une charge modèle représentative d'une essence de FCC (2-méthylthiophène : 2MT, 2,3-diméthylbut-2-ène : 23DMB2N et *ortho*-xylène) dans des conditions proches des réactions d'hydrotraitement. La réaction d'hydrogénation du 23DMB2N nécessite tout d'abord l'isomérisation (*via* le passage par un carbocation impliquant les propriétés acides de Brønsted du catalyseur) du 23DMB2N en 23DMB1N. Par conséquent, il est possible de ralentir la vitesse d'isomérisation en augmentant la basicité du catalyseur. Ainsi, il est possible d'accroître la sélectivité HDS/HYD du catalyseur par ajout d'alcalin (lithium ou potassium). Les modifications des propriétés électroniques de la phase sulfure ont pu être mises en évidence par adsorption de CO à basse température et caractérisation IR. Des bandes à 2110, 2074 et 2059 cm<sup>-1</sup> sont observées pour les sites de coordination insaturés Mo, CoMoS et Co d'un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces mêmes bandes sont déplacées à 2103, 2067 et 2051 cm<sup>-1</sup> dans le cas du catalyseur promu par le potassium, correspondant à une augmentation de la densité électronique de la phase sulfure [43].

Enfin, les dernières études d'optimisation de la sélectivité HDS/HYD d'un catalyseur se sont portées sur la recherche de nouvelles phases actives. Ainsi, les travaux de Daudin *et al.* [100,101] ont utilisé des catalyseurs sulfures massiques (ayant des énergies de liaisons comprises entre 71 kJ/mol et 166 kJ/mol : FeS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, PdS, Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, NiMoS, RuS<sub>2</sub>, CoMoS, PtS, MoS<sub>2</sub>), pour la transformation de molécules représentatives de coupes essences issues de FCC (2MT, 23DMB2N). Ces auteurs ont établi une courbe en volcan représentant la sélectivité HDS/HYD en fonction des énergies de liaison métal-soufre (E(MS)) des différents métaux de transition (Figure I-5).

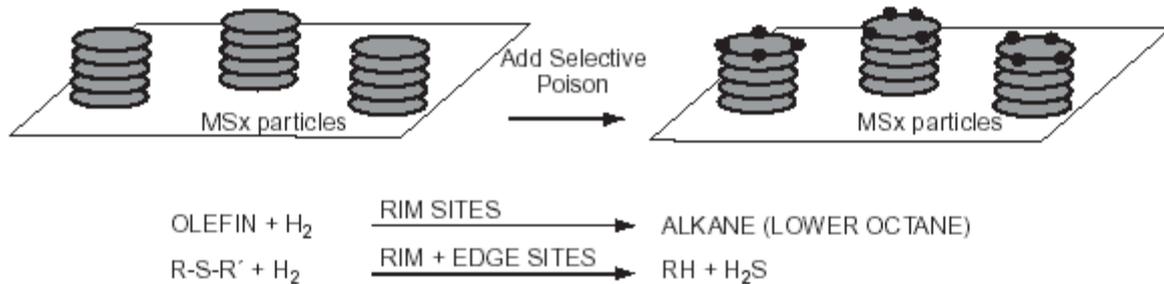


**Figure I-5 :** Transformation de la charge modèle. Energie de liaison métal-soufre E(MS) et sélectivité HDS/HYD (HDS = 40%) (T = 250°C, P = 2 MPa, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

La sélectivité HDS/HYD, qui est le paramètre clef pour l'HDS poussée d'une fraction essence, est maximale avec le catalyseur NiMoS (qui présente une  $E(\text{MS})$  de 130 kJ/mol) dans ces conditions opératoires. La sélectivité d'un catalyseur NiMoS [11] est cependant dépendante des conditions expérimentales. Ainsi, la pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$  influe directement sur les propriétés de bord (bord métallique et bord soufre). De même le taux de promotion par le nickel et la sélectivité HDS/HYD sont directement reliés [94].

#### II. 4. 2 - Empoisonnement des sites

D'autres travaux, à l'instar du groupe ExxonMobil [102] proposent une amélioration de la sélectivité HDS/HYD par empoisonnement sélectif des sites hydrogénants en s'appuyant sur le modèle « Rim-Edge » (Schéma I-17).



**Schéma I-17** : Empoisonnement sélectif sur modèle « Rim-Edge » [102]

Ainsi, l'inhibition des sites d'hydrogénation des oléfines peut se faire selon différentes méthodes : soit par dépôt de carbone [102-104], soit par addition de composés basiques azotés [105]. Par ce type de procédé, Brignac *et al.* [102] ont pu mettre en avant un gain de sélectivité HDS/HYD avec un catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  après empoisonnement par dépôt de carbone des sites responsables de l'hydrogénation des oléfines. L'inhibition se fait par une première étape de désactivation sélective à l'aide d'une charge composée de diènes linéaires ou ramifiés, d'aromatiques (agent de désactivation) et de CO permettant de protéger les sites actifs en HDS. L'activité en HDS du catalyseur augmente de 20 à 70 % lors du traitement d'une essence de FCC, par élimination du monoxyde de carbone sans modification de l'activité hydrogénante. Il est également possible d'obtenir un gain de sélectivité HDS/HYD par l'utilisation de catalyseurs sulfures partiellement cokés (<2,8 %pds). Lors de la procédure de sulfuration, un composé hydrocarboné (dioléfines, trioléfines, composés aromatiques insaturés, etc.) est ajouté à la charge sulfurante. Les catalyseurs utilisés dans ce cas sont du type  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , de surface spécifique <200  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [106]. De même, les travaux d'Hatanaka *et al.* [44,46] ont reporté une diminution du rendement en HDS et en hydrogénation des oléfines d'un catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (300°C, 0,4 MPa) pour le traitement d'une essence de FCC. Cette perte d'activité (qui augmente avec le temps d'utilisation du catalyseur) est attribuée à un dépôt de coke.

II. 4. 3 - Influence du support

Afin d'améliorer la sélectivité HDS/HYD des catalyseurs, il est également possible de modifier le support [107-114]. Des sélectivités appréciables peuvent ainsi être obtenues en utilisant des supports basiques [6,43,107,108,115].

Okamoto *et al.* [107] ont étudié l'effet du support sur l'activité des catalyseurs sulfures type CoMo pour l'hydrodésulfuration du thiophène (350°C, 0,02 MPa) et l'hydrogénation du butadiène (200°C, 0,014 MPa). Les supports oxydes choisis sont, par ordre croissant de basicité, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>. Ils ont attribué les différences d'activité à la formation de deux types de phases actives : CoMoS-I et CoMoS-II confirmant les travaux effectués par Topsøe *et al.* [13]. La première est présente sur les trois supports Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>. La seconde serait observée sur silice. Ils ont montré que la nature du support n'a globalement pas d'effet sur l'activité en hydrodésulfuration du thiophène, même si les catalyseurs supportés sur silice semblent présenter une activité spécifique supérieure en HDS du thiophène. L'activité en hydrogénation du butadiène est affectée de manière différente. Le catalyseur supporté sur alumine est près de deux fois plus hydrogénant que ceux supportés sur silice, zircon ou rutile. Finalement, il est possible de dire, au regard de ces résultats, que le support n'a que peu d'impact sur l'activité en HDS du thiophène (qui dépend de la nature de la phase active CoMo de type I ou II) ; par contre il semble en avoir sur l'hydrogénation du butadiène.

Cependant des études plus récentes ont montré qu'un catalyseur à base de molybdène promu par du cobalt était plus actif pour l'HDS du thiophène s'il était supporté sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plutôt que sur TiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub> (à 200-250°C et pression atmosphérique) [116].

Par ailleurs, Zhao *et al.* [108,109] ont comparé la sélectivité HDS/HYD des catalyseurs CoMo sur alumine et hydrotalcites, en accord avec les brevets présents dans la littérature [117]. Les catalyseurs types CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seraient plus actifs aussi bien en hydrogénation (HYD) qu'en hydrodésulfuration (HDS) d'une essence de FCC (280°C, 2,1 MPa, H<sub>2</sub>/charge = 150 L/L). Néanmoins, il est indéniable que les catalyseurs à base d'hydrotalcite présentent une sélectivité HDS/HYD (définie comme le rapport des taux de conversion) bien supérieure. Toutefois, le taux de désulfuration n'excède pas 50 % pour les hydrotalcites pures.

Les catalyseurs de type CoMo supportés sur des aluminates de lithium ou hydrotalcite semblent donc prometteurs. En effet, une diminution des propriétés acides défavorise fortement l'hydrogénation de l'oléfine, en accord avec les travaux de Mey *et al.* [43]. De même, Mochizuki *et al.* [118] ont montré que l'utilisation d'un support SiO<sub>2</sub> plutôt qu'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (qui est plus acide), permet d'augmenter la sélectivité HDS/HYD pour le traitement d'une charge modèle (composée de 2,4,4-triméthylpent-2-ène, 2-méthylthiophène, benzothiophène, *n*-heptane, éthylcyclohexane, 1,2,4-triméthylbenzène et *n*-butylamine) ou d'une charge réelle d'essence de FCC (200-260°C, 1 MPa, H<sub>2</sub>/charge = 100 L/L). En effet, les réactions d'isomérisation et d'hydrocraquage de l'oléfine considérée se trouvent ainsi limitées.

Des études similaires ont été réalisées par Li *et al.* [119] pour la transformation du thiophène et de l'hex-1-ène à 260°C sous 1,6 MPa en présence de catalyseurs CoMo supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 (phase  $\gamma$ ), sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 (mélange de phase  $\gamma$  et  $\delta$ ) et sur SiO<sub>2</sub>. Ces auteurs ont ainsi pu montrer (par microscopie électronique en transmission) que la longueur moyenne des feuillets, l'empilement et le ratio bord/coin des catalyseurs sulfurés augmentent selon l'ordre : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 < SiO<sub>2</sub>. A l'inverse, l'interaction métal-support diminue selon l'ordre : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 > SiO<sub>2</sub>. De même, la sélectivité HDS/HYD est décrite comme étant d'autant plus élevée que les feuillets sont longs et que le rapport bord/coin est élevé. Ainsi, le catalyseur présentant la meilleure sélectivité HDS/HYD est le catalyseur CoMo/SiO<sub>2</sub>.

Des conclusions similaires sont apportées par les travaux de Fan *et al.* [120]. En effet, ces auteurs présentent la sélectivité HDS/HYD d'un catalyseur CoMo pour le traitement d'une essence de FCC (240°C, 1,4 MPa) comme étant dirigée par la dispersion et l'empilement des feuillets de MoS<sub>2</sub> plus que par le diamètre de pore ou l'acidité du catalyseur.

Cependant, Miller *et al.* [16] ont mis en évidence, sur charge réelle issue d'une essence de FCC, que l'introduction de cobalt plus que la modification de la basicité du support permet d'améliorer de manière significative la sélectivité des catalyseurs. En d'autres termes, la sélectivité des catalyseurs usuels CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serait corrélée à la formation de la phase CoMoS.

Plus récemment, Klicpera et Zdrzil [111,112] ont étudié l'influence d'un support basique tel que MgO et montrent que la basicité de ce support serait tout de même profitable pour plusieurs raisons. Elle permettrait de maintenir la dispersion et la stabilité des sulfures métalliques, et également de limiter l'inhibition par le coke observée sur les supports moins basiques tels que l'alumine. Ce support permettrait également d'accroître l'effet promoteur du cobalt et du nickel. Cet effet a été montré en comparant l'activité du catalyseur MoO<sub>3</sub>/MgO et une série de catalyseurs (Co)NiMo/MgO (%pds (Co)NiO < 15) en HDS du benzothiophène (BT). Il s'avère que l'activité du catalyseur est améliorée par l'introduction de cobalt ou de nickel. De même, les catalyseurs sur support MgO ont été comparés à leurs homologues commerciaux sur support alumine CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il apparaît alors que l'activité en HDS du BT de catalyseurs CoMo/MgO est presque deux fois supérieure au catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour des teneurs en phase active comparable. De plus, ce catalyseur met en évidence une meilleure résistance à la désactivation due au coke en cours d'hydrodésulfuration. Ces études sont très récentes et aucune donnée n'est disponible dans la littérature afin de confirmer ces propriétés pour l'HDS de composés soufrés plus légers de type alkylthiophène ou l'hydrogénation d'oléfines. D'après ces auteurs, le principal problème reste néanmoins l'instabilité du support en phase aqueuse lors de la préparation du catalyseur. En effet, Klicpera et Zdrzil [112] proposent de préparer MoO<sub>3</sub>/MgO par imprégnation en phase non-aqueuse prévenant ainsi toute interaction avec l'eau puisque l'oxyde de magnésium est très sensible à l'humidité. La formation de MgMoO<sub>4</sub> est très facile en présence d'eau, même à température ambiante. La

diffusion importante du cobalt et du nickel dans le support est également observée dès 400-500°C. Ainsi, la stabilisation du support lors de l'imprégnation des phases métalliques est indispensable. L'incorporation d'alumine au support MgO stabiliserait l'oxyde de magnésium même à haute température [113].

Tapia *et al.* [121] ont montré que la modification du support alumine avant l'imprégnation de la phase active par des métaux alcalins (potassium) et terres rares (lanthane) (quantités non mentionnées) entraîne la diminution de l'acidité des catalyseurs de type CoMo sans modifier la texture du catalyseur. Ces catalyseurs ont une activité en HDS comparable à un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial mais une activité hydrogénante bien inférieure (gain de 4 à 8 points en terme d'indice d'octane) pour la transformation d'une charge réelle essence.

En revanche, Pawelec *et al.* [122] ont récemment mis en évidence l'intérêt des catalyseurs sulfures à base de nickel supportés sur zéolithe (NaY, USY et ZSM-5) à différents taux d'échange pour la transformation d'une charge modèle essence de FCC (thiophène et pent-1-ène en solution dans le *n*-hexane). L'ensemble de ces solides aurait une activité en HDS 2 à 9 fois inférieure à un catalyseur commercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, néanmoins le catalyseur Ni(6,6)USY serait beaucoup plus sélectif (HDS/HYD 3 fois supérieure au catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). L'application de catalyseurs zéolithiques pour l'hydrodésulfuration des essences de FCC est possible comme le montrent Zanibelli *et al.* [123] sur un catalyseur sulfure CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,ZSM-35. Sur charge réelle essence issue de FCC (2390 ppm S ; RON 91,4), des teneurs en soufre comprises entre 60 et 300 ppm peuvent être atteintes. Cependant, la désulfuration est accompagnée d'une chute d'indice d'octane recherche (RON) de 9 à 1 dépendant de la méthode de préparation du catalyseur mise en œuvre (introduction ou non de phosphore par l'utilisation d'acide phosphorique lors de l'imprégnation de la phase active sur le support par la technique sol-gel). La zéolithe permet l'isomérisation des oléfines présentes dans la charge et limite ainsi l'impact de leur hydrogénation sur l'indice d'octane de l'essence.

### III - PROCÉDES DE DESOXYGENATION CATALYTIQUE

La Commission Européenne prévoit que d'ici à fin 2010 au plus tard, 5,75 % des carburants utilisés pour le transport soient des biocarburants [124]. Il est estimé que cet objectif pourra être atteint à condition que 4 à 13 % des terrains agricoles européens soient dédiés à la production de biocarburants [125]. Une des possibilités pour intégrer ces nouveaux flux dans la raffinerie serait de les traiter simultanément aux coupes d'origine fossile (gain économique par utilisation d'installations déjà existantes). Il est ainsi important de déterminer quel type d'impact pourrait avoir l'introduction de ces nouveaux effluents. En revanche, le type de flux issu de la biomasse pouvant être introduit dans la raffinerie simultanément à une coupe essence d'origine fossile est à ce jour inconnu. Il est donc relativement difficile d'envisager quelles molécules oxygénées pourraient être présentes dans les coupes.

Cependant, quelle que soit la fonction oxygénée initiale, les produits de décomposition seront toujours de même nature. Ainsi, la présence de CO, de CO<sub>2</sub> ou d'H<sub>2</sub>O est attendue. Par ailleurs, le CO et l'H<sub>2</sub>O peuvent également être présents dans la raffinerie par le traitement de charges fossiles uniquement [12].

Par conséquent, il nous apparaît important de présenter les différentes techniques d'obtention et de valorisation de coupes issues de la biomasse. De même, les transformations de charges réelles et de charges modèles de bio-huile sont détaillées. Les molécules modèles sont essentiellement le benzofurane, les composés phénoliques et l'heptanoate de méthyle. Ceci a permis de montrer les mécanismes impliqués en hydrodésoxygénation et de mettre en évidence le mode d'action des catalyseurs sulfures vis-à-vis des molécules oxygénées.

### III. 1 - Obtention et valorisation de coupes issues de la biomasse

Différents procédés permettent de convertir la biomasse en carburants, par une étape préliminaire de gazéification ou de liquéfaction [5,6,126]. Par ailleurs, un grand nombre de procédés permettent de convertir la biomasse en carburant liquide, que ce soit par gazéification, conditionnement sous gaz chaud, *water gas shift* (WGS) ou encore conversion en gaz de synthèse. Des études récentes [127-129] ont ainsi montré que les unités existantes (telles que l'unité de FCC) pouvaient être utilisées sans modification pour la transformation d'huile de colza et de charges dérivées de la biomasse en carburant. La transformation d'huile de palme [130] mais également d'autres huiles végétales ou graisses animales [131-133] en carburants apparaît également comme réalisable. Cependant, les processus chimiques fondamentaux de ces étapes ne sont à ce jour pas entièrement élucidés, c'est pourquoi une approche scientifique approfondie de ces phénomènes permettrait de plus importantes percées technologiques. A titre d'exemple, des catalyseurs améliorés se présentent comme nécessaires pour un grand nombre de processus impliqués. C'est la raison pour laquelle le procédé de gazéification continue à jouer un rôle clef dans la production d'électricité à partir de la biomasse. La fabrication de carburant à partir de la biomasse et par conversion en gaz de synthèse commence à s'implanter à l'échelle du pilote industriel.

Cependant, le développement de ce type de techniques pour la production de biocarburant industriel dans le futur repose essentiellement sur les choix économiques et les stratégies efficaces de conversion de la biomasse en énergie qui pourront être développées. De même, les composés lignocellulosiques peuvent être convertis en carburant liquide selon trois procédures différentes [134,135] : production de gaz de synthèse (syngas) par gazéification, production de bio-huiles par pyrolyse ou liquéfaction, ou hydrolyse de la biomasse pour former des sucres sous forme de monomères. Le syngas peut être utilisé pour produire des hydrocarbures (diesel ou essence), du méthanol et d'autres carburants.

Une étape d'hydrodésoxygénation s'avère nécessaire pour la valorisation de liquéfiats ou de gaz de synthèse obtenus à partir de la biomasse comme carburant. En effet, les teneurs importantes en oxygène, (jusqu'à 47 %pds, Tableau I-4) confèrent de mauvaises propriétés de viscosité ou entraîne des problèmes de corrosion, les rendant incompatibles avec les carburants conventionnels. Comparativement, les charges classiques issues de matières fossiles contiennent au maximum 1 à 5 %pds d'oxygène.

Czernik *et al.* [136] ont pu noter une faible volatilité et une viscosité élevée (conduisant à des problèmes de flux à froid). Par ailleurs, des problèmes de cokage et de corrosion ont également été observés. Afin d'obtenir un fluide utilisable comme carburant, une teneur en oxygène inférieure à 5 %pds est essentielle, correspondant par ailleurs à une faible viscosité [137]. La valorisation va s'accompagner d'une hausse significative en énergie et en stabilité. Les bio-huiles valorisées atteignent un indice d'octane recherche (RON) de 77, et un rapport carbone aromatique/aliphatique compris entre 38/62 et 22/78. A noter que l'indice d'octane est plus faible que pour une coupe essence.

Cet oxygène contenu dans les effluents provenant de la biomasse se présente sous forme de fonctions chimiques et en proportions relativement variées suivant l'origine des flux [138] (Tableau I-4). Pour les bio-huiles (pyrolyse ou liquéfiats lignocellulosiques), Milne *et al.* [139], Branca *et al.* [140] et Stals *et al.* [141] ont pu mettre en évidence plus de 400 produits différents, sous forme d'acides, d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, d'esters et de composés aromatiques [134]. En considérant la diversité des molécules présentes, différentes études ont été réalisées de manière à déterminer un ordre possible de réactivité dans les conditions d'hydrodésoxygénation.

Origine	Fonctions oxygénées	Teneur en O (%pds)
Charges pétrolières	Phénols Furanes [142] Éthers	1,2
Essences dérivées de la liquéfaction de charbon	Phénols (teneurs variées suivant le procédé [143-148]) Aryl-éthers Benzofuranes	4,7
Bio-huiles	Méthoxyphénols Cétones Furanes Acides carboxyliques Esters Alcools	16,6 (liquéfiées) 46,9 (pyrolysées)

**Tableau I-4** : Origine et nature des composés oxygénés [138]

Benson [149] a ainsi proposé les énergies de liaisons avec l'atome d'oxygène suivantes (Tableau I-5) : pour les fonctions éthers et alcools/phénols, l'énergie de liaison de l'atome d'oxygène lié au carbone aromatique est supérieure d'environ 84 kJ/mol à celle d'un

atome d'oxygène lié à un carbone aliphatique, impliquant une rupture de liaison plus difficile. De même, après hydrogénation d'un cycle aromatique en cycloalcane correspondant, la liaison carbone-oxygène évolue de  $C_{AR}-O$  à  $C_{AL}-O$ , facilitant l'élimination de l'oxygène.

RO-R	339
RO-Ar	422
R-OH	385
Ar-OH	468

**Tableau I-5** : Energie de rupture de liaisons (kJ/mol) [149]

### III. 2 - Transformation de charges réelles

Les procédés de désoxygénation s'effectuent généralement dans des conditions de température comprises entre 300 et 600°C, sous une pression élevée en  $H_2$  [134,138], et le plus souvent en présence de  $CoMo/Al_2O_3$  ou  $NiMo/Al_2O_3$ , mais aussi avec  $Pt/SiO_2$  [150], VN [151], et Ru [152]. Elliott *et al.* [137,153-155] ont développé un procédé d'hydrotraitement en deux étapes pour la valorisation des bio-huiles dérivées de pyrolyse de composés celluloses. La première étape est un traitement catalytique (270°C, 14 MPa) qui va permettre l'hydrogénation des composés instables présents dans les bio-huiles, qui sinon conduiraient à des réactions de cokage à plus haute température. La seconde étape consiste en une hydrogénation catalytique à haute température (400°C, 14 MPa). Le même catalyseur ( $CoMo/Al_2O_3$  sulfuré ou  $NiMo/Al_2O_3$  sulfuré) est utilisé pour les deux étapes. Ce procédé permet d'atteindre des rendements de  $0,4 L_{huile\ raffinée}/L_{bio-huiles\ charge}$ , avec l'huile raffinée contenant moins de 1 %pds d'oxygène. Durant ce procédé, 20 à 30 % du carbone présent dans les bio-huiles est converti en phase gaz, diminuant le rendement global. La stabilité du catalyseur et la formation de gommages restent les principales incertitudes de ce procédé.

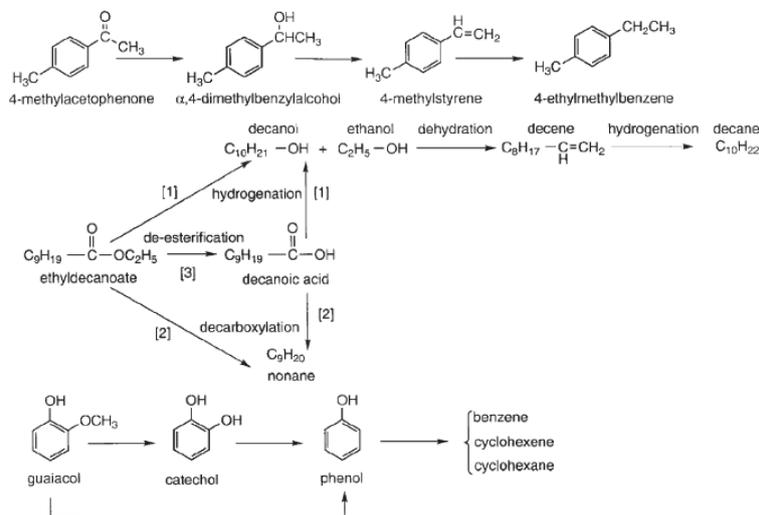
Su-Ping *et al.* [156] ont étudié l'hydrogénation d'une huile (dont la provenance n'est pas précisée) contenant 32 %pds d'oxygène en autoclave à des pressions partielles d'hydrogène comprises entre 1,5 et 3 MPa et des températures comprises entre 360 et 390°C, en présence d'un catalyseur  $CoMoP/Al_2O_3$ . Après 30 min de réaction, la désoxygénation est maximale et atteint environ 90 % dans tous les cas. Toutefois, cette désoxygénation augmente légèrement avec la température (de 5 % entre 360 et 390°C). La pression partielle en hydrogène, dans les conditions étudiées, n'affecte pas la désoxygénation. De Miguel Mercader *et al.* [157] ont étudié l'hydrotraitement d'une huile de pyrolyse issue de bois de pin dans un réacteur tubulaire entre 200 et 350°C et de 20 à 25 MPa. Le pouvoir calorifique de l'huile augmente de 17 à 28 MJ/kg après l'hydrotraitement avec des rendements en huile hydrotraitée de l'ordre de 60 %, le complément étant principalement une phase aqueuse. Toutefois, ces réactions sur des huiles brutes sont difficiles en raison de leur grande instabilité due à la forte teneur en oxygène. De plus, leur haute viscosité nécessite un préchauffage et

une mise sous pression préalable pour les fluidiser et ainsi pouvoir les utiliser. Par conséquent, la technologie actuelle pour l'hydrotraitement du pétrole ne semble pas adaptée au traitement d'huiles de pyrolyse de biomasse [158].

### III. 3 - Transformation de charges modèles de bio-huiles

De nombreuses études (principalement dans les années 90) ont permis d'évaluer la transformation de charges modèles de bio-huiles composées de molécules représentatives des différentes fonctions chimiques (acides, alcools, esters, etc.) présentes dans une charge réelle. Delmon *et al.* [159-163] ont étudié l'hydrodésoxygénation du 4-méthylacétophénone, de l'éthyldecanoate et du guaiacol (Schéma I-18) sur des catalyseurs CoMo et NiMo sulfurés, de manière à déterminer les mécanismes réactionnels, l'influence des paramètres principaux de réaction, et enfin les possibles poisons pour les catalyseurs.

La fonction cétone est alors facilement et sélectivement hydrogénée en une fonction méthylène à 200°C [161]. Les fonctions acides carboxyliques sont elles aussi hydrogénées dans les conditions d'HDO, mais une réaction parallèle de décarboxylation se produit à des taux comparables [161]. Les acides carboxyliques ainsi que le guaiacol et ses dérivés ne sont cependant pas aussi réactifs que les groupements cétones, et des températures supérieures à 300°C se révèlent être nécessaires pour leurs conversions. Le guaiacol est hydrogéné en catéchol, puis en phénol, mais il conduit par ailleurs à une désactivation du catalyseur par réaction de cokage.



**Schéma I-18** : Transformation de charges modèles représentatives de bio-huiles [159]

L'acidité du support ne change pas le taux d'hydrogénation de la 4-méthylacétophénone, mais augmente les taux de décarboxylation et d'hydrogénation du decanoate d'éthyle et la formation de coke à partir du guaiacol. Le carbone, qui présente une faible acidité, se révèle être un catalyseur adapté pour les réactions d'hydrodésoxygénation. Il est nécessaire d'ajouter des sulfures (diméthylsulfure) à la charge pour prévenir la

désactivation du catalyseur, et l'activité catalytique est dépendante de la pression partielle en H<sub>2</sub>S. Par ailleurs, l'eau diminue l'activité catalytique à un tiers de l'activité initiale [163].

### III. 4 - Transformation de différentes molécules modèles

#### III. 4. 1 - Le benzofurane et les composés phénoliques

La transformation du benzofurane a fait l'objet de nombreux travaux. Ainsi, Ramanathan et Oyama [151] ont étudié l'influence de la nature du catalyseur sur l'HDO du benzofurane (BF). Pour cela, les conditions expérimentales suivantes ont été utilisées : 370°C, 3,1 MPa, en présence de catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial ou de nouveaux catalyseurs (Mo<sub>2</sub>C, WC, Mo<sub>2</sub>N, VN, NbC, VC et TiN). Les résultats obtenus confirment une réactivité maximale pour le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les composés majoritaires formés étant dans chaque cas l'éthylbenzène et l'éthylcyclohexane. De même, Satterfield et Yang [164] ont étudié la transformation du benzofurane à 375°C sous 6,9 MPa sur un catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et en présence de CS<sub>2</sub> comme agent sulfurant. Ils ont observé de l'éthylcyclohexane et de l'éthylméthylcyclopentane comme principaux produits de désoxygénation du benzofurane, de l'éthylbenzène est aussi détecté mais en faible quantité.

Bunch et Ozkan ont étudié la décomposition du benzofurane (Schéma I-19) dans diverses conditions de température (200-360°C) et de pression (2 et 5,5 MPa), dans un réacteur à lit fixe en présence de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial [165]. Dans des conditions similaires au procédé Prime G+, le benzofurane a été décrit comme se convertissant à 47 %, majoritairement en 2-éthylphénol (46,6 %) et dihydrobenzofurane (37,2 %). Par ailleurs, Lee et Ollis [166] ont démontré que l'influence du dibenzothiophène (DBT) sur la conversion globale en HDO du benzofurane en présence de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépendait des teneurs en DBT introduites. Ainsi, un effet favorable est notable jusqu'à une quantité maximale en DBT de 0,075 mol dans un mélange contenant 0,15 mol de benzofurane. Au-delà de cette quantité, le taux d'HDO décroît à cause de la présence d'H<sub>2</sub>S qui inhibe les réactions d'hydrodésoxygénation.

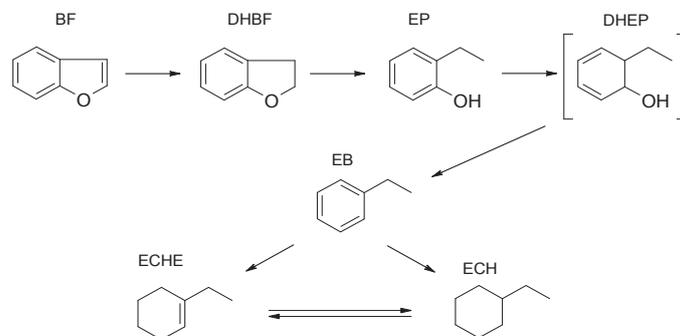


Schéma I-19 : Transformation du benzofurane [165]

En parallèle, le benzofurane présente, lui aussi, un effet inhibiteur sur les réactions d'HDS du DBT. A l'opposé, sur un catalyseur Mo<sub>2</sub>C, la conversion du BF en HDO décroît avec l'augmentation de la quantité de DBT [167]. Abe et Bell [168] ont quant à eux étudié les réactions d'HDO du BF sur Mo<sub>2</sub>N à 400°C sous une pression en H<sub>2</sub> proche de la pression atmosphérique. Une conversion quasi-totale est alors observée avec comme principaux produits le benzène, le toluène et l'éthylbenzène. Enfin, Romero *et al.* [169] ont établi le schéma de transformation du benzofurane dans les conditions classiques d'hydrotraitement (à 340°C sous 7 MPa sur un NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le benzofurane est rapidement hydrogéné en dihydrobenzofurane qui, par rupture de la liaison C-O, conduit à la formation du 2-éthylphénol. Celui-ci peut se désoxygéner selon trois voies :

1/ une voie dite « hydrogénante » (HYD), voie majoritaire (70,6 % de sélectivité), conduisant à l'éthylcyclohexane, produit majoritaire de réaction, l'intermédiaire éthylcyclohexanol n'est pas observé,

2/ une voie dite de « désoxygénation directe » (DOD), voie la plus minoritaire (6,7 % de sélectivité), conduisant à l'éthylbenzène par rupture directe de la liaison C-O,

3/ une voie de dismutation et d'isomérisation (ACI), voie minoritaire (22,7 % de sélectivité), conduisant au phénol et au diéthylphénol par dismutation et au 3-éthylphénol par isomérisation. Des composés désoxygénés de ces produits sont également observés mais en faibles quantités.

Enfin, ces auteurs ont montré que le faible taux d'HDO du benzofurane serait dû à une inhibition de la transformation du 2-éthylphénol par la présence de benzofurane lui-même ou de son intermédiaire hydrogéné.

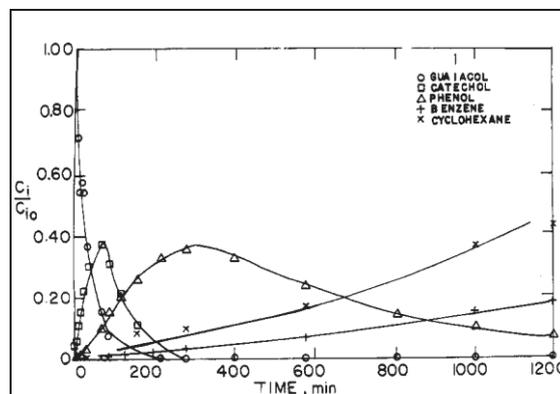
Un grand nombre d'auteurs [170-180] ont étudié les réactions d'hydrotraitement du phénol et de ses dérivés méthylés. En effet, ceux-ci seraient parmi les composés oxygénés les plus réfractaires contenus dans les bio-huiles. Ceci permet aussi de mieux comprendre les mécanismes d'HDO de composés phénoliques plus complexes. Ces réactions de désoxygénation peuvent s'effectuer de deux manières différentes : soit par rupture de la liaison carbone-oxygène conduisant à une élimination directe de l'atome d'oxygène (voie DOD), soit par hydrogénation préalable du noyau aromatique conduisant à un intermédiaire de type cyclohexanol, suivi de l'élimination de l'oxygène sous forme d'eau (voie HYD) [170]. La voie de désoxygénation directe est décrite comme nettement majoritaire. Enfin, des sélectivités DOD/HYD de 13 et 6 sont respectivement observées à 250 et 300°C pour une pression totale de 1,5 MPa [170]. D'autres études [138] ont montré que les groupes méthyles en *ortho* induisent une gêne stérique qui inhibe les réactions d'hydrodésoxygénation. Par ailleurs, le *m*-crésol est décrit comme ayant une réactivité proche de celle du phénol alors que la présence du groupement méthyle en position *para* induit une stabilisation du groupement phénolique le rendant ainsi moins réactif. Des études sur les réactivités relatives de l'*o*-crésol, du *m*-crésol et du *p*-crésol ont été effectuées par Massoth *et al.* [171]. Ils constatent que le *m*-

crésol est l'isomère le plus réactif tandis que le *o*-crésol présente la réactivité la plus faible. Les valeurs des réactivités relatives [172] par rapport au phénol des différents crésols sont de 0,98 pour le *m*-crésol, 0,81 pour le *p*-crésol et 0,63 pour l'*o*-crésol.

Romero *et al.* [173] ont étudié la transformation du 2-éthylphénol sur des catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un réacteur à lit fixe sous 7 MPa et 340°C. La promotion du catalyseur par le cobalt favorise la voie de désoxygénation directe (DOD) alors que la promotion par le nickel favorise la voie hydrogénante (HYD).

Le guaiacol (2-méthoxyphénol) est un des composés oxygénés majoritaires des huiles de pyrolyse de biomasse et représentatif des composés les plus difficiles à désoxygéner. Il a été étudié notamment par Kallury *et al.* [174] et Delmon *et al.* [161,162,175]. Les expériences ont été réalisées dans un autoclave à 250°C sous 7 MPa. Sur alumine seule, un taux de conversion de 40 % a été obtenu avec un produit unique formé : le catéchol [162]. Delmon a alors proposé comme hypothèse que les sites acides de Lewis de l'alumine permettent la déméthylation du guaiacol, ce qui est corroboré par l'absence d'inhibition de cette première étape en présence d'eau ou d'H<sub>2</sub>S et par le fort effet inhibiteur de l'ammoniac qui est une base de Lewis [163]. En présence des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la formation de catéchol et de phénol est observée dans un premier temps, le phénol étant ensuite transformé en benzène et en cyclohexane [162]. Le bilan massique d'environ 80 % observé (obtenu lors de l'hydrotraitement du guaiacol avec un catalyseur CoMo) est expliqué par la formation de produits lourds et de coke à partir du guaiacol ou du catéchol [163]. Un schéma similaire de transformation du guaiacol est décrit par Philippe *et al.* dans des conditions d'HDS des gazoles (340°C, 4 MPa) [176].

Hurff et Klein [177] ont étudié en autoclave l'hydrotraitement du guaiacol sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°C sous 3,5 MPa (Figure I-6). Ils ont constaté que le catéchol, produit primaire de la réaction, se transforme facilement en phénol. Le phénol est dans la majeure partie des cas le produit principal de la réaction. Pour des temps de réactions élevés, il se transforme en cyclohexane et benzène avec une sélectivité cyclohexane/benzène d'environ 2.



**Figure I-6** : Rendement des principaux produits en fonction du temps lors de l'hydrotraitement du guaiacol à 250°C sous 34,5 bar [177]

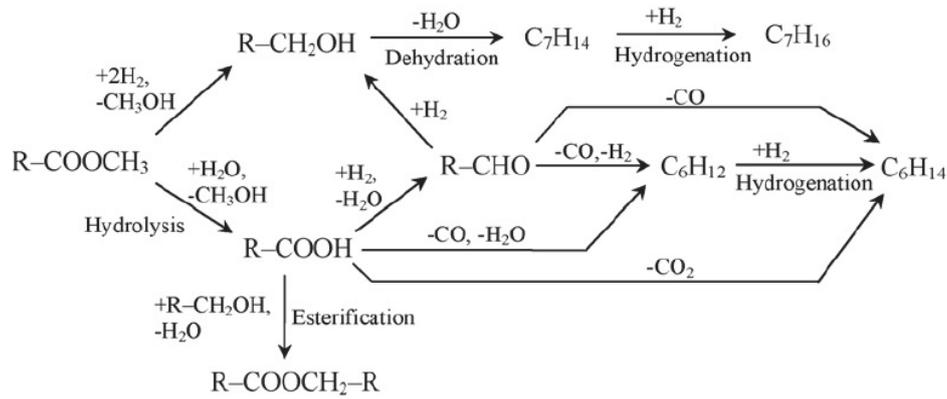
Ces résultats sont en accord avec le schéma proposé par Delmon *et al.* [162]. Cependant, il peut y avoir un effet électronique positif du groupe hydroxyle en position *ortho* lors de la déméthylation du guaiacol car celle-ci est 30 fois plus rapide que celle de l'anisole (méthoxybenzène) dans les mêmes conditions [177]. L'hydrotraitement poussé du guaiacol conduit aux mêmes produits que ceux observés lors de la transformation du catéchol. Cependant, les produits de méthylation (*o*-crésol, toluène, méthylcyclohexane et méthylcatéchol) sont aussi observés en faibles quantités, dus à la présence de méthane issu de la première déméthylation. Kallury *et al.* [174] observent également la présence de toluène et de xylènes.

Ferrari *et al.* [159] ont également étudié l'hydrotraitement du guaiacol sur un lit fixe de catalyseur CoMo supporté sur du carbone activé. Avec un débit de charge de 45 mL/h, une température de 270°C et une pression de 7 MPa, ils obtiennent une conversion du guaiacol de l'ordre de 20 % avec environ 5 % de catéchol. Ils ont étudié l'influence de la pression partielle en H<sub>2</sub>S et ont constaté que celle-ci n'avait pas d'impact sur la transformation du guaiacol. Cependant, ils ont aussi pu remarquer que H<sub>2</sub>S avait un effet inhibiteur sur la conversion du catéchol en phénol. De même, la nature de la phase active et le taux de promotion du molybdène jouent un rôle important vis-à-vis de l'activité catalytique pour les réactions d'HDO [178,179]. De plus, il a pu être montré qu'en présence de catalyseur NiMo supporté sur carbone, la conversion était bien plus faible que lorsqu'il est supporté sur alumine. Ceci confirme l'hypothèse d'une déméthylation catalysée en partie par les sites acides de Lewis de l'alumine [159,180].

### III. 4. 2 - L'heptanoate de méthyle

Senol *et al.* [181] ont étudié la décomposition d'un ester, l'heptanoate de méthyle (ester provenant de la partie sucre des coupes lignocellulosiques), dans les conditions suivantes : 250°C, 1,5 MPa, en présence de deux catalyseurs sulfurés différents : NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il a alors pu être démontré que l'utilisation du catalyseur NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduisait majoritairement à la formation d'hydrocarbures saturés, tandis que l'emploi du catalyseur CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entraînait la formation majoritaire d'hydrocarbures insaturés.

Par ailleurs, le catalyseur NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à la formation d'heptane comme produit majoritaire avec une sélectivité de 43 %, tandis que le catalyseur CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à la formation de 35 % d'heptènes comme produit majoritaire. Considérant les produits formés au cours de la décomposition de l'heptanoate de méthyle, un schéma réactionnel a pu être établi (Schéma I-20) où apparaissent différentes voies : (i) une voie d'hydrolyse de l'ester en acide, qui peut être suivie soit par une étape d'estérification, soit par des étapes successives de déshydratation et de décarboxylation conduisant à un alcane ou (ii) une voie d'hydrogénation conduisant à un alcool puis par déshydratation à une oléfine elle-même hydrogénée en alcane.



**Schéma I-20** : Transformation de l'heptanoate de méthyle sur catalyseurs NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) [181]

### III. 5 - Interaction entre les composés oxygénés et la surface des catalyseurs

Les sites de coordination insaturés (CUS) ou les anions sulfures libres, qui sont localisés sur les bords des plans MoS<sub>2</sub> supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sont connus pour être les sites catalytiques intervenant dans les réactions d'hydrotraitement. Ces sites peuvent adsorber les molécules avec une paire d'électrons libres, telles que NO, NH<sub>3</sub>, pyridine, c'est-à-dire présentant un caractère acide de Lewis. Des sites vacants doubles ou multiples peuvent être présents. La présence de cobalt et de nickel dans le catalyseur n'affecte pas le nombre de sites, cependant les sites vacants associés avec le cobalt ou le nickel se révèlent être considérablement plus actifs que ceux associés avec MoS<sub>2</sub> seul. Par ailleurs, la présence de ces sites semble être dépendante de la concentration en hydrogène et H<sub>2</sub>S.

La présence d'eau ou de composés oxygénés dans la charge peut changer la structure du catalyseur, tout comme la géométrie des sites vacants lors d'une insuffisance en espèces sulfures dans la charge. Ceci est confirmé par les études de Yoshimura *et al.* [182] portant sur la désactivation des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durant les étapes d'hydrotraitement d'une charge dérivée du charbon. Cependant, un excès de sulfure peut avoir l'effet inverse sur l'HDO [166]. Les interactions des cycles furaniques avec la surface du catalyseur sont le plus souvent décrits comme étant similaires aux interactions avec les cycles thiophéniques. De plus, une inhibition mutuelle de l'HDS par les composés oxygénés et de l'HDO par les composés soufrés, observés par Odebunmi et Ollis [183], indique une adsorption compétitive sur les mêmes sites. Ainsi, la géométrie des sites d'HDO et des sites d'HDS est similaire. Ceci est aussi confirmé par les résultats de Yamamoto *et al.* [184] qui ont pu observer que la désactivation du catalyseur par formation de coke a le même effet néfaste en HDS et en HDO. Pour le benzofurane, au moins un mode d'adsorption engage une liaison *via* la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> au niveau du site d'hydrogénation. Ceci conduit à l'intermédiaire 2,3-dihydrobenzofurane qui sera ensuite converti en éthylphénol. L'élimination directe de l'oxygène (conduisant au styrène) peut être favorisée par une adsorption sur les sites d'hydrogénolyse conduisant à la formation d'une liaison  $\sigma$  avec un atome d'oxygène. Cependant, ce phénomène est difficile à

mettre en évidence expérimentalement de part l'élimination rapide du styrène. Il en est de même dans le cas du dibenzofurane. Après l'ouverture du cycle, l'oxygène reste probablement fixé sur le site actif sous la forme supposée d'un groupement OH. Un composé non hydrogéné est ensuite formé après élimination du groupement OH. Dans ce cas, l'adsorption du réactif entre en compétition avec l'adsorption de H<sub>2</sub> sur les mêmes sites. Des études similaires concernant l'HDO du phénol mettant en jeu deux types de sites actifs différents ont été effectuées par Gevert *et al.* [185,186].

## IV - IMPACT DES HÉTÉROATOMES SUR LES REACTIONS D'HYDROTRAITEMENT

### IV. 1 - Hydrodésulfuration, hydrodésoxygénation et hydrodésazotation

Peu de travaux relatent des procédés de traitement simultané en HDO, HDS et HDN dans les conditions de traitement des essences. Seules quelques études ont été effectuées dans les conditions d'HDS des gazoles et en HDO.

Furimsky [187] a pu mettre en avant l'ordre de réactivité suivant lors de la suppression des hétéroatomes correspondants : HDS>HDN>HDO. Il a été proposé que la plus grande énergie de la liaison C<sub>AR</sub>-OH comparée à la liaison C<sub>AR</sub>-NH<sub>2</sub> puisse être responsable d'une HDO moins rapide. De plus, les conditions de haute température et de pression élevée en hydrogène ont tendance à favoriser une rapide ouverture des hétérocycles, suggérant ainsi que ce sont les amines aromatiques et les phénols qui gouvernent les cinétiques respectives en HDN et HDO. De même, Dalling *et al.* [188] ont étudié l'influence de la température sur les réactions d'HDS, d'HDO et d'HDN de charbon raffiné par dissolution liquide (SCR) sur catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré (sous 12 MPa de pression). Les teneurs en S, N et O étant respectivement 0,4, 2,2 et 3,0 %pds dans la charge. Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment par Furimsky [187] concernant l'ordre de réactivité entre l'HDS, l'HDN et l'HDO. Sur distillats liquides issus du charbon, Murti *et al.* [189] avancent un même ordre de réactivité, tout comme Oyama *et al.* [190] sur un catalyseur Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. A partir de dérivés du charbon, Leckel [191] décrit un ordre de réactivité en HDN et en HDO dépendant de la taille des pores du catalyseur NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, l'étude la plus complète en terme de réactivité vis-à-vis de l'élimination des hétéroatomes de liquides dérivés du charbon a été réalisée par Liaw *et al.* [192], qui ont utilisé deux échantillons différents. Les énergies d'activation obtenues ont été mesurées entre 220 et 400°C, et sont reportées dans le Tableau I-6. Les énergies d'activation des réactions d'HDN (de 33 à 50 kJ/mol), d'HDS (de 31 à 45 kJ/mol) et d'HDO (19 à 48 kJ/mol) varient de manière importante. Ainsi, la nature du catalyseur ou l'origine de la charge sont des paramètres à prendre à compte considérant leur influence sur les énergies d'activation pour l'élimination des hétéroatomes.

Feed	Catalyst	$E_{HDN}$	$E_{HDS}$	$E_{HDO}$
Illinois 6	Co–Mo	49	31	48
Illinois 6	Ni–W	50	36	35
Illinois 6	Ni–Mo	48	42	38
Black Thunder	Co–Mo	33	45	19
Black Thunder	Ni–W	40	41	20

**Tableau I-6:** Energie d'activation (kJ/mol) pour l'HDS, l'HDN et l'HDO de charges dérivées du charbon en fonction du catalyseur [192]

En charge modèle, Philippe *et al.* [176] ont démontré le caractère inhibiteur du guaiacol et du phénol (composés oxygénés modèles) sur la transformation du dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-diméthylthiophène (46DMDBT) dans les conditions d'hydrotraitement d'une coupe gazole. La présence du guaiacol induit une inhibition de la transformation des deux molécules soufrées supérieure à celle observée en présence de phénol. Cependant les transformations du DBT et du 46DMDBT sont inhibées de manière similaire par la présence des composés oxygénés. A noter toutefois que le guaiacol est légèrement plus inhibiteur sur la voie hydrogénante (HYD) que sur la voie de désulfuration directe (DSD, faisant intervenir une première étape d'hydrogénation).

Enfin, Pinheiro [193] a mesuré l'impact de différents composés oxygénés modèles sur l'hydrodésulfuration d'un gazole en unité pilote à 330°C sous 5 MPa en présence de catalyseur CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans ces conditions, les molécules modèles oxygénées utilisées sont totalement converties et leur effet sur l'HDS du gazole est dû principalement à leurs produits de transformation. Ainsi les molécules telles que le propanol, la cyclopentanone, l'anisole ou le guaiacol s'hydrodésoxygènent en libérant de l'eau et ont peu d'effets sur l'HDS d'un gazole.

En revanche, Gül *et al.* [194] ont noté un effet promoteur du phénol sur l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (étude en autoclave sous une pression de 7 MPa et à des températures de 350 et 400°C avec un catalyseur MoS<sub>2</sub>). Une augmentation de la conversion en DBT a été notée lors de l'ajout d'un équivalent de phénol (de 15 à 45 % à 350°C et de 57 à 97 % à 400°C). Des effets similaires ont été observés avec le 1-naphthol (de 57 à 99 % à 400°C).

Bui *et al.* [195] ont étudié l'effet du guaiacol sur l'hydrodésulfuration d'un gazole SRGO. Cette étude a été réalisée dans un réacteur à lit fixe entre 280 et 360°C sous 4 MPa en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A 360°C, aucun effet du guaiacol (5000 ppm) n'a été observé. En revanche, lorsque la température baisse, l'inhibition par le guaiacol augmente pour atteindre 80 % à 280°C. Cet effet est expliqué par la présence de phénol à plus faible température qui inhiberait l'HDS du gazole alors qu'à 320°C le guaiacol est totalement désoxygéné. De même, Viljava *et al.* [196] ont démontré un effet inhibiteur mutuel des groupes mercaptans et des groupes métoxy lors des réactions simultanées d'HDS et d'HDO. Enfin, Gutberlet *et al.* [197] ont permis d'attribuer l'inhibition de l'HDS de coupes naphtas

par des composés azotés à des effets stériques, mais également à des compétitions à l'adsorption à la surface du catalyseur (l'effet inhibiteur n'étant pas permanent mais complètement réversible). Ces résultats ont été confirmés par La Vopa *et al.* [198] à l'aide d'un modèle de type Langmuir-Hinshelwood permettant de décrire l'inhibition de l'HDS du thiophène par différents composés azotés (ammoniac, 2-éthylaniline, quinoléine). Des résultats similaires ont également été trouvés par Laredo *et al.* [199] vis-à-vis de l'HDS du dibenzothiophène.

#### IV. 2 - Influence de l'eau et du sulfure d'hydrogène

Selon les molécules oxygénées (fonctions acides, cétones, aldéhydes, esters, alcools) à hydrotraiter ou les conditions opératoires (température, pression, présence d'H<sub>2</sub>S), les produits secondaires formés sont différents. En effet, l'hydrodésoxygénation d'alcools aliphatiques ou aromatiques conduit à la formation d'eau comme produit secondaire alors que la présence de CO ou CO<sub>2</sub> est observée à partir de fonctions acides ou esters. Peu d'études relatent dans la littérature l'effet de la présence de ces sous-produits sur les modifications des propriétés catalytiques des catalyseurs. Enfin, aucune caractérisation de catalyseurs après réaction n'est clairement décrite.

Des conclusions contradictoires dans la littérature apparaissent sur les effets de l'eau vis-à-vis des réactions d'HDO. Ainsi, La Vopa et Satterfield [200] ont montré qu'une pression partielle en eau de 0,024 MPa n'affectait pas le taux d'HDO du dibenzofurane (avec un catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous 6,9 MPa) en présence d'H<sub>2</sub>S, et accélérât la réaction en absence d'H<sub>2</sub>S. En revanche, Vogelzang *et al.* [201] ont observé une inhibition de l'HDO du naphth-1-ol sur des catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par l'eau formée au cours de la réaction. Des études plus récentes réalisées par Laurent *et al.* [162,202] rapportent que l'addition d'eau entraîne seulement une faible inhibition de l'HDO des cétones, des acides carboxyliques et du phénol sur des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Laurent *et al.* [163] observent qu'une pression partielle de 2,5 MPa en eau est responsable de la perte des deux tiers de l'activité initiale d'un catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 60 h au cours d'une HDO d'un mélange de phénols substitués sous 7 MPa de pression totale. Sur un catalyseur molybdène dispersé, l'eau présenterait cependant un effet inhibiteur sur l'HDS du dibenzothiophène dépendant de la teneur introduite [203]. Les travaux de Senol *et al.* [204] ont pu montrer que le catalyseur sulfuré NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une activité en HDO supérieure au catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vis-à-vis des esters d'acides gras aliphatiques.

D'une manière générale, l'eau est un inhibiteur des réactions de désoxygénation (diminution de la conversion des esters de près de 10 % pour un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de près de 15 % pour un catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec 18600 ppm d'eau) et de décarboxylation (impossibilité de former les C<sub>6</sub>-hydrocarbures). En revanche, il semble que l'eau affecte la réaction d'hydrogénation différemment en fonction du catalyseur, entraînant une inhibition

avec le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais pas de changement notable avec le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est alors intéressant d'ajouter un agent sulfurant comme H<sub>2</sub>S qui va préserver l'activité catalytique en compensant l'effet inhibiteur d'H<sub>2</sub>O. La quantité d'H<sub>2</sub>S devra néanmoins être rationalisée, Senol et ses collaborateurs ayant utilisé un mélange contenant 830 ppm d'H<sub>2</sub>S et 1,86 % d'H<sub>2</sub>O. Par ailleurs, aucune caractérisation des catalyseurs n'est indiquée.

Enfin, la présence d'H<sub>2</sub>S ou d'autres d'agents sulfurants sur les réactions d'HDO conduisent à des conclusions très contradictoires. Senol *et al.* [205] précisent tout d'abord que les effets de l'addition d'un agent sulfurant à une charge à traiter en HDO afin de maintenir la stabilité et l'activité du catalyseur utilisé dépendent grandement de la composition de la charge bio-huile. En effet, l'addition d'un agent sulfurant à une charge à base de bois, qui contiendra principalement des composés phénoliques, aura un effet négatif en terme d'HDO. A l'opposé, un effet promoteur est notable pour le traitement d'huiles végétales ou de graisses animales qui contiennent majoritairement des composés oxygénés aliphatiques.

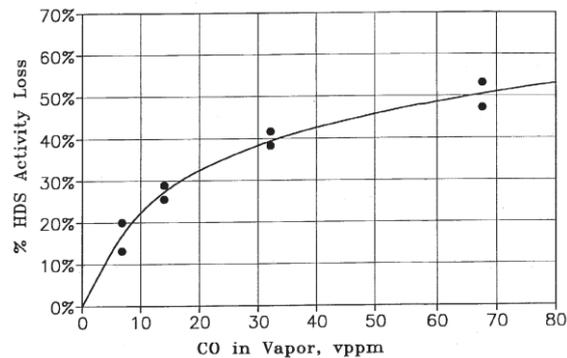
Ainsi, dans une autre étude, Senol *et al.* [206] précisent l'effet promoteur d'H<sub>2</sub>S sur l'activité de catalyseurs sulfurés NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la conversion d'esters aliphatiques (250°C, 1,5 MPa, gain de l'ordre de 10 % de conversion avec un catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 20 % de conversion avec un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mais sans pour autant prévenir toute désactivation. L'addition d'H<sub>2</sub>S favorise les réactions catalysées en milieu acide en augmentant l'acidité du catalyseur. Par ailleurs, l'H<sub>2</sub>S inhibe les réactions d'hydrogénation sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais n'influe pas sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [207]. En résultat, l'addition d'H<sub>2</sub>S favorise la formation de C<sub>6</sub>-hydrocarbonés et d'oxydes de carbone (CO et CO<sub>2</sub>). A noter que la concentration en H<sub>2</sub>S est un paramètre important à prendre en compte, car elle va influencer sur l'HDO globale, sur la consommation en hydrogène, sur la formation de gaz potentiellement nocifs pour l'environnement, et enfin, sur les degrés de saturation des molécules formées. Des travaux similaires de Bunch *et al.* [208] relatent l'influence d'H<sub>2</sub>S sur l'HDO du benzofurane. Ils ont conclu que la présence d'H<sub>2</sub>S dans la charge conduisait à une diminution de l'HDO du benzofurane (de l'ordre de 10 à 20 % suivant les conditions opératoires) que ce soit pour un catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré ou réduit, ceci résultant principalement de l'adsorption compétitive entre H<sub>2</sub>S et les espèces benzofuraniques à la surface du catalyseur.

#### IV. 3 - Influence du monoxyde de carbone

Peu de travaux dans la littérature décrivent l'impact du monoxyde de carbone sur les réactions d'HDS et d'hydrogénation dans des conditions de traitement d'une essence. Par ailleurs, les conclusions sont parfois contradictoires. Dans des conditions de traitement d'une coupe gazole (330°C, 3-5 MPa, CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Pinheiro *et al.* [209] ont mis en évidence un effet inhibiteur important du CO (ou du CO<sub>2</sub>) sur les réactions d'HDS. Le CO et le CO<sub>2</sub> proviennent de l'hydrodésoxygénation de molécules telles l'acide propanoïque ou le

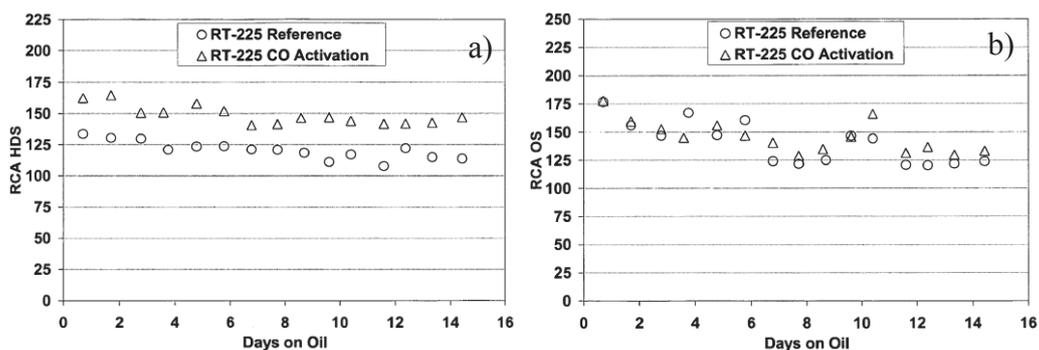
décanoate d'éthyle. De plus, l'effet inhibiteur observé a été décrit comme uniquement dû au CO et au CO<sub>2</sub>, et non à la présence des composés oxygénés eux-mêmes.

Par ailleurs, l'impact négatif du CO a aussi été mis en évidence dans d'autres conditions. En effet, Ghosh *et al.* [12] ont décrit un effet inhibiteur important du CO (chiffré pour de très faibles teneurs, de l'ordre de la dizaine de ppm) sur l'hydrogénation des oléfines et sur les réactions d'HDS lors du traitement d'une coupe naphta de FCC (comprenant 35 %pds d'oléfines et 1556 ppm de soufre) à 274°C, sous 1,7 MPa et avec un LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) de 4 h<sup>-1</sup>. Ceci revient à des compétitions à l'adsorption entre le CO et les autres composés, où le CO serait le composé le plus fortement adsorbé. Dans cette étude, la source de monoxyde de carbone est le circuit d'hydrogène au sein de la raffinerie. De même, Ellis *et al.* [210] décrivent une diminution de l'activité désulfurante d'un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de l'augmentation des teneurs en CO (inférieures à 100 ppm) présentes dans le réacteur (Figure I-7). La charge naphta utilisée présente les caractéristiques suivantes : 1556 ppm de soufre et un indice de brome de 69.



**Figure I-7 :** Influence de la teneur en CO sur la perte d'activité désulfurante [210].

En revanche, Brignac *et al.* [211] proposent une activation d'un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par un pré-traitement au CO (1000 ppm) lors de l'étape de sulfuration (en présence d'H<sub>2</sub>S) pendant 12 h à 204 et 343°C. Une augmentation de l'HDS est ainsi notée (Figure I-8a) sans changement sur l'hydrogénation (Figure I-8b), conduisant donc une meilleure sélectivité HDS/HYD.



**Figure I-8 :** Influence de la teneur en CO sur les rendements en a) HDS et b) HYD [211].

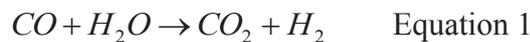
Par ailleurs, les catalyseurs NiMoS et CoMoS présentent des comportements différents par rapport au CO. En effet, par calcul *ab initio*, Travert *et al.* [212] ont pu déterminer une énergie d'adsorption ( $E_{ads}$ ) élevée du CO sur les bords soufre et métallique et selon le degré de promotion des catalyseurs CoMoS et NiMoS (Tableau IV-10). Peu de différences sont notées entre les deux catalyseurs dans le cas d'une promotion totale de 100 %. Cependant, pour un catalyseur promu à 25 %, le CO présente une énergie d'adsorption beaucoup plus faible sur un catalyseur promu par du nickel par rapport à celui promu par du cobalt. En effet, à titre d'exemple, pour un degré de promotion de 25 % sur le bord métallique et à coordination du métal identique, le CO présente une  $E_{ads}$  de 0,97 eV pour le catalyseur au cobalt, et seulement de 0,56 eV pour le catalyseur au nickel. La tendance est identique sur le bord soufre, avec une  $E_{ads}$  du CO de 0,71 eV en présence de cobalt et de 0,40 eV en présence de nickel.

Degré de promotion	Bord	Coordination du métal	$E_{ads}$ (eV)	Coordination du métal	$E_{ads}$ (eV)
100 %	M	Co <sub>4c</sub>	1,40	Ni <sub>4c</sub>	1,30
	S	Co <sub>4c</sub>	0,70	Ni <sub>4c</sub>	0,65
25 %	M	Co <sub>4c</sub>	0,97	Ni <sub>4c</sub>	0,56
	M	Mo <sub>5c</sub>	1,07	Mo <sub>5c</sub>	0,86
	S	Co <sub>4c</sub>	0,71	Ni <sub>4c</sub>	0,40
	S	Mo <sub>4c</sub>	0,66	Mo <sub>4c</sub>	0,62

**Tableau I-7** : Calcul *ab initio* des énergies d'adsorption du CO sur des catalyseurs à base de molybdène promu par du cobalt ou du nickel [212]

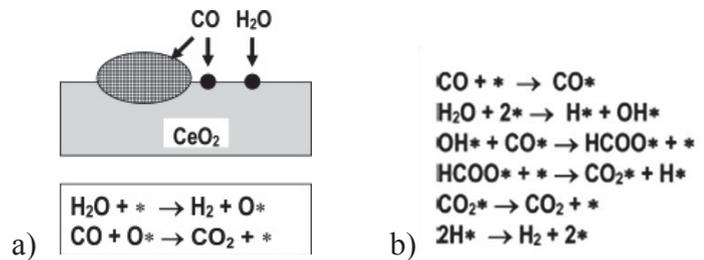
#### IV. 4 - Transformation du monoxyde de carbone – Réaction de water gas shift

De nombreux travaux sont consacrés à la réaction de *water gas shift*. Néanmoins cette réaction, qui a été peu étudiée sur des catalyseurs d'hydrotraitement, peut être observée lors de la décomposition de composés oxygénés. Cette réaction (Equation 1) est depuis très longtemps utilisée afin de convertir le CO présent dans les gaz de reformage [213].



Cette réaction peut être effectuée en présence d'un système catalytique (à base de nickel, platine, palladium, métaux nobles, etc.) couplé à une unité de reformage. En effet, de bonnes activités sont obtenues à faible température (inférieure à 250°C), une stabilité vis-à-vis de différents poisons (H<sub>2</sub>S, chlore), une bonne stabilité dans les conditions de reformage et les réactions secondaires telles que la méthanation ne sont pas contraignantes [213]. La réaction de water gas shift est exothermique et réversible. Sa constante d'équilibre diminue avec l'augmentation de la température, il est donc préférable de se placer à de basses températures pour augmenter la conversion du CO. Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont des

oxydes mixtes de fer et de chrome ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) dans des conditions de hautes températures (350-420°C) et à base de cuivre et de zinc supportés sur alumine ( $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) à basses températures (180-270°C) [214,215]. Une vapeur de reformage contenant en moyenne 10 %mol de CO, le procédé à haute température permet d'abaisser la teneur à 4 %mol (par conversion de près de 60 % du CO présent). Enfin, le procédé à basse température conduit à une teneur en CO à 0,4 %mol, dû à un équilibre thermodynamique plus favorable. Ces deux procédés sont donc complémentaires. Différentes études cinétiques [216,217] ont permis de proposer deux mécanismes réactionnels pour des systèmes catalytiques à base de cuivre ou de métaux nobles supportés sur cériine ( $\text{CeO}_2$ ) : un mécanisme régénératif et un mécanisme par adsorption (Figure I-9).



**Figure I-9 :** Mécanisme a) régénératif et b) par adsorption pour la réaction de *water gas shift*

Beaucoup d'autres catalyseurs ont été envisagés pour réaliser cette réaction, notamment les catalyseurs Co-V [218] et  $\text{Mo}_2\text{C}$  [219] ou encore des métaux nobles supportés sur  $\text{CeO}_2$  [220,221] ou des zéolithes Y chargées en molybdène [222]. Les oxydes de molybdène et vanadium sont utilisés car ils ne catalysent pas la réaction parasite de méthanation. Les catalyseurs à base de métaux nobles présentent une grande activité sur une large gamme de température mais ne sont pas économiquement viables. De même, l'influence du support ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ ) a été étudiée pour des catalyseurs de type NiMo [223]. Le catalyseur conduisant aux meilleurs résultats est celui supporté sur  $\text{TiO}_2$ , correspondant à la meilleure homogénéité de la coordination des espèces molybdènes. L'amélioration de l'activité des catalyseurs peut résulter de nouvelles techniques de sulfuration (par  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , procurant une plus grande stabilité au catalyseur) [224]. Par ailleurs, l'introduction de promoteurs tels que le potassium (conversion du CO deux à trois fois supérieure à un catalyseur NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [225] ou le tungstène (gain de 6 % de conversion du CO pour un rapport W/Mo = 0,05 par rapport à un catalyseur CoMoK/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [226] a également été envisagée pour améliorer l'activité des catalyseurs. Le sulfure de molybdène a également été étudié pour sa tolérance à l' $\text{H}_2\text{S}$  [227]. En effet, c'est un catalyseur qui n'est pas sensible à l' $\text{H}_2\text{S}$  présent. En revanche, son activité à basse température est bien moins importante que celle des systèmes classiques. Les catalyseurs CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés permettent de convertir 40 % du CO par la réaction de *water gas shift* à haute température (450°C, pour une VVH de 8 000  $\text{h}^{-1}$ ) mais nécessitent un système complémentaire pour être totalement efficaces industriellement afin d'éliminer le CO restant. Ces catalyseurs sont

toutefois utiles pour convertir une première partie du CO si de l'H<sub>2</sub>S est présent dans le mélange [228].

## V - CONCLUSION

Les différents procédés permettant d'atteindre des teneurs en soufre très faibles dans les essences ont été détaillés. Parmi eux, le post-traitement catalytique des essences de FCC est le plus répandu. Par ailleurs, le type et les caractéristiques des catalyseurs utilisés en hydrotraitement (et plus spécialement en HDS des essences) afin de mettre en évidence leurs sites actifs ont été présentés. Des avancées importantes ont été obtenues ces dernières années notamment grâce à différentes caractérisations physico-chimiques et à des calculs *ab initio*. Ainsi, il a été possible de localiser le nickel et le cobalt sur les feuillettes de MoS<sub>2</sub> et de proposer les modifications de structures induites par les conditions de sulfuration.

Les paramètres clefs permettant d'optimiser la sélectivité en hydrodésulfuration ont également été présentés. Il est, en effet, possible de modifier la phase active du catalyseur ou la basicité du support de manière à minimiser les réactions d'hydrogénation des oléfines. Ainsi le système actuellement le plus adapté au traitement des essences de FCC est un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Par ailleurs, les travaux sur l'hydrodésoxygénation de molécules oxygénées, conduits soit dans les années 1990, soit plus récemment, amènent à des résultats contradictoires et il est donc difficile d'en extraire des conclusions. En particulier, il est difficile à l'heure actuelle de connaître précisément quels flux oxygénés pourront être traités simultanément aux coupes fossiles. Il n'existe par ailleurs, à notre connaissance que peu de travaux faisant état de l'impact des molécules oxygénées sur l'hydrodésulfuration de coupes essences et notamment en présence de molécules modèles. Aucune étude mécanistique et cinétique sur cet effet n'est présentée sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De même, les quelques articles concernant le rôle de l'eau et d'H<sub>2</sub>S ne permettent pas de conclure sur leur impact sur les catalyseurs lors des procédés d'hydrodésoxygénation. Enfin, peu de données, et parfois contradictoires, sur l'effet de la présence de CO et de CO<sub>2</sub>, produits secondaires résultant de la réaction de décarbonylation ou de décarboxylation de fonctions esters ou acides, sur l'HDS et en particulier l'HDS des essences sont reportées.

Il est par conséquent important de comprendre et de chiffrer les effets des molécules modèles oxygénées sur la transformation de molécules modèles représentatives d'une essence de FCC. C'est pourquoi nous avons accordé une attention particulière à l'impact de composés tels que le CO ou l'eau sur l'hydrodésulfuration (HDS) d'alkylthiophènes et sur l'hydrogénation (HYD) d'oléfines, et donc sur la sélectivité HDS/HYD qui est le paramètre clef pour obtenir une teneur en soufre de 10 ppm dans les essences sans perte excessive d'octane.

## **CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE**



Dans cette partie nous présentons successivement les catalyseurs et les différentes caractérisations physico-chimiques utilisés, le montage expérimental, les conditions opératoires et d'analyses du milieu réactionnel et enfin l'exploitation des résultats.

## I - CATALYSEURS ET CARACTERISATIONS

### I. 1 - Catalyseurs

Les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (54680), NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3392) et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (84515) utilisés dans ce travail ont été fournis par IFP Energies nouvelles (Tableau II-1). Ils ont été broyés puis tamisés, avant réaction, dans une gamme de granulométrie comprise entre 250 et 315 µm.

	Pr-O (%mass)	MoO <sub>3</sub> (%mass)	Pr/Mo	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	10,0	0,54	122
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	12,3	0,39	116
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	10,0	-	120

**Tableau II-1** : Composition des catalyseurs (Pr : métal promoteur Co ou Ni)

### I. 2 - Caractérisation du catalyseur avant et après réaction

Diverses techniques de caractérisation (analyse des teneurs en soufre et carbone, spectroscopie de photoélectrons X, microscopie électronique, diffraction des rayons X) ont été utilisées pour suivre l'évolution du catalyseur après la mesure de son activité catalytique pour la transformation des différentes charges.

#### I. 2. 1 - Analyse des teneurs en soufre et en carbone

En fin de réaction, le catalyseur est séparé du carborundum par tamisage. Les teneurs en soufre et en carbone sont mesurées au laboratoire à l'aide d'un analyseur élémentaire type CE instruments (NA2100). Après combustion de l'échantillon, la séparation des différents éléments (carbone, soufre) est effectuée sur une colonne chromatographique et quantifiée à l'aide d'un catharomètre.

#### I. 2. 2 - Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (SPX, XPS en anglais) est une technique permettant l'analyse de surface de composés solides. L'analyse, qui a lieu sous vide poussé (pression inférieure à 5.10<sup>-8</sup> Torr), peut être à la fois quantitative et qualitative.

La SPX permet d'obtenir des informations importantes sur la composition chimique (degrés d'oxydation) des espèces superficielles d'un catalyseur et sur leurs concentrations relatives. Cette technique permet une analyse sur une profondeur de l'ordre de 5 à 10 nm en surface de l'échantillon. Le principe consiste en un bombardement de l'échantillon par un

faisceau de rayons X de faible énergie dont l'impact produit la photoémission des électrons de cœur. Les électrons émis sont facilement arrêtés du fait de la faiblesse des énergies mises en œuvre et de leur forte interaction avec la matière. Les électrons sont ensuite analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. Les électrons éjectés possèdent une énergie cinétique déterminée dépendant de l'énergie du flux incident de rayons X et de l'énergie de liaison de l'électron dans l'orbitale atomique ce qui permet d'accéder directement à la nature même des éléments.

La relation entre les différentes énergies est régie par la loi de conservation de l'énergie suivante :  $h\nu = E_C + E_B + \phi_a$

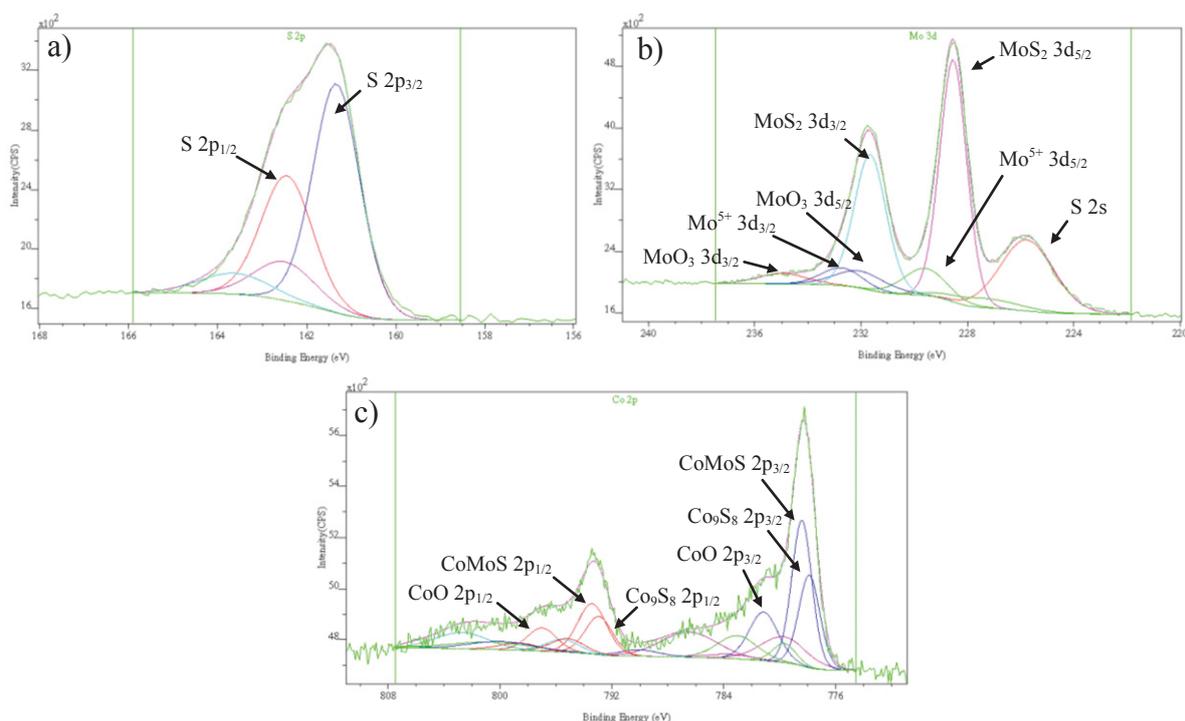
où  $h\nu$  : énergie du faisceau incident de rayons X,

$E_C$  : énergie cinétique du photoélectron mesurée par le spectromètre,

$E_B$  : énergie de liaison du niveau atomique excité,

$\phi_a$  : travail de sortie électronique de l'analyseur

Le soufre, le molybdène et le cobalt apparaissent sous forme de pics regroupant un élément sous plusieurs formes chimiques. Ces différentes formes peuvent être séparées au sein de chaque pic et ainsi apporter des informations supplémentaires [80]. Un exemple de spectre SPX de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uniquement sulfuré est reporté Figure II-1.



**Figure II-1** : Spectre SPX du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après sulfuration (400°C, 10 % H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>). Formes chimiques du a) soufre, b) molybdène et c) cobalt.

Le pic du soufre (S 2p) regroupe les formes sulfates et sulfures (Figure II-1a). Ce pic peut être décomposé en deux contributions, doublet de la forme sulfure (S 2p<sub>1/2</sub> et S 2p<sub>3/2</sub>) comprises entre 160 et 165 eV. Il est à noter que le soufre peut également être présent sous

une forme sulfate ( $S' 2p_{1/2}$  et  $S' 2p_{3/2}$ ) pour des énergies de liaisons plus importantes. Le molybdène se présente sous la forme de trois pics distincts qui peuvent être décomposés en cinq contributions différentes (Figure II-1b) : doublet de la forme sulfure de molybdène ( $MoS_2 3d_{3/2}$  et  $MoS_2 3d_{5/2}$ ), doublet de la forme oxyde de molybdène ( $MoOx 3d_{3/2}$  et  $MoOx 3d_{5/2}$ ) et une de la forme  $Mo^{5+}$ . Une contribution du soufre ( $S 2s$ ) apparaît également à 226 eV. Le cobalt est présent sous trois formes différentes (Figure II-1c) : la forme sulfure de cobalt ( $Co_9S_8$ ), la forme oxyde de cobalt ( $CoOx$ ) et la forme phase mixte ( $CoMoS$ ).

Les énergies de liaison de ces différentes formes chimiques sont reportées dans le Tableau II-2.

Elément	Forme chimique	Position (eV)
S	S 2s	226,0
	S 2p <sub>1/2</sub>	161,6
	S 2p <sub>3/2</sub>	162,7
Mo	MoS <sub>2</sub> 3d <sub>3/2</sub>	231,9
	MoS <sub>2</sub> 3d <sub>5/2</sub>	228,8
	Mo <sup>5+</sup>	239,9
	MoOx 3d <sub>3/2</sub>	335,5
	MoOx 3d <sub>5/2</sub>	232,4
Co	CoMoS 2p <sub>3/2</sub>	778,2
	CoMoS 2p <sub>1/2</sub>	793,7
	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> 2p <sub>3/2</sub>	778,0
	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> 2p <sub>1/2</sub>	793,5
	CoOx 2p <sub>3/2</sub>	781,4
	CoOx 2p <sub>1/2</sub>	797,5

**Tableau II-2** : Energies de liaison des différentes formes du soufre, du molybdène et du cobalt

Le spectromètre utilisé est un spectromètre ESCA KRATOS Axis Ultra muni d'une source X monochromateur Al d'une énergie d'excitation de 1486,6 eV avec une surface d'analyse 700 x 300  $\mu m$ , une puissance d'excitation de 15 kV (20 mA) et une énergie de passage de 40 eV. En fin de réaction, le catalyseur est récupéré à l'abri de l'air pour éviter la formation de sulfates et conditionné sous argon dans un tube de Schlenk puis envoyé à IFP Energies nouvelles où il sera tamisé dans une boîte à gants, sans remise à l'air, puis analysé en SPX. Les analyses ont été réalisées par P. Lecour.

Les taux de sulfuration du molybdène (TSMo) et global (TSG), le taux de promotion (TP) et le rapport soufre/molybdène (S/Mo) ont été calculés selon les équations développées ci-dessous (les concentrations sont exprimées en pourcentage atomique).

Taux de sulfuration du molybdène (TSMo) :

$$\text{TSMo} [\%] = \frac{\text{Concentration de MoS}_2}{\text{Concentration totale de Mo}} * 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Taux de sulfuration global (TSG) :

$$\text{TSG} [\%] = \frac{\text{Concentration totale en soufre}}{\text{Concentration totale en Ni} + 2 * \text{Concentration totale en Mo}} * 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Ou

$$\text{TSG} [\%] = \frac{\text{Concentration totale en soufre}}{\frac{\text{Concentration totale en Co} * 8}{9} + 2 * \text{Concentration totale en Mo}} * 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Le taux de sulfuration global est calculé selon l'hypothèse que tout le molybdène est transformé en MoS<sub>2</sub> et tout le cobalt en Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (et/ou tout le nickel en NiS). Le soufre qui peut se trouver sous forme sulfate est également pris en compte.

Le taux de promotion (TP) correspond au pourcentage de l'élément promoteur, en l'occurrence le cobalt ou le nickel, qui se retrouve en décoration du molybdène.

$$\text{TP} [\%] = \frac{\text{Concentration de phase (Co)NiMoS}}{\text{Concentration totale de (Co)Ni}} * 100 \quad \text{Eq. 4}$$

Le rapport stoechiométrique entre le soufre et le molybdène (S/Mo) devrait être proche de 2 en considérant la formation des feuillets de MoS<sub>2</sub>. Si la valeur obtenue est inférieure à 1,8, on peut supposer la présence de la phase MoO<sub>2</sub> qui ne peut être distinguée de la phase MoS<sub>2</sub> dans le spectre du molybdène. Au niveau du soufre il est impossible de distinguer celui rattaché au molybdène de celui rattaché au nickel ou au cobalt. C'est pourquoi il est nécessaire de soustraire la contribution NiS ou Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> du sulfure, définie sur le spectre du nickel ou du cobalt.

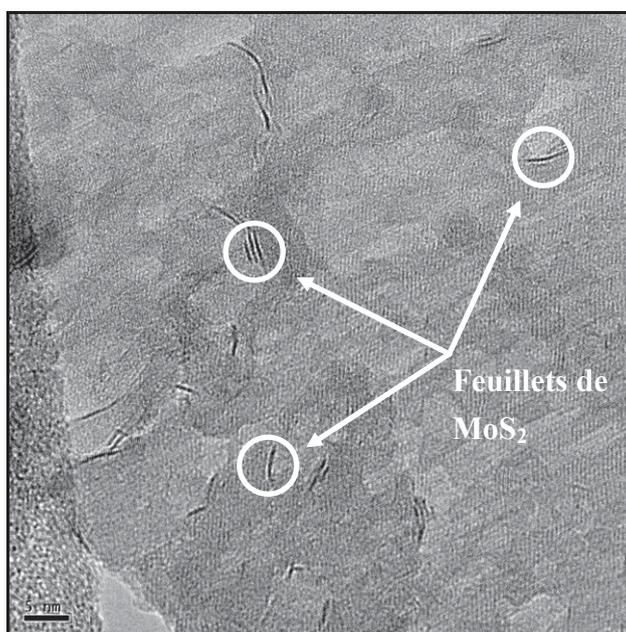
$$\frac{S}{Mo} = \frac{\text{Conc. atomique de Sulfure} - \text{Conc. atomique de Ni sulfure}}{\text{Conc. atomique de MoS}_2} \quad \text{Eq.5}$$

Ou

$$\frac{S}{Mo} = \frac{\text{Concentration atomique de S sulfure} - \frac{\text{Concentration atomique de Co sulfure} * 8}{9}}{\text{Concentration atomique de MoS}_2} \quad \text{Eq.6}$$

I. 2. 3 - Microscopie électronique en transmission

La morphologie des différentes phases sulfures des catalyseurs à base de molybdène a été mise en évidence par microscopie électronique en transmission. L'appareil utilisé est un microscope CM 120 (Philips ; tension accélératrice 120 kV ; résolution 0,35 nm) qui peut fonctionner en divers modes TEM (Transmission Electron Microscopy), STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), microdiffraction, analyse dispersive en énergie de rayons X (EDX) ou en spectroscopie d'électrons secondaires. L'observation des solides est effectuée après dépôt sur une micro-grille. Ces analyses ont été effectuées par S. Pronier, Ingénieur d'Etude au sein de l'UMR 6503 à Poitiers. A titre d'exemple, le cliché obtenu pour le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré est reporté Figure II-2.



**Figure II-2** : Cliché obtenu par MET du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré

Les clichés obtenus permettent d'estimer la longueur des feuillets de MoS<sub>2</sub> par particule de sulfure de molybdène. Les distributions ont été effectuées à partir d'un comptage manuel sur un grand nombre de particules (500 environ) et sur plusieurs clichés pour un même échantillon. La longueur des feuillets est mesurée bord à bord. Les valeurs moyennes de longueur ( $L_{moy}$ , écart type  $\sigma$ ) des feuillets de MoS<sub>2</sub> sont obtenues à partir des équations suivantes :

$$L_{moy} = \frac{\sum_i n_i L_i}{\sum_i n_i} \quad \text{et} \quad \sigma^2 = \frac{\sum_i n_i (L_i - L_{moy})^2}{\sum_i n_i}$$

avec  $n_i$  : nombre de particules de longueur  $L_i$

$L_i$  : longueur d'un feuillet de MoS<sub>2</sub>

$L_{moy}$  : longueur moyenne des feuillets de MoS<sub>2</sub> d'un échantillon

I. 2. 4 - Diffraction des rayons X

Les catalyseurs sont aussi caractérisés par diffraction des rayons X pour identifier les différentes structures présentes. Pour cela, les solides sont déposés sur un wafer 511 (monocristal). L'appareillage est équipé d'un goniomètre  $\theta/2\theta$  Bruker (D5005AXS) et d'une source radiative  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). L'acquisition est réalisée par pas de  $0,02^\circ/\text{s}$  en angle  $2\theta$  de  $10$  à  $80^\circ$ . Les spectres sont exploités à l'aide du logiciel DIFFRACT PLUS puis comparés à l'aide des fichiers de la base de données JCPDS. A titre d'exemple, le diffractogramme obtenu pour le catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  frais à l'état oxyde est reporté Figure II-3.

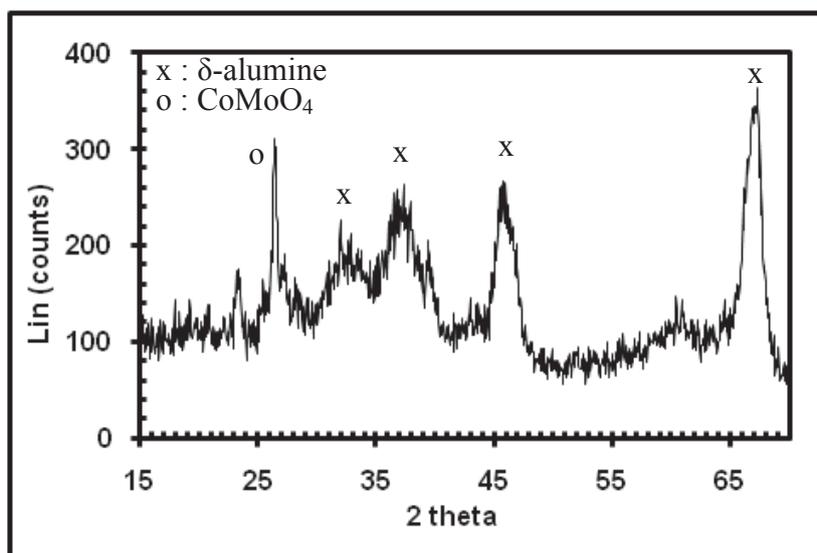


Figure II-3 : Diffractogramme du catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

## II - MESURE DES ACTIVITES CATALYTIQUES

### II. 1 - Appareillage

La sulfuration du catalyseur et les mesures d'activités pour la transformation des différentes charges sont effectuées en réacteur à lit fixe (Schéma II-1). Ce dispositif expérimental est composé de trois parties : le réacteur et son système de chauffage, le circuit d'alimentation en hydrogène et en charge liquide réactionnelle et le circuit d'analyse et de prélèvement des échantillons. Le réacteur est un tube en acier inoxydable dont les caractéristiques sont les suivantes :

- longueur : 40 cm
- diamètre extérieur : 1,72 cm
- diamètre intérieur : 1,26 cm
- pression d'essai : 25 MPa

L'extrémité inférieure du réacteur est équipée d'un puits thermométrique permettant de plonger le thermocouple au centre du lit catalytique afin de mesurer la température exacte

au sein du catalyseur. Le chauffage est assuré par trois coquilles SOTELEM. Sur chaque coquille est prévu un système de thermocouples permettant d'obtenir la température désirée à la surface du réacteur. Ces thermocouples sont reliés à des régulateurs électroniques qui gèrent la consigne et permettent de couper l'alimentation du montage en cas d'écart trop importants. Elles ont une puissance de 500 W (sous 220 V) et une température maximale de 600°C. L'alimentation en hydrogène est réalisée à partir d'une bouteille de 200 bar, par un détendeur (réglé 10 bar au-dessus de la pression de travail) et par un débitmètre de type Brooks 5850 TR (étalonné pour fonctionner avec des débits compris entre 0 et 30 L/h).

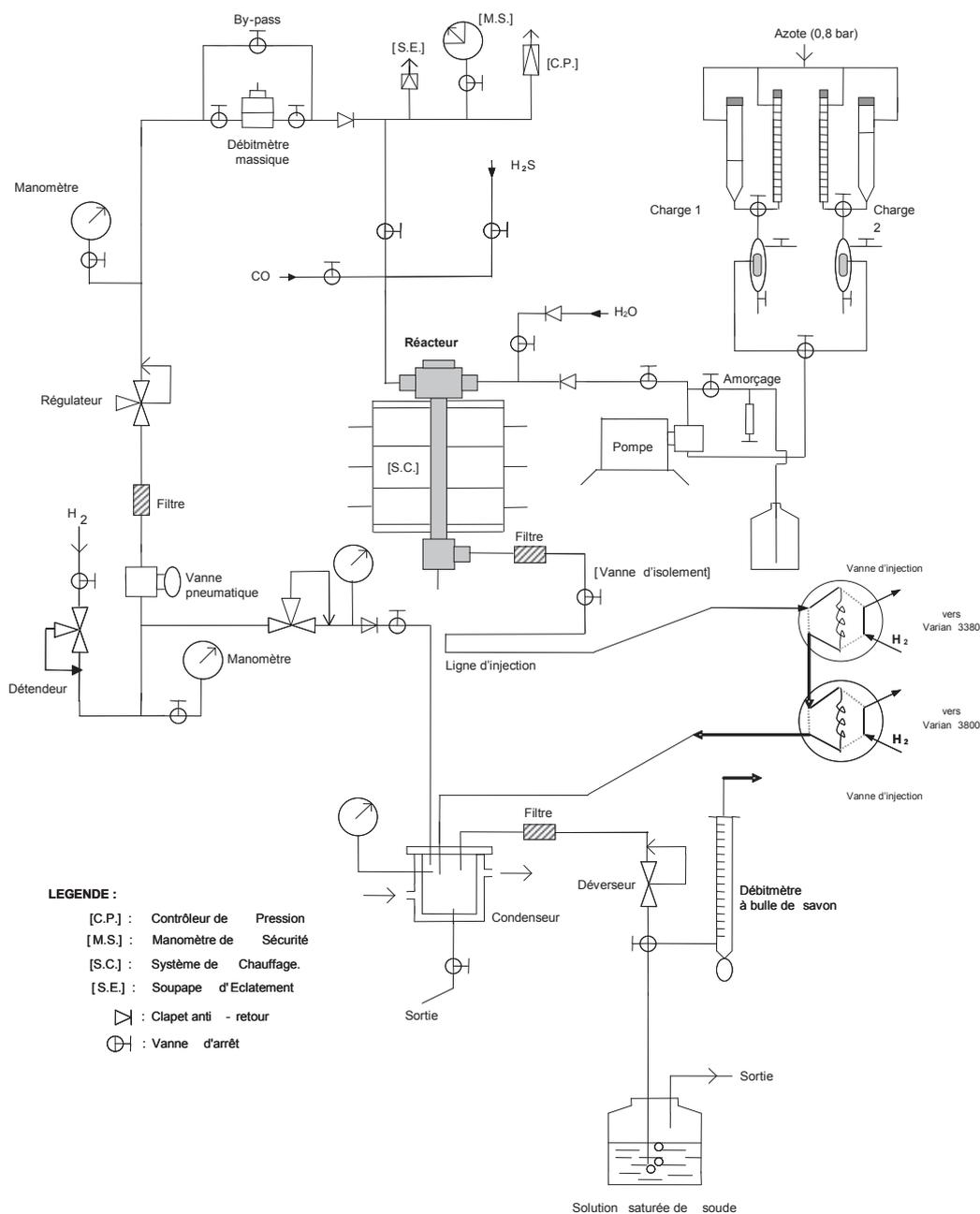


Schéma II-1 : Micro-pilote sous pression

Les charges réactionnelles liquides sont stockées dans des burettes réservoirs maintenues sous une légère pression d'azote (~0,8 bar). La charge est injectée dans le réacteur à l'aide d'une pompe HPLC Gilson (modèle 307, tête de pompe 5 cm<sup>3</sup>) permettant de travailler sous de hautes pressions (jusqu'à 600 bar). Le CO (1 % dans H<sub>2</sub>) est injecté à l'aide d'un autre débitmètre Brooks 5850TR (gamme de débits comprise entre 0 et 0,6 L/h) et l'eau à l'aide d'une pompe Dionex type AXP (débit au minimum de 0,01 mL/min).

En sortie de réacteur, le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'une ligne chauffée (200°C) équipée de deux vannes 6 voies en série permettant l'injection des effluents dans deux chromatographes (en dehors des périodes d'injection, la position des vannes permet une circulation des effluents dans la boucle d'injection) pour analyser les composés organiques d'une part (chromatographe Varian type 3380, boucle d'injection d'environ 100 µL) et les gaz CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> d'autre part (chromatographe Varian type 3800). Les effluents sont ensuite recueillis dans un séparateur gaz/liquide à double enveloppe refroidi par une circulation d'eau. Les effluents liquides sont prélevés dans ce condenseur. Les gaz sont détendus à pression atmosphérique puis neutralisés par une solution saturée de soude (afin d'éliminer l'hydrogène sulfuré) et évacués. Un débitmètre à bulle permet, lorsque cela est nécessaire, de contrôler le débit de gaz en sortie de réacteur.

### II. 2 - Chargement du réacteur

Le catalyseur (de masse comprise entre 50 et 500 mg) est dilué dans du carborundum (inerte) de granulométrie comprise entre 400 et 500 µm pour maintenir un volume de lit catalytique constant quelle que soit la masse de catalyseur utilisée. Il a été vérifié que le réacteur était de type piston, c'est-à-dire que les équations suivantes sont vraies :  $D/d_p > 10$  et  $L/d_p > 50$  où  $L$  est la hauteur du lit catalytique ( $L = 11$  mm),  $D$  le diamètre de réacteur ( $D = 12,6$  mm) et  $d_p$  le diamètre des particules (compris entre 0,25 et 0,315 mm). Il a également été vérifié qu'il n'y avait pas de limitations diffusionnelles (interne ou externe) [229].

Ce lit catalytique repose entre des billes de verre et du carborundum pour éviter la présence de chemins préférentiels pour la charge réactionnelle. Du coton de verre sépare chaque section (Schéma II-2).

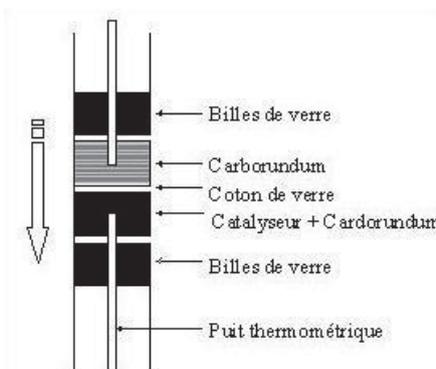


Schéma II-2 : Vue en coupe du réacteur chargé

II. 3 - Sulfuration et conditions opératoires

Le catalyseur est sulfuré *in situ* dans un réacteur à lit fixe par un mélange H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (10 %mol) à pression atmosphérique avec un débit de 1,8 L/h de la température ambiante jusqu'à 400°C (3,3°C/min) avec deux paliers intermédiaires d'une heure à 200°C et 300°C. Le catalyseur est maintenu à 400°C pendant 10 heures puis est refroidi jusqu'à la température de réaction sous le même mélange.

Les mesures d'activité ont été réalisées à 250°C, sous une pression de 2 MPa, avec un rapport H<sub>2</sub>/charge égal à 360 NL/L. Les charges étudiées sont composées de molécules modèles (2-méthylthiophène et 2,3-diméthylbut-2-ène) dans des proportions représentatives d'une essence de FCC. Ces molécules ont été diluées dans un solvant, le *n*-heptane. Trois charges ont tout spécialement été étudiées et sont composées de :

- 1/ 0,3 %pds (1000 ppm S) de 2-méthylthiophène (2MT) : charge thiophénique
- 2/ 20 %pds de 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N) et 1000 ppm S (introduit sous forme d'H<sub>2</sub>S) : charge oléfinique
- 3/ 0,3 %pds de 2MT (1000 ppm S), 20 %pds de 23DMB2N et 30 %pds d'*ortho*-xylène : charge modèle d'une essence de FCC.

Les pressions partielles correspondant à l'étape de sulfuration et à la transformation des différentes charges sont reportées dans le Tableau II-3.

Pressions (MPa)	Sulfuration	Charge oléfinique	Charge thiophénique (1000 ppm S)	Charge modèle (1000 ppm S)
P <sub>oléfine</sub>	0	0,15	0	0,15
P <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	0,01	0,002	0	0
P <sub>2MT</sub>	0	0	0,003	0,003
P <sub>o-xyl</sub>	0	0	0	0,19
P <sub>H<sub>2</sub></sub>	0,09	1,34	1,36	1,31
P <sub>nC<sub>7</sub></sub>	0	0,507	0,637	0,335
P <sub>CO</sub>	0	0-0,0023	0-0,002	0-0,0013
P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0	0-0,389	0-0,272	0-0,462
P <sub>T</sub>	0,1	2	2	2

**Tableau II-3** : Pressions partielles des différents constituants lors de l'étape de sulfuration et lors de la transformation des charges thiophénique, oléfinique et modèle

Il a été au préalable vérifié *via* des expérimentations spécifiques que l'*o*-xylène se transformait peu (<1 %) et le *n*-heptane ne se transformait pas dans ces conditions opératoires. Les transformations des molécules modèles 2MT et oléfines (l'équilibre thermodynamique entre les formes 23DMB2N et 23DMB1N étant rapidement atteint dans nos conditions expérimentales, ces deux isomères sont considérés comme un réactif unique [43]) seules ou en mélange ont été comparées à *iso*-conversion (~35 %) pour se placer dans un régime

différentiel et dans une plus large gamme de conversions (jusqu'à 100 %). Ces conversions ont été obtenues pour des temps de contact compris entre 1 et 108 s, en faisant varier soit les débits de charge liquide et d'hydrogène, soit la masse de catalyseur (de 50 à 500 mg), tout en maintenant constant le rapport  $H_2$ /charge (égal à 360 NL/L).

L'impact des molécules oxygénées (CO,  $H_2O$ ) a été mesuré en injectant différents teneurs en composés oxygénés (correspondant à des pressions partielles comprises entre 0,0023 et 0,462 kPa), soit à l'aide d'un débitmètre massique pour CO (avec des débits de CO compris entre 0 et 60 mL.h<sup>-1</sup>) soit d'une pompe pour  $H_2O$  liquide (avec des débits d' $H_2O$  compris entre 0 et 0,04 mL.h<sup>-1</sup>). L'effet des composés oxygénés sur la transformation des molécules modèles seules (2MT et 23DMB2N) a été évalué à *iso*-conversion (~35 %) pour se placer dans un régime différentiel et dans une plus large gamme de conversions pour la transformation de la charge modèle (2MT et 23DMB2N en mélange) pour se rapprocher des conditions industrielles.

Une expérience type correspond à l'injection successive :

- 1/ Des molécules modèles (2MT et 23DMB2N) seules ou en mélange (créneau référence),
- 2/ Des molécules modèles (2MT et 23DMB2N seuls ou en mélange) en présence du composé oxygéné à *iso*-temps de contact du créneau référence (permettant de chiffrer la perte d'activité),
- 3/ Des molécules modèles (2MT et 23DMB2N seuls ou en mélange) en présence du composé oxygéné à *iso*-conversion du créneau référence (permettant de chiffrer la modification de la sélectivité des produits de transformation des molécules modèles à *iso*-conversion),
- 4/ Des molécules modèles (2MT et 23DMB2N seuls ou en mélange) dans les mêmes conditions que le créneau de référence permettant de mettre en évidence la réversibilité de l'inhibition.

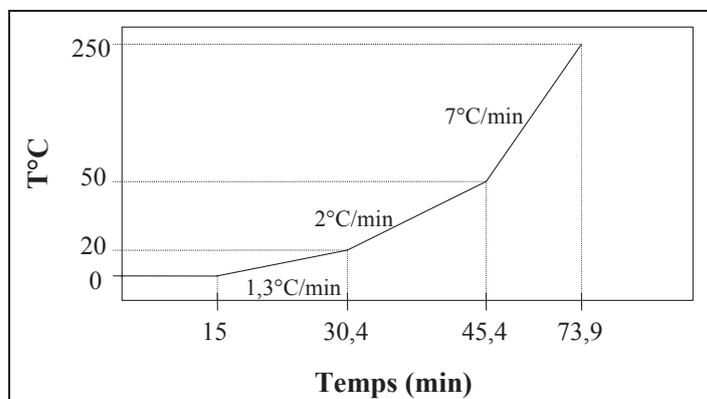
L'évaluation de l'impact de différentes teneurs en CO a fait l'objet d'expériences indépendantes pour la transformation du 2MT seul et de la charge modèle. En revanche, une seule expérience a été effectuée pour la transformation du 23DMB2N seul. L'évaluation de l'impact de différentes teneurs en eau sur la transformation des molécules modèles a fait l'objet d'expériences indépendantes. L'ensemble des pressions partielles sont reportées dans le Tableau II-3.

### II. 4 - Conditions d'analyses du milieu réactionnel

Une analyse complète de l'ensemble des produits et réactifs gazeux est réalisée en quantifiant d'une part les composés organiques et d'autre part les gaz tels que le CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> par une injection en ligne à l'aide de vannes 6 voies en série en sortie de réacteur vers deux chromatographes en phase gazeuse indépendants.

II. 4. 1 - Analyse des composés organiques

Les conditions analytiques mises au point par Mey [43] permettant de séparer les produits de transformation du 2-méthylthiophène (2MT) et du 2,3-dimethylbut-2-ène (23DMB2N) sont reportées Figure II-4.

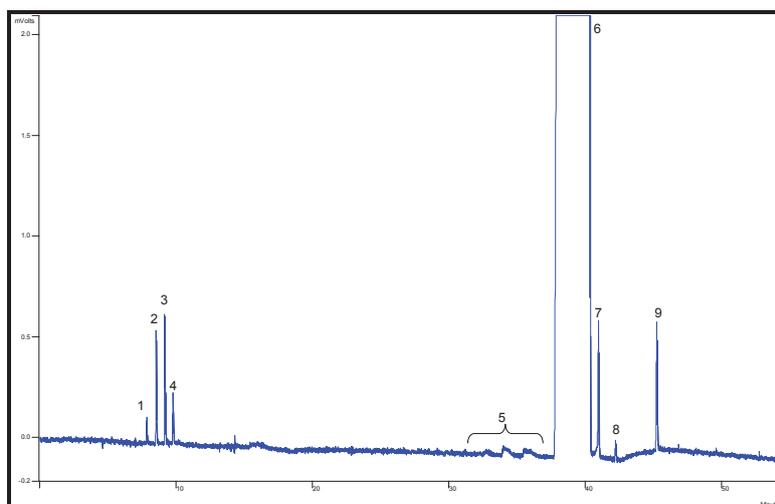


**Figure II-4** : Conditions d'analyse des produits de transformation du 2MT et du 23DMB2N

Une bonne séparation a été obtenue sur une colonne de type PONA (HP) de 50 m de longueur, de 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film et de 0,2 mm de diamètre intérieur. Le gaz vecteur est l'hydrogène (15 psi) et cette analyse nécessite l'utilisation d'un système cryogénique permettant de commencer l'analyse à 0°C. La température du détecteur FID est de 250°C.

II. 4. 1. a - Transformation de la charge thiophénique

Un chromatogramme type pour la transformation de la charge thiophénique (0,3 %pds de 2-méthylthiophène dilué dans le *n*-heptane) est reporté Figure II-5. L'indexation des différents pics chromatographiques est indiquée Tableau II-4.



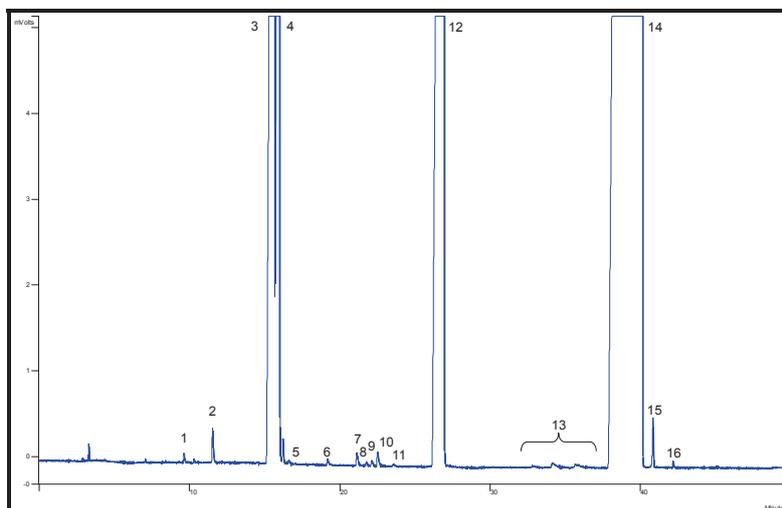
**Figure II-5** : Chromatogramme obtenu pour la transformation de la charge thiophénique (P = 2 MPa, T = 250°C, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

N°	t <sub>ré</sub> tention (min)	Produits	N°	t <sub>ré</sub> tention (min)	Produits
1	7,85	pent-1-ène	6	40,32	<i>n</i> -heptane (solvant)
2	8,55	<i>n</i> -pentane	7	40,96	méthylcyclohexane
3	9,19	<i>trans</i> -pent-2-ène	8	42,23	éthylcyclopentane
4	9,78	<i>cis</i> -pent-2-ène	9	45,26	2-méthylthiophène
5	33-36	impuretés <i>n</i> -heptane			

**Tableau II-4** : Transformation de la charge thiophénique. Identification des pics chromatographiques

II. 4. 1. b - Transformation de la charge oléfinique

Un chromatogramme type pour la transformation de la charge oléfinique (20 %pds de 2,3-diméthylbut-2-ène dilué dans le *n*-heptane) est reporté Figure II-6. L'indexation correspondante des différents pics chromatographiques est indiquée Tableau II-5.



**Figure II-6** : Chromatogramme obtenu pour la transformation de la charge oléfinique (P = 2 MPa, T = 250°C, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

N°	t <sub>ré</sub> tention (min)	Produits	N°	t <sub>ré</sub> tention (min)	Produits
1	9,59	3,3-diméthylbut-1-ène	9	22,02	2-méthylpent-2-ène
2	11,47	2,2-diméthylbutane	10	22,42	<i>cis</i> -3-méthylpent-ène
3	15,56	2,3-diméthylbutane	11	24,02	<i>trans</i> -3-méthylpent-ène
4	15,80	2,3-diméthylbut-1-ène	12	26,65	2,3-diméthylbut-2-ène
5	16,42	3-méthylpentane	13	33-36	impuretés <i>n</i> -heptane
6	19,09	2-méthylpent-1-ène	14	39,98	<i>n</i> -heptane (solvant)
7	21,04	<i>n</i> -hexane	15	40,74	méthylcyclohexane
8	21,69	<i>trans</i> -hex-2-ène	16	42,08	éthylcyclopentane

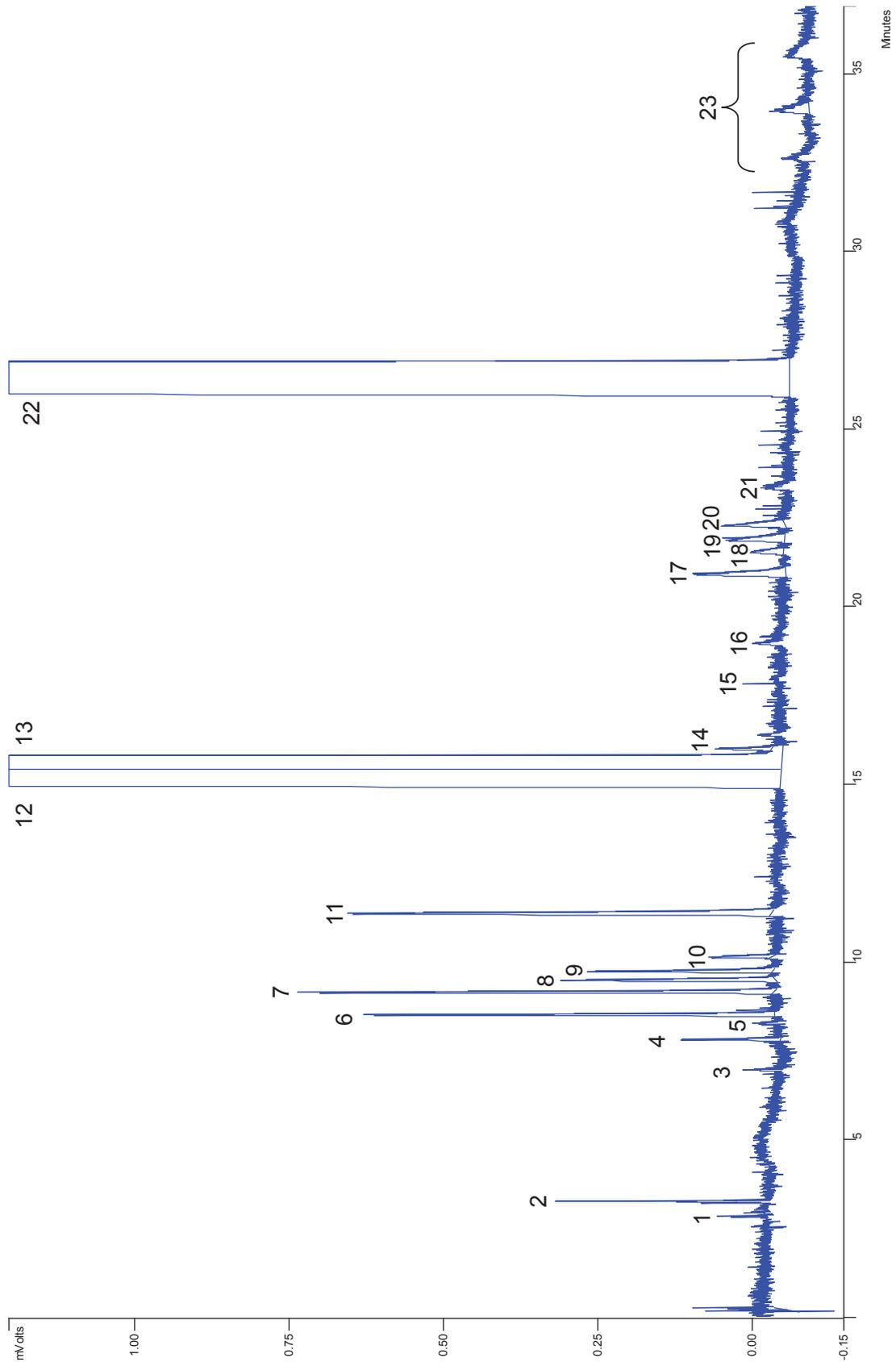
**Tableau II-5** : Transformation de la charge oléfinique. Identification des pics chromatographiques

II. 4. 1. c - Transformation de la charge modèle

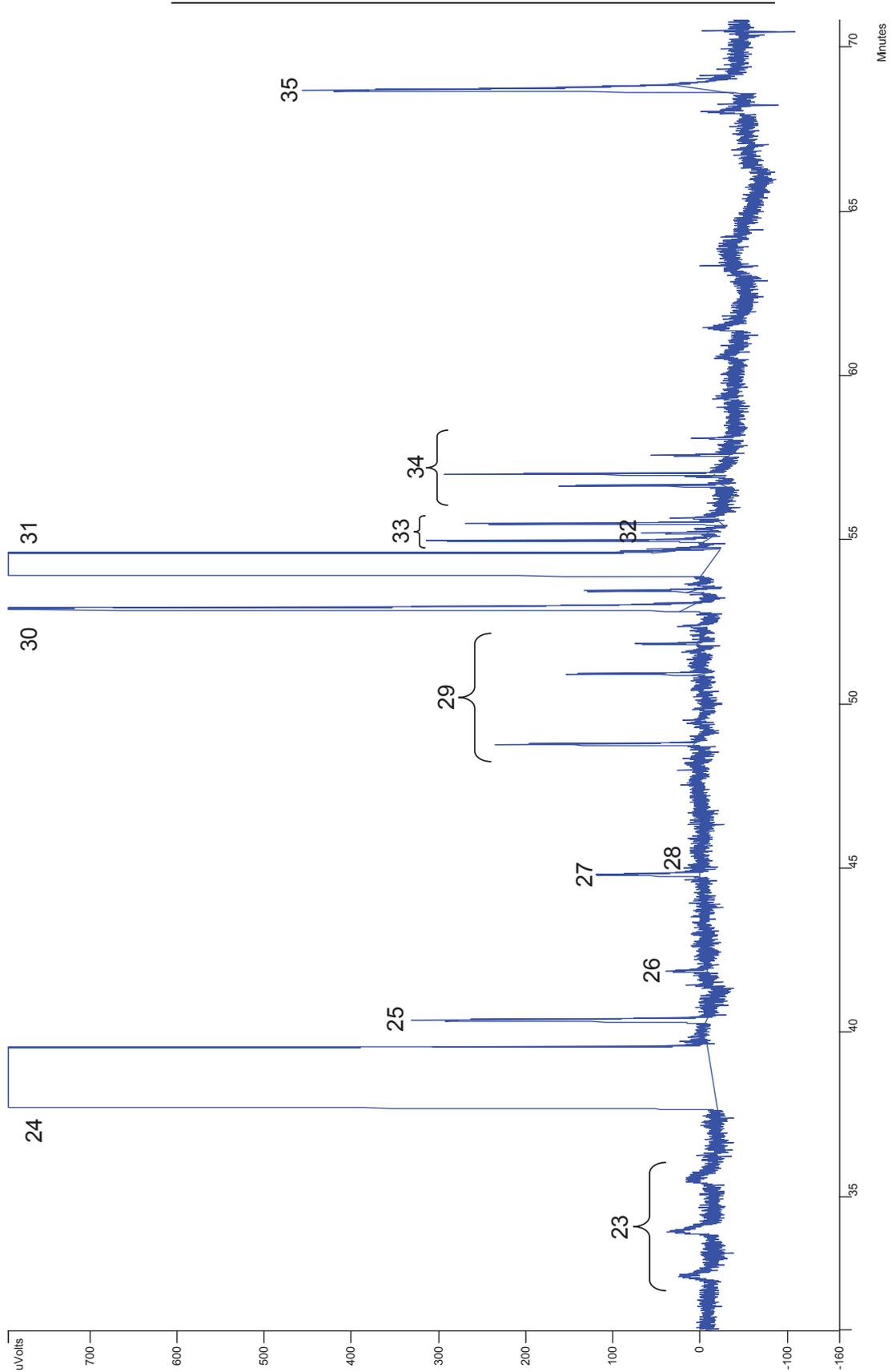
Afin de représenter un maximum de produits analysés par chromatographie pour la transformation de la charge modèle (2MT et 23DMB2N en mélange), nous avons reporté respectivement une première partie d'un chromatogramme obtenu à une faible conversion des molécules modèles (~ 30 % du 2MT et ~ 5 % des oléfines, Figure II-7a) et une seconde partie obtenue à des conversions plus élevées (~ 90 % du 2MT et ~ 40 % des oléfines, Figure II-7b) Ceci a permis de mettre en évidence l'ensemble des pics chromatographiques de 1 à 23 d'une part et de 24 à 35 d'autre part (cf Tableau II-6).

N°	t <sub>ré</sub> ntion (min)	Produits	N°	t <sub>ré</sub> ntion (min)	Produits
1	2,82	Craquage	19	21,87	2-méthylpent-2-ène
2	3,21	Propane	20	22,27	<i>cis</i> -3-méthylpent-ène
3	6,95	2-méthylbutane	21	23,35	<i>trans</i> -3-méthylpent-ène
4	7,79	Pent-1-ène	22	26,83	2,3-diméthylbut-2-ène
5	8,27	2-méthylbut-1-ène	23	33-36	impuretés du <i>n</i> -heptane
6	8,49	<i>n</i> -pentane	24	39,52	<i>n</i> -heptane (solvant)
7	9,12	<i>trans</i> -pent-2-ène	25	40,41	méthylcyclohexane
8	9,46	3,3-diméthylbut-1-ène	26	41,88	éthylcyclopentane
9	9,71	<i>cis</i> -pent-2-ène	27	44,80	toluène
10	10,12	C <sub>5</sub> oléfine	28	45,04	2-méthylthiophène
11	11,34	2,2-diméthylbutane	29	47-51	diméthylcyclohexane et isomères
12	15,35	2,3-diméthylbutane	30	52,88	<i>méta/para</i> -xylène
13	15,75	2,3-diméthylbut-1-ène	31	54,52	<i>ortho</i> -xylène
14	15,98	<i>cis</i> -4-méthylpent-2-ène	32	54,96	<i>n</i> -nonane
15	17,99	3-méthylpentane	33	55,48	C <sub>3</sub> alkylbenzène
16	18,96	2-méthylpent-1-ène	34	56,63	alcane lourd (C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> )
17	20,89	<i>n</i> -hexane	35	68,67	C <sub>8</sub> benzène
18	21,52	<i>trans</i> -hex-2-ène			

**Tableau II-6** : Transformation de la charge modèle. Identification des pics chromatographiques

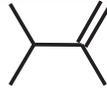
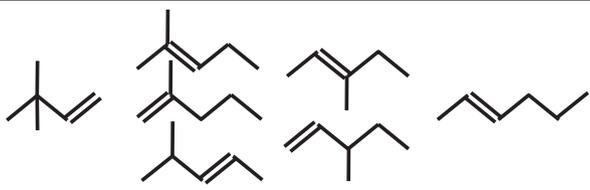
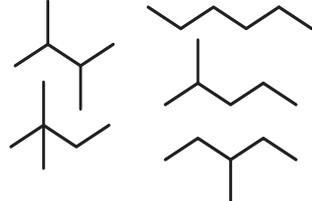


**Figure II-7a :** Première partie d'un chromatogramme obtenu à conversion faible (~ 30 % du 2MT et ~ 5 % des oléfines) de la charge modèle (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P = 2 MPa, T = 250°C, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

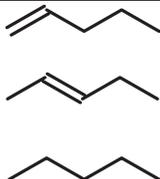


**Figure II-7b** : Seconde partie d'un chromatogramme obtenu à conversion élevée (~ 90 % du 2MT et ~ 40 % des oléfines) de la charge modèle (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P = 2 MPa, T = 250°C, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

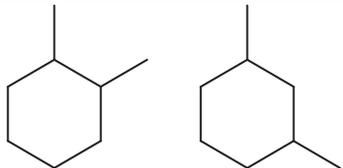
Ainsi, nous avons regroupé les principaux produits observés pour la transformation respectivement du 2,3-diméthylbut-2-ène (Tableau II-7), du 2-méthylthiophène (Tableau II-8) et enfin de l'*ortho*-xylène (Tableau II-9).

Familles de produits	Produits de transformation
Isomère de position	
Isomères de squelette	
Produits d'hydrogénation (HYD)	

**Tableau II-7 :** Produits de transformation du 2,3-diméthylbut-2-ène

Familles de produits	Produits de transformation
Craquage	$C_{<3}, C_3, C_4$
HDS	

**Tableau II-8 :** Produits de transformation du 2-méthylthiophène

Familles de produits	Produits de transformation
Hydrogénation	 et isomères

**Tableau II-9 :** Produits de transformation (<1 %) de l'*ortho*-xylène

#### II. 4. 1. d - Spectrométrie de masse

Afin de confirmer l'identification des produits de transformation du 2MT et du 23DMB2N, des analyses par spectroscopie de masse ont été effectuées par C. Canaff à l'université de Poitiers et par A. Ducrozet à IFP Energies nouvelles. Les analyses effectuées à

Poitiers sont réalisées sur un Varian 1200L équipé d'un triple quadripôle avec un impact électronique à 70 eV d'énergie d'ionisation et un balayage de masse de 40 à 500 uma. Le système est couplé à un chromatographe Varian 3800 équipé d'un injecteur PTV. La colonne utilisée est une colonne de type PONA (HP) de 50 m de longueur, de 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film et de 0,2 mm de diamètre intérieur.

#### *II. 4. 2 - Analyse de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>*

##### *II. 4. 2. a - Principe*

Les gaz CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont analysés par une injection en ligne à l'aide d'une vanne 6 voies dans un chromatographe Varian 3800-GC équipé d'un méthaniseur permettant d'atteindre des seuils de détection très faibles (20-50 ppb). Ce méthaniseur convertit totalement le CO et le CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> afin de les quantifier à l'aide d'un détecteur FID.

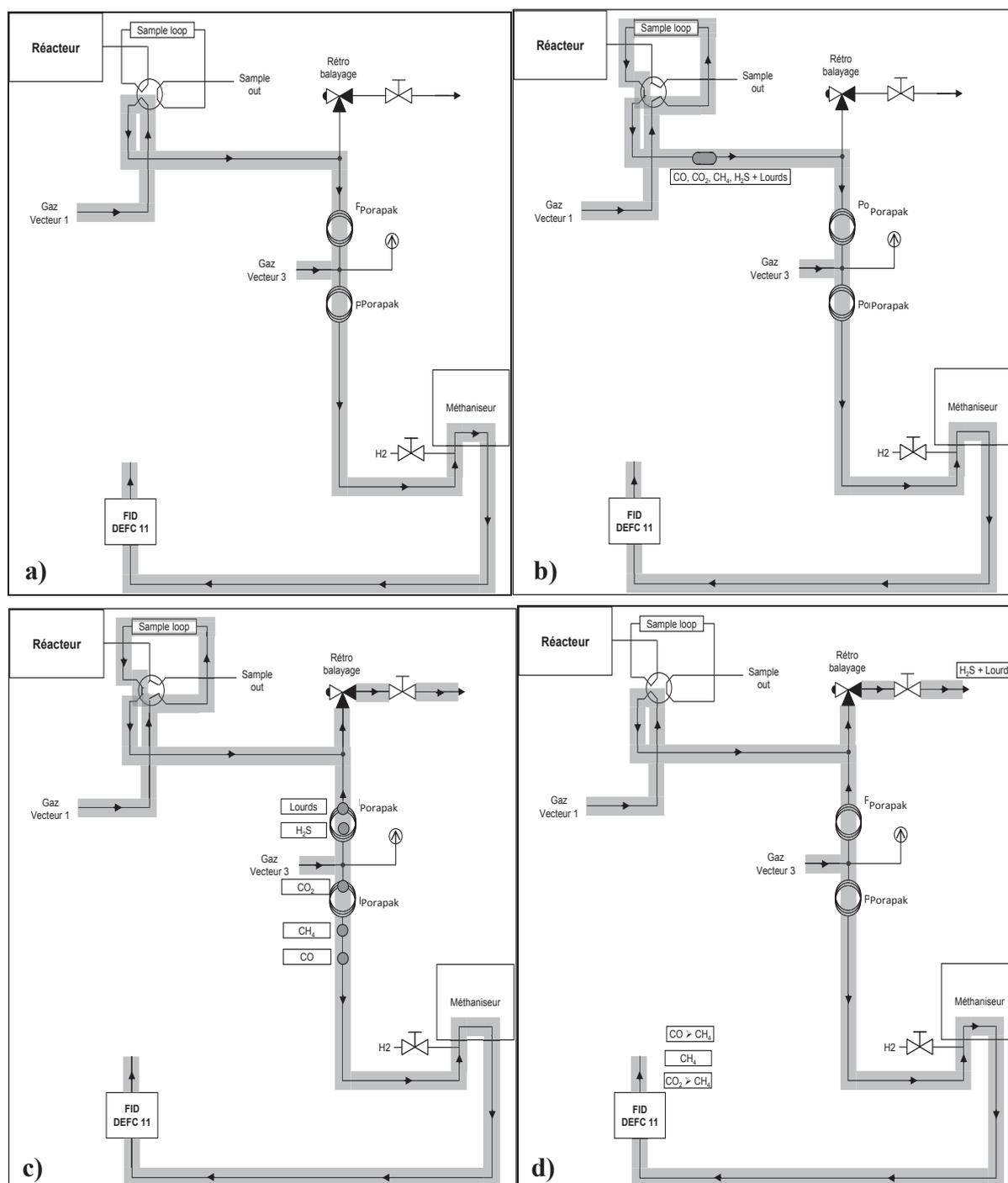
Les produits soufrés représentant un poison pour le méthaniseur, il est donc nécessaire de les séparer des gaz présents par un système de « rétro-balayage ». Pour cela, deux colonnes Porapak en série permettant la séparation des différents composés légers (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) et plus lourds (H<sub>2</sub>S, composés organiques) sont utilisées. Un régulateur de pression entre les colonnes permet de rétro-balayer la première colonne afin d'éliminer les composé soufrés. Les conditions d'analyse sont une température du four en isotherme de 50°C, du détecteur FID de 300°C, du méthaniseur de 380°C et enfin un débit de colonne de 20 mL.min<sup>-1</sup>.

Le principe de l'analyse est présenté sur le Schéma II-3 (sur l'ensemble des schémas est représenté en gris clair le sens de circulation du gaz vecteur H<sub>2</sub>). Le gaz vecteur (H<sub>2</sub>) circule dans les deux colonnes Porapak (Schéma II-3a). Lors de l'injection, la vanne bascule de manière à balayer la boucle d'injection avec le gaz vecteur (H<sub>2</sub>), entraînant les produits à analyser (Schéma II-3b). Les composés légers (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) sont alors séparés des composés plus lourds (H<sub>2</sub>S, composés organiques) sur la première colonne Porapak. Ainsi, le monoxyde de carbone est le composé le moins retenu puis le CH<sub>4</sub> et enfin le CO<sub>2</sub>. Après que le CO<sub>2</sub> ait franchi le nœud entre les deux colonnes Porapak, les composés soufrés (poison pour le méthaniseur) et les autres composés organiques lourds (hydrocarbures) sont éliminés du système par déclenchement de la vanne de rétro-balayage (Schéma II-3c). Successivement, le CO, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> sont introduits dans le méthaniseur où le CO et le CO<sub>2</sub> sont transformés en CH<sub>4</sub> et ensuite quantifiés par le FID (Schéma II-3d).

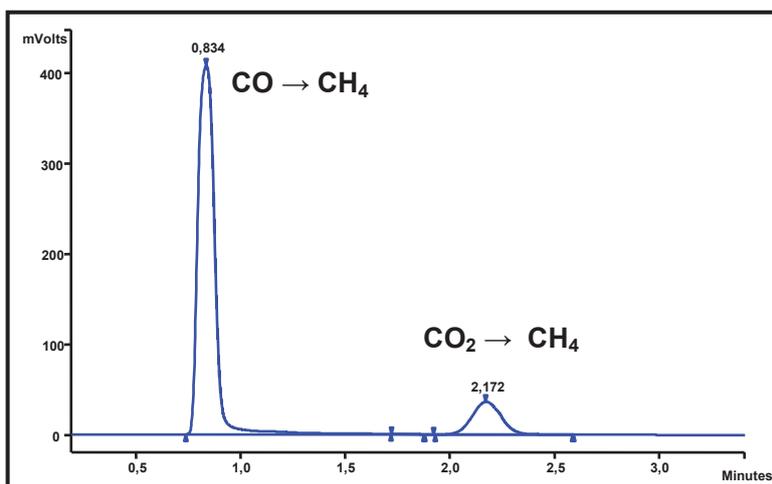
L'ensemble des temps de basculement des vannes et un chromatogramme type sont présentés respectivement dans le Tableau II-11 et la Figure II-8.

Temps (min)	Vanne d'injection	Rétro-balayage
0	Remplissage	Désactivé
0,01	Injection	Désactivé
1,8	Injection	Activé
4,55	Remplissage	Activé

**Tableau II-10** : Commande des vannes pour la détection de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>



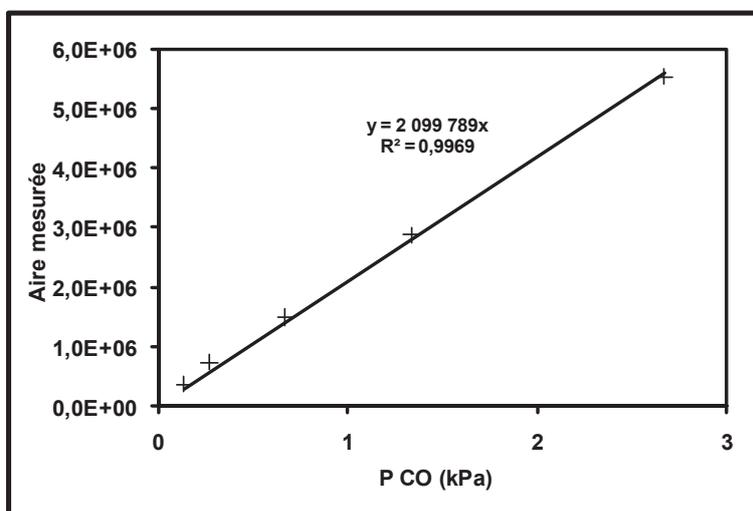
**Schéma II-3** : Analyse du CO et du CO<sub>2</sub>, a) position initiale, b) injection, c) passage en position « retro-balayage », d) fin de la procédure



**Figure II-8** : Analyse de CO et CO<sub>2</sub> sur chromatographe Varian 3800

#### II. 4. 2. b - Etalonnage

Un étalonnage du CO a été réalisé dans les conditions de réaction (250°C, 2 MPa, sans catalyseur) permettant sa quantification lors des expériences. Pour cela, des mélanges de concentrations connues en CO (comprises entre 0,13 et 2,67 kPa) ont été injectés puis quantifiés. En reportant l'évolution de l'aire chromatographique en fonction de la pression partielle en CO introduite, on obtient une droite dont la pente représente le coefficient d'étalonnage du CO (Figure II-9).



**Figure II-9** : Etalonnage du CO (250°C, 2 MPa, sans catalyseur)

#### II. 5 - Exploitation des résultats

Les conversions des molécules modèles (2MT et oléfines : somme des formes 23DMB2N et 23DMB1N obtenues par l'équilibre thermodynamique dans nos conditions) sont calculées à partir des chromatogrammes obtenus pour la transformation de la charge. Les

coefficients de réponse des différents produits et réactifs sont considérés comme égaux à 1 [43].

Les temps de contact ( $t_c$ ) sur le catalyseur par rapport à la charge sont calculés à partir de l'équation 7 :

$$t_c(s) = \frac{V_{catalyseur}}{D_{V\ charge}} \quad \text{Eq. 7 (Incertitude relative : } \pm 2 \text{ \%)}$$

avec  $V_{catalyseur}$  = volume de catalyseur (mL)  
 $D_{V\ charge}$  = débit volumique de charge (mL.s<sup>-1</sup>)

Soient  $A_i$  les aires des pics correspondants aux produits de transformation considérés et  $A_{Réactif}$  l'aire du pic correspondant au réactif restant.

La conversion (X) du 2MT ou des oléfines (23DMB2N+23DMB1N, considérés comme un unique réactif de par l'équilibre thermodynamique) est calculée selon l'équation 8 :

$$X (\%) = 100 \times \left( 1 - \frac{A_{réactif}}{A_{réactif} + \sum_i A_i} \right) \quad \text{Eq. 8 (Incertitude relative : } \pm 2 \text{ \%)}$$

Le rendement molaire ( $r_i$ ) de chaque produit  $i$  est calculé à partir de l'équation 9 :

$$r_i (\%) = 100 \times \left( \frac{A_i}{A_{réactif} + \sum_j A_j} \right) \quad \text{Eq. 9 (Incertitude relative : } \pm 2 \text{ \%)}$$

Les rendements molaires en produits d'hydrogénation (HYD) et en produits de désulfuration (HDS) sont déduits à partir de l'équation 10 :

$$\text{HYD ou HDS (\%)} = 100 \times \left( \frac{\sum_i A_i}{A_{réactifs} + \sum_i A_i} \right) \quad \text{Eq. 10 (Incertitude relative : } \pm 2 \text{ \%)}$$

La sélectivité HDS/HYD (S) est définie comme le rapport entre les constantes de vitesse en HDS ( $k_{HDS}$ ) et en HYD ( $k_{HYD}$ ) selon l'équation 12 :

$$S = \frac{k_{HDS}}{k_{HYD}} \quad k = \ln \left( \frac{1}{1-X} \right) \quad \text{Eq. 11 (Incertitude relative : } \pm 5 \text{ \%)}$$

avec  $X$  = conversion de la molécule modèle considérée (%)

Enfin, l'activité catalytique ( $a_{réactif}$ ) pour la transformation du réactif (2MT ou oléfines) est calculée selon l'équation 12 à partir des conversions en 2MT et oléfines inférieures à 40 %, correspondant à un régime différentiel.

$$a_{réactif}(\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}) = \frac{X \times D}{m} \quad \text{Eq. 12 (Incertitude relative : } \pm 2 \text{ \%)}$$

avec  $D$  = débit molaire du réactif (mol.h<sup>-1</sup>)  
 $X$  = conversion du réactif (%)  
 $m$  = masse de catalyseur (g)

### III - PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

Tous les produits chimiques utilisés sont des produits commerciaux. Leurs caractéristiques sont reportées ci-dessous (Tableau II-11).

Nature	Composés	Fournisseur	Pureté ou Qualité
Solvant	<i>n</i> -heptane	Carlo Herba	99,7 %
Réactifs	2-méthylthiophène	Alfa Aesar	98 %
	2,3-diméthylbut-2-ène	Acros Organics	98 %
	<i>Ortho</i> -xylène	Fluka	>99 %
Gaz	Hydrogène	Air Liquide	Qualité U
	CO/H <sub>2</sub> (1 %mol CO)	Air Liquide	Mélange crystal
	H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> (1 %mol H <sub>2</sub> S)	Air Liquide	Mélange crystal
	H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> (10 %mol H <sub>2</sub> S)	Air Liquide	Mélange crystal
	Argon	Air Liquide	Alphagaz 1

**Tableau II-11** : Produits chimiques et gaz utilisés



**CHAPITRE III : IMPACT DES COMPOSES  
OXYGENES SUR LA TRANSFORMATION  
D'UNE CHARGE MODELE D'ESSENCE DE FCC  
EN PRESENCE DE CATALYSEUR COMO/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**



Dans ce chapitre, nous avons étudié plus particulièrement l'effet de molécules modèles oxygénées représentatives de celles contenues dans les effluents à hydrotraiter dans les conditions d'HDS des essences. En effet, il est important de bien comprendre les mécanismes d'inhibition des molécules oxygénées et plus spécialement du CO et de l'eau. Ces molécules sont déjà présentes au sein de la raffinerie dans le circuit d'hydrogène [12] ou dans les charges. De plus, la décomposition de matières végétales lors d'un co-traitement d'une charge fossile et des effluents issus de la biomasse peut représenter une source supplémentaire de ces produits oxygénés.

Par conséquent, des expériences spécifiques ont été mises au point permettant de comprendre et chiffrer l'impact des composés oxygénés modèles (CO et H<sub>2</sub>O) sur l'hydrodésulfuration (HDS) sélective d'une charge synthétique d'une essence de FCC. Celle-ci est composée de 0,3 %pds (représentant 1000 ppm S) de 2-méthylthiophène (représentatif des composés soufrés), de 20 %pds de 2,3-diméthylbut-2-ène (représentatif des oléfines) et enfin de 30 %pds d'*ortho*-xylène (représentatif des composés aromatiques) dilués dans le *n*-heptane. Ces proportions sont celles représentatives d'une essence de FCC.

Tout d'abord, la transformation des molécules soufrées et oléfiniques seules ou en mélange a été étudiée sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de manière à bien identifier les sites actifs en hydrogénation et en rupture de liaison C-S et à bien mettre en évidence et comprendre les différents phénomènes de compétition à l'adsorption à la surface du catalyseur entre les molécules.

L'impact du CO et d'H<sub>2</sub>O sur la transformation des molécules soufrées et oléfiniques seules ou en mélange a ensuite été reporté et comparé en termes d'activité en hydrodésulfuration (HDS) des composés soufrés et en hydrogénation (HYD) des oléfines et en termes de sélectivité qui est le paramètre clef en HDS des essences. Un modèle cinétique est proposé pour expliquer l'impact du CO seul.

De manière à conforter l'interprétation de ces résultats, des calculs théoriques *ab initio* et des caractérisations physico-chimiques (notamment par microscopie électronique en transmission, par DRX et par SPX) ont été réalisés.

## **I - COMPARAISON DE LA REACTIVITE DU 2-METHYL-THIOPHENE ET DU 2,3-DIMETHYLBUT-2-ENE SEULS ET EN MELANGE EN PRESENCE DU CATALYSEUR CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Les performances du catalyseur de référence CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été mesurées pour la transformation de trois charges différentes :

1/ la charge thiophénique seule (0,3 %pds de 2-méthylthiophène, 2MT, dans le *n*-heptane : 1000 ppm S),

2/ la charge oléfinique seule (20 %pds de 2,3-diméthylbut-2-ène, 23DMB2N, dans le *n*-heptane et 1000 ppm S sous forme d'H<sub>2</sub>S gazeux),

3/ la charge modèle représentative d'une essence de FCC. Cette charge est composée de 0,3 %pds de 2MT (1000 ppm S), 20 %pds de 23DMB2N et 30 %pds d'*ortho*-xylène dilués dans le *n*-heptane comme solvant.

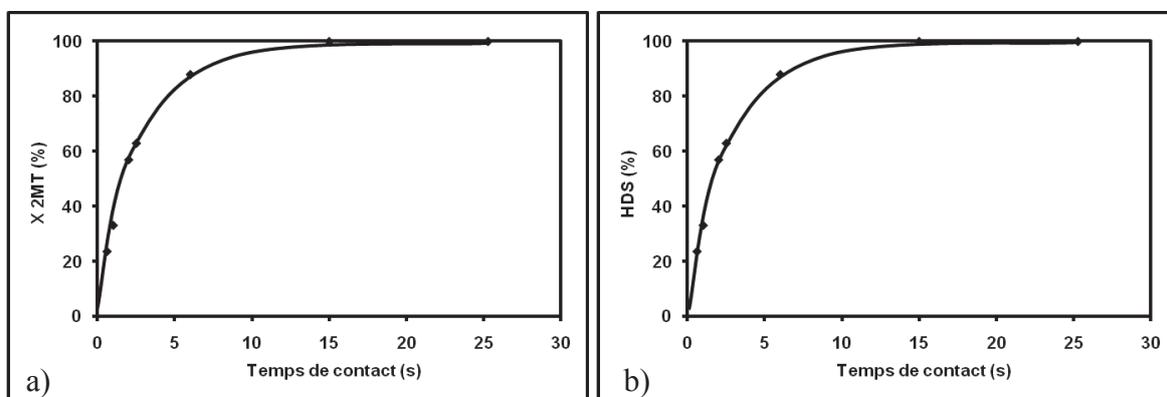
Les expériences ont été effectuées à 250°C sous une pression totale de 2 MPa et avec un rapport H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L. Il faut également signaler, comme cela a précédemment été montré au laboratoire lors de travaux antérieurs [52] que l'on considère la transformation de la somme des oléfines, c'est-à-dire du 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N) et de son isomère, le 2,3-diméthylbut-1-ène (23DMB1N). En effet, il a été clairement démontré que la réaction d'isomérisation du 23DMB2N en 23DMB1N étant très rapide, la transformation du 23DMB2N correspond à la transformation de la somme des deux oléfines.

### I. 1 - Transformation du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène seuls

Afin d'obtenir une gamme de conversions du 2MT comprises entre 20 % et 100 %, des temps de contact compris entre 0,6 s et 25,3 s ont été appliqués en faisant varier les débits et/ou la masse de catalyseur. Deux expériences ont été réalisées avec respectivement 0,05 et 0,2 g de catalyseur. Il a par ailleurs été vérifié qu'aucune désactivation n'intervenait lors de ces différentes expériences.

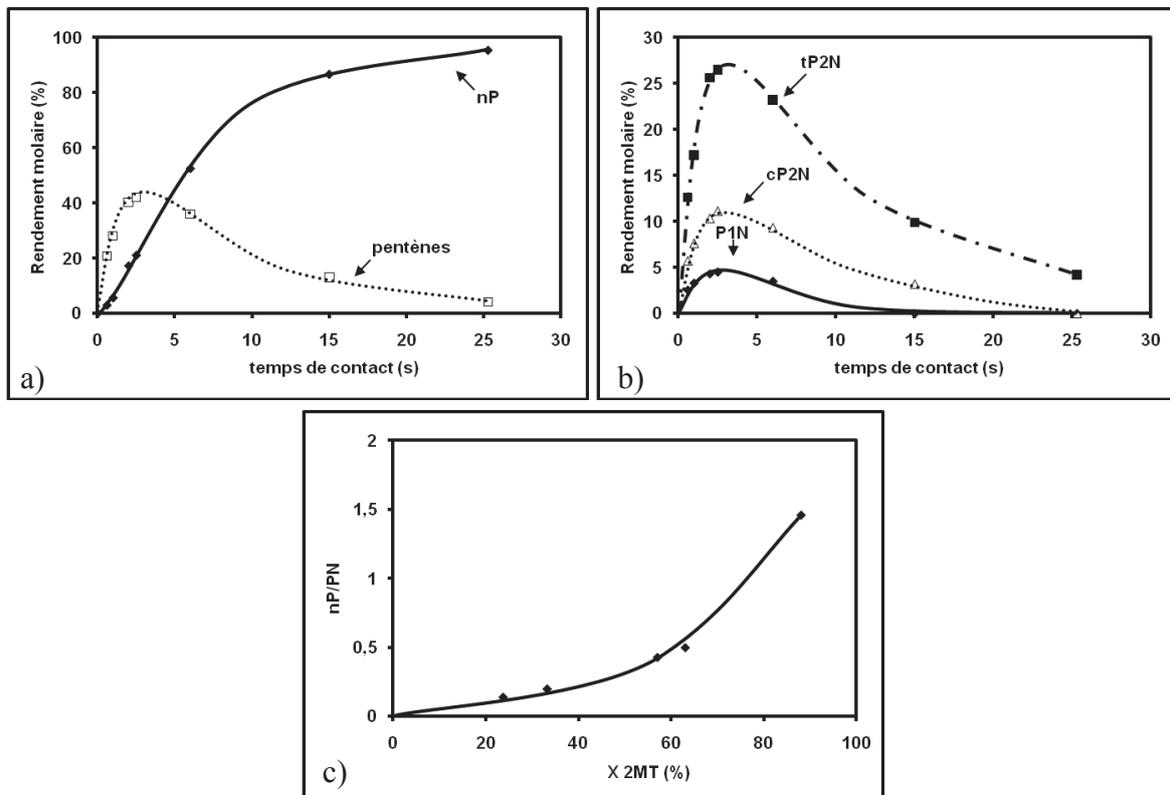
L'évolution de la conversion du 2MT (notée X 2MT) en fonction du temps de contact est reportée Figure III-1a. Tout d'abord une augmentation linéaire de la conversion avec le temps de contact est mise en évidence jusqu'à des conversions d'environ 50 % puis la courbe s'infléchit pour atteindre 100 % de conversion pour des temps de contact supérieurs à 15 s.

La conversion du 2MT correspond exactement aux produits de désulfuration totale (HDS) (Figure III-1b). Aucune trace de produit intermédiaire (par exemple le 2-méthyltétrahydrothiophène, produit d'hydrogénation du 2MT) n'a été observée.



**Figure III-1** : Transformation du 2MT seul. a) Conversion du 2MT et b) taux d'HDS en fonction du temps de contact (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

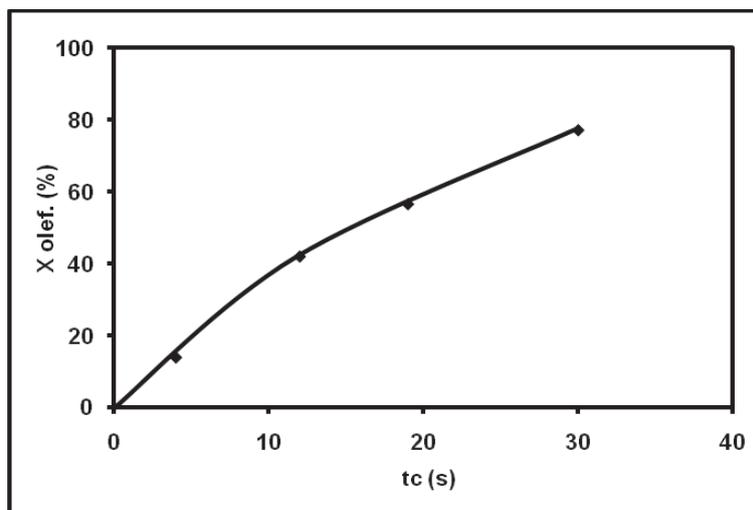
Les principaux produits de désulfuration totale sont des hydrocarbures en C<sub>5</sub>, c'est-à-dire le *n*-pentane et les pentènes (Figure III-2a). La formation des pentènes croît pour atteindre un maximum à 43 %, puis décroît au profit de la formation du *n*-pentane (Figure III-2a). Les pentènes apparaissent par conséquent comme des produits primaires de réaction et le *n*-pentane comme un produit secondaire. Ceci est en accord avec le schéma de transformation du 2MT établi précédemment [52,100]. Parmi les pentènes, le *trans*-pent-2-ène est majoritaire. Le *cis*-pent-2-ène est formé en moindre quantité, et le pent-1-ène est le produit minoritaire (Figure III-2b). Enfin, le rapport nP/PN entre le *n*-pentane et les pentènes croît avec la conversion du 2MT (Figure III-2c), ce qui montre bien que la formation du *n*-pentane est favorisée à plus forte conversion.



**Figure III-2** : Transformation du 2MT seul. a) Répartition des produits de désulfuration totale et b) formation des oléfines en fonction du temps de contact ; c) évolution de la sélectivité nP/PN en fonction de la conversion du 2MT (nP : *n*-pentane, PN : pentènes) (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

On observe aussi une augmentation de la conversion des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) en fonction du temps de contact, de manière pratiquement linéaire entre 0 et 70 % sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure III-3). Le 2,3-diméthylbutane (23DMB) est le produit d'hydrogénation majoritaire (>98 %). D'autres produits en très faible quantité (<2 %) sont également observés (2,2-diméthylbutane, *cis*-4-méthylpent-2-ène, 3-

méthylpentane, 2-méthylpent-1-ène, 2-méthylpent-2-ène, *cis/trans*-3-méthylpent-2-ène), correspondant à des réactions secondaires d'isomérisation.

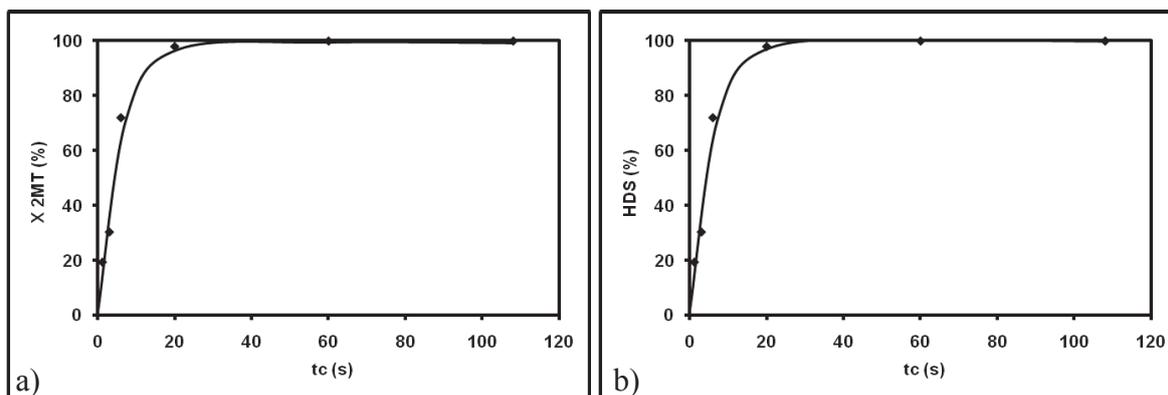


**Figure III-3 :** Transformation des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seules. Conversion des oléfines en fonction du temps de contact (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1000 ppm S, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

#### I. 2 - Transformation du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène en mélange

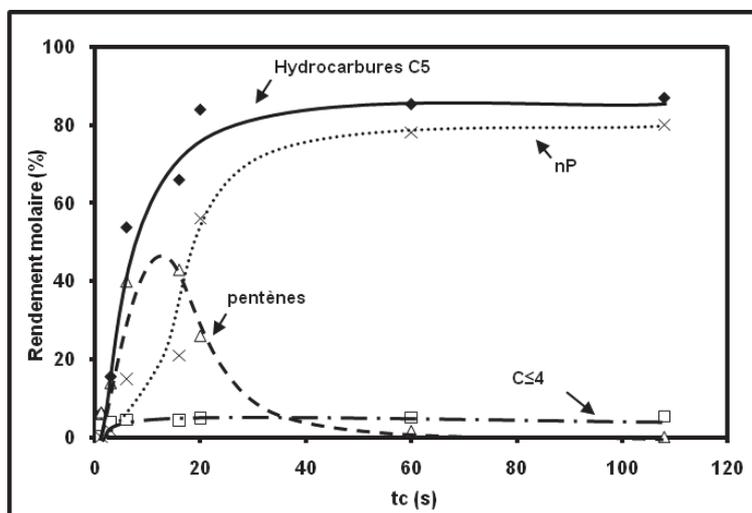
L'activité du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a également été mesurée pour la transformation de la charge modèle représentative d'une essence de FCC. Les conditions expérimentales sont celles décrites précédemment (250°C, 2 MPa, H<sub>2</sub>/charge = 360NL/L). Des temps de contacts compris entre 1,2 s et 108 s ont été utilisés en faisant varier les débits (de charge liquide et d'H<sub>2</sub>) et/ou la masse de catalyseur entre 0,1 et 0,5 g pour obtenir une gamme de conversions du 2MT et des oléfines comprises entre 10 et 100 %. Nous avons tout d'abord vérifié qu'aucune désactivation n'était observée.

Les évolutions de la conversion du 2MT (X 2MT) et du taux d'HDS en fonction du temps de contact sont reportées Figure III-4a et Figure III-4b. On observe, comme déjà décrit précédemment, une augmentation linéaire de la conversion du 2MT avec le temps de contact jusqu'à une conversion d'environ 70 %. La courbe s'infléchit ensuite pour des valeurs supérieures jusqu'à atteindre 100 % de conversion pour des temps de contact supérieurs à 40 s (Figure III-4a). Ceci correspond aussi uniquement à des produits de désulfuration totale puisque le rendement en HDS (somme des produits de désulfuration totale) est similaire à la conversion du 2MT (Figure III-4b). Ceci démontre aussi clairement l'absence de formation de composés soufrés intermédiaires tels que le 2-méthyltétrahydrothiophène.



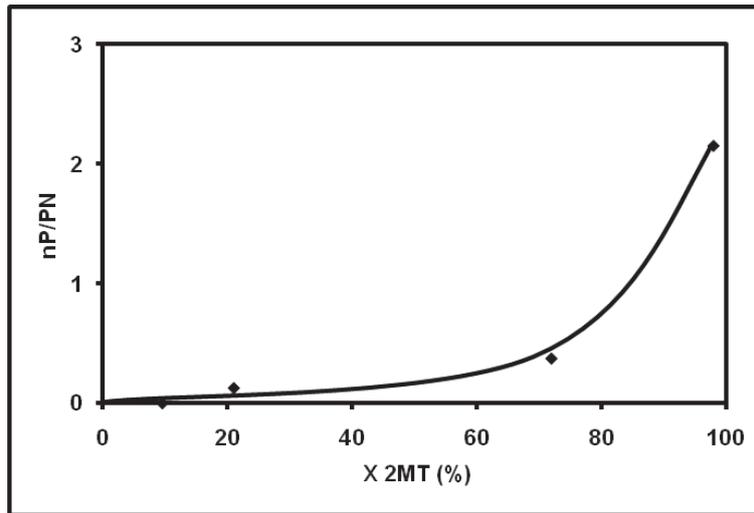
**Figure III-4 :** Transformation de la charge modèle. a) Conversion du 2MT et b) taux d'HDS en fonction du temps de contact ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ , CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Les principaux produits de désulfuration totale sont des hydrocarbures en C<sub>5</sub> correspondant à la formation de pentènes et de pentane. La formation de produits de craquage (C<sub>≤4</sub>) est observée en très faible quantité et de façon constante quel que soit le temps de contact (Figure III-5). Le rendement en hydrocarbures en C<sub>5</sub> augmente puis se stabilise pour des temps de contact supérieurs à 20 s, correspondant à un rendement de 85 %. Les pentènes apparaissent toujours comme les produits primaires de réaction. Leur formation est maximale (45 %) pour un temps de contact de 10 s, puis décroît au profit du *n*-pentane.



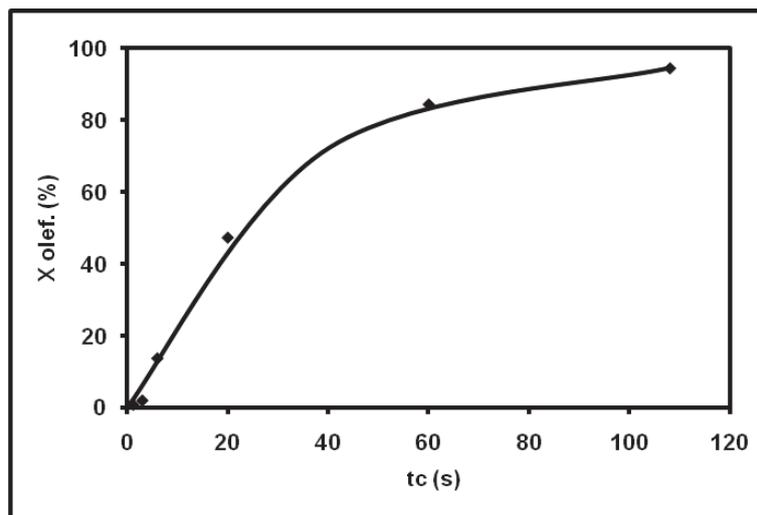
**Figure III-5 :** Transformation de la charge modèle. Répartition des produits de désulfuration totale en fonction du temps de contact ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ , CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L) (nP : *n*-pentane, C<sub>≤4</sub> : produits de craquage)

Ceci est confirmé par le rapport nP/PN entre le *n*-pentane et les pentènes (produits de transformation du 2MT) qui croît fortement pour les fortes conversions (Figure III-6).



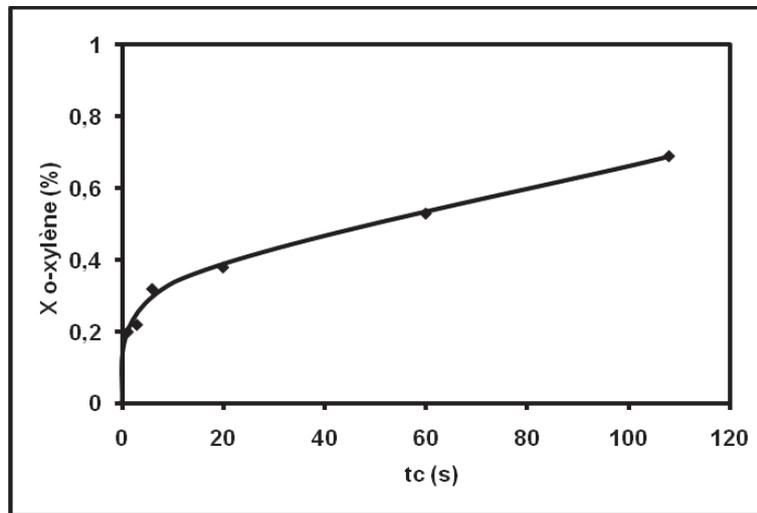
**Figure III-6** : Transformation du 2MT en mélange. Evolution de la sélectivité nP/PN en fonction de la conversion du 2MT (nP : *n*-pentane, PN : pentènes, T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

La conversion des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) présente également un profil linéaire pour des temps de contact inférieurs à 40 s (correspondant à une conversion de 75 %) puis s'infléchit pour des temps de contacts supérieurs (Figure III-7). Le 2,3-diméthylbutane (23DMB) est toujours le produit largement majoritaire (~98 %), résultant de l'hydrogénation des oléfines (23DMB2N et 23DMB1N). Des produits en très faible quantité (<1 %) sont également observés (2,2-diméthylbutane, *cis*-4-méthylpent-2-ène, 3-méthylpentane, 2-méthylpent-1-ène, 2-méthylpent-2-ène, *cis/trans*-3-méthylpent-2-ène), correspondant à des réactions secondaires d'isomérisation.



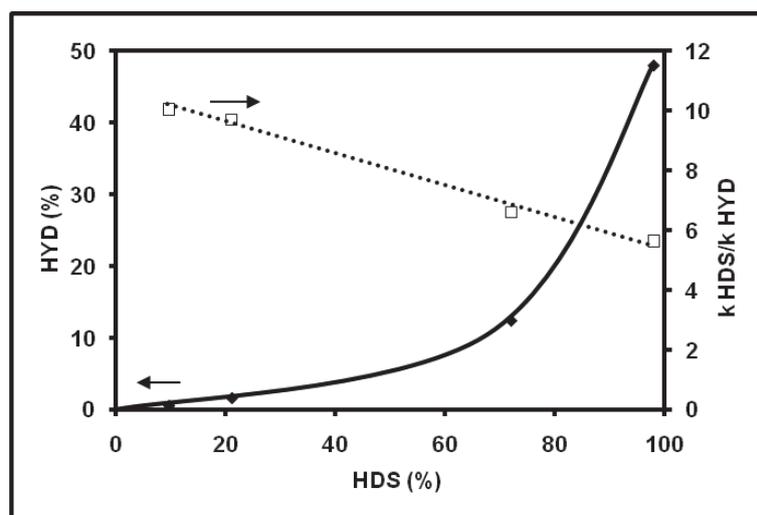
**Figure III-7** : Transformation de la charge modèle. Conversion des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) en fonction du temps de contact (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Enfin, il faut signaler que l'*ortho*-xylène ne se transforme pratiquement pas. En effet sa conversion est au maximum de 0,7 % en produits hydrogénés dans cette gamme de temps de contact (Figure III-8).



**Figure III-8 :** Transformation de la charge modèle. Evolution de la conversion de l'*ortho*-xylène en fonction du temps de contact (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

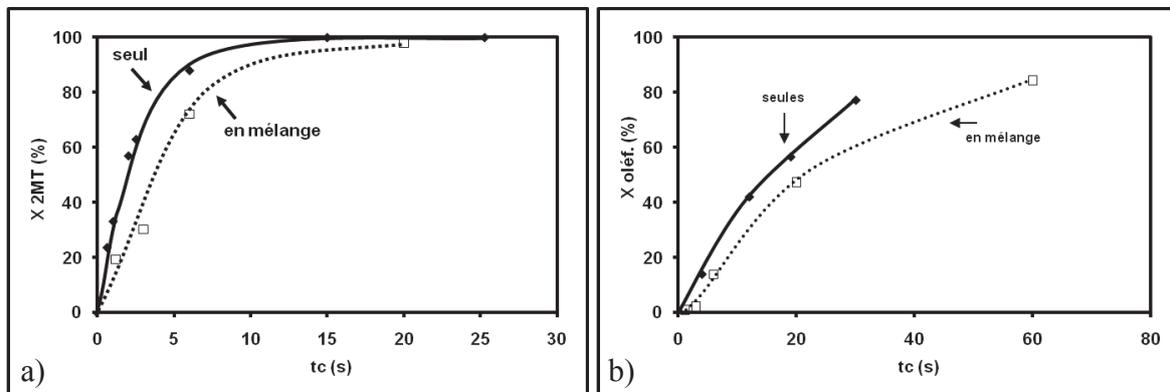
Le paramètre le plus important en HDS poussée des essences est la sélectivité mesurée par le rapport  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$  entre les constantes de vitesse en hydrodésulfuration ( $k_{\text{HDS}}$ ) et en hydrogénation des oléfines ( $k_{\text{HYD}}$ ). Celle-ci diminue fortement de manière linéaire avec l'augmentation du taux d'HDS (Figure III-9). Ceci correspond aussi à une augmentation exponentielle de la réaction d'hydrogénation à fort taux d'HDS (Figure III-9).



**Figure III-9 :** Transformation de la charge modèle. Sélectivité  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$  et taux d'HYD en fonction du taux d'HDS (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

I. 3 - Comparaison de la réactivité du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène  
seuls et en mélange

Si on étudie la transformation du 2MT et des oléfines simultanément (ce qui correspond à la charge modèle représentative d'une essence de FCC), on constate un impact négatif de ces deux molécules modèles l'une sur l'autre. En effet, lorsque celles-ci sont injectées en mélange, les conversions sont inférieures à celles mesurées séparément (Figure III-10a et Figure III-10b). A titre d'exemple, pour un même temps de contact de 5 s, la conversion du 2MT qui est de 83 % seul décroît à 66 % en présence d'oléfines (Figure III-10a). De même, les oléfines sont converties à 37 % si elles sont seules et à 23 % si elles sont en mélange avec le 2MT (pour un temps de contact de 10 s) (Figure III-10b). En revanche, la sélectivité des produits de transformation du 2MT et des oléfines n'est pas modifiée. Ceci traduit une inhibition mutuelle entre le composé soufré et la molécule oléfinique de la charge modèle par des compétitions à l'adsorption à la surface du catalyseur. A noter qu'en considérant la composition de la charge modèle, 0,3 %pds de 2MT suffisent à inhiber en partie la transformation de l'oléfine, alors qu'une teneur beaucoup plus élevée, 20 %pds, de 23DMB2N est nécessaire pour inhiber partiellement la conversion du composé soufré. L'effet inhibiteur du 2MT sur la transformation des oléfines apparaît donc comme plus important que l'effet inhibiteur des oléfines sur la transformation du composé soufré.



**Figure III-10** : Comparaison de la conversion a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N), seuls ou en mélange (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Ceci est aussi bien mis en évidence à partir du rapport de constantes de vitesse  $k_{\text{seul}}/k_{\text{mélange}}$  entre la constante de vitesse pour une molécule considérée seule ( $k_{\text{seul}}$ ) et la constante de vitesse de cette même molécule considérée en mélange ( $k_{\text{mélange}}$ ) pour un même temps de contact (Tableau III-1). Ainsi, la conversion du 2MT qui est inhibée à faible conversion des oléfines conduit à un rapport  $k_{\text{seul}}/k_{\text{mélange}}$  environ égal à 3. Cependant, cette inhibition diminue avec l'augmentation de l'hydrogénation des oléfines, puisque ce rapport décroît jusqu'à 2 pour les plus forts temps de contact. Les oléfines (23DMB2N+23DMB1N)

Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle  
d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

apparaissent, quant à elles, comme étant 1,5 fois plus réactives seules qu'en mélange avec le 2MT, et ceci quelle que soit la conversion du 2MT.

Temps de contact (s)	1	2	5	10	20
$k_{\text{seul}}/k_{\text{mélange}}$					
2MT	2,9	2,7	2	-	-
Oléf.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

**Tableau III-1** : Différence de réactivité du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seuls ou en mélange (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Cependant la présence simultanée du 2MT et du 23DMB2N n'induit aucune variation de sélectivité des produits de transformation du 2MT. En effet, la sélectivité mesurée par le rapport nP/PN entre le *n*-pentane et les pentènes, produits de désulfuration totale du 2MT, est la même que le 2MT soit considéré seul ou en mélange avec le 23DMB2N. De même, le produit quasi unique de transformation (~98 %) des oléfines reste le 2,3-diméthylbutane (23DMB).

## II - IMPACT DES COMPOSES OXYGENES

Les molécules oxygénées telles que le CO ou l'eau peuvent être présentes dans le circuit d'hydrogène de la raffinerie [12] ou dans les charges, mais sont également des produits de décomposition de molécules types acides, esters ou alcools issus de la transformation de la biomasse. L'impact de ces molécules a été mesuré sur l'hydrodésulfuration du 2-méthylthiophène (2MT, molécule modèle des composés soufrés) et sur l'hydrogénation du 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N, molécule modèles des composés oléfiniques).

De manière à bien comprendre tous les phénomènes intervenant, l'impact de ces composés oxygénés a d'abord été étudié séparément sur chaque molécule modèle, puis en mélange sur la charge modèle.

Les expériences ont été effectuées à 250°C sous une pression totale de 2,0 MPa (avec un rapport H<sub>2</sub>/charge maintenu constant et égal à 360 NL/L) en présence du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour cela, trois charges modèles ont été élaborées contenant :

- 1/ du 2MT seul (0,3 %pds correspondant à 1000 ppm S dans la charge),
- 2/ du 23DMB2N seul (20 %pds dans la charge en présence de 1000 ppm de soufre sous forme d'H<sub>2</sub>S gazeux),
- 3/ du 2MT et du 23DMB2N en mélange (charge modèle d'une essence de FCC, comprenant également 30 %pds d'*o*-xylène).

### Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les temps de contact ont été choisis pour obtenir une conversion en 2MT ou en oléfines (23DMB2N+23DMB1N) d'environ 30 % afin de se situer dans un domaine différentiel et de comparer les sélectivités en HDS du 2MT et en hydrogénation des oléfines à *iso*-conversion. Les expériences ont été réalisées en créneaux selon le protocole décrit ci-dessous.

Une expérience type correspond à l'injection successive :

1/ des molécules modèles (2MT et 23DMB2N) seules ou en mélange (créneau référence),  
2/ de la charge considérée (2MT et 23DMB2N seuls ou en mélange) en présence des composés oxygénés à *iso*-temps de contact du créneau 1. Ceci permet de chiffrer la perte d'activité.

3/ de la charge considérée en présence des composés oxygénés à *iso*-conversion du créneau 1. Ceci permet de chiffrer la modification de la sélectivité des produits de transformation des molécules modèles à *iso*-conversion (~30 %).

4/ de la charge considérée seule dans les mêmes conditions que le créneau 1. Les éventuelles modifications d'activité et de sélectivité du solide seront ainsi mises en évidence.

L'évaluation de l'impact de différents teneurs en CO seul a fait l'objet d'expériences indépendantes pour la transformation du 2MT seul et de la charge modèle complète. En revanche, une seule expérience pour la transformation du 23DMB2N seul a été réalisée.

Il est important de signaler que le CO seul ne se transforme pas. La teneur de CO en sortie de réacteur est égale à la teneur en entrée dans ces conditions opératoires. Par ailleurs, aucune désactivation du catalyseur n'a été mise en évidence au cours de ces expériences.

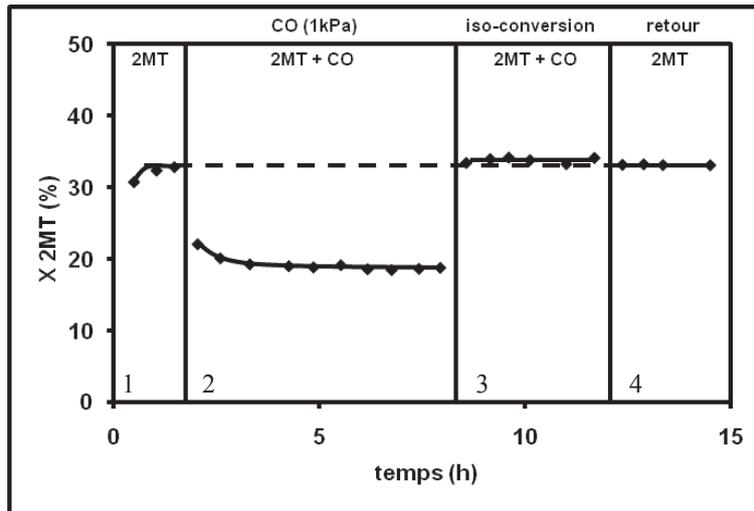
Enfin, chaque teneur en eau a fait l'objet d'expériences indépendantes.

#### II. 1 - Impact du monoxyde de carbone seul

##### *II. 1. 1 - Transformation du 2-méthylthiophène seul*

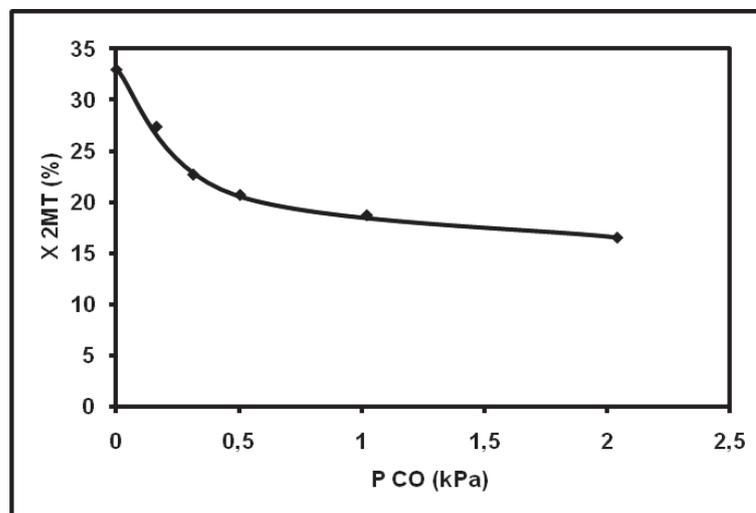
L'effet du CO, pour des teneurs comprises entre 15 et 150 ppm dans H<sub>2</sub> (correspondant à des pressions partielles de 0,2 à 2 kPa), sur la transformation du 2MT seul (0,3 %pds dans le *n*-heptane) a fait l'objet de quatre expériences indépendantes. Les conditions opératoires sont identiques à celles décrites précédemment. A titre d'exemple, nous avons reporté, Figure III-11, le profil d'expérience pour l'essai avec 1 kPa de CO.

Lors du créneau référence, le 2MT est converti à 33 %. En présence d'une pression partielle de 1 kPa de CO (créneau 2) cette conversion chute à 19 %. La modification du temps de contact (créneau 3) permet de retrouver la conversion d'environ 33 % du créneau 1, de manière à mettre en évidence une éventuelle modification de sélectivité des produits de transformation du 2MT. Enfin, un retour aux conditions initiales (créneau 4), indique que l'effet du CO est réversible, la conversion étant identique au créneau 1.



**Figure III-11** : Transformation du 2MT seul. Impact de 1 kPa de monoxyde de carbone (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Le monoxyde de carbone présente ainsi un impact négatif sur la transformation du 2MT (Figure III-12). Une décroissance linéaire importante de la conversion du 2MT de 33 à 20 % est observée jusqu'à une pression partielle de CO de 0,5 kPa. Un palier s'établit ensuite pour atteindre une conversion du 2MT d'environ 18 %, pour des pressions partielles en CO jusqu'à 2 kPa.



**Figure III-12** : Transformation du 2MT seul. Effet de la pression partielle en CO sur la conversion du 2MT (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Les produits de transformation du 2MT sont toujours uniquement des produits désulfurés. On note aussi une augmentation continue du rapport nP/PN avec la quantité de CO introduite de 0,19 sans CO à 0,27 en présence d'une pression partielle de CO de 2,04 kPa (Tableau III-2). La présence de CO semble, tout en inhibant la conversion totale du 2MT, favoriser la réaction d'hydrogénation des pentènes en pentane.

Cependant, ce phénomène est totalement réversible puisque ce rapport nP/PN redevient identique à celui calculé initialement après que l'injection du CO dans la charge soit stoppée. Ceci confirme le caractère réversible de l'effet inhibiteur du CO, qui serait donc uniquement dû à des compétitions à l'adsorption à la surface du catalyseur.

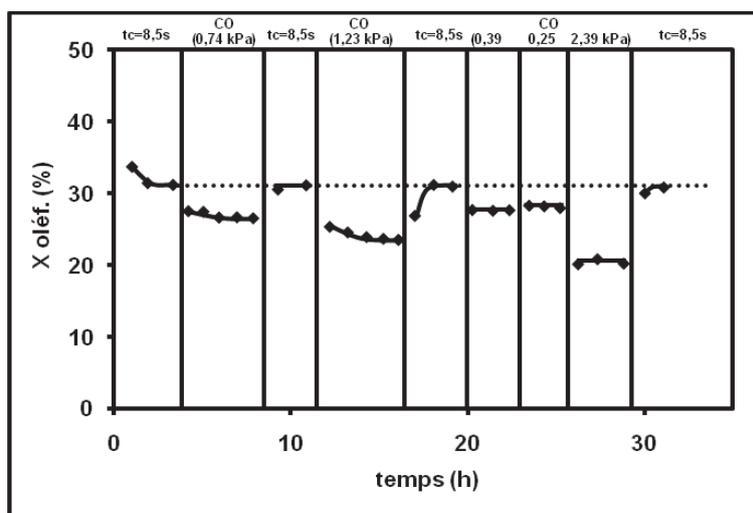
P <sub>CO</sub> (kPa)	0	0,16	0,31	0,5	1,02	2,04
nP/PN	0,19	0,23	0,23	0,25	0,28	0,27

**Tableau III-2** : Influence de la pression partielle en CO sur le rapport molaire nP/PN (nP : *n*-pentane, PN : pentènes) lors de la transformation du 2MT seul (*iso*-conversion X 2MT = 30 %), (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

### II. 1. 2 - Transformation du 2,3-diméthylbut-2-ène seul

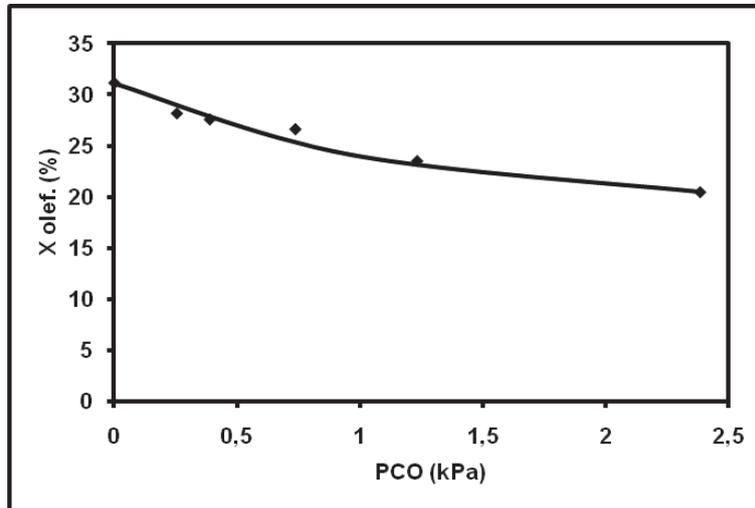
L'impact du CO a aussi été mesuré sur la transformation du 23DMB2N seul (20 %pds dans le *n*-heptane, 1000 ppm H<sub>2</sub>S) pour des teneurs comprises entre 19 et 178 ppm dans H<sub>2</sub> (correspondant à des pressions partielles de 0,25 à 2,39 kPa). Ceci n'a fait l'objet que d'une seule expérience pour l'ensemble des teneurs en monoxyde de carbone (Figure III-13). Les autres conditions restent identiques, c'est-à-dire une température de 250°C sous 2 MPa avec un rapport H<sub>2</sub>/charge égal à 360 NL/L.

Toutefois, des créneaux intermédiaires avec un temps de contact de 8,5 s identique au créneau initial ont permis après chaque teneur en CO de vérifier qu'aucune désactivation du solide n'était observée. Par ailleurs, la transformation des oléfines (23DMB2N + 23DMB1N) conduit toujours de manière quasi exclusive (supérieure à 98 %) au produit d'hydrogénation directe, le 2,3-diméthylbutane (23DMB). L'introduction de monoxyde de carbone ne modifie en rien cette sélectivité.



**Figure III-13** : Transformation des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seules. Impact du CO (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L, 1000 ppm S, 0 < P<sub>CO</sub> < 2,39 kPa)

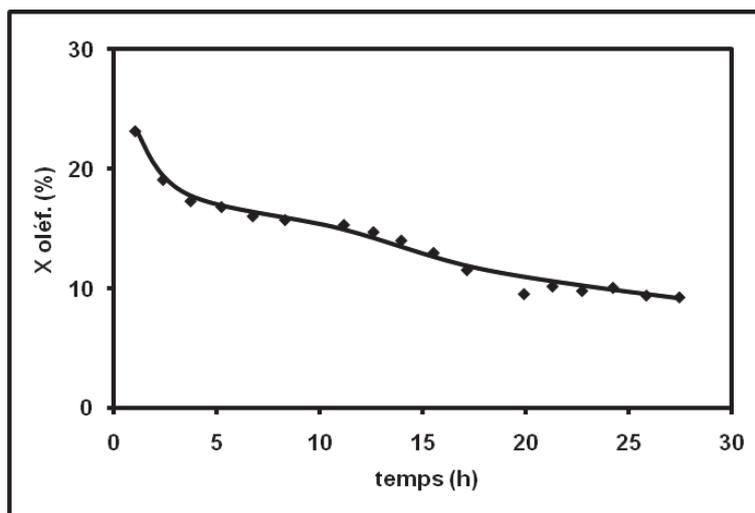
On note aussi un impact négatif du CO sur la conversion des oléfines, comme observé avec le 2MT seul, qui augmente lorsque la pression partielle en CO croît (Figure III-14). Cependant, cet effet négatif est ici inférieur. En effet, la conversion des oléfines décroît de 31 à 20 % de manière linéaire et continue jusqu'à une pression partielle de 2,39 kPa de monoxyde de carbone.



**Figure III-14 :** Transformation des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seules. Effet de la pression partielle en CO sur la conversion des oléfines (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

En fin d'expérience, la conversion des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) est identique à celle obtenue initialement. En effet, après 30 h d'expérience et après l'arrêt de l'injection du CO, la conversion des oléfines est toujours de 30 %. L'effet inhibiteur du CO est donc totalement réversible. Ceci diffère des résultats obtenus lors de la transformation des oléfines seules pour une durée équivalente (environ 30 h). En effet, une désactivation progressive du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été mise en évidence, ce qui correspond à une diminution de la conversion des oléfines de 16 à 10 %. Ceci représente une perte de 37 % de la conversion initiale (Figure III-15).

En revanche, ce phénomène n'est pas observé lors de l'introduction de différents teneurs en CO, puisque la conversion des oléfines mesurée après 30 h de réaction est égale à la conversion initiale (Figure III-13). Ceci correspond en particulier à une différence de teneur en carbone à la surface du catalyseur (Tableau III-3). En effet, celle-ci qui est de 2,7 %pds après 30 h de réaction pour la transformation des oléfines seules décroît à 0,9 %pds après des traitements successifs avec différents teneurs en CO. Ceci semble montrer que le CO, en étant le plus fortement adsorbé à la surface du catalyseur, ralentit la désactivation du catalyseur en limitant la formation d'un dépôt carboné. Par ailleurs, aucune désulfuration du catalyseur n'a été mise en évidence.



**Figure III-15** : Transformation des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seules. Désactivation progressive du catalyseur (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L, 1000 ppm S)

	sans CO	avec CO
Perte de conversion (%)	37	0
Carbone (% pds)	2,7	0,9
Soufre (% pds)	5,1	4,5

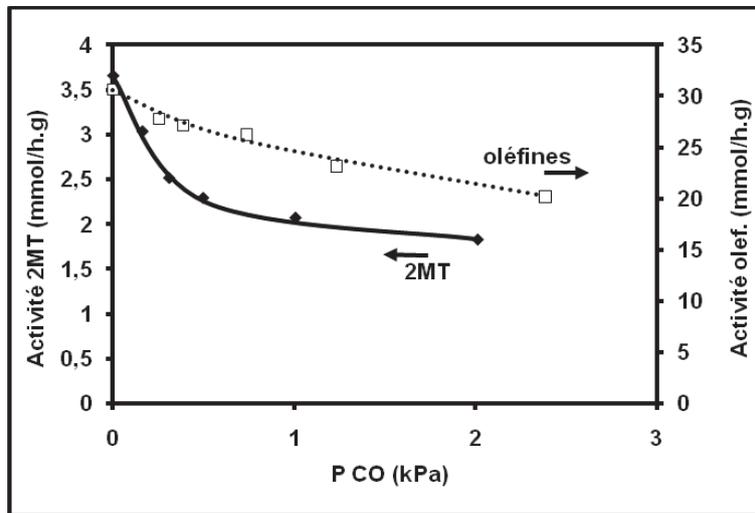
**Tableau III-3** : Transformation des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seules. Effet de la présence de CO sur la teneur en carbone et en soufre à la surface du catalyseur après 30h de réaction

*II. 1. 3 - Comparaison de l'effet du monoxyde de carbone sur la transformation du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène mesurée séparément*

L'impact du CO sur la transformation du 2MT et du 23DMB2N mesurée indépendamment a été comparé. Compte tenu des différences de réactivité et de teneur en substrat, la gamme de temps de contacts est différente pour obtenir des conversions de ces molécules d'environ 30 % correspondant à un régime différentiel. Par conséquent, la comparaison des molécules modèles a été réalisée en termes d'activité.

L'évolution de l'activité pour la transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seuls en fonction de la pression partielle en monoxyde de carbone est reportée Figure III-16. Tout d'abord, un impact négatif du CO sur la transformation des deux molécules modèles est constaté. Cependant, celui-ci est plus prononcé sur la transformation de la molécule soufrée. Initialement, une décroissance linéaire de l'activité pour la transformation du 2MT est observée jusqu'à une pression en CO de 0,4 kPa (35 ppm) correspondant à une activité de 2,3 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Pour des pressions partielles en CO supérieures, l'effet est beaucoup plus faible et tend vers un palier. En revanche, l'activité du catalyseur pour la transformation des oléfines décroît de manière moins importante mais

linéairement quand la pression partielle en CO croît. Ainsi, une diminution de l'activité du catalyseur pour la transformation des oléfines de 30,7 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> sans CO à 20,2 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> en présence d'une pression partielle de 2,4 kPa de CO est observée.



**Figure III-16** : Transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seuls. Effet de la pression partielle en CO sur l'activité du catalyseur (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

A partir de ces résultats, les ordres apparents par rapport au monoxyde de carbone ont été déterminés et démontrent très bien un effet inhibiteur plus important de la transformation de la molécule soufrée par rapport à celle des oléfines (Tableau III-4). Ces ordres apparents ont été calculés à partir des expressions des vitesses globales de réaction du type  $v = k_{\text{exp}}[\text{CO}]^{\alpha}[\text{2MT}]^{\beta}$  et  $v = k_{\text{exp}}[\text{CO}]^{\alpha}[\text{23DMB2N}]^{\beta}$ . Ainsi, un ordre apparent par rapport au monoxyde de carbone de -0,25 est calculé pour la transformation du 2MT. En revanche, cet ordre est beaucoup plus faible (-0,07) pour la transformation des oléfines.

	2MT	oléfines
$\alpha$ : ordre apparent CO	-0,25	-0,07

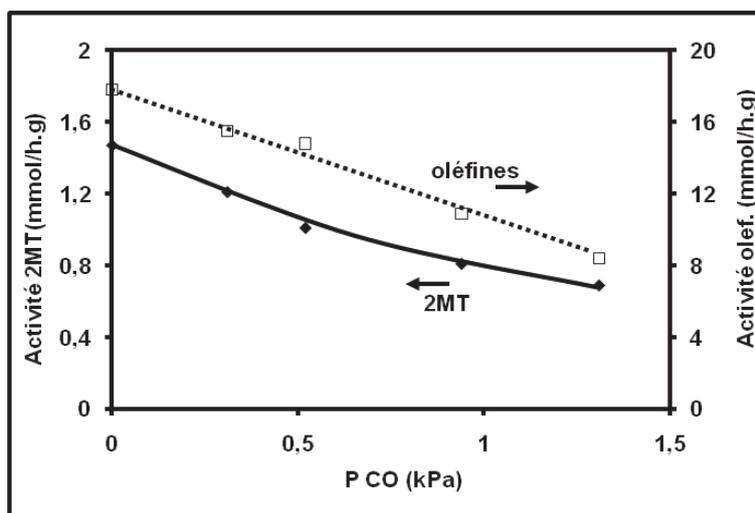
**Tableau III-4** : Ordres apparents par rapport à CO pour les réactions de transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) mesurées indépendamment

#### II. 1. 4 - Transformation de la charge modèle

L'impact de plusieurs pressions partielles de monoxyde de carbone, respectivement de 0,31 kPa, 0,52 kPa, 0,94 kPa et 1,31 kPa (correspondant à 23, 39, 70 et 98 ppm dans H<sub>2</sub>), sur la transformation de la charge modèle représentative d'une essence de FCC a été étudié, pour des conversions références de 40 % pour le 2MT et de 25 % pour les oléfines (23DMB2N+23DMB1N). Il n'est en effet pas possible de se trouver dans des domaines significatifs de conversions ou dans un domaine différentiel pour un même temps de contact

pour les deux substrats compte tenu de leur différence de réactivité et de concentration dans la charge (0,3 %pds 2MT et 20 %pds 23DMB2N). Toutes les autres conditions restent identiques, c'est-à-dire une température de 250°C sous 2 MPa avec un rapport H<sub>2</sub>/charge égal à 360 NL/L.

Tout d'abord, le CO présente toujours un impact négatif sur la transformation de ces deux molécules comme précédemment lorsqu'elles étaient étudiées indépendamment (Figure III-17). En revanche en mélange, l'effet du CO est similaire sur la transformation de ces deux molécules, contrairement aux molécules modèles étudiées séparément. En effet, une décroissance quasi linéaire et parallèle des activités est observée au fur et à mesure que la pression partielle en CO augmente. Ainsi, par injection de CO jusqu'à une pression partielle de 1,31 kPa, l'activité pour la transformation du 2MT diminue de 1,47 à 0,69 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Ceci représente une inhibition par le CO de 53 % de l'activité initiale. Le phénomène est identique vis-à-vis des oléfines. L'activité chute de 17,8 à 8,4 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> soit une inhibition de 47 % de l'activité initiale par la présence de 1,31 kPa de CO.



**Figure III-17** : Transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) en charge modèle. Effet de la pression partielle en CO (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Les ordres apparents déterminés par rapport au monoxyde de carbone d'environ -0,11 confirment très bien cet effet inhibiteur similaire sur la molécule soufrée et la molécule oléfinique lorsque celles-ci sont en mélange (Tableau III-5).

	2MT charge modèle	Oléfines charge modèle
$\alpha$ : ordre apparent CO	-0,12	-0,11

**Tableau III-5** : Ordres apparents par rapport à CO pour les réactions de transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) en charge modèle

Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle  
d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans tous les cas, l'effet inhibiteur du CO est totalement réversible. Ceci traduit bien que l'inhibition du CO est due à des phénomènes de compétitions à l'adsorption entre les molécules modèles et le CO à la surface du catalyseur.

Enfin, nous avons reporté dans le Tableau III-6 l'impact du CO sur la sélectivité HDS/HYD qui est le paramètre clef en HDS des essences. Cette sélectivité a été calculée à partir du rapport d'activités ( $A_{HDS}/A_{HYD}$ ) entre l'activité  $A_{HDS}$  en hydrodésulfuration du 2MT et l'activité  $A_{HYD}$  en hydrogénation des oléfines. On ne note aucune modification significative de cette sélectivité. En effet, dans le domaine de pressions partielles en CO considérées, le rapport  $A_{HDS}/A_{HYD}$  reste quasi constant et égal à environ 0,08 (Tableau III-6).

$P_{CO}$ (kPa)		0	0,31	0,52	0,94	1,31
Activité (mmol/h.g)	2MT charge modèle ( $\pm 2\%$ )	1,47	1,21	1,01	0,81	0,69
	Oléfines charge modèle ( $\pm 2\%$ )	17,8	15,5	14,8	10,9	8,4
Sélectivité $A_{HDS}/A_{HYD}$ ( $\pm 5\%$ )		0,08	0,08	0,07	0,07	0,08

**Tableau III-6** : Activités pour la transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) en mélange et sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle de CO

La perte d'activité, chiffrée par le rapport  $A_i/A_0$  entre l'activité en présence de CO ( $A_i$ ) et l'activité sans CO ( $A_0$ ) pour les molécules modèles seules ou en mélange, est reportée Tableau III-7. Des différences significatives de comportement des deux molécules soufrées et oléfiniques, selon si elles sont étudiées seules ou en charge modèle, sont mises en évidence suivant la pression partielle de CO.

$P_{CO}$ (kPa)		0,31	0,52	0,94	1,31
$A_i/A_0$	2MT seul	0,69	0,63	0,56	0,53
	2MT charge modèle	0,82	0,69	0,55	0,47
	Oléfines seules	0,92	0,85	0,79	0,75
	Oléfines charge modèle	0,87	0,83	0,61	0,47

**Tableau III-7** : Perte d'activité relative ( $A_i/A_0$ ) pour la transformation des molécules modèles (2MT et 23DMB2N+23DMB1N) seules ou en charge modèle pour différentes pressions partielles de CO introduites

### Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

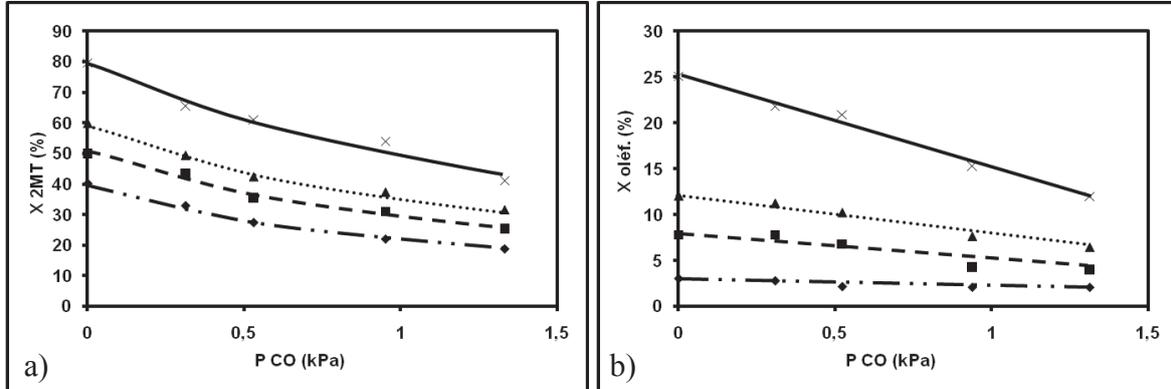
A faible teneur en CO, la perte d'activité pour la transformation du 2MT est très légèrement plus importante lorsqu'il est considéré seul plutôt qu'en charge modèle. En effet, des valeurs de perte d'activité  $A_{0,31}/A_0$  égales à 0,69 pour le 2MT seul et à 0,82 pour le 2MT en mélange sont calculées. Ceci est en accord avec les ordres apparents en CO qui étaient de -0,25 pour la transformation du 2MT seul et de -0,12 pour la transformation du 2MT en charge modèle. Cependant, cette tendance disparaît à forte teneur en CO, puisque la perte d'activité mesurée pour la transformation du 2MT devient identique que le composé soit considéré seul ou en mélange. En effet, des valeurs de perte d'activité  $A_{1,31}/A_0$  respectivement de 0,53 pour le 2MT seul et de 0,47 pour le 2MT en mélange sont calculées.

A l'inverse, la perte d'activité pour la transformation des oléfines est similaire à faible teneur en CO, que les oléfines soient considérées seules ou en mélange avec le 2MT. En effet, des valeurs de perte d'activité  $A_{0,31}/A_0$  égales à 0,92 pour les oléfines seules et à 0,87 pour les oléfines en mélange sont calculées. Ceci est aussi en accord avec les ordres apparents en CO proches qui étaient de -0,07 pour la transformation des oléfines seules et de -0,11 pour la transformation des oléfines en charge modèle. Cependant, cette tendance disparaît aussi à forte pression partielle en CO, puisque les oléfines sont plus impactées en charge modèle que lorsqu'elles sont considérées seules. En effet, des valeurs de perte d'activité  $A_{1,31}/A_0$  égales à 0,75 pour les oléfines seules et à 0,47 pour les oléfines en mélange sont calculées. Ceci est probablement dû à des phénomènes de compétitions multiples à l'adsorption entre le CO, le 2MT et les oléfines (23DMB2N+23DMB1N) à la surface du catalyseur.

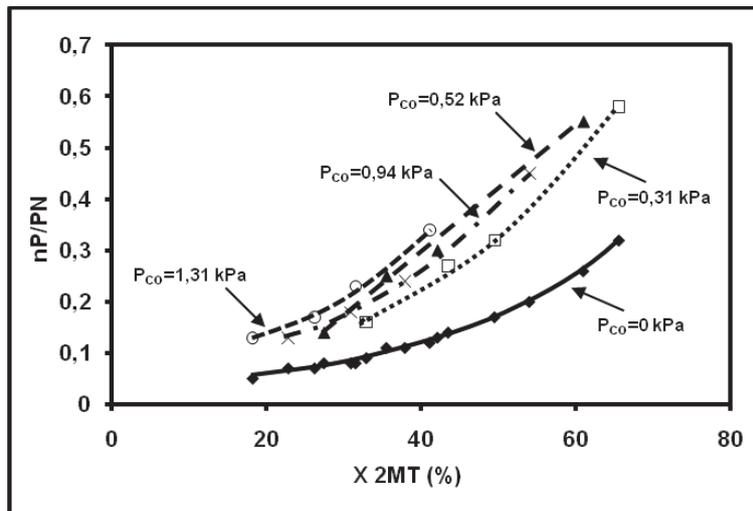
Par ailleurs, si l'on considère la pression partielle en CO la plus élevée (1,31 kPa) où l'effet inhibiteur est le plus important, nous remarquons que la perte d'activité induite est la même sur la transformation du 2MT et des oléfines lorsque ceux-ci sont en mélange. En effet, des valeurs de perte d'activité  $A_{1,31}/A_0$  égales à 0,47 sont calculées pour le 2MT et les oléfines en mélange.

Enfin, l'évolution de la transformation des deux molécules en charge modèle pour des conversions initiales comprises entre 40 % et 80 % pour le 2MT et 3 % et 25 % pour les oléfines est reportée respectivement Figure III-18a et Figure III-18b. Dans tous les cas, le CO présente un impact négatif sur la transformation des molécules modèles quelle que soit leur conversion initiale. En outre, la présence du monoxyde de carbone induit une modification de la sélectivité entre les produits de désulfuration totale du 2MT, représentée par le rapport nP/PN entre le *n*-pentane et les pentènes, quelle que soit la conversion du 2MT (Figure III-19). Cet effet est comparable à celui observé lors de l'HDS du 2MT seul en présence de monoxyde de carbone. A *iso*-conversion du 2MT, le rapport nP/PN est maximal pour la pression en monoxyde de carbone la plus élevée (c'est à dire 1,31 kPa), puis décroît jusqu'à sa valeur minimale obtenue en absence de CO. En effet, pour une conversion du 2MT par

exemple de 40 %, la sélectivité nP/PN entre le *n*-pentane et les pentènes est minimale et égale à 0,12 sans CO. En revanche, cette sélectivité nP/PN tend à augmenter avec la pression partielle en CO, puisque une valeur maximale de 0,35 est obtenue en présence d'une pression partielle de 1,31 kPa en CO (correspondant à la plus forte teneur introduite).



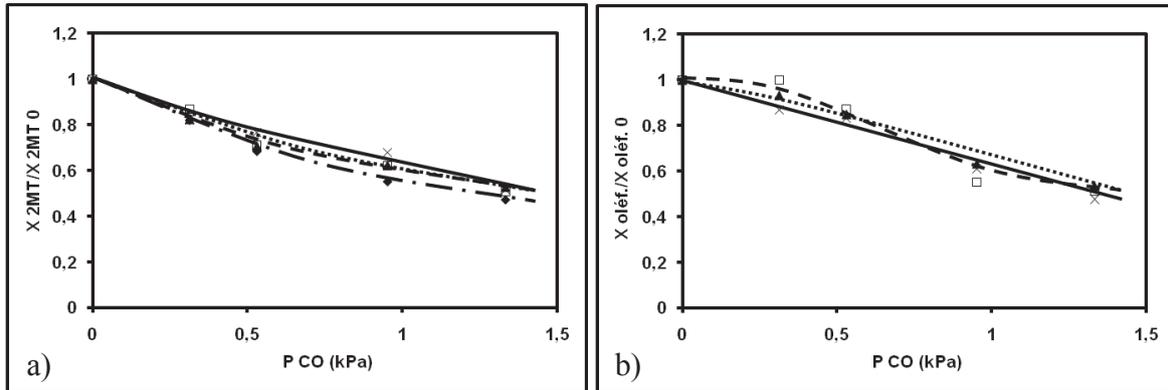
**Figure III-18** : Transformation de la charge modèle. Effet de la pression partielle en CO sur la transformation a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2$  MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L ; x :  $X_{2\text{MT},0} = 80\%$ ,  $\blacktriangle$  :  $X_{2\text{MT},0} = 60\%$ ,  $\square$  :  $X_{2\text{MT},0} = 50\%$ ,  $\blacklozenge$  :  $X_{2\text{MT},0} = 40\%$ )



**Figure III-19** : Impact de la pression partielle en CO sur le rapport nP/PN (nP : *n*-pentane, PN : pentènes) en fonction de la conversion du 2MT ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2$  MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

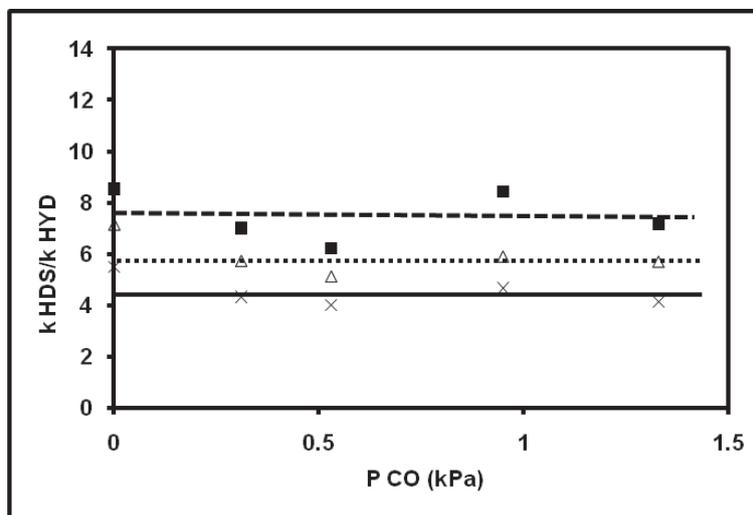
Par ailleurs, nous avons montré que l'impact du CO est le même quelle que soit la conversion initiale des molécules modèles. Les pertes de conversion du 2MT ( $X_{2\text{MT}}$ ) et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ( $X_{\text{oléfines}}$ ) dues à la présence de CO sont respectivement chiffrées par les rapports  $X_{2\text{MT}}/X_{2\text{MT},0}$  et  $X_{\text{oléfines}}/X_{\text{oléfines},0}$ .  $X_{2\text{MT}}$  et  $X_{\text{oléfines}}$  représentent les conversions en présence de CO et  $X_{2\text{MT},0}$  et  $X_{\text{oléfines},0}$  représentent les conversions références

initiales. Les résultats sont respectivement reportés Figure III-20a et Figure III-20b pour la transformation du 2MT et des oléfines.



**Figure III-20** : Transformation de la charge modèle. Effet de la pression partielle en CO sur la perte de conversion a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2$  MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L ; x :  $X_{2MT,0} = 80\%$ ,  $\blacktriangle$  :  $X_{2MT,0} = 60\%$ ,  $\square$  :  $X_{2MT,0} = 50\%$ ,  $\blacklozenge$  :  $X_{2MT,0} = 40\%$ )

Ainsi, la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$ , définie par le rapport des constantes de vitesse en hydrodésulfuration et en hydrogénation, est constante quelle que soit la pression partielle en CO appliquée (Figure III-21). Cependant, celle-ci décroît avec l'augmentation de la conversion du 2MT, comme observé en absence de monoxyde de carbone (Figure III-9).



**Figure III-21** : Transformation de la charge modèle. Effet de la pression partielle en CO sur la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$  ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2$  MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L ; x :  $X_{2MT,0} = 80\%$ ,  $\Delta$  :  $X_{2MT,0} = 60\%$ ,  $\blacksquare$  :  $X_{2MT,0} = 50\%$ )

*II. 1. 5 - Modélisation cinétique*

Les résultats expérimentaux ont bien démontré un impact négatif du CO sur la transformation de la molécule soufrée et oléfinique en mélange. En outre, ce phénomène est parfaitement réversible puisque après l'arrêt de l'injection du CO, l'activité du catalyseur pour la transformation des deux molécules modèles est totalement restaurée. Ceci peut être attribué à des compétitions à l'adsorption entre les différentes molécules à la surface du catalyseur. Par conséquent, nous avons modélisé ces phénomènes à partir du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

Différentes hypothèses ont été émises :

- 1/ vitesse de réaction d'HDS du 2MT du premier ordre par rapport au composé soufré et à l'hydrogène,
- 2/ vitesse de réaction d'hydrogénation du 23DMB2N du premier ordre par rapport au composé oléfinique et à l'hydrogène,
- 3/ composés en phase gaz à la température de réaction (250°C),
- 4/ équilibre thermodynamique entre le 23DMB2N et 23DMB1N. L'espèce réactive considérée ici en hydrogénation sera le 23DMB1N, car il a été montré que celui-ci est beaucoup plus réactif que le 23DMB2N [43].

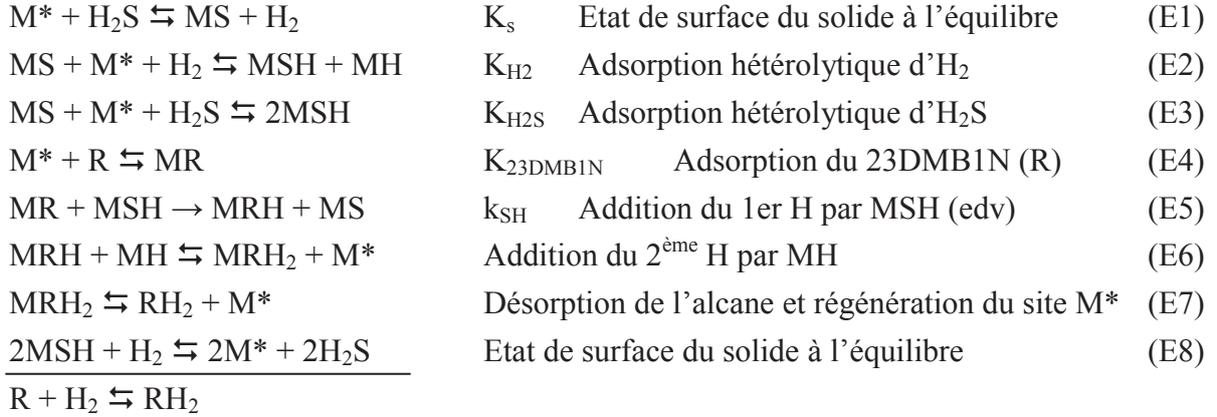
Par ailleurs, nous avons tenu compte des conditions opératoires particulières à savoir :

- 1/ expériences effectuées sous un grand excès d'hydrogène,
- 2/ pression partielle en 2MT (3 kPa) très inférieure à la pression partielle en oléfine (150 kPa),
- 3/ pression partielle en oléfine constante dans le domaine différentiel de transformation du 2MT.
- 4/ CO non transformé.

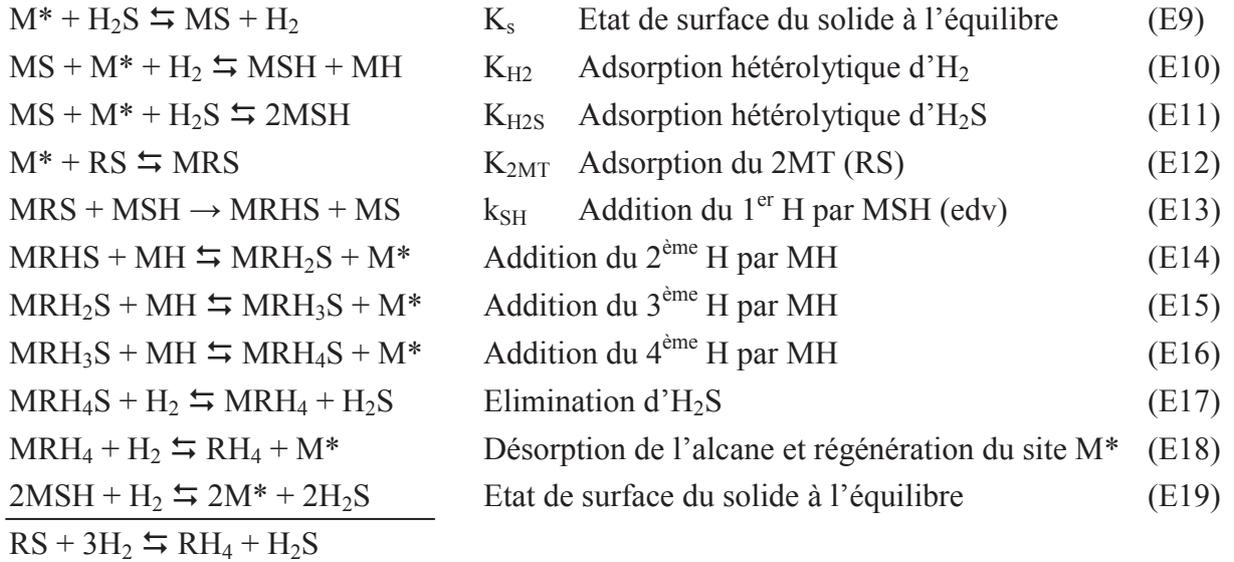
Ce modèle considère des réactions d'HDS du 2MT et d'hydrogénation du 23DMB1N simultanées. Ainsi les compétitions à l'adsorption entre ces composés sur les mêmes sites actifs et la loi de conservation des sites sont prises en compte. Par ailleurs, une adsorption dissociative hétérolytique d'H<sub>2</sub>S et d'H<sub>2</sub> à la surface du catalyseur est proposée, conformément à des résultats antérieurs obtenus au laboratoire dans les mêmes conditions [100,230,231]. Ainsi, le groupe sulfhydryle engendré par la dissociation d'H<sub>2</sub>S intervient dans les étapes élémentaires de la réaction. Tout d'abord, les équations (E1) à (E7) décrivent les étapes élémentaires du mécanisme impliqué pour le modèle micro-cinétique de l'hydrogénation du 23DMB1N (noté R) sur un site (M\*) (Schéma III-1). En accord avec les travaux précédemment effectués au laboratoire, nous avons considéré que l'étape déterminante est le transfert du premier hydrogène [100]. De la même manière, l'étape déterminante de l'hydrodésulfuration du 2MT (noté RS) est considéré comme étant l'addition du 1<sup>er</sup> hydrogène par MSH. Ainsi, l'étape d'hydrogénation du cycle thiophénique préalable à

Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle  
d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

la rupture de la liaison C-S détermine la vitesse globale de la réaction d'HDS. Les étapes (E9) à (E19) de ce mécanisme sont reportées Schéma III-2.



**Schéma III-1:** Etapes élémentaires du mécanisme réactionnel d'hydrogénation du 23DMB1N (R) selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec la dissociation hétérolytique d'H<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>S et avec pour étape déterminante l'addition du 1<sup>er</sup> H à partir de MSH [100]



**Schéma III-2 :** Etapes élémentaires du mécanisme réactionnel d'HDS du 2MT (RS) selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec la dissociation hétérolytique d'H<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>S et avec pour étape déterminante l'addition du 1<sup>er</sup> H à partir de MSH [100]

A partir des étapes élémentaires, les constantes d'équilibre (K) et les concentrations des différentes espèces adsorbées ( $\alpha$ ) sont exprimées selon les équations suivantes :

$$K_s = \frac{P_{H2S}}{P_{H2}} \times \frac{\theta^*}{\theta_s} ; K_{H2} = \frac{\theta_{SH}\theta_H}{P_{H2}\theta_s\theta^*} ; K_{H2S} = \frac{\theta_{SH}^2}{P_{H2S}\theta_s\theta^*} ;$$

$$K_{23DMB1N} = \frac{\theta_{23DMB1N}}{P_{23DMB1N}\theta^*} ; K_{2MT} = \frac{\theta_{2MT}}{P_{2MT}\theta^*}$$

Eq. 1

Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle  
d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Avec :  $P_{H_2S}$  : pression partielle en H<sub>2</sub>S                       $P_{H_2}$  : pression partielle en hydrogène  
 $P_{23DMB1N}$  : pression partielle en 23DMB1N                       $P_{2MT}$  : pression partielle en 2MT  
 $\theta^*$  : taux de recouvrement des sites libres  
 $\theta_S$  : taux de recouvrement des sites par H<sub>2</sub>S  
 $\theta_{SH}$  : taux de recouvrement des sites par les groupes sulfhydryles  
 $\theta_H$  : taux de recouvrement des sites par l'hydrogène  
 $\theta_{23DMB1N}$  : taux de recouvrement des sites par le 23DMB1N  
 $\theta_{2MT}$  : taux de recouvrement des sites par le 2MT

Considérant que les réactions sont compétitives sur les mêmes sites catalytiques, l'équation de conservation des sites peut ainsi s'écrire :

$$\theta^* + \theta_S + \theta_{SH} + \theta_H + \theta_{23DMB1N} + \theta_{2MT} = 1 \quad \text{Eq. 2}$$

Ainsi, les vitesses des réactions d'hydrogénation du 23DMB1N ( $r_{HYD}$ ) et d'HDS du 2MT ( $r_{HDS}$ ) peuvent s'écrire :

$$r_{HYD} = k_{SH(HYD)}\theta_{SH}\theta_{23DMB1N} \quad \text{Eq. 3}$$

$$r_{HYD} = k_{SH(HYD)} \frac{\alpha_{23DMB1N}\sqrt{\alpha_{H_2S}\alpha_S}}{\left(1 + \alpha_{23DMB1N} + \alpha_{2MT} + \alpha_{H_2}\sqrt{\frac{\alpha_S}{\alpha_{H_2S}}} + \sqrt{\alpha_{H_2S}\alpha_S}\right)^2} \quad \text{Eq. 4}$$

et

$$r_{HDS} = k_{SH(HDS)}\theta_{SH}\theta_{2MT} \quad \text{Eq. 5}$$

$$r_{HDS} = k_{SH(HDS)} \frac{\alpha_{2MT}\sqrt{\alpha_{H_2S}\alpha_S}}{\left(1 + \alpha_{23DMB1N} + \alpha_{2MT} + \alpha_{H_2}\sqrt{\frac{\alpha_S}{\alpha_{H_2S}}} + \sqrt{\alpha_{H_2S}\alpha_S}\right)^2} \quad \text{Eq. 6}$$

avec

$$\alpha_i = K_i P_i \quad \text{et} \quad \alpha_S = \frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \quad \text{Eq. 7}$$

$\alpha_i$  : concentration en espèce i adsorbée

$k$  : constante de vitesse

Il est donc possible de développer les équations 4 et 6 :

Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle  
d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$r_{HYD} = \frac{k_{SH(HYD)}K_{23DMB1N}P_{23DMB1N}\sqrt{K_{H2S}P_{H2S}\frac{P_{H2S}}{K_S P_{H2}}}}{\left(1 + K_{23DMB1N}P_{23DMB1N} + K_{2MT}P_{2MT} + K_{H2}P_{H2}\sqrt{\frac{1}{K_{H2S}K_S P_{H2}}} + \sqrt{\frac{K_{H2S}P_{H2S}^2}{K_S P_{H2}}}\right)^2} \quad \text{Eq. 8}$$

$$r_{HDS} = \frac{k_{SH(HDS)}K_{2MT}P_{2MT}\sqrt{K_{H2S}P_{H2S}\frac{P_{H2S}}{K_S P_{H2}}}}{\left(1 + K_{23DMB1N}P_{23DMB1N} + K_{2MT}P_{2MT} + K_{H2}P_{H2}\sqrt{\frac{1}{K_{H2S}K_S P_{H2}}} + \sqrt{\frac{K_{H2S}P_{H2S}^2}{K_S P_{H2}}}\right)^2} \quad \text{Eq. 9}$$

Afin de simplifier le modèle cinétique des réactions d'HDS et d'hydrogénation, des approximations sont réalisées.

Il est tout d'abord possible de considérer la pression partielle en H<sub>2</sub> comme très élevée et constante.

Ainsi les expressions :

$$\sqrt{K_{H2S}P_{H2S}\frac{P_{H2S}}{K_S P_{H2}}} \quad \text{et} \quad K_{H2}P_{H2}\sqrt{\frac{1}{K_{H2S}K_S P_{H2}}} \quad \text{sont assimilables à des constantes,}$$

et l'expression  $\sqrt{\frac{K_{H2S}P_{H2S}^2}{K_S P_{H2}}}$  devient négligeable devant 1.

Les équations 8 et 9 se simplifient donc de la manière suivante :

$$r_{HYD} = \frac{k'_{SH(HYD)}K_{23DMB1N}P_{23DMB1N}}{\left(1 + K_{23DMB1N}P_{23DMB1N} + K_{2MT}P_{2MT} + K_{H2}P_{H2}\sqrt{\frac{1}{K_{H2S}K_S P_{H2}}}\right)^2} \quad \text{Eq. 10}$$

$$r_{HDS} = \frac{k'_{SH(HDS)}K_{2MT}P_{2MT}}{\left(1 + K_{23DMB1N}P_{23DMB1N} + K_{2MT}P_{2MT} + K_{H2}P_{H2}\sqrt{\frac{1}{K_{H2S}K_S P_{H2}}}\right)^2} \quad \text{Eq. 11}$$

Par ailleurs  $P_{2MT} \ll P_{23DMB1N}$ , l'expression  $K_{2MT}P_{2MT}$  est donc négligeable devant  $K_{23DMB1N}P_{23DMB1N}$ . Les équations 10 et 11 deviennent :

$$r_{HYD} = \frac{k'_{SH(HYD)}K_{23DMB1N}P_{23DMB1N}}{\left(1 + K_{23DMB1N}P_{23DMB1N} + K_{H2}P_{H2}\sqrt{\frac{1}{K_{H2S}K_S P_{H2}}}\right)^2} \quad \text{Eq. 12}$$

Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle  
d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$r_{HDS} = \frac{k'_{SH(HDS)}K_{2MT}P_{2MT}}{\left(1 + K_{23DMB1N}P_{23DMB1N} + K_{H_2}P_{H_2}\sqrt{\frac{1}{K_{H_2S}K_S P_{H_2}}}\right)^2} \quad \text{Eq. 13}$$

En prenant la racine carrée des expressions, l'Eq. 12 et l'Eq. 13 deviennent :

$$\sqrt{r_{HYD}} = \frac{\sqrt{k'_{SH(HYD)}K_{23DMB1N}P_{23DMB1N}}}{1 + K_{23DMB1N}P_{23DMB1N} + K_{H_2}P_{H_2}\sqrt{\frac{1}{K_{H_2S}K_S P_{H_2}}}} \quad \text{Eq. 14}$$

$$\sqrt{r_{HDS}} = \frac{\sqrt{k'_{SH(HDS)}K_{2MT}P_{2MT}}}{1 + K_{23DMB1N}P_{23DMB1N} + K_{H_2}P_{H_2}\sqrt{\frac{1}{K_{H_2S}K_S P_{H_2}}}} \quad \text{Eq. 15}$$

Les réactions étant d'ordre 1 par rapport au 23DMB1N et au 2MT et l'oléfine se transformant peu dans le domaine différentiel de transformation du 2MT, les expressions suivantes sont assimilables à des constantes :

$$\frac{\sqrt{k'_{SH(HYD)}K_{23DMB1N}}}{1 + K_{23DMB1N}P_{23DMB1N} + K_{H_2}P_{H_2}\sqrt{\frac{1}{K_{H_2S}K_S P_{H_2}}}} = k''_{HYD} \quad \text{Eq. 16}$$

$$\frac{\sqrt{k'_{SH(HDS)}K_{2MT}}}{1 + K_{23DMB1N}P_{23DMB1N} + K_{H_2}P_{H_2}\sqrt{\frac{1}{K_{H_2S}K_S P_{H_2}}}} = k''_{HDS} \quad \text{Eq. 17}$$

Les équations 14 et 15 peuvent ainsi s'écrire :

$$\sqrt{r_{HYD}} = k''_{HYD}\sqrt{P_{23DMB1N}} \quad \text{Eq. 18}$$

$$\sqrt{r_{HDS}} = k''_{HDS}\sqrt{P_{2MT}} \quad \text{Eq. 19}$$

En prenant le carré des expressions, il est possible d'écrire :

$$r_{HYD} = k'''_{HYD}P_{23DMB1N} \quad \text{avec} \quad k'''_{HYD} = k''_{HYD}{}^2 \quad \text{Eq. 20}$$

$$r_{HDS} = k'''_{HDS}P_{2MT} \quad k'''_{HDS} = k''_{HDS}{}^2 \quad \text{Eq. 21}$$

L'effet inhibiteur du CO sur les réactions d'HDS et d'hydrogénation, par compétition à l'adsorption sans transformation, peut ainsi être introduit sous la forme [197,202]:

$$r_{HYD}^{CO} = \frac{k'''_{HYD}P_{23DMB1N}}{1 + K_{CO}^{HYD}P_{CO}} \quad \text{Eq. 22}$$

$$r_{HDS}^{CO} = \frac{k_{HDS}''' P_{2MT}}{1 + K_{CO}^{HDS} P_{CO}} \quad \text{Eq. 23}$$

Soit :

$$r_{HYD}^{CO} = k_{HYD}^{CO} P_{23DMB1N} \quad \text{avec} \quad k_{HYD}^{CO} = \frac{k_{HYD}'''}{1 + K_{CO}^{HYD} P_{CO}} \quad \text{Eq. 24}$$

$$r_{HDS}^{CO} = k_{HDS}^{CO} P_{2MT} \quad k_{HDS}^{CO} = \frac{k_{HDS}'''}{1 + K_{CO}^{HDS} P_{CO}} \quad \text{Eq. 25}$$

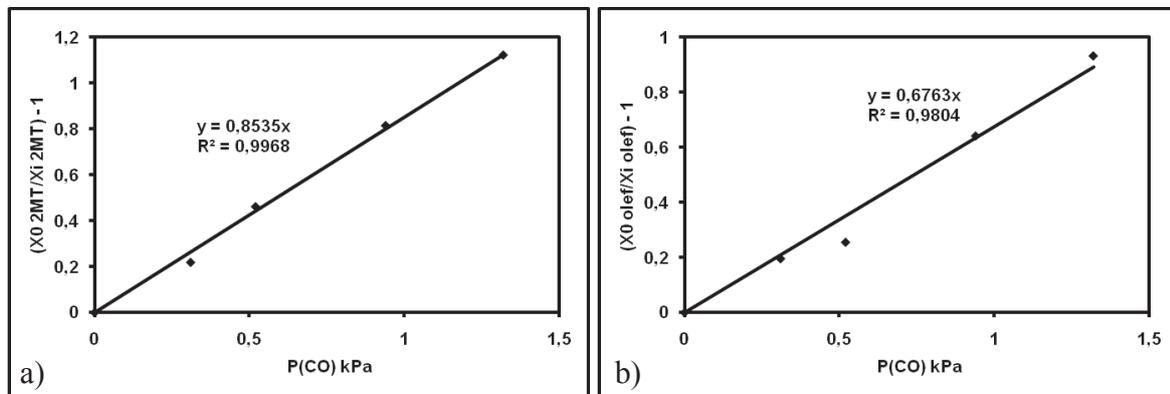
Ainsi, les égalités suivantes peuvent être écrites :

$$\frac{r_{HYD}}{r_{HYD}^{CO}} = 1 + K_{CO} P_{CO} = \frac{k_{HYD}'''}{k_{HYD}^{CO}} \quad \text{Eq. 26}$$

$$\frac{r_{HDS}}{r_{HDS}^{CO}} = 1 + K_{CO} P_{CO} = \frac{k_{HDS}'''}{k_{HDS}^{CO}} \quad \text{Eq. 27}$$

La valeur de la constante d'adsorption du CO sur les sites responsables de l'hydrogénation et sur les sites responsables de l'HDS peut alors être obtenue en traçant  $\frac{k_{HYD}'''}{k_{HYD}^{CO}} - 1$  en fonction de la pression partielle en CO.

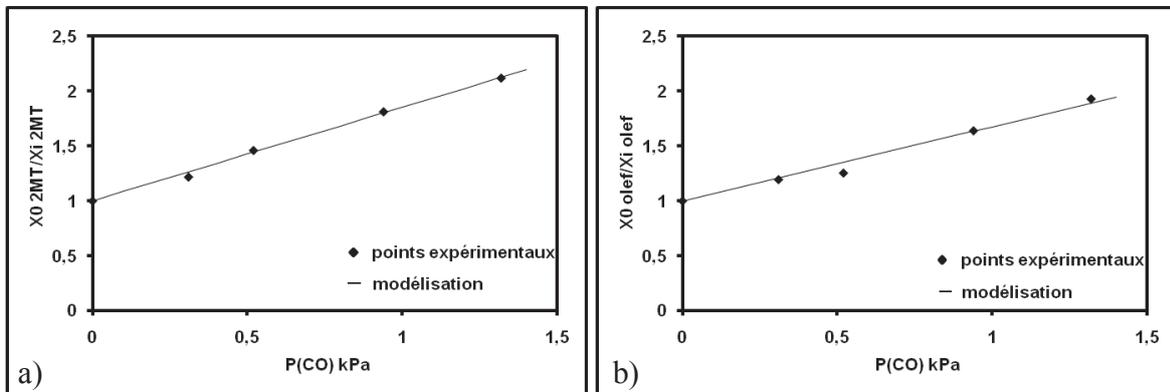
Les rapports des constantes de vitesse peuvent être assimilés aux rapports des conversions des molécules en présence (notées X<sub>i</sub>) et en absence de CO (notées X<sub>0</sub>). A partir des pentes des droites (équation 26 et 27), on peut alors accéder aux valeurs des constantes d'adsorption du CO pour les réactions de transformation du 2MT (Figure III-22a) et des oléfines (Figure III-22b). Des valeurs de constantes d'adsorption respectivement de 0,85 kPa<sup>-1</sup> et de 0,68 kPa<sup>-1</sup> ont été calculées. Ces valeurs qui sont relativement proches reflètent les résultats expérimentaux, c'est-à-dire un effet similaire du CO sur la transformation du 2MT et des oléfines en charge modèle.



**Figure III-22** : Détermination de la valeur des constantes d'adsorption du CO a) HDS du 2MT et b) hydrogénation des oléfines

### Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Par ailleurs, nous constatons, Figure III-23a et Figure III-23b, une bonne corrélation entre le modèle et l'expérimentation, confirmant une inhibition réversible par le CO des transformations du 2MT et des oléfines selon un formalisme de Langmuir-Hinshelwood.



**Figure III-23** : Effet du monoxyde de carbone sur la transformation d'une charge modèle d'essence de FCC. Comparaison entre résultats expérimentaux et modélisation selon un formalisme de Langmuir-Hinshelwood pour a) le 2MT et b) les oléfines

#### II. 2 - Impact de l'eau seule

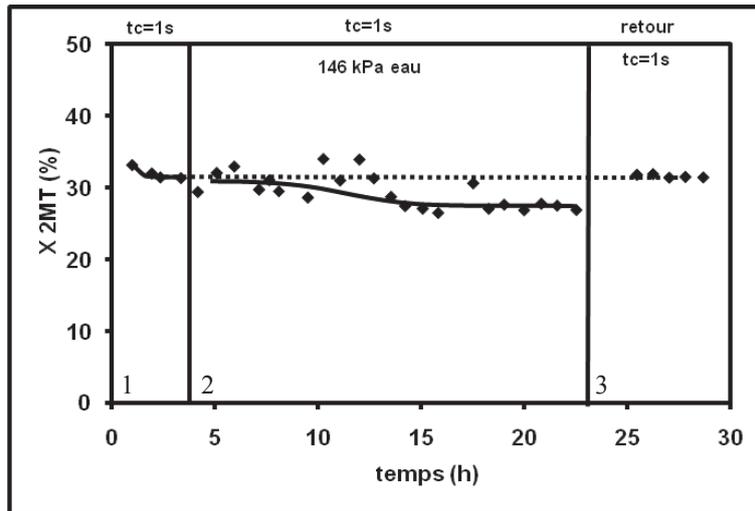
Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions que l'impact du CO, c'est à dire à 250°C sous une pression totale de 2,0 MPa (avec un rapport H<sub>2</sub>/charge maintenu constant et égal à 360 NL/L) en présence du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

##### II. 2. 1 - Transformation du 2-méthylthiophène seul

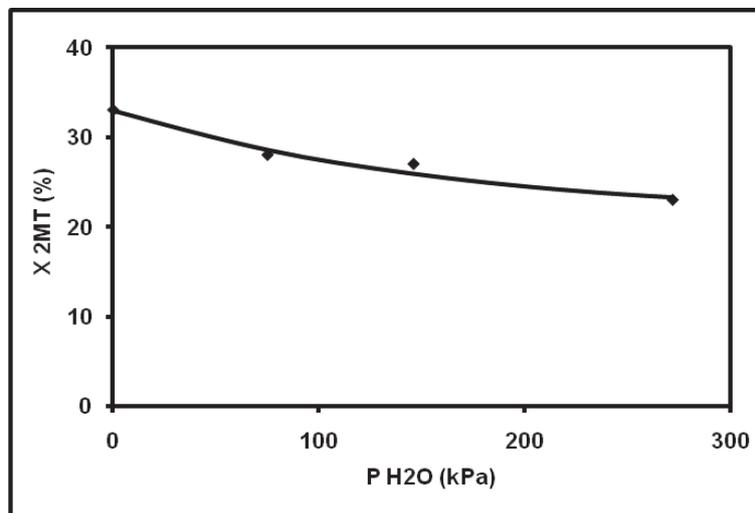
L'effet de l'eau sur la transformation du 2MT seul pour des pressions partielles en eau de 75, 146 et 272 kPa (correspondant à des teneurs de 6560 à 23800 ppm dans H<sub>2</sub>) a fait l'objet d'expériences indépendantes.

A titre d'exemple, nous avons reporté Figure III-24 le profil d'expérience lors de la transformation du 2MT seul. Lors du premier créneau référence, la conversion du 2MT est de 32 %. En présence d'une pression partielle de 146 kPa d'eau (créneau 2), cette conversion décroît à 28 %. Le retour aux conditions initiales (créneau 3) montre que l'effet d'H<sub>2</sub>O est réversible car la conversion du 2MT est identique au créneau référence (32 %).

L'eau présente donc un impact négatif sur la transformation du 2MT qui croît avec l'augmentation de la pression partielle en eau appliquée (Figure III-25) En effet, une diminution de la conversion du 2MT de 33 à 23 % pour une pression partielle d'eau de 272 kPa est mise en évidence.



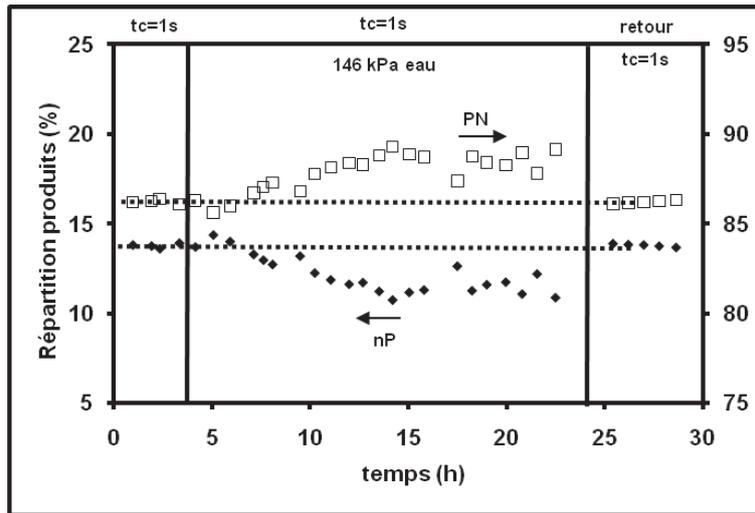
**Figure III-24** : Transformation du 2MT seul. Impact de l'eau (146 kPa) (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)



**Figure III-25** : Transformation du 2MT seul. Effet de l'eau sur la conversion du 2MT (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Par ailleurs une faible variation des rendements en *n*-pentane et pentènes, produits de désulfuration totale du 2MT est observée en présence d'eau (Figure III-26). Le rendement en *n*-pentane diminue ainsi de 14 à 11 %. Ceci correspond aussi à une augmentation de 86 à 89 % du rendement en pentènes. Ce phénomène est totalement réversible puisque les rendements initiaux sont restaurés en fin d'expérience après arrêt de l'injection d'eau.

Cette modification de sélectivité nP/PN (mesurée par le rapport entre le *n*-pentane et les pentènes) en présence d'eau peut s'expliquer par la diminution de la conversion du 2MT. En effet, des valeurs similaires sont retrouvées si l'on compare la sélectivité nP/PN à *iso*-conversion (d'environ 30 %) du 2MT en présence et sans eau (Tableau III-8). Il faut rappeler que la formation du *n*-pentane est consécutive à la formation des pentènes.



**Figure III-26** : Transformation du 2MT seul. Effet de l'eau sur la répartition des produits (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L, nP : *n*-pentane, PN : pentènes)

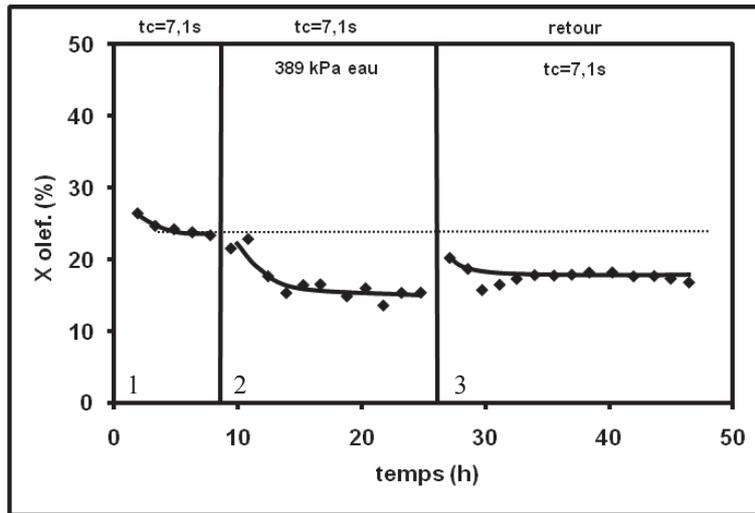
X 2MT (%)	P <sub>H2O</sub> (kPa)	nP/PN
28	0	0,14
	75	0,18
28	0	0,13
	146	0,14
24	0	0,12
	272	0,16

**Tableau III-8** : Impact de la présence d'eau sur la sélectivité nP/PN à *iso*-conversion du 2MT seul (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

### II. 2. 2 - Transformation du 2,3-diméthylbut-2-ène seul

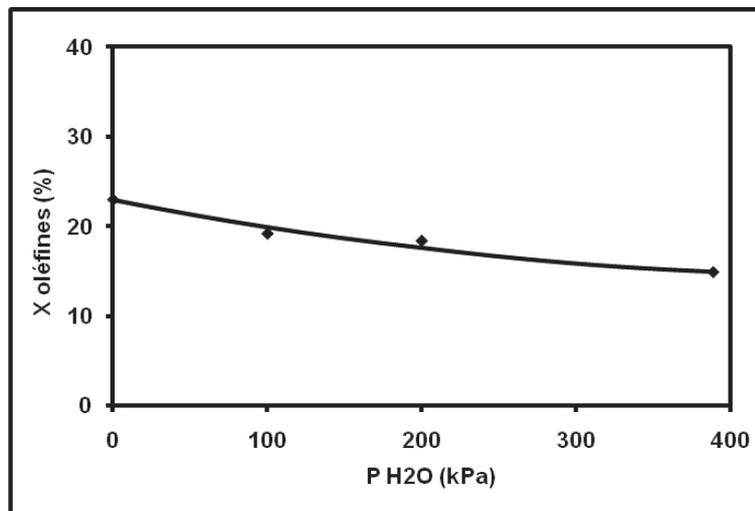
L'impact de l'eau sur la transformation du 23DMB2N seul (20 %pds dans le *n*-heptane, 1000 ppm S) a aussi été chiffré pour des pressions partielles de 100, 200 et 389 kPa (de 8745 à 34025 ppm dans H<sub>2</sub>). Chaque teneur en eau a aussi fait l'objet d'une expérience indépendante. Toutes les autres conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées lors de l'étude de l'impact du CO.

Un exemple d'expérience en présence d'une pression partielle de 389 kPa d'eau sur la transformation des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seules est reporté Figure III-27. Lors du premier créneau référence, la conversion des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) est de 24 %. Celle-ci décroît à 15 % en présence d'une pression partielle de 389 kPa d'eau (créneau 2). Le retour aux conditions initiales après l'arrêt de l'introduction d'eau (créneau 3) confirme que l'effet d'H<sub>2</sub>O est en partie irréversible. En effet, la conversion des oléfines est de 18 % au lieu de 24 % initialement (créneau référence).



**Figure III-27 :** Transformation des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seules. Impact de l'eau (389 kPa) (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L, 1000 ppm S)

L'eau présente globalement un impact négatif sur la transformation des oléfines (Figure III-28). De plus, cet effet croît avec l'augmentation de la pression partielle en eau appliquée. En effet, la conversion des oléfines décroît de 23 à 15 % en présence d'une pression partielle en eau de 389 kPa..



**Figure III-28 :** Transformation des oléfines seules. Effet de l'eau sur la conversion des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Par ailleurs, il semble que la présence d'eau, pour une pression partielle supérieure à 100 kPa, ralentirait en partie la désactivation du catalyseur, comme cela avait déjà été observé en présence de CO. Ce phénomène est mis en évidence en fin d'expérience, après l'arrêt de l'injection d'eau. Toutefois, il faut comparer ces résultats à des temps de travail identiques (Tableau III-9).

Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle  
d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (kPa)	0	100	200	389
Conversion initiale (%)	16	22	22	23
Conversion après 30 h et arrêt d'injection d'eau (%)	10	13	18	18
Perte de conversion (%)	37	40	18	22
Carbone (%pds)	2,7	1,6	1,2	1,2
Soufre (%pds)*	5,1	5,0	4,0	3,5

**Tableau III-9** : Transformation des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seules. Perte de conversion après 30 h, teneur en carbone et en soufre en fonction de la pression partielle en H<sub>2</sub>O (\* : calculée uniquement par rapport au catalyseur).

Il faut rappeler tout d'abord qu'une forte désactivation du catalyseur était observée après 30 h de réaction pour la transformation des oléfines seules, en absence de composés oxygénés. En effet, la conversion des oléfines diminuait de 16 à 10 %. Ceci correspond à une perte de 37 % de la conversion initiale.

Même s'il est relativement difficile de décrire une tendance reliant la pression partielle en eau et la perte de conversion mesurée au cours de l'expérience, il est clair que la présence d'eau en teneur importante a permis de prévenir en partie la désactivation progressive du catalyseur. En effet, après 30 h de réaction, la conversion des oléfines diminue d'environ 22 % à environ 18 % pour des pressions partielles en eau supérieures ou égales à 200 kPa. Ceci correspond à une perte d'environ 20 % de la conversion initiale. En revanche, pour des pressions partielles en eau plus faibles pour une même durée d'expérience, une perte d'environ 40 % de la conversion initiale est mesurée.

Cela peut être expliqué par une diminution de la teneur en carbone à la surface du catalyseur lorsque la pression partielle en eau augmente. En effet, le taux de carbone mesuré après 30 h sans eau est de 2,7 %pds. Cette valeur décroît jusqu'à 1,2 %pds pour les plus fortes pressions partielles en eau.

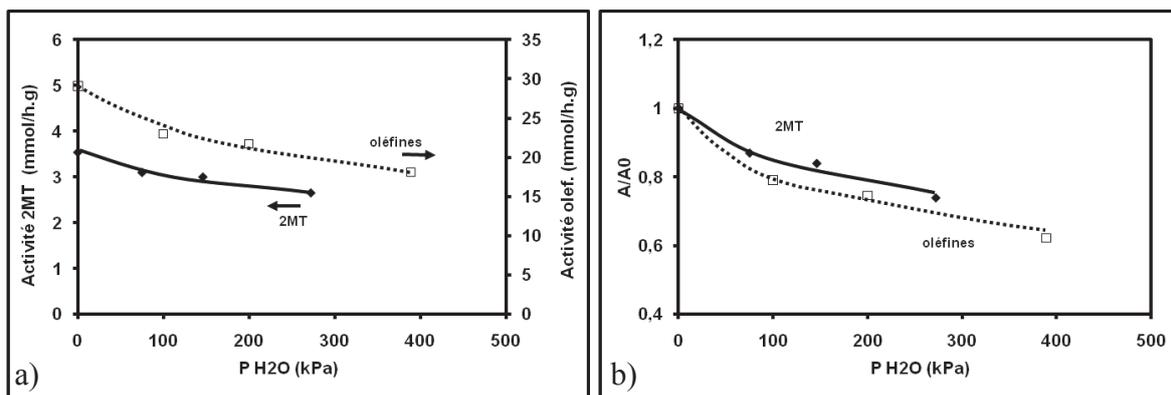
Cet effet est similaire à celui observé en présence de CO (Tableau III-3). Cependant, la présence de l'eau a un effet moindre sur la diminution du taux de carbone à la surface du catalyseur et sur la limitation de la désactivation du catalyseur. Ceci semble indiquer une capacité d'adsorption de l'eau à la surface du catalyseur plus faible que celle du CO.

Enfin, une légère désulfuration du catalyseur semble être observée. En effet, le taux de soufre diminue de 5,1 %pds en absence d'eau à 3,5 %pds pour les plus fortes teneurs en eau. Ce phénomène pourrait aussi intervenir dans l'effet en partie irréversible de l'eau sur le catalyseur pour la transformation des oléfines seules.

II. 2. 3 - Comparaison de l'effet de l'eau sur la transformation du 2-méthylthiophène  
et du 2,3-diméthylbut-2-ène étudiés séparément

L'impact de l'eau a été comparé pour la transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seuls en termes d'activité globale (Figure III-29a) et de perte d'activité A/A<sub>0</sub> où A représente l'activité en présence d'eau et A<sub>0</sub> l'activité initiale (Figure III-29b).

On note clairement un impact négatif et similaire de l'eau sur la transformation des deux molécules modèles. En effet, l'activité pour la transformation du 2MT décroît de 3,5 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> en absence d'eau à 2,65 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> en présence d'une pression en eau de 272 kPa. De même, l'activité pour la transformation des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) diminue de manière continue lorsque la pression partielle en eau augmente. Par conséquent, les pertes d'activité mesurées par le rapport A/A<sub>0</sub> sont similaires pour les deux molécules dans le domaine de teneurs en eau étudiées (Figure III-29b).



**Figure III-29** : Transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seuls. Effet de la pression partielle en eau. a) Activités globales et b) Perte d'activité A/A<sub>0</sub> (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Ceci est également confirmé par le calcul des ordres apparents par rapport à l'eau pour la transformation des molécules modèles seules qui sont faibles et identiques (Tableau III-10).

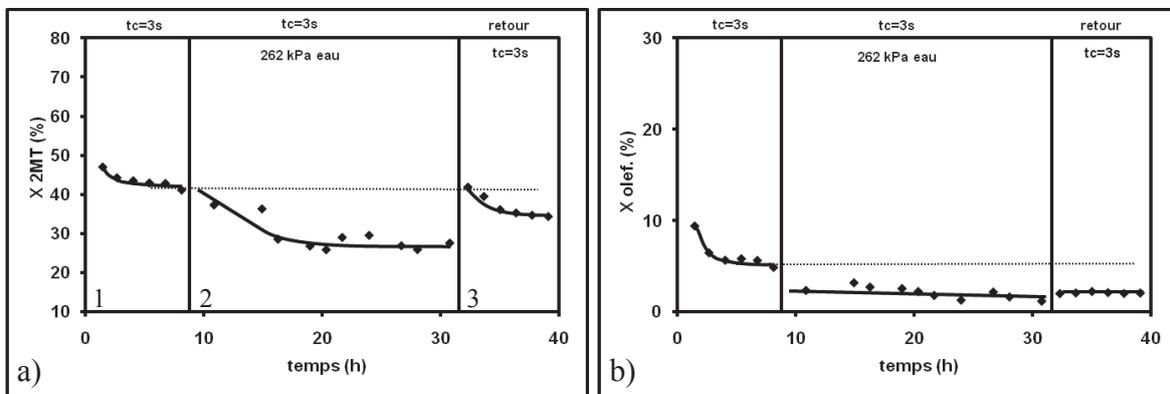
	2MT seul	Oléfines seules
$\alpha$ : ordre apparent H <sub>2</sub> O	-0,09	-0,10

**Tableau III-10** : Ordres apparents par rapport à l'eau pour les réactions de transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seuls

II. 2. 4 - Transformation de la charge modèle

L'impact de l'eau sur la transformation de la charge modèle a également été chiffré dans les mêmes conditions que définies précédemment. Les pressions partielles en eau sont comprises entre 139 et 462 kPa (12155 à 40410 ppm dans H<sub>2</sub>). Des conversions initiales d'environ 40 % pour le 2MT et 25 % pour les oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ont été considérées. Un exemple d'expérience en présence d'une pression partielle en eau de 262 kPa pour la transformation du 2MT (Figure III-30a) et des oléfines (Figure III-30b) en mélange est reporté.

Comme observé précédemment pour la transformation des molécules modèles étudiées séparément, l'eau présente un effet négatif sur la transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) (créneau 2, Figure III-30). En effet, pour une pression partielle en eau de 262 kPa, la conversion du 2MT décroît de 41 à 27 % (Figure III-30a). De même, la conversion des oléfines décroît de 4,5 à 1,5 % (Figure III-30b). Par ailleurs, l'effet de l'eau s'est avéré être en partie irréversible. Les conversions mesurées en fin d'expérience après l'arrêt de l'introduction d'eau (créneaux retours) sont inférieures aux conversions mesurées en début d'expérience (créneau 1, Figure III-30a et b). Ainsi, des conversions de 34 % pour le 2MT et de 2,1 % pour les oléfines sont calculées après l'arrêt de l'injection d'une pression partielle en eau de 262 kPa (créneau 3) au lieu de 41 et 4,5 % initialement.



**Figure III-30** : Transformation de la charge modèle. Effet de l'eau sur la transformation a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Enfin, l'impact de l'eau est partiellement irréversible lors de la transformation de la charge modèle, comme déjà observé avec l'oléfine seule. La réversibilité de l'impact de l'eau sur la transformation du 2MT et des oléfines en mélange est chiffrée par le rapport  $X_{\text{retour}}/X_0$  entre la conversion  $X_{\text{retour}}$  mesurée en fin d'expérience après l'arrêt de l'introduction d'eau et la conversion référence  $X_0$  mesurée initialement. Cette réversibilité a été étudiée en faisant varier d'une part, la pression partielle en eau entre 139 et 462 kPa et d'autre part, les

Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle  
d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

conversions initiales des molécules modèles entre 40 et 80 % pour le 2MT, et entre 4,5 et 28 % pour les oléfines (Tableau III-11).

P <sub>eau</sub> (kPa)	139	261	462
X <sub>0</sub> 2MT (%)	X <sub>retour</sub> /X <sub>0</sub>	X <sub>retour</sub> /X <sub>0</sub>	X <sub>retour</sub> /X <sub>0</sub>
40	0,79	0,89	0,81
50	0,80	0,81	0,75
60	1,00	0,94	0,92
80	0,89	1,04	1,02
X <sub>0</sub> oléfines (%)	X <sub>retour</sub> /X <sub>0</sub>	X <sub>retour</sub> /X <sub>0</sub>	X <sub>retour</sub> /X <sub>0</sub>
4,5	0,46	0,54	0,57
7	0,36	0,49	0,46
14	0,79	0,64	0,60
28	0,71	0,98	0,91

**Tableau III-11** : Réversibilité X<sub>retour</sub>/X<sub>0</sub> (X<sub>retour</sub> : conversion mesurée au point retour, X<sub>0</sub> : conversion référence) de l'impact de l'eau sur la transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

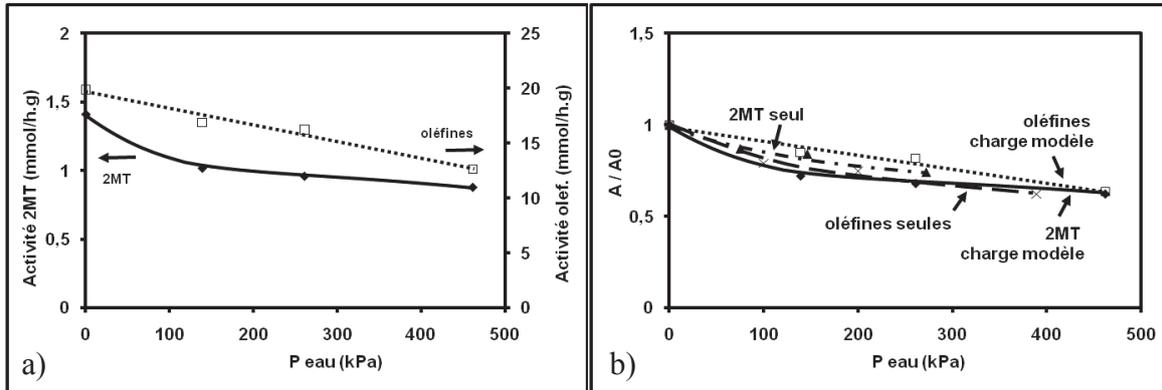
L'inhibition engendrée par la présence d'eau apparaît comme étant plus réversible sur la conversion du 2MT que sur celle des oléfines, et ce quelle que soit la pression d'eau appliquée et quelle que soit la conversion initiale des molécules modèles.

Pour illustrer ceci, nous avons considéré par exemple l'expérience correspondant à des conversions du 2MT et des oléfines respectivement de 60 et 14 %. Le rapport X<sub>retour</sub>/X<sub>0</sub> est plus élevé, quelle que soit la pression partielle en eau, pour le 2MT que pour les oléfines. En effet, en présence d'une pression partielle en eau de 139 kPa, le rapport X<sub>retour</sub>/X<sub>0</sub> est égal à 1 pour le 2MT. Ceci montre bien qu'il n'y a pas de désactivation alors que le rapport X<sub>retour</sub>/X<sub>0</sub> de 0,79 pour les oléfines indique bien une perte de conversion de 21 %. Cette tendance est valable dans tout le domaine de conversions considérées.

Enfin, de la même manière que lorsque ces molécules étaient étudiées seules, nous montrons bien aussi un impact négatif de la présence d'eau sur la transformation du 2MT et des oléfines (Figure III-31a). En présence d'une pression partielle en eau de 462 kPa, l'activité pour la transformation du 2MT décroît de 1,42 à 0,88 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. De même, l'activité pour la transformation des oléfines décroît de 20 à 12,6 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.

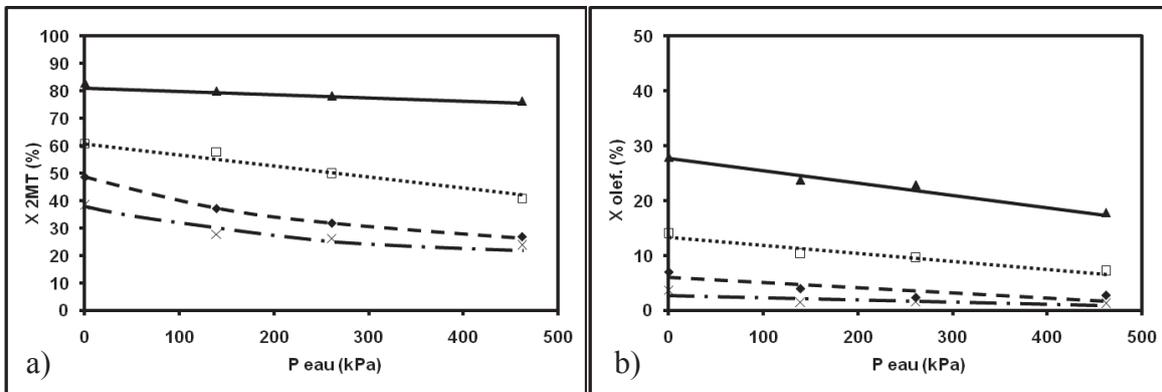
La différence de l'impact de l'eau sur la transformation du 2MT et des oléfines seules ou en mélange est chiffrée par la perte d'activité A/A<sub>0</sub> avec A l'activité calculée en présence d'eau et A<sub>0</sub> l'activité initiale. L'évolution des différentes pertes d'activité a ainsi été reportée Figure III-31b en fonction des différentes pressions partielles en eau. Ces pertes d'activité

dues à la présence d'eau sont similaires que les molécules soient considérées seules ou en charge modèle.



**Figure III-31 :** Transformation du 2MT et des oléfines en charge modèle. Effet de la pression partielle en eau. a) Activités globales et b) Pertes d'activités A/A<sub>0</sub> comparées pour les composés seuls et en charge modèle (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

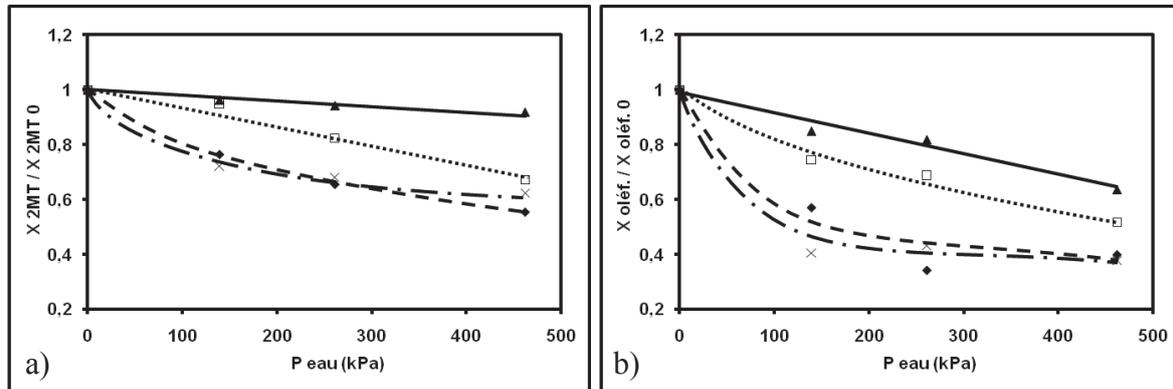
Cependant, cet effet est plus ou moins conséquent selon la conversion initiale du 2MT et des oléfines (Figure III-32a et b). En effet, l'impact négatif de l'eau sur la transformation du 2MT décroît avec l'augmentation de la conversion du 2MT (Figure III-33a).



**Figure III-32 :** Transformation de la charge modèle. Effet de la pression partielle en eau sur la transformation a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L ; ▲ : X<sub>2MT,0</sub> = 80 %, □ : X<sub>2MT,0</sub> = 60 %, ◆ : X<sub>2MT,0</sub> = 50 %, x : X<sub>2MT,0</sub> = 40 %)

Ainsi, à titre d'exemple, la présence d'une pression partielle en eau de 462 kPa a un effet quasi nul pour une conversion initiale de 80 % du 2MT. En revanche, on observe une diminution de la conversion du 2MT de 50 à 30 % pour une même pression partielle en eau (Figure III-32a). Ceci correspond à une perte de 40 % de la conversion initiale, chiffrée par un rapport X<sub>2MT</sub>/X<sub>2MT,0</sub> égal à 0,6 (Figure III-33a). La tendance est similaire vis-à-vis de la

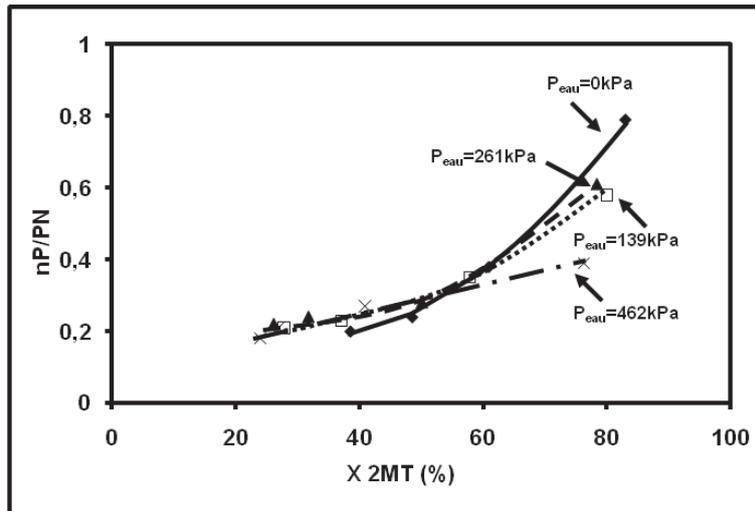
transformation des oléfines (Figure III-33b). En effet, à titre d'exemple, la conversion des oléfines décroît de 28 % à 20 % en présence d'une pression partielle en eau de 462 kPa (Figure III-32b). Ceci représente une perte de 37 % de la conversion initiale, correspondant à un rapport  $X_{olef}/X_{olef,0}$  égal à 0,63 (Figure III-33b). Cependant, lorsque la conversion initiale des oléfines est de 14 %, la diminution de celle-ci est plus importante. Ceci correspond à un rapport de 0,53 et par conséquent à une perte de conversion de 47 % (Figure III-33b).



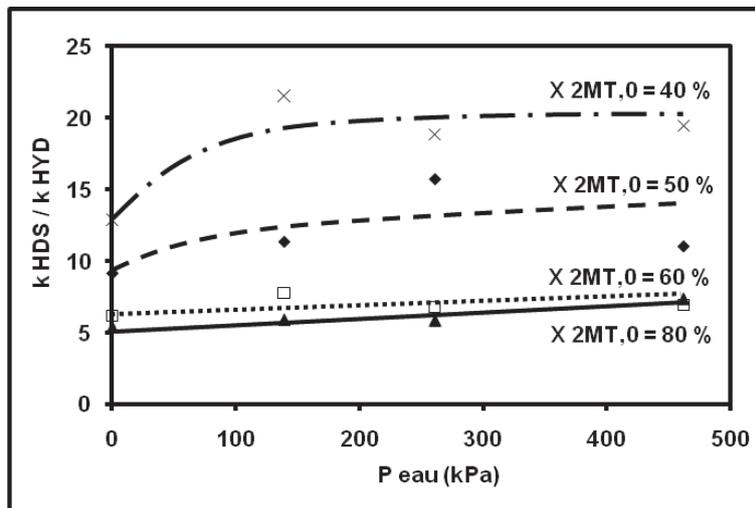
**Figure III-33** : Transformation de la charge modèle. Effet de la pression partielle en eau sur la perte de conversion a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ , CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L ; ▲ :  $X_{2MT,0} = 80 \%$ , □ :  $X_{2MT,0} = 60 \%$ , ◆ :  $X_{2MT,0} = 50 \%$ , x :  $X_{2MT,0} = 40 \%$ )

En revanche, aucune modification de la sélectivité des produits d'HDS du 2MT n'est notée. En effet le rapport nP/PN entre le *n*-pentane et les pentènes est constant (Figure III-34). Ceci est valable dans un large domaine de conversions du 2MT. Les courbes représentant le rapport nP/PN en fonction de la conversion du 2MT pour les différentes pressions partielles en eau sont toutes superposées. Une légère différence est toutefois à noter pour une conversion du 2MT de 80 %. Dans ce cas, on observe une diminution du rapport nP/PN de 0,79 en absence d'eau à 0,39 en présence d'une pression partielle en eau de 462 kPa.

Enfin, la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$  (définie par le rapport des constantes de vitesse en hydrodésulfuration et en hydrogénation) n'est pas modifiée par la présence d'eau (Figure III-35). Par ailleurs, il est nécessaire de nuancer l'effet positif observé pour des conversions initiales du 2MT de 40 et 50 %. En effet, dans ces conditions, les conversions des oléfines de 4,5 et 7 % sont très faibles et induisent une grande incertitude sur le calcul de la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$ . Enfin, peu d'effets de l'eau sur la sélectivité sont observés à plus forte conversion. En effet, quelle que soit la pression partielle en eau appliquée, le rapport  $k_{HDS}/k_{HYD}$  reste quasi constant et égal à 7.



**Figure III-34** : Impact de la pression partielle en eau sur le rapport nP/PN (nP : *n*-pentane, PN : pentènes) en fonction de la conversion du 2MT (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)



**Figure III-35** : Transformation de la charge modèle. Effet de la pression partielle en eau sur la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$  (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

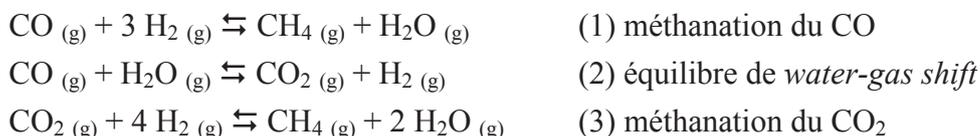
### II. 3 - Impact conjugué du monoxyde de carbone et de l'eau

Le CO et H<sub>2</sub>O peuvent être présents simultanément issus du circuit hydrogène, des charges fossiles, mais également des effluents provenant de la conversion de bio-ressources. Il est par conséquent important de réaliser une étude similaire à celle du CO et de l'eau pris séparément lorsque ceux-ci sont présents simultanément.

Pour cela, les équilibres thermodynamiques pour les différentes réactions mises en jeu dans les conditions d'HDS ont tout d'abord été calculés. Enfin, la transformation du CO en présence d'eau et avec ou sans catalyseur est également reportée.

II. 3. 1 - *Calculs thermodynamiques*

Lors de la présence simultanée du CO et H<sub>2</sub>O dans la charge, des réactions de méthanation du CO et du CO<sub>2</sub> ou la réaction de *water gas shift* comme indiquées ci-dessous peuvent être observées :



A l'aide du logiciel de thermodynamique HSC Chemistry 5 [232], l'enthalpie de réaction ( $\Delta H$ ), l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) et la constante d'équilibre ( $K$ ) ont été calculées dans les conditions de réaction (250°C, 2 MPa, Tableau III-12). Ainsi, ces réactions apparaissent comme étant exothermiques et favorisées dans le sens direct.

	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	K
Eq. (1)	-214,9	-90,7	$1,14 \cdot 10^9$
Eq. (2)	-39,7	-19,5	$8,90 \cdot 10^1$
Eq. (3)	-175,2	-71,2	$1,29 \cdot 10^7$

**Tableau III-12** : Calcul des constantes thermodynamiques pour les équilibres faisant intervenir CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> à 250°C (523 K)

La composition du mélange (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) à l'équilibre thermodynamique dans les conditions de réaction (250°C et 2 MPa) a également été calculée (Tableau III-13). Un mélange initial avec des pressions partielles en eau de 500 kPa et en CO de 1,5 kPa est considéré. Cette composition correspond à la gamme de pressions partielles en composés oxygénés utilisées jusqu'alors. Dans ces conditions, à l'équilibre thermodynamique, le CO et le CO<sub>2</sub> sont totalement méthanisés.

Composé	Initial (kPa)	À l'éq. à 250°C (kPa)
H <sub>2</sub>	1498,5	1494
H <sub>2</sub> O	500	501,5
CO	1,5	$1,97 \cdot 10^{-12}$
CO <sub>2</sub>	0	$5,88 \cdot 10^{-11}$
CH <sub>4</sub>	0	1,5

**Tableau III-13** : Calcul de la composition à l'équilibre thermodynamique pour le mélange réactionnel en présence de 1,5 kPa de CO à 250°C et P<sub>T</sub> = 2 MPa

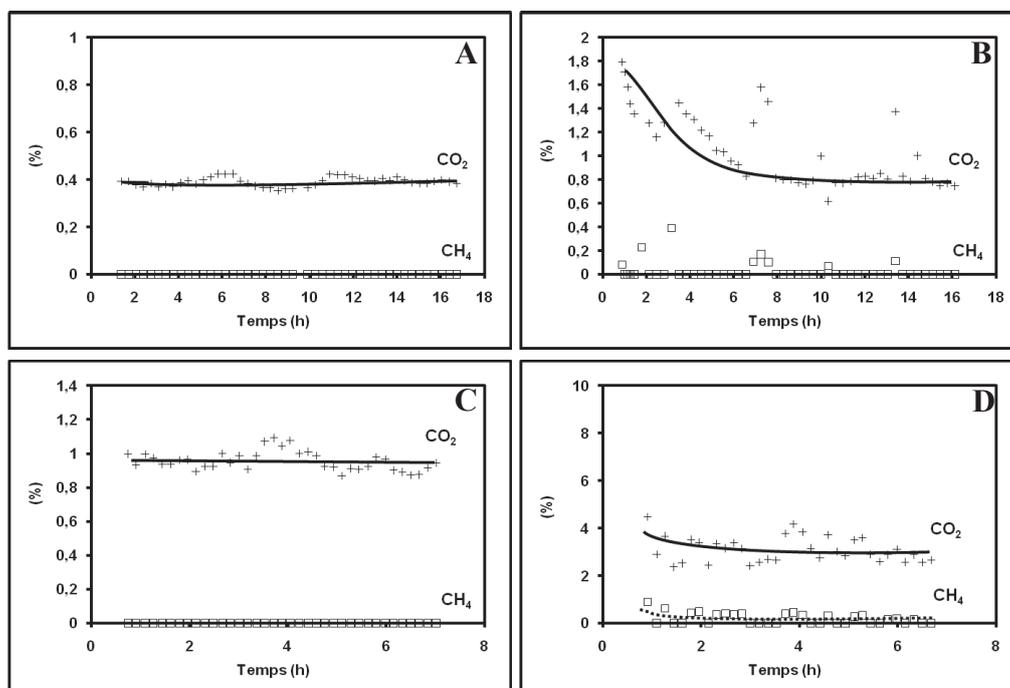
II. 3. 2 - Transformation du monoxyde de carbone dans les conditions d'HDS des  
essences

La transformation du CO en présence d'H<sub>2</sub>O et sans catalyseur a été étudiée pour deux pressions partielles de CO de 0,45 et 2,67 kPa et pour des pressions partielles en eau comprises entre 139 et 462 kPa. Ceci a permis de faire varier le rapport H<sub>2</sub>O/CO entre 52 et 1027. Cette étude a fait l'objet de quatre expériences indépendantes notées A, B, C et D (Tableau III-14).

Expérience	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (kPa)	P <sub>CO</sub> (kPa)	H <sub>2</sub> O/CO	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (kPa)
A	139	2,67	52	1858
B	462	2,67	173	1535
C	139	0,45	309	1860
D	462	0,45	1027	1537

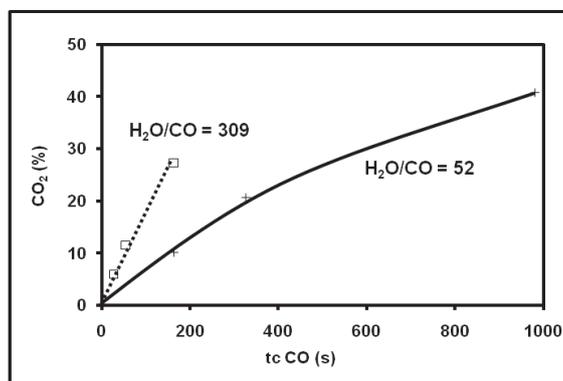
**Tableau III-14** : Pression partielles en CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> et rapport des pressions H<sub>2</sub>O/CO lors de l'injection simultanée des 2 molécules oxygénées

En absence de catalyseur, quel que soit le rapport H<sub>2</sub>O/CO considéré, le CO se convertit très faiblement, entre 0,4 et 4 % majoritairement en CO<sub>2</sub>. Le méthane n'est détecté qu'à l'état de traces (Figure III-36). La transformation du CO en CO<sub>2</sub> augmente cependant avec le rapport H<sub>2</sub>O/CO qui est respectivement de 52 (Figure III-36A), 173 (Figure III-36B), 309 (Figure III-36C) et 1027 (Figure III-36D).



**Figure III-36** : Transformation du CO en CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. A) H<sub>2</sub>O/CO = 52, B) H<sub>2</sub>O/CO = 173, C) H<sub>2</sub>O/CO = 309, D) H<sub>2</sub>O/CO = 1027 (T = 250°C, P = 2 MPa)

En revanche, en présence du catalyseur de référence CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la conversion du CO est beaucoup plus élevée et varie en fonction du temps de contact et en fonction du rapport H<sub>2</sub>O/CO (Figure III-37).



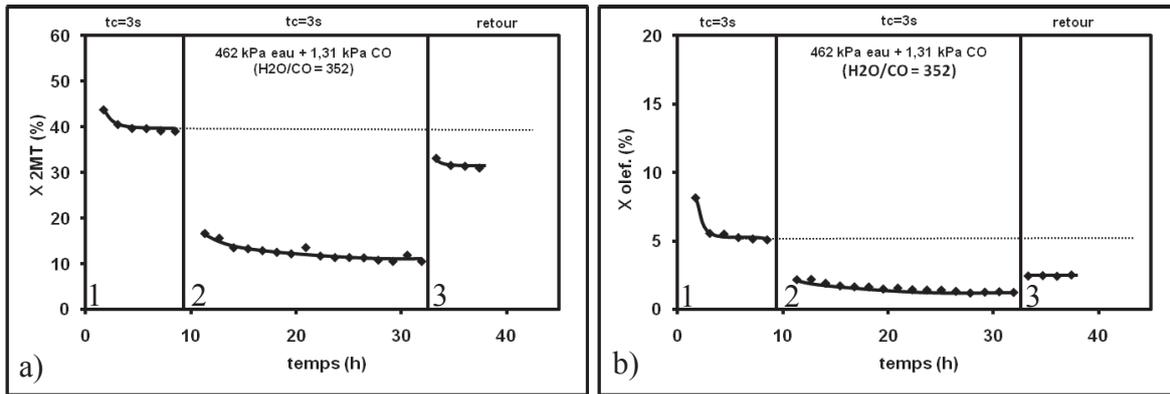
**Figure III-37** : Conversion du CO en CO<sub>2</sub> en présence de catalyseur. A) H<sub>2</sub>O/CO = 52, C) H<sub>2</sub>O/CO = 309 (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Le temps de contact est défini comme le rapport entre le volume de catalyseur et le débit volumique de CO. Ainsi, la conversion du CO en CO<sub>2</sub> augmente respectivement de 10 % à 41 % lorsque le temps de contact augmente de 163 à 981 s pour un rapport H<sub>2</sub>O/CO = 52. Pour un rapport H<sub>2</sub>O/CO = 309, la conversion du CO en CO<sub>2</sub> croît de 6 % à 27 % pour des temps de contact de 27 à 163 s. Par ailleurs, la conversion du CO en CO<sub>2</sub> dépend également du rapport H<sub>2</sub>O/CO à *iso* temps de contact. En effet, pour un temps de contact de 163 s, la conversion en CO<sub>2</sub> est égale à 10 % pour un rapport H<sub>2</sub>O/CO = 52, alors qu'elle est presque trois fois plus élevée (27 %) pour un rapport H<sub>2</sub>O/CO = 309.

### II. 3. 3 - Transformation de la charge modèle

L'impact simultané du CO et d'H<sub>2</sub>O a été évalué sur la transformation de la charge modèle en faisant varier le rapport H<sub>2</sub>O/CO entre 106 et 352. Ces rapports ont été obtenus en maintenant la pression partielle en CO fixe et égale à 1,31 kPa (ce qui correspond aussi à la pression partielle en CO la plus élevée étudiée) et en faisant varier la pression partielle en eau entre 139 et 462 kPa. Les conditions expérimentales restent identiques à celles utilisées précédemment, c'est-à-dire une température de 250°C, une pression totale de 2 MPa et un rapport volumique H<sub>2</sub>/charge égal à 360 NL/L.

A titre d'exemple, nous avons reporté, respectivement Figure III-38a pour le 2MT et Figure III-38b pour les oléfines, une expérience type en créneau en présence d'un rapport H<sub>2</sub>O/CO = 352 sur la transformation de la charge modèle.

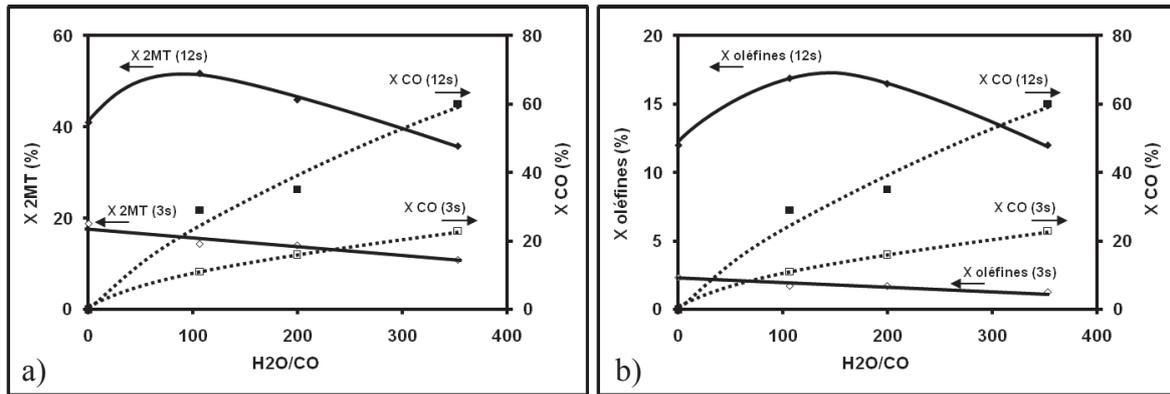


**Figure III-38** : Transformation de la charge modèle. Impact du CO et de l'eau sur la conversion a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ , CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Une perte de conversion du 2MT de 40 % (Figure III-38a, créneau 1 : charge modèle seule) à 11 % est mise en évidence lors de l'ajout du mélange CO et H<sub>2</sub>O (créneau 2). Après l'arrêt de l'injection du mélange de CO et H<sub>2</sub>O, la conversion du 2MT n'est pas totalement retrouvée (créneau 3). En effet, une conversion de seulement 31 % est mesurée. De même (Figure III-38b), la conversion des oléfines diminue de 5 % (charge modèle seule, créneau 1) à 1,3 % en présence de CO et H<sub>2</sub>O. Une conversion des oléfines de seulement 2,6 % est mesurée au point retour (créneau 3). Par conséquent, l'impact négatif de l'introduction simultanée de CO et d'H<sub>2</sub>O est partiellement réversible. Cet effet est semblable à celui observé en présence d'H<sub>2</sub>O seul sur la transformation de la charge modèle (Figure III-30).

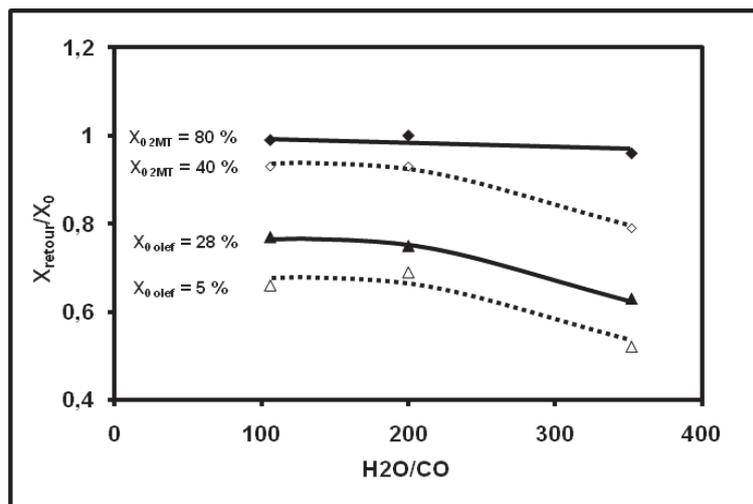
L'évolution de la conversion du 2MT et des oléfines en mélange en fonction de différents rapports H<sub>2</sub>O/CO compris entre 106 et 352 est reportée Figure III-39a et b. Pour rappel, le rapport H<sub>2</sub>O/CO égal à 0 correspond à l'effet observé en présence d'une pression partielle de 1,31 kPa de CO seul. La conversion du CO en CO<sub>2</sub> est également reportée. Les conversions les plus faibles et les plus élevées ont été obtenues en faisant varier les temps de contact (3 et 12 s). Tout d'abord, à partir d'une conversion du 2MT de 40 % et des oléfines de 14 % (obtenu pour un temps de contact de 12 s), on constate un gain de conversion des molécules modèles pour un rapport H<sub>2</sub>O/CO égal à 106, puis une diminution au fur et à mesure que le rapport H<sub>2</sub>O/CO croît. Dans les mêmes conditions, le CO est converti entre 0 et 60 %.

En revanche, pour une conversion initiale du 2MT de 20 % et des oléfines de 2,3 %, on note simplement une décroissance faible et continue des conversions des molécules modèles avec l'augmentation du rapport H<sub>2</sub>O/CO. La conversion du CO atteint au maximum 20 % pour le plus fort rapport H<sub>2</sub>O/CO.



**Figure III-39** : Effet du rapport H<sub>2</sub>O/CO. Transformation du CO et a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) en mélange (T = 250°C, P = 2 MPa, P<sub>CO</sub> = 1,31 kPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L, tc = 3 et 12 s)

A travers le rapport  $X_{\text{retour}}/X_0$  entre la conversion  $X_{\text{retour}}$  mesurée en fin d'expérience après arrêt de l'injection des composés oxygénés et la conversion initiale  $X_0$ , nous avons pu chiffrer la réversibilité de l'impact des molécules oxygénées (Figure III-40).

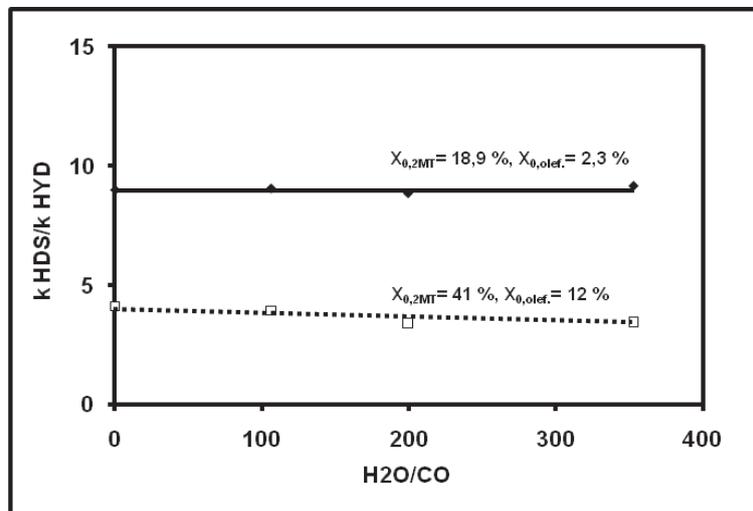


**Figure III-40** : Perte de conversion relative  $X_{\text{retour}}/X_0$  au point retour ( $X_{\text{retour}}$  : conversion mesurée au point retour,  $X_0$  : conversion référence) de l'impact du rapport H<sub>2</sub>O/CO sur la transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) (T = 250°C, P = 2 MPa, P<sub>CO</sub> = 1,31 kPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Le phénomène inhibiteur de l'eau et du CO introduits simultanément apparaît comme étant plus réversible pour la transformation du 2MT que pour celle des oléfines, et ce quel que soit le rapport H<sub>2</sub>O/CO. A titre d'exemple, pour une conversion initiale du 2MT de 40 % et de 3,7 % pour les oléfines, le rapport  $X_{\text{retour}}/X_0$  est toujours supérieur pour le 2MT par rapport aux oléfines. En effet, pour un rapport H<sub>2</sub>O/CO égal à 106 des valeurs égales à 0,93 et 0,66 sont respectivement obtenues pour le 2MT et les oléfines. De même, pour H<sub>2</sub>O/CO égal à 200 des valeurs égales à 0,93 sont obtenues pour le 2MT et de 0,69 pour les oléfines. Enfin, pour

le rapport H<sub>2</sub>O/CO le plus élevé, des valeurs égales à 0,79 et 0,52 sont respectivement obtenues pour le 2MT et les oléfines. Cette tendance est valable dans tout le domaine de conversions considérées (Figure III-40).

Enfin, aucun effet n'est observé sur la sélectivité  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$  définie par le rapport des constantes de vitesse en hydrodésulfuration et en hydrogénation (Figure III-41). En effet, pour une conversion initiale donnée du 2MT et des oléfines, la sélectivité  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$  est constante quel que soit le rapport H<sub>2</sub>O/CO et égale à la sélectivité obtenue en présence uniquement de 1,31 kPa de CO. Ainsi, la présence supplémentaire de l'eau et la conversion du CO en CO<sub>2</sub> n'induisent aucun impact supplémentaire. Cependant, cette sélectivité décroît de 9 à 4,1 avec l'augmentation de la conversion du 2MT de 19 % à 41 %, comme observé en absence de composés oxygénés.



**Figure III-41** : Transformation de la charge modèle. Effet du rapport H<sub>2</sub>O/CO sur la sélectivité  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$  (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L, P<sub>CO</sub> = 1,31 kPa)

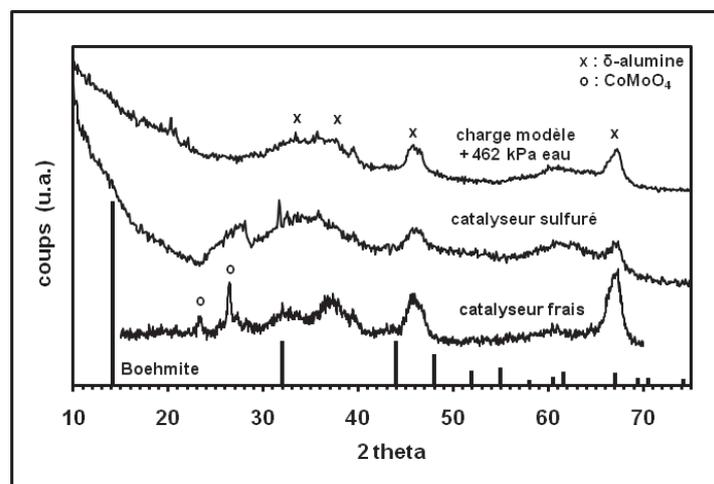
### III - CARACTERISATION EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DU CATALYSEUR CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

De manière à mieux comprendre les modifications de surface du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dues à la présence des composés oxygénés, celui-ci a été caractérisé par DRX, MET et par SPX à différents stades de la réaction (après sulfuration, après la transformation de la charge modèle seule et en présence de composés oxygénés). De même, des calculs *ab initio* ont été effectués afin d'expliquer les résultats expérimentaux d'inhibition par les composés oxygénés.

### III. 1 - Caractérisations expérimentales

#### III. 1. 1 - Diffraction des rayons X

Le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été caractérisé par DRX (Figure III-42) frais (uniquement broyé), après sulfuration et après le traitement de la charge modèle en présence d'eau seule (correspondant à la plus forte teneur en eau étudiée). Il est ainsi possible de retrouver par indexation dans les trois cas la présence de  $\delta$ -alumine. Malgré la présence d'eau, l'alumine n'évolue pas contrairement à certains travaux qui ont pu décrire une hydratation de l'alumine en boehmite [233]. L'eau, même à très forte teneur, n'aurait donc aucune influence sur la structure cristalline du support.

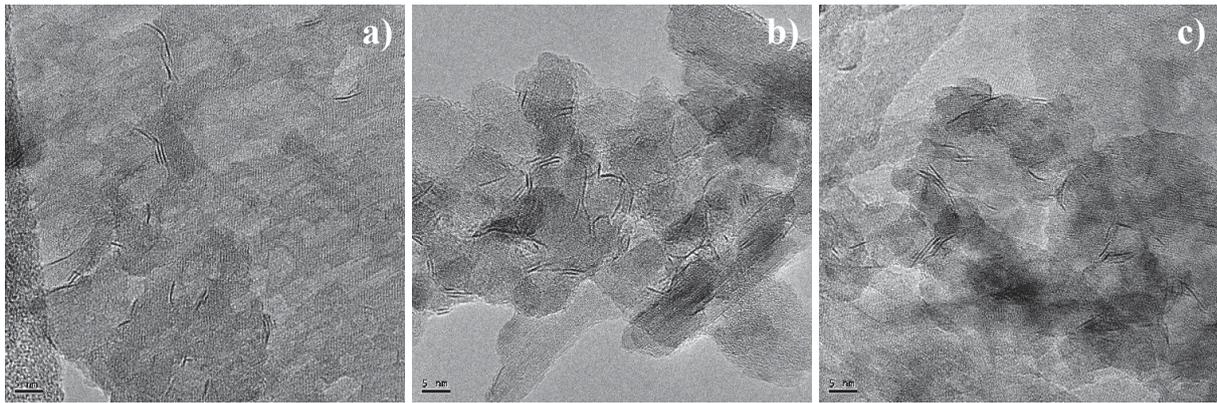


**Figure III-42** : Diffractogrammes du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frais, uniquement sulfuré et après traitement de la charge modèle en présence de 462 kPa d'eau. Indexation des pics de la boehmite et de la  $\delta$ -alumine

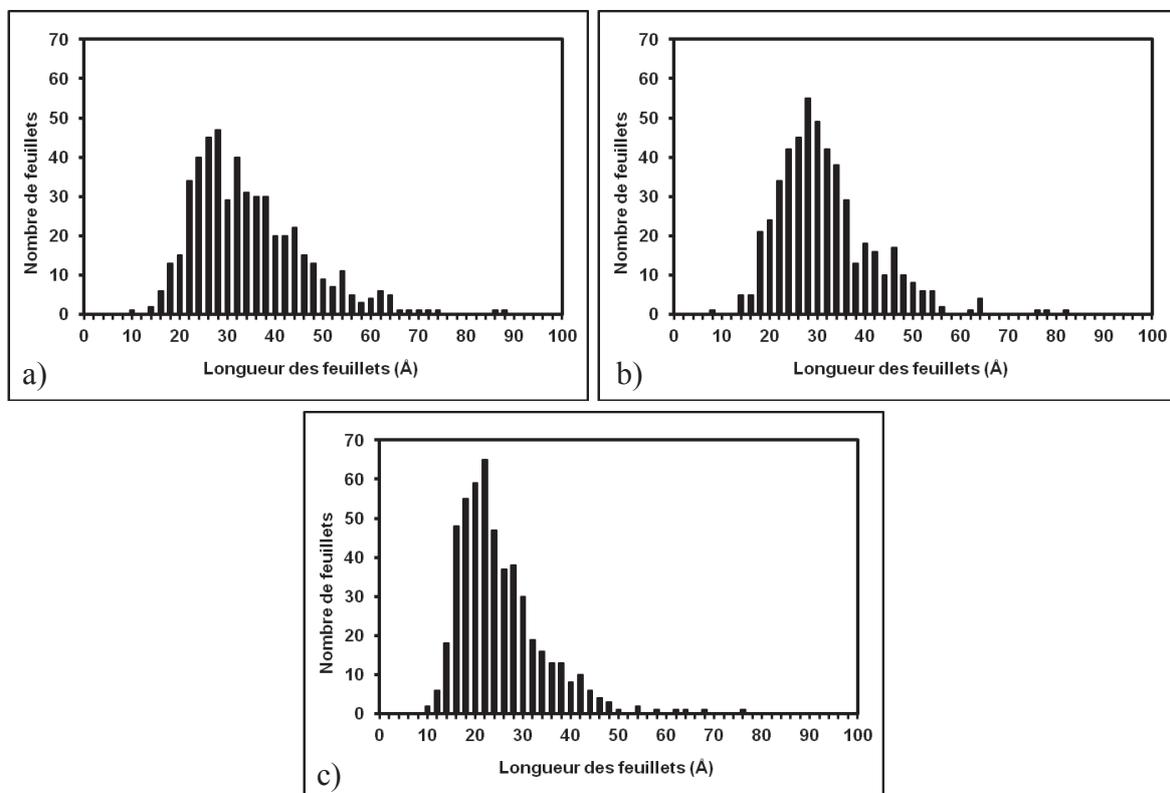
#### III. 1. 2 - Microscopie électronique en transmission

Les échantillons sulfurés et après traitement de la charge modèle avec ou sans eau ont également été caractérisés par microscopie électronique en transmission. Un échantillon après traitement de la charge modèle seule est également caractérisé. Des exemples de clichés du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenus sont reportés respectivement Figure III-43a pour le catalyseur sulfuré, Figure III-43b après traitement de la charge modèle seule et Figure III-43c après traitement de la charge modèle en présence d'eau.

La longueur des feuillets de MoS<sub>2</sub> a été estimée. Les distributions ont été effectuées à partir d'un comptage manuel sur environ 500 particules sur plusieurs clichés pour un même échantillon. La distribution des particules en fonction de la longueur des feuillets est présentée respectivement Figure III-44a pour le catalyseur sulfuré, Figure III-44b après traitement de la charge modèle seule et Figure III-44c après traitement de la charge modèle en présence d'eau.



**Figure III-43** : Clichés de microscopie électronique en transmission du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a) sulfuré b) après transformation de la charge modèle (2MT+23DMB2N) et c) après transformation de la charge modèle en présence de 462 kPa d'eau (échelle : 5 nm)



**Figure III-44** : Distribution de la longueur des feuillets du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a) sulfuré b) après transformation de la charge modèle (2MT+23DMB2N) et c) après transformation de la charge modèle en présence de 462 kPa d'eau

Le Tableau III-15 regroupe les longueurs moyennes de feuillets, les écarts types correspondants et l'empilement moyen des trois échantillons. Ainsi, on peut noter qu'il n'y a pas de différence de taille des feuillets des MoS<sub>2</sub> après le traitement de la charge modèle par rapport au catalyseur uniquement sulfuré. Cependant, une diminution de 34 à 24 Å est notée lors de la présence d'eau. De même, la distribution de la longueur des feuillets est plus

Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle  
d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

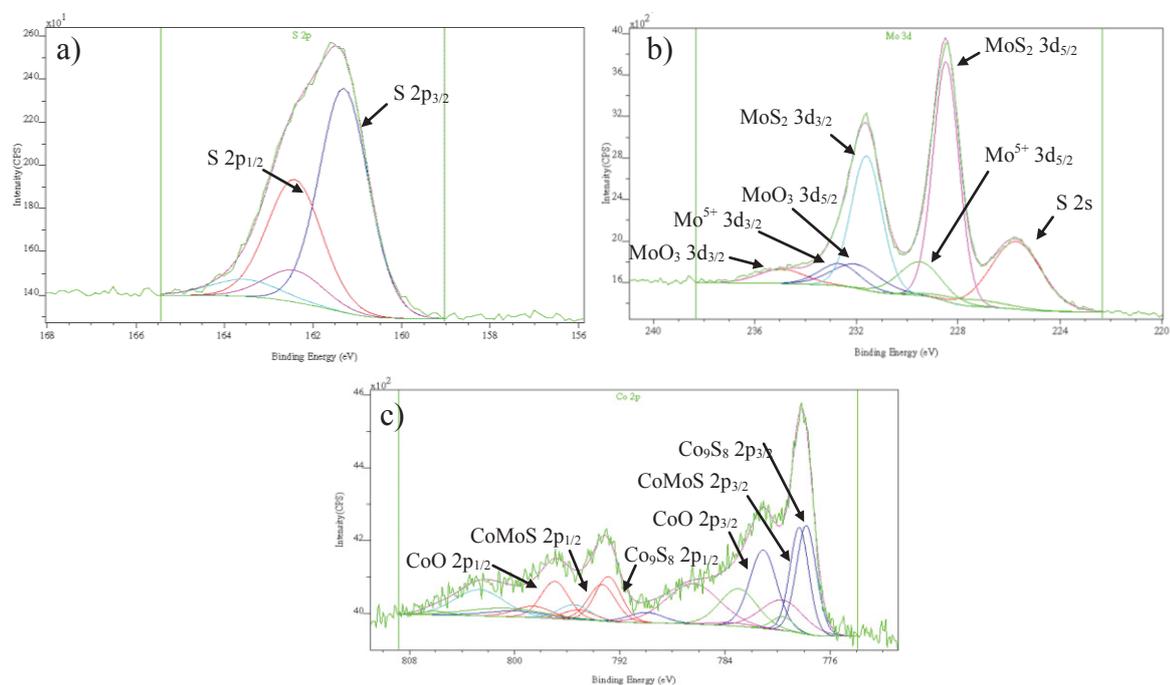
homogène lors du traitement d'une charge. En effet, l'écart type diminue de 12 à 10 et 9 Å. Cependant, l'empilement des feuillets n'évolue pas de manière significative.

Catalyseur	L <sub>moy</sub> (Å)	σ (Å)	Empilement
Sulfuré	34	12	1,7
Charge modèle	31	10	1,6
Charge modèle + 462 kPa eau	24	9	1,5

**Tableau III-15** : Longueurs moyennes des feuillets de MoS<sub>2</sub> des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, après transformation de la charge modèle (2MT+23DMB2N) et après transformation de la charge modèle en présence de 462 kPa d'eau

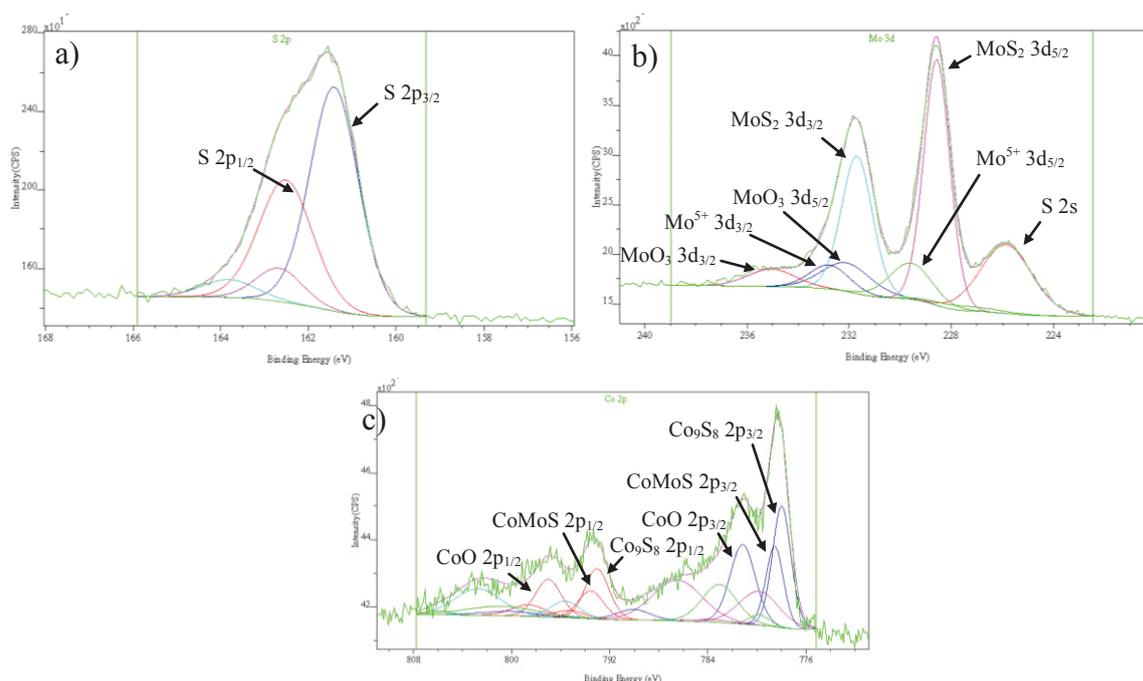
III. 1. 3 - Spectroscopie de photo-électrons X

Ces trois mêmes échantillons ont été caractérisés par SPX. A titre d'exemple, les spectres SPX du molybdène, du cobalt et du soufre correspondant aux catalyseurs après transformation de la charge modèle et après transformation de la charge modèle en présence d'eau sont respectivement reportés Figure III-45 et Figure III-46.



**Figure III-45** : Spectres SPX du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après traitement de la charge modèle. Formes chimiques du a) soufre, b) molybdène et c) cobalt

Chapitre III : Impact des composés oxygénés sur la transformation d'une charge modèle  
d'essence de FCC en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figure III-46 :** Spectres SPX du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après traitement de la charge modèle en présence d'eau. Formes chimiques du a) soufre, b) molybdène et c) cobalt

Le Tableau III-16 regroupe l'ensemble des résultats, c'est-à-dire la teneur en sulfates, les rapports S/Mo et Co/Mo, le taux de promotion (TP), le taux de sulfuration du molybdène (TSMo) et le taux de sulfuration global (TSG).

Traitement du catalyseur	Sulfates (%)*	S/Mo (atom.)	Co/Mo (atom.)	TP (%)*	TSMo (%)*	TSG (%)*
Sulfuré	0	2,15	0,66	35	76	88
Charge modèle	0	2,15	0,70	22	71	75
Charge modèle + 462 kPa d'eau	0	2,1	0,67	17	68	71

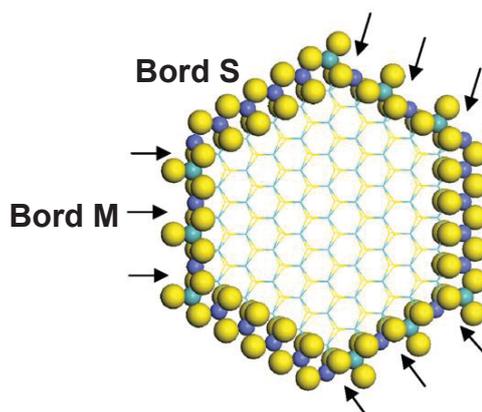
**Tableau III-16 :** Teneur massique en sulfates, taux de promotion (TP), taux de sulfuration du molybdène (TSMo), taux de sulfuration global (TSG) et rapports Co/Mo et S/Mo déterminés par analyse SPX du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à divers stades de la réaction (\* : exprimé en pourcentage atomique)

Les caractéristiques du catalyseur n'évoluent pas de manière significative par la présence supplémentaire d'eau par rapport à la charge modèle. Ainsi, la phase MoS<sub>2</sub> n'est pas modifiée. En effet, la présence d'eau n'induit pas la formation de sulfates supplémentaires, puisque la teneur en sulfates est nulle pour les trois catalyseurs. Par ailleurs, la phase MoS<sub>2</sub> est toujours correctement formée dans tous les cas puisque le rapport S/Mo est toujours égal à 2,1. De même, le taux de sulfuration du molybdène (TSMo) ne varie pas de manière significative et est compris entre 76 % pour le catalyseur sulfuré et 68 % pour le catalyseur

ayant traité la charge modèle en présence d'eau. Cependant, il est à noter que le traitement d'une charge semble induire une faible diminution du taux de promotion (TP) alors que le rapport Co/Mo reste lui constant à environ 0,67. En effet, un taux de promotion de 35 % est mesuré pour le catalyseur uniquement sulfuré. Des valeurs proches, considérant l'incertitude des mesures, de 22 et 17 % respectivement pour les catalyseurs ayant traité la charge modèle et la charge modèle en présence d'eau sont obtenues.

### III. 2 - Modélisation *ab initio* des effets inhibiteurs

De manière à expliquer et quantifier les phénomènes observés en présence de CO et d'eau, des calculs *ab initio* ont été réalisés à IFP Energies nouvelles par Céline Dupont et Pascal Raybaud à partir des résultats expérimentaux. Ces calculs permettent d'étudier l'adsorption du CO et de l'eau. Les calculs sont réalisés en se basant sur la structure hexagonale d'un nano-cristallite de phase mixte CoMoS stable dans les conditions d'HDS sélective, en accord avec les résultats expérimentaux de Gandubert [80] (Schéma III-3). Deux types de bord sont distingués : le bord métallique (M) promu à 50 % par le cobalt, et le bord soufre (S), promu à 100 % par le cobalt.



**Schéma III-3** : Modèle pour le nano-cristallite de CoMoS, avec un bord M partiellement promu (50 % Co) et un bord S totalement promu (100 % Co) dans les conditions d'HDT : Co/Mo = 0,30 et 9 sites mixtes de coins et sur le bord M (flèches) ; Co : bleu, Mo : vert, S : jaune [80]

#### III. 2. 1 - Impact du monoxyde de carbone seul

L'adsorption du monoxyde de carbone est étudiée sur les différents types de bords d'un catalyseur CoMoS massif pour différents taux de soufre et de promotion, dans la configuration la plus stable de chaque bord. De manière à comprendre son impact sur l'HDS et l'HYD, le 2MT et 23DMB1N (espèce la plus réactive en hydrogénation obtenue par l'équilibre thermodynamique à partir du 23DMB2N) ont été choisis pour modéliser ces réactions, en accord avec l'expérimentation. Pour ces deux molécules, des précédents calculs

d'adsorption sont utilisés [95]. Vis-à-vis du CO, l'ensemble des positions d'adsorption possibles a été envisagé pour tous les taux de soufre et de promotion, mais dans un souci de clarté, seuls les plus pertinents sont reportés pour les deux types de bords.

### III. 2. 1. a - Bord Métallique

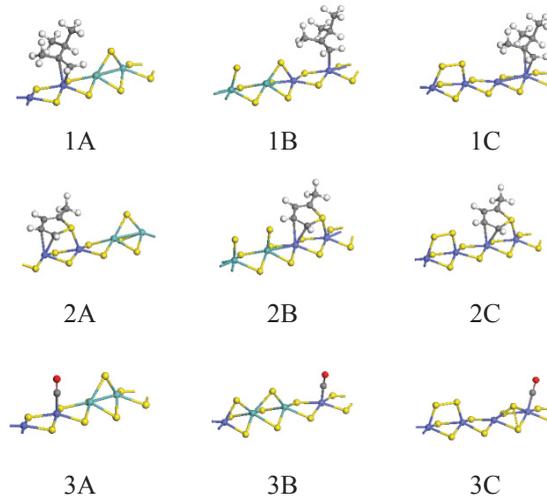
Les énergies d'adsorption ( $E_{ads}$ ) pour les configurations les plus stables du CO sont reportées Tableau III-17. Les structures correspondantes sur le bord métallique (M-edge) sont représentées Figure III-47, ainsi que celles des molécules modèles. En accord avec ces résultats, le CO s'adsorbe préférentiellement avec une structure linéaire au dessus du cobalt, ce qui correspond au même site d'adsorption que celui du 2MT et du 23DMB1N. De plus, les énergies d'adsorption associées pour le CO sont plus élevées que celles déjà calculées pour le 2MT et le 23DMB1N. En effet, pour le bord -Mo-Co-Co-Mo- recouvert par 12,5 % de soufre, le CO présente une énergie d'adsorption de -2,05 eV, tandis que des énergies d'adsorption de -0,72 et -1,19 eV ont été respectivement calculées pour le 23DMB1N et le 2MT. Il est à noter qu'une énergie de 1 eV est équivalente à 96,5 kJ/mol. Cependant, l'énergie d'adsorption du CO diminue avec l'augmentation du taux de soufre sur ce bord. Les valeurs d'énergies d'adsorption du CO sont compatibles avec les travaux théoriques antérieurs [212].

Bord	Promoteur (%)	S (%)	Configuration d'adsorption	$E_{ads}$ (eV)
M	50	12,5	3A	-2,05
		25,0	3B	-1,88
	100	3C	-1,11	
S	100	37,5	3D	-1,77
		50,0	3E	-0,83
		62,5	3F	-0,87

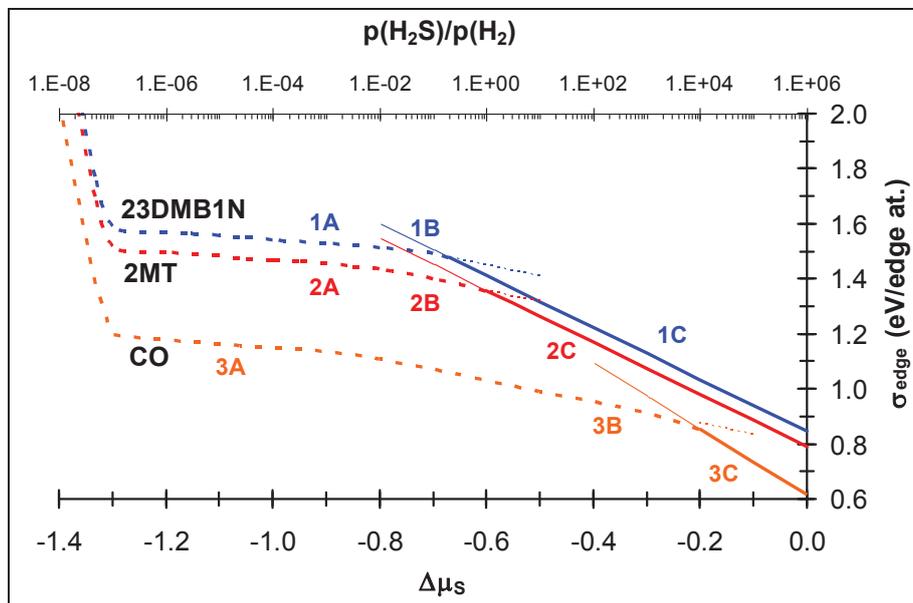
**Tableau III-17 :** Energies d'adsorption des configurations stables du CO sur les bords M et S du CoMoS (voir Figure III-47 et Figure III-49 pour les structures correspondantes)

Les énergies de bord  $\sigma_{edge}$  (définies en eV par atome de bord) des molécules adsorbées sur le bord M sont reportées Figure III-48, pour une pression en CO de 1,31 kPa, correspondant à la teneur étudiée la plus élevée. L'évolution de l'index de sélectivité (défini comme la différence des énergies de bord entre deux molécules) du CO par rapport au 23DMB1N et au 2MT est reportée Tableau III-18, pour l'ensemble des pressions en CO. En accord avec les fortes énergies d'adsorption calculées pour le monoxyde de carbone, l'énergie de bord en présence de CO est toujours inférieure à celle du 2MT et du 23DMB1N. De plus, l'énergie d'adsorption du CO est tellement élevée qu'une variation de la pression partielle en CO entre 0,31 et 2,4 kPa n'a aucune influence sur l'index de sélectivité (Tableau III-18).

Même une faible pression de 0,0024 kPa ne suffit pas pour mettre en évidence des différences de comportement. Considérant ceci, nous nous intéresserons uniquement à la plus forte pression en CO de 1,31 kPa appliquée expérimentalement sur la charge modèle d'une essence de FCC.



**Figure III-47** : Configuration d'adsorption du 23DMB1N (1A, 1B, 1C), du 2MT (2A, 2B, 2C) et du CO (3A, 3B, 3C) sur le bord M. Les structures A et B correspondent à une promotion partielle avec 12,5 et 25 % de soufre respectivement. La structure C correspond à un bord totalement promu avec un taux de soufre de 25 % pour le 23DMB1N et le 2MT, et de 37,5 % pour le CO



**Figure III-48** : Evolution de l'énergie de bord ( $\sigma_{\text{edge}}$ ) en fonction du potentiel chimique du soufre ( $\Delta\mu_s$ ) pour les molécules adsorbées sur le bord M du catalyseur CoMoS. Les pressions partielles et température sont choisies en accord avec les conditions expérimentales :  $P_{23\text{DMB1N}} = 150$  kPa,  $P_{2\text{MT}} = 3$  kPa,  $P_{\text{CO}} = 1,31$  kPa et l'axe  $p(\text{H}_2\text{S})/p(\text{H}_2)$  est déterminé pour  $T = 250^\circ\text{C}$ . Les lignes en pointillés et en traits pleins correspondent respectivement à un bord partiellement promu (Co/Mo = 0,5) et à un bord totalement promu

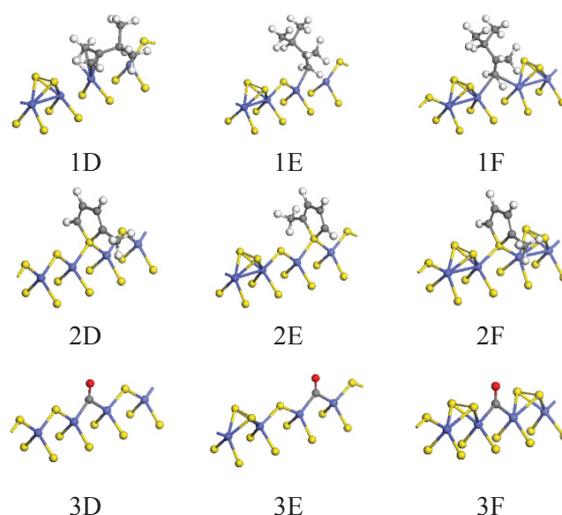
P <sub>CO</sub> (kPa)	Δσ(CO-23DMB1N)				Δσ(CO-2MT)			
	Bord M		Bord S		Bord M		Bord S	
	min	Max	min	Max	min	Max	min	Max
0,0024	-0,35	-0,11	-0,37	-0,29	-0,26	-0,05	-0,19	-0,13
0,31	-0,40	-0,16	-0,43	-0,34	-0,31	-0,11	-0,25	-0,18
0,52	-0,41	-0,17	-0,44	-0,35	-0,32	-0,11	-0,25	-0,19
0,94	-0,42	-0,18	-0,44	-0,36	-0,33	-0,12	-0,26	-0,19
1,31	-0,42	-0,18	-0,45	-0,36	-0,33	-0,13	-0,26	-0,20
2,4	-0,43	-0,19	-0,45	-0,37	-0,34	-0,13	-0,27	-0,20

**Tableau III-18** : Influence de la pression partielle en CO sur l'index de sélectivité entre le CO et le 23DMB1N et entre le CO et le 2MT sur les deux bords du catalyseur CoMoS. Les index de sélectivité sont notés en eV par atome de bord. « Max » et « min » correspondent aux valeurs maximales et minimales de l'index de sélectivité en fonction du potentiel chimique du soufre

En effet, quelle que soit la molécule considérée, des index de sélectivité élevés sont observés pour une pression en CO de 1,31 kPa. Ainsi, Δσ<sub>M-edge</sub>(CO-23DMB1N) varie entre -0,18 et -0,42 eV/atome de bord et Δσ<sub>M-edge</sub>(CO-2MT) varie entre -0,13 et -0,33 eV/atome de bord, suivant le rapport p(H<sub>2</sub>S)/p(H<sub>2</sub>). Ces résultats indiquent clairement une inhibition importante induite du CO sur la transformation du 2MT et du 23DMB1N.

### III. 2. 1. b - Bord Soufre

Une approche identique a été réalisée sur le bord S. Les énergies d'adsorption sont reportées Tableau III-17 et les structures correspondantes sont représentées Figure III-49.

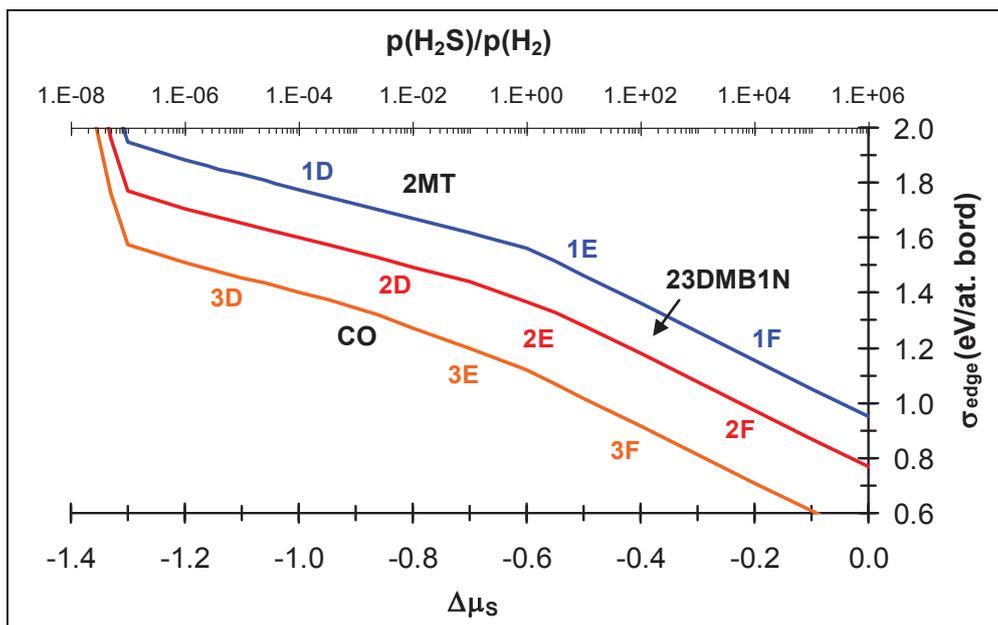


**Figure III-49** : Configurations d'adsorption du 23DMB1N (1D, 1E, 1F), du 2MT (2D, 2E, 2F) et du CO (3D, 3E, 3F) sur le bord S. L'ensemble des structures correspondent au bord S totalement promu avec un taux de soufre de 37,5, 50 et 62,5 pour D, E et F respectivement

Comme sur le bord M, le monoxyde de carbone présente une énergie d'adsorption élevée de -1,77 eV pour le plus faible taux de soufre. Cette valeur est en particulier plus importante que celles calculées pour le 2MT et le 23DMB1N dans les mêmes conditions, respectivement égales à -1,39 et -0,51 eV. Cependant, ces valeurs restent plus faibles, quelle que soit la molécule considérée, que celles calculées précédemment sur le bord M. Enfin, quel que soit le taux de soufre, le CO s'adsorbe dans une configuration pontée sur une lacune en soufre.

La sélectivité à l'adsorption est maintenant considérée en termes d'énergie de bord (définie en eV par atome de bord). Son évolution en présence de 23DMB1N, 2MT ou CO adsorbés sur le bord S du catalyseur CoMoS massique est reportée Figure III-50, et l'influence de la pression partielle en CO est reportée Tableau III-18.

Tout d'abord, comme sur le bord M, la pression partielle en CO n'a pas d'influence sur l'évolution de l'index de sélectivité. En outre, l'index de sélectivité  $\Delta\sigma_{S-edge}$  entre le 2MT et le 23DMB1N est plus élevé que celui observé sur le bord M. Il évolue entre -0,20 et -0,16 eV par atome de bord. Ceci confirme que dans nos conditions expérimentales, la sélectivité entre l'HDS et l'hydrogénation serait gouvernée par le bord S, comme cela a déjà été proposé par Krebs *et al.* [94] pour différentes pressions partielles en 2MT et 23DMB1N.



**Figure III-50** : Evolution de l'énergie de bord ( $\sigma_{edge}$ ) en fonction du potentiel chimique du soufre ( $\Delta\mu_s$ ) pour les molécules adsorbées sur le bord S totalement promu du catalyseur CoMoS. Les pressions partielles et température sont choisies en accord avec les conditions expérimentales :  $P_{23DMB1N} = 150$  kPa,  $P_{2MT} = 3$  kPa,  $P_{CO} = 1,31$  kPa et l'axe  $p(H_2S)/p(H_2)$  est déterminé pour  $T = 250^\circ C$

Comme sur le bord M, un index de sélectivité élevé est observé en présence de CO. Les différences d'énergies de bord  $\Delta\sigma_{S-edge}(CO-2MT)$  varient entre -0,26 et -0,20 eV/atome de

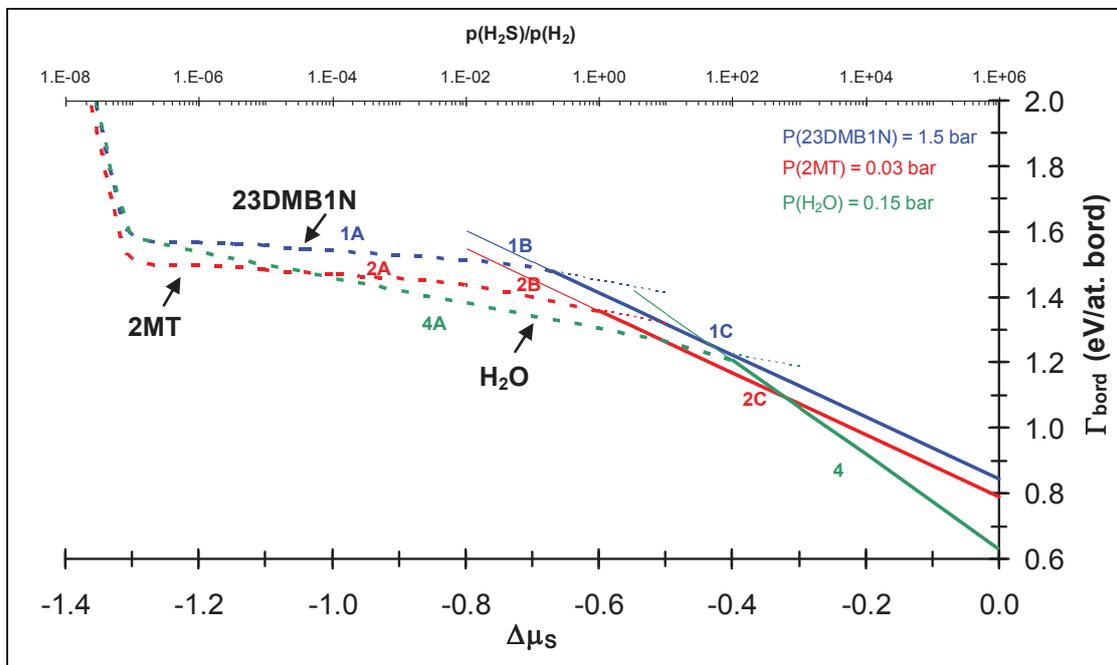
bord et  $\Delta\sigma_{S-edge}(CO-23DMB1N)$  varie entre -0,45 et -0,36 eV/atome de bord. Ces valeurs correspondent à un effet inhibiteur élevé du monoxyde de carbone, tout particulièrement sur la transformation de l'oléfine.

### III. 2. 2 - Impact de l'eau seule

Des calculs similaires ont été effectués en présence d'eau, de manière à déterminer l'énergie d'adsorption de l'eau par rapport au CO, au 2MT et au 23DMB1N à la surface du catalyseur. Ces énergies d'adsorption ont été calculées sur les deux bords (M et S) en considérant un bord M promu à 50 % par le cobalt, et un bord S totalement promu par le cobalt, déterminés à partir des conditions expérimentales (250°C, 2 MPa).

#### III. 2. 2. a - Bord Métallique

L'évolution de l'énergie de bord liée à l'adsorption de l'eau est représentée Figure III-51, associée aux énergies de bord pour l'adsorption du 23DMB1N (isomère réactif lors de la transformation du 23DMB2N) et du 2MT extraites des calculs précédents effectués par Krebs *et al.* [95]. En dépit d'une pression partielle plus importante, l'effet de l'eau est beaucoup moins marqué que celui de CO. Ceci est dû à la différence d'énergie d'adsorption. En effet, dans son état le plus stable (Figure III-52, configuration 3A), le CO a une énergie d'adsorption égale à -2,05 eV alors que l'énergie d'adsorption associée à l'état le plus stable de H<sub>2</sub>O (Figure III-52, configuration 4A) est deux fois moins exothermique (-0,86 eV).

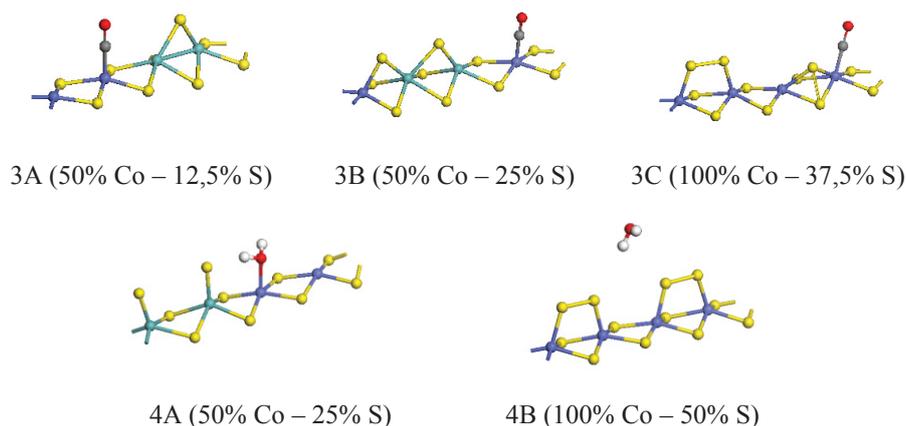


**Figure III-51** : Évolution de l'énergie de bord en fonction du potentiel chimique  $\Delta\mu_s$  lors de l'adsorption du 23DMB1N, du 2MT et de H<sub>2</sub>O sur le bord M du catalyseur CoMoS à T = 250°C (Trait plein = 100 % Co – Pointillé = 50 % Co)

L'index de sélectivité entre le 2MT et l'eau varie entre -0,16 et +0,06 eV/atome métallique de bord. Il est donc globalement plus faible que pour le CO (compris entre -0,13 à -0,34 eV/atome de bord) et surtout il est positif dans certaines zones de potentiel chimique en soufre ( $\Delta\mu_S$ ). Ceci signifie que dans ces zones, la sélectivité d'adsorption est en faveur du 2MT et l'eau n'aura donc aucun effet d'inhibition sur l'HDS du 2MT pour ces valeurs de  $\Delta\mu_S$ .

Dans la zone de potentiel chimique correspondant aux conditions d'HDS, l'index de sélectivité varie entre -0,06 et -0,01 eV/atome métallique de bord. L'adsorption de l'eau est donc légèrement préférentielle à celle du 2-méthylthiophène, toutefois l'effet d'inhibition associé à la présence d'H<sub>2</sub>O sera faible.

Les modes d'adsorption associés aux états 4A et 4B sont représentés sur la Figure III-52. En accord avec la faible énergie d'adsorption (-0,04 eV), la configuration 4B correspond à un mode physisorbé éloigné du bord avec  $d(\text{O-Mo}) = 5,7 \text{ \AA}$ . Toutefois la présence de cette molécule d'eau modifie l'état du bord dans cette zone de haut potentiel chimique en soufre, et augmente le recouvrement en soufre du bord à 50 % au lieu de 25 % dans le cas du 2MT ou du 23DBM1N.



**Figure III-52** : Configurations d'adsorption du CO (3A, 3B, 3C) et d'H<sub>2</sub>O (4A, 4B) sur le bord M du CoMoS

### III. 2. 2. b - Bord Soufre

L'adsorption d'eau sur le bord S du nanocristallite de CoMoS a également été considérée. La sélectivité du bord S pour l'HDS du 2MT est plus importante. D'après l'évolution de l'énergie de bord liée à l'adsorption d'eau sur ce bord, représentée sur la Figure III-54, l'index de sélectivité entre l'eau et le 2MT est toujours positif et varie entre 0,10 et 0,13 eV/atome métallique de bord. L'eau n'a donc aucun effet inhibiteur sur l'HDS du 2MT.

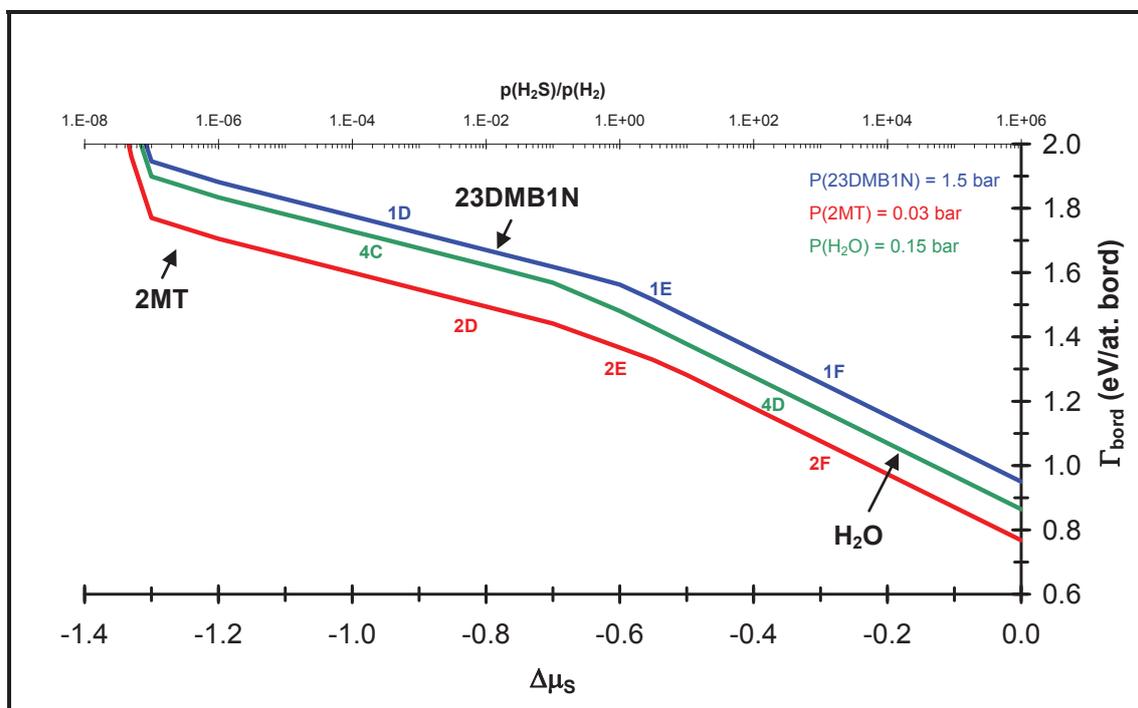
En revanche, l'index de sélectivité entre l'eau et le 23DMB1N est négatif, mais reste faible (compris entre -0,09 et -0,04 eV/atome métallique de bord). L'eau a donc un faible effet inhibiteur sur l'hydrogénation de l'oléfine. Toutefois, ceci aura peu d'influence dans la mesure

où l'effet inhibiteur du 2MT sur l'oléfine est déjà beaucoup plus important (index de sélectivité compris entre -0,20 et -0,16 eV/atome métallique de bord).

Les modes d'adsorption d'H<sub>2</sub>O sur le bord S sont représentés sur la Figure III-53. Comme pour les autres molécules, H<sub>2</sub>O s'adsorbe préférentiellement sur la lacune de soufre.



**Figure III-53** : Configurations d'adsorption de H<sub>2</sub>O sur le bord S du catalyseur CoMoS



**Figure III-54** : Évolution de l'énergie de bord en fonction du potentiel chimique  $\Delta\mu_S$  lors de l'adsorption du 23DMB1N, du 2MT et du H<sub>2</sub>O sur le bord S, 100 % promu du catalyseur CoMoS à T = 250°C

En conclusion, les calculs *ab initio* semblent montrer qu'une pression partielle importante d'eau n'entraînerait aucun effet d'inhibition pour l'HDS du 2MT sur le bord S et aurait un effet inhibiteur très faible sur le bord M. La sélectivité HDS/HYD étant régie par le bord S [94], elle ne sera *a priori* donc pas modifiée par la présence d'eau.

#### IV - DISCUSSION

Peu d'informations sont présentes dans la littérature concernant l'impact des composés oxygénés dans les conditions d'HDS des essences. Cependant, il est important de connaître

l'effet de ces composés afin de mieux contrôler leur impact sur l'activité des catalyseurs mais aussi sur la sélectivité en hydrodésulfuration par rapport à l'hydrogénation qui demeure le paramètre clef de l'hydrotraitement d'une essence de craquage catalytique. Ceci permettra d'appréhender au mieux une teneur croissante de ce type de composés oxygénés dans les flux pétroliers en raffinerie.

#### IV. 1 - Comparaison de la réactivité du 2-méthylthiophène et du 2,3-diméthylbut-2-ène seuls et en mélange

Tout d'abord, un impact négatif des molécules modèles soufrées et oléfiniques l'une sur l'autre a bien été montré. En effet, lorsque celles-ci sont injectées en mélange, les conversions des composés soufrés et oléfiniques sont inférieures à celles mesurées séparément (Figure III-10a et b). Ceci traduit une inhibition mutuelle par compétition à l'adsorption du 2MT et du 23DMB2N dans la charge modèle sur les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation.

Des observations similaires ont été effectuées par Dos Santos *et al.* [53]. En effet, dans des conditions opératoires proches (190°C, 2 MPa, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ces auteurs ont décrit un effet d'inhibition mutuelle entre un composé soufré, le 3-méthylthiophène, et une oléfine, l'hex-1-ène, dans une large gamme de conversion. La présence de ces composés simultanément en mélange ralentit les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation, en comparaison aux composés pris séparément. En effet, pour une charge comprenant 4 %mol d'hex-1-ène et 0,305 %mol de 3-méthylthiophène, jusqu'à 50 % d'inhibition de ces deux réactions ont été mesurées par ces auteurs. Ces résultats ont été attribués à des compétitions à l'adsorption de ces différentes molécules à la surface du catalyseur.

Ceci semble se vérifier dans notre cas par le calcul des énergies d'adsorption des différents composés effectué par Krebs *et al.* [95]. Pour cela, ils ont considéré la structure de surface hexagonale d'une nano-cristallite de CoMoS, stable dans les conditions de réaction d'HDS sélective où apparaissent deux types de bords différents : un bord métallique (M) promu à 50 % par le cobalt, et un bord soufre (S), promu à 100 % par le cobalt (Schéma III-3). Ainsi, ces auteurs ont montré que l'énergie d'adsorption ( $E_{ads}$ ) du 2MT serait de -1,19 eV sur le bord M et de -1,39 eV sur le bord S. En revanche, l'énergie d'adsorption du 23DMB1N (obtenu par l'équilibre thermodynamique à partir du 23DMB2N dans nos conditions) ne serait que de -0,72 eV sur le bord M. Enfin, l'énergie d'activation de la réaction d'hydrogénation sur ce bord est inférieure de 50 kJ/mol à celle de la réaction d'HDS [95]. Ainsi, l'hydrogénation de l'oléfine serait favorisée par rapport à l'hydrodésulfuration du 2MT sur ce bord. Par conséquent, l'effet inhibiteur mutuel du 2MT et du 23DMB2N considérés en mélange pourrait ainsi être attribué à une compétition à l'adsorption sur le bord

S en faveur du 2MT et à une compétition cinétique sur le bord M, en faveur des oléfines.

#### IV. 2 - Impact des composés oxygénés

D'une manière générale, la présence de composés oxygénés a pour effet de diminuer la conversion du 2MT et des oléfines, que ces molécules soient considérées seules ou en mélange. Cependant, des différences significatives ont été mises en évidence selon le composé oxygéné et la nature de la molécule modèle 2MT ou 23DMB2N et selon si ces molécules modèles sont considérées seules ou en mélange. Par ailleurs, quelles que soient les conditions, l'impact du CO est nettement plus conséquent que celui dû à la présence d'eau.

En présence de CO, l'inhibition s'avère plus marquée sur la transformation du 2MT seul que sur celle des oléfines seules (23DMB2N+23DMB1N). Ceci pourrait être expliqué à partir des énergies d'adsorption du CO et des différentes molécules sur les différents sites de bords, c'est-à-dire les bords métallique et soufre. Comme indiqué précédemment, l'oléfine s'adsorberait très peu sur le bord S. En effet, seuls les sites mixtes Co-Mo localisés sur le bord M sont à considérer pour les réactions d'hydrogénation. Par ailleurs, l'inhibition induite par le CO apparaîtrait de manière plus importante sur le bord M.

Cependant, comme l'énergie d'activation de l'hydrogénation des oléfines est faible sur le bord M (59 kJ/mol) [100], cette réaction présente tout de même une constante de vitesse élevée.

A l'inverse, le 2MT présente une énergie d'adsorption similaire d'environ -1,2 eV quel que soit le bord M ou S considéré. Cela signifie qu'il s'adsorbe sur les deux types de bords, et donc que la transformation du 2MT serait inhibée par le CO aussi bien sur le bord M que sur le bord S.

Par conséquent, la perte d'activité serait plus importante pour la transformation du 2MT que du 23DMB1N lorsqu'ils sont considérés séparément, puisque l'empoisonnement des sites actifs disponibles pour l'HDS du 2MT par l'adsorption du CO est environ deux fois plus élevé que pour la transformation du 23DMB1N.

En revanche, ceci n'est plus vrai lorsque l'on considère ces deux molécules modèles en mélange. En effet, la perte d'activité observée en présence de CO est similaire pour le 2MT et les oléfines (23DMB2N+23DMB1N) en charge modèle. Ceci indique clairement que l'inhibition des sites actifs par le monoxyde de carbone est la même pour les deux molécules. Par conséquent, les sites du bord S et les sites du bord M sont empoisonnés de la même manière par le CO. Ceci a pour conséquence que la présence de CO ne modifie pas la sélectivité HDS/HYD dans nos conditions de réaction.

Très peu de travaux dans la littérature relatent l'effet du CO sur l'HDS d'une essence de FCC. Ghosh *et al.* décrivent également un impact inhibiteur important du CO, dès les plus

faibles teneurs inférieures à 100 ppm, pour le traitement d'une charge naphta de FCC comprenant 35 %pds d'oléfines et 1556 ppm de soufre [12]. L'inhibition mesurée a aussi été attribuée à des compétitions à l'adsorption. En revanche, l'effet inhibiteur du CO serait plus important sur l'hydrodésulfuration que sur l'hydrogénation des oléfines. En effet, un facteur 10 est décrit entre les constantes inhibitrices du CO vis-à-vis de ces deux réactions.

Enfin, Dos Santos [234] décrit également un impact négatif du CO sur la transformation d'une charge synthétique dans des conditions d'HDS des essences ( $P_{\text{tot}} = 2$  MPa,  $T = 185^{\circ}\text{C}$ , temps de contact = 0,25 h, 300 ppm mol. de 3-méthylthiophène, 4 %mol. d'hex-1-ène). Néanmoins, dans ces conditions de réaction, l'effet est plus important sur la transformation du 3-méthylthiophène que sur la transformation de l'hex-1-ène. Ainsi, la présence de 0,4 kPa de CO conduit à une inhibition importante, de l'ordre d'un facteur 5, de la constante de vitesse en hydrodésulfuration, sans variation importante de la constante de vitesse en hydrogénation. Par conséquent, un impact négatif sur la sélectivité HDS/HYD est décrit. En revanche, l'impact négatif du CO est totalement réversible, de même que dans nos conditions. Cependant, aucune réelle explication à l'ensemble de ces effets observés n'a été donnée.

Par ailleurs, il faut toutefois signaler un changement de sélectivité des produits de transformation du 2MT que celui-ci soit considéré seul ou en mélange. En effet, alors que la somme des pentènes (PN) et du *n*-pentane (nP), produits de transformation du 2MT, est constante, la sélectivité représentée par le rapport entre le *n*-pentane et les pentènes (nP/PN) augmente avec la pression partielle en CO. A titre de rappel, la transformation du 2MT peut s'effectuer selon deux voies : une voie de désulfuration directe avec rupture de liaison carbone-soufre, et une voie hydrogénante, avec une hydrogénation préalable du cycle thiophénique. Ces deux voies conduisent à la formation des pentènes, qui sont ensuite hydrogénés en *n*-pentane (voir Chapitre I, Schéma I-5). La transformation du 2MT se fait ainsi selon des réactions consécutives. Il a par ailleurs été précédemment démontré au laboratoire qu'il n'était pas possible, dans ces conditions, de distinguer les deux voies de transformation du 2MT [43,235]. Or la présence du CO semble favoriser l'hydrogénation des pentènes en *n*-pentane. En accord avec les calculs *ab initio*, le monoxyde de carbone pourrait s'adsorber sur le catalyseur sans réelle distinction des bords métallique ou soufre. Il est ainsi possible d'émettre l'hypothèse que le CO modifierait l'environnement électronique du molybdène en surface du catalyseur, ce qui pourrait alors avoir pour conséquence d'augmenter la vitesse d'hydrogénation des pentènes en pentane, sans modification du schéma de transformation du 2MT. Une autre hypothèse pourrait être une modification des réactions de surface conduisant aux pentanes sans passage par les intermédiaires pentènes en phase gaz.

Enfin, nous avons bien montré que cet effet inhibiteur du CO est complètement réversible, puisque l'activité du catalyseur pour la transformation du 2MT et des oléfines est restaurée dès l'arrêt de l'injection de CO. Ceci s'explique clairement par une compétition à

l'adsorption entre les différents composés à la surface du catalyseur. Cet effet a été confirmé par une modélisation cinétique selon un modèle du type Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle a pris en compte des réactions simultanées et compétitives des molécules modèles à la surface du catalyseur.

En revanche, malgré que l'eau ait un impact négatif sur la transformation des molécules modèles, celui-ci est nettement plus faible qu'en présence de monoxyde de carbone. Cette inhibition s'avère similaire pour la transformation des deux molécules étudiées indépendamment ou en mélange. Ceci pourrait aussi s'expliquer par une énergie d'adsorption de l'eau faible à la surface du catalyseur et équivalente à environ -0,9 eV sur les deux bords (métallique et soufre). En outre, l'effet inhibiteur de l'eau est identique que le 2MT et les oléfines (23DMB2N+23DMB1N) soient considérés seuls ou en mélange.

Pour expliquer les différences d'inhibition engendrées entre l'eau et le CO, nous nous sommes basés sur les index de sélectivité qui correspondent aux différences de forces d'adsorption entre les molécules (Tableau III-19). En effet, l'index de sélectivité entre H<sub>2</sub>O et le 2MT est très faiblement négatif sur le bord M, de -0,16 à +0,06 eV/atome de bord, et positif sur le bord S, de 0,10 à 0,13 eV/atome de bord. Ceci signifie que le 2MT est plus fortement adsorbé que l'eau. Par ailleurs, le CO aurait un pouvoir inhibant plus important, les index de sélectivité vis-à-vis du 2MT étant toujours négatifs, de -0,34 à -0,13 eV/atome de bord pour le bord M et de -0,27 à -0,2 eV/atome de bord pour le bord S.

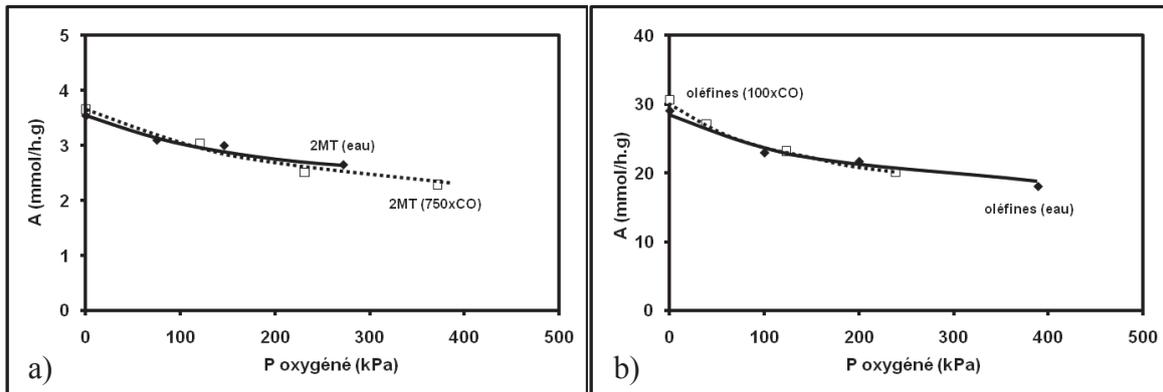
De même, la tendance est similaire vis-à-vis du 23DMB1N. En effet, l'index de sélectivité entre H<sub>2</sub>O et le 23DMB1N est quasi nul, de -0,09 à -0,04 eV/atome de bord. Ceci signifie que l'eau et le 23DMB1N présentent des énergies d'adsorption similaires. De plus, les index de sélectivité calculés en présence du CO sont de -0,43 à -0,19 eV/atome de bord sur le bord M et de -0,45 à -0,37 eV/atome de bord sur le bord S. Ceci confirme également le pouvoir inhibant plus faible d'H<sub>2</sub>O par rapport à CO.

	Index de sélectivité (eV/atome de bord)			
	H <sub>2</sub> O-2MT	CO-2MT	H <sub>2</sub> O-23DMB1N	CO-23DMB1N
Bord M	-0,16 à +0,06	-0,34 à -0,13	nd	-0,43 à -0,19
Bord S	+0,10 à +0,13	-0,27 à -0,2	-0,09 à -0,04	-0,45 à -0,37

**Tableau III-19** : Index de sélectivité entre composés oxygénés (CO et H<sub>2</sub>O) et molécules modèles (2MT et 23DMB1N) pour les bords M et S d'un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

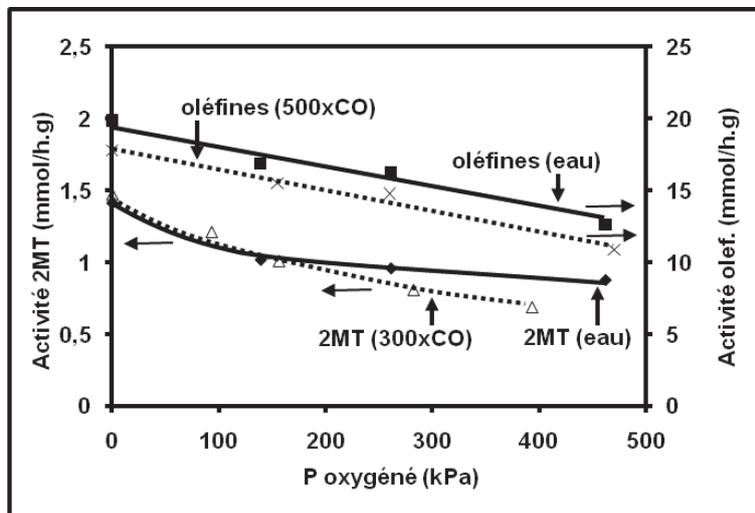
Par ailleurs, l'eau et le CO conduisent à un effet inhibiteur du même type sur la transformation des molécules modèles. Cependant, il faut 750 fois plus d'eau que de CO pour inhiber de la même manière la transformation du 2MT seul (Figure III-55a). De même, une

quantité d'eau 100 fois supérieure à celle de CO est nécessaire pour une même inhibition de la transformation des oléfines seules (Figure III-55b).



**Figure III-55** : Comparaison de l'effet de l'eau et de CO. Transformation a) du 2MT seul et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) seules (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Cette tendance est aussi confirmée lors de la transformation des molécules modèles en mélange. En effet, H<sub>2</sub>O et CO induisent un effet inhibiteur du même type. Cependant, la quantité d'eau nécessaire est beaucoup plus élevée, entre 300 et 500 fois, que celle en CO (Figure III-56). Ceci confirme une constante d'adsorption de l'eau faible.



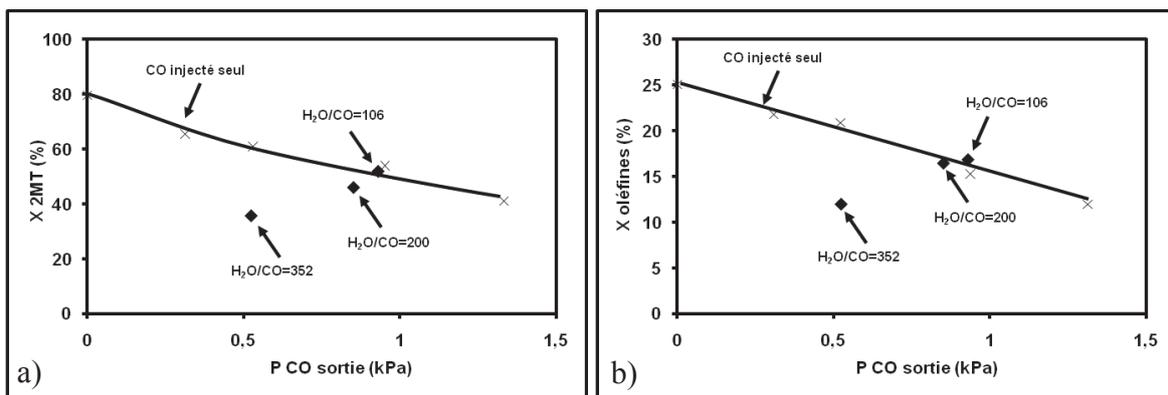
**Figure III-56** : Comparaison de l'effet de l'eau et de CO. Transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) en mélange (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360NL/L)

Enfin, contrairement au monoxyde de carbone, l'eau présente un impact en partie irréversible sur la transformation des molécules modèles. Ceci n'a pas pu être attribué à une dégradation de l'alumine. De même, aucune modification significative n'a pu être mise en évidence par SPX ou MET. Seule une légère désulfuration est à noter. En effet, lors du

traitement de la charge oléfinique, en absence d'eau, une teneur en soufre de 5,1 %pds sur le catalyseur est mesurée (Tableau III-9). Cette valeur décroît progressivement jusqu'à atteindre 3,5 %pds pour l'expérience en présence d'une pression partielle en eau de 389 kPa. De même, la présence d'eau permet de limiter le dépôt de carbone à la surface du catalyseur, mais de manière moindre à celle observée en présence de CO. Ceci confirme que l'eau s'adsorberait moins fortement à la surface du catalyseur. Par conséquent, les sites acides seraient moins protégés pour la formation de coke qu'en présence de CO. De même, l'eau pourrait modifier l'acidité des sites impliqués dans la formation de coke.

Enfin, la présence simultanée d'eau et de CO a aussi un impact sur la transformation des deux molécules modèles qui constituent la charge synthétique. De plus, l'effet négatif observé correspond à celui du CO seul, réellement vu par le catalyseur, dans une gamme de rapports H<sub>2</sub>O/CO jusqu'à 200. En effet, la réaction de *water gas shift* entre le CO et l'eau conduisant à la formation de CO<sub>2</sub> est observée. Néanmoins, le CO<sub>2</sub> et l'eau n'ont pas d'impact direct puisque l'effet négatif mis en évidence correspond à celui du CO non transformé pour la transformation du 2MT (Figure III-57a) et pour la transformation des oléfines (Figure III-57b).

En revanche, au-delà d'un rapport H<sub>2</sub>O/CO de 200, l'inhibition mesurée est supérieure à celle obtenue en présence de CO seul. En effet, les conversions du 2MT et des oléfines dans ces conditions sont inférieures à celles mesurées en présence de CO seul non transformé. Ceci pourrait être dû à la quantité d'eau qui devient très importante. Malgré une conversion élevée de 60 % du CO dans ces conditions, l'eau inhibe la transformation des molécules modèles, ceci même si sa capacité d'adsorption à la surface du catalyseur est beaucoup plus faible que celle du CO. Toutefois, aucune modification du solide n'a été observée après la présence d'eau.



**Figure III-57 :** Transformation de la charge modèle. Comparaison de l'effet de CO seul et de l'effet couplé de CO (1,31 kPa) et H<sub>2</sub>O (139 kPa) (T = 250°C, P = 2 MPa, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Ainsi, ces effets inhibiteurs du CO et dans une moindre mesure de l'eau résultent de compétitions à l'adsorption entre les molécules modèles représentatives d'une essence de FCC, c'est-à-dire le 2MT et le 23DMB2N, et les composés oxygénés modèles (CO et H<sub>2</sub>O). Globalement, le CO est le composé le plus fortement adsorbé par rapport au 2MT et à H<sub>2</sub>S, et enfin par rapport à l'oléfine et l'eau.

## V - CONCLUSION

L'ensemble de ces résultats a permis de montrer des effets inhibiteurs mutuels entre les différentes molécules soufrées, oléfiniques et oxygénées.

En effet, une compétition mutuelle à l'adsorption entre le 2MT et le 23DMB2N en mélange a été mise en évidence expérimentalement. Elle a été confortée par les calculs théoriques *ab initio* des énergies d'adsorption du 2MT et de l'oléfine à la surface du catalyseur. Ceci a permis de démontrer une compétition à l'adsorption en faveur du 2MT et à une compétition cinétique en faveur des oléfines.

De même, un effet inhibiteur des composés oxygénés sur les réactions d'hydrodésulfuration (HDS) du 2MT et d'hydrogénation (HYD) des oléfines a été mis en évidence dès les plus faibles teneurs ajoutées. Ces effets sont aussi dus à des compétitions à l'adsorption entre les composés oxygénés et les molécules organiques modèles. En revanche, des différences sont notées entre le CO et H<sub>2</sub>O. Le CO possède un pouvoir inhibiteur et une capacité à l'adsorption beaucoup plus élevés que l'eau. Par ailleurs, le CO induit une inhibition totalement réversible contrairement à l'eau qui conduit à un impact négatif partiellement irréversible. Ceci a été également expliqué et chiffré par des calculs théoriques et selon un modèle cinétique de type Langmuir-Hinshelwood pour le CO seul.

Cependant, lors de la présence simultanée du CO et d'H<sub>2</sub>O, l'effet inhibiteur mesuré correspond, dans une certaine gamme de rapport H<sub>2</sub>O/CO, à celui du CO seul.

Enfin, dans nos conditions opératoires, nous avons pu mettre en évidence que la présence de CO et/ou d'eau ne modifient pas la sélectivité HDS/HYD qui est le paramètre clef pour l'hydrotraitement d'une essence.

**CHAPITRE IV : COMPARAISON DE L'IMPACT  
DES COMPOSES OXYGENES SUR DES  
CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE  
PROMU PAR DU NICKEL OU DU COBALT**



Les catalyseurs à base de molybdène supporté sur alumine et promu par du nickel ou du cobalt ont fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature pour les réactions d'hydrotraitement. En effet, selon la réaction (hydrodésulfuration, hydrodésazotation, hydrodésoxygénation, hydrogénation), la composition de la charge à hydrotraiter, les conditions opératoires (température, pression) et la présence d'H<sub>2</sub>S et de sa teneur, le comportement du promoteur nickel ou cobalt est très différent [10,11,207]. Ainsi, des travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont montré que le catalyseur à base de molybdène promu par du nickel pouvait être plus actif qu'un catalyseur promu par du cobalt pour l'hydrogénation, à 150°C et sous pression atmosphérique, d'oléfines telles que le cyclopentène ou le 3,3-diméthylbut-1-ène [6,236]. En revanche, ces catalyseurs présentent des activités similaires pour l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène, à pression atmosphérique et à 400°C [237]. De plus, le catalyseur promu par le nickel est beaucoup plus sensible à la teneur en soufre de la charge [10,11,207]. Par exemple, pour la transformation du 4,6-diméthylthiophène sous 4 MPa et 340°C selon la pression partielle d'H<sub>2</sub>S, les catalyseurs NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent des activités différentes [207]. En effet, le catalyseur NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serait le plus actif à faible pression partielle d'H<sub>2</sub>S. Les performances de ces deux catalyseurs deviennent similaires au-delà d'une pression partielle en H<sub>2</sub>S de 0,1 MPa.

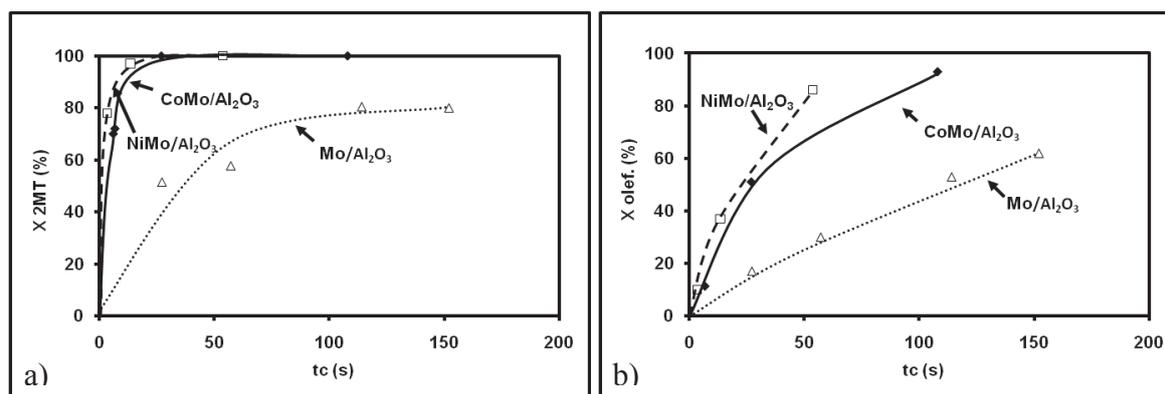
En revanche, très peu de travaux relatent les performances des catalyseurs promus en hydrodésoxygénation pure ou en hydrodésulfuration en présence de composés oxygénés. Par conséquent, il est important de comparer les performances des catalyseurs à base de molybdène supporté sur alumine et promu par du nickel ou du cobalt, aussi bien en termes d'activité que de sélectivité pour la transformation de la charge modèle, en présence de composés oxygénés.

L'effet du promoteur nickel et cobalt sur les catalyseurs à base de molybdène a tout d'abord été étudié sur la charge modèle et dans les conditions opératoires définies dans le chapitre précédent. Par ailleurs, l'effet du CO seul et en présence d'eau pour un rapport H<sub>2</sub>O/CO égal à 106 a aussi été tout spécialement étudié.

## **I - TRANSFORMATION DE LA CHARGE MODELE EN PRESENCE DE CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE SUPPORTE SUR ALUMINE**

Les performances des catalyseurs à base de molybdène promu par du nickel ou du cobalt ont été comparées pour la transformation de la charge modèle dans une large gamme de conversions des composés soufrés et oléfiniques. Pour cela, des temps de contact compris entre 5 et 153 s ont été appliqués en faisant varier la masse de catalyseur et/ou les débits de charge et de gaz. Les autres conditions opératoires sont identiques à celles utilisées dans le chapitre précédent, c'est-à-dire une température de 250°C, une pression totale de 2MPa et un rapport H<sub>2</sub>/charge égal à 360 NL/L.

Dans ces conditions, les catalyseurs promus par le nickel ou le cobalt sont plus actifs que le catalyseur à base de molybdène non promu pour la transformation du 2MT (Figure IV-1a) et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N, Figure IV-1b). A noter que les performances du catalyseur promu par le nickel sont légèrement supérieures à celles du catalyseur promu par le cobalt pour la transformation du 2MT. Par ailleurs, les produits de transformation du 2MT observés en présence des trois catalyseurs sont des produits totalement désulfurés. Le taux d'HDS est donc égal à la conversion du 2MT. En revanche, le catalyseur promu par le nickel serait plus hydrogénant que celui promu par le cobalt (pente à l'origine plus importante).



**Figure IV-1** : Transformation de la charge modèle. Comparaison des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la conversion a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) en fonction du temps de contact (T = 250°C, P = 2 MPa, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

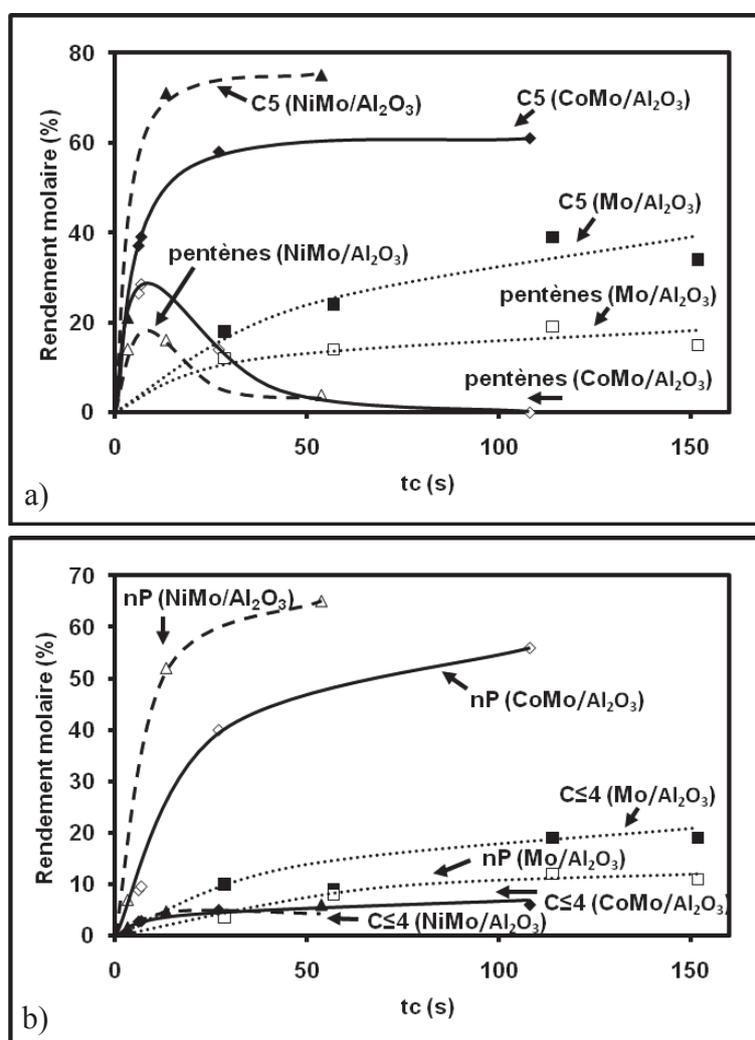
Ceci est confirmé par le calcul des activités des catalyseurs pour la transformation du 2MT et des oléfines, à environ 40 et 20 % de conversion respectivement (Tableau IV-1). Nous constatons que le catalyseur à base de molybdène promu par le nickel est le plus actif aussi bien pour la transformation du 2MT que des oléfines par rapport au catalyseur promu par du cobalt et par rapport au catalyseur non promu.

Activité (mmol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	2MT	oléfines
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	18
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	28
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	6

**Tableau IV-1** : Transformation de la charge modèle. Activités des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la transformation du 2MT et des oléfines à *iso*-conversion respectivement de 40 et 20 %

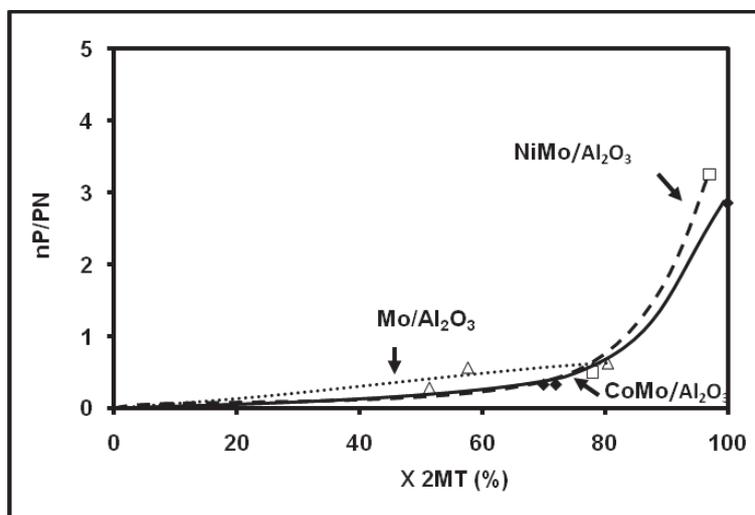
En effet, l'activité pour la transformation du 2MT est de  $2,3 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  pour le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une activité proche de  $1,5 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  est calculée pour le catalyseur promu par le cobalt. Enfin, le catalyseur non promu est le moins actif pour la transformation du 2MT ( $0,3 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ). De même, le catalyseur promu par le nickel est le plus actif pour la transformation des oléfines, avec une activité de  $28 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

La transformation du 2MT correspond très majoritairement à la formation d'hydrocarbures en C<sub>5</sub> (pentane et pentènes) (Figure IV-2a et Figure IV-2b). Les pentènes sont les produits primaires de réactions qui sont hydrogénés ensuite *in situ* en pentane. Les rendements en produits de craquage (C<sub>≤4</sub>) n'excèdent pas 20 % pour des temps de contacts importants et sont les plus élevés pour le catalyseur non promu (Figure IV-2b).



**Figure IV-2** : Transformation de la charge modèle. Distribution des produits de transformation du 2MT en fonction du temps de contact et pour différents catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T = 250°C, P = 2 MPa, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L, (a) C<sub>5</sub> : hydrocarbures en C<sub>5</sub> (b) nP : n-pentane, C<sub>≤4</sub> : craquage)

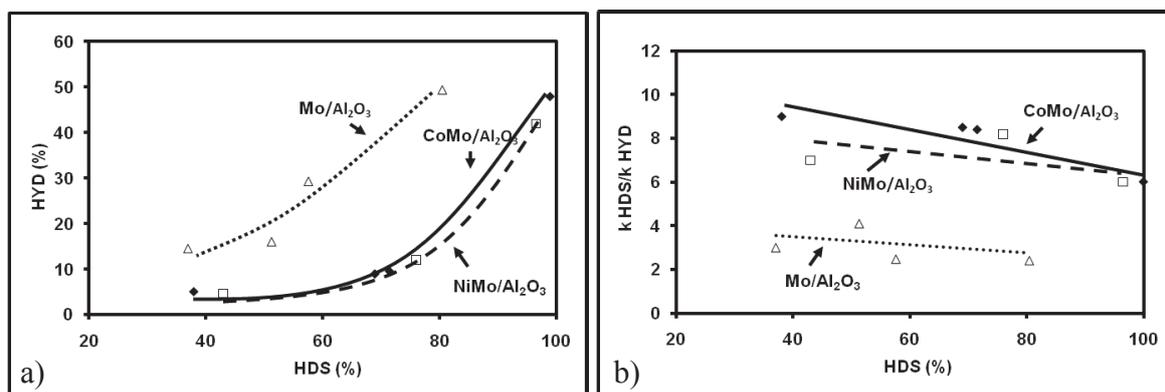
Ceci se traduit par une sélectivité nP/PN entre le *n*-pentane (nP) et les pentènes (PN), produits de désulfuration totale du 2MT, qui est constante en fonction de la conversion du 2MT quel que soit le catalyseur (Figure IV-3).



**Figure IV-3** : Transformation de la charge modèle. Sélectivité nP/PN (*n*-pentane/pentènes), produits de transformation du 2MT, en fonction des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du temps de contact (T = 250°C, P = 2 MPa, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Enfin, l'introduction d'un promoteur (cobalt ou nickel) limite les réactions d'hydrogénation des oléfines lorsque l'on se place dans des conditions d'hydrodésulfuration poussée, par rapport au catalyseur non promu Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure IV-4a). En effet, à titre d'exemple pour une conversion de 80 % du 2MT, le taux d'hydrogénation des oléfines est de 49 % pour le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 22 % pour le catalyseur promu par le cobalt et de 20 % pour le catalyseur promu par le nickel. Cependant, quel que soit le catalyseur, le taux d'hydrogénation augmente fortement avec le taux d'HDS. Ainsi, le taux d'hydrogénation du catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente de 12 à 50 % lorsque le taux d'HDS croît de 37 à 80 %. De même, le taux d'hydrogénation du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente de 5 à 48 % lorsque le taux d'HDS croît de 38 à 99 %. Enfin, le taux d'hydrogénation du catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente de 4,6 à 41 % lorsque le taux d'HDS croît de 42 à 96 %.

Par conséquent, la sélectivité  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$ , définie comme le rapport entre la constante de vitesse  $k_{\text{HDS}}$  en HDS et la constante de vitesse  $k_{\text{HYD}}$  en hydrogénation, décroît fortement pour les catalyseurs promus quand le taux d'HDS augmente (Figure IV-4b). Les sélectivités des catalyseurs promus ont un comportement proche. En effet, la sélectivité des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue d'environ 8 à 6 lorsque la conversion du 2MT augmente de 40 à 100 %. En revanche, le catalyseur non promu Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une sélectivité inférieure mais quasiment stable à environ 3 quel que soit le taux d'HDS.



**Figure IV-4 :** Transformation de la charge modèle. Evolution a) du taux d'hydrogénation et b) de la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$ , en fonction du taux d'HDS pour les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T = 250°C, P = 2 MPa, H<sub>2</sub>/charge = 360NL/L)

## II - IMPACT DES COMPOSES OXYGENES

### II. 1 - Impact du monoxyde de carbone seul

L'impact du CO a été évalué sur les activités des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> directement pour la transformation d'une charge modèle de FCC et sera comparé à celui observé avec le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (voir Chapitre III).

La même procédure expérimentale (température de 250°C, pression totale de 2 MPa et rapport volumique H<sub>2</sub>/charge égal à 360 NL/L) qu'en présence de catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été suivie. Des pressions partielles en CO comprises entre 0 et 1,31 kPa (représentant 98 ppm dans H<sub>2</sub>, correspondant aux teneurs maximales étudiées jusqu'alors) ont été appliquées.

Le CO ne se transforme pas dans les conditions de réaction. Ainsi, la teneur en CO en sortie est égale à la teneur en CO en entrée (comme observé pour le catalyseur de référence CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

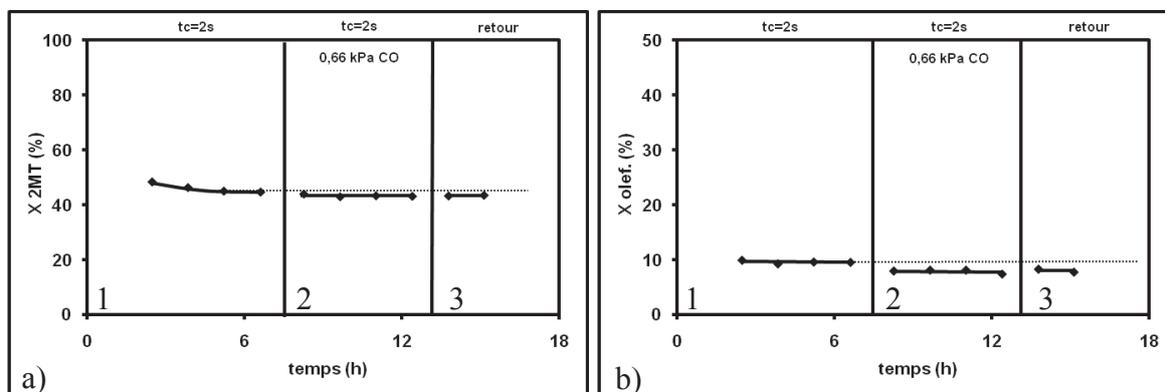
Les expériences ont été réalisées en créneaux selon le protocole décrit ci-dessous. Une expérience type correspond à l'injection successive :

- 1/ Des molécules modèles (2MT et 23DMB2N) en mélange (créneau référence),
- 2/ Des molécules modèles en mélange en présence de CO à *iso*-temps de contact du créneau 1. Ceci permet de chiffrer la perte d'activité.
- 3/ Des molécules modèles en mélange, après arrêt de l'introduction de CO, dans les mêmes conditions que le créneau 1. Les éventuelles modifications d'activité et de sélectivité du solide seront ainsi mises en évidence.

#### II. 1. 1 - Catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

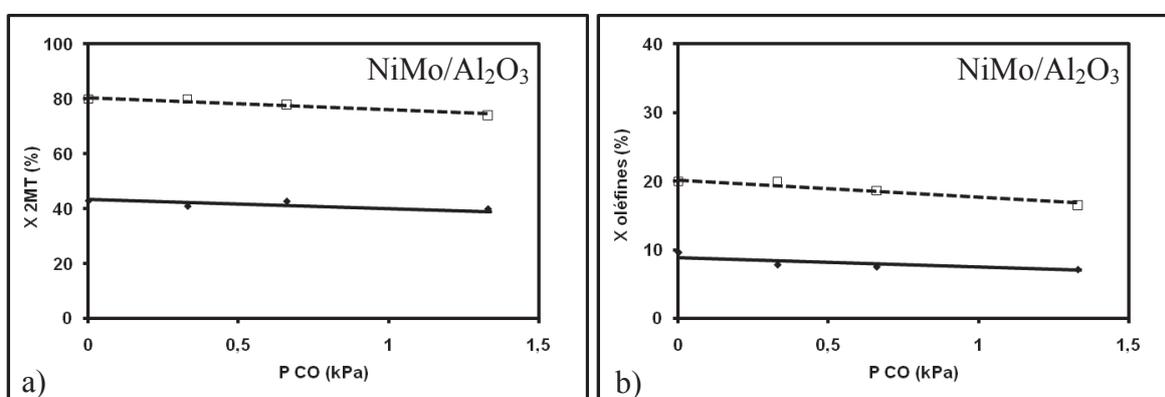
A titre d'exemple, nous avons reporté Figure IV-5 le profil d'expériences en présence d'une pression partielle de 0,66 kPa de CO et du catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Lors du premier

créneau référence, la conversion est de 43 % pour le 2MT et de 10 % pour les oléfines (23DMB2N+23DMB1N). La présence d'une pression partielle de 0,66 kPa de CO (créneau 2) ne modifie pas la conversion du 2MT et des oléfines.



**Figure IV-5 :** Transformation de la charge modèle. Impact du monoxyde de carbone (0,66 kPa) sur la transformation a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ ,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2/\text{charge} = 360 \text{ NL/L}$ )

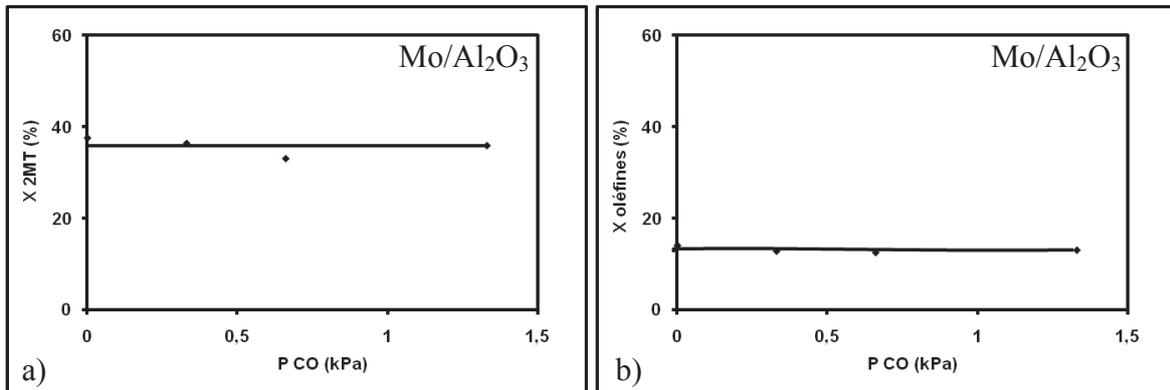
Ceci est également valable dans une large gamme de conversions, entre 43 et 80 % pour le 2MT (Figure IV-6a) et entre 10 % et 20 % pour les oléfines (Figure IV-6b). En effet, les conversions du 2MT et des oléfines n'évoluent pas, quelle que soit la pression partielle en CO appliqué.



**Figure IV-6 :** Transformation de la charge modèle. Effet de la pression partielle en CO sur la transformation a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ ,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2/\text{charge} = 360 \text{ NL/L}$ )

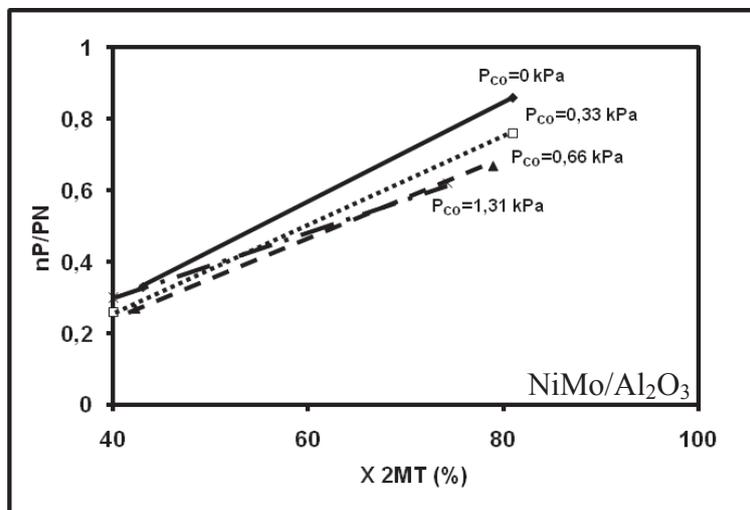
Des résultats similaires sont obtenus pour le catalyseur non promu  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , où le monoxyde de carbone ne présente aucun impact sur la conversion des molécules modèles (Figure IV-7a et Figure IV-7b). En effet, la conversion du 2MT reste stable à 38 %, quelle que soit la pression partielle en CO appliquée (Figure IV-7a). De même, la conversion des

oléfines est constante et égale à 14 % indépendamment de la pression partielle en CO (Figure IV-7b).



**Figure IV-7 :** Transformation de la charge modèle. Effet de la pression partielle en CO sur la transformation a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ ,  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2/\text{charge} = 360 \text{ NL/L}$ )

Par ailleurs, la sélectivité  $n\text{P}/\text{PN}$  ( $n$ -pentane/pentènes) des produits de désulfuration du 2MT n'est pas modifiée à faible conversion pour le catalyseur  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  par la présence du monoxyde de carbone (Figure IV-8). De faibles différences sont cependant observées à conversion élevée de 80 % du 2MT.



**Figure IV-8 :** Transformation de la charge modèle. Impact de la pression partielle en CO sur le rapport  $n\text{P}/\text{PN}$  ( $n\text{P}$  :  $n$ -pentane,  $\text{PN}$  : pentènes) en fonction de la conversion du 2MT ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2/\text{charge} = 360 \text{ NL/L}$ )

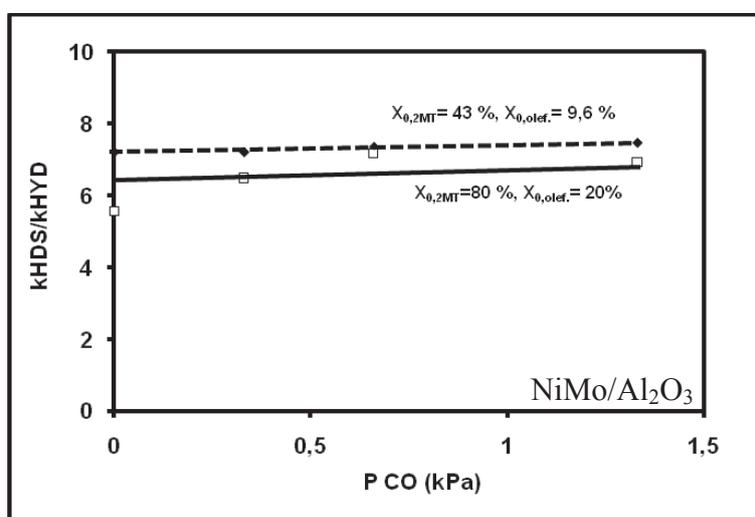
Il en est de même en présence du catalyseur non promu  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tableau III-2). En effet, la sélectivité  $n\text{P}/\text{PN}$  reste constante et égale à environ 0,16, quelle que soit la pression partielle en CO appliquée. La comparaison est ici effectuée pour une seule conversion de 37 % du 2MT.

Chapitre IV : Impact des composés oxygénés sur des catalyseurs à base de molybdène supporté

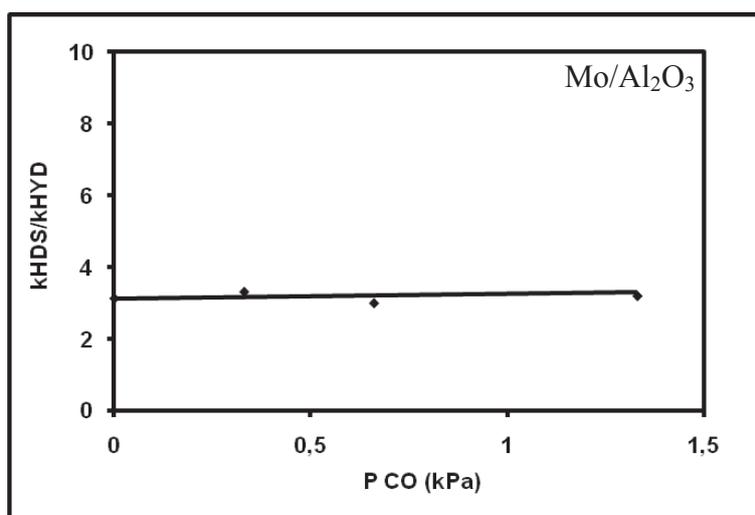
$P_{CO}$ (kPa)	0	0,33	0,66	1,31
nP/PN	0,16	0,14	0,17	0,17

**Tableau IV-2** : Influence de la pression partielle en CO sur le rapport nP/PN (nP : *n*-pentane, PN : pentènes) lors de la transformation du 2MT seul ( $X_{2MT} = 37\%$ ) ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 2$  MPa, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Par conséquent, la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$  du catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure IV-9) et du catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure IV-10) est quasi constante quelle que soit la pression partielle en CO appliquée. En effet, celle-ci est de 6,5 ou 7 pour le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon que la conversion du 2MT soit égale à 43 ou 80 %, et de 3 pour le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure IV-9** : Transformation de la charge modèle. Effet de la pression partielle en CO sur la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$  ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 2$  MPa, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)



**Figure IV-10** : Transformation de la charge modèle. Effet de la pression partielle en CO sur la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$  ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 2$  MPa, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

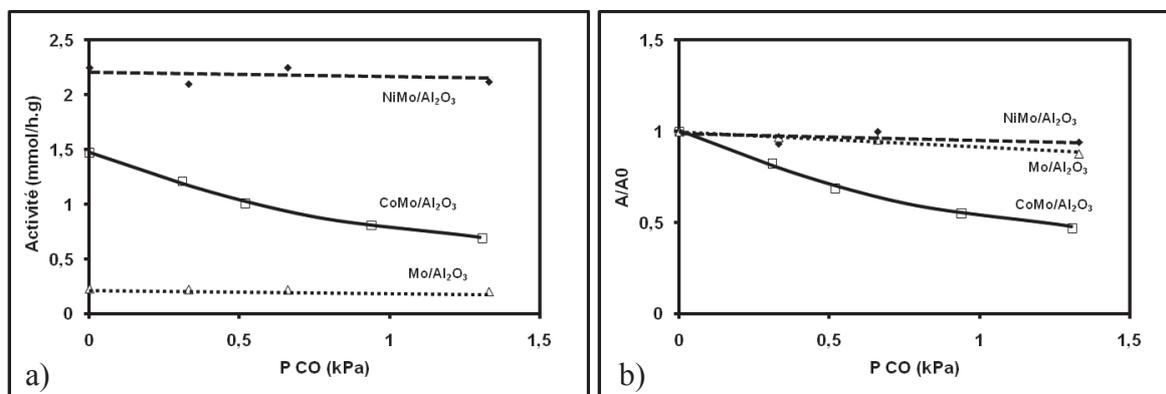
II. 1. 2 - Comparaison de l'effet promoteur du cobalt et du nickel

Les catalyseurs  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été comparés à *iso*-conversion du 2MT (environ de 40 %) et des oléfines (environ de 20 %). Ces catalyseurs ont des comportements très différents de ce qui a pu être observé sur le catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en présence du CO pour la transformation du 2MT. En effet, le CO ne présente aucun effet inhibiteur sur les catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ainsi, l'évolution de l'activité de ces trois catalyseurs pour la transformation du 2MT (Figure IV-11a) et des oléfines (Figure IV-12a) en présence de différentes teneurs en CO est reportée. De même, la perte d'activité définie comme le rapport  $A/A_0$  entre l'activité  $A$  en présence de CO et l'activité référence  $A_0$  en absence de CO est indiquée Figure IV-11b pour le 2MT et Figure IV-12b pour les oléfines.

Tout d'abord, on constate bien que le catalyseur  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est plus actif pour la transformation du 2MT que le catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , le moins actif étant le catalyseur  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  non promu (Figure IV-11a). En effet, en absence de CO et comme décrit dans le Tableau IV-1, le catalyseur  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  présente une activité pour la transformation du 2MT de  $2,3 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ , le catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $1,5 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  et le catalyseur  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $0,3 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ . Cet ordre d'activité est conservé en présence de CO, quelle que soit sa pression partielle.

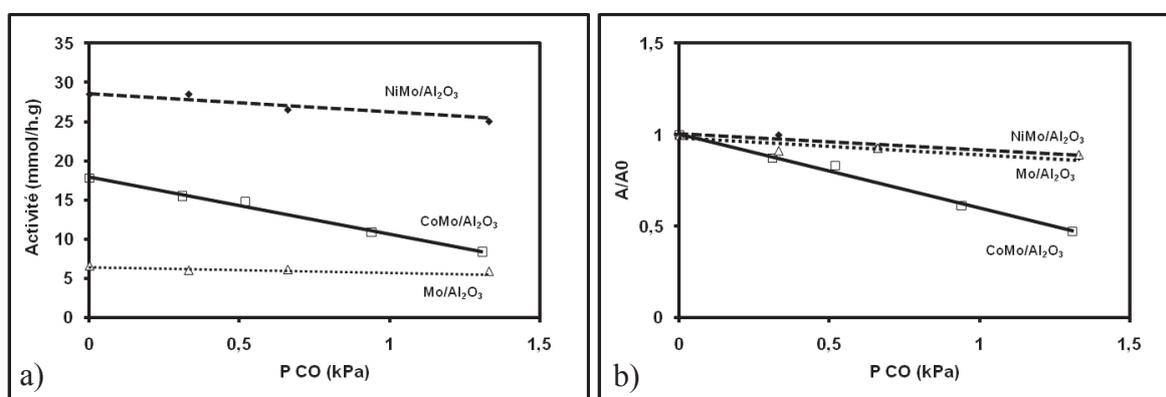
En revanche, le catalyseur promu par le nickel et le catalyseur non promu ont un comportement vis-à-vis du CO très différent de celui observé en présence du catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (voir Chapitre III). Ainsi, contrairement au catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , aucun effet du CO n'est mis en évidence avec les catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En effet, un rapport  $A/A_0$  constant de 1 est trouvé pour les catalyseurs  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , alors qu'il chute à 0,5 en présence d'une pression partielle en CO de 1,31 kPa pour le catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ceci correspond à une perte de 50 % de l'activité initiale.



**Figure IV-11** : Transformation du 2MT en charge modèle. Effet de la pression partielle en CO sur a) les activités des catalyseurs  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et sur b) les pertes d'activités  $A/A_0$  ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ ,  $\text{H}_2/\text{charge} = 360 \text{ NL/L}$ )

La tendance est exactement la même vis-à-vis de la transformation des oléfines. En effet, le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus actif pour la transformation des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) que le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le catalyseur le moins actif étant le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non promu (Figure IV-12a). En effet, une activité de 28 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> a été calculée pour le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et de 18 et 6 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> respectivement pour les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau IV-1).

Aucun effet du CO n'est observé pour la transformation des oléfines sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainsi, les rapports A/A<sub>0</sub> sont quasi constants et égaux à 1, quelle que soit la pression en CO (Figure IV-12b). En revanche, en présence d'une pression partielle en CO 1,31 kPa et en présence du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un rapport A/A<sub>0</sub> égal à 0,5 est calculé, soit 50 % de perte de l'activité initiale.



**Figure IV-12** : Transformation des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) en charge modèle. Effet de la pression partielle en CO sur a) les activités des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur b) les pertes d'activités A/A<sub>0</sub> (T = 250°C, P = 2 MPa, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

Cependant, quel que soit le catalyseur, la présence de monoxyde de carbone ne modifie pas la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$ , calculée pour une même conversion du 2MT d'environ 35 % (Tableau IV-3).

	P <sub>CO</sub> (kPa)	0	1,31
$k_{HDS}/k_{HYD}$	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,9	9
	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	6,9
	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	3,0

**Tableau IV-3** : Transformation de la charge modèle. Influence de la pression partielle en CO sur la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$  des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T = 250°C, P = 2 MPa, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

## II. 2 - Impact conjugué du monoxyde de carbone et de l'eau

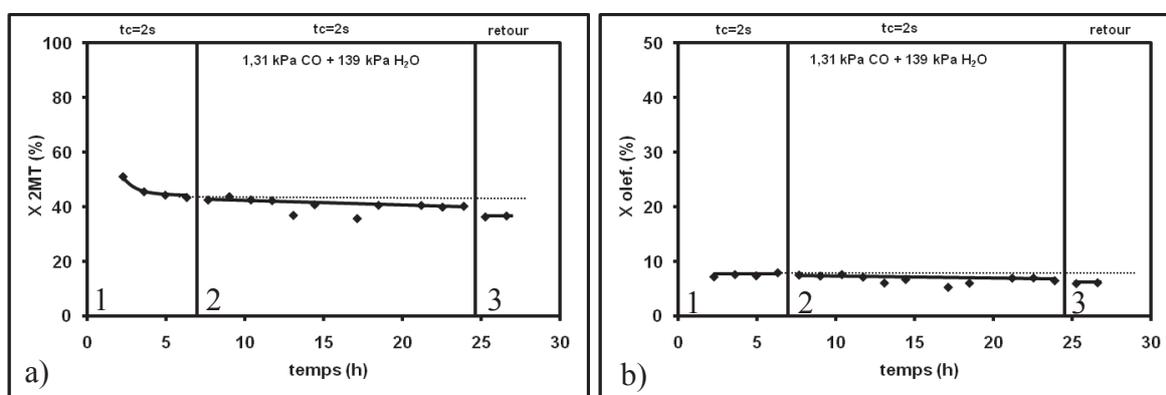
Des teneurs fixes en eau et en CO ont été utilisées, correspondant à des pressions partielles respectivement de 1,31 kPa en CO et de 139 kPa en eau, soit un rapport H<sub>2</sub>O/CO égal à 106. Dans ces conditions opératoires, les performances des catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été comparées au catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (voir Chapitre III) pour la transformation de la charge modèle.

### II. 2. 1 - Catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les conditions expérimentales restent identiques à celles utilisées jusqu'alors. Le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudié pour la transformation de la charge modèle à deux temps de contact différents (2 et 6 s, respectivement Figure IV-13 et Figure IV-14) afin de comparer l'impact du rapport H<sub>2</sub>O/CO à des conversions différentes en 2MT et en oléfines. Ainsi, deux conversions de 44 et 79 % du 2MT ont été étudiées. Ceci correspond à des conversions des oléfines de 7,6 et 20 %. Pour ces deux expériences, le CO a respectivement été converti à 9 % (temps de contact le plus faible, 2 s) et 10 % (temps de contact le plus élevé, 6 s) en CO<sub>2</sub> uniquement.

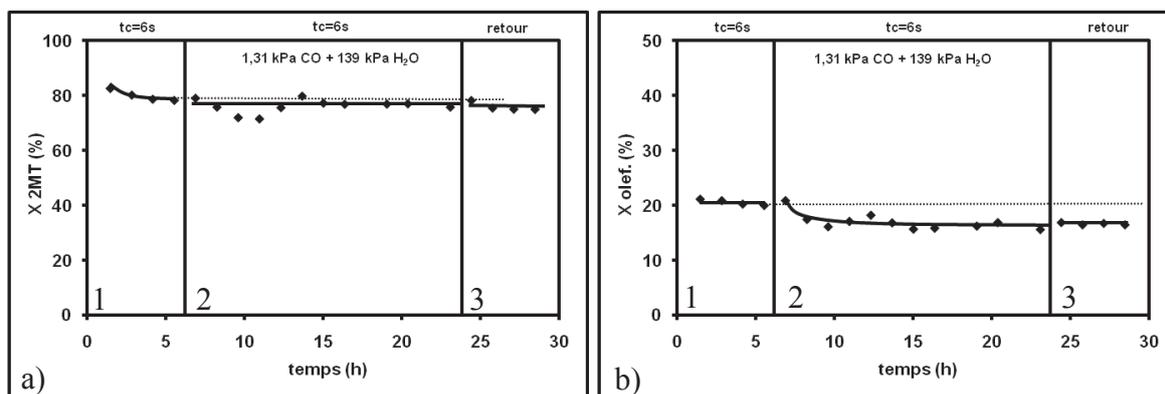
On note un effet très faible de l'introduction simultanée d'H<sub>2</sub>O et CO aussi bien sur la transformation du 2MT que des oléfines, et ceci quelle que soit la conversion des molécules modèles. En effet, pour une conversion du 2MT de 44 % (Figure IV-13a, créneau 1), l'impact des molécules oxygénées est très faible puisque la conversion diminue uniquement à 40 % (créneau 2). De même, la conversion des oléfines décroît (Figure IV-13b) de 7,6 % à 7 % par l'ajout de CO et H<sub>2</sub>O.

En revanche, après l'arrêt de l'injection du CO et d'H<sub>2</sub>O, les conversions du 2MT et des oléfines ne sont pas totalement retrouvées. Ainsi, la conversion du 2MT qui était de 44 % initialement n'est que de 36 %. De même, la conversion des oléfines décroît de 7,6 % initialement à 6 % après l'arrêt de l'injection des composés oxygénés.



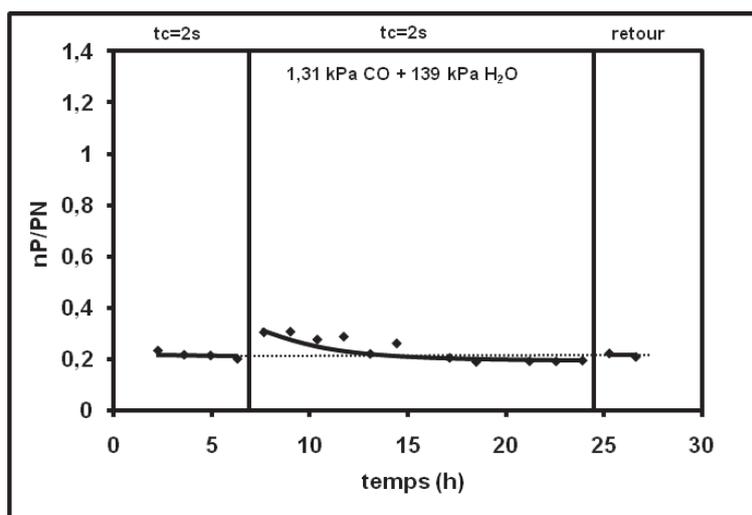
**Figure IV-13** : Transformation de la charge modèle. Impact de l'introduction simultanée de 1,31 kPa de CO et de 139 kPa d'eau sur la transformation a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) (T = 250°C, P = 2 MPa, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

De la même façon, pour des conversions des molécules modèles plus élevées, c'est-à-dire pour une conversion du 2MT de 79 % et une conversion des oléfines de 20 % (obtenues pour un temps de contact de 6 s), l'ajout de l'eau et de CO n'a quasiment aucune influence sur la conversion du 2MT. En effet, la conversion du 2MT reste quasi constante au cours de l'expérience. Cependant, la conversion des oléfines décroît de 20 % à 16 % par l'ajout du même mélange d'eau et de CO. Après l'arrêt de l'ajout des composés oxygénés (créneau 3), une conversion des oléfines de 17 % est mesurée.



**Figure IV-14** : Transformation de la charge modèle. Impact de l'introduction simultanée de 1,31 kPa de CO et de 139 kPa d'eau sur la transformation a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ ,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2/\text{charge} = 360 \text{ NL/L}$ )

De même, l'introduction simultanée de CO et d'H<sub>2</sub>O ne modifierait pas la sélectivité nP/PN entre le *n*-pentane et les pentènes (produits de transformation du 2MT). En effet, le rapport nP/PN apparaît constant et égal à 0,2, que ce soit avant, pendant ou après l'injection des composés oxygénés (Figure IV-15).



**Figure IV-15** : Transformation de la charge modèle. Impact de l'introduction simultanée de 1,31 kPa de CO et de 139 kPa d'eau sur la sélectivité nP/PN (*n*-pentane/pentènes), produits de transformation du 2MT ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ ,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2/\text{charge} = 360 \text{ NL/L}$ )

Chapitre IV : Impact des composés oxygénés sur des catalyseurs à base  
de molybdène supporté

Enfin, la sélectivité  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$  n'est que très faiblement affectée par la présence d'eau et de CO, quelles que soient les conversions du 2MT et des oléfines (Tableau IV-4). En effet, pour les conversions en 2MT et en oléfines respectivement de 44 et 7,6 %, la sélectivité  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$  est égale à 7,2 en absence de composé oxygéné et à 7 en présence de CO et d'eau. Ceci correspond à une inhibition identique de 8 %, chiffrée par le rapport  $X/X_{\text{CO+H}_2\text{O}}$ . Pour les conversions en 2MT de 79 % et en oléfines de 20 %, la sélectivité  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$  n'évolue que très peu, de 6,8 en absence de composé oxygéné à 8,2 en présence de CO et d'eau. Cet effet peut être expliqué par une inhibition plus faible de la transformation du 2MT (2 %) que celle des oléfines (20 %).

Faible conversion	Sans oxygéné	CO + H <sub>2</sub> O	Perte de conv.
X 2MT (%)	44	40	8
X oléfines (%)	7,6	7	8
Sélectivité $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$ ( $\pm 5$ %)	7,2	7	-
Forte conversion	Sans oxygéné	CO + H <sub>2</sub> O	Perte de conv.
X 2MT (%)	79	77	2
X oléfines (%)	20	16,3	20
Sélectivité $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$ ( $\pm 5$ %)	6,8	8,2	-

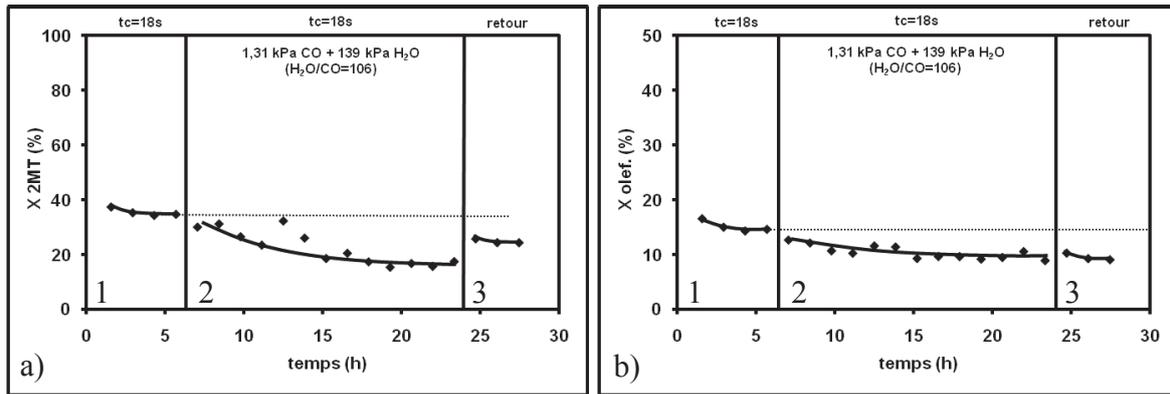
**Tableau IV-4** : Transformation de la charge modèle. Influence de l'introduction simultanée de 1,31 kPa de CO et de 139 kPa d'eau sur la sélectivité  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$  (T = 250°C, P = 2 MPa, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

### II. 2. 2 - Catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'impact de l'introduction simultanée de 1,31 kPa de CO et de 139 kPa d'eau a également été étudié sur la transformation d'une charge modèle (Figure IV-16a pour la transformation du 2MT et Figure IV-16b pour la transformation des oléfines) sur le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les conditions expérimentales restent identiques à celles utilisées jusqu'alors. Il est à noter que la conversion du CO, en CO<sub>2</sub> uniquement, est de 15 % dans ces conditions.

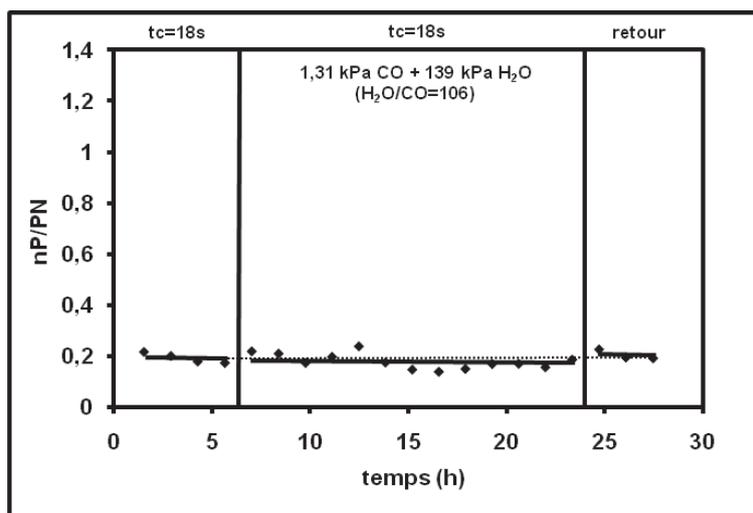
Contrairement au catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'introduction simultanée de l'eau et du CO présente un effet négatif sur la transformation des deux molécules modèles en présence du catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'inhibition est cependant plus importante sur la transformation du 2MT que sur la transformation des oléfines. De plus, cet effet apparaît comme partiellement réversible sur la transformation du 2MT, et irréversible sur la transformation des oléfines. En effet, l'ajout du mélange CO et H<sub>2</sub>O dans un rapport H<sub>2</sub>O/CO = 106 entraîne une diminution de la conversion du 2MT de 36 % (créneau 1) à 17 % (créneau 2), et une conversion de 25 % est retrouvée en fin d'expérience (créneau 3). De même la conversion des oléfines décroît de 15 % à 9,6 %, et une conversion de 9,4 % est récupérée au point retour.

## Chapitre IV : Impact des composés oxygénés sur des catalyseurs à base de molybdène supporté



**Figure IV-16 :** Transformation de la charge modèle. Impact de l'introduction simultanée de 1,31 kPa de CO et de 139 kPa d'eau sur la transformation a) du 2MT et b) des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ ,  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2/\text{charge} = 360 \text{ NL/L}$ )

En revanche, la présence des composés oxygénés ne modifie pas la sélectivité des produits de transformation du 2MT (Figure IV-17), comme déjà observé avec le catalyseur  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le rapport *n*-pentane/pentènes reste constant malgré l'introduction de l'eau et du CO.



**Figure IV-17 :** Transformation de la charge modèle. Impact de l'introduction simultanée de 1,31 kPa de CO et de 139 kPa d'eau sur la sélectivité nP/PN (*n*-pentane/pentènes), produits de transformation du 2MT ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ MPa}$ ,  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2/\text{charge} = 360 \text{ NL/L}$ )

Enfin, la sélectivité  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$  semble légèrement modifiée (Tableau IV-5). En effet, cette sélectivité décroît de 2,8 en absence de composé oxygéné à 1,8 en présence de CO et d'eau. Ceci peut s'expliquer par une inhibition, traduit par le rapport  $X/X_{\text{CO}+\text{H}_2\text{O}}$ , plus forte de 53 % de la transformation du 2MT, correspondant à une diminution de 36 % à 17 % de la conversion. En revanche, l'inhibition de la transformation des oléfines est uniquement de 35 %, correspondant à une diminution de la conversion de 15 à 9,6 %.

Chapitre IV : Impact des composés oxygénés sur des catalyseurs à base  
de molybdène supporté

$t_c = 18$ s	Sans oxygéné	CO+H <sub>2</sub> O	Perte de conversion
X 2MT (%)	36	17	53
X oléfines (%)	15	9,6	35
Sélectivité $k_{HDS}/k_{HYD}$	2,8	1,8	-

**Tableau IV-5** : Transformation de la charge modèle. Influence de l'introduction simultanée de 1,31 kPa de CO et de 139 kPa d'eau sur la sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$  ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 2$  MPa, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/charge = 360 NL/L)

*II. 2. 3 - Comparaison de l'effet promoteur du cobalt et du nickel*

Le Tableau IV-6 permet de comparer, en termes d'activité, les résultats obtenus sur l'impact du CO seul et en mélange avec H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O/CO = 106) sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la transformation de la charge modèle par rapport aux résultats obtenus avec le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (présentés dans le Chapitre III).

Ainsi, le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apparaît être le plus actif pour la transformation du 2MT et des oléfines en absence et en présence de composés oxygénés (Tableau IV-6). En effet, les activités des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont, pour la transformation du 2MT, respectivement de 2,12, 0,69 et 0,20 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> en présence de CO seul et respectivement de 2,05, 0,52 et 0,11 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> en présence du mélange CO et H<sub>2</sub>O. Pour la transformation des oléfines, les activités de ces solides sont respectivement de 25, 8,4 et 6,7 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> en présence de CO seul et respectivement de 22,9, 11,8 et 5,9 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> en présence du mélange CO et H<sub>2</sub>O.

catalyseur		A (mmol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	A <sub>CO</sub> (mmol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	A <sub>CO+H<sub>2</sub>O</sub> (mmol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	A <sub>CO+H<sub>2</sub>O</sub> /A <sub>CO</sub>
2MT	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	2,12	2,05	0,97
	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	0,69	0,52	0,75
	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,20	0,11	0,55
Oléfines	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	25	22,9	0,92
	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	8,4	11,8	1,40
	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	6,7	5,9	0,88

**Tableau IV-6** : Transformation de la charge modèle. Activités A en absence de composé oxygéné, A<sub>CO</sub> en présence de 1,31 kPa de CO, A<sub>CO+H<sub>2</sub>O</sub> en présence de CO (1,31 kPa) et H<sub>2</sub>O (139 kPa) et perte d'activité A<sub>CO+H<sub>2</sub>O</sub>/A<sub>CO</sub> due à la présence de l'eau pour les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

De manière à montrer l'impact de la présence d'eau par rapport au CO seul, nous avons comparé, dans le Tableau IV-6, les pertes d'activité mesurées pour la transformation de la

charge modèle en présence des trois systèmes catalytiques. On note alors très peu de différences par la présence d'eau pour le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la transformation du 2MT. En effet, un rapport  $A_{CO+H_2O}/A_{CO}$  égal à 0,97 est calculé. L'eau présente cependant un impact inhibiteur modéré sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $A_{CO+H_2O}/A_{CO} = 0,75$ ) et un impact inhibiteur important sur le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $A_{CO+H_2O}/A_{CO} = 0,55$ ).

En revanche, très peu de différences sont mises en évidence pour le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la transformation des oléfines. En effet, un rapport  $A_{CO+H_2O}/A_{CO}$  égal à 0,92 est calculé. L'eau semble cependant présenter un impact positif important sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $A_{CO+H_2O}/A_{CO} = 1,40$ ) et un impact inhibiteur faible sur le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $A_{CO+H_2O}/A_{CO} = 0,88$ ). L'eau en mélange avec le CO aurait ainsi un impact plus important par rapport au CO seul sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

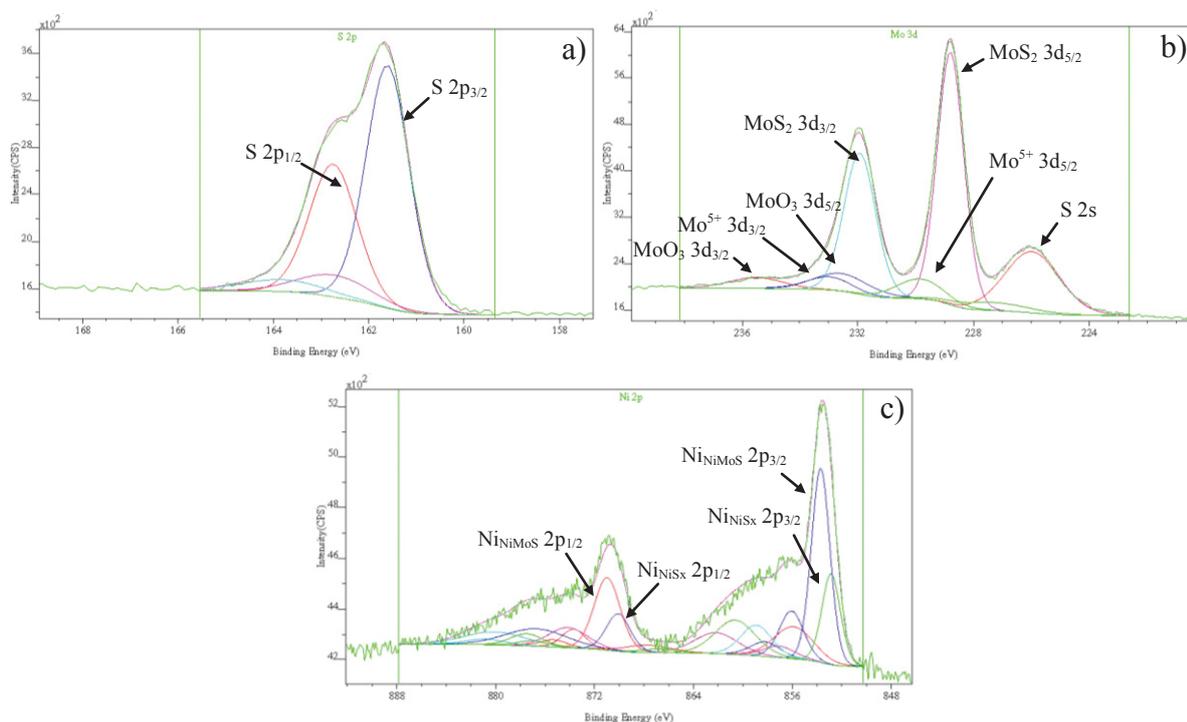
De même, des différences plus ou moins importantes sont aussi mises en évidence pour les sélectivités  $k_{HDS}/k_{HYD}$  (Tableau IV-7) en présence de CO seul et en présence du mélange CO et H<sub>2</sub>O. Les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apparaissent comme étant les catalyseurs les plus sélectifs quelles que soient les conditions. En effet des valeurs de sélectivité  $k_{HDS}/k_{HYD}$  des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 9,0, 6,9 et 3,0 respectivement sont calculées en présence de CO seul, et respectivement de 8,4, 7 et 1,8 en présence de CO et H<sub>2</sub>O. Peu de modifications de sélectivité sont donc notées pour les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par l'ajout d'eau. Il faut toutefois signaler un effet plus sensible sur le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	$k_{HDS}/k_{HYD}$ ( $\pm 5\%$ )	
	CO seul	CO+H <sub>2</sub> O
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $X_{2MT} = 43,5\%$ , $X_{olef} = 7,6\%$ )	6,9	7,0
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $X_{2MT} = 38,9\%$ , $X_{olef} = 5,1\%$ )	9,0	8,4
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $X_{2MT} = 37,2\%$ , $X_{olef} = 14,6\%$ )	3,0	1,8

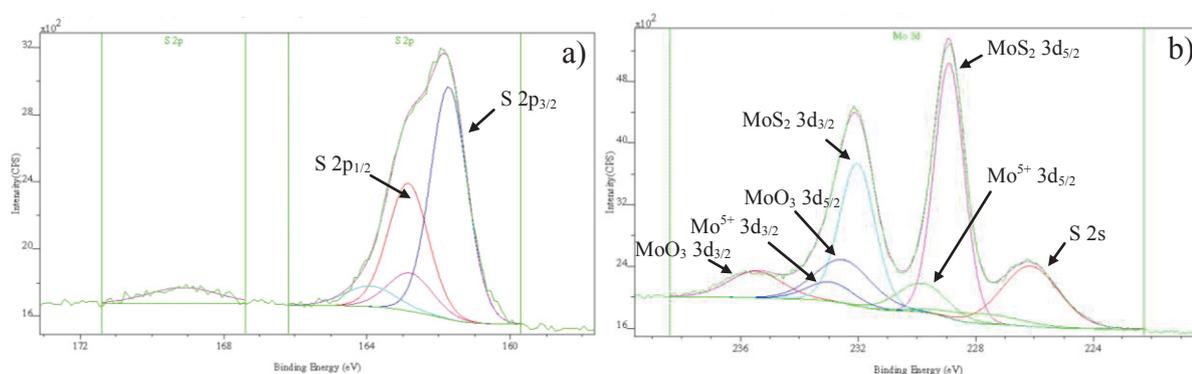
**Tableau IV-7** : Transformation de la charge modèle. Effet de CO (1,31 kPa) et d'eau (139 kPa) sur les sélectivités des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à *iso*-conversion ( $\sim 40\%$ ) du 2MT

### III - CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES CATALYSEURS CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ET Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les catalyseurs à base de molybdène supporté sur alumine et promu par du nickel ou du cobalt ont été caractérisés par SPX uniquement après l'étape de sulfuration de manière à déterminer la composition de surface de ces différents solides. Les spectres SPX du molybdène, du nickel et du soufre correspondants aux catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après sulfuration sont respectivement reportés Figure IV-18 et Figure IV-19. La caractérisation du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a déjà été reportée dans le Chapitre III, paragraphe III.1.



**Figure IV-18** : Spectre SPX du catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après sulfuration. Forme chimique du a) soufre, b) molybdène et c) nickel



**Figure IV-19** : Spectre SPX du catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après sulfuration. Forme chimique du a) soufre, b) molybdène

Chapitre IV : Impact des composés oxygénés sur des catalyseurs à base  
de molybdène supporté

Le Tableau IV-8 regroupe l'ensemble des résultats, c'est-à-dire les rapports S/Mo, Co/Mo et Ni/Mo, le taux de promotion par le cobalt (TPCo) et par le nickel (TPNi), le taux de sulfuration du molybdène (TSMo) et le taux de sulfuration global (TSG). Les valeurs obtenues pour le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont également rappelées. Les caractéristiques des catalyseurs évoluent peu par l'introduction d'un promoteur cobalt ou nickel par rapport au catalyseur non promu Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, le rapport S/Mo est constant à environ 2,1. De même, le taux de sulfuration du molybdène (TSMo) et le taux de sulfuration global (TSG) sont également très proches pour les trois catalyseurs, entre 75 et 80 %. Ceci démontre clairement que la phase MoS<sub>2</sub> est bien formée dans tout les cas. Enfin, les rapports Co/Mo et Ni/Mo sont très proches et d'environ 0,65. En revanche, le taux de promotion par le nickel (49 %) est plus important que celui mesuré en présence de cobalt (35 %). Enfin, l'introduction d'un promoteur tel que le cobalt ou le nickel a permis d'améliorer la sulfuration du molybdène, puisque les taux de sulfuration du molybdène (TSMo) sont d'environ 77 % en présence de promoteur, au lieu de 68 % sans promoteur.

Catalyseur	S/Mo (atom.)	Co/Mo (atom.)	Ni/Mo (atom.)	TPCo (%)*	TPNi (%)*	TSMo (%)*	TSG (%)*
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	-	-	-	-	68	75
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,15	0,66	-	35	-	76	88
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	-	0,62	-	49	78	77

**Tableau IV-8** : Rapports S/Mo, Co/Mo et Ni/Mo, taux de promotion par le cobalt (TPCo) et par le nickel (TPNi), taux de sulfuration du molybdène (TSMo) et taux de sulfuration global (TSG) déterminés par SPX des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après sulfuration (\* : exprimé en pourcentage atomique)

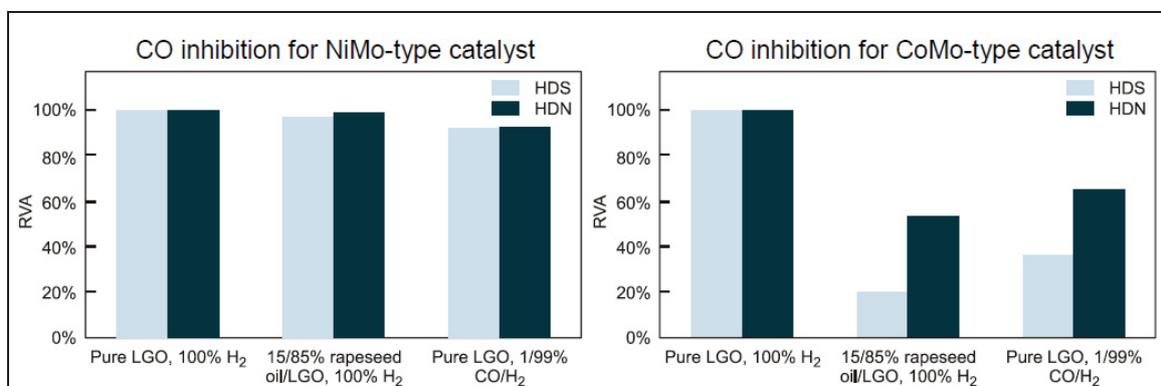
#### IV - DISCUSSION

L'effet promoteur du cobalt et du nickel a pu être confirmé pour la transformation d'une charge modèle de FCC (2MT et 23DMB2N en mélange). Par ailleurs, un pouvoir hydrogénant supérieur du catalyseur promu par le nickel est noté. Ces résultats sont en accord avec ceux présents dans la littérature [10,11,238,239]. En effet, le facteur déterminant pour l'hydrogénation du 23DMB2N est l'isomérisation en 23DMB1N (plus réactif pour les réactions d'hydrogénation). Cette étape fait intervenir l'acidité de Brønsted du catalyseur. Par ailleurs, les protons des groupements SH associés avec les sites de coordination insaturés (CUS : coordinatively unsaturated sites) avoisinants sont plus acides en présence de nickel qu'en présence de cobalt. Cependant, dans nos conditions expérimentales, l'équilibre thermodynamique d'isomérisation du 23DMB2N en 23DMB1N est atteint sur des catalyseurs

à base de molybdène non promu. Ainsi, l'étape d'isomérisation ne suffit pas à expliquer les différences d'activité hydrogénante observées entre les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci pourrait être expliqué par un taux de promotion plus élevé dans le cas du nickel, conduisant à la présence d'un plus grand nombre de sites actifs. En effet, par SPX un taux de promotion de 49 % du molybdène par le nickel a été mis en évidence, contre seulement 35 % par le cobalt. La différence d'activité entre les catalyseurs promus par du nickel ou du cobalt pourrait aussi résulter d'une plus grande mobilité de l'hydrogène à la surface du catalyseur, comme décrit dans la littérature [90].

La présence de CO ne modifie pas l'effet promoteur du cobalt et du nickel sur un catalyseur à base de molybdène. En revanche, ces catalyseurs ont un comportement très différent vis-à-vis du monoxyde de carbone. Alors que l'activité du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est fortement inhibée par la présence du monoxyde de carbone, les performances des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la transformation du 2MT et des oléfines (23DMB2N+23DMB1N) ne sont pas modifiées. De manière à expliquer ces résultats, nous avons envisagé une force d'adsorption différente du CO à la surface de ces matériaux. On peut alors émettre l'hypothèse que le CO serait beaucoup moins fortement adsorbé à la surface des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les sites catalytiques seraient alors beaucoup moins sensibles au CO. Cependant, le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant globalement plus actif que le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10,11,207], on peut alors imaginer que les sites actifs seraient plus nombreux mais de force inférieure sur le catalyseur promu par du nickel par rapport au catalyseur promu par du cobalt. Par ailleurs, il faut aussi souligner que le taux de promotion du molybdène, plus élevé en présence de nickel que de cobalt, pourrait aussi expliquer ces différences d'activités.

Seuls Egeberg *et al.* [240] (Figure IV-20) ont reporté des résultats similaires sans toutefois apporter d'explications.



**Figure IV-20** : Impact du CO et de l'incorporation d'huile végétale sur les activités HDS et HDN de catalyseurs de type CoMo et NiMo [240]

Ils décrivent, en effet, que dans le cas du co-traitement d'une coupe gazole légère (LGO) et d'une huile de colza (qui génère du CO par décomposition) ou d'une coupe gazole légère avec du CO présent à 1 % dans H<sub>2</sub>, les activités en HDS et en HDN d'un catalyseur de type CoMo sont fortement inhibées. En revanche, la présence de composés oxygénés n'a pratiquement pas d'influence sur les performances du catalyseur NiMo.

Enfin, le CO se transforme peu en CO<sub>2</sub> en présence d'eau selon la réaction de *water gas shift* sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau IV-9).

Catalyseur	X <sub>2MT</sub> (%)	X <sub>olef</sub> (%)	X <sub>CO</sub> (%) CO + H <sub>2</sub> O
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	5	11
	79	28	29
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	8	9
	79	20	10
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	14	14

**Tableau IV-9** : Introduction de 1,31 kPa de CO et de 139 kPa d'H<sub>2</sub>O. Conversion du 2MT, des oléfines et du CO pour les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En absence de composés oxygénés, le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le catalyseur le plus actif pour la transformation des molécules modèles 2MT et oléfines par rapport aux catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci n'est plus vrai pour la conversion de CO selon la réaction de *water gas shift*. En effet, à *iso*-conversion du 2MT (~40 %), ces trois catalyseurs présentent aussi une conversion identique de 10 % pour le CO (Tableau IV-9). Les différences observées en présence de CO pour les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourraient ainsi résulter d'une nature de sites différente ou bien d'une modification des propriétés électroniques du molybdène par la présence des promoteurs nickel ou cobalt. L'adsorption du CO serait ainsi plus faible sur le catalyseur non promu ou promu par le nickel par rapport au catalyseur promu par le cobalt.

Par ailleurs, lorsque la conversion du 2MT augmente de 40 à 79 % sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la conversion du CO croît de 11 % à 29 %. En revanche avec le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aucune modification de la conversion du CO n'est notée. En effet, celle-ci est constante et égale à 10 %. Ainsi, même en favorisant les conditions de conversion du CO, son taux de transformation n'évolue pas sur ce catalyseur, ce qui démontre très bien une activité de ce catalyseur pour la réaction de *water gas shift* plus faible que celle du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci va également dans le sens d'une adsorption plus faible du CO sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ces observations sont en accord avec les travaux rapportés dans la littérature par Travert *et al.* [212]. En effet, ces auteurs ont déterminé par calculs *ab initio* que l'énergie

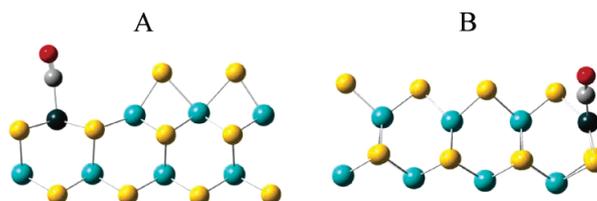
d'adsorption du CO sur un catalyseur à base de molybdène était plus faible s'il était promu par du nickel plutôt que par du cobalt. Les énergies d'adsorption du CO sur des catalyseurs CoMoS et NiMoS sont reportées Tableau IV-10.

Degré de promotion	Bord	Coordination du métal	$E_{ads}$ (eV)	Coordination du métal	$E_{ads}$ (eV)
100 %	M	Co <sub>4c</sub>	1,40	Ni <sub>4c</sub>	1,30
	S	Co <sub>4c</sub>	0,70	Ni <sub>4c</sub>	0,65
25 %	M	Co <sub>4c</sub>	0,97	Ni <sub>4c</sub>	0,56
	M	Mo <sub>5c</sub>	1,07	Mo <sub>5c</sub>	0,86
	S	Co <sub>4c</sub>	0,71	Ni <sub>4c</sub>	0,40
	S	Mo <sub>4c</sub>	0,66	Mo <sub>4c</sub>	0,62

**Tableau IV-10** : Calculs *ab initio* des énergies d'adsorption du CO sur des catalyseurs à base de molybdène promu par du cobalt ou du nickel [212]

Les différences les plus importantes sont cependant observées pour un degré de promotion des catalyseurs de 25 %. Ainsi, sur le bord M, pour des coordinations identiques du métal, l'énergie d'adsorption du CO est égale à 0,97 eV dans le cas du Co<sub>4c</sub>, et seulement de 0,56 eV dans le cas du Ni<sub>4c</sub>. De même l'énergie d'adsorption du CO est plus faible sur un site Mo<sub>5c</sub> dans le cas du catalyseur à base de nickel (0,86 eV) par rapport à celui à base de cobalt (1,07 eV). La tendance est identique sur le bord S, où l'énergie d'adsorption du CO est de 0,71 eV sur un site Co<sub>4c</sub> et seulement de 0,40 eV sur un site Ni<sub>4c</sub>. Peu de différences sont cependant observées sur un site Mo<sub>6c</sub>, où des énergies d'adsorption proches sont calculées (0,66 eV pour le catalyseur à base de cobalt et 0,62 eV pour le catalyseur à base de nickel).

En revanche, il existe peu de différences entre les catalyseurs à base de cobalt ou de nickel pour un degré de promotion de 100 %. Des valeurs proches d'énergies d'adsorption du CO sont obtenues dans ce cas, indépendamment de la nature du promoteur. Par ailleurs, même si les énergies d'adsorption du CO calculées sur le catalyseur promu par du nickel sont plus faibles que sur un catalyseur promu par du cobalt, les géométries d'adsorption du CO sont les mêmes. En effet, une adsorption verticale du CO par le carbone sur le nickel est également décrite (Figure IV-21) [212].



**Figure IV-21** : Géométrie d'adsorption du CO sur un catalyseur molybdène substitué à 25 % par du nickel (A) bord M Ni<sub>4c</sub> (B) bord S Ni<sub>4c</sub> (cercle jaune : S, bleu : Mo, noir : Ni, gris : C, rouge : O) [212]

Il n'existe cependant aucun résultat dans la littérature permettant de compléter notre interprétation de l'absence d'effet inhibiteur du CO pour un catalyseur non promu Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En revanche, il a déjà été montré dans la littérature que le catalyseur non promu était peu sensible à la présence de composés tels que H<sub>2</sub>S en conditions d'HDS sélective [10].

Ainsi, à la vue de ces résultats, nous pouvons supposer que l'énergie d'adsorption du monoxyde de carbone serait également faible sur le catalyseur non promu.

## V - CONCLUSION

L'ensemble de ces résultats a permis de confirmer l'effet promoteur du cobalt et du nickel sur un catalyseur à base de molybdène supporté pour la transformation de la charge modèle d'une essence de FCC. En effet, un gain d'activité en HDS du 2MT et en hydrogénation des oléfines a été mis en évidence expérimentalement pour les catalyseurs promus au cobalt ou au nickel. Le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est cependant plus actif que le catalyseur promu par le cobalt. De même, un gain de sélectivité HDS/HYD est bien mis en évidence pour les catalyseurs promus, sans différence nette cependant en faveur d'un promoteur en particulier dans nos conditions opératoires.

Ces catalyseurs à base de molybdène promu par du nickel ou du cobalt présentent par contre un comportement très différent par rapport aux composés oxygénés (CO et H<sub>2</sub>O). En effet, alors que le monoxyde de carbone a un impact négatif important sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la transformation des molécules modèles, aucun effet n'est observé pour les autres catalyseurs. Ces différences pourraient être attribuées à une énergie d'adsorption plus faible du CO sur le catalyseur non promu et promu par le nickel par rapport au catalyseur promu par le cobalt, en accord avec les calculs théoriques d'énergies d'adsorption du CO sur ces matériaux reportés dans la littérature. Ceci correspond également à une faible transformation du CO selon la réaction de *water gas shift* sur le catalyseur promu par le nickel.

Enfin, ces résultats montrent la possibilité d'optimiser la formulation du catalyseur, et en particulier en jouant sur la nature du promoteur, en fonction des charges à traiter.

## **CONCLUSION GENERALE**



Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation de flux gazeux contenant des composés oxygénés d'origines diverses simultanément à l'hydrodésulfuration (HDS) sélective des essences de craquage catalytique (FCC).

En effet, cette coupe essence contribue pour plus de 90 % du soufre du pool essence en raffinerie. La valorisation de cette fraction en produit commercialisable (essence) nécessite donc une désulfuration profonde afin d'obtenir un produit final très peu soufré (10 ppm depuis janvier 2009), mais possédant également un indice d'octane élevé. Les aromatiques et les oléfines présents dans cette fraction essence leur confèrent d'excellentes propriétés en combustion (indice d'octane). Néanmoins, dans les conditions d'HDS, les oléfines sont hydrogénées, conduisant à une diminution importante de l'indice d'octane. Une meilleure connaissance des réactions d'hydrodésulfuration (HDS) et d'hydrogénation (HYD) des oléfines est donc indispensable pour assurer l'hydrodésulfuration sélective des essences.

Par ailleurs, il est connu que les gaz de recyclage dans la raffinerie contiennent des composés oxygénés tels que du CO ou H<sub>2</sub>O. En outre, la valorisation de bioressources (matières végétales et lignocellulosiques) en carburants par un co-procédé hydrodésulfuration-hydrodésoxygénation risque d'accroître ces teneurs en composés oxygénés. Cependant, le type de flux issu de la biomasse pouvant être introduit dans la raffinerie simultanément à une coupe essence d'origine fossile est à ce jour inconnu. Il est donc relativement difficile d'envisager quelles molécules oxygénées pourraient être présentes dans les coupes. Cependant, quelle que soit la fonction oxygénée initiale, les produits de décomposition seront toujours de même nature. Ainsi, la présence du CO, du CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O est attendue.

Par conséquent, il est important de comprendre l'impact de ces composés oxygénés sur l'hydrodésulfuration sélective d'une essence de FCC. Afin de s'affranchir des complexités des charges réelles, le 2-méthylthiophène (2MT, composé soufré modèle) et le 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N, oléfine modèle) ont été utilisés pour représenter une essence de FCC d'une part, et le CO et H<sub>2</sub>O représentatifs des produits de décomposition de composés oxygénés d'autre part.

La réactivité des composés modèles soufré et oléfinique seuls ou en mélange a dans un premier temps été évaluée sur un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un effet inhibiteur mutuel a ainsi été mis en évidence expérimentalement, ceci malgré une grande différence de teneurs respectives dans la charge. En effet, le 2MT est présent à 0,3 %pds et le 23DMB2N à 20 %pds. Ces observations sont en accord avec les calculs *ab initio* décrits dans la littérature et basés sur la structure hexagonale d'une nano-cristallite de CoMoS. Le 2MT présente l'énergie d'adsorption la plus élevée. Cependant, l'énergie d'activation apparente de l'hydrogénation des oléfines se révèle être plus faible que l'énergie pour l'hydrodésulfuration du 2MT. Ainsi, l'effet inhibiteur mutuel observé entre les molécules modèles est dû d'une part à une compétition à l'adsorption en faveur du 2MT, et d'autre part à une compétition cinétique en faveur des oléfines. Par ailleurs, il a été démontré expérimentalement que la sélectivité

HDS/HYD, paramètre clef pour l'hydrotraitement d'une essence, diminuait lorsque le 2MT était fortement converti. Par conséquent, l'inhibition de l'hydrogénation des oléfines est moindre à fort taux d'HDS.

D'une manière générale en présence du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la présence de molécules oxygénées injectées séparément, quelles que soient leurs natures (CO ou H<sub>2</sub>O), inhibe la transformation du 2-méthylthiophène et des oléfines. Néanmoins, elles n'engendrent pas de modification de la sélectivité HDS/HYD. Par ailleurs, le CO injecté seul n'est pas transformé dans ces conditions opératoires.

L'effet négatif dépend de la molécule oxygénée. Ainsi, le monoxyde de carbone serait nettement plus inhibiteur que l'eau. Les effets seraient dus à des phénomènes de compétitions à l'adsorption entre les composés oxygénés et les molécules modèles. Ceci a été confirmé par des calculs théoriques *ab initio* et par des calculs cinétiques selon un modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood. Le CO serait le composé le plus fortement adsorbé, par rapport au 2MT, à H<sub>2</sub>O et au 23DMB2N. Enfin, il faut noter que l'impact du CO est totalement réversible contrairement à l'eau.

Lorsque du monoxyde de carbone et de l'eau sont introduits simultanément, le CO se convertit en CO<sub>2</sub> selon la réaction de *water gas shift*. L'effet inhibiteur mesuré correspond, selon le rapport H<sub>2</sub>O/CO, à l'effet inhibiteur du CO seul. La présence simultanée de l'eau, à faible teneur, n'induit pas d'inhibition supplémentaire. Par ailleurs, le CO<sub>2</sub> formé n'a aucun impact direct sur la transformation du 2MT et des oléfines.

Cette étude a été étendue aux catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'effet promoteur du cobalt et du nickel sur un catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été confirmé en présence de composés oxygénés. Le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus actif que les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en hydrodésulfuration du 2MT et en hydrogénation des oléfines, aussi bien en présence qu'en absence de composés oxygénés dans la charge. Par ailleurs, il a été confirmé que l'introduction du promoteur conduit à une augmentation significative de la sélectivité HDS/HYD.

En revanche, des différences importantes de comportement ont été mises en évidence selon le promoteur (cobalt ou nickel) en présence de composés oxygénés. En effet, le CO présente un impact négatif conséquent sur la transformation du 2MT et des oléfines en présence du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contrairement aux catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces différences par rapport au catalyseur promu par le cobalt peuvent être expliquées par une énergie d'adsorption du CO plus faible sur le catalyseur promu par le nickel ou sur le catalyseur non promu. Ceci semble être confirmé par une transformation moins importante du CO en CO<sub>2</sub> lors de l'introduction simultanée d'eau avec ces solides. Ainsi, la présence de CO n'a aucune influence sur la sélectivité HDS/HYD de ces catalyseurs, dans nos conditions opératoires.

Ces résultats semblent montrer qu'il est peut être envisageable d'adapter le choix du catalyseur en HDS sélective, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, selon la teneur et la nature des composés oxygénés contenus dans la charge à hydrotraiter.

Ce travail pourra être poursuivi notamment en évaluant l'impact de molécules oxygénées plus complexes, voire d'un mélange de molécules modèles oxygénées permettant de reconstituer une biohuile, sur l'HDS des essences. En effet, ceci permettrait d'intégrer les phénomènes de décomposition et de compétition à l'adsorption des molécules oxygénées afin de comparer leur impact seules et en mélange sur l'HDS. Enfin, il paraît aussi important d'approfondir l'étude de la réaction de *water gas shift* seule dans les conditions spécifiques d'HDS des essences sur catalyseurs sulfures. Par ailleurs, il serait également intéressant d'étendre cette étude à d'autres phases sulfures de métaux de transition. Ceci permettrait d'une part une meilleure compréhension des interactions entre les molécules inhibitrices et le catalyseur, et d'autre part la mise au point de catalyseurs plus adaptés pour le traitement simultané d'une charge fossile et d'un effluent issu de la biomasse.



## **REFERENCES**



- [1] Off. J. Eur. Commun. (2003) L76/10, 22/03/2003
- [2] Directive of the European Parliament and the Council, Brussels COM, (2001), 11.05.2001, 241 final
- [3] S. Matsumoto, *Catal. Today* 90 (2004) 183
- [4] S. Rossini, *Catal. Today* 77 (2003) 467
- [5] P-O.F. Andersson, M. Pirjamali, S.G. Järas, M. Boutonnet-Kizling, *Catal. Today* 53 (1999) 565
- [6] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl, *Appl. Catal. A : General* 278 (2005) 143
- [7] C. Song, *Fuel Chemistry Division* 47 (2002) 438
- [8] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadanake, *Ind. Ing. Chem. Res.* 36 (1997) 1519
- [9] J.C. Guibet, "Le raffinage du pétrole", *Technip* (1994) Vol. 1, Chap. 5
- [10] A.-F. Lamic, A. Daudin, S. Brunet, C. Legens, C. Bouchy, E. Devers, *Appl. Catal. A : General* 344 (2008) 198
- [11] C. Fontaine, Y. Romero, A. Daudin, E. Devers, C. Bouchy, S. Brunet, *Appl. Catal. A : General* 388 (2010) 188
- [12] P. Ghosh, A.T. Andrews, R.J. Quann, T.R. Halbert, *Energy & Fuels* 23 (2009) 5743
- [13] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer Verlag (1996) Vol. 11
- [14] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607
- [15] C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 211
- [16] J.T. Miller, W.J. Reagan, J.A. Kaduck, J. Kropf, *J. Catal.* 193 (2000) 123
- [17] T.G. Kaufmann, A. Kaldor, G.F. Stuntz, M.C. Kerby, L.L. Ansell, *Catal. Today* 62 (2000) 77
- [18] C. Marcilly, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 37
- [19] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B : Environmental* 41 (2003) 207
- [20] *Modern Petroleum Technology; 5th Edition Part II*; Edited by G.D Hobson, Wiley (1984), page 786
- [21] C N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, Wiley (1980), page 241
- [22] R.M. Cole, D.D. Davidson, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2711
- [23] R.M. Casagrande, W.K. Meerbott, A.F. Sartor, R.P. Trainer, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 744
- [24] F.L. Plantenga, R.G. Leliveld, *Appl. Catal. A : General* 248 (2003) 1
- [25] E. Ito, J.A. Rob van Veen, *Catal. Today* 116 (2006) 446
- [26] T.R. Halbert, G.F. Stuntz, G.B. Brignac, J.P. Greeley, E.S. Ellis, T.J.Davis, P. Kamienski, S. Mayo, *AkzoNobel Catalyst Symposium on SCANfining: "A*

- Commercially Proven Technology for Low Sulfur Gasoline”, Noordwijk aan Zee, The Netherlands, (June 10-13, 2001)
- [27] J-L. Nocca, J. Cosyns, Q. Debuisschert, B. Didillon, “The domino interaction of refinery processes for gasoline quality attainment”, AM-00-61, in: Proceedings of the NPRA Annual Meeting, (March 2000), San Antonio, TX
- [28] J. Gislason, *Oil Gas J.* 99 (2002) 74
- [29] Brevet US 6676830, Catalytic Distillation Technology Company (2004)
- [30] Brevet US 6495030, Catalytic Distillation Technology Company (2003)
- [31] H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramoa Ribeiro, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 292 (2008) 1
- [32] J.C. Guibet, *Carburants et Moteurs*, Technip, Paris (1997) 236
- [33] Brevet US 6 736 962, ExxonMobil (2004)
- [34] Brevet US 6013598, Exxon Mobil Research (2000)
- [35] J. P. Nehlsen, J.B. Benzinger, I.G. Kevrekidis, *Am. Chem. Soc., Prep. Div. Fuel Chem* 49 (2004) 516
- [36] Brevet EP 0 609 971, W. R. Grace et Co (1994)
- [37] Brevet US 6 036 847, W. R. Grace et Co (2000)
- [38] T. Myrstad, H. Engan, B. Seljestokken, E. Rytter, *Appl. Catal. A : General* 187 (1999) 207
- [39] Brevet FR 2 787 806, MobilOil – W.R. Grace et Co (1999)
- [40] A. Corma, J.Y. Chane-Ching, M. Airiau, C. Martinez, *J. Catal.* 441 (2004) 224
- [41] A.A. Lappas, J.A. Valla, I.A. Vasalos, C. Kuehler, J. Francis, P. O'Connor, N.J. Gudde, *Appl. Catal. A : General* 262 (2004) 31
- [42] J. Eber, P. Wasserscheid, A. Jess, *Green Chemistry* 6 (2004) 316
- [43] D. Mey, Thèse de l’Université de Poitiers (2002)
- [44] S. Hatanaka, M. Yamada, O Sadakane, *Ind. Ing. Chem. Res.* 37 (1998) 1748
- [45] M.J. Girgis, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021
- [46] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Prepr.* 42 (1997) 558
- [47] S. Hatanaka, M. Yamada, O Sadakane, *Ind. Ing. Chem. Res.* 36 (1997) 5110
- [48] J.M.J.G. Lipsch, G.C.A Schuit, *J. Catal.* 15 (1969) 179
- [49] P. Desikan, C.H. Amberg, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 843
- [50] H. Kwart, G.C.A. Schuit, B.C. Gates, *J. Catal.* 61 (1980) 128
- [51] W.R. Moser, G.A. Rossetti Jr, J.T. Gleaves, J.R. Ebner, *J. Catal.* 127 (1991) 190
- [52] D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl, *J. Catal.* 227 (2004) 436
- [53] N. Dos Santos, H. Dulot, N. Marchal, M. Vrinat, *Appl. Catal. A : General* 352 (2009) 114

- [54] H.C. Lee, J.B. Butt, *J. Catal.* 49 (1977) 320
- [55] V. Kogan, G.V. Isagulians, *Catal. Today* 130 (2008) 243
- [56] T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 67 (1981) 430
- [57] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, T.R. Halbert, W.H. Pan, E.I. Stiefel, *J. Catal.* 86 (1984) 226
- [58] J.M. Zabala, P. Grange, B. Delmon, *Comptes rendus Académie des Sciences Séries II C*, 279 (1974) 725
- [59] H. Hallie, *Oil and Gas Journal* 80 (1982) 69
- [60] F. Labruyère, P. Dufresne, M. Lacroix, M. Breyse, *Catal. Today* 43 (1998) 111
- [61] C. Brun, T. Saint Pierre, J. Perrot, *Hydrocarbon Engineering* (1997) 26
- [62] Brevet WO 98/31464, Elf Atochem S.A (1997)
- [63] H. Topsøe, B.S. Clausen, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (3-4) (1984) 395
- [64] R. Prins, V.H.J. De Beer, G.A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31 (1-2) (1989) 1
- [65] K.I. Tanaka, *Adv. Catal.* 33 (1985) 99
- [66] S. Siegel, *J. Catal.* 30 (1973) 139
- [67] S. Kasztelan, L. Jalowiecki, A. Wambeke, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 1003
- [68] M. Daage et R.R. Chianelli, *J. Catal.* 149 (1994) 414
- [69] M. P. De la Rosa, S. Texier, G. Berhault, A. Camacho, M. J. Yacaman, A. Mehta, S. Fuentes, J. A. Montoya, F. Murrieta, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 225 (2004) 288
- [70] G. Berhault, M.P. De la Rosa, A. Mehta, M.J. Yacaman, R.R. Chianelli, *Appl. Catal. A : General* 345 (2008) 80
- [71] P. Raybaud, *Appl. Catal. A : General* 322 (2007) 76
- [72] G.C. Schuit, B.C. Gates, *AIChE Journal* 19 (1973) 417
- [73] R.J.H. Voorhoeve, *J. Catal.* 23 (1971) 236
- [74] R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuiver, *J. Catal.* 23 (1971) 228
- [75] A.L. Farragher, P. Cossee, *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Cong. Catal.*, Hightower JW (ed) North Holland, Amsterdam (1973) 1301
- [76] B. Delmon, *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. On Chemistry and Uses of Molybdenum*, H.F. Barry, P.C.H. Mitchell (eds), Climax Molybdenum Company, p.73
- [77] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.* 13 (1984) 127
- [78] E. Diemann, T. Weber, A. Muller, *J. Catal.* 148 (1994) 288
- [79] J.V. Lauritsen, M. V. Bollinger, E. Laegsgaard, K.W. Jacobsen, J. K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 221 (2004) 510
- [80] A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today* 130 (2008) 149

- [81] J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 197 (2001) 1
- [82] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* 249 (2007) 220
- [83] F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *Catal. Today* 130 (2008) 86
- [84] P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov, *J. Catal.* 268 (2009) 201
- [85] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 189 (2000) 129
- [86] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* 207 (2002) 76
- [87] H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.* 212 (2002) 33
- [88] S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11220
- [89] S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* 106 (2000) 5659
- [90] A. Travert, H. Nakamura, R.A. Van Santen, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7084
- [91] J.F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4057
- [92] J.F. Paul, S. Cristol, E. Payen, *Catal. Today* 130 (2008) 139
- [93] M. Sun, J. Adjaye, A.E. Nelson, *Appl. Catal. A : General* 263 (2004) 131
- [94] E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud, *Catal. Today* 130 (2008) 160
- [95] E. Krebs, B. Silvi, A. Daudin, P. Raybaud, *J. Catal.* 260 (2008) 276
- [96] M. Brémaud, Thèse de l'Université de Poitiers (2003)
- [97] G. Pérot, *Prep. Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Div.* 48 (2003) 127
- [98] M. Brémaud, L. Vivier, G. Pérot, V. Harlé, *Prep. Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Div.*, 48 (2003) 129
- [99] M. Toba, Y. Miki, Y. Kanda, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura, *Prep. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 49 (2004) 509
- [100] A. Daudin, A. F. Lamic, G. Pérot, S. Brunet, P. Raybaud, C. Bouchy, *Catal. Today* 130 (2008) 221
- [101] A. Daudin, S. Brunet, G. Perot, P. Raybaud, C. Bouchy, *J. Catal.* 248 (2007) 111
- [102] Brevet US 2003 0217952, ExxonMobil (2003)
- [103] F. Bertoncini, N. Revellin, E. Durand, F. Adam, D. Espinat, Preprint ACS San Francisco, September 10-14, Div. Pet. Chem. (2006) 51
- [104] Brevet EP 1 447 436, IFP (2004)
- [105] Brevet US 6 120 679, Mitsubishi Oil Corporation (2000)
- [106] Brevet US 2004 / 0226863, Uzio et al (2004)

- [107] Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, K. Kobayashi, T. Kubota, *Appl. Catal. A : General* 226 (2002) 115
- [108] R. Zhao, C. Yin, H. Zhao, C. Liu, *Fuel Processing Technology* 81 (2003) 201
- [109] R. Zhao, C. Yin, C. Liu, *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem* 46 (2001) 30
- [110] Brevet US 5851382, Texaco Inc. (1998)
- [111] M. Zdrzil, *Catal. Today* 86 (2003) 151
- [112] T. Klicpera, M. Zdrzil, *J. Catal.* 206 (2002) 314
- [113] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 86 (2003) 5
- [114] L. Kaluza, D. Gulkova, Z. Vit, M. Zdrzil, *Appl. Catal. A : General* 324 (2007) 30
- [115] Y. Okamoto, M. Breyse, G.M. Dhar, C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 1
- [116] C Roukoss, D. Laurenti, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, M. Vrinat, *C. R. Chimie* 12 (2009) 683
- [117] Brevet US 5340466, Texaco (1994)
- [118] T. Mochizuki, H. Itou, M. Toba, Y. Miki, Y. Yoshimura, *Energy & Fuels* 22 (2008) 1456
- [119] M. Li, H. Li, F. Jiang, Y. Chu, H. Nie, *Catalysis Today* 149 (2010) 35
- [120] Y. Fan, G. Shi, H. Liu, X. Bao, *Appl. Catal. B : Environmental* 91 (2009) 73
- [121] G. H. Tapia, T. Cortez, R. Zarate, J. Herbert, J. L. Cano, *Stud. Surf. Sc. Catal.* 146 (2003) 685
- [122] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martins, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A : General* 262 (2004) 155
- [123] Brevet US 6746598, Enitecnologie-Repsol Petroleo-Elf Antar-AGIP Petroli (2004)
- [124] *Off. J. Eur. Commun.* (2003) L123/42, 17/05/2003
- [125] K. Bendz, *EU-25 Oilseeds and Products Biofuels Situation in the European Union 2005 ; GAIN Report No. E35058; USDA Foreign Agricultural Service: Washington, DC* (2005)
- [126] J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* 110 (2010) 3552
- [127] P. Bielansky, A. Reichhold, C. Schonberger, *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 873
- [128] X. Dupain, D.J. Costa, C.J. Schaverien, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B : Environmental* 72 (2007) 44
- [129] G. Fogassy, N. Thegarid, G. Toussaint, A.C. Van Veen, Y. Schuurman, C. Mirotados, *Appl. Catal. B : Environmental* 96 (2010) 476
- [130] P. Tamunaidu, S. Bhatia, *Bioresource Technology* 98 (2007) 3593
- [131] T. Hua, L. Chunyi, Y. Chaohe, S. Honghong, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16 (2008) 394

- [132] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044
- [133] G.J. Stiegel, R.C. Maxwell, *Fuel Process. Technol.* 71 (2001) 79
- [134] D.C. Elliott, D. Beckman, A.V. Bridgwater, J.P. Diebold, S.B. Gevert, Y. Solantausta, *Energy & Fuels* 5 (1991) 399
- [135] G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Catal. Today* 11 (2006) 119
- [136] S. Czernik, A.V. Bridgwater, *Energy & Fuels* 18 (2004) 590
- [137] D. C. Elliott, Neuenschwander, G.G. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, D.G. B. Boocock, Eds, Blackie Academic and Professional : London (1996) Vol.1
- [138] E. Furimsky, *Appl. Catal. A : General* 199 (2000) 147
- [139] T.A. Milne, F. Agblevor, M. Davis, S. Deutch, D. Johnson, In *Developments in Thermal Biomass Conversion*; A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock, Eds.; Blackie Academic and Professional : London, UK (1997)
- [140] C. Branca, P. Giudicianni, C.D. Blasi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3190
- [141] M. Stals, R. Carleer, G. Regges, S. Schreurs, J. Yperman, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 89 (2010) 22
- [142] E. Furimsky, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 25 (1983) 421
- [143] L. Petrakis, D.C. Young, R.G. Ruberto, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 22 (1983) 292
- [144] L. Petrakis, D.C. Young, R.G. Ruberto, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 22 (1983) 298
- [145] D.V. Grandy, L. Petrakis, D.C. Young, B.C. Gates, *Nature* 308 (1984) 175
- [146] S.S. Katti, D.W.B. Westerman, B.C. Gates, T. Youngless, L. Petrakis, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 23 (1984) 773
- [147] D.W. Grandy, L. Petrakis, C.L. Li, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 25 (1986) 40
- [148] C.L. Li, Z. Xu, B.C. Gates, L. Petrakis, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 24 (1985) 92
- [149] S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York (1969)
- [150] Y.H.E. Sheu, R.G. Anthony, E.J. Soltes, *Fuel Process. Technol.* 19 (1988) 31
- [151] S. Ramanathan, S.T. Oyama, *J. Phy. Chem.* 99 (1995) 16365
- [152] A. P. Raje, S.-J. Liaw, R. Srinivansan, B.H. Davis, *Appl. Catal. A : General* 150 (1997) 297
- [153] D.C. Elliott, E.G. Baker, J. Piskorz, D.S. Scott, Y. Solantausta, *Energy & Fuels* 2 (1988) 234
- [154] D.C. Elliott, A. Oasmaa, *Energy & Fuels* 5 (1991) 102
- [155] D.C. Elliott, T.R. Hart, *Energy & Fuels* 23 (2009) 631
- [156] Z. Su-Ping, Y. Yong-Jie, R. Zhengwei, L. Tingchen, *Energy Sources* 25 (2003) 57

- [157] F. de Miguel Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, R.H. Venderbosch, J.A. Hogendoorn, *Fuel* 89 (2010) 2829
- [158] D.C. Elliott, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1792
- [159] M. Ferrari, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, *J. Catal.* 198 (2001) 47
- [160] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, *J. Catal.* 154 (1995) 288
- [161] E. Laurent, B. Delmon, *Appl. Catal. A : General* 109 (1994) 77
- [162] E. Laurent, B. Delmon, *Appl. Catal. A : General* 109 (1994) 97
- [163] E. Laurent, B. Delmon, *J. Catal.* 146 (1994) 281
- [164] C.N. Satterfield, S.H. Yang, *J. Catal.* 81 (1983) 335
- [165] A.Y. Bunch, U.S. Ozkan, *J. Catal.* 206 (2002) 177
- [166] C.L. Lee, D.F. Ollis, *J. Catal.* 87 (1984) 332
- [167] B. Dhandapani, T. St. Clair, S.T. Oyama, *Appl. Catal.* 168 (1998) 219
- [168] H. Abe, A.T. Bell, *Catal. Lett.* 18 (1993) 1
- [169] Y. Romero, F. Richard, Y. Renème, S. Brunet, *Appl. Catal. A : General* 353 (2009) 46
- [170] T. R. Viljava, R. S. Komulainen, A. O. I. Krause, *Catal. Today* 60 (2000) 83
- [171] F. E. Massoth, P. Politzer, M. C. Concha, J. S. Murray, J. Jakowski, J. Simons, J. *Phys. Chem. B* 110 (2006) 14283
- [172] E. J. Shin, M. A. Keane, *J. Catal.* 173 (1998) 450
- [173] Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, *Appl. Catal. B : Environmental* 98 (2010) 213
- [174] R. K. M. R. Kallury, W. M. Restivo, T. T. Tidwell, D. G. B. Boocock, A. Crimi, J. Douglas, *J. Catal.* 96 (1985) 535
- [175] E. Laurent, C. Pierret, O. Keymeulen, B. Delmon, *Proceedings of « Advances in Thermochemical Biomass Conversion », Interlaken (1992)*
- [176] M. Philippe, F. Richard, D. Hudebine, S. Brunet, *Appl. Catal. A : General* 383 (2010) 14
- [177] S. J. Huff, M. T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 22 (1983) 426
- [178] M. Ferrari, B. Delmon, P. Grange, *Microporous and Mesoporous Materials* 56 (2002) 279
- [179] M. Ferrari, B. Delmon, P. Grange, *Carbon* 40 (2002) 497
- [180] M. Ferrari, S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, *Catal. Today* 65 (2001) 257
- [181] O.I. Senol, E.M. Ryymin, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 268 (2007) 1
- [182] Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, A. Nishijima, *Appl. Catal.* 73 (1991) 55
- [183] E.O. Odebunmi, D.F. Ollis, *J. Catal.* 80 (1983) 65
- [184] Y. Yamamoto, F. Kumata, F.E. Massoth, *Fuel Proc. Technol.* 19 (1988) 253
- [185] B. Gevert, J.E. Otterstedt, F.E. Massoth, *Appl. Catal.* 31 (1987) 119

- [186] B. Gevert, M. Eriksson, P. Eriksson, F.E. Massoth, *Appl. Catal.* 117 (1994) 151
- [187] E. Furimsky, *AIChE J.* 25 (1979) 306
- [188] D.K. Dalling, G. Haider, R.J. Pugmire, J. Shabtai, W.E. Hull, *Fuel* 63 (1984) 525
- [189] S.D.S. Murti, K.H. Choi, K. Sakanishi, O. Okuma, Y. Korai, I. Mochida, *Fuel* 84 (2005) 135
- [190] S.T. Oyama, X. Wang, Y.K. Lee, W.J. Chun, *J. Catal.* 221 (2004) 263
- [191] D. Leckel, *Energy & Fuels* 20 (2006) 1761
- [192] S.L. Liaw, R.A. Keogh, G.A. Thomas, B.H. Davis, *Energy & Fuels* 8 (1994) 581
- [193] A. Pinheiro, Thèse, Université Claude Bernard-Lyon 1 (2008)
- [194] O. Gül, O.M. Atanur, L. Artok, O. Erbatur, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 419
- [195] V.N. Bui, G. Toussaint, D. Laurenti, C. Mirotados, C. Geantet, *Catal. Today* 143 (2009) 172
- [196] T.R. Viljava, E.R.M. Saari, A.O.I Krause, *Appl. Catal. A : General* 209 (2001) 33
- [197] L.C. Gutberlet, R.J. Bertolacini, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 246
- [198] V. La Vopa, C.N. Satterfield, *J. Catal.* 110 (1988) 375
- [199] G.C. Laredo S., J. Antonio De los Reyes H., J. Luis Cano D., J. Jesus Castillo M., *Appl Catal. A : General* 207 (2001) 103
- [200] V. La Vopa, C.N. Satterfield, *Energy & Fuels* 1 (1987) 323
- [201] M.W. Vogelzang, C.L. Li, G.C.A. Schuit, B.C. Gates, L. Petrakis, *J. Catal.* 84 (1983) 170
- [202] E. Laurent, B. Delmon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2516
- [203] R.Z. Lee, F. T.T. Ng, *Catal. Today* 116 (2006) 505
- [204] O.I. Senol, T.R. Viljava, A.O.I Krause, *Catal. Today* 106 (2005) 186
- [205] O.I. Senol, E.M. Ryymin, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 277 (2007) 107
- [206] O.I. Senol, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, *Appl. Catal. A : General* 326 (2007) 236
- [207] V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl, *Appl. Catal. A : General* 306 (2006) 34
- [208] A.Y. Bunch, X. Wang, U.S. Ozkan, *J. Mol. Cat. A : Chem.* 270 (2007) 264
- [209] A. Pinheiro, D. Hudebine, N. Dupassieux, C. Geantet, *Energy & Fuels* 23 (2009) 1007
- [210] Brevet US 2003/0221994 A1 (2003)
- [211] Brevet US 2006/0231464 A1 (2006)
- [212] A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 1261
- [213] R.M. Navarro, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3952
- [214] C. Hardacre, R.M. Ormerod, R.M. Lambert, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10901

- [215] C.M.Y. Yeung, K.M.K. Yu, Q.J. Fu, D. Thompsett, M.I. Petch, S.C. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 18010
- [216] C. Rhodes, G.J. Hutchings, A.M. Ward, *Catal. Today* 23 (1995) 43
- [217] C.V. Ovesen, B.S. Clausen, B.S. Hammershoi, G. Steffensen, T. Askgaard, E. Chorkendroff, J.K. Norskov, P.B. Rasmussen, P. Stoltze, P. Taylor, *J. Catal.* 158 (1996) 170
- [218] J. Patt, D. J. Moon, C. Phillips, L. Thompson, *Catal. Lett.* 65 (2000) 193
- [219] J. A. Schaidle, A. C. Lausche, L. T. Thompson, *J. Catal.* 272 (2010) 235
- [220] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. McCabe, *J. Catal.* 216 (2003) 433
- [221] T. Bunluesin, R. J. Gorte, G. W. Graham, *Appl. Catal. B : Environmental* 15 (1998) 107
- [222] M. Laniecki, W. Zmierczak, *Zeolites* (1991) Vol 11, January
- [223] M. Laniecki, M. Malecka-Grycz, F. Domka, *Appl. Catal. A : General* 196 (2000) 293
- [224] Y. Lian, H. Wang, W. Fang, Y. Yang, *Journal of Natural Gas Chemistry* 19 (2010) 61
- [225] M. Kantschewa, F. Delannay, H. Jeziorowski, E. Delgado, S. Eder, G. Ertl, H. Knozinger, *J. Catal.* 87 (1984) 482
- [226] H. Wang, Y. Lian, Y. Li, W. Fang, Y. Yang, *Catalysis Communication* 10 (2009) 1864
- [227] P. Hou, D. Meeker, H. Wise, *J. Catal.* 80 (1983) 280
- [228] A. A. Andreev, V. J. Kafedjiyski, R. M. Edreva-Kardjieva, *Appl. Catal. A : General* 179 (1999) 223
- [229] P. Michaud, Thèse de l'université de Poitiers (1997)
- [230] N. Guernalec, T. Cseri, P. Raybaud, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 98 (2004) 61
- [231] N. Guernalec, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (2005)
- [232] HSC Chemistry 5, Copyright Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A. Roine
- [233] E. Laurent, B. Delmon, *Studies in Surface Science and Catalysis* 88 (1994) 459
- [234] N. Dos Santos, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (2008)
- [235] A. Daudin, Thèse de l'Université de Poitiers (2006)
- [236] M. Badawi, L. Vivier, G. Pérot, D. Duprez, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 293 (2008) 53
- [237] J. Mijoin, V. Thévenin, N. Garcia Aguirre, H. Yuze, J. Wang, W.Z. Li, G. Pérot, J.L. Lemberton, *Appl. Catal. A : General* 180 (1999) 95
- [238] R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.Y. Topsoe, B.S. Clausen, H. Topsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 763
- [239] M. Brémaud, L. Vivier, G. Pérot, V. Harlé, C. Bouchy, *Appl. Cat. A : General*, 289 (2005) 44

- [240] R. G. Egeberd, N. H. Egebjerg, S. Nystrom, NRPA Annual Meeting, March 21-23, Phoenix