

# THÈSE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

FACULTÉ DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

ÉCOLE DOCTORALE :

INGENIERIE CHIMIQUE BIOLOGIQUE ET GEOLOGIQUE

**Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale, industrielle**

présentée par

**Michaël BADAWI**

-----

### **PRESERVATION DE L'INDICE D'OCTANE DES ESSENCES – ETUDE DES FACTEURS INFLUENÇANT L'HYDROGENATION DES OLEFINES SUR CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT**

-----

Directeur de thèse : Laurence VIVIER, Maître de Conférences HDR, Université de Poitiers

Soutenue le 25 Janvier 2008 devant la Commission d'Examen

-----

### **JURY**

**Rapporteurs :** M. Michel LACROIX, Directeur de Recherches CNRS, IRCELyon  
M. Jean-François PAUL, Professeur, Université de Lille 1

**Examineurs :** M. Daniel DUPREZ, Directeur de Recherches CNRS, Université de Poitiers  
M. Guy PEROT, Professeur, Université de Poitiers  
M. Arnaud TRAVERT, Maître de Conférences, Université de Caen  
Mme Laurence VIVIER, Maître de Conférences, Université de Poitiers



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO-UMR 6503) de l'Université de Poitiers. Il a été réalisé avec le soutien financier du Ministère de la Recherche. Je souhaiterais remercier ici les nombreuses personnes qui ont participé à son accomplissement :

Monsieur Daniel Duprez, Directeur du LACCO pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et participé à l'encadrement de ce travail. Je lui suis reconnaissant pour ses conseils avisés et sa précieuse aide concernant l'étude cinétique.

Monsieur Guy Pérot, Professeur de l'Université de Poitiers, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe « Sulfures et Oxydes » et pour avoir encadré cette thèse. Ses qualités humaines et ses compétences scientifiques ont été prépondérantes pour l'avancement de cette étude. Je le remercie aussi d'avoir pu se libérer de ses « nouvelles fonctions » pour participer à ce jury.

Monsieur Michel Lacroix, Directeur de Recherches au CNRS, et Monsieur Jean-François Paul, professeur à l'Université de Lille 1, pour avoir bien voulu juger ce mémoire et en être les rapporteurs auprès de la commission d'examen.

Madame Laurence Vivier, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers, pour la direction de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour sa disponibilité, sa rigueur et la grande qualité de ses remarques.

Monsieur Arnaud Travert, Maître de Conférences à l'Université de Caen, pour son aimable participation à ce jury de thèse.

Monsieur Michel Chauveau, technicien CNRS, pour son savoir faire technique et sa maîtrise des tests catalytiques sous pression, Madame Sophie Schneider pour ses analyses élémentaires et sa gentillesse, et l'atelier de soufflage de verre pour leur aide et leur amitié.

Je ne saurais oublier toutes les personnes rencontrées au laboratoire qui par leur présence et leur amitié m'ont été d'un réel appui tout au long de cette thèse. Je n'oublierai pas non plus les moments passés ensemble au laboratoire comme à d'autres occasions.

Merci à Sylvette, Karine, Frédéric pour leur soutien. Marc, Anne-Fée, Alex, Antoine, David, Johann, Vola, Yilda, Tudor, Anna Sophia et Filipa, merci pour votre bonne humeur et la bonne ambiance au travail. Yvan, Maxime et Thibault, merci pour les soirées poker et l'apéro ! Une pensée également pour Stéphane, Florian et Céline que j'ai vu seulement les dernières semaines.

Enfin, que la famille et les amis qui m'ont permis de terminer cette thèse par leurs encouragements et leur soutien trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance : un Grand Merci Spécial à ma fiancée Emilie et à mes parents pour tout ce qu'ils m'ont apporté.

## SOMMAIRE

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique.....</b>	<b>5</b>
<b>I. Les procédés industriels d'hydrotraitement .....</b>	<b>7</b>
<b>II. Caractéristiques de la coupe de craquage catalytique (FCC) .....</b>	<b>8</b>
<b>III. Les catalyseurs d'hydrotraitement .....</b>	<b>10</b>
III.1. Les catalyseurs industriels .....	10
III.2. Origine de l'activité catalytique .....	11
III.3. Modèles structuraux.....	11
<i>III.3.a. Catalyseur non promu .....</i>	<i>11</i>
<i>III.3.b. Catalyseur promu par le nickel ou le cobalt .....</i>	<i>13</i>
<b>IV. Etude la phase active, rôle du promoteur .....</b>	<b>15</b>
IV.1. Caractérisations physiques et modèles moléculaires des phases MoS <sub>2</sub> , Co-Mo-S et Ni-Mo-S .....	15
IV.2. Influence du promoteur sur l'activité du catalyseur en HDS .....	21
<b>V. Nature des espèces de surface.....</b>	<b>24</b>
V.1. Lacunes métalliques .....	24
V.2. Espèces soufrées .....	25
<b>VI. Activation du dihydrogène et rôle du support .....</b>	<b>28</b>
VI.1. Adsorption .....	28
VI.2. Dissociation .....	28
<b>VII. Désulfuration poussée des essences de FCC.....</b>	<b>31</b>
VII.1. Compétition entre hydrodésulfuration et hydrogénation d'oléfines .....	31
VII.2. Réactivité d'une charge modèle d'essence de FCC.....	33
<b>VIII. Hydrogénation sur catalyseurs sulfures .....</b>	<b>35</b>
VIII.1. Hydrogénation des aromatiques .....	35
VIII.2. Hydrogénation des oléfines .....	37
<i>VIII.2.a. Effet de la structure des oléfines sur leur réactivités .....</i>	<i>37</i>
<i>VIII.2.b. Nature des sites actifs.....</i>	<i>37</i>
<i>VIII.2.c. Origine de l'hydrogène impliqué dans l'hydrogénation .....</i>	<i>40</i>
<b>Chapitre 2 : Partie expérimentale .....</b>	<b>43</b>
<b>I. Les catalyseurs .....</b>	<b>45</b>
<b>II. Les oléfines .....</b>	<b>45</b>

<b>III. Transformation des oléfines à pression atmosphérique .....</b>	<b>46</b>
III.1. Dispositif expérimental.....	46
III.2. Conditions opératoires .....	48
III.2.a. Charge du réacteur .....	48
III.2.b. Sulfuration et prétraitement du catalyseur.....	49
III.2.c. Détermination des réactivités.....	49
III.2.d. Effet du sulfure de dihydrogène.....	50
<b>IV. Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression de dihydrogène.....</b>	<b>51</b>
IV.1. Dispositif expérimental.....	51
IV.2. Conditions opératoires .....	54
IV.2.a. Charge du réacteur .....	54
IV.2.b. Sulfuration du catalyseur .....	54
IV.2.c. Détermination de la réactivité.....	55
<b>V. Analyse et exploitation des résultats .....</b>	<b>56</b>
V.1. Analyse chromatographique .....	56
V.2. Exploitation des résultats .....	58
V.3. Analyse élémentaire .....	59
<b>VI. Produits chimiques utilisés .....</b>	<b>60</b>

## **Chapitre 3 : Réactivité des oléfines sur catalyseurs sulfures à pression atmosphérique .....**

<b>I. Etude thermodynamique .....</b>	<b>63</b>
<b>II. Influence du temps de contact.....</b>	<b>64</b>
II.1. Transformation du cyclopentène.....	64
II.2. Transformation du 1-méthylcyclopentène.....	67
II.3. Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène.....	71
II.3.a. Transformation sur alumine sulfurée .....	71
II.3.b. Transformation sur catalyseurs NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sulfurés.....	73
<b>III. Désactivation des catalyseurs sulfures.....</b>	<b>78</b>
<b>IV. Analyse du taux de carbone des catalyseurs sulfures après réaction .....</b>	<b>79</b>
<b>V. Discussion .....</b>	<b>81</b>
V.1. Effet de la structure des oléfines.....	81
V.2. Effet des promoteurs.....	82
<b>VI. Conclusion .....</b>	<b>86</b>

## **Chapitre 4 : Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène .....**

<b>I. Réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression de dihydrogène.....</b>	<b>89</b>
I.1. Mise au point des conditions opératoires .....	89

I.2. Influence du temps de contact en absence de H <sub>2</sub> S .....	91
<b>II. Effet du sulfure de dihydrogène .....</b>	<b>94</b>
II.1. Effet de H <sub>2</sub> S sur l'hydrogénation et l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène à pression atmosphérique .....	94
II.2. Effet de H <sub>2</sub> S sur l'hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression .....	101
<b>III. Influence du support à pression atmosphérique .....</b>	<b>105</b>
III.1. Etude de mélanges mécaniques.....	105
III.2. Contribution du support.....	108
<b>IV. Discussion .....</b>	<b>110</b>
IV.1. Influence du dihydrogène et du sulfure de dihydrogène sur la réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène .....	110
IV.2. Mécanismes d'hydrogénation et d'isomérisation .....	111
IV.3. Sites actifs pour les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation .....	113
<b>V. Conclusion .....</b>	<b>114</b>
 <b>Chapitre 5 : Etude cinétique à pression atmosphérique .....</b>	 <b>117</b>
<b>I. Détermination des ordres cinétiques .....</b>	<b>119</b>
I.1. Oléfines seules.....	119
I.1.a. Influence de la pression partielle en oléfine A .....	120
I.1.b. Influence de la pression partielle en dihydrogène.....	123
I.2. Oléfines en compétition .....	125
I.2.a. Influence de la pression partielle en oléfine A sur son hydrogénation.....	126
I.2.b. Influence de la pression partielle en oléfine A sur l'hydrogénation de l'oléfine C.....	127
I.3. Evolution de l'ordre partiel apparent en oléfine A sur son hydrogénation en présence d'une oléfine C .....	129
<b>II. Modélisation cinétique .....</b>	<b>130</b>
II.1. Oléfines seules.....	130
II.1.a. Modèle de Langmuir-Hinshelwood avec adsorption moléculaire du dihydrogène.....	130
II.1.a.i. Influence de la pression partielle en oléfine A .....	131
II.1.a.ii. Influence de la pression partielle en dihydrogène .....	134
II.1.b. Modèle de Langmuir Hinshelwood avec dissociation hétérolytique du dihydrogène.....	136
II.2. Oléfines en compétition .....	140
II.2.a. Détermination des constantes de vitesse apparente .....	141
II.2.b. Détermination des rapports de constantes d'adsorption.....	143
II.2.c. Détermination des rapports de réactivités .....	145
<b>III. Discussion .....</b>	<b>148</b>
III.1. Oléfines seules.....	148
III.1.a. Comparaison des constantes d'adsorption et ordres cinétiques .....	149
III.1.b. Comparaison des constantes de vitesse apparente.....	149

III.1.c. Comparaison des réactivités .....	150
III.2. Evolution des constantes cinétiques des oléfines en hydrogénation compétitive .....	150
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>152</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>153</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>159</b>

## **GLOSSAIRE**

HDS : Hydrodésulfuration

HYD : Hydrogénation

FCC : Fluid Catalytic Cracking, Coupe de Craquage catalytique

DFT : Density Functionnal Theory, théorie utilisée en modélisation moléculaire

STM : Scanning Tunneling Microscopy, Microscopie à effet tunnel

1Mc<sub>5</sub><sup>=</sup> : 1-méthylcyclopentène

cC<sub>5</sub><sup>=</sup> : cyclopentène

33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> : 3,3-diméthylbut-1-ène



# INTRODUCTION



L'hydrodésulfuration (HDS) est un procédé de raffinage qui a pour but d'éliminer le soufre présent dans les coupes pétrolières. L'intérêt de cette élimination est essentiellement d'ordre environnemental. Le soufre, lorsqu'il est présent dans les carburants, contribue directement à la formation d'oxydes de soufre dans les émissions automobiles, et indirectement à l'émission des oxydes d'azote par l'empoisonnement des catalyseurs des pots d'échappement. Ces oxydes conduisent à la précipitation de pluies acides. Présent dans les charges pétrolières, le soufre est également un poison pour les catalyseurs utilisés dans les procédés du raffinage tels que l'isomérisation ou le reformage.

Cela a conduit la Commission Européenne à établir un calendrier visant à réduire très fortement la teneur en soufre dans les carburants. Dans le cas des essences, le problème concerne essentiellement les coupes issues du craquage catalytique (FCC), à l'origine de 90% des composés soufrés présents dans l'essence commerciale. Il s'agit de diminuer la teneur en soufre de ces fractions (maximum autorisé de 10 ppm en 2009) [1,2] sans hydrogéner les oléfines qu'elles contiennent et qui leur confèrent un bon indice d'octane.

Les réactions mises en jeu pour l'élimination du soufre sont réalisées sur des catalyseurs sulfures  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à des températures supérieures à  $250^\circ\text{C}$ , à des pressions en dihydrogène supérieures à 20 bar et en présence de sulfure de dihydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), qui résulte de la décomposition des molécules soufrées. Dans ces conditions, les catalyseurs sont également capables d'hydrogéner les alcènes présents dans les coupes pétrolières. La sélectivité des catalyseurs en hydrodésulfuration (HDS) par rapport à l'hydrogénation des oléfines (HYD) doit être contrôlée et si possible améliorée afin de limiter la perte d'indice d'octane. Pour répondre à cet objectif, il est important d'identifier les facteurs qui influent sur l'hydrogénation des oléfines sur catalyseurs sulfures. Il est donc essentiel de comprendre les interactions entre les espèces présentes dans le milieu (en phase gazeuse ou en surface), d'établir les mécanismes des réactions mises en jeu et de cerner l'état de surface du catalyseur et la nature des sites actifs lors de l'hydrogénation des oléfines.

L'effet promoteur de métaux comme le nickel ou le cobalt sur l'activité en HDS de sulfures de métaux de transition comme le molybdène et le tungstène est connu depuis de nombreuses années et plusieurs théories ont été proposées pour l'expliquer. Cet effet existe aussi pour l'hydrogénation des oléfines mais il a été peu étudié. Par ailleurs, l'influence de la structure des oléfines sur leurs réactivités demeure peu connue sur les catalyseurs sulfures. La réactivité en isomérisation est un paramètre qui peut aussi influencer sur l'hydrogénation des oléfines.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de comparer la réactivité en hydrogénation et isomérisation d'oléfines ayant des structures différentes sur catalyseurs sulfures. La transformation de trois oléfines représentatives de la coupe FCC (le 1-méthylcyclopentène, le cyclopentène et le 3,3-diméthylbut-1-ène) a été étudiée sur des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, dans un réacteur dynamique à lit fixe sous pression atmosphérique et à une température de 150°C. Les conditions choisies pour cette étude, bien qu'éloignées des conditions réelles d'hydrodésulfuration, sont nécessaires pour pouvoir comparer les réactivités des différentes oléfines.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Après une étude bibliographique (Chapitre 1) et une description des méthodes expérimentales (Chapitre 2), l'influence des paramètres réactionnels, des promoteurs et de la structure des oléfines sur leurs réactivités sera examinée dans le Chapitre 3.

Dans le Chapitre 4, la réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène, qui présente la particularité de pouvoir évaluer simultanément les propriétés hydrogénantes et isomérisantes des catalyseurs sulfures, sera étudiée dans des conditions variées de pressions partielles en H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S.

Afin d'expliquer les différentes réactivités observées, une étude cinétique de l'hydrogénation des trois oléfines, seules ou en mélange, sera réalisée dans le Chapitre 5 afin de déterminer les principales constantes cinétiques de ces alcènes.

**CHAPITRE 1 :**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



Dans ce chapitre, des généralités sur les procédés et les caractéristiques de la coupe de craquage catalytique (FCC), à l'origine de 90% du soufre présent dans l'essence commerciale, seront exposées. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux catalyseurs d'hydrotraitement. Les travaux de la littérature portant sur la structure des catalyseurs sulfures, le rôle du promoteur et la nature des espèces de surfaces actives dans les réactions d'hydrodésulfuration seront passés successivement en revue. Les travaux de la littérature sur les réactivités des molécules soufrées et des oléfines seront ensuite présentés dans le contexte de la désulfuration poussée des essences de FCC. Enfin, des études portant sur l'hydrogénation des aromatiques et des oléfines sur les catalyseurs sulfures seront examinées.

## **I. Les procédés industriels d'hydrotraitement**

Les procédés d'hydrotraitement permettent de purifier les différentes coupes pétrolières et les fractions de distillations utilisées comme source de produits à usages énergétiques (carburants, combustibles) et en proportion moindre à des usages non énergétiques (intermédiaire de synthèse pour la pétrochimie notamment).

Le principal objectif de l'hydrotraitement est d'améliorer la qualité des produits distribués par l'industrie pétrolière, notamment celle des carburants, en éliminant certains composés indésirables. Les unités présentes dans les raffineries doivent permettre de répondre aux spécifications environnementales exigées par l'Union Européenne [1,2]. Ainsi, afin de purifier les différentes coupes pétrolières, ces procédés d'hydrotraitement font appel à un « traitement catalytique » en présence de dihydrogène. Pour chaque famille de produit obtenu par distillation, une unité d'hydrotraitement est présente comme le montre la Figure 1.

Les impuretés à éliminer sont le soufre (hydrodésulfuration), l'azote (hydrodésazotation), l'oxygène (hydrodésoxygénation) et les métaux (hydrodémétallation). Les réactions mises en œuvre pour réaliser ces éliminations sont des réactions d'hydrogénation et de rupture de liaison carbone-hétéroatome. Ces réactions sont exothermiques et favorisées par une augmentation de la pression partielle en dihydrogène [3]. De façon générale les unités d'hydrotraitement fonctionnent en flux dynamique descendant à lit fixe à des températures comprises entre 150°C et 400°C et des pressions de l'ordre de 10 à 100 bar selon les caractéristiques de la charge à hydrotraiter et la qualité du carburant exigée.

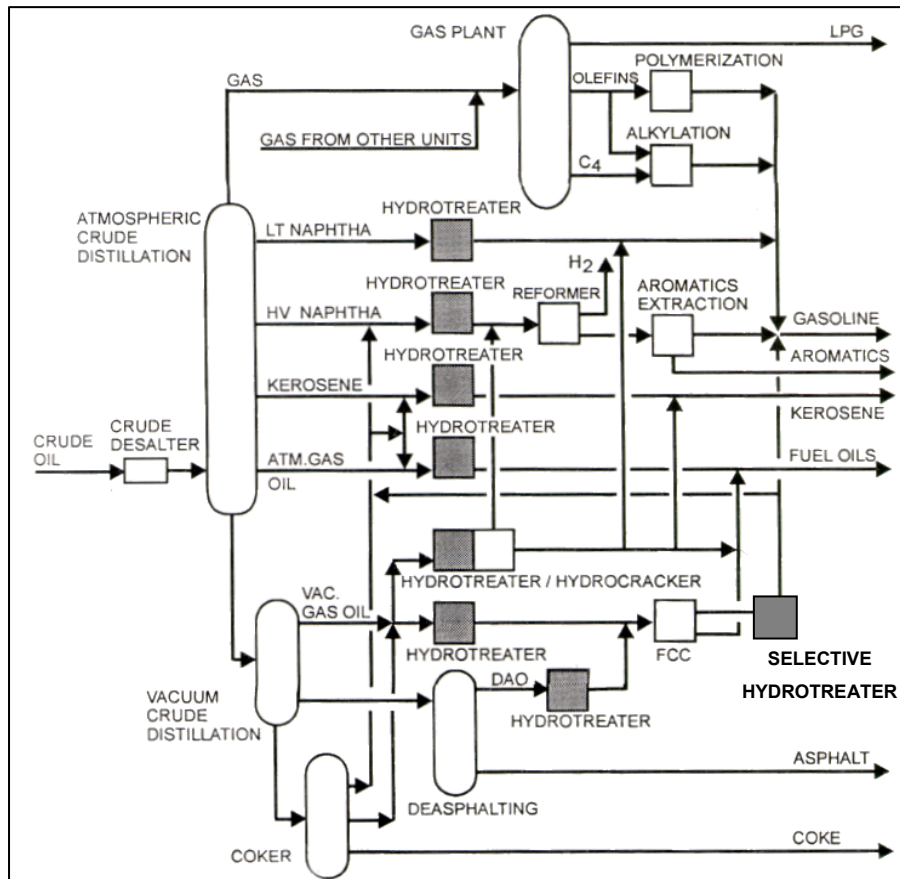


Figure 1 : Schéma d'une raffinerie simplifié [3]

## II. Caractéristiques de la coupe de craquage catalytique (FCC)

L'unité de craquage catalytique (ou FCC, Fluid Catalytic Cracking) permet de convertir une partie des résidus lourds issus de la distillation sous vide en produits plus légers (Figure 1).

La coupe dite « FCC naphta » provenant de cette unité entre à hauteur de 25 à 40% en volume dans la composition des essences commercialisées dans le monde [4,5]. Elle y apporte la totalité des oléfines de la coupe essence mais contribue pour plus de 90% à la teneur en soufre (massique) de ces essences commerciales [4]. Ainsi, l'élimination du soufre de la coupe naphta de FCC est un élément clé pour l'amélioration des essences.

L'essence de FCC est un mélange complexe de plus de 400 composés organiques pouvant être classés suivant leur point de coupe et le type de composés (aromatiques, oléfines, naphènes et paraffines). Les travaux de Hatanaka *et al.* [6] indiquent les caractéristiques de l'essence de craquage catalytique, qui a un point de coupe compris entre 150 et 200°C. Les



molécules soufrées présentes dans ces essences de FCC sont principalement des mercaptans, le thiophène et ses dérivés alkylés (C1 thiophène à C4-thiophène) ainsi que le tétrahydrothiophène. Lorsque le point de coupe est supérieur à 219°C, des benzothiophènes et méthylbenzothiophènes peuvent également être présents. La teneur en soufre varie fortement en fonction de l'origine du pétrole : typiquement elle se situe entre 500 ppm et 5000 ppm soit environ 15% en poids de molécules soufrées au maximum.

Ces essences présentent également une forte teneur en oléfines (environ 30% vol.). Il s'agit d'alcènes de C<sub>5</sub> à C<sub>10</sub>, essentiellement ramifiées [6]. Elles présentent un très bon indice d'octane et doivent en conséquence être préservées de l'hydrogénation.

En effet, comme le montre le Tableau 1, l'hydrogénation de mono-oléfines en leur homologue saturé conduit irrémédiablement à une chute importante des indices d'octane recherche (RON) et moteur (MON).

Tableau 1 : Indices d'octane d'hydrocarbures [7]

Hydrocarbure	Indices	
	RON	MON
pent-1-ène	90,9	77,1
n-pentane	61,7	61,9
3,3-diméthylbut-1-ène	111,7	93,5
2,2-diméthylbutane	91,8	93,4
hex-1-ène	76,4	63,4
hex-2-ène	92,7	80,8
n-hexane	24,8	26,0
1-méthylcyclopentène	93,6	72,9
méthylcyclopentane	91,3	80,0

En revanche, les dioléfines et plus particulièrement les dioléfines conjuguées sont indésirables car elles conduisent à la formation de gommages. En marge des oléfines, les essences de FCC sont essentiellement composées de paraffines (40-45 %vol.) et de composés aromatiques (environ 30 %vol.).

Afin d'obtenir des procédés d'hydrodésulfuration des essences de FCC performants sans perte d'indice d'octane, l'amélioration de la sélectivité en hydrodésulfuration (HDS) par rapport à l'hydrogénation des oléfines (HYD) nécessite l'identification des facteurs pouvant influencer ces réactions et la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu [8 et références incluses]. Une bonne connaissance de la structure des catalyseurs d'hydrotraitement est également nécessaire.

### III. Les catalyseurs d'hydrotraitement

#### III.1. Les catalyseurs industriels

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont généralement constitués de sulfures de molybdène ou de tungstène, supportés sur alumine et promus par un métal du groupe VIII comme le nickel ou le cobalt. Le support (le plus souvent de l'alumine  $\gamma$ ) permet de disperser la phase active.

Les couples métal-promoteur n'ont pas tous la même activité, et la performance de chacun varie en fonction du type d'hydrotraitement (Tableau 2).

Tableau 2: Classification des couples à l'optimum de sulfures des métaux utilisés en hydrotraitement [3]

Hydrodésulfuration	Co-Mo>Ni-Mo>Ni-W>Co-W
Hydrogénation des aromatiques	Ni-W>Ni-Mo>Co-Mo>Co-W
Hydrodésazotation	Ni-W=Ni-Mo>Co-Mo>Co-W

Les catalyseurs étant généralement commercialisés sous leur forme oxyde (inactive en hydrotraitement), une phase d'activation *in-situ* par sulfuration est nécessaire. La sulfuration est une étape complexe : elle conduit au catalyseur réel par réduction et sulfuration des précurseurs oxydes grâce à un mélange d' $H_2$  et d'une molécule soufrée ( $H_2S$ , thiophène, et diméthylsulfure principalement). Le catalyseur sous sa forme oxyde est ainsi porté avec une montée en température programmée à une température comprise entre 400 et 500°C. Cette température finale de sulfuration est décisive : elle peut impliquer des variations d'activité d'un facteur 2 à 3 [9]. Les résultats obtenus par Arnoldy *et al.* [10] en sulfuration en

température programmée et ceux de Qian *et al.* [11] par traçage isotopique au  $^{35}\text{S}$  montrent que le processus de sulfuration est normalement achevé à 400°C.

La phase active n'existe que dans les conditions de l'hydrotraitement, c'est-à-dire sous une atmosphère réductrice. La caractérisation du catalyseur pour rationaliser les données du Tableau 2 est de ce fait complexe. Cette difficulté a néanmoins eu l'avantage de permettre le développement de nombreuses méthodes d'analyse *in-situ* [12] qui seront détaillées par la suite.

### III.2. Origine de l'activité catalytique

Les sulfures de métaux de transition sont connus depuis des décennies pour leur activité en hydrodésulfuration. Dès les années 80, les travaux de Chianelli et Coll. [13,14] ont permis de mieux comprendre l'activité de ces systèmes. Ils ont montré que celle-ci était maximale pour une enthalpie d'adsorption des molécules soufrées (considérée comme équivalente à l'enthalpie de formation des sulfures) comprise entre 125 et 140 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ils ont alors interprété ces résultats en se référant au principe de Sabatier, basé sur une adsorption optimale (ni trop forte, ni trop faible) des réactifs sur la surface active. Ce maximum d'activité en HDS peut être obtenu pour certains sulfures comme Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ou RuS<sub>2</sub> mais également pour des sulfures de molybdène promus par le nickel ou le cobalt.

Harris et Chianelli ont expliqué l'effet de synergie qui survient lors de la promotion par des effets électroniques [15] : le promoteur affaiblirait la force de la liaison métal-soufre par donation d'électrons au molybdène permettant ainsi d'atteindre des enthalpies de formation optimales. De récentes études en modélisation moléculaire [16,17] ont confirmé ces études initiales basées sur le principe de Sabatier.

### III.3. Modèles structuraux

#### III.3.a. Catalyseur non promu

Il est admis que la phase active des catalyseurs utilisés en hydrotraitement est composée de sulfure de molybdène de stœchiométrie MoS<sub>2</sub> [10,18]. Cette phase présente une structure lamellaire bidimensionnelle, composée d'une couche d'atomes de molybdène (Mo) entre deux couches d'atomes de soufre. Chaque atome de Mo est entouré de 6 atomes de soufre en coordination prismatique trigonale. La morphologie du feuillet est hexagonale et

peut être représentée comme sur la Figure 2 [19-21]. Les sites actifs sont les atomes de Mo situés sur les bords et sur les coins des feuillets et possédant des insaturations de coordination (Coordinated Unsaturated Site : CUS) formées lors de la sulfuration [22,23].

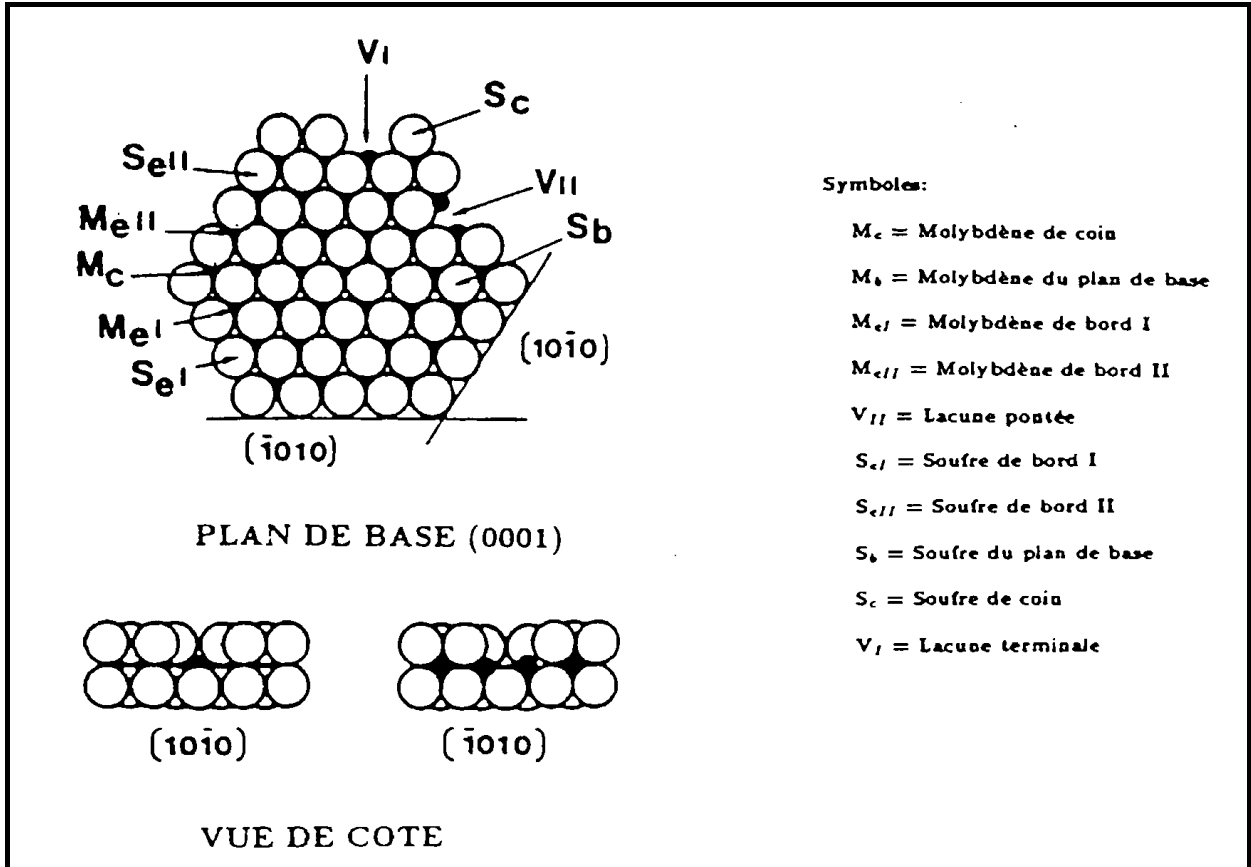


Figure 2 : Plans cristallographiques d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$  [21]

Daage et Chianelli [24] ont également proposé un modèle complémentaire, baptisé « Rim-Edge », reliant sélectivité et empilement des cristallites de  $\text{MoS}_2$  (Figure 3). Ils suggèrent que les bordures des feuillets situés aux extrémités des empilements (rim) sont actifs en hydrogénation et en rupture des liaisons C-S dans le mécanisme de désulfuration du dibenzothiophène alors que les bordures des feuillets situés au cœur des empilements (edge) ne sont actifs que pour les étapes de rupture de liaison C-S. En maîtrisant la croissance de ces empilements, il serait donc envisageable de modifier la sélectivité du catalyseur.

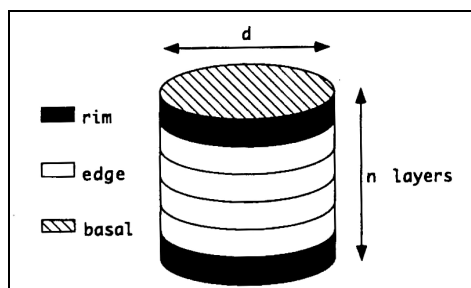


Figure 3 : Modèle Rim-Edge [24]

### III.3.b. Catalyseur promu par le nickel ou le cobalt

Plusieurs articles de synthèse [3,25,26] permettent de reprendre l'évolution des différents modèles structuraux proposés dans la littérature. La description du catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est pris comme exemple mais celle-ci reste valable pour le catalyseur promu par le nickel ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Le premier modèle, proposé par Schuit et Gates [27], date des années 70. Il supposait la présence du sulfure de molybdène sous forme d'une monocouche à la surface de l'alumine. Dans ce modèle, le promoteur se substitue à des cations  $\text{Al}^{3+}$ , en position tétraédrique, à la surface du support (Figure 4). Son rôle serait de stabiliser la monocouche.

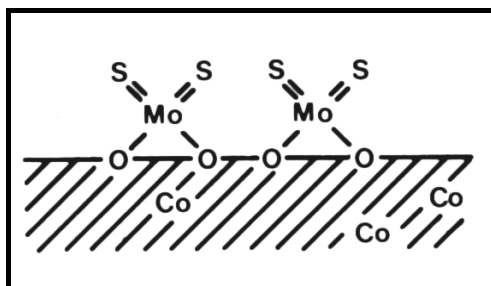


Figure 4 : Modèle de la monocouche [27]

Voorhoeve et Stuiver [28,29] ont proposé que le cobalt soit situé dans des sites octaédriques entre les feuillets de  $\text{MoS}_2$  (Figure 5 - modèle d'intercalation ou «intercalation interne»). Farragher et Cossee [30] ont repris et modifié ce modèle. Par des arguments énergétiques, il semblerait que le promoteur ne soit localisé que sur les bords des feuillets de  $\text{MoS}_2$  (Figure 5). Ce modèle est appelé modèle de pseudo intercalation ou intercalation de surface.

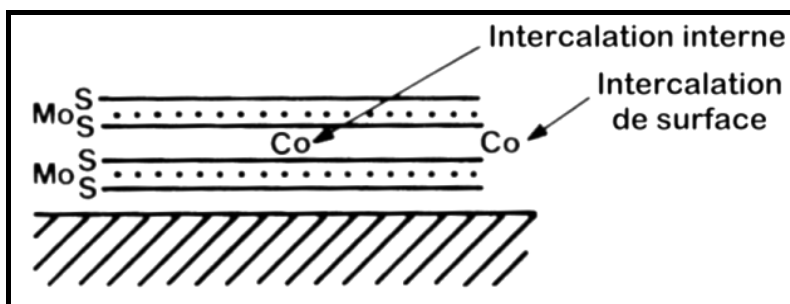


Figure 5 : Modèle d'intercalation [28,29] et de pseudo intercalation [30]

A la fin des années 70, Delmon a développé le modèle de «synergie par contact» [31]. Celui-ci suppose que deux phases sulfures de  $\text{MoS}_2$  et  $\text{Co}_9\text{S}_8$  coexistent sur le support (Figure 6). Selon Delmon, l'effet de synergie serait dû au contact de ces deux phases soit par transfert électronique à l'interface  $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ , soit par activation du dihydrogène sur la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  suivie d'un transfert de celui-ci par un mécanisme de «spill-over» vers la phase  $\text{MoS}_2$ .

Il faut noter que ce modèle a été mis en défaut, puisque l'augmentation de la teneur en  $\text{Co}_9\text{S}_8$  n'induit pas d'augmentation d'activité, au-delà d'une certaine quantité. Cependant, les phases  $\text{MoS}_2$  et  $\text{Co}_9\text{S}_8$  sont thermodynamiquement stables dans les conditions d'hydrotraitement, et leur présence a été vérifiée.

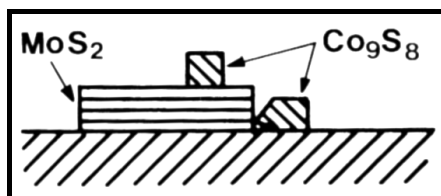


Figure 6 : Modèle de synergie par contact [31]

Le modèle de la phase mixte Co-Mo-S, proposé par Topsøe *et al.* [25,32] est à l'heure actuelle le modèle le mieux étayé (Figure 7). L'espèce active est décrite comme étant une phase sulfure mixte appelée Co-Mo-S. Sa structure géométrique est sensiblement identique à celle d'un catalyseur non promu. Le promoteur est localisé sur les bords des feuillets de  $\text{MoS}_2$  dans un site pentacoordiné situé dans le plan des atomes de molybdène.

Sur le support se trouvent également des cristallites de  $\text{MoS}_2$  et de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Par ailleurs, des atomes de cobalt, en forte interaction avec le support, occupent des sites tétraédriques au cœur de l'alumine et des sites octaédriques à la surface avant la sulfuration. Ces dernières espèces sont responsables de la formation de la phase Co-Mo-S lors de la sulfuration. L'essentiel de l'activité catalytique est attribué à cette phase.

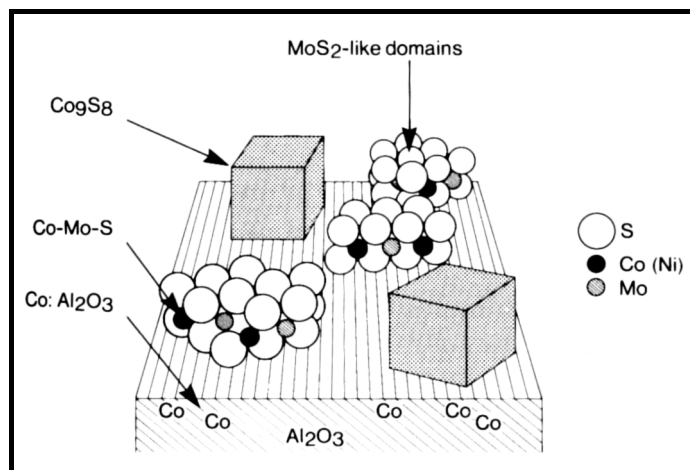


Figure 7 : Modèle de la phase mixte Co-Mo-S [25]

#### IV. Etude la phase active, rôle du promoteur

La première validation expérimentale du modèle de la phase mixte Co-Mo-S fût la découverte d'un signal spécifique en spectroscopie Mössbauer ne pouvant être attribué à aucune phase cobalt connue auparavant. En utilisant cette technique, Wivel *et al.* [33] ont pu mesurer la concentration de chacune des phases en présence. Ils ont ainsi montré que la phase Co(Ni)-Mo-S était très largement responsable de l'activité catalytique. En effet, des corrélations ont été établies entre l'activité en HDS et la concentration en phase Co(Ni)-Mo-S et il s'avère que, plus la phase Co-Mo-S est prépondérante, plus le catalyseur est actif [34]. Depuis, un large éventail de preuves expérimentales [35- 47] s'est accumulé avant que les chercheurs fassent appel à des observations par microscopie à effet tunnel (STM) [48 -53] et à des calculs théoriques [49,51,52,54- 71] de plus en plus élaborés qui ont permis de préciser la structure de cette phase.

##### IV.1. Caractérisations physiques et modèles moléculaires des phases $\text{MoS}_2$ , Co-Mo-S et Ni-Mo-S

Plusieurs techniques de mesures physiques ont été utilisées dans le but de caractériser la phase active Co(Ni)-Mo-S, comme la microscopie électronique à transmission [38,39,41] et les méthodes de spectroscopie Mössbauer [33], InfraRouge (IR) [35,37,38,44,46,47], Laser Raman [39,40] ou utilisant les rayons X (XPS et EXAFS) [36,42,43]. Ces techniques ont montré que la phase Co(Ni)-Mo-S est composée de feuillets simples de  $\text{MoS}_2$  de taille

nanométrique (moins de 3 nm) [45], semblables à ceux des catalyseurs non promus, dans lesquels le cobalt est localisé sur les bords des feuillets (Figure 8). Différentes études en spectroscopie Infra Rouge (IR) et en microscopie électronique [35,37,38] ont permis de confirmer la position des atomes de cobalt.

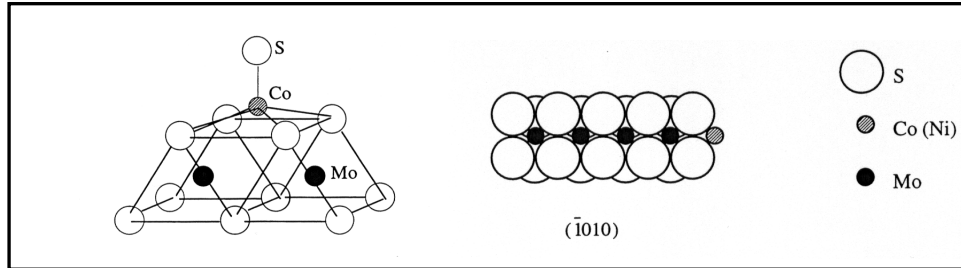


Figure 8 : Représentation cristallographique de la phase Co-Mo-S [3]

La stœchiométrie de cette phase n'est pas fixe puisqu'elle dépend entre autre des conditions de sulfuration et de prétraitement du catalyseur. Le rapport  $\text{Co}/\text{Mo}_{\text{bord}}$  peut donc avoir différentes valeurs, avec pour maximum une valeur de un [72]. Cependant, il est communément admis que l'activité catalytique maximale est observée pour un rapport  $\text{Pr}/(\text{Pr}+\text{Mo})$  égal à 0,3. D'après Kasztelan *et al.* [19,20], ce rapport correspondrait à une occupation complète des sites de bord des feuillets de  $\text{MoS}_2$  par le promoteur. Des études plus récentes [53,63,69] nuancent cette proposition en expliquant que d'une part la présence du promoteur modifie la morphologie des feuillets, et que d'autre part les promoteurs ne se répartissent pas forcément de façon régulière sur les bords des feuillets.

En 2001, Lauritsen *et al.* [48] ont observé pour la première fois par microscopie électronique à effet tunnel (STM) des nano-clusters de phase Co-Mo-S supportés sur une face (111) d'or. Ce travail a été réalisé dans des conditions expérimentales éloignées des conditions réelles d'hydrotraitement. Notamment, la sulfuration du catalyseur a été réalisée sous un rapport  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  de 500 (contre 0,1 dans les conditions réelles) et l'étude a eu lieu dans une chambre ultra-vide.

Par la suite, ils ont montré que l'ajout de cobalt [48,49,53] ou de nickel [53] à un feuillet de  $\text{MoS}_2$  changeait la morphologie de celui-ci. En effet, la morphologie du feuillet est déterminée par la stabilité relative de deux types de sites en bord de feuillet :

- d'une part les atomes de soufre terminaux du plan  $(\bar{1}010)$  (bord soufre ou S-edge),
- et d'autre part les atomes de molybdène terminaux du plan  $(10\bar{1}0)$  (bord métallique ou M-edge).



Les réactions chimiques ont lieu sur ces bords alors que le plan de base (0001) est inactif. Les résultats obtenus par ces auteurs en STM [50] montrent que le feuillet  $\text{MoS}_2$  non promu adopterait une forme triangulaire (Figure 9(a)), ce qui signifierait que seuls les bords métalliques sont stables dans les conditions de l'étude (Figure 9, (b) et (c)).

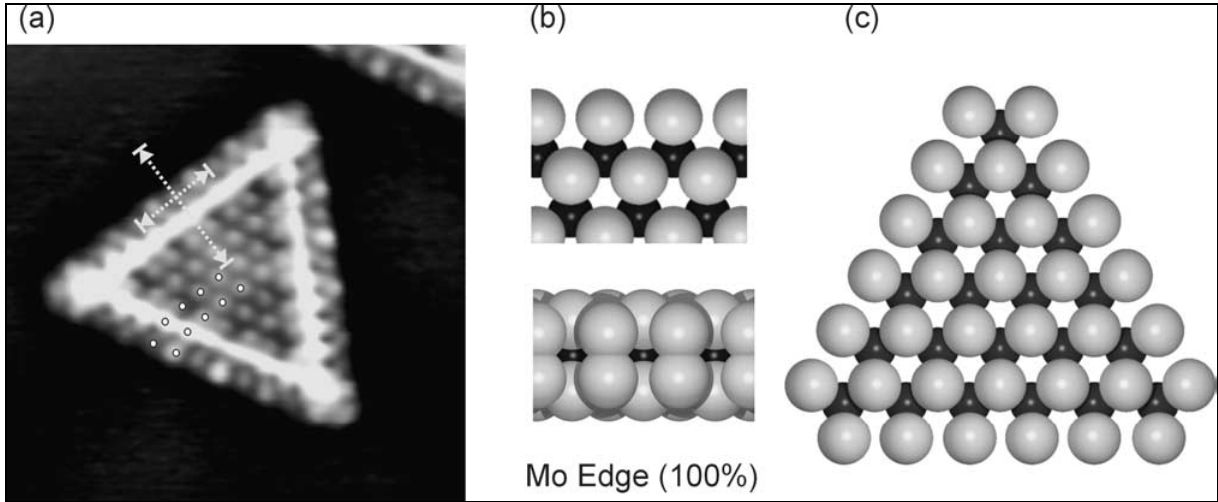


Figure 9 : (a) Image STM d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$  de forme triangulaire ( $67 \times 69 \text{ \AA}^2$ ), (b) Vue de haut et de côté de la structure du bord métallique Mo-edge, (c) Modèle d'un cluster triangulaire de  $\text{MoS}_2$  exposant ce type de bord (S : clair, Mo : sombre) [50]

L'ajout d'atomes de cobalt au nanocluster de  $\text{MoS}_2$  permettrait de stabiliser les atomes de soufre terminaux du plan ( $\bar{1}010$ ) (bords soufre) [48,49,53]. Les auteurs proposent un modèle avec un atome de soufre ponté à deux atomes de cobalt (Figure 10(b)) ce qui est en accord avec une étude utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de Byskov *et al.* [54].

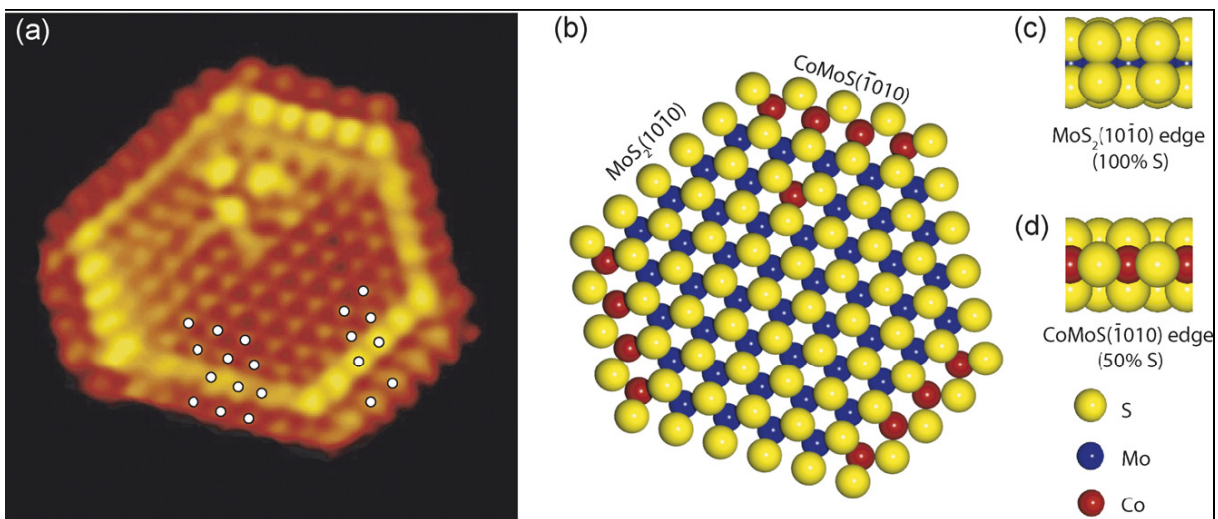


Figure 10 : (a) Image STM d'un feuillet Co-Mo-S ( $51 \times 52 \text{ \AA}^2$ ), (b) Modèle hexagonal de la phase Co-Mo-S, (c) Vue de côté du bord métal (M-edge), (d) Vue du côté du bord soufre (S-edge) (code couleur S : jaune, Mo : bleu, Co : rouge) [53]

Les nanoclusters de phase Co-Mo-S adoptent ainsi une forme hexagonale presque régulière avec les atomes de cobalt localisés préférentiellement sur les bords soufre (S-edge) avec une couverture en soufre de 50% [53]. Cette morphologie reste compatible avec le modèle géométrique de Kasztelan *et al.* [20].

Les images STM des clusters de phase Ni-Mo-S [51] révèlent que l'addition du nickel conduit à des morphologies tronquées de deux types dépendant de la taille du nanocluster. Les grands feuillets (type A) ont une structure similaire aux feuillets de Co-Mo-S exposant des bords soufre complètement substitués par le nickel avec une couverture en soufre de 50%, les bords métalliques n'étant pas promus. (Figure 11).

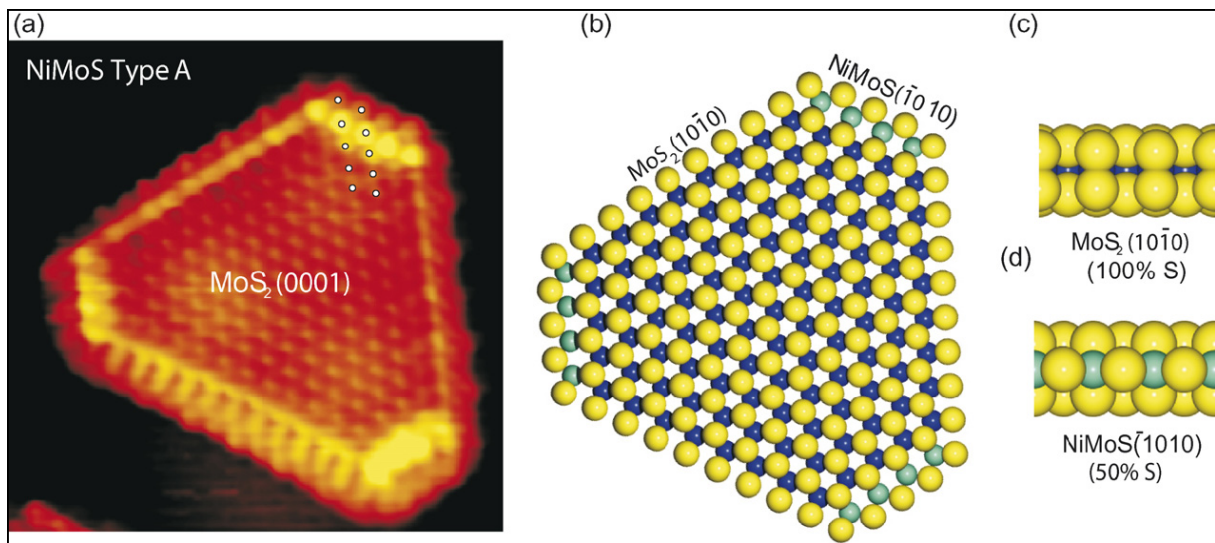


Figure 11 : (a) Image STM d'un feuillet Ni-Mo-S type A ( $61 \times 61 \text{ \AA}^2$ ), (b) Modèle hexagonal tronqué de la phase Ni-Mo-S type A, (c) Vue de coté du bord métal (M-edge), (d) Vue du coté du bord soufre (S-edge) (code couleur S : jaune, Mo : bleu, Ni : vert) [53]

Les plus petits feuillets (type B) ont une forme dodécagonale délimitée par trois types de bords contenant tous du nickel substituant partiellement ou complètement les atomes de molybdène (Figure 12). En effet, le modèle hexagonal de  $\text{MoS}_2$  exposant des bords de type Ni-Mo-S ( $10\bar{1}0$ ) et de type Ni-Mo-S ( $\bar{1}010$ ) est tronqué sur ses coins par 6 nouveaux bords de type ( $11\bar{2}0$ ) avec des hauts indices de Miller. Le nickel semble aussi présent sur ce type de bord.

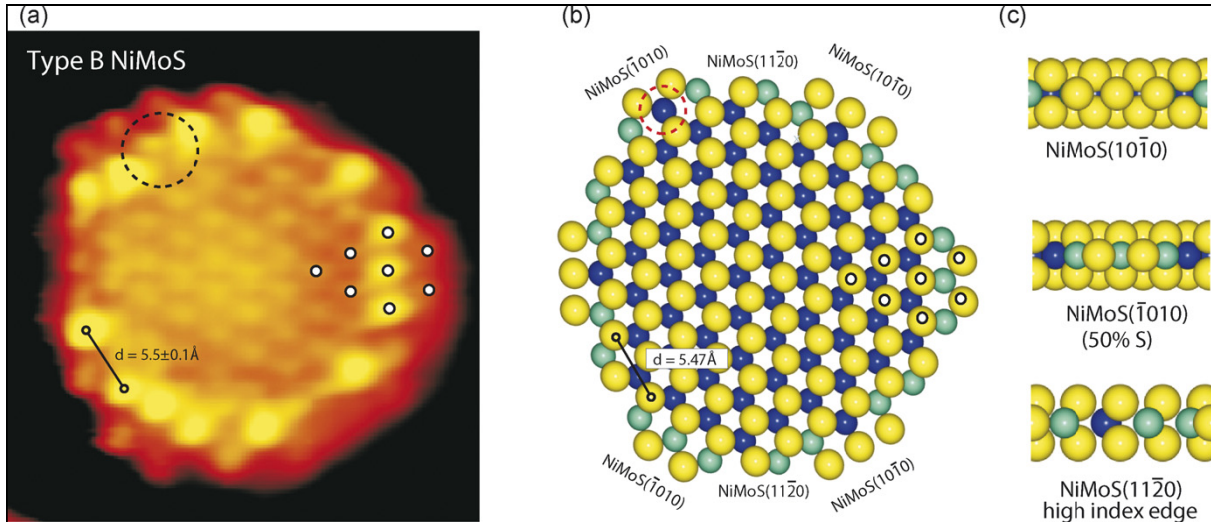


Figure 12 : (a) Image STM d'un feuillet Ni-Mo-S type B ( $39 \times 40 \text{ \AA}^2$ ), (b) Modèle de la phase Ni-Mo-S type B, (c) Vues de côté des trois différents types de bord (code couleur : S : jaune, Mo : bleu, Ni : vert) [53]

Des études en imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF-STEM), réalisées par Brorson *et al.* [73] sur des phases sulfures supportés sur carbone, valident les observations réalisées par Lauritsen *et al.* en STM [48,49,50,53]. Cependant, des feuillets de  $\text{MoS}_2$  de forme hexagonale tronquée coexistent avec des feuillets triangulaires. L'existence de bords  $(11\bar{2}0)$  a été mise en évidence sur les phases Ni-Mo-S mais également sur les phases Co-Mo-S.

Néanmoins, il est important de préciser que ces études ont été réalisées sous vide poussé, conditions expérimentales très éloignées de celle de l'hydrotraitement. Les modélisations réalisées par Raybaud et Coll. [55,56,60,61] et Paul et Coll. [57-59,62] ont montré que la morphologie des feuillets de  $\text{MoS}_2$  ainsi que la stabilité des sites de bords étaient sensibles aux conditions de sulfuration et d'hydrotraitement, et plus particulièrement aux rapports des pressions partielles  $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ . Ainsi, une sulfuration avec un rapport molaire  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  de 500 (conditions des études STM de Lauritsen *et al.* [48,49,50,53]) donnerait des feuillets de  $\text{MoS}_2$  triangulaires alors qu'une sulfuration avec un rapport  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  proche de 0,1 (conditions réelles de sulfuration) donnerait une forme hexagonale tronquée à ces feuillets. Lauritsen *et al.* [49] ont confirmé cet effet du rapport  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  sur la morphologie des feuillets par une étude DFT.

En outre, les études STM de Lauritsen *et al.* [48,50] ne contredisent pas les travaux de Raybaud et Coll. puisque les deux groupes ont déterminé que dans les conditions usuelles d'hydrotraitement, les bords métalliques sont les plus abondants. Concernant le rôle du cobalt [53], les auteurs sont également en accord avec les conclusions de Raybaud et Coll. [56,61],

puisque dans les conditions usuelles d'hydrotraitement, le cobalt aurait une meilleure affinité pour le soufre que pour le molybdène [59] et se substituerait aux atomes de molybdène voisins des atomes de soufre terminaux du plan ( $\bar{1}010$ ) permettant ainsi la stabilisation des bords soufre.

En revanche, la structure de la phase Ni-Mo-S proposée par Lauritsen *et al.* [53] est en désaccord avec de nombreuses études DFT [56,59,61,63] qui montrent que le nickel se répartirait de façon égale sur les deux types de bords, celui-ci n'ayant pas d'affinité particulière pour le molybdène ou le soufre.

Ainsi, la morphologie des feuillets de MoS<sub>2</sub> dépend fortement de deux facteurs :

- le rapport  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  pendant la sulfuration et la réaction,
- la nature du promoteur.

Raybaud et ses collaborateurs [60,61,69] ont pu simuler l'environnement des phases sulfures dans les conditions réelles d'HDS. La Figure 13 montre les morphologies de phases sulfures de MoS<sub>2</sub> (a), Co-Mo-S (b) et Ni-Mo-S (c) obtenues lors de ces études.

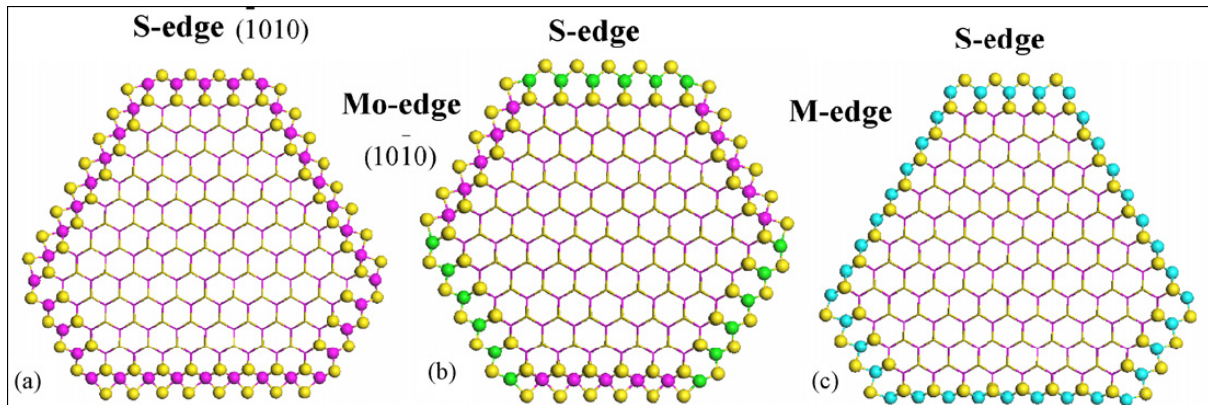


Figure 13 : Morphologies de phases sulfures déterminées par calculs DFT dans les conditions d'HDS : (a) phase MoS<sub>2</sub>, (b) phase Co-Mo-S avec les Co sur les bords soufre (S-edge) uniquement, (c) phase Ni-Mo-S avec les Ni sur les deux types de bord (S-edge et M-edge) (code couleur S : jaune, Mo : magenta, Co : vert, Ni : bleu) [69]

D'après ces auteurs, les trois phases présentent des structures différentes. Leurs caractéristiques sont reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques des phases sulfures déterminées par DFT [63,69]

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

Les feuillets présentant des formes hexagonales tronquées possèdent majoritairement des bords métalliques. Ainsi, un rapport  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  élevé stabiliserait ce type de bord. Il est donc important de prendre en compte la nature de l'atmosphère entourant la surface étudiée dans le but d'en obtenir une description précise.

Par ailleurs, les études présentées ici confirment les résultats antérieurs de Harris et Chianelli [15] concernant l'augmentation de la densité électronique sur les atomes de molybdène après ajout d'un promoteur.

#### IV.2. Influence du promoteur sur l'activité du catalyseur en HDS

Bien que la nature des sites actifs soit à l'heure actuelle encore discutée, il est établi que les réactions chimiques ont lieu au niveau des lacunes en soufre des atomes de Mo (ou Coordinated Unsaturated Site : CUS) permettant l'adsorption d'un substrat, et des anions soufres. Cela est notamment en accord avec les résultats de Clausen *et al.* [74] qui ont déterminé un nombre moyen de coordination en soufre des sites métalliques de 4,7. Le rapport  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  détermine le nombre et la distribution de ces espèces [75].

Des mesures cinétiques et de sélectivité [76- 80] ont permis de constater que les sites actifs d'un catalyseur promu ne sont pas les mêmes que ceux d'un catalyseur non promu, et que les propriétés de la phase Co(Ni)-Mo-S sont très différentes de celles du catalyseur non promu (phase MoS<sub>2</sub>) ou du sulfure de cobalt (nickel) seul. Par ailleurs, Topsøe et Topsøe [35]



ont établi, par adsorption de NO, des corrélations entre l'activité en hydrodésulfuration (HDS) et le nombre de sites en bord de feuillet de MoS<sub>2</sub> restés non couverts par le cobalt. Il s'avère que l'activité en HDS augmente linéairement avec la diminution du nombre de ces sites. Le Co(Ni) de la phase Co(Ni)-Mo-S est donc intimement lié au site catalytique.

Parallèlement aux méthodes de caractérisations physiques, des méthodes basées sur l'étude de réactions chimiques peuvent être employées. Ces méthodes permettent d'obtenir des informations indirectes sur le rôle du promoteur, comme la modification de l'acidité du catalyseur ou de l'énergie de liaison.

Il est maintenant largement admis que l'ajout de cobalt (nickel) affaiblit l'énergie de la liaison métal-soufre. Ceci a pour conséquence d'augmenter la mobilité de surface des atomes de soufre [15], et donc de créer des sites acides. Deux types d'acidité peuvent être observés à la surface du catalyseur :

- acidité de Lewis due aux lacunes des atomes de molybdène,
- acidité de Brønsted due aux groupes SH à la surface du catalyseur sous atmosphère réductrice.

Ceci a été confirmé par adsorption de pyridine et de lutidine suivie en spectroscopie InfraRouge (IR) [81,82]. En effet, l'addition de cobalt à un catalyseur MoS<sub>2</sub> augmente d'une part la force des sites de Lewis et d'autre part la densité des sites de Brønsted d'un facteur 10. Les investigations DFT réalisées par Aray *et al.* [67,68], basées sur la topologie de la densité des électrons sur les catalyseurs sulfures, corroborent également les concepts d'énergie de liaison métal-soufre et d'acidité de Lewis due aux lacunes. Par conséquent, le promoteur permet, en plus d'augmenter le nombre de lacunes, de modifier les propriétés acido-basiques du catalyseur [82].

En étudiant les réactions d'HDS du dibenzothiophène (DBT) et de thioréduction de la cyclopentanone sur des catalyseurs à base de MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenant différents teneurs en promoteur Ni ou Co, Mijoin *et al.* [79] ont interprété leurs résultats en supposant que l'ajout du promoteur améliorerait les propriétés hydrogénantes, mais également la basicité et la nucléophilie de certains sites. Cette basicité est attribuée aux anions S<sup>2-</sup> voisins du promoteur et permet d'augmenter la contribution de la voie DDS en HDS du DBT (Figure 14). Par ailleurs, ils n'ont pas observé de différence de réactivité entre les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés.

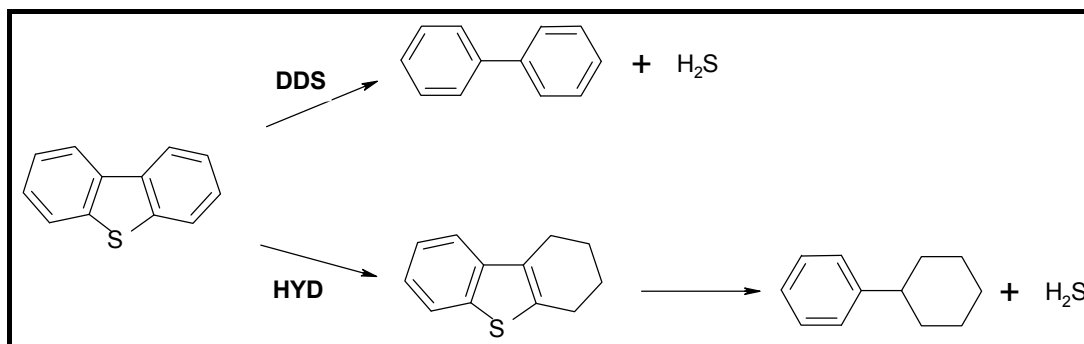


Figure 14 : Les différentes voies de transformation du dibenzothiophène (DBT) sur les catalyseurs sulfures, DDS : voie de désulfuration directe, HYD : voie hydrogénante

De plus, Bataille *et al.* [80,83] ont montré que l'activité selon les voies DDS et HYD n'est pas affectée de la même manière par l'ajout de promoteur, s'il s'agit de l'HDS du DBT ou du 4,6-diméthylthiophène (4,6DMDBT). L'ajout de promoteur augmente la vitesse de rupture de liaison C-S surtout dans le cas de l'HDS du DBT, alors que dans le cas du 4,6DMDBT, l'effet du promoteur sur cette étape est limité à cause des contraintes stériques.

Puisque le promoteur diminue la force de la liaison métal-soufre et augmente la densité électronique des atomes de soufre, ses effets peuvent donc être attribués à une augmentation de la basicité des centres  $S^{2-}$  ce qui est favorable aux ruptures des liaisons C-S qui se produisent par  $\beta$ -élimination (arrachement d'un proton en position  $\beta$  par rapport au S). A partir de résultats obtenus en IR [82,83], l'effet du promoteur peut également être attribué à une plus grande interaction des molécules organiques avec le catalyseur promu, par une plus grande densité des sites de Brønsted et une plus forte acidité de Lewis.

Par ailleurs, Topsøe *et al.* [51,52], par une procédure de sulfuration spécifique à haute température (700°C), ont mis en évidence une nouvelle structure Co-Mo-S dénommé type II. Cette structure présente un empilement multiple de feuillets. Ainsi, pour les sites situés sur le feuillet en haut de l'empilement, l'interaction avec le support est réduite ce qui favorise l'adsorption des composés organosoufrés sur les sites coordinativement insaturés (CUS), et exalte ainsi l'activité en HDS.

## V. Nature des espèces de surface

Dans les conditions d'hydrotraitement, les espèces de surface jouent un rôle primordial plus ou moins direct. Diverses études ont porté sur la caractérisation et l'implication de ces espèces de surface qui peuvent être des atomes de soufre ou de molybdène à des degrés d'oxydation plus ou moins importants sur lesquels l'hydrogène peut s'adsorber.

### V.1. Lacunes métalliques

Bien qu'il soit maintenant unanimement reconnu que les réactions d'hydrotraitement aient lieu au niveau des lacunes en soufre des atomes de molybdène et que celles-ci soient couramment utilisées dans des modèles mécanistiques, peu de preuves expérimentales de leur existence ont été reportées dans la littérature.

Les travaux de traçage isotopique au  $^{35}\text{S}$  de Kabe et Coll. [11,66,84-86] ont montré que les lacunes étaient présentes en très petite quantité et que seule une augmentation de pression de  $\text{H}_2$  dans le milieu réactionnel pouvait légèrement augmenter leur nombre.

Par ailleurs, les études DFT de Cristol *et al.* [57,58] ont montré que leur formation était thermodynamiquement non favorisée. Dans une étude ultérieure [62], Paul et Payen expliquent que cette formation est un processus dynamique largement déplacé vers un état de surface stable sans lacune. Les lacunes sont par conséquent peu nombreuses et ont une durée de vie très courte. Ces conclusions permettent aux auteurs d'expliquer l'effet inhibiteur de  $\text{H}_2\text{S}$  souvent reporté dans la littérature pour les réactions d'hydrotraitement par le fait que  $\text{H}_2\text{S}$  entre en compétition à l'adsorption avec les molécules organiques à hydrotraiter sur un trop petit nombre de lacunes présentes à la surface du catalyseur dans les conditions de l'hydrotraitement. Par ailleurs, la création de lacunes serait cinétiquement favorisée sur les bords métalliques [62].



## V.2. Espèces soufrées

Différents travaux ont permis l'étude des espèces soufrées présentes sur le catalyseur, utilisant le plus souvent des techniques de désorption en température programmée (TPD) et de réduction en température programmée (TPR).

En effet, dès le début des années 80, Ramachandran et Massoth [87] ont identifié la présence de soufre labile  $S_x$  sur des catalyseurs  $Mo/Al_2O_3$  et  $CoMo/Al_2O_3$  sulfurés en utilisant des TPD de  $H_2S$  et de thiophène et des TPR. Ce soufre labile, présent en quantité équivalente à un rapport S/Mo voisin de 0,14, est responsable du sulfure de dihydrogène produit lors de la TPR. Par ailleurs, les auteurs ont postulé qu'il serait aussi fortement adsorbé que des atomes de soufre chimisorbés à la surface et aussi réactif que des anions sulfures. Le soufre  $S_x$  peut être éliminé du catalyseur sous forme de  $H_2S$  par un traitement au dihydrogène.

Dans le même temps, les auteurs ont mis en évidence deux modes d'adsorption de  $H_2S$  sur le catalyseur :

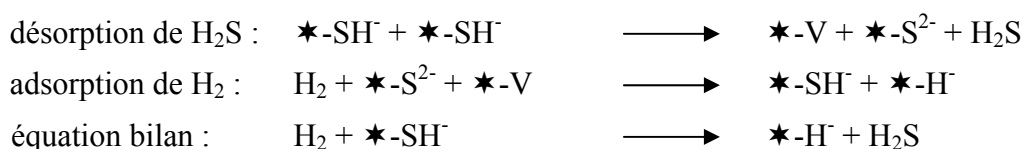
- une simple adsorption moléculaire sur l'alumine,
- une adsorption dissociative sur les lacunes métalliques de la phase  $MoS_2$ .

Par ailleurs, l'addition du cobalt semble avoir créé un site supplémentaire et a pour effet d'augmenter la quantité de thiophène adsorbé sur le catalyseur. Le cobalt augmenterait ainsi le nombre ou la force des sites d'adsorption du thiophène. Après adsorption du thiophène suivie d'une étape de TPR sous  $H_2$ , un dépôt de carbone est présent sur le catalyseur  $CoMo/Al_2O_3$  sulfuré, ce qui n'est pas le cas pour le catalyseur non promu. Ce résultat suggère que le catalyseur  $CoMo/Al_2O_3$  sulfuré peut subir une désactivation due à la polymérisation du réactif.

Des travaux de Mc Garvey et Kasztelan [88] ont également mis en évidence la présence de soufre non stoechiométrique  $S_x$  par étude en TPR d'un catalyseur  $Mo/Al_2O_3$  sulfuré. Ils ont observé la présence de 3 pics de réduction :

- un pic centré à  $200^\circ C$  qui correspond à la désorption du soufre  $S_x$ ,
- deux pics très larges entre  $400$  et  $800^\circ C$  correspondant à la désorption du soufre des bords des feuillets et du soufre du plan de base.

Par ailleurs, ils ont observé qu'il n'y avait pas de réduction de cations  $Mo^{4+}$  jusqu'à des températures de  $700^\circ C$ . Néanmoins, pour expliquer la consommation de dihydrogène conjointe à la désorption du soufre de surface observée lors des études en TPR, ils postulent que  $H_2$  par dissociation hétérolytique fournirait des hydrures permettant de maintenir l'électroneutralité des feuillets. Ce phénomène peut être schématisé de la façon suivante :



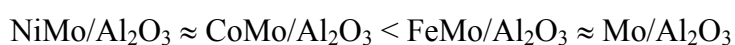
où  $\star$  représente un cation molybdène, V une lacune métallique, la réaction ayant lieu en bord de feuillet.

La réduction des cations  $\text{Mo}^{4+}$  ne commencerait qu'à des températures supérieures à 700°C. Les auteurs ont alors proposé un mécanisme de recombinaison de deux hydrures selon l'équation :  $\star\text{-H}^- + \star\text{-H}^- \longrightarrow 2 \star\text{-V} + \text{H}_2 + 2 \text{e}^-$ , où le cation  $\text{Mo}^{4+}$  est réduit en cation  $\text{Mo}^{<4+}$ .

Scheffer *et al.* [89], en effectuant des études de TPR sur des catalyseurs  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés ont également mis en évidence la présence de soufre  $\text{S}_x$ . Les profils différents de TPD des trois catalyseurs leur ont permis de confirmer la formation de la phase Co-Mo-S dans le cas du catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ils notent également que la désorption du soufre  $\text{S}_x$  se fait à plus basse température avec le catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  qu'avec le catalyseur non promu, mettant ainsi en évidence le rôle du promoteur qui réduit la force d'adsorption du soufre labile.

Burch et Collins [90] se sont intéressés aux catalyseurs promus par le nickel, en étudiant, également en TPD et en TPR, des catalyseurs  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés. Les expériences en TPD montrent que l'addition du nickel sur le catalyseur  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré n'affecte pas la quantité d' $\text{H}_2\text{S}$  adsorbé. Ils attribuent, comme Scheffer *et al.* [89], les différences entre les profils TPD du catalyseur promu et ceux des catalyseurs monométalliques à la présence de la phase mixte (ici Ni-Mo-S). Cependant, bien qu'ils mettent en évidence une relation inverse entre la quantité de  $\text{H}_2\text{S}$  désorbé lors des TPR et l'activité en HDS des trois catalyseurs, l'effet de la présence du nickel sur la réductibilité du catalyseur promu n'est pas discuté.

Nielsen *et al.* [91] ont étudié l'influence de la nature du promoteur sur l'énergie de liaison Mo-S par TPR sur les catalyseurs  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés. Ils ont déterminé un classement des énergies Mo-S, en accord avec des études DFT [54,56], suivant l'ordre :



Ils confirment ainsi le rôle des promoteurs nickel et cobalt qui, en réduisant l'énergie de liaison métal-soufre, favorisent la création de lacunes sur le molybdène [17,69].

Kalthod et Weller [92] ont mesuré l'activité en hydrogénation du propène de catalyseurs  $\text{MoS}_2$  massiques subissant en parallèle une réduction en température programmée (TPR) sous  $\text{H}_2$ . Ils ont mis en évidence la présence d'atomes de soufre non stoechiométriques situés, selon eux, sur les bords et dans le réseau cristallin des feuillets des  $\text{MoS}_2$ . Pendant la TPR, au fur et à mesure que les atomes de soufre non stoechiométriques sont désorbés sous forme de  $\text{H}_2\text{S}$ , l'activité en hydrogénation du propène augmente. Bien que les auteurs lient l'activité en hydrogénation à la couverture en soufre non stoechiométrique, ils ne donnent aucune information sur la nature de ce soufre. Lors de cette étude, ils ont également pu mettre en évidence l'implication des lacunes du molybdène dans l'hydrogénation.

Li *et al.* [93] ont étudié l'adsorption et la désorption de l'hydrogène sur le catalyseur massique  $\text{MoS}_2$  par des combinaisons cycliques de TPR et de TPD avec un contrôle de la température maximale. Le comportement de l'hydrogène varie selon la température maximale de réduction. Entre  $100^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ , une adsorption réversible de l'hydrogène est observée. Entre  $300^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ , la quantité d'hydrogène adsorbé de manière réversible diminue avec la température. En effet, le nombre de sulfures de surface diminue, ce qui réduit la quantité d'hydrogène labile. Pour des températures de réduction supérieures à  $700^\circ\text{C}$ , la structure de la surface est perturbée par une forte réduction de la phase  $\text{MoS}_2$  et perd sa capacité à adsorber l'hydrogène. Même une resulfuration du catalyseur ne peut restaurer cette capacité.

Les profils TPR de sulfures de métaux de transition montrent de multiples domaines de réduction. Ceux à basse température sont attribués à des sulfures faiblement liés à la surface ( $\text{S}_x$ ) tandis que les pics à haute température correspondent à la réduction de la phase sulfurée. Récemment, Afanasiev [94] a démontré que l'analyse des profils TPR à haute température pouvait être utile pour accéder à certaines propriétés thermodynamiques des sulfures.

## VI. Activation du dihydrogène et rôle du support

### VI.1. Adsorption

Le sulfure de molybdène est capable d'adsorber du dihydrogène sous atmosphère réductrice. Wright et Coll. [95,96] ont proposé l'existence de deux types de sites capables d'adsorber le dihydrogène :

- d'une part un site qui serait saturé pour des pressions d'hydrogène inférieures à 1 bar et qui correspondrait à la formation de groupes sulfanyles à la surface du catalyseur,
- et d'autre part, un site saturé à forte pression, environ 50 bar, qui serait lié à la présence d'hydrogène dans le réseau cristallin de  $\text{MoS}_2$ . L'existence de ce type de site a ensuite été confortée par des études en diffusion inélastique des neutrons (INS) [97] qui ont montré la capacité de  $\text{MoS}_2$  à adsorber du dihydrogène sous forme moléculaire sous forte pression.

Sur catalyseurs massiques la quantité d'hydrogène adsorbé, formalisée le plus souvent par  $\text{H}_x\text{MoS}_2$ , dépend du mode de préparation du catalyseur ainsi que des traitements subis avant sa caractérisation. Selon la littérature, cette quantité peut varier de  $x=0,011$  à  $x=0,84$  [93-96,98-106 ].

Sur catalyseurs supportés, toutes les études s'accordent pour dire que la quantité d'hydrogène adsorbé est supérieure à celle mesurée sur catalyseurs massiques. Selon les auteurs, cette quantité peut varier de  $x=0,13$  à  $x=3,8$  [18,105,106,107- 109].

### VI.2. Dissociation

Au laboratoire, des réactions d'échanges isotopiques ont permis l'étude de l'adsorption et de la dissociation du dihydrogène sur catalyseurs supportés [110 -118]. L'existence d'échange isotopique entre  $\text{H}_2(\text{D}_2)$  et  $\text{D}_2\text{S}(\text{H}_2\text{S})$  suggère que les deux espèces ont un mode commun de dissociation sur le même type de site. Comme il est généralement admis que  $\text{H}_2\text{S}$  se dissocie hétérolytiquement sur ces catalyseurs [119,120], alors le dihydrogène doit se dissocier au moins partiellement de manière hétérolytique (Figure 15). Par la suite, Brémaud *et al.* [116-118] ont montré que l'hydrogène hétérolytiquement dissocié est incorporé directement lors de l'hydrogénation du propène.

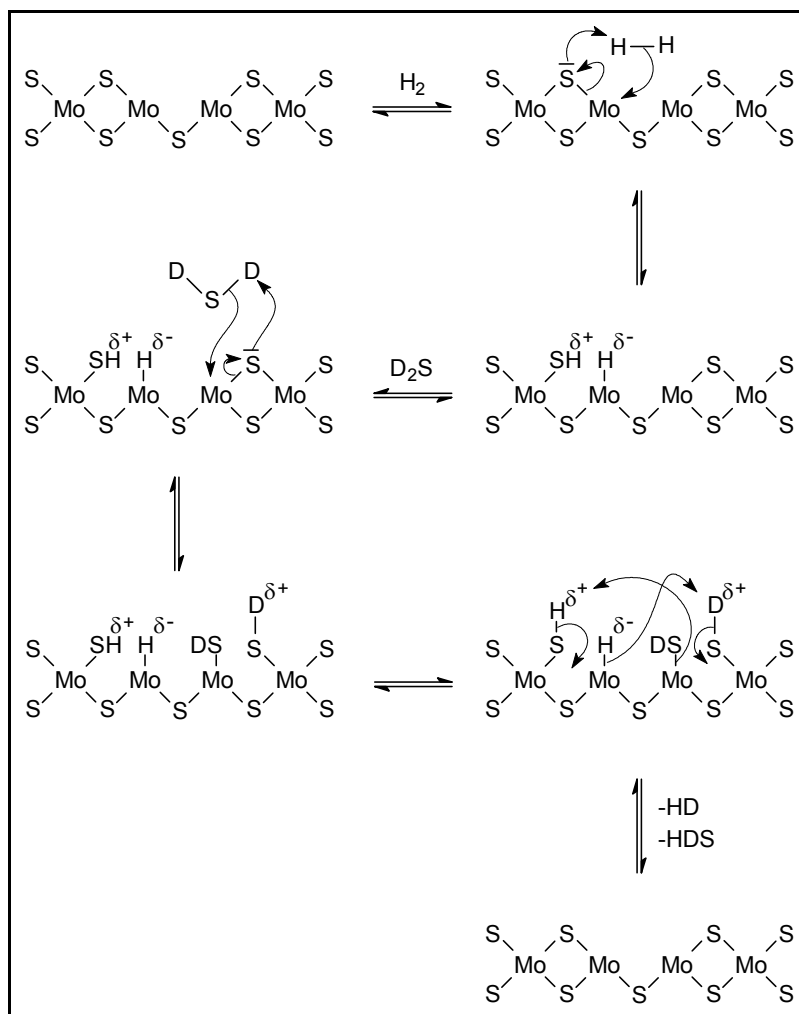


Figure 15 : Etapes élémentaires de l'échange entre  $H_2$  et  $D_2S$  sur des sites mixtes par dissociation hétérolytique. Le schéma représente le bord d'un feuillet de  $MoS_2$ . Chaque atome de molybdène devrait en réalité être coordonné à six atomes de soufre sauf lorsqu'il est incomplètement coordonné. Les atomes de soufre de l'arrière plan n'ont pas été représentés, de même que les atomes d'hydrogène éventuellement préadsorbés [111]

Thomas *et al.* [111] en dosant l'hydrogène préadsorbé sur un catalyseur  $NiMo/Al_2O_3$  sulfuré par échange isotopique entre  $H_2$  et  $D_2$  ont mesuré un rapport  $H/Mo$  voisin de 3. Des études par spectroscopie infra rouge [113] où  $D_2$  était mis en contact seul avec un catalyseur  $NiMo/Al_2O_3$  sulfuré ont permis d'observer la formation de bandes OD mettant en évidence la participation du support alumine aux échanges isotopiques hydrogène-deutérium. Par ailleurs lors d'études de réactions d'échange isotopique entre  $H_2$  et  $D_2$  réalisées sur différents mélanges mécaniques  $NiMo/Al_2O_3 + Al_2O_3$ , il a été montré que le support alumine agit comme un réservoir à hydrogène puisque environ 90 % de l'hydrogène mesuré par échange isotopique est présent sur le support alumine [113], essentiellement sous forme d' $H_2S$  adsorbé dont la quantité dépend des conditions de prétraitement du catalyseur [115].

Cependant la présence de la phase active est nécessaire pour que l'échange de l'hydrogène du support avec le dihydrogène de la phase gaz puisse avoir lieu. Des études du comportement de mélanges équimolaires de  $H_2(D_2)$  et  $D_2S(H_2S)$  sur un catalyseur

NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont également permis de mettre en évidence un effet inhibiteur de H<sub>2</sub>S sur la vitesse d'échange entre H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> [111,112].

Néanmoins, la possibilité d'une dissociation homolytique est également évoquée dans la littérature. Goodenough [121] a proposé la dissociation homolytique du dihydrogène sur des espèces disulfures, selon l'équation :  $S_2^{2-} + H_2 \longrightarrow 2 SH^-$ .

La présence de ces espèces a été confirmée par spectroscopie Raman par Polz *et al.* [105].

Cependant des travaux théoriques, comme l'étude thermodynamique effectuée par Anderson *et al.* [122] ou les calculs *ab initio* réalisés par Sun *et al.* [64,65] sont en faveur de la dissociation hétérolytique. De nombreuses modélisations cinétiques [120,123 -126] sont également en accord avec le modèle hétérolytique de dissociation.

De plus, les études menées par Lacroix *et al.* [127] sur le sulfure de ruthénium, par désorption en température programmée (TPD) et RMN du proton, ont permis de mettre en évidence l'existence de deux types d'espèces « hydrogène ». D'après les déplacements chimiques obtenus, ils ont conclu que l'un était un proton (H<sup>+</sup>) et l'autre un hydrure (H<sup>-</sup>). Sur catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, la présence de protons a été détectée par RMN [128]. En revanche, la présence d'hydrure n'a pu être détectée.

L'hydrure serait associé à un ion molybdène coordinativement insaturé (CUS) et le proton à un anion soufre de surface, comme le suggèrent Topsoe et Topsoe [129] et Pérot et Coll. [75,111,118].

Concernant l'effet des promoteurs, des études effectuées [114,115] sur des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ou CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à différents teneurs en nickel (ou cobalt) ont montré qu'il n'y a pas d'effet de la teneur en promoteur sur la quantité d'hydrogène adsorbé sur le catalyseur. Néanmoins pour des teneurs en promoteur / (promoteur + molybdène) voisines de 0,3, l'effet promoteur du cobalt est environ 6 fois plus grand que celui du nickel en échange H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>. Un effet promoteur du cobalt a également été reporté pour des catalyseurs CoMo supportés sur carbone [130].

Une étude DFT réalisée par Travert *et al.* [59] sur l'activation de l'hydrogène a montré que, pour les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, la paire Co-S favorisait la dissociation du dihydrogène par rapport au catalyseur non promu, alors que dans le cas des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, la paire Ni-S ne serait pas stable. Ceci expliquerait que le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré ait une activité en échange H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> équivalente à celle du catalyseur non

promu. Cette étude est en accord avec les résultats précédemment cités [114] et les travaux de Sun *et al.* [64,65].

La dissociation hétérolytique semble être le mode prédominant d'activation du dihydrogène. Cette dissociation conduit à la formation d'espèces S-H et métal-H. La concentration de ces espèces de surface dépend fortement du nombre et de la distribution des CUS et des anions soufre, et donc du rapport  $H_2S/H_2$  pendant l'hydrotraitement [75]. Par ailleurs, les promoteurs augmentent la vitesse de dissociation mais n'ont pas d'effet sur la quantité d'hydrogène adsorbé.

## VII. Désulfuration poussée des essences de FCC

La sélectivité des catalyseurs en hydrodésulfuration (HDS) par rapport à l'hydrogénation des oléfines (HYD) doit être contrôlée et si possible améliorée afin de limiter la perte d'indice d'octane [4,8]. Plusieurs facteurs peuvent influencer cette sélectivité : nature des promoteurs, interactions des espèces présentes dans le milieu (en phase gazeuse ou en surface), nature des sites actifs... Il est aussi essentiel d'établir et de comprendre les mécanismes des réactions mises en jeu. L'effet promoteur de métaux comme le nickel ou le cobalt sur l'activité en HDS de sulfures de métaux de transition comme le molybdène et le tungstène est connu depuis de nombreuses années et plusieurs théories ont été proposées pour l'expliquer [131-133]. Cet effet existe aussi pour l'hydrogénation des oléfines mais il a été peu étudié [118,134]. La réactivité en isomérisation est un paramètre qui peut aussi influencer sur l'hydrogénation des oléfines [8,135]. Le plus souvent, c'est la compétition entre les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des oléfines qui est étudiée.

### VII.1. Compétition entre hydrodésulfuration et hydrogénation d'oléfines

Desikan et Amberg [136] ont montré dès les années 60 que les catalyseurs d'hydrotraitement sont également capables de catalyser les réactions d'hydrogénation des oléfines. Ils ont étudié l'hydrodésulfuration du tétrahydrothiophène sur catalyseur  $CoMo/Al_2O_3$  sulfuré. En constatant l'effet inhibiteur de  $H_2S$  et du thiophène sur cette réaction, ils ont postulé l'existence de deux types de sites :

- des sites, ayant une forte acidité de Lewis, responsables de l'hydrogénation des oléfines. Ceux-ci peuvent être empoisonnés par le thiophène, lequel, par son adsorption, n'empêche pas la désulfuration du tétrahydrothiophène mais diminue l'activité en hydrogénation des oléfines,

- des sites, ayant une acidité de Lewis plus faible, capables de désulfurer des hétérocycles.

Cette étude leur a permis de proposer un mécanisme d'hydrodésulfuration du tétrahydrothiophène où la désulfuration est en compétition avec l'hydrogénation des oléfines sur les sites fortement acides (Figure 16).

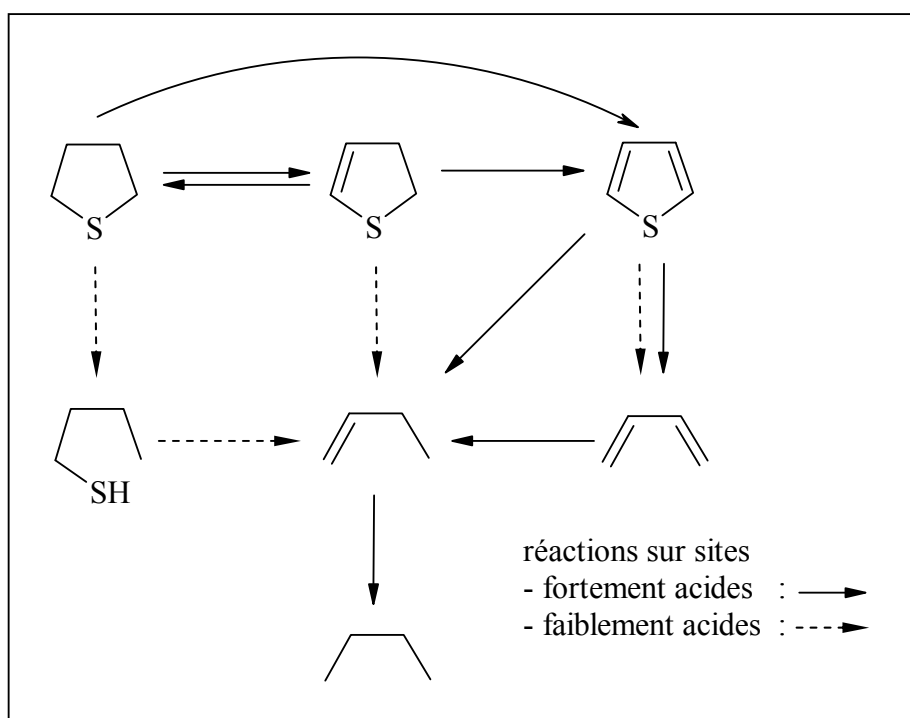


Figure 16 : Schéma d'hydrodésulfuration du tétrahydrothiophène proposé par Desikan et Amberg [136]

Lee et Butt [137] ont par la suite étudié la cinétique d'hydrodésulfuration du thiophène en compétition avec l'hydrogénation du butène sur un catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré à pression atmosphérique entre 250°C et 313°C. Dans ces conditions, ils ont déterminé un ordre zéro en dihydrogène et un ordre inférieur à 1 en thiophène, ainsi qu'une énergie d'activation de 25  $\text{kcal.mol}^{-1}$  entre 270 et 400°C. Ils ont conclu, comme Desikan et Amberg, à l'existence de deux types de sites actifs pour l'hydrodésulfuration et l'hydrogénation tout en indiquant une sensibilité similaire à l'empoisonnement par la pyridine.

Hatanaka *et al.* [6,138] ont comparé l'HDS d'essences de FCC à la désulfuration d'alkylbenzothiophènes purs ou en mélange avec diverses oléfines contenant de 6 à 10 atomes de carbone sur un catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 150 et 200°C et sous une pression de 13 bar.



Un effet inhibiteur des oléfines, dépendant de leur structure et de leur concentration, sur l'HDS a été observé par les auteurs. Ils ont ainsi proposé l'existence de trois types de sites à la surface du catalyseur, ces sites n'étant pas complètement indépendants les uns des autres :

- type 1 : site actif en HDS où les oléfines linéaires et ramifiées peuvent s'adsorber. Ce site est inhibé par  $H_2S$  et promu par le cobalt.
- type 2 : site actif en hydrogénation des oléfines linéaires. Ce site est inhibé par  $H_2S$  et par la présence de cobalt.
- type 3 : site actif en hydrogénation des oléfines ramifiées, ce site est promu par la présence de  $H_2S$  et légèrement inhibé par le cobalt.

Les auteurs précisent que les sites de types 1 et 2 présentent des similarités, alors que le site de type 3 est complètement différent des deux précédents.

Comme l'essence de FCC contient essentiellement des iso-oléfines de  $C_6$  à  $C_{10}$ , il semble possible de développer un catalyseur ayant une sélectivité importante en bloquant les sites de type 3, et ainsi de répondre aux exigences en matière d'indice d'octane. Hatanaka *et al.* [139] envisagent cette possibilité par la formation de coke sur ce type de site, les iso-oléfines y étant fortement adsorbées.

L'utilisation de « poisons » comme  $H_2S$  [137] ou  $H_2O$  [140] peut également constituer une solution partielle au problème de l'HDS en présence d'oléfines. Ces molécules ralentissant davantage la vitesse des réactions d'hydrogénation que celle des réactions de désulfuration, une certaine sélectivité HDS / HYD pourrait être atteinte. Cependant, l'HDS est elle-même ralentie par l'empoisonnement du catalyseur.

## VII.2. Réactivité d'une charge modèle d'essence de FCC

De nombreuses études ont mis en évidence la réactivité des composés soufrés en hydrodésulfuration sur charges réelles [131] ou synthétiques [6,8,135,138,139,141,142] sur catalyseur CoMo/ $Al_2O_3$  sulfuré. Afin de s'affranchir de la grande diversité et complexité des composés présents en charge réelle, l'utilisation de charges modèles s'est imposée. Les composés soufrés contenus dans les essences sont le thiophène et ses dérivés alkylés.

Mey *et al.* [135,142] ont étudié la transformation d'une charge modèle, représentative d'une essence de FCC, sur une série de catalyseurs CoMo supportés et sulfurés. Le développement d'un outil analytique a permis de suivre la transformation simultanée de la charge synthétique composée de 2-méthylthiophène, de 2,3-diméthylbut-2-ène et

d'orthoxyène, dans des conditions proches de l'hydrotraitement des essences de FCC. Les auteurs ont mis en évidence la possibilité d'augmenter la sélectivité HDS/HYD en modifiant les propriétés acido-basiques des solides, soit par l'ajout d'alcalin (potassium ou lithium), soit en utilisant un support basique type hydrotalcite. La transformation de l'oléfine est d'autant plus importante que la teneur en soufre de la charge est faible, ce qui est attribué à une compétition d'adsorption entre les deux molécules.

La transformation du 2-méthylthiophène conduit sélectivement à la formation de pentènes, du pentane, et de faibles quantités de tétrahydrothiophène.

Les produits de transformation du 2,3-diméthylbut-2-ène - 23DMB2N sont principalement des produits d'isomérisation (principalement du 2,3-diméthylbut-1-ène - 23DMB1N - par isomérisation de position) et des produits d'hydrogénation (principalement le 2,3 diméthylbutane - 23DMB) (Figure 17).

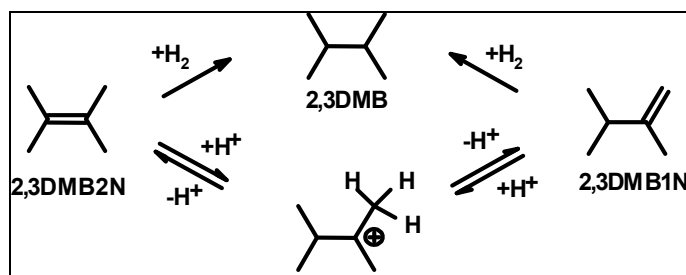


Figure 17 : Transformation des 2,3-diméthylbutènes sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré [142]

L'équilibre thermodynamique d'isomérisation entre les deux alcènes (23DMB2N et 23DMB1N) via un carbocation tertiaire est très rapidement atteint dans les conditions de réaction (T = 250°C, P = 20 Bars). La formation du 23DMB résulte principalement de l'hydrogénation du 23DMB1N.

En effet, l'oléfine à double liaison terminale est plus fortement adsorbée et par conséquent plus rapidement hydrogénée que l'oléfine à double liaison centrale (23DMB2N). D'autres produits résultant d'une isomérisation de squelette peuvent être formés dans ces conditions mais ils sont très minoritaires.

L'augmentation de la basicité du catalyseur a pour effet de ralentir l'isomérisation du 23DMB2N en 23DMB1N et de diminuer ainsi la vitesse globale d'hydrogénation des 2,3-diméthylbutènes.

Par la suite, Daudin *et al.* [125,126] ont étudié la transformation de la charge modèle de Mey *et al.* [135,142] sur divers sulfures massiques de métaux de transition. Les mécanismes mis en jeu pour la transformation du 2,3-diméthylbut-2-ène et du 2-méthylthiophène sont conformes à ceux établis avec le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. Ils

ont observé que, pour l'ensemble des sulfures de métaux de transition, la vitesse de la réaction d'isomérisation de position est systématiquement beaucoup plus rapide que celle de la réaction d'hydrogénation. De plus, ils ont montré une relation selon une courbe en cloche entre les vitesses d'isomérisation de position ou d'hydrogénation et l'énergie de liaison métal-soufre.

Par ailleurs, Guernalec *et al.* [143] ont montré une corrélation similaire pour l'hydrogénation du toluène sur des sulfures de métaux de transition supportés.

Dans des conditions d'HDS poussée, l'énergie de liaison métal-soufre est un descripteur cohérent pour expliquer les variations d'activité en HDS et en hydrogénation (oléfines et aromatiques) pour l'ensemble des sulfures de métaux de transition étudiés.

## VIII. Hydrogénation sur catalyseurs sulfures

### VIII.1. Hydrogénation des aromatiques

De nombreuses études reportées dans la littérature ont été effectuées sur l'hydrogénation des molécules aromatiques sur catalyseurs sulfures [120,124,143 -151]. Ces études ont notamment porté sur l'influence des pressions partielles en dihydrogène et en sulfure de dihydrogène qui sont deux paramètres clés des procédés d'hydrotraitement.

Différentes études ont mis en évidence l'effet positif de la pression partielle en dihydrogène sur les réactions d'hydrogénation des aromatiques. Un ordre de 1 en  $H_2$  a été estimé pour différents composés et sur différents types de catalyseurs [144-146]. Blanchin *et al.* [120] et Marchal *et al.* [148] ont déterminé un ordre de 1,2 en  $H_2$  pour l'hydrogénation du toluène à 350°C.

Rosal *et al.* [146] ont étudié la cinétique d'hydrogénation de divers composés aromatiques (naphtalène, acénaphthalène, phénanthrène, fluoranthène, pyrène, anthracène) entre 291 et 348°C sous une pression de dihydrogène comprise entre 100 et 130 bar. Ils ont ainsi pu déterminer les lois cinétiques et montrer que, quel que soit le composé aromatique considéré, l'ordre en composé aromatique est de 1, sauf dans le cas de l'anthracène dont l'hydrogénation implique la formation réversible d'intermédiaires semi-hydrogénés. Les

auteurs ont également mis en évidence que la force d'adsorption des aromatiques était d'autant plus importante que leur taille était grande mais que celle-ci n'influait pas l'ordre réactionnel en hydrogénation.

Quartararo *et al.* [151] ont étudié l'hydrogénation du toluène, du m-xylène, du 1,3,5-triméthylbenzène et du 1,2,4,5-tétraméthylbenzène sur des catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Ils ont observé que la vitesse d'hydrogénation augmentait avec la substitution du noyau aromatique sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alors que l'effet était opposé sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils attribuent ces résultats à la formation d'une nouvelle phase sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant un état électronique différent de celles présentes sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : la phase Ni-Mo-S.

Un effet inhibiteur du sulfure de dihydrogène sur l'hydrogénation des aromatiques a été observé pour un large éventail de sulfures de métaux de transition supportés sur alumine [120,124,143,147-150]. Kasztelan et Coll. [120,147-150] ont particulièrement étudié l'influence de la pression partielle en H<sub>2</sub>S sur la vitesse d'hydrogénation du toluène sur les catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 350°C sous une pression totale de 60 bar. En faisant varier la pression partielle en H<sub>2</sub>S entre 0 et 3 bar, ils ont montré l'existence de trois domaines où H<sub>2</sub>S avait des effets différents :

- à faible pression partielle ( $P_{H_2S} < 50$  Pa), l'ordre en H<sub>2</sub>S est quasiment nul,
- entre 50 et 60000 Pa, H<sub>2</sub>S a un effet inhibiteur, l'ordre en H<sub>2</sub>S variant de 0 à -0,5,
- pour  $P_{H_2S} > 60000$  Pa, H<sub>2</sub>S n'a pas d'effet.

Les auteurs ont également mis en évidence que l'effet inhibiteur de H<sub>2</sub>S était réversible.

Pour expliquer cet effet complexe de H<sub>2</sub>S, différents modèles cinétiques ont été développés selon les modes d'activation de H<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>S (adsorption moléculaire, dissociation homolytique et dissociation hétérolytique) et selon le nombre de sites [120]. Le modèle hétérolytique correspondant à l'addition d'un hydruure sur le toluène adsorbé suivie de l'addition d'un proton permet d'expliquer l'effet de H<sub>2</sub>S si un changement d'étape cinétiquement déterminante est considéré à forte pression partielle en H<sub>2</sub>S. Ce modèle fait intervenir une dissociation hétérolytique de H<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>S sur un site mixte composé d'un ion molybdène coordinativement insaturé (CUS) et d'un anion soufre (Figure 15).

Les modélisations cinétiques de Orozco et Vrinat [123] sur l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène et de Blanchin *et al.* [124] sur l'hydrogénation du toluène impliquent également une dissociation hétérolytique correspondant à l'addition d'un hydruure suivie de l'addition d'un proton qui serait l'étape cinétiquement déterminante. D'autres études

[125,126,143] ont également montré que l'addition du proton serait l'étape limitante de la réaction. Toutefois, cette addition s'effectuerait avant l'addition de l'hydrure.

## VIII.2. Hydrogénation des oléfines

Comme montré dans le paragraphe VII.1, il existe dans la littérature un certain nombre d'études sur l'hydrogénation d'oléfines le plus souvent en compétition avec une molécule soufrée comme le thiophène. Très peu d'études portent sur l'hydrogénation des oléfines seules.

### *VIII.2.a. Effet de la structure des oléfines sur leur réactivités*

Dans une étude sur la transformation d'oléfines, Meerbott et Hinds [152] ont remarqué que les oléfines linéaires (n-oléfines) semblaient se saturer plus rapidement que les oléfines ramifiées, ce qui est en accord avec les observations réalisées sur les catalyseurs métalliques [153].

Uchtyl *et al.* [154] ont étudié l'hydrogénation d'une série d'oléfines avec des structures variées sur des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduits à 500°C sous H<sub>2</sub>. Ces catalyseurs sont sous leur forme oxyde, ce qui réduit l'intérêt de cette étude dans notre contexte. Néanmoins, ils ont trouvé quelques différences dans l'ordre de réactivité de ces oléfines comparé à celui trouvé sur les métaux de transitions. Ainsi, ils n'ont pas trouvé le même effet du nombre et de la grandeur des substituants autour la double liaison sur les vitesses d'hydrogénation. Ils expliquent ces différences par le fait que sur leur catalyseur, l'étape limitante de la réaction d'hydrogénation est l'addition du deuxième atome d'hydrogène au lieu du premier sur les métaux de transition.

### *VIII.2.b. Nature des sites actifs*

Tanaka et Coll. [155- 160] ont étudié la nature des sites actifs de catalyseurs MoS<sub>2</sub> massiques par la mise en contact de différentes oléfines avec du dihydrogène avec traçage au deutérium. Leurs travaux, basés sur la détermination des intermédiaires réactionnels via l'étude des produits de réaction, ont montré l'existence de deux types de sites actifs indépendants et différenciables par le nombre d'insaturations de l'atome de molybdène sur lequel s'adsorbe l'oléfine (Figure 18). La nature de ces sites est basée sur le formalisme qu'a introduit Siegel [161] au début des années 70. Ainsi, un site avec deux insaturations (noté <sup>2</sup>M

ou B) sur lequel un atome d'hydrogène a été adsorbé (noté alors  $^2\text{MH}$  ou  $\text{BH}$ ) est capable d'isomériser une oléfine et d'échanger son atome d'hydrogène mais est incapable d'hydrogéner celle-ci. Un site avec trois insaturations (noté  $^3\text{M}$  ou C) sur lequel deux atomes d'hydrogène ont été adsorbés (noté alors  $^3\text{MH}_2$  ou  $\text{CH}_2$ ) ne permet que l'hydrogénation de l'oléfine. Cette théorie est basée sur l'hypothèse de sites monoatomiques en ce qui concerne le molybdène.

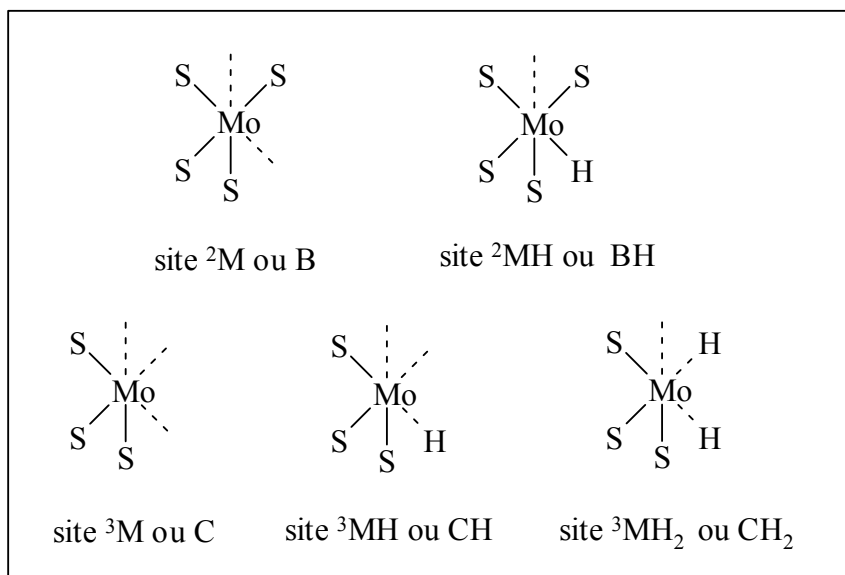
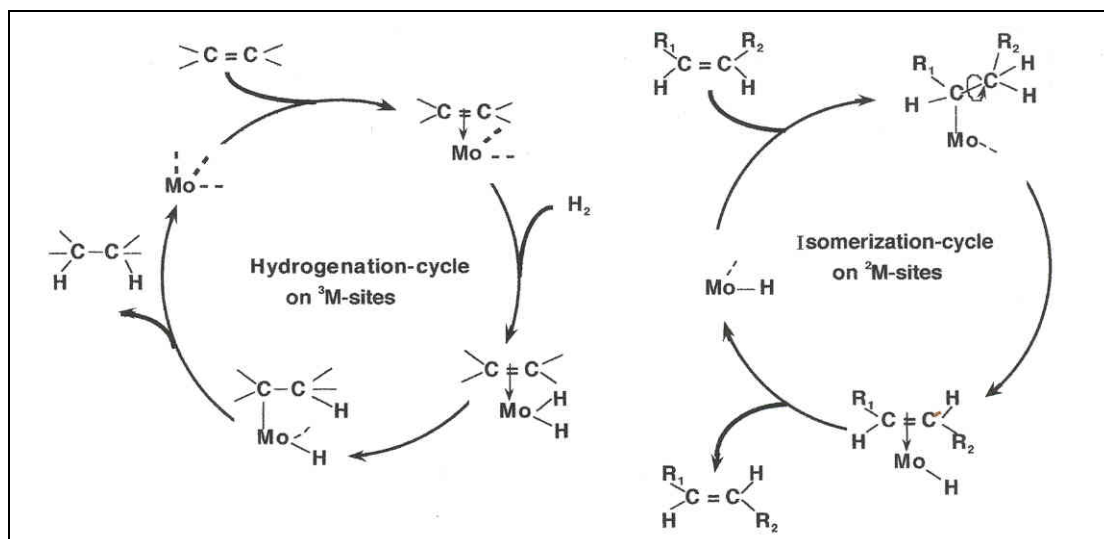


Figure 18 : Nature des sites actifs en hydrogénation et en isomérisation d'oléfines sur catalyseurs MoS<sub>2</sub> [155-161]

Tanaka et Coll. [155-159] ont ainsi pu déduire les cycles catalytiques des réactions d'hydrogénation et d'isomérisation (Figure 19). Comme les feuillets de MoS<sub>2</sub> sont hexagonaux, les auteurs ont postulé que les sites  $^2\text{M}$  se trouvaient majoritairement sur les bords des feuillets et les sites  $^3\text{M}$  dans les coins.

Figure 19 : Cycles catalytiques de l'hydrogénation et de l'isomérisation d'oléfines sur MoS<sub>2</sub> [159]

Leur étude mécanistique par échange isotopique des atomes d'hydrogène a montré que les intermédiaires de réaction sont de type alkyle. Néanmoins lors de la transformation d'une oléfine, ces intermédiaires alkyles sont différents (primaire ou secondaire) s'ils sont sur les sites d'hydrogénation ou sur les sites d'isomérisation. Ceci dépend d'une part de l'encombrement stérique de l'oléfine considérée et d'autre part des contraintes stériques imposées par chacun des sites.

Par ailleurs, les auteurs supposent que l'hydrogène adsorbé sur les  $^2MH$  proviendrait de la dissociation hétérolytique du dihydrogène sur le site  $^2M$  et sur un anion soufre. Leur conclusion est cependant discutable dans le cas des sites  $^3M$  où le dihydrogène s'y dissocierait homolytiquement pour former un site  $^3MH_2$ . Les auteurs justifient leur hypothèse par le fait que les sites  $^2M$  et  $^3M$  sont indépendants et que l'hydrogène des sites  $^2MH$  ne peut pas migrer vers les sites  $^3M$  et inversement.

Wambeke *et al.* [162] ont utilisé la réaction d'hydrogénation de l'isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène) pour caractériser les sites actifs en hydrogénation d'un catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. Les réactions d'hydrogénation ont été réalisées à 50°C sur un catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit sous H<sub>2</sub> entre 20 et 800°C. Parallèlement, les quantités de H<sub>2</sub>S désorbé ont été mesurées et le nombre d'insaturations a pu être déduit. Ils ont montré, comme Tanaka et Coll. [155-159], que la réaction d'hydrogénation avait lieu sur les bords des feuillets de MoS<sub>2</sub>. Cependant, les auteurs [162] précisent qu'en plus de posséder trois insaturations sur le molybdène, le site actif doit également posséder un anion soufre. En effet, ils ont postulé que deux insaturations servaient à adsorber complètement le diène, et que la troisième associée à l'anion soufre servait à dissocier hétérolytiquement le dihydrogène. Ils ajoutent également,

que la majorité des sites possédant des lacunes ne sont pas accessibles à l'isoprène, mais seulement aux espèces hydrogène.

Kasztelan [163] a tenté de rationaliser ces résultats dans son modèle descriptif des sites actifs du catalyseur  $\text{MoS}_2$ . Ainsi un site actif doit posséder d'une part une lacune sur l'atome de molybdène pour adsorber une molécule organique et d'autre part un atome d'hydrogène adsorbé (noté  $\text{H}^*$ ) permettant la formation d'un intermédiaire réactionnel. Se basant sur le formalisme de Siegel [161], Kasztelan [163] postule également que la fonction du site actif dépend de la nature des espèces adsorbées sur l'atome de molybdène : lacune,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{H}^*$ . Ainsi, toutes les molécules organiques impliquées dans les réactions d'hydrotraitement sont en compétition pour s'adsorber sur les mêmes lacunes, et une fois adsorbées, sont converties en fonction de la nature du site actif. De plus, comme l'avaient souligné Tanaka et Coll. [155-159], les composés présents dans la charge réactionnelle ont une affinité différente en fonction de la structure du site actif. Enfin Kasztelan [163] souligne aussi que la molécule organique peut être adsorbée sur une lacune pontant deux atomes de molybdène. Les sites actifs ne sont alors plus indépendants, et des sites actifs différents peuvent alors agir de concert pour effectuer deux réactions différentes, comme par exemple, une isomérisation et une hydrogénation.

Brémaud *et al.* [116,118] ont étudié l'hydrogénation du cyclopentène et du propène sur des sulfures de molybdènes promus par le nickel ou le cobalt. L'effet promoteur du nickel en hydrogénation est plus grand que celui du cobalt. Le catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré serait ainsi plus sélectif en désulfuration des essences que le  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré, les performances des deux catalyseurs étant similaires en HDS [79].

### *VIII.2.c. Origine de l'hydrogène impliqué dans l'hydrogénation*

Barbour et Campbell [164] se sont plus particulièrement intéressés à l'origine de l'hydrogène impliqué dans l'hydrogénation des oléfines. En préadsorbant  $\text{D}_2\text{S}$  sur un catalyseur  $\text{MoS}_2$  puis en le mettant en contact avec du butadiène en présence de dihydrogène, la formation de butène est rapide et que 41% de l'hydrogène incorporé lors de l'hydrogénation était du deutérium. Ils ont noté que le deutérium incorporé ne provenait pas d'un équilibrage isotopique préalable avec le dihydrogène gazeux.

Les auteurs ont alors conclu que le deutérium provenant de  $\text{D}_2\text{S}$  pouvait s'incorporer directement au butadiène pour former du butène. Mais pour justifier le rôle indéniable du



dihydrogène gazeux, ils exposent une seconde conclusion en expliquant que le dihydrogène doit servir à régénérer les groupes SH de surface impliqués dans cette réaction.

En étudiant l'hydrogénation du propène sur catalyseurs sulfures en présence de  $D_2S$ , Brémaud *et al.* [116-118] ont montré que l'hydrogène « ex- $H_2S$  » participe à la réaction en partie de manière indirecte en s'échangeant avec le dihydrogène gazeux, mais aussi de manière directe en s'incorporant aux oléfines sans échange préalable avec le dihydrogène. Comme il est admis que  $H_2S$  se dissocie hétérolytiquement sur le catalyseur sous forme de  $H^+$  et  $SH^-$ , ceci démontre indirectement la participation de l'hydrogène dissocié hétérolytiquement à l'hydrogénation des alcènes.  $H_2S$  ne peut générer que des protons. Ainsi l'hydrogénation de la double liaison sur catalyseurs à base de sulfure de molybdène se fait par addition de  $H^-$  et  $H^+$ ,  $H^-$  provenant uniquement de la dissociation de  $H_2$ . La présence de  $H_2$  est donc indispensable pour que l'hydrogénation ait lieu.



# **CHAPITRE 2 :**

## **PARTIE EXPERIMENTALE**



## I. Les catalyseurs

Les catalyseurs commerciaux NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisés ont été fournis par l'Institut Français du Pétrole.

Le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été préparé par imprégnation d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium (NH<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, 4H<sub>2</sub>O), Aldrich) sur une alumine  $\gamma$  (Rhône Poulenc) de granulométrie comprise entre 0,25 et 0,315 mm. La surface spécifique de l'alumine est de l'ordre de 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et son volume poreux de 0,5 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Lors de l'imprégnation 1,5 cm<sup>3</sup> de solution d'une concentration de 0,108 mol.L<sup>-1</sup> sont utilisés par gramme d'alumine. Le catalyseur est ensuite séché pendant un à deux jours à température ambiante, puis une nuit à 120°C. Enfin il est calciné sous un débit d'air de 60 mL.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> à 500°C pendant 12 heures [79].

Les catalyseurs sont broyés et tamisés de façon à obtenir une granulométrie comprise entre 0,25 et 0,315 mm. Dans ces conditions, ils ont une masse volumique de 0,67 g.cm<sup>-3</sup>. Leurs autres caractéristiques sont reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques des catalyseurs

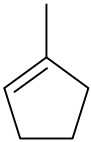

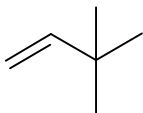
Catalyseur	Dénomination commerciale	Abréviation	Surface (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	% Mo (massique)	% Promoteur (P) massique	$\frac{P}{P + Mo}$	$\frac{P}{Mo}$
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HR 346	NiMo	195	8,38	2,29	0,309	0,447
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HR 306	CoMo	192	8,33	2,23	0,304	0,436
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Mo	197	8,15	-	-	-

## II. Les oléfines

La transformation de trois oléfines, le 1-méthylcyclopentène, le cyclopentène et 3,3-diméthylbut-1-ène, a été étudiée. Ces molécules présentent des structures différentes, notamment au niveau du nombre de substituants sur la double liaison. Le 1-méthylcyclopentène et le cyclopentène sont typiquement représentatifs de la coupe FCC Naphta, fraction pétrolière à l'origine de 90% du soufre présent dans l'essence commerciale (Chapitre 1 - II, p.8).

Par ailleurs, le choix des oléfines a été guidé par la volonté d'avoir des schémas réactionnels simples et représentatifs de types de réaction (hydrogénation, isomérisation de position de double liaison, isomérisation de squelette) bien définis. Le 3,3-diméthylbut-1-ène a également été choisi car il possède un seul groupe alkyl sur sa double liaison et ne peut pas subir d'isomérisation de position de double liaison. Les caractéristiques des alcènes [7,165] sont rappelées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques des oléfines étudiées [7,165]

Nom	1-méthylcyclopentène	cyclopentène	3,3-diméthylbut-1-ène
Abréviation	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>
Formule			
Nombre de substituants sur la double liaison	3	2	1
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	82,15	68,12	84,16
T ébullition (°C)	75,5	44,2	41,2
Indice d'octane recherche	93,6	93,3	111,7
Indice d'octane moteur	72,9	69,7	93,5

### III. Transformation des oléfines à pression atmosphérique

#### III.1. Dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur dynamique à lit fixe, à pression atmosphérique (Figure 20).

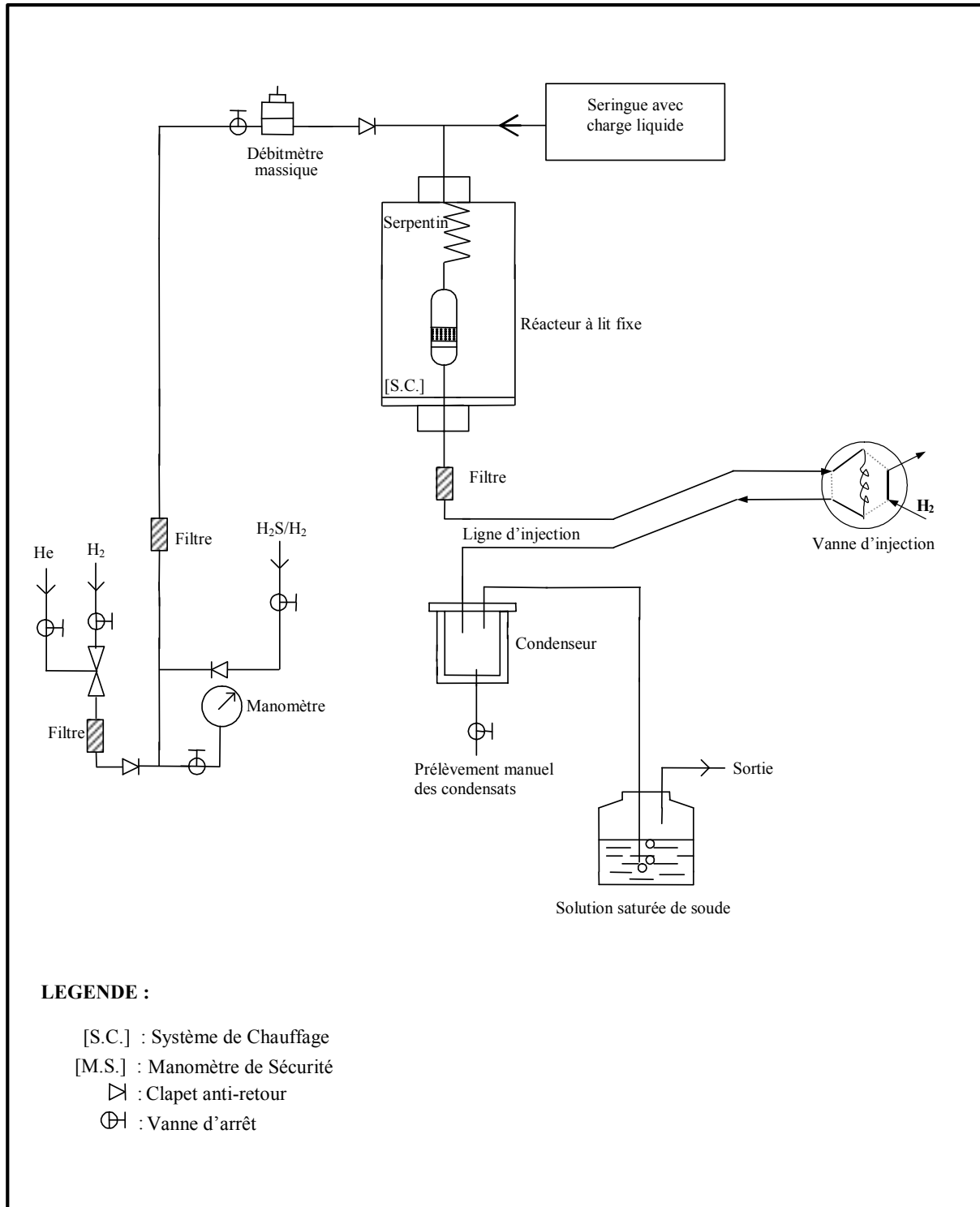


Figure 20 : Schéma du dispositif expérimental utilisé à pression atmosphérique

L'alimentation en gaz du réacteur est assurée par un système de vannes en acier inoxydable. Trois circuits indépendants autorisent l'utilisation d'hélium, de dihydrogène ou de mélange de  $H_2S/H_2$  (10% mol.  $H_2S$  dans  $H_2$ ). Les circuits d'hélium et de dihydrogène contiennent un filtre permettant de retenir l'eau (tamis 4A) et les hydrocarbures (charbon actif). Le débit de gaz en amont du réacteur est contrôlé par un débitmètre électronique

massique (Brooks). En sortie de réacteur, le débit est régulièrement contrôlé par un débitmètre électronique portable. Les réactifs sont injectés à l'aide d'un pousse seringue (KD Scientific) en tête de réacteur et sont entraînés par le gaz vecteur. La seringue d'une contenance de 50 mL peut fournir un débit de réactif pouvant varier de 0,3 mL/h à 450 mL/h par tranche de 0,1 mL/h.

Le réacteur est constitué d'un tube en verre placé dans un four tubulaire vertical dont la température est régulée par un thermostat Minicor type 100. Le tube en verre comporte à mi-hauteur un plateau en verre fritté (porosité 1) destiné à supporter le catalyseur. Il est équipé d'un puits thermométrique à l'intérieur duquel plonge un thermocouple (type K) donnant la température au niveau du lit catalytique. Dans sa partie haute, le tube forme un serpentin pour permettre la vaporisation des réactifs.

En sortie de réacteur, les produits de la réaction sont dirigés par une ligne d'injection chauffée vers une vanne d'injection 6 voies, de modèle Valco A46TX haute température, commandée par deux électrovannes pneumatiques. En dehors des périodes d'injection, la position de la vanne permet une circulation des effluents dans la boucle d'injection (de volume 0,2 mL). Le basculement de cette vanne entraîne un balayage de la boucle d'injection par le gaz vecteur du chromatographe et permet ainsi une analyse en ligne du milieu réactionnel.

Après la boucle d'injection, un bain de glace condense les composés les plus lourds, alors que les produits gazeux ou très volatils non condensés, sont lavés dans un bain de soude afin de piéger le sulfure de dihydrogène. Les condensats peuvent être prélevés, par exemple, pour l'identification des produits en Chromatographie Phase Gaz (CPG) couplée à la Spectrométrie de Masse (SM).

### III.2. Conditions opératoires

#### *III.2.a. Charge du réacteur*

Le réacteur est chargé avec une masse définie de catalyseur à étudier. La hauteur du lit catalytique a été conservée pour toutes les expériences en utilisant des réacteurs de diamètres différents. Les fuites sont testées en mettant le réacteur sous 1,5 bar de pression de dihydrogène.



L'absence de limitations diffusionnelles extragranulaires [166] a été vérifiée en réalisant plusieurs tests à un même temps de contact et pour des masses de catalyseur différentes. Un écoulement piston sur le lit catalytique, condition nécessaire à l'écriture d'équations de modélisation du réacteur, a été mis en évidence.

### III.2.b. Sulfuration et prétraitement du catalyseur

Le catalyseur est sulfuré sous un débit de mélange  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (10% mol.  $\text{H}_2\text{S}$  dans  $\text{H}_2$ ) de 5mL/min à pression atmosphérique selon le profil de température décrit en Figure 21. Après une montée en température de  $1,6^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  (durée 4 heures), le catalyseur est laissé sous débit du mélange sulfurant pendant 10 heures à  $400^\circ\text{C}$ .

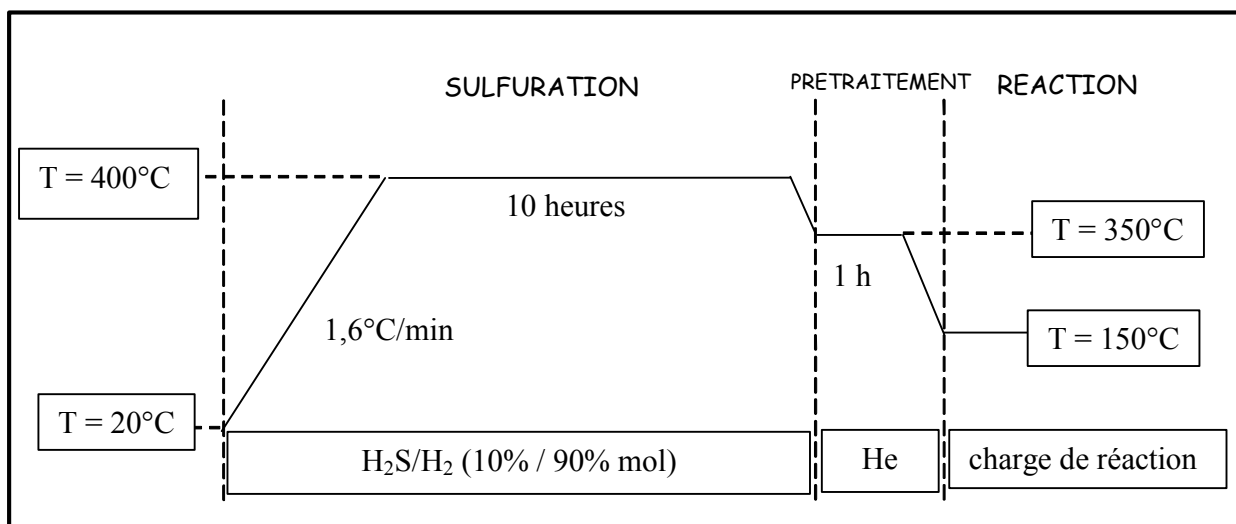


Figure 21 : Protocole de sulfuration et de prétraitement du catalyseur

A la fin du palier de sulfuration à  $400^\circ\text{C}$ , le catalyseur est refroidi jusqu'à la température de prétraitement, ici  $350^\circ\text{C}$ . Une purge sous un débit de 40 mL/min d'hélium est réalisée pendant 1 heure à cette température. Le catalyseur est ensuite refroidi sous un débit de 20 mL/min d'hélium jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ , température de réaction (Figure 21). Cette descente en température dure généralement une heure.

### III.2.c. Détermination des réactivités

La réactivité des différentes oléfines est étudiée à  $150^\circ\text{C}$ . Une solution de l'oléfine dans le n-heptane ( $\text{nC}_7$ ) est injectée à la température de réaction, en présence de dihydrogène, avec un rapport molaire  $\text{H}_2/\text{oléfine}$  égal à 36 [162].

Au cours de la manipulation, différents temps de contact sont appliqués. Un point retour avec les mêmes conditions que celles utilisées initialement permet d'évaluer la désactivation du catalyseur. Le temps de contact ( $t_c$ ) appliqué correspond à l'inverse du VVH (Vitesse Volumique Horaire). Soit :

$$t_c \text{ (s)} = \frac{m_{cat}}{D \times \rho_{cat}}$$

avec  $m_{cat}$  : Masse du catalyseur (g),

$\rho_{cat}$  : Masse volumique du catalyseur ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),

$D$  : Débit volumique ( $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ) de la charge (oléfine + n-heptane + dihydrogène) à la température de réaction sous 1 bar.

Les sulfures de molybdène supportés ont une masse volumique de  $0,67 \text{ g.cm}^{-3}$  et l'alumine  $\gamma$  une masse volumique de  $0,57 \text{ g.cm}^{-3}$ .

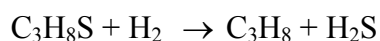
Le changement de temps de contact est obtenu en modifiant le débit de la charge injectée (n-heptane + oléfine) et le débit de dihydrogène. Le rapport molaire  $\text{H}_2/\text{oléfine}$  est maintenu constant et égal à 36. Les pressions partielles correspondantes dans le réacteur sont reportées dans le Tableau 6. Les temps de contact varient selon les molécules étudiées entre 0,2 et 7 secondes. Une atmosphère est assimilée à un bar, soit 100 kPa.

Tableau 6 : Pressions partielles des différents constituants lors de l'étude de la réactivité des oléfines à pression atmosphérique

Molécule	$\text{H}_2$	$\text{nC}_7$	oléfine	total
Pression (kPa)	85	12,6	2,4	100

### III.2.d. Effet du sulfure de dihydrogène

L'effet du sulfure de dihydrogène a été étudié en introduisant du propanethiol dans la charge liquide. Il a été vérifié expérimentalement que cette molécule se décompose totalement dans nos conditions selon la réaction :



Le choix d'utiliser un précurseur d' $\text{H}_2\text{S}$  plutôt qu'un mélange gazeux  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  s'est imposé pour des raisons techniques et une recherche de la meilleure précision possible : les débits requis en  $\text{H}_2\text{S}$  (même en mélange avec  $\text{H}_2$ ) auraient été bien trop faibles pour obtenir des résultats fiables.

Les teneurs en propanethiol introduites ont été calculées de manière à obtenir des teneurs massiques en soufre allant de 200 à 1000 ppm. Les correspondances entre ces deux teneurs et les pressions partielles en  $\text{H}_2\text{S}$  générées par la décomposition du thiol sont reportées dans le Tableau 7.

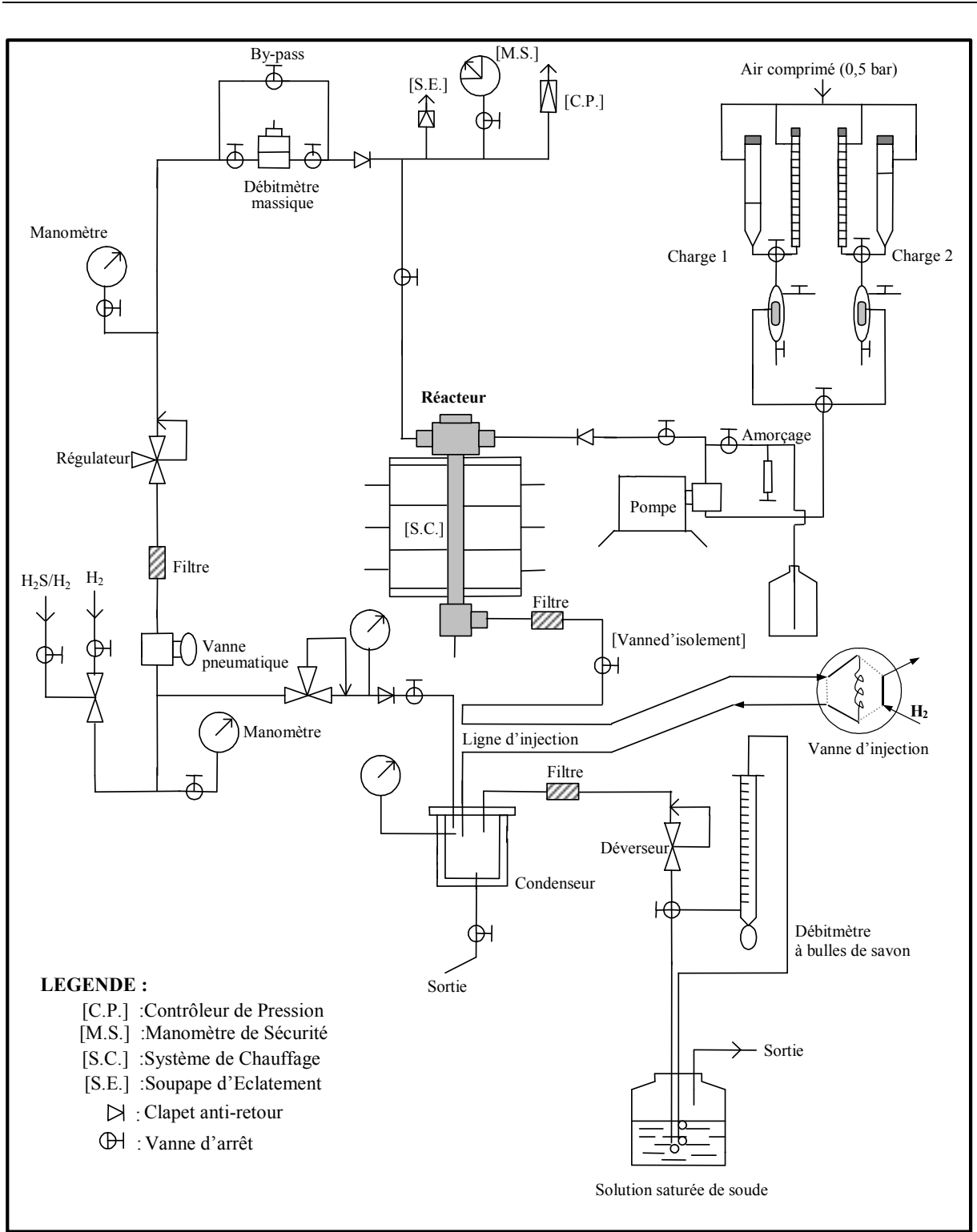
Tableau 7 : Correspondance entre les teneurs massiques en propanethiol, les teneurs massiques en soufre dans la charge liquide, et les pressions partielles en  $\text{H}_2\text{S}$  des différents constituants lors de l'étude de la réactivité des oléfines à pression atmosphérique

Teneur massique en propanethiol introduite dans la charge liquide (ppm)	Teneur massique en soufre (ppm)	Pression partielle en $\text{H}_2\text{S}$ générée (Pa)
476	200	9,1
1190	500	22,7
2380	1000	45,3

## IV. Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression de dihydrogène

### IV.1. Dispositif expérimental

Pour cette étude, la sulfuration du catalyseur et les mesures d'activité sont effectuées en réacteur dynamique à lit fixe en flux descendant (Figure 22). Le dispositif expérimental est composé de trois parties : le réacteur et son système de chauffage, le circuit d'alimentation en gaz et en charge liquide réactionnelle et le circuit d'analyse et de prélèvement des échantillons.



Les charges réactionnelles sont stockées dans des burettes réservoirs maintenues sous une légère pression d'air comprimé ( $\approx 0,5$  bar). La charge est injectée dans le réacteur à l'aide d'une pompe HPLC Gilson (modèle 307, tête de pompe  $5\text{ cm}^3$ ) permettant de travailler sous de hautes pressions (jusqu'à 600 bar).

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 : 250 bar.

L'étanchéité du réacteur est assurée par des coupelles Kénol en aluminium. L'extrémité inférieure du réacteur est équipée d'un puits thermométrique permettant de plonger le thermocouple et de mesurer ainsi la température au centre du lit catalytique. Le chauffage du réacteur est assuré par trois paires de coquilles Sotelem de 500 W de puissance et pouvant atteindre une température maximale de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sur chaque élément un orifice permet de loger au contact de la paroi du réacteur un thermocouple relié à des régulateurs électroniques de température. Trois autres thermocouples permettent de commander l'arrêt total de l'unité en cas de dépassement de la température de consigne.

En sortie de réacteur, les produits de la réaction sont dirigés par une ligne d'injection chauffée ( $170^{\circ}\text{C}$ ) vers une vanne d'injection à 6 voies. Le volume de la boucle d'injection est de 0,1 mL. Ce système permet de suivre l'évolution de la réaction par Chromatographie Phase Gaz.

Les effluents sont ensuite recueillis dans un séparateur gaz / liquide à double enveloppe refroidi par une circulation d'eau. Les effluents liquides peuvent être prélevés dans ce condenseur. Les gaz sont détendus à pression atmosphérique avant barbotage dans une solution saturée de soude (afin d'éliminer  $\text{H}_2\text{S}$ ) et évacuation. Un débitmètre à bulles de savon permet, lorsque cela est nécessaire, de contrôler le débit de gaz en sortie de réacteur.

## IV.2. Conditions opératoires

### IV.2.a. Charge du réacteur

Afin de limiter les passages préférentiels et pour assurer l'homogénéité du mélange réactionnel, le lit catalytique est compris entre deux lits de billes de verre et précédé d'un lit de carborundum. Le remplissage du réacteur est réalisé selon la Figure 23. Du coton de verre sépare chaque couche. Le catalyseur peut ainsi être récupéré en fin d'expérience.

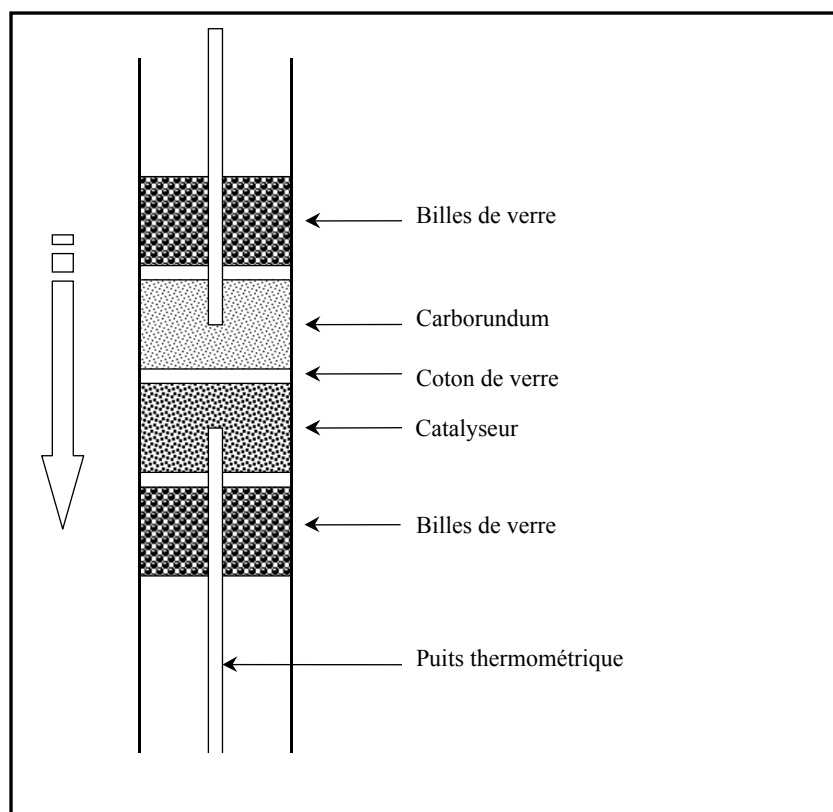


Figure 23 : Vue en coupe du réacteur chargé

### IV.2.b. Sulfuration du catalyseur

Le catalyseur est sulfuré en appliquant le même protocole qu'à pression atmosphérique (10 heures à 400°C sous un mélange  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  - 10% mol.  $\text{H}_2\text{S}$  dans  $\text{H}_2$ ). A l'issue de la sulfuration, le catalyseur est refroidi sous mélange sulfurant jusqu'à la température de réaction, ici 200°C. La charge réactionnelle est ensuite introduite et le montage est mis progressivement sous 20 bar de pression.

#### IV.2.c. Détermination de la réactivité

La réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène a été déterminée pour les différents catalyseurs dans des conditions se rapprochant le plus possible des conditions industrielles d'hydrotraitement des essences de FCC.

Ainsi, la transformation de la charge oléfinique (20% en poids dans le n-heptane) a été réalisée à 200°C, sous 20 bar (2000 kPa), en maintenant un rapport volumique H<sub>2</sub>/charge liquide constant et égal à 360 (débit de dihydrogène gazeux / débit de charge liquide, à 25°C et 1 bar). Dans ces conditions, le rapport molaire H<sub>2</sub>/oléfine est égal à 9,2. Les temps de contact appliqués, exprimés comme l'inverse du VVH, varient entre 0,2 et 8 secondes. Les pressions partielles correspondantes dans le réacteur sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Pressions partielles des différents constituants lors de l'étude de la réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression de dihydrogène

Pression (kPa)	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	nC <sub>7</sub>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	total
Charge 0 ppm S	1356	0	496	148	2000
Charge 1000 ppm S	1354	2	496	148	2000

L'effet du sulfure de dihydrogène a été également étudié pour des pressions partielles en H<sub>2</sub>S comprises entre 0,4 et 2 kPa équivalentes à des teneurs massiques en soufre dans la charge liquide allant de 200 à 1000 ppm (Tableau 8). Contrairement à l'étude sous pression atmosphérique où l'utilisation d'une molécule soufrée était requise, H<sub>2</sub>S est ici introduit dans le milieu réactionnel directement à partir d'un mélange H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (1% mol. H<sub>2</sub>S dans H<sub>2</sub>). L'étude ayant lieu sous pression de dihydrogène, les débits mis en oeuvre sont assez élevés pour être précis.

## V. Analyse et exploitation des résultats

### V.1. Analyse chromatographique

Les produits organiques issus de la transformation des oléfines étudiées sont analysés par chromatographie en phase gaz au moyen d'un chromatographe Varian 3400 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Ce dernier permet une analyse quantitative des molécules organiques.

Une séparation efficace des différents produits est obtenue au moyen d'une colonne capillaire de type CPSil-5 (Chromopack) de 50 m de longueur, de 0,25 mm de diamètre intérieur et de 0,4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film. Les conditions d'analyse sont indiquées ci-dessous :

Détecteur :  $T_{\text{FID}} = 250^\circ\text{C}$ ,

Injecteur :  $T = 200^\circ\text{C}$ ,

Gaz vecteur :  $\text{H}_2$ ,

Pression en tête de colonne : 12 psi.

La Figure 24 présente la programmation de température de la colonne permettant une séparation efficace des différents composés.

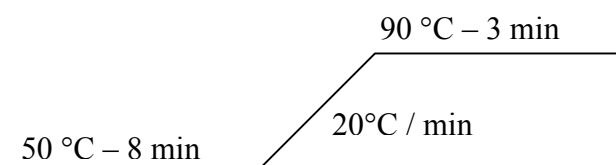


Figure 24 : Programmation de la température de la colonne

Des chromatogrammes type obtenus lors de la transformation des trois oléfines à pression atmosphérique sont présentés en Figures 25, 26 et 27.



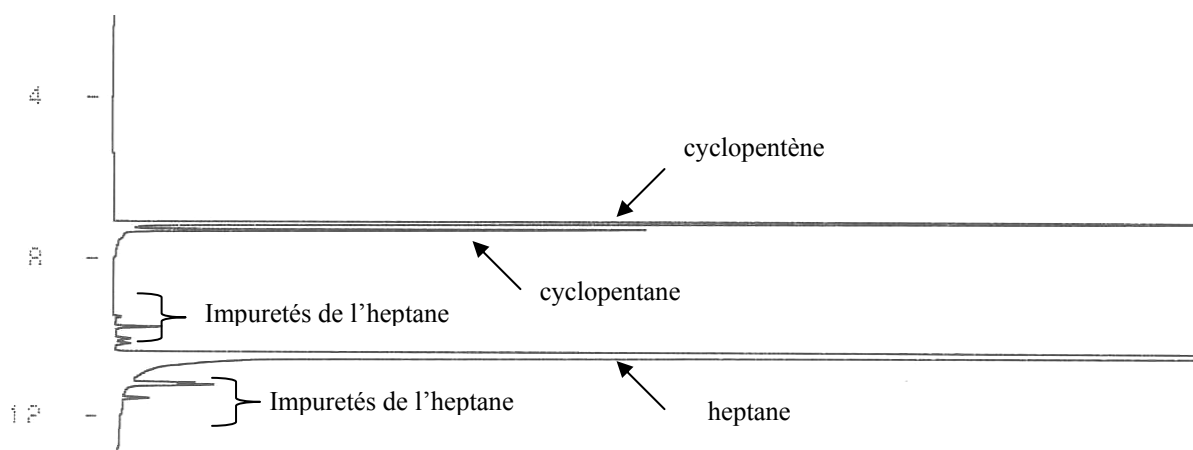


Figure 25 : Chromatogramme obtenu pour la transformation du cyclopentène à pression atmosphérique

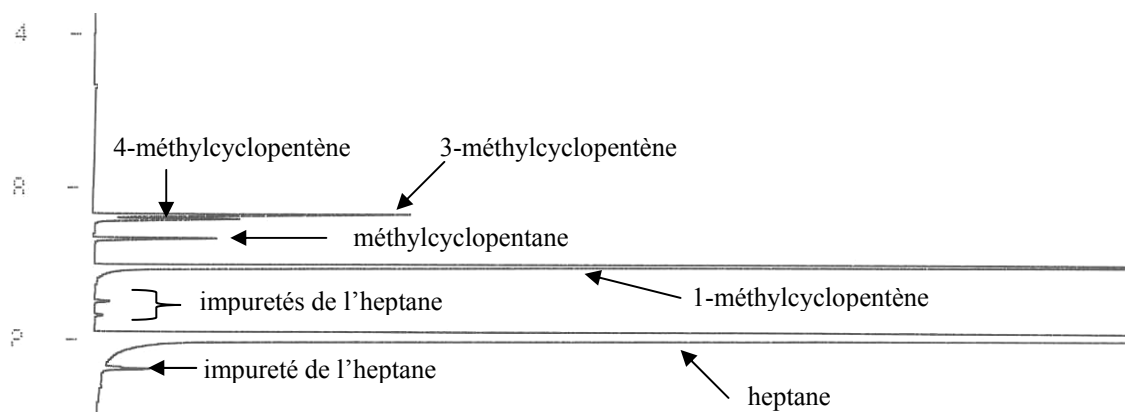


Figure 26 : Chromatogramme obtenu pour la transformation du 1-méthylcyclopentène à pression atmosphérique

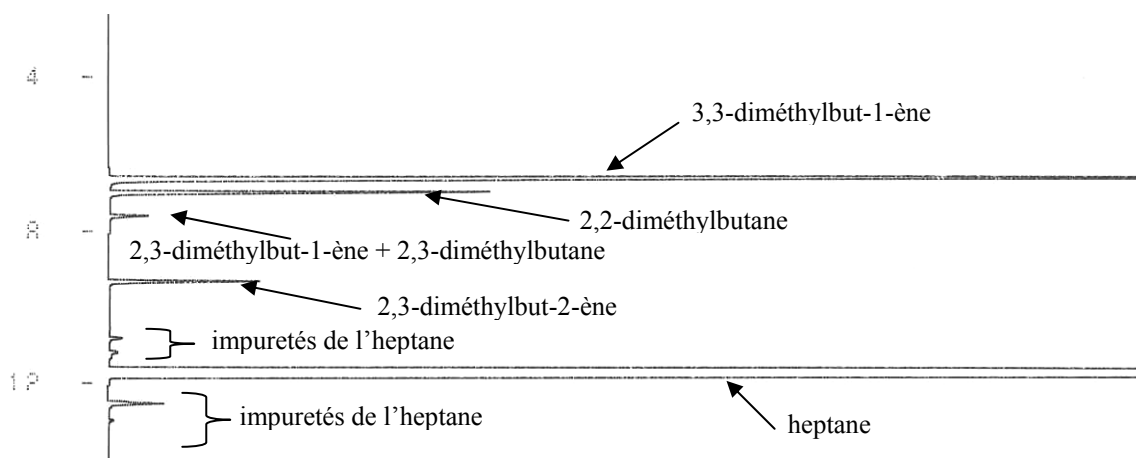


Figure 27 : Chromatogramme obtenu pour la transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à pression atmosphérique

L'identification des produits a été réalisée par couplage Chromatographie-Spectrométrie de Masse (CPG-SM), ainsi que par comparaison avec les temps de rétention de produits commerciaux.

Lors de la transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène, les pics correspondant au 2,3-diméthylbut-1-ène ( $23DM1C_4^=$ ) et au 2,3-diméthylbutane ( $23DMC_4$ ) ne sont pas séparés sur la colonne utilisée (Figure 27). D'après des études antérieures [142,167], un équilibre existe entre le  $23DM2C_4^=$  et le  $23DM1C_4^=$  qui sont isomères de position. Une étude de la transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène sur alumine réalisé par nos soins a montré que l'équilibre thermodynamique est très rapidement atteint entre les deux isomères de position (voir Chapitre 3, paragraphe II.3.a, page 71). Sur alumine, aucun produit d'hydrogénation n'a été observé. Ainsi, en supposant que l'équilibre thermodynamique entre le  $23DM2C_4^=$  (74%) et le  $23DM1C_4^=$  (26%) est toujours atteint, il est possible de recalculer les proportions en  $23DM1C_4^=$  et  $23DMC_4$ .

L'hypothèse précédente a été vérifiée en étudiant la transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène sur un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré en utilisant un système analytique plus complexe mis au point précédemment au laboratoire [142]. Ainsi, une bonne séparation des pics du  $23DMC_4^{1=}$  et du  $23DMC_4$  a été obtenue sur une colonne de type Pona (HP) de 50 m de longueur, de 0,2 mm de diamètre intérieur et de 0,5 µm d'épaisseur de film. Cette colonne devant être refroidie à 0°C, l'utilisation d'un système cryogénique est requise.

## V.2. Exploitation des résultats

Les conversions et rendements sont calculés à partir des chromatogrammes obtenus pour la transformation des différentes charges.

La conversion C de la molécule étudiée et le rendement molaire C<sub>i</sub> de chaque produit i sont données par les relations suivantes :

$$C (\%) = \left[ 1 - \frac{A_{\text{réactif}} / nC_{\text{réactif}}}{A_{\text{réactif}} / nC_{\text{réactif}} + \sum A_i / nC_i} \right] * 100 \quad (1)$$

$$C_i (\%) = \frac{A_i / nC_i}{A_{\text{réactif}} / nC_{\text{réactif}} + \sum A_i / nC_i} * 100 \quad (2)$$

avec :

$A_i$  : aires des pics correspondants aux produits de transformation considérés,

$A_{\text{réactif}}$  : aire du pic correspondant au réactif restant,

$nC_{\text{réactif}}$  ou  $nC_i$  : nombre de d'atomes de carbone du réactif ou du produit considéré.

L'activité catalytique ( $A$  :  $\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ) pour la formation du produit  $i$  est calculée à partir de la formule suivante :

$$A = \frac{\Phi[\text{oléfine}]}{m} * C_i \quad (3)$$

avec :

$\Phi[\text{oléfine}]$  : débit molaire en oléfine ( $\text{mol/h}$ ),

$C_i$  : Rendement molaire du produit  $i$ ,

$m$  : masse du catalyseur ( $\text{g}$ ).

### V.3. Analyse élémentaire

Les teneurs en carbone et soufre ont été mesurés au laboratoire à l'aide d'un analyseur élémentaire CE Instruments (NA 2100). Après combustion de l'échantillon à  $1020^\circ\text{C}$ , la séparation des différents composants est effectuée sur une colonne chromatographique. La quantification de chaque élément est réalisée à l'aide d'un détecteur catharomètre.

Le mode opératoire suivant a été appliqué pour récupérer et stocker les échantillons de catalyseur. Après réaction, le chauffage du four est coupé. Dans un premier temps, le catalyseur est laissé sous le débit de la charge réactionnelle afin d'éviter une réduction du catalyseur. Lorsque la température du four atteint  $100^\circ\text{C}$ , la charge liquide est retirée et le catalyseur est soumis à un débit de  $5\text{mL/min}$  de dihydrogène. A température ambiante, le catalyseur est recueilli dans un pilulier qui est ensuite stocké dans un dessiccateur sous vide.

## VI. Produits chimiques utilisés

L'origine et la pureté des produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont reportées ci-dessous :

Le n-heptane (99%), utilisé comme solvant, a été fourni par Fluka.

Les alcènes étudiés sont :

- cyclopentène, Fluka, 99%
- 1-méthylcyclopentène, Aldrich, 98%
- 3,3-diméthylbut-1-ène, Fluka, 98,5%

Certains produits ont été utilisés pour l'identification de produits de réaction :

- cyclopentane, Aldrich, 99%
- méthylcyclopentane, Aldrich, 98%
- 2,2-diméthylbutane, Aldrich, 99%
- 2,3-diméthylbut-1-ène, Fluka, 98%
- 2,3-diméthylbut-2-ène, Fluka, 97%

Un composé organo-soufré a également été utilisé pour introduire du soufre dans la charge liquide :

- propanethiol, Fluka, 97%

Enfin, les différents gaz proviennent d'Air Liquide :

- dihydrogène I ( $O_2 < 10$  ppm,  $H_2O < 20$  ppm)
- $H_2S/H_2$  (10% mol  $H_2S$ )
- $H_2S/H_2$  (1% mol  $H_2S$ )
- hélium Alphagaz 1 ( $H_2O < 3$  ppm,  $O_2 < 2$  ppm,  $C_xH_y < 0,5$  ppm)

**CHAPITRE 3 :**  
**REACTIVITE DES OLEFINES SUR**  
**CATALYSEURS SULFURES A**  
**PRESSION ATMOSPHERIQUE**



La transformation de trois oléfines (le cyclopentène, le 1-méthylcyclopentène et le 3,3-diméthylbut-1-ène) a été étudiée sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Les abréviations NiMo, CoMo et Mo pourront être utilisées pour désigner ces catalyseurs. L'alumine  $\gamma$  a également été utilisée pour, entre autre, déterminer les équilibres d'isomérisation.

Pour toutes les réactions considérées, le catalyseur est sulfuré à 400°C puis traité sous He à 350°C avant réaction (Chapitre 2 - III.2.b, p.49). La température de réaction est de 150°C et la pression totale de 1 bar. La charge liquide est constituée de l'oléfine étudiée en solution dans le n-heptane. La réaction a lieu en présence de dihydrogène. Les pressions partielles sont données dans le Chapitre 2 - III.2.c.

Dans un premier temps, une étude thermodynamique des réactions d'hydrogénation envisagées sera réalisée. L'influence du temps de contact sur la transformation de chacune des oléfines sera ensuite étudiée de manière à en dégager les schémas réactionnels et les activités des catalyseurs en régime stationnaire. La désactivation des catalyseurs en fonction du temps de travail sera présentée dans le troisième paragraphe. Dans une quatrième partie, les teneurs en carbone des catalyseurs sulfures après réaction seront comparées. Enfin, l'influence de la structure des oléfines et les effets des promoteurs sur la réactivité des alcènes seront discutés.

## I. Etude thermodynamique

Les enthalpies libres des réactions d'hydrogénation des oléfines étudiées  $\Delta G^{\circ}_{hyd}$  ont été calculées à 150°C par le logiciel HSC [168]. Les constantes de réaction K ont été calculées de la manière suivante :

$$K = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}_{hyd}}{RT}} \quad \text{avec } R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ et } T = 423 \text{ K}$$

Ces valeurs thermodynamiques sont reportées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Enthalpies libres et constantes d'équilibre des réactions d'hydrogénation d'oléfines à 150°C [168]

Oléfine	Produit d'hydrogénation	$\Delta G^{\circ}_{\text{hyd}}(150^{\circ}\text{C})$ (kJ/mol)	K
cyclopentène	cyclopentane	-56,3	$8,96.10^6$
1-méthylcyclopentène	méthylcyclopentane	-54,6	$5,53.10^6$
3,3-diméthylbut-1-ène	2,2-diméthylbutane	-75,9	$2,36.10^9$

Thermodynamiquement, les réactions d'hydrogénation des oléfines étudiées sont totales à 150°C. La thermodynamique ne limite donc pas ces réactions.

## II. Influence du temps de contact

L'influence du temps de contact sur la transformation des oléfines a été étudiée sur des catalyseurs présentant une activité stable, soit après une période initiale de désactivation (paragraphe III, p. 78). Cette étude permet :

- de déterminer et d'identifier les produits de réaction,
- d'établir les différents schémas réactionnels,
- et de déterminer les activités des catalyseurs pour les différentes réactions étudiées.

Les temps de contact appliqués sont obtenus en faisant varier la masse de catalyseur et/ou les débits de charge liquide et de dihydrogène.

Dans les conditions expérimentales utilisées dans cette étude, aucune des oléfines étudiées ne se transforme en absence de catalyseur. De plus, le solvant (n-heptane) n'a pas d'effet sur les réactions observées.

### II.1. Transformation du cyclopentène

Les différentes expériences d'hydrogénation du cyclopentène réalisées sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés ont été effectuées selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 10. Les conversions obtenues en régime stationnaire sont également reportées dans ce tableau.



Tableau 10 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact sur l'hydrogénation du cyclopentène à 150°C sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés

Catalyseur	Masse de catalyseur (mg)	Temps de contact (s)	Débit molaire cC <sub>5</sub> = (mmol.h <sup>-1</sup> )	Conversion (%)
NiMo	100	0,13	2,841	5,5
	100	0,21	1,704	8,1
	100	0,32	1,136	11,0
	100	0,32	1,136	11,9
	100	0,63	0,568	20,9
	200	0,32	2,272	9,0
	200	0,63	1,136	18,9
	200	1,27	0,568	37,7
	200	0,63	1,136	21,2
	200	0,63	1,136	20,8
	200	1,27	0,568	37,5
	200	1,27	0,568	36,2
CoMo	500	1,06	1,704	2,8
	500	1,58	1,136	3,9
	500	3,17	0,568	7,5
	500	3,17	0,568	11,7
	500	3,17	0,568	11,8
	500	3,17	0,568	10,3
Mo	500	0,79	2,272	1,5
	500	1,58	1,136	2,4
	500	3,17	0,568	4,4
	500	3,17	0,568	4,3
	500	5,26	0,341	7,2

Sur l'alumine, le cyclopentène ne se transforme pas à 150°C. Sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, le seul produit formé est le cyclopentane (Schéma 1).

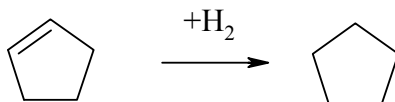


Schéma 1 : Hydrogénation du cyclopentène

La Figure 28 montre la conversion en hydrogénation du cyclopentène en fonction du temps de contact pour les trois catalyseurs étudiés.

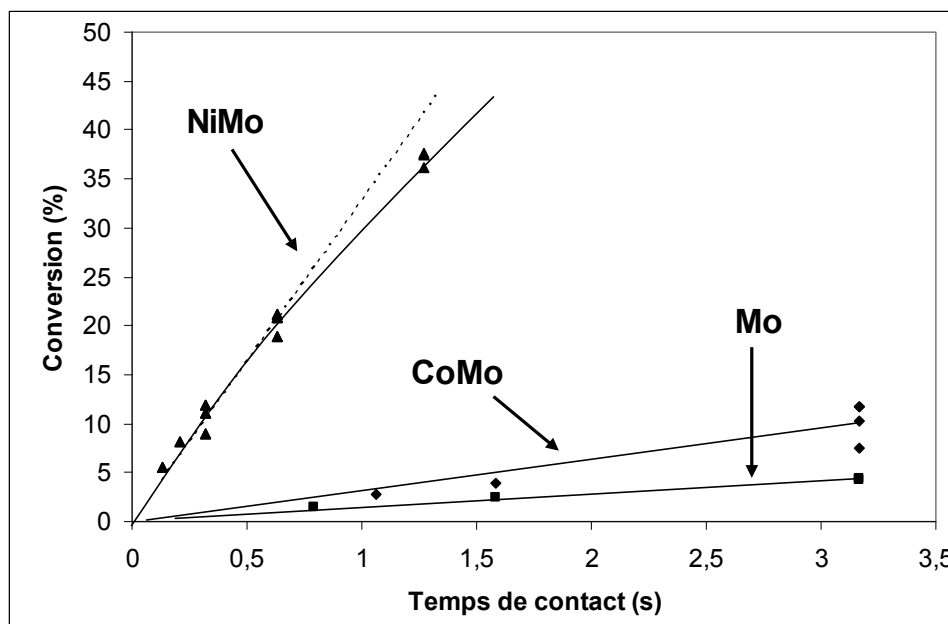


Figure 28 : Conversion en fonction du temps de contact pour la réaction d'hydrogénation du cyclopentène à 150°C sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés

Pour des conversions inférieures à 20%, la conversion varie de manière linéaire avec le temps de contact, ce qui est caractéristique d'un régime différentiel. L'activité des catalyseurs peut alors être déterminée à partir de l'équation des droites « conversion = f (temps de contact) » obtenues dans ce domaine de conversion. Les activités suivantes ont été déterminées :

- pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré :  $11,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ,
- pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré :  $1,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ,
- pour le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré :  $0,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

Ainsi, dans nos conditions, le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré est environ vingt fois plus actif en hydrogénation du cyclopentène que le catalyseur non promu alors que le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré l'est seulement deux fois plus. Le nickel est donc un meilleur promoteur que le cobalt pour l'hydrogénation du cyclopentène, ce qui est en accord avec des résultats antérieurs [118].

## II.2. Transformation du 1-méthylcyclopentène

Les différentes expériences de transformation du 1-méthylcyclopentène ( $1\text{McC}_5^-$ ) ont été effectuées selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 11 sur les catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés.

Tableau 11 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact sur l'hydrogénation du 1-méthylcyclopentène à  $150^\circ\text{C}$  sur les catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés

Catalyseur	Masse de catalyseur (mg)	Temps de contact (s)	Débit molaire $1\text{McC}_5^-$ ( $\text{mmol.h}^{-1}$ )	Rendement en hydrogénation (%)
NiMo	200	1,27	0,568	5,9
	400	1,27	1,136	6,1
	400	1,90	0,758	9,1
	400	2,54	0,568	12,1
	400	3,80	0,379	18,1
CoMo	500	1,06	1,704	0,62
	500	1,58	1,136	0,95
	500	3,17	0,568	2,2
	500	4,75	0,379	3,2
	500	6,33	0,284	4,0
Mo	500	3,17	0,568	1,4
	500	3,17	0,568	1,5
	500	3,17	0,568	1,2
	500	4,75	0,379	2,0
	500	6,33	0,284	2,9
	500	6,33	0,284	2,8

Dans ces conditions, un produit d'hydrogénation est observé : le méthylcyclopentane ( $\text{McC}_5$ ) ainsi que deux produits d'isomérisation : le 3-méthylcyclopentène ( $3\text{McC}_5^-$ ) et le 4-méthylcyclopentène ( $4\text{McC}_5^-$ ). Les rendements en hydrogénation obtenus en régime stationnaire sont reportés dans le Tableau 11. L'évolution des rendements des produits de transformation du 1-méthylcyclopentène en fonction de la conversion totale est reportée sur la Figure 29.

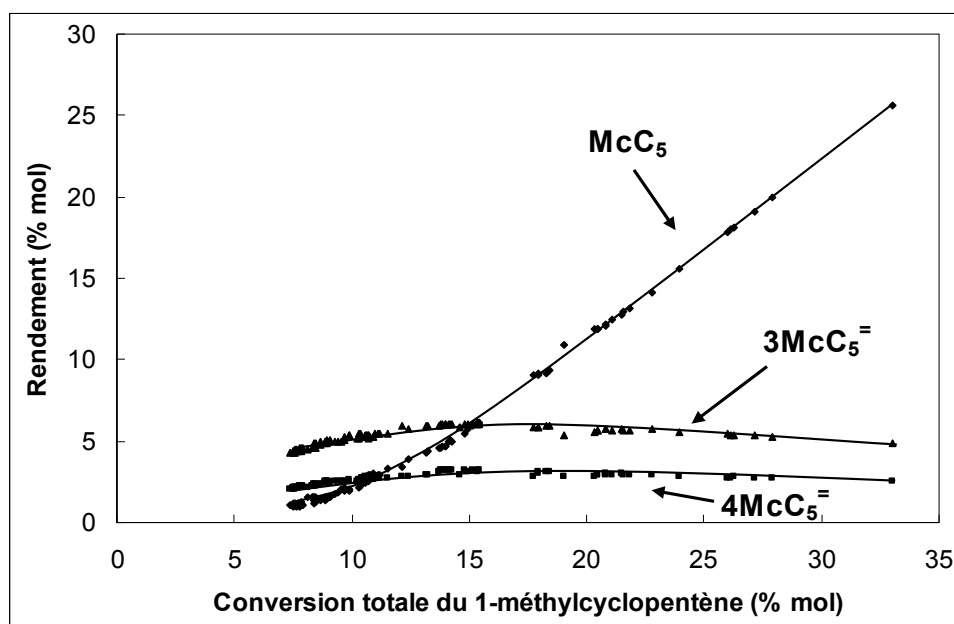


Figure 29 : Transformation du  $1\text{McC}_5$  à  $150^\circ\text{C}$  sur les catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés : rendements en  $\text{McC}_5$ ,  $3\text{McC}_5$  et  $4\text{McC}_5$  en fonction de la conversion totale du  $1\text{McC}_5$

Sur la Figure 29, le  $3\text{McC}_5$  et le  $4\text{McC}_5$  apparaissent comme des produits primaires, le  $\text{McC}_5$  comme produit secondaire. La distribution entre les produits de la réaction de transformation du 1-méthylcyclopentène est la même pour les trois catalyseurs étudiés.

La Figure 30 présente la distribution entre les trois isomères du méthylcyclopentène en fonction de la conversion totale du 1-méthylcyclopentène pour les trois catalyseurs étudiés.

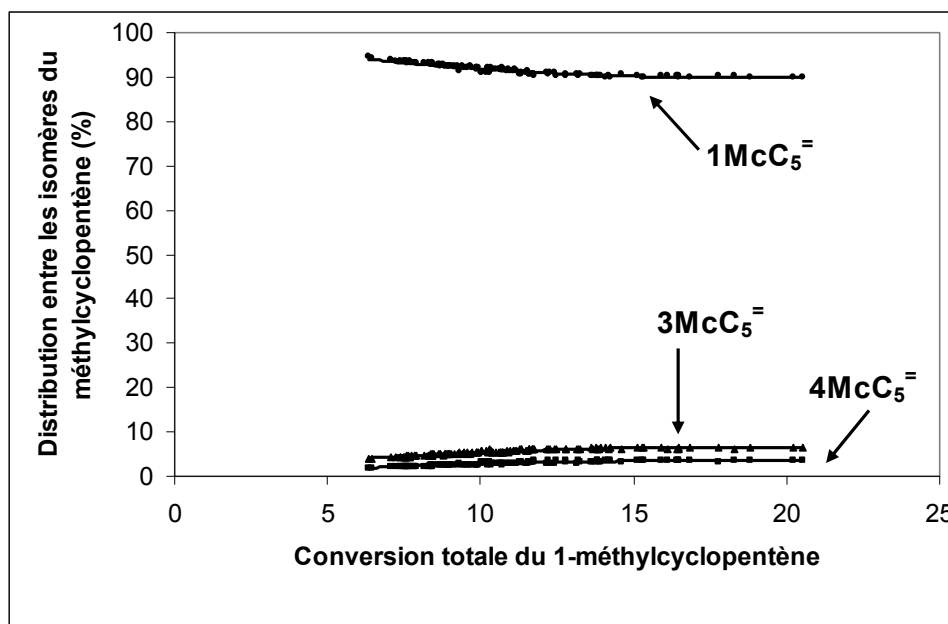


Figure 30 : Distribution entre les trois isomères du méthylcyclopentène en fonction de la conversion totale lors de la transformation du 1-méthylcyclopentène à 150°C sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés

Après une légère inflexion jusqu'à 12% de conversion totale, la proportion entre les trois isomères reste constante (Figure 30). Ainsi, quel que soit le catalyseur, un équilibre s'établit très rapidement entre les trois isomères du méthylcyclopentène. L'équilibre observé est comparé avec les équilibres calculés à l'aide des valeurs thermodynamiques du logiciel HSC 5.0 [168] et des tables de Stull [169].

Tableau 12 : Comparaison entre la distribution expérimentale des trois isomères du méthylcyclopentène avec les équilibres thermodynamiques calculés d'après [168] et [169] à 150°C

isomères	1McC <sub>5</sub> =	3McC <sub>5</sub> =	4McC <sub>5</sub> =
% expérimental	91	6	3
% calculé à 150°C (HSC)	92,8	6,6	0,6
% calculé à 150°C (Stull)	96,5	3	0,5

Le 1McC<sub>5</sub>= est l'isomère majoritaire. Les 3McC<sub>5</sub>= et le 4McC<sub>5</sub>=, moins stables thermodynamiquement, sont minoritaires. La distribution expérimentale est en accord avec les équilibres thermodynamiques calculés malgré quelques écarts sur les valeurs. Le mélange des isomères s'hydrogène ensuite partiellement en McC<sub>5</sub>. A partir de ces observations, le schéma réactionnel suivant (Schéma 2) est proposé :

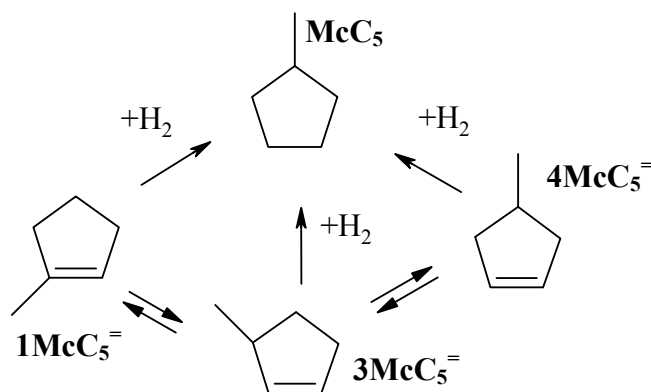


Schéma 2 : Transformation du 1-méthylcyclopentène sur catalyseurs sulfures

L'isomérisie observée ici est une isomérisie de position de double liaison. Celle-ci se réalise après protonation par l'intermédiaire de sauts d'hydrures qui sont favorisés sur des catalyseurs ayant des sites acides comme l'alumine.

La Figure 31 montre les rendements en hydrogénation et en isomérisation de position de double liaison du 1-méthylcyclopentène en fonction du temps de contact pour les trois catalyseurs étudiés.

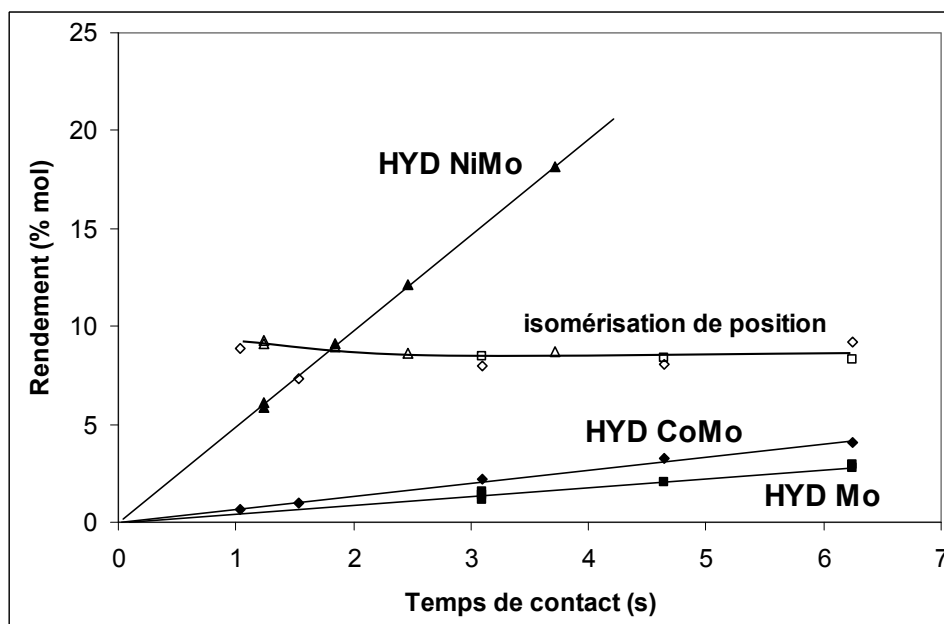


Figure 31 : Rendements en hydrogénation (HYD) et en isomérisation de position de double liaison en fonction du temps de contact pour la réaction de transformation du 1-méthylcyclopentène à 150 °C sur catalyseurs sulfures - pour l'isomérisation : NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta$ ), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\diamond$ ), Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\square$ )

Dans le domaine étudié, la conversion en hydrogénation varie de manière linéaire avec le temps de contact pour les trois catalyseurs. La conversion en isomérisation ne dépend pas

du temps de contact. Ce résultat confirme que l'équilibre entre les isomères de position du méthylcyclopentène est très rapidement obtenu. La nature du catalyseur n'a apparemment pas d'influence sur cet équilibre. Comme précédemment, les activités en hydrogénation des trois catalyseurs ont été calculées :

- pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré:  $1,7.10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ,
- pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré:  $0,24.10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ,
- pour le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré:  $0,17.10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

Le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré est donc dix fois plus actif en hydrogénation du 1-méthylcyclopentène que le catalyseur non promu alors que le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré l'est seulement 1,4 fois plus.

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

#### II.3.a. Transformation sur alumine sulfurée

La transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène a été effectuée à 150°C et sous pression atmosphérique sur l'alumine sulfurée dans les mêmes conditions que les autres catalyseurs (Chapitre 2 : Partie expérimentale - III.2.b), pour des temps de contact compris entre 1 et 4 s. Dans ces conditions, le 3,3-diméthylbut-1-ène se transforme en produits d'isomérisation, le 2,3-diméthylbut-2-ène (23DM2C<sub>4</sub><sup>=</sup>) et le 2,3-diméthylbut-1-ène (23DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup>) (Schéma 3).

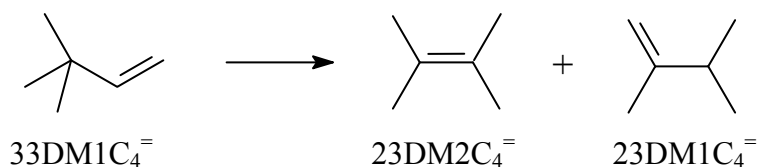


Schéma 3 : Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène sur alumine sulfurée

L'évolution de la conversion totale de cette oléfine en fonction du temps de contact est reportée en Figure 32. Dans le domaine où la conversion est une fonction linéaire du temps de contact, l'activité de l'alumine est de  $2,0.10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

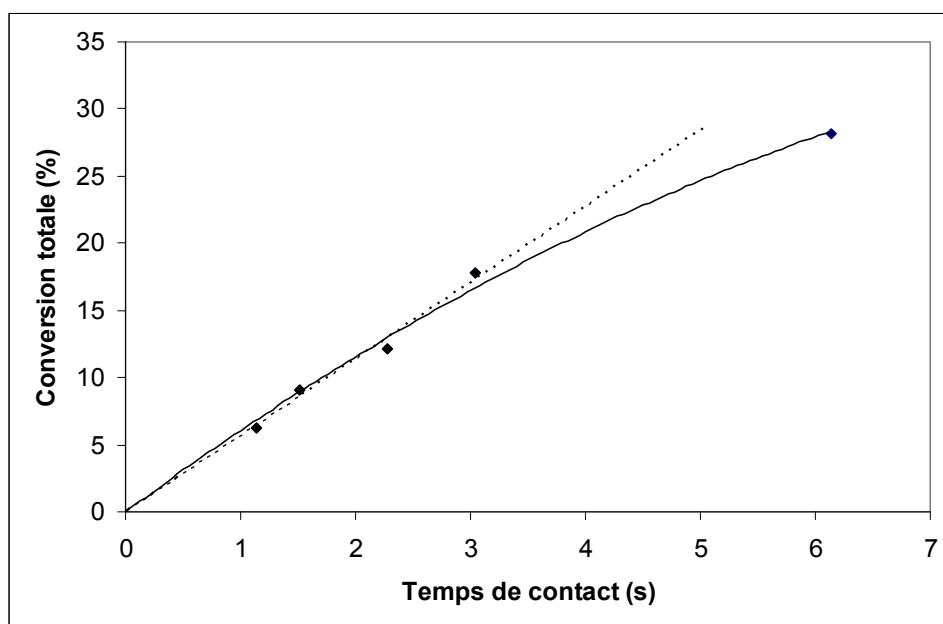


Figure 32 : Conversion en fonction du temps de contact pour la réaction de transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 150 °C sur l'alumine sulfurée

La Figure 33 présente la distribution entre les deux isomères issus de la transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène sur l'alumine en fonction de la conversion totale.

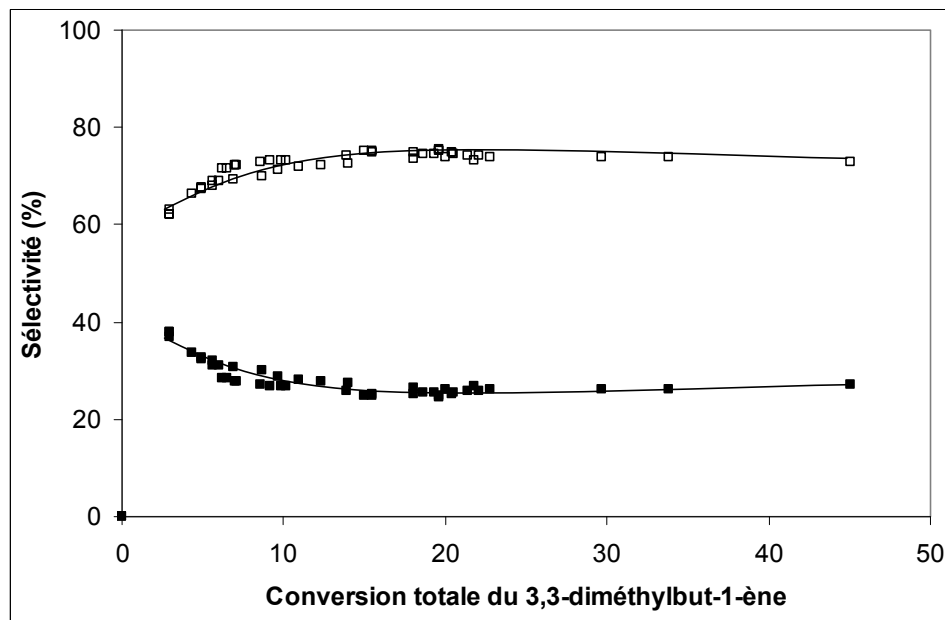


Figure 33 : Sélectivité en fonction de la conversion totale lors de la transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 150°C en 2,3-diméthylbut-2-ène (□), 2,3-diméthylbut-1-ène (■) sur alumine sulfurée

Dès 10% de conversion totale les deux produits sont à l'équilibre thermodynamique (Figure 33). Cet équilibre est comparable à celui trouvé lors d'études antérieures à pression atmosphérique : 26% de 23DM1C<sub>4</sub> = contre 21,5% dans la thèse de M.Guisnet [167].



### II.3.b. Transformation sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés

Les différentes expériences de transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup>) ont été réalisées selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 13 sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés.

Tableau 13: Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact sur la transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 150°C sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés

Catalyseur	Masse de catalyseur (mg)	Temps de contact (s)	Débit molaire 33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup> (mmol.h <sup>-1</sup> )	Conversion par la voie 1 (%22DMC <sub>4</sub> )	Conversion par la voie 2 (%23DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup> + %23DM2C <sub>4</sub> <sup>=</sup> + %23DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )
NiMo	100	0,21	1,704	3,8	1,7
	100	0,32	1,136	5,0	2,2
	100	0,63	0,568	10,2	4,1
	250	0,53	1,704	12,9	3,8
	250	0,96	0,947	18,0	5,5
	250	1,58	0,568	30,0	8,6
	250	1,58	0,568	30,1	9,4
CoMo	500	0,38	4,655	2,8	6,2
	500	1,06	1,704	7,9	14,8
	500	1,58	1,136	11,4	20,3
	500	3,17	0,568	20	29,3
Mo	500	0,79	2,272	6,1	6,7
	500	0,79	2,272	7,6	6,7
	500	1,06	1,704	8,6	9,3
	500	1,58	1,136	11,8	11,5
	500	1,58	1,136	12,3	11,1
	500	2,37	0,758	16,2	16,9

Dans ces conditions, le 3,3-diméthylbut-1-ène se transforme suivant deux voies parallèles (Schéma 4) :

- Voie 1 (hydrogénation) : hydrogénation directe en 22DMC<sub>4</sub>,
- Voie 2 (isomérisation et hydrogénation secondaire) : isomérisation de squelette en 2,3-diméthylbut-2-ène (23DM2C<sub>4</sub><sup>=</sup>) et 2,3-diméthylbut-1-ène (23DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup>) qui peuvent se transformer en 2,3-diméthylbutane (23DMC<sub>4</sub>), produit d'hydrogénation secondaire.

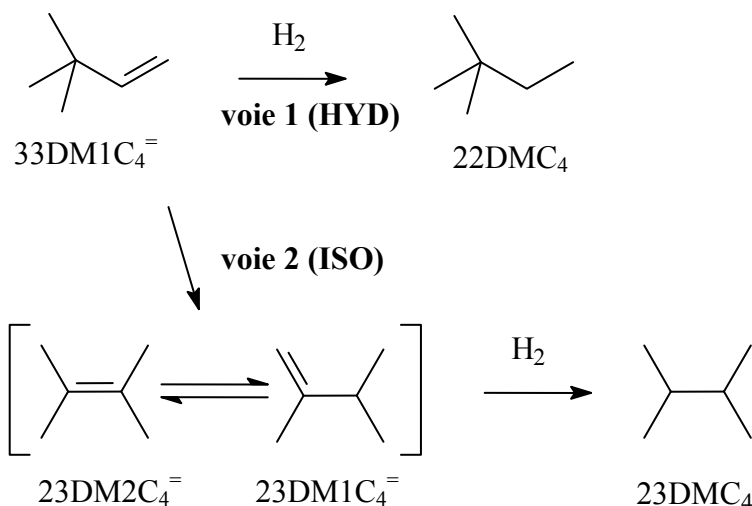
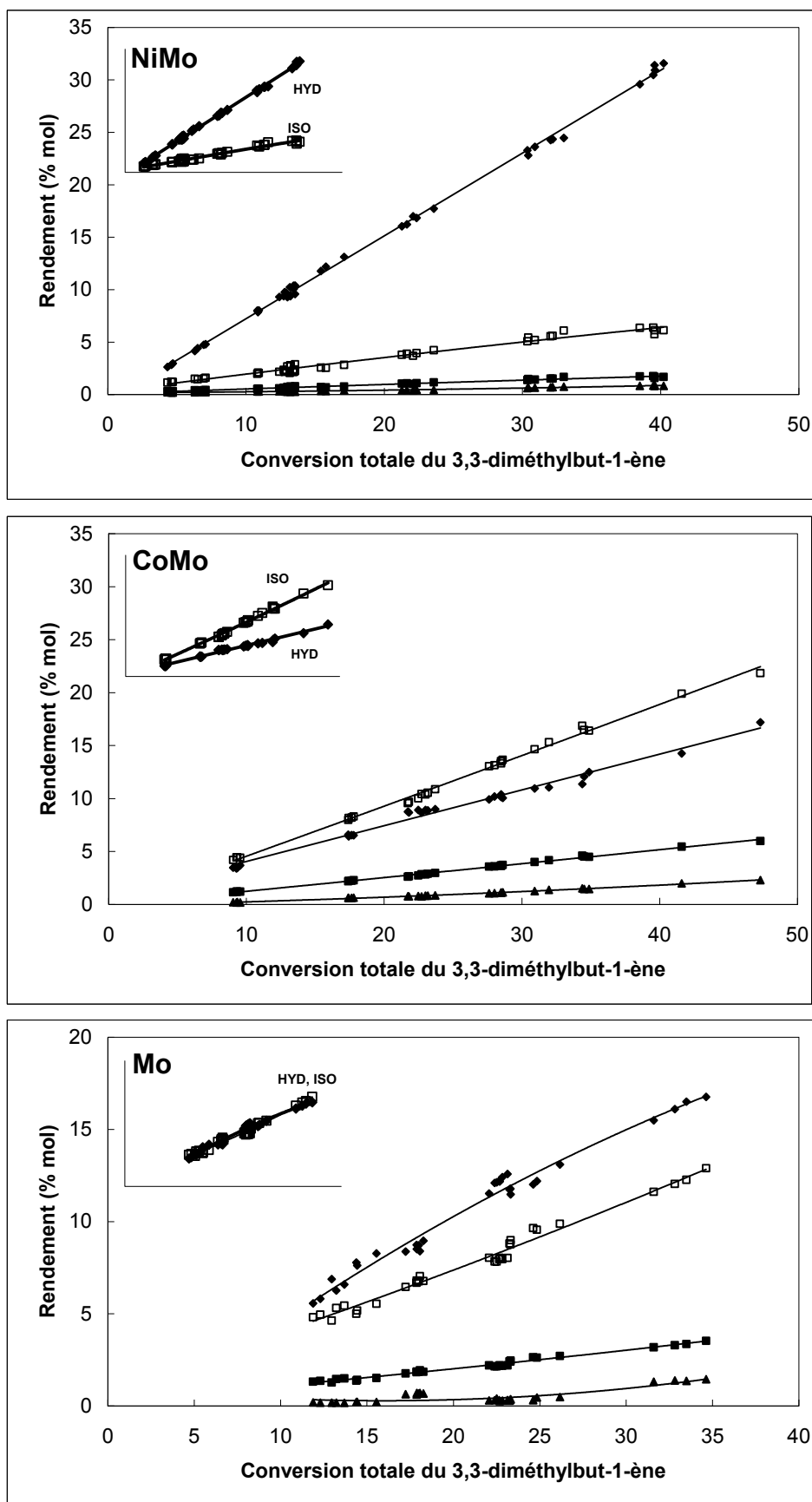


Schéma 4 : Voies de transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène sur catalyseurs sulfures – voie 1 : hydrogénation directe – voie 2 : isomérisation et hydrogénation secondaire

Les conversions du 3,3-diméthylbut-1-ène obtenues sur catalyseur stabilisé par les voies 1 et 2 sont reportées dans le Tableau 13.

Les Figures 34 montrent les rendements en différents produits de réaction en fonction de la conversion totale du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> pour les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés.



Figures 34 : Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 150°C en 2,2-diméthylbutane (♦), 2,3-diméthylbut-2-ène (□), 2,3-diméthylbut-1-ène (■) et 2,3-diméthylbutane (▲) sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés

Quel que soit le catalyseur, les rendements en 22DMC<sub>4</sub>, 23DM2C<sub>4</sub><sup>=</sup> et 23DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> varient de façon quasiment linéaire avec la conversion totale. Cela confirme que la formation de ces composés fait intervenir des voies parallèles. Les 22DMC<sub>4</sub>, 23DM2C<sub>4</sub><sup>=</sup> et 23DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> apparaissent comme produits primaires, le 23DMC<sub>4</sub> comme produit secondaire. Ces observations valident le schéma réactionnel proposé ci-dessus. Par ailleurs, les Figures 34 nous révèlent que la distribution entre les produits n'est pas la même pour tous les catalyseurs. Sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> l'hydrogénation est majoritaire contrairement au CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> où l'isomérisation est majoritaire. Pour le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> les rendements en produits de la voie d'isomérisation semblent égaler le rendement en produit hydrogéné.

La Figure 35 montre l'évolution de la conversion en hydrogénation (voie 1) du 3,3-diméthylbut-1-ène en fonction du temps de contact pour les trois catalyseurs étudiés.

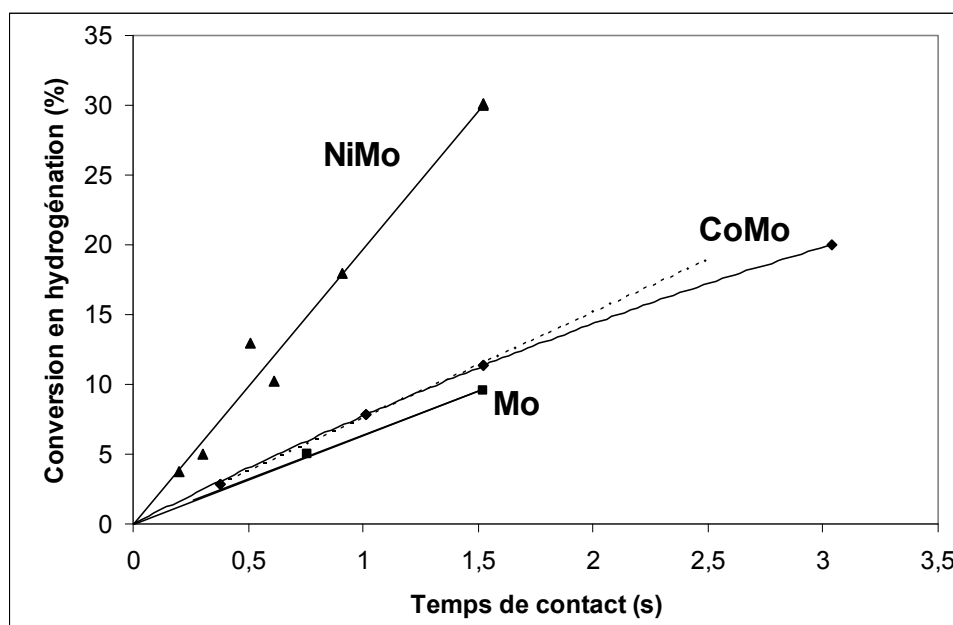


Figure 35 : Conversion en hydrogénation (voie 1) en fonction du temps de contact pour la réaction de transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 150 °C sur catalyseurs sulfures

La conversion en hydrogénation croît de façon linéaire pour des valeurs de temps de contact inférieures à 1,5 s quel que soit le catalyseur. Les activités en hydrogénation pour un temps de contact inférieur à 1,5 s ont été déterminées :

- pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré:  $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ,
- pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré:  $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ,
- pour le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré:  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

Le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré présente sensiblement la même activité en hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène que le catalyseur non promu. Le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré est environ 2,5 fois plus actif que les deux autres catalyseurs.

La conversion en isomérisation de squelette (voie 2) du 3,3-diméthylbut-1-ène a été reportée en fonction du temps de contact sur la Figure 36, pour les trois catalyseurs étudiés.

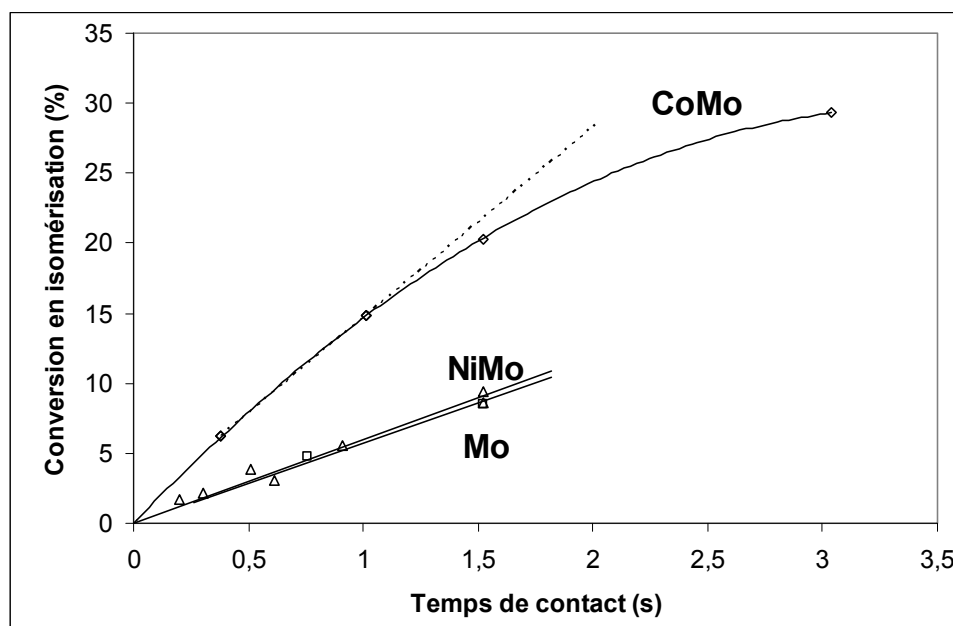


Figure 36: Conversion en isomérisation de squelette (voie 2) en fonction du temps de contact pour la réaction de transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 150 °C sur catalyseurs sulfures

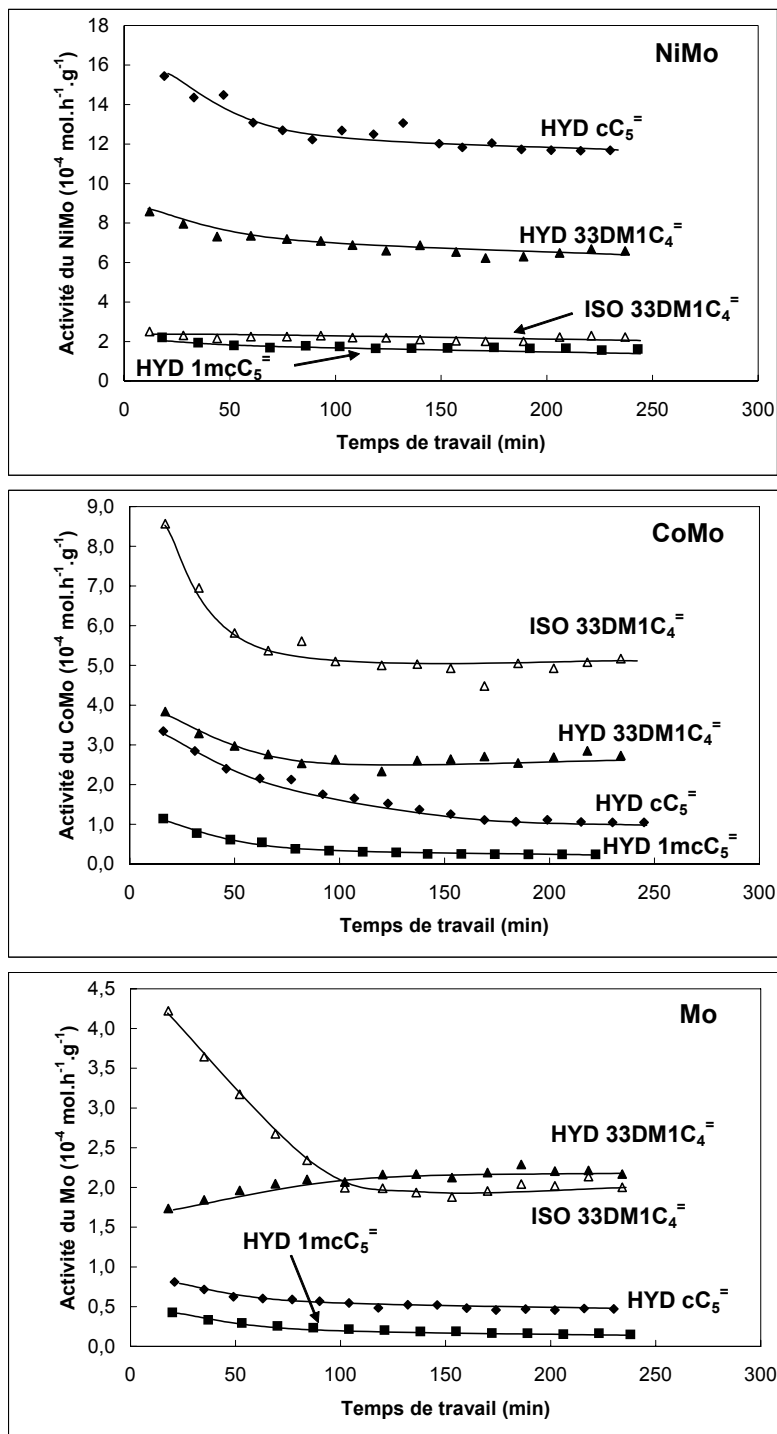
Les activités en isomérisation de squelette des trois catalyseurs ont été déterminées de manière analogue aux activités en hydrogénation (pour des conversions inférieures à 15%) :

- pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré:  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .
- pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré:  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .
- pour le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré:  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

Pour la réaction d'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène, l'effet du promoteur est inversé : le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré est environ deux fois plus actif que les deux autres catalyseurs qui présentent des activités similaires dans ce cas. Par ailleurs, l'isomérisation de squelette est une réaction plus lente que la réaction de migration de la double liaison (observée avec le 1-méthylcyclopentène). Elle se produit à une vitesse du même ordre de grandeur que la vitesse d'hydrogénation.

### III. Désactivation des catalyseurs sulfures

Les Figures 37 présentent l'effet du temps de travail des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés sur leurs activités en hydrogénation (HYD) du cC<sub>5</sub><sup>=</sup>, du 1McC<sub>5</sub><sup>=</sup> et du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> d'une part, et en isomérisation (ISO) du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> d'autre part.



Figures 37 : Activités des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en fonction du temps de travail pour les réactions suivantes à 150°C : hydrogénation du cyclopentène (◆), du 1-méthylcyclopentène (■) et du 3,3-diméthylbut-1-ène (▲) ; isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène (△)

La désactivation des catalyseurs pour la réaction d'hydrogénation du  $1\text{McC}_5^-$  est difficile à évaluer d'après les Figures 37, le  $1\text{McC}_5^-$  étant la molécule la moins réactive. Les activités des trois catalyseurs en hydrogénation du  $1\text{McC}_5^-$  sont donc reportées sur la Figure 38 afin de comparer leur désactivation.

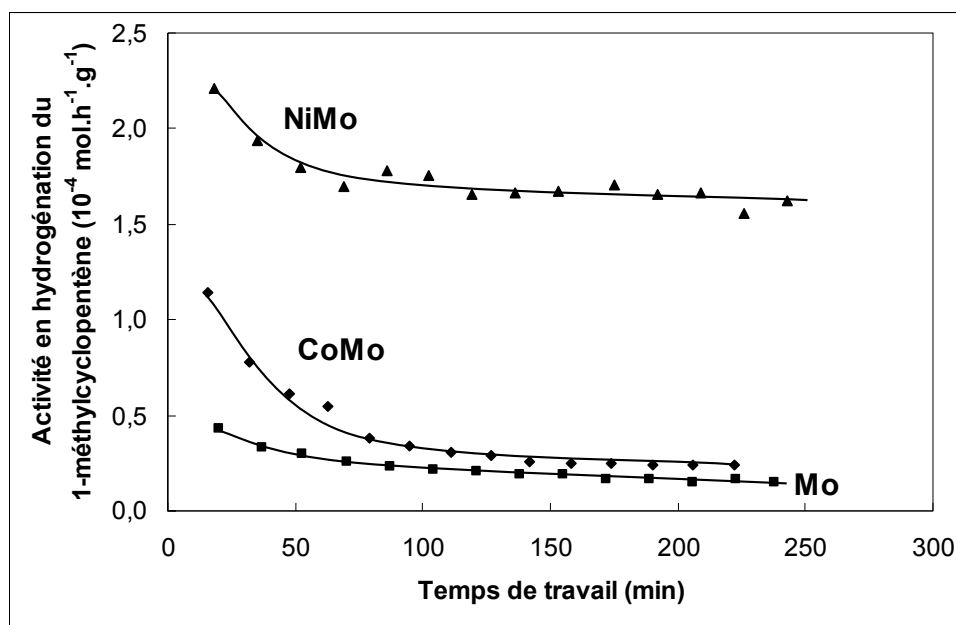


Figure 38 : Activités des catalyseurs NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés en hydrogénation du 1-méthylcyclopentène à  $150^\circ\text{C}$  en fonction du temps de travail

Une désactivation des catalyseurs est observée dans tous les cas sauf pour l'hydrogénation du  $33\text{DM1C}_4^-$  sur le Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré où une légère activation est observée. Après 150 min de réaction, les activités des catalyseurs restent stables. L'amplitude de la désactivation varie selon le catalyseur utilisé et les réactions mises en œuvre. De façon générale, la perte d'activité ne dépasse pas les 50%.

Quelle que soit la réaction étudiée, le NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré se désactive moins que les deux autres catalyseurs. Par ailleurs, en hydrogénation du  $1\text{McC}_5^-$ , le CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré subit une désactivation plus importante que les deux autres catalyseurs.

#### IV. Analyse du taux de carbone des catalyseurs sulfures après réaction

Afin d'expliquer les phénomènes de désactivation observés, des expériences spécifiques de transformations des trois oléfines, le cyclopentène ( $\text{cC}_5^-$ ), le 1-méthylcyclopentène ( $1\text{McC}_5^-$ ) et le 3,3-diméthylbut-1-ène ( $33\text{DM1C}_4^-$ ) en présence de dihydrogène et de n-heptane (solvant) ont été réalisées dans un réacteur dynamique à lit fixe à

150°C et sous pression atmosphérique. Deux catalyseurs sulfures ont été utilisés, les NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La durée de l'expérience (4 heures) et le temps de contact appliqué (1,5 s) sont communs pour toutes les expériences. Ainsi, le taux de carbone (pourcentage massique) dans le catalyseur après quatre heures de réaction à un temps de contact de 1,5 s a été déterminé par analyse élémentaire. Ce taux peut être attribué à la présence de coke ou de réactif, solvant et produits restés adsorbés à la surface du catalyseur. Le mode opératoire utilisé pour récupérer et stocker les échantillons de catalyseur est détaillé dans le Chapitre II : Partie expérimentale -V.3.

Des extractions au soxhlet ont été effectuées afin de déterminer l'origine du carbone présent dans les échantillons après réaction. Le taux de carbone restant après extraction correspond à du coke non extrait par le dichlorométhane et à la présence éventuelle de molécules de solvant, réactifs et produits restés adsorbés. Les taux de carbone des différents échantillons des deux catalyseurs étudiés après réaction et après extraction par soxhlet sont reportés dans le Tableau 14. L'incertitude absolue sur les valeurs mesurées est de 0,10 %.

Tableau 14 : Taux de carbone des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés : après réaction et après extraction par soxhlet

Taux de carbone (% massique)				
NiMo			CoMo	
oléfine	après réaction	après extraction au soxhlet	après réaction	après extraction au soxhlet
cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,25	0,20	0,55	0,45
1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1,20	0,60	2,30	0,90
33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,50	0,30	0,60	0,40

Les tendances observées après réaction sont identiques à celles observées après extraction au soxhlet. Quelle que soit l'oléfine, la quantité de carbone présent sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré est jusqu'à deux fois plus importante que sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. Par ailleurs, après réaction du 1McC<sub>5</sub><sup>=</sup>, les catalyseurs possèdent les taux de carbone les plus élevés et l'extraction au soxhlet de ces catalyseurs provoque une forte diminution du taux de carbone. Le 1McC<sub>5</sub><sup>=</sup> et ses produits de réaction semblent donc être plus fortement adsorbés que les deux autres oléfines et leurs produits de réaction qui présentent des résultats similaires en ce qui concerne les taux de carbone.

De plus, les condensats après extraction au soxhlet présentent une coloration entre le jaune très clair et le marron, la couleur la plus foncée ayant été obtenu pour le condensat de



réaction du  $1\text{McC}_5^=$  sur le  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré. Ces colorations sont typiquement la preuve de la présence de coke soluble. Les condensats ont été analysés en Chromatographie Phase Gaz afin d'identifier la nature du coke présent dans les catalyseurs étudiés. Seules des traces des réactifs ont été détectées. Le coke soluble n'a donc pas pu être analysé.

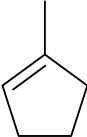

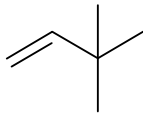
Le taux de carbone le plus élevé a été observé pour le catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  après transformation du  $1\text{McC}_5^=$ . La formation du coke pouvant être reliée à l'acidité de Brønsted des catalyseurs, le  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est apparemment plus acide que le  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## V. Discussion

### V.1. Effet de la structure des oléfines

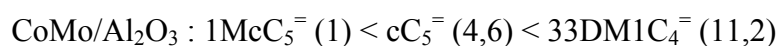
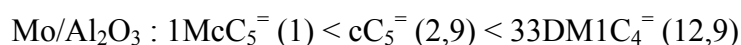
Le Tableau 15 résume les activités des catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés en hydrogénation des trois oléfines étudiées et en isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène obtenues à  $150^\circ\text{C}$ .

Tableau 15 : Activités des catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés en hydrogénation (HYD) et en isomérisation (ISO)\* à  $150^\circ\text{C}$

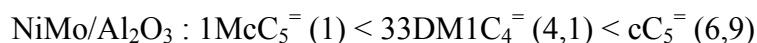
Réactif	Activité ( $10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )			
	$1\text{McC}_5^=$ 	$\text{cC}_5^=$ 	$33\text{DM1C}_4^=$ 	
Nombre de substituants sur la double liaison	3	2	1	
Produits	$1\text{McC}_5$	$\text{cC}_5$	$22\text{DMC}_4$	$23\text{DM1C}_4^=$ $23\text{DM2C}_4^=$ $23\text{DMC}_4$
Type de réaction	HYD	HYD	HYD	ISO
NiMo	1,70	11,7	7,0	2,2
CoMo	0,24	1,1	2,7	5,0
Mo	0,17	0,5	2,2	2,0

\* : pour le  $33\text{DM1C}_4^=$

Le 1-méthylcyclopentène est l'oléfine la moins réactive quel que soit le catalyseur. Pour les catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la réactivité en hydrogénation est d'autant plus grande que le nombre de groupes alkyls sur la double liaison est faible. Le 3,3-diméthylbut-1-ène est ainsi 11 ou 13 fois plus réactif que le 1-méthylcyclopentène. Cet ordre, observé sur les catalyseurs métalliques [153,170,171], est généralement attribué à l'adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur qui dépend de l'encombrement stérique autour de la double liaison. Les échelles de réactivité en hydrogénation des oléfines sont sensiblement les mêmes pour les catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (entre parenthèse sont notées les réactivités relatives en prenant comme référence le 1-méthylcyclopentène avec une valeur fixée à 1) :



Cependant, sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le cyclopentène est plus réactif que le 3,3-diméthylbut-1-ène. L'échelle de réactivité est la suivante :



La réactivité relative du 3,3-diméthylbut-1-ène est inopinément faible sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## V.2. Effet des promoteurs

L'effet promoteur est défini comme étant le rapport de l'activité d'un catalyseur promu (contenant du nickel ou du cobalt dans notre cas) pour une réaction donnée sur l'activité du catalyseur non promu. Les effets promoteurs du nickel et du cobalt en hydrogénation et isomérisation d'oléfines obtenus dans cette étude sont reportés dans le Tableau 16. Ces effets sont comparés à ceux obtenus en échange isotopique entre H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> [115] et en hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT) [79] (Tableau 16).

Tableau 16 : Effets promoteurs du nickel et du cobalt observés en hydrogénation et isomérisation d'oléfines, échange isotopique et hydrodésulfuration sur catalyseurs sulfures

Effet promoteur	NiMo/Mo	CoMo/Mo
Hydrogénation du 1-méthylcyclopentène à 150°C	10	1,4
Hydrogénation du cyclopentène à 150°C	23,4	2,2
Hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 150°C	3,2	1,2
Isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 150°C	1,1	2,5
Hydrogénation du propène à 80°C [118]	2,2	1,2
Echange isotopique entre H <sub>2</sub> et D <sub>2</sub> à 80°C [115]	0,8	5,5
Hydrodésulfuration du DBT à 400°C [79]	20	18

La présence de cobalt ou de nickel favorise l'hydrogénation des oléfines. L'effet promoteur du nickel (jusqu'à 23,4 pour l'hydrogénation du cyclopentène) est cependant beaucoup plus significatif que l'effet du cobalt (au maximum 2,2). Ces résultats sont conformes à des études antérieures réalisées sur des oléfines seules [116-118] ainsi qu'aux observations réalisées par Candia *et al.* [141] sur l'hydrogénation du butène lors de l'hydrodésulfuration (HDS) du thiophène. Le faible effet promoteur du cobalt obtenu en hydrogénation est aussi en accord avec les résultats d'Hatanaka [172]. Par ailleurs, les effets promoteurs des deux métaux sont similaires en HDS du dibenzothiophène (DBT) [79]. Nous pouvons également remarquer que l'effet promoteur du nickel en hydrogénation du cyclopentène est semblable à celui obtenu en HDS du DBT (Tableau 16).

L'existence d'un effet promoteur du nickel plus élevé en hydrogénation des oléfines que celui du cobalt alors que les deux promoteurs ont des effets similaires en HDS explique pourquoi les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés sont généralement considérés comme plus sélectifs que les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés pour l'HDS des essences de FCC [8].

Par ailleurs, un effet promoteur du cobalt (2,5) a été observé pour l'isomérisation de squelette du 3,3-diméthylbut-1-ène alors que le nickel n'a pas d'influence sur cette réaction, ce qui peut être relié aux effets obtenus en échange isotopique entre H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> [115].

Les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent une activité en isomérisation analogue à celle l'alumine seule. A première vue, l'isomérisation aurait lieu essentiellement sur le support de ces deux catalyseurs. Cependant, dans l'hypothèse où les activités des

supports des deux catalyseurs promus seraient identiques dans nos conditions d'étude, l'existence d'un effet promoteur du cobalt montrerait une implication de la phase sulfure du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réaction d'isomérisation. Une tentative d'évaluation des contributions du support et de la phase active pour cette réaction sera présentée dans le chapitre suivant. Par ailleurs, les taux de carbone après réaction des différentes oléfines sont toujours plus élevés sur les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés que sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (paragraphe IV). L'acidité augmentant le dépôt de carbone, le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est donc plus acide que le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, l'isomérisation de squelette du 3,3-diméthylbut-1-ène étant une réaction modèle utilisée pour caractériser les sites acides de Brønsted [173], l'existence d'un effet promoteur du cobalt pour cette réaction confirme la plus grande acidité du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré.

Les récentes avancées en modélisation moléculaire permettent d'apporter un nouvel éclairage quant au rôle du promoteur. D'après Raybaud [69], l'ajout du promoteur modifie la morphologie des feuillets comme le montre la Figure 13 (Chapitre 1, paragraphe IV.1). En émettant l'hypothèse selon laquelle les réactions d'échange isotopique et d'isomérisation de squelette auraient lieu majoritairement sur les bords soufres alors que l'hydrogénation se déroulerait principalement sur les bords métalliques, une explication possible des différences entre les activités des trois catalyseurs sulfures pour les réactions considérées est reportée dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Caractéristiques des bords des phases sulfures et réactivité

Phase	MoS <sub>2</sub>	Co-Mo-S	Ni-Mo-S
Abondance relative de bords métalliques	+	-	++
Emplacement du promoteur		bord soufre	sur les deux bords
Effet promoteur en échange isotopique H <sub>2</sub> -D <sub>2</sub>	-	+	-
Effet promoteur en isomérisation	-	+	-
Effet promoteur en hydrogénation	-	+	++

Ainsi, l'effet promoteur très important du nickel en hydrogénation pourrait avoir plusieurs causes d'origine structurale :

- La phase Ni-Mo-S présente plus de bords métalliques que les autres phases sulfures.
- Le nickel est présent sur les bords métalliques de la phase Ni-Mo-S alors que le cobalt ne substitue pas les atomes de molybdène situés sur les bords métalliques de la phase Co-Mo-S.
- Les bords métalliques de la phase Ni-Mo-S sont moins couverts en soufre que les bords métalliques des autres phases. La concentration en lacunes métalliques (CUS) est donc plus importante sur ces bords.

De plus, le faible effet promoteur du cobalt observé lors de l'hydrogénation des oléfines (pas plus de 2,2) peut s'expliquer par le fait que les bords métalliques de la phase Co-Mo-S, n'étant pas promus par le cobalt, sont similaires à ceux du catalyseur non promu. Un effet du cobalt existe mais celui-ci serait indirect : la présence de ce promoteur, par des effets de délocalisation électronique, affaiblirait l'énergie de liaison Mo-S et donc augmenterait la concentration des sites actifs sur les bords métalliques de la phase Co-Mo-S.

Les différences entre les effets du cobalt et du nickel sur l'hydrogénation des oléfines, l'isomérisation de squelette et l'échange isotopique sont donc apparemment liées aux différences entre les morphologies des phases sulfures.

## VI. Conclusion

La transformation de trois oléfines représentatives de la coupe FCC Naphta (le 1-méthylcyclopentène, le cyclopentène et le 3,3-diméthylbut-1-ène) a été étudiée dans un réacteur dynamique à lit fixe, sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés à 400°C, sous pression atmosphérique et à une température de 150°C.

En faisant varier le temps de contact, les activités en hydrogénation des catalyseurs ont pu être déterminées pour chaque alcène. Les schémas réactionnels pour les différentes transformations ont été déterminés. Trois familles de réaction interviennent dans les transformations des oléfines étudiées :

- hydrogénation,
- isomérisation de position (par l'intermédiaire de sauts d'hydrures),
- isomérisation de squelette (par l'intermédiaire de sauts de groupements méthyles).

L'isomérisation de position de double liaison s'effectue très rapidement sur les trois catalyseurs sulfures étudiés.

Sur les catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, les réactivités en hydrogénation des oléfines décroissent avec l'augmentation du nombre de substituants sur leurs doubles liaisons :



3,3-diméthylbut-1-ène > cyclopentène > 1-méthylcyclopentène

Cependant, sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le cyclopentène est plus réactif que le 3,3-diméthylbut-1-ène.

L'effet promoteur du nickel sur l'hydrogénation des oléfines est bien plus grand que celui du cobalt quelle que soit l'oléfine. Cela explique pourquoi les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont généralement considérés comme plus sélectifs que les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en HDS des essences de FCC.

Un effet promoteur du cobalt, bien que moins important, existe en isomérisation de squelette du 3,3-diméthylbut-1-ène. Le nickel n'a pas d'effet sur cette réaction.

**CHAPITRE 4 :**  
**TRANSFORMATION DU**  
**3,3-DIMETHYLBUT-1-ENE**





Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène. L'utilisation de cette molécule présente l'intérêt de pouvoir évaluer simultanément les propriétés hydrogénantes et isomérisantes des catalyseurs sulfures. En effet, l'étude de la réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène ( $33DM1C_4^-$ ) à pression atmosphérique (Chapitre 3, paragraphe II.3.b, p.73) a montré que cette molécule se transforme suivant deux voies parallèles (Schéma 4) :

- Voie 1 (hydrogénation) : hydrogénation directe en 2,2-diméthylbutane ( $22DMC_4$ ),
- Voie 2 (isomérisation et hydrogénation secondaire) : isomérisation de squelette en 2,3-diméthylbut-2-ène ( $23DM2C_4^-$ ) et 2,3-diméthylbut-1-ène ( $23DM1C_4^-$ ) qui peuvent se transformer en 2,3-diméthylbutane ( $23DMC_4$ ), produit d'hydrogénation secondaire.

Dans une première partie, la réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène sera déterminée dans des conditions proches de l'hydrotraitement des essences de FCC, c'est-à-dire à une température de 200°C et une pression totale de 20 bar. Dans une deuxième partie, l'effet de  $H_2S$  sur la transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à pression atmosphérique et sous pression de dihydrogène sera présenté. Dans une troisième partie, le rôle du support dans la réaction d'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène à pression atmosphérique sera déterminé par l'étude de la transformation de cette molécule sur des mélanges mécaniques constitués des catalyseurs  $NiMo/Al_2O_3$ ,  $CoMo/Al_2O_3$  et  $Mo/Al_2O_3$  sulfurés et d'alumine. Enfin, les différents résultats obtenus seront discutés dans une quatrième partie.

## **I. Réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression de dihydrogène**

La réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène ( $33DM1C_4^-$ ) a été déterminée dans des conditions plus proches des conditions industrielles d'hydrotraitement des essences de FCC.

### **I.1. Mise au point des conditions opératoires**

Dans un premier temps, la transformation du  $33DM1C_4^-$  (20% en poids dans le n-heptane) en absence ou en présence de  $H_2S$  (1000 ppm S) a été étudiée sur un catalyseur

CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. Les conditions opératoires appliquées, reprises d'études antérieures au laboratoire [125,142], sont une température de 250°C, une pression totale de 20 bar (2000 kPa), un rapport volumique H<sub>2</sub>/charge liquide constant et égal à 360 (débit de dihydrogène gazeux / débit de charge liquide, à 25°C et 1 bar) et un temps de contact de 1,02 s. L'objectif est de déterminer si ces conditions expérimentales permettent de déterminer les activités des catalyseurs.

L'évolution des conversions en hydrogénation et en isomérisation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> en fonction du temps de travail, en absence ou en présence de H<sub>2</sub>S (1000 ppm de soufre dans la charge) est présentée sur la Figure 39.

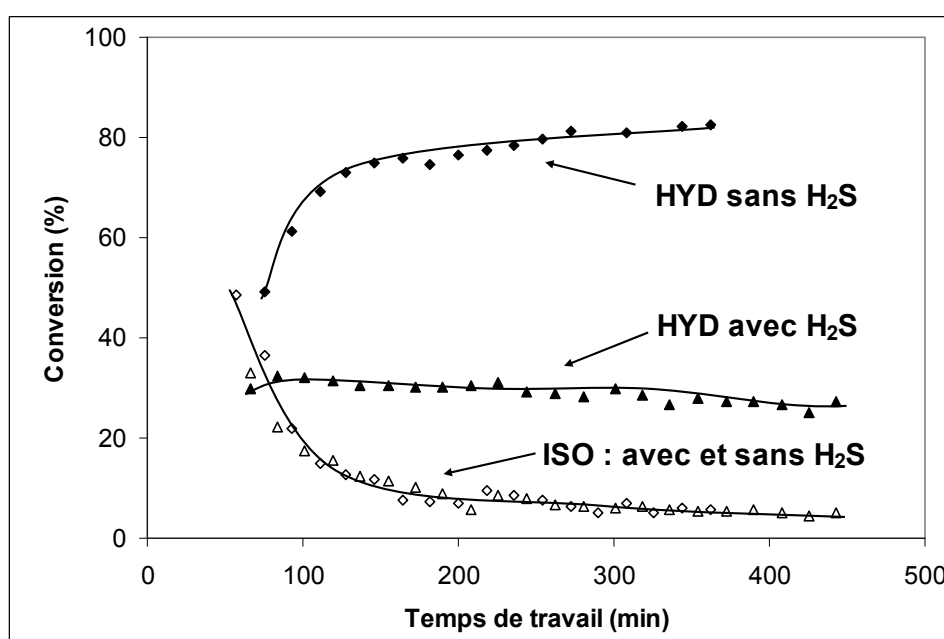


Figure 39 : Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 250°C, sous 20 bar et à un temps de contact de 1,02 s sur catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré : conversion en hydrogénation et en isomérisation de squelette en fonction du temps de travail – losange : charge sans H<sub>2</sub>S, triangle : charge avec H<sub>2</sub>S

La présence de H<sub>2</sub>S diminue la conversion en hydrogénation mais n'a pas d'effet sur l'isomérisation.

La conversion en isomérisation décroît très fortement pendant les 100 premières minutes de la réaction (de 50% à 15%) puis plus lentement. Après 400 min, elle est égale à 5%. En ce qui concerne la conversion en hydrogénation, deux tendances sont observées : en absence de H<sub>2</sub>S, la conversion en hydrogénation passe de 40% à 80% au cours du temps alors qu'en présence de H<sub>2</sub>S celle-ci reste stable et avoisine les 30%. Par ailleurs, la distribution des produits de transformation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> est identique à celle observée à pression atmosphérique. La présence d'isomères comme des méthylpentènes pouvant être formés dans ces conditions [125,142] n'a pas été détectée.

Pour déterminer convenablement les activités des catalyseurs, les conversions doivent être inférieures à 30%. Or, en absence de  $H_2S$ , la conversion en hydrogénation est bien trop élevée. En abaissant le temps de contact jusqu'aux limites de l'appareillage (débit maximal et masse minimale de catalyseur) une conversion adéquate peut être obtenue. Mais comme le catalyseur  $NiMo/Al_2O_3$  sulfuré est attendu comme plus actif en hydrogénation que le catalyseur  $CoMo/Al_2O_3$  sulfuré, la température de réaction doit être abaissée pour obtenir un domaine d'étude satisfaisant. L'évolution des conversions en hydrogénation et en isomérisation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> en fonction du temps de travail, à 200°C, en absence de  $H_2S$  et pour un temps de contact de 2,25 s est présentée sur la Figure 40.

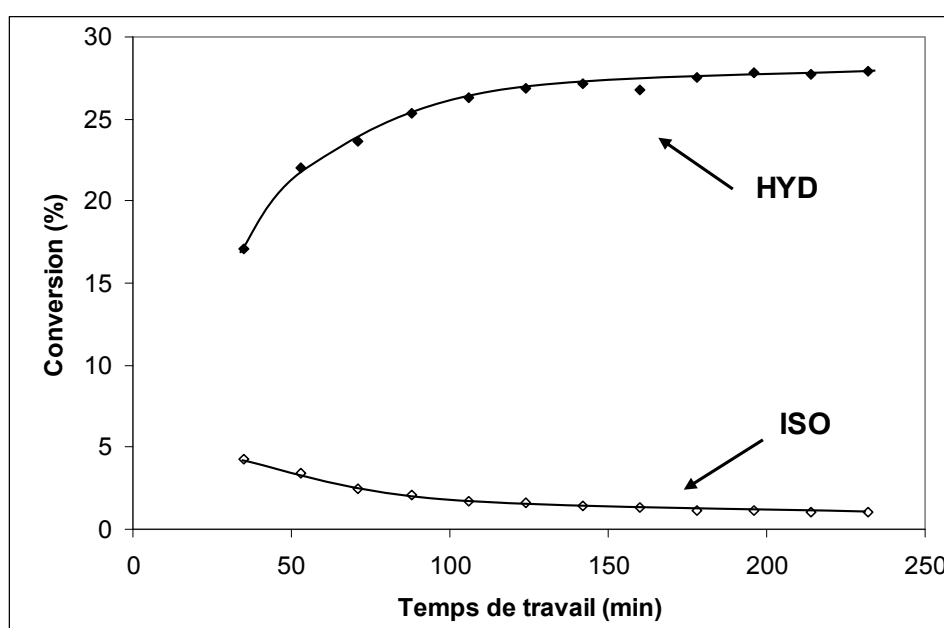


Figure 40 : Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 200°C, sous 20 bar, en absence de  $H_2S$  et à un temps de contact de 2,25 s sur catalyseur  $CoMo/Al_2O_3$  sulfuré : conversion en hydrogénation et en isomérisation en fonction du temps de travail

Après une augmentation pendant les 150 premières minutes de réaction, la conversion en hydrogénation se stabilise à 28%. La conversion en isomérisation est très faible et décroît de 4% à 1%. Ce domaine de conversion permet la détermination des activités des catalyseurs sulfures.

## 1.2. Influence du temps de contact en absence de $H_2S$

La transformation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> (20% en poids dans le n-heptane) a été réalisée à 200°C, sous 20 bar, sur les catalyseurs  $NiMo/Al_2O_3$  et  $CoMo/Al_2O_3$  sulfurés. Les conversions

en isomérisation étant extrêmement faibles, les activités en isomérisation des catalyseurs n'ont pu être évaluées. Les temps de contact appliqués, exprimés comme l'inverse du VVH, varient entre 0,2 et 4,5 s. Les conversions en hydrogénation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> obtenues en régime stationnaire sont reportées dans le Tableau 18.

Tableau 18: Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact sur la transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 200°C et 20 bar sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés

Catalyseur	Masse de catalyseur (mg)	Temps de contact (s)	Débit molaire 33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup> (mmol.h <sup>-1</sup> )	Conversion en hydrogénation (%22DMC <sub>4</sub> )
NiMo	100	0,23	89,40	55,3
	100	0,56	35,76	84,5
	100	0,69	28,99	95,0
CoMo	100	0,32	62,58	2,9
	100	0,69	28,99	6,7
	100	1,13	17,88	13,3
	100	1,50	13,39	20,2
	100	2,25	8,94	23,4
	100	2,25	8,94	27,9
	100	4,50	4,49	41,5

La Figure 41 montre l'évolution de la conversion en hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène en fonction du temps de contact sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés.

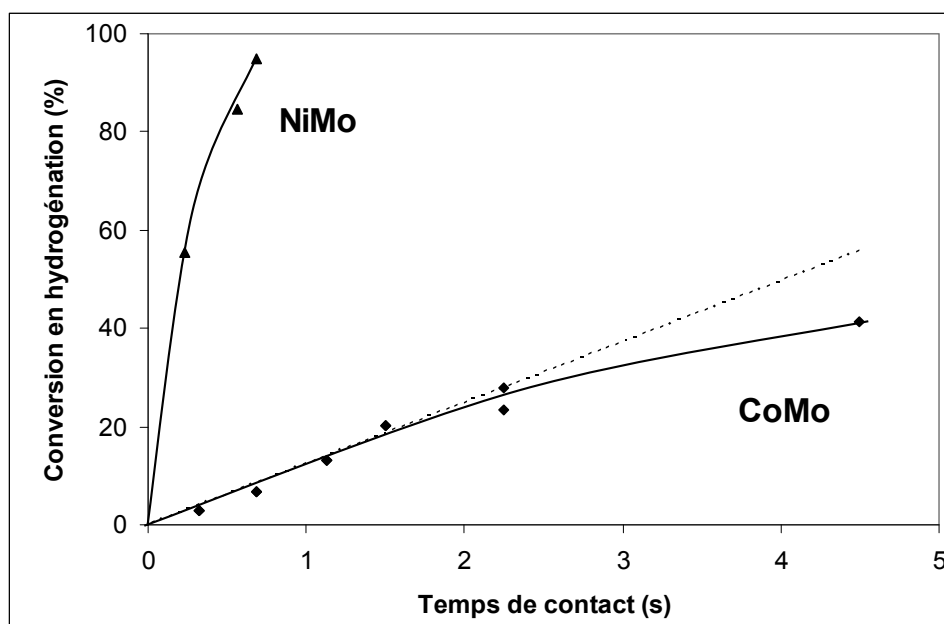


Figure 41 : Conversion en hydrogénation en fonction du temps de contact pour la réaction de transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 200 °C et 20 bar sur catalyseurs sulfures

Pour le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, la conversion en hydrogénation croît de façon linéaire pour des valeurs de temps de contact inférieures à 2 s. Pour un temps de contact supérieur une inflexion de la courbe est observée. Pour le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, les conversions sont supérieures à 55% même pour le plus faible temps de contact appliqué, soit 0,23 s. L'activité de ce catalyseur a néanmoins été estimée en appliquant la formule suivante, applicable pour des conversions allant jusqu'à 90% :

$$A = - \frac{\Phi[\text{oléfine}]}{m} * \ln(1 - C)$$

avec :

$\Phi[\text{oléfine}]$  : débit molaire en oléfine (mol/h),

C : Conversion (sans unité),

m : masse du catalyseur (g).

Les activités en hydrogénation déterminées sont les suivantes :

- pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré:  $78.10^{-2} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ,
- pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré:  $2,4.10^{-2} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

Le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré présente une activité en hydrogénation 32 fois plus élevée que le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, sous 20 bar et à 200°C.

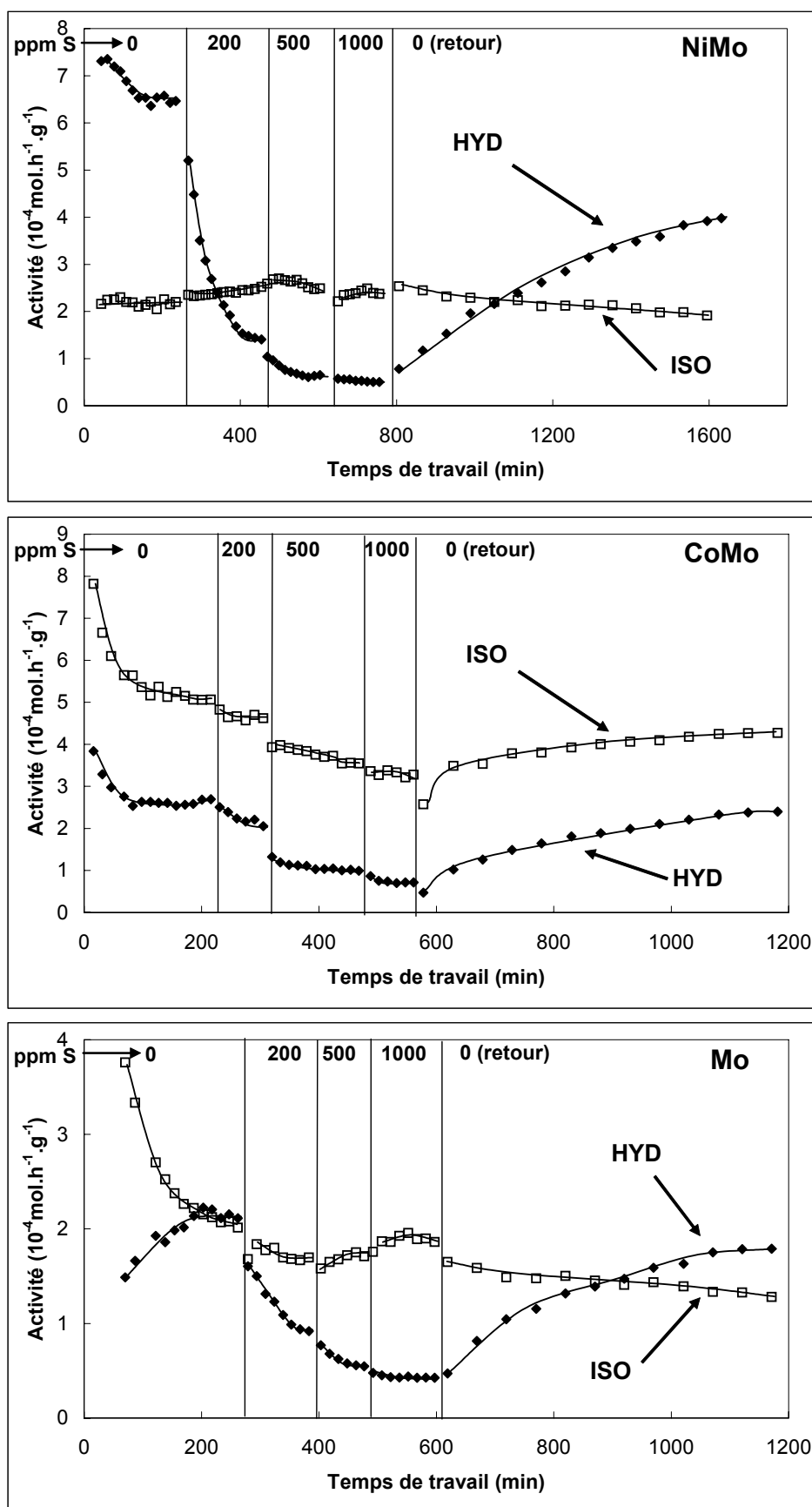
## II. Effet du sulfure de dihydrogène

L'influence de  $H_2S$  (formé lors de la désulfuration) sur l'hydrogénation et l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène a été étudiée d'une part à pression atmosphérique et d'autre part sous pression de dihydrogène. Toutes les conditions opératoires restent identiques par ailleurs. Les temps de contact appliqués dans ces expériences ont été choisis de façon à être dans un domaine de conversion inférieure à 30%.

### II.1. Effet de $H_2S$ sur l'hydrogénation et l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène à pression atmosphérique

L'effet de  $H_2S$  a été étudié en effectuant des expériences en créneaux, c'est-à-dire d'abord en absence de  $H_2S$  suivi de créneaux successifs avec des pressions partielles en  $H_2S$  croissantes. Pour cette étude,  $H_2S$  est généré par décomposition totale du propanethiol (Chapitre 2 : Partie expérimentale - III.2.d, p.50). Enfin, un créneau retour sans  $H_2S$  a été effectué afin de mettre en évidence la désactivation éventuelle du catalyseur.

Les évolutions des activités en hydrogénation et en isomérisation au cours du temps et pour différentes teneurs massiques en soufre dans la charge sont reportées sur les Figures 42 respectivement pour les catalyseurs  $NiMo/Al_2O_3$ ,  $CoMo/Al_2O_3$  et  $Mo/Al_2O_3$  sulfurés. Après stabilisation des catalyseurs en absence de  $H_2S$ , trois créneaux successifs sont réalisés pour des teneurs massiques en soufre dans la charge de 200, 500 et 1000 ppm.



Figures 42 : Activités des catalyseurs NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés en fonction du temps de travail - Influence de la teneur massique en soufre (de 0 à 1000 ppm S) dans la charge sur l'hydrogénation et l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène à pression atmosphérique et à  $150^\circ\text{C}$

L'ajout de  $H_2S$  a pour effet de diminuer l'activité en hydrogénation quel que soit le catalyseur. Le créneau retour sans  $H_2S$  montre que son effet est en grande partie réversible pour les catalyseurs  $CoMo/Al_2O_3$  et  $Mo/Al_2O_3$  sulfurés. En revanche, l'activité du  $NiMo/Al_2O_3$  sulfuré à l'issue du créneau retour ne représente que la moitié de l'activité obtenue lors du créneau initial en absence de soufre. La période de stabilisation du créneau retour est relativement longue, plus de 600 min quel que soit le catalyseur.

Par ailleurs, la présence de  $H_2S$  a très peu d'effet voire un effet légèrement positif sur l'activité en isomérisation des catalyseurs  $NiMo/Al_2O_3$  et  $Mo/Al_2O_3$  sulfurés. En ce qui concerne le  $CoMo/Al_2O_3$  sulfuré, un effet inhibiteur de  $H_2S$  est observé.

Une baisse très importante de l'activité en hydrogénation du catalyseur  $NiMo/Al_2O_3$  sulfuré est observée après l'introduction de 200 ppm de soufre. Afin d'évaluer l'impact de  $H_2S$  pour des teneurs massiques en soufre plus faibles, une expérience supplémentaire a été réalisée sur ce catalyseur pour des teneurs massiques en soufre de 20, 50 et 100 ppm (Figure 43).

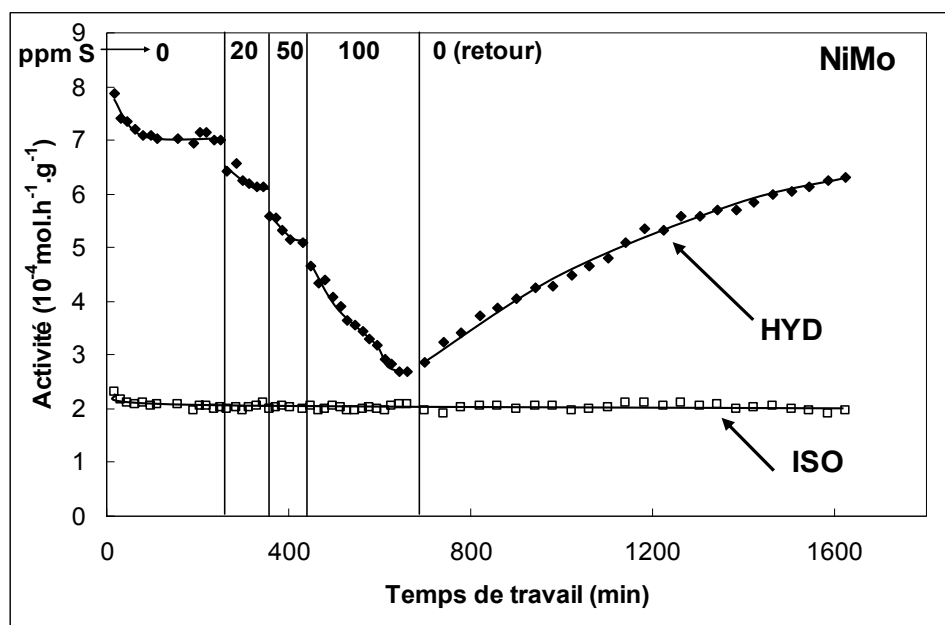


Figure 43 : Activité du catalyseur  $NiMo/Al_2O_3$  sulfuré en fonction du temps de travail - Influence de la teneur massique en soufre (de 0 à 100 ppm S) dans la charge sur l'hydrogénation et l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène à pression atmosphérique et à  $150^\circ\text{C}$

L'activité en isomérisation du catalyseur  $NiMo/Al_2O_3$  sulfuré est stable au cours du temps quelle que soit la teneur en soufre dans la charge. En revanche, l'activité en hydrogénation est affectée dès 20 ppm de soufre. Pour 100 ppm de soufre, cette activité est égale à  $2,7.10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  contre  $7,0.10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  pour le créneau initial sans  $H_2S$ . Le

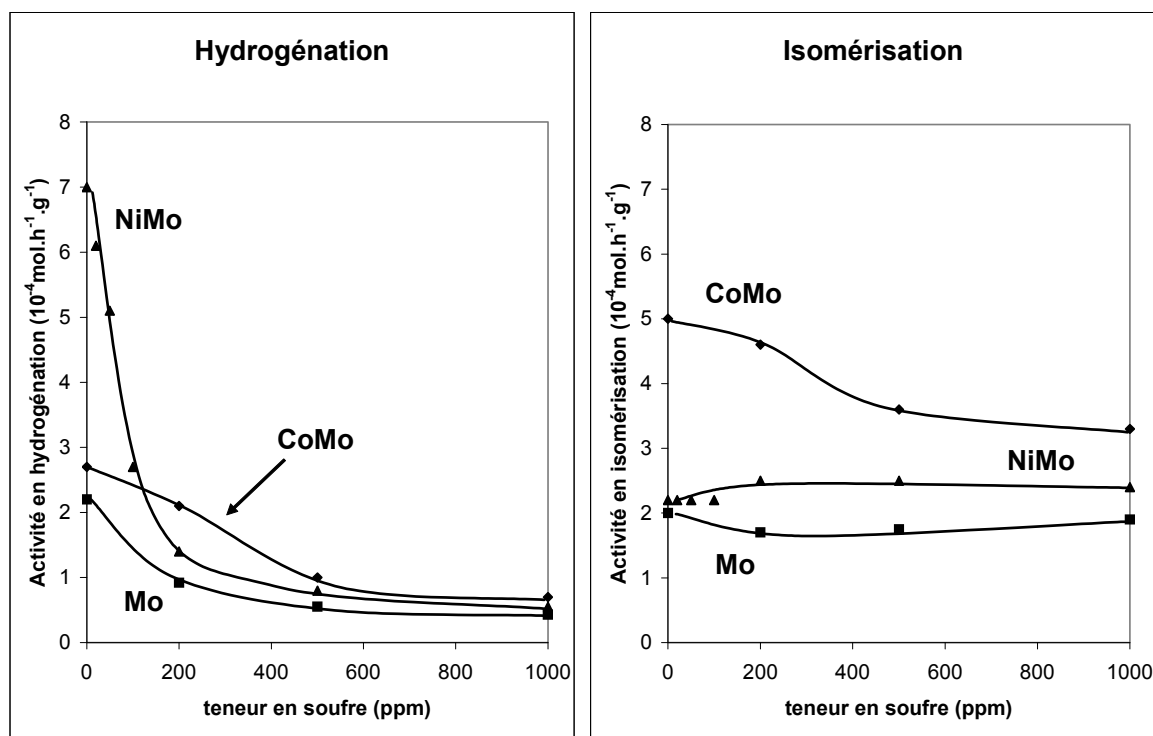


créneau retour sans H<sub>2</sub>S montre que l'effet du sulfure de dihydrogène est à 90% réversible, contre un peu plus de 50% pour l'expérience avec des teneurs en soufre plus élevées. Il semble que plus la quantité d'H<sub>2</sub>S mise en présence du catalyseur est grande, plus son effet est irréversible.

Les activités des trois catalyseurs en hydrogénation et en isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène sont reportées sur le Tableau 19 et les Figures 44 en fonction de la teneur massique en soufre (de 0 à 1000 ppm) dans la charge.

Tableau 19 : Activités des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en hydrogénation et en isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression atmosphérique à 150°C pour différentes teneurs massiques en soufre dans la charge

		Activité (10 <sup>-4</sup> mol.h. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )					
		Hydrogénation			Isomérisation		
Teneur massique en soufre (ppm) dans la charge	Pression partielle en H <sub>2</sub> S (Pa)	NiMo	CoMo	Mo	NiMo	CoMo	Mo
0	0	7,0	2,7	2,2	2,2	5,0	2,0
20	0,9	6,1	-	-	2,2	-	-
50	2,3	5,1	-	-	2,2	-	-
100	4,5	2,7	-	-	2,2	-	-
200	9,1	1,4	2,1	0,9	2,5	4,6	1,7
500	22,7	0,8	1,0	0,5	2,5	3,6	1,8
1000	45,3	0,6	0,7	0,4	2,4	3,3	1,9



Figures 44 : Hydrogénation et isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène à pression atmosphérique et à 150°C - activités des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en fonction de la teneur massique en soufre (de 0 à 1000 ppm S) dans la charge

En ce qui concerne l'hydrogénation, le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré est beaucoup plus affecté par la présence de H<sub>2</sub>S que les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. En isomérisation, seul le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré semble être sensible à la présence de H<sub>2</sub>S. Par ailleurs, l'introduction de H<sub>2</sub>S estompe les différences observées entre les activités en hydrogénation des catalyseurs : pour une teneur en soufre de 1000 ppm, les activités des trois catalyseurs sont du même ordre de grandeur.

A partir des données du Tableau 19, les ordres cinétiques apparents en H<sub>2</sub>S relatifs aux réactions d'hydrogénation et d'isomérisation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>-</sup> peuvent être déterminés. En effet, l'activité a pour expression générale :

$$A = k \cdot P_{H_2}^a \cdot P_{33DM1C_4}^b \cdot P_{H_2S}^n \quad (1)$$

avec A : activité en hydrogénation ou en isomérisation (mol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>),

k : constante cinétique de la réaction,

a : ordre partiel apparent en dihydrogène,

b : ordre partiel apparent en 3,3-diméthylbut-1-ène,

n : ordre partiel apparent en sulfure de dihydrogène,

$P_{H_2}$ ,  $P_{33DM1C_4}$  et  $P_{H_2S}$  : pressions partielles respectivement en dihydrogène, 3,3-diméthylbut-1-ène et en sulfure de dihydrogène (Pa).

Dans nos conditions d'étude, les pressions partielles en dihydrogène et en 3,3-diméthylbut-1-ène sont constantes. L'équation (1) devient :

$$A = k_1 \cdot P_{H_2S}^n \quad (2)$$

avec :  $k_1 = k \cdot P_{H_2}^a \cdot P_{33DM1C_4}^b = \text{constante}$

$$\text{soit : } \ln A = n \ln P_{H_2S} + \ln k_1 \quad (3)$$

En traçant le logarithme de l'activité A (en hydrogénation ou en isomérisation) en fonction de celui de la pression partielle en  $H_2S$ , l'ordre apparent correspond à la pente n de la droite représentative de l'équation (3).

Le logarithme des activités en hydrogénation du catalyseur  $NiMo/Al_2O_3$  sulfuré est reporté en fonction du logarithme de la pression partielle en  $H_2S$  pour toute la gamme de pression partielle étudiée (Figure 45).

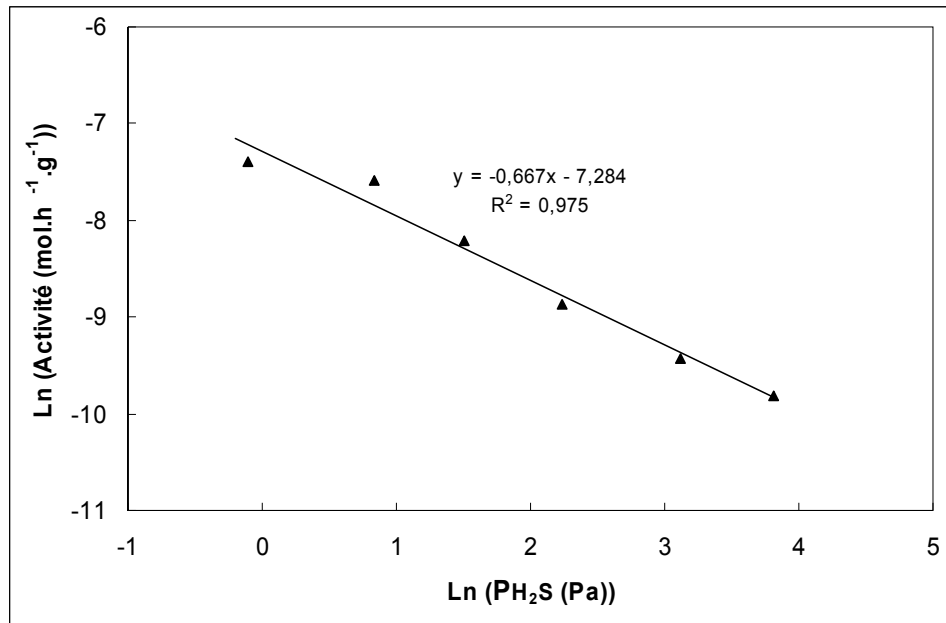


Figure 45 : Logarithme de l'activité du catalyseur  $NiMo/Al_2O_3$  sulfuré en hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression atmosphérique à 150°C en fonction du logarithme de la pression partielle en  $H_2S$

L'ordre partiel apparent en  $\text{H}_2\text{S}$  est de -0,67 pour des pressions partielles en  $\text{H}_2\text{S}$  comprises entre 0,9 et 45,3 Pa.

Sur les autres catalyseurs, une gamme de pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$  plus restreinte a été explorée (de 9,1 à 45,3 Pa). La Figure 46 présente l'évolution des logarithmes des activités en hydrogénation des catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés en fonction du logarithme de la pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$ . Le logarithme de l'activité en isomérisation du catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré, qui est le seul solide où un effet inhibiteur a été observé, est également reporté sur cette figure en fonction du logarithme de la pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$ .

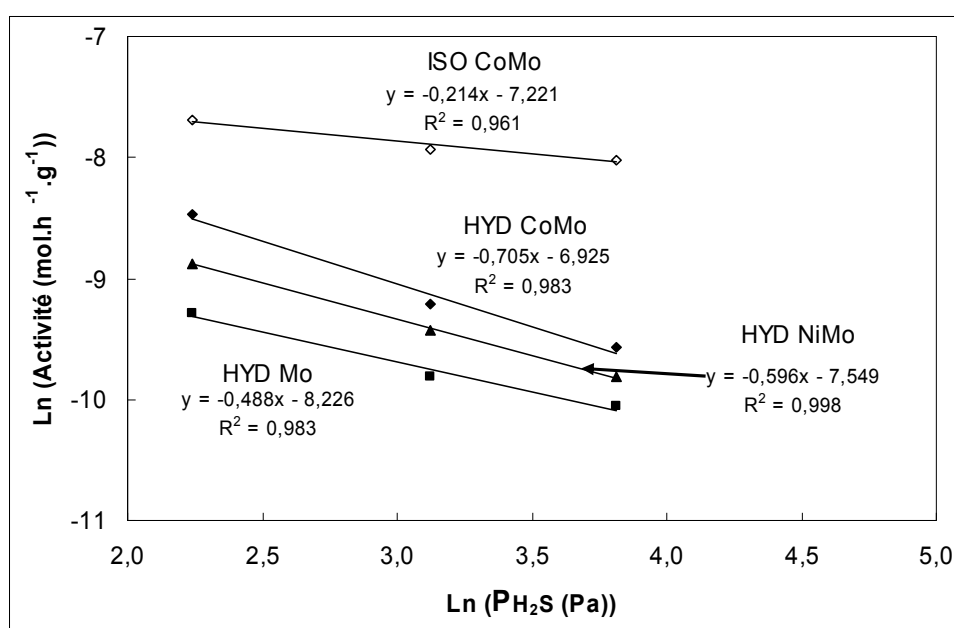


Figure 46 : Hydrogénation et isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression atmosphérique à 150°C sur les catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés– Détermination des ordres cinétiques apparents en  $\text{H}_2\text{S}$  pour des pressions partielles en  $\text{H}_2\text{S}$  comprises entre 9,1 et 45,3 Pa

Les coefficients de détermination des droites obtenues sont tous proches de 1. Les valeurs des ordres cinétiques apparents en  $\text{H}_2\text{S}$  déterminées pour des pressions partielles en  $\text{H}_2\text{S}$  comprises entre 9,1 et 45,3 Pa, correspondant à des teneurs massiques en soufre dans la charge comprises entre 200 et 1000 ppm, sont reportées dans le Tableau 20. De manière à quantifier l'effet de  $\text{H}_2\text{S}$  sur l'ensemble de la gamme de teneur massique en soufre étudiée (de 0 à 1000 ppm), les rapports des activités en hydrogénation 0 ppm S / 1000 ppm S sont également notés (Tableau 20).

Tableau 20 : Hydrogénation et isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression atmosphérique à 150°C sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés : Ordres cinétiques apparents en H<sub>2</sub>S pour des pressions partielles en H<sub>2</sub>S comprises entre 9,1 et 45,3 Pa (correspondant à des teneurs massiques dans la charge comprises entre 200 et 1000 ppm S) - Rapport des activités en hydrogénation 0 ppm S / 1000 ppm S

	Ordre cinétique apparent en H <sub>2</sub> S		$\frac{\text{Activité à 0 ppm S}}{\text{Activité à 1000 ppm S}}$
	Hydrogénation	Isomérisation	Hydrogénation
NiMo	-0,60 (-0,67)*	0	12
CoMo	-0,71	-0,21	4
Mo	-0,49	0	5

\* ordre cinétique apparent en H<sub>2</sub>S pour des teneurs massiques dans la charge comprises entre 20 et 1000 ppm S

Les valeurs négatives d'ordres en H<sub>2</sub>S relatifs à l'hydrogénation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> traduisent l'effet inhibiteur de H<sub>2</sub>S sur cette réaction quel que soit le catalyseur. Ces valeurs indiquent une sensibilité du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré (-0,71) à la présence de H<sub>2</sub>S légèrement plus grande que le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré (-0,60) et le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré (-0,49). Cependant, ces valeurs sont obtenues pour des teneurs massiques en soufre comprises entre 200 et 1000 ppm et ne tiennent pas compte de l'effet de H<sub>2</sub>S entre 0 et 200 ppm. Pour apprécier l'influence de H<sub>2</sub>S entre 0 et 1000 ppm, le calcul des rapports des activités en hydrogénation entre ces deux extrêmes permet de classer l'impact de H<sub>2</sub>S sur les activités en hydrogénation des trois catalyseurs comme suit, du catalyseur le plus affecté à celui le moins affecté :

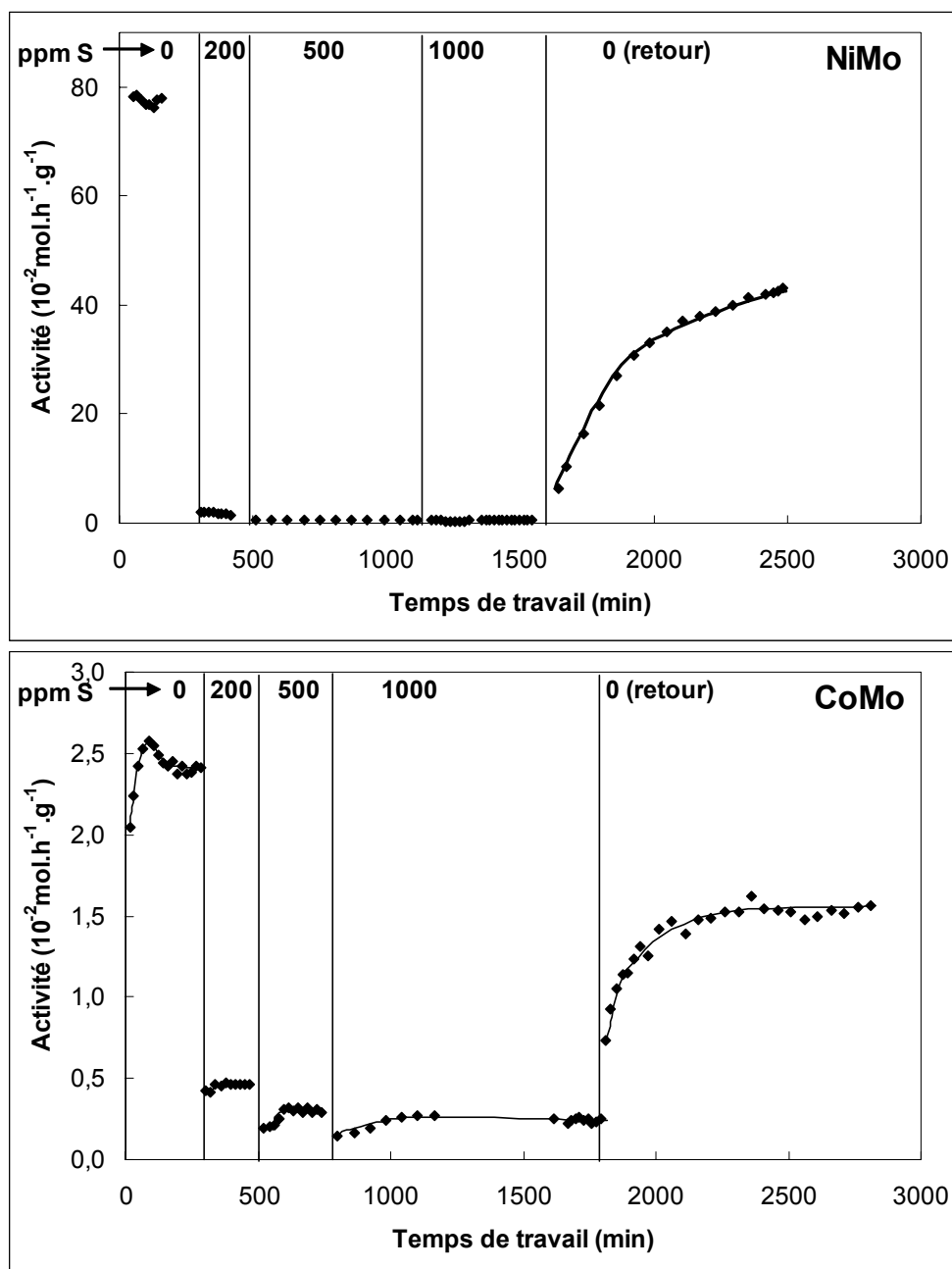
$$\text{NiMo} > \text{Mo} > \text{CoMo}$$

Les ordres nuls en H<sub>2</sub>S relatifs à l'isomérisation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés montrent que cette réaction n'est pas affectée par la présence de H<sub>2</sub>S. Un effet inhibiteur est cependant observé pour l'isomérisation sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré (ordre de -0,21) mais cet effet reste faible comparé à celui observé pour l'hydrogénation (ordre de -0,71).

## II.2. Effet de H<sub>2</sub>S sur l'hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression

L'effet de H<sub>2</sub>S sur l'activité en hydrogénation des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés a également été étudié sous 20 bar à 200°C. De manière analogue à ce

qui a été réalisé à pression atmosphérique, les expériences nécessaires à cette étude ont été effectuées en créneaux. Contrairement à l'étude sous pression atmosphérique où le sulfure de dihydrogène résulte de la décomposition du propanethiol,  $H_2S$  est ici introduit dans le milieu réactionnel directement. Les activités en hydrogénation des catalyseurs  $NiMo/Al_2O_3$  et  $CoMo/Al_2O_3$  sulfurés en fonction du temps et pour différentes teneurs massiques en soufre sont reportées sur les Figures 47.



Figures 47 : Activités des catalyseurs  $NiMo/Al_2O_3$  et  $CoMo/Al_2O_3$  sulfurés en fonction du temps de travail - Influence de la teneur massique en soufre (de 0 à 1000 ppm S) dans la charge sur l'hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous 20 bar et à  $200^\circ\text{C}$

Quel que soit le catalyseur, une baisse importante d'activité est observée dès qu'une faible teneur en soufre est introduite dans la charge. Le créneau retour sans H<sub>2</sub>S montre que cet effet est à moitié réversible.

Les activités des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en hydrogénation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> sont reportées sur le Tableau 21 et la Figure 48 en fonction de la teneur massique en soufre (de 0 à 1000 ppm) dans la charge.

Tableau 21 : Activités des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous 20 bar et à 200°C pour différentes teneurs massiques en soufre dans la charge

Teneur massique en soufre (ppm) dans la charge	Pression partielle en H <sub>2</sub> S (Pa)	Activité en hydrogénation (10 <sup>-4</sup> mol.h. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	
		NiMo	CoMo
0	0	7800	240
200	380	176	46
500	950	58	30
1000	1900	44	25

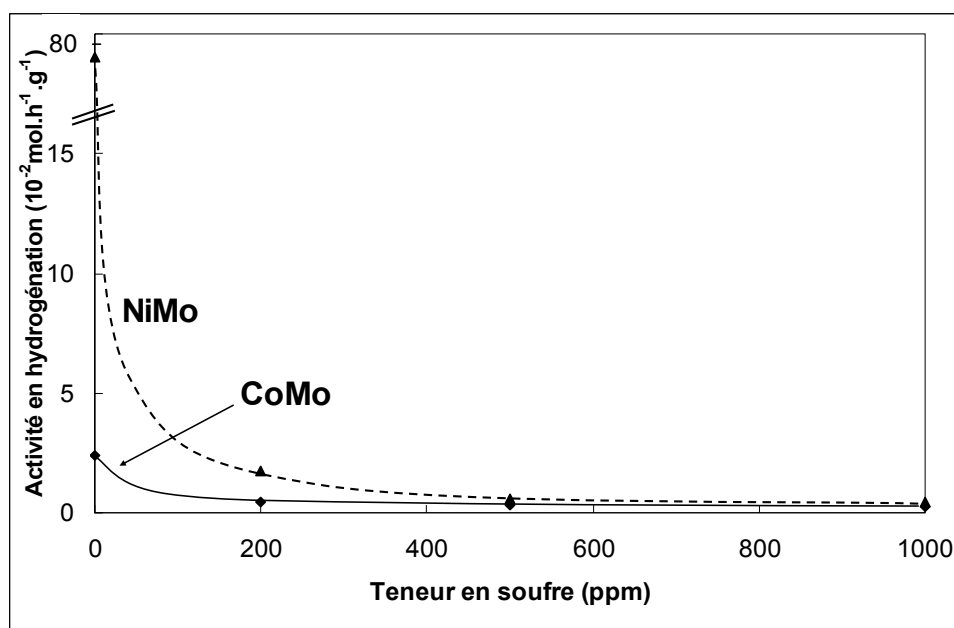


Figure 48 : Hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous 20 bar et à 200°C - activités des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en fonction de la teneur massique en soufre (de 0 à 1000 ppm S) dans la charge

Une baisse de l'activité en hydrogénation pour les deux catalyseurs est observée dès 200 ppm de soufre. En outre, plus la teneur en soufre dans la charge est importante, plus les activités des catalyseurs sont similaires. Ainsi, le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré est environ 2 fois plus actif que le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré en présence de 1000 ppm de soufre alors qu'il est 32 fois plus actif en absence de H<sub>2</sub>S.

Les modifications de comportement des deux catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en hydrogénation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> induites par la présence de H<sub>2</sub>S ont été chiffrées, d'une part en déterminant les ordres cinétiques apparents en H<sub>2</sub>S de la même manière que précédemment (Figure 49), et d'autre part en calculant les rapport des activités en hydrogénation 0 ppm S / 1000 ppm S. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 22.

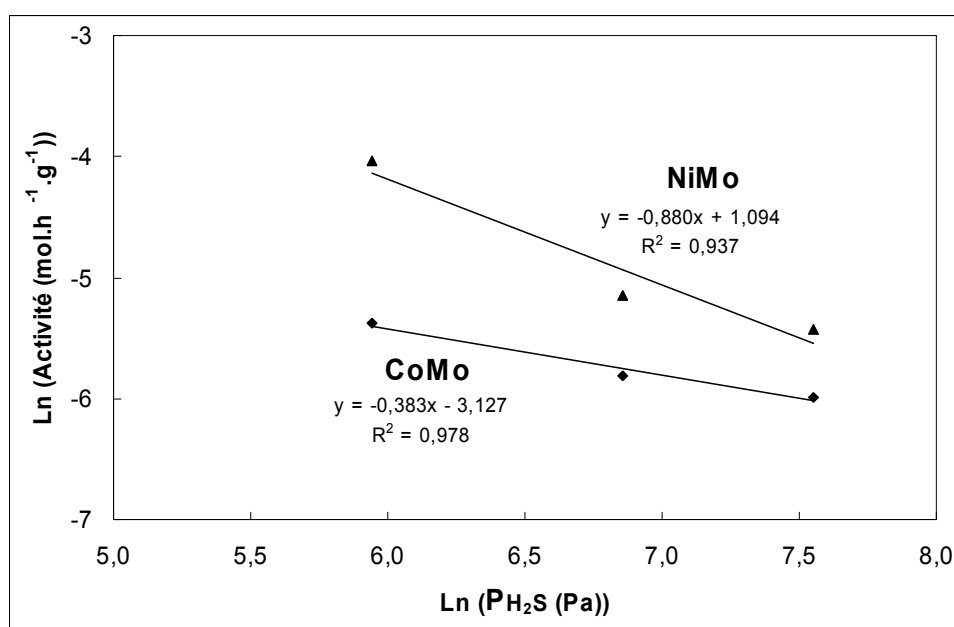


Figure 49 : Hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous 20 bar à 200°C sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés – Détermination des ordres cinétiques apparents en H<sub>2</sub>S pour des pressions partielles comprises entre 380 et 1900 Pa

Tableau 22 : Hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous 20 bar à 200°C sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés : Ordres cinétiques apparents en H<sub>2</sub>S pour des pressions partielles en H<sub>2</sub>S comprises entre 380 et 1900 Pa (correspondant à des teneurs massiques dans la charge comprises entre 200 et 1000 ppm S) - Rapport des activités en hydrogénation 0 ppm S / 1000 ppm S

	Ordre cinétique apparent	$\frac{\text{Activité à 0 ppm S}}{\text{Activité à 1000 ppm S}}$
NiMo	-0,88	177
CoMo	-0,38	10



Les valeurs négatives d'ordres en  $\text{H}_2\text{S}$  relatifs à l'hydrogénation du  $33\text{DM1C}_4^-$  traduisent l'effet inhibiteur de  $\text{H}_2\text{S}$  sur cette réaction quel que soit le catalyseur. Cet effet est spectaculaire sur le  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré où l'activité en absence de soufre est 177 fois plus grande que celle en présence de 1000 ppm de soufre.

### III. Influence du support à pression atmosphérique

Comme montré dans le Chapitre 3, le 3,3-diméthylbut-1-ène sur l'alumine sulfurée subit une isomérisation de squelette à  $150^\circ\text{C}$  sous pression atmosphérique. L'activité de l'alumine pour cette réaction est de  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ . Aucun produit d'hydrogénation n'est observé. Les catalyseurs supportés sur alumine étudiés sont également actifs en isomérisation du  $33\text{DM1C}_4^-$  (Chapitre 3, II.3.b). Les  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés présentent une activité similaire à celle de l'alumine seule tandis que le  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré est plus actif ( $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ). Ces résultats laissent penser que la réaction d'isomérisation a lieu essentiellement sur le support mais que la phase active pourrait aussi jouer un rôle dans cette réaction. Afin de déterminer les contributions du support alumine et de la phase active dans la réaction d'isomérisation du  $33\text{DM1C}_4^-$ , des mélanges mécaniques sulfurés constitués d'une part d'un des catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , et d'autre part d'alumine  $\gamma$ , sont étudiés.

#### III.1. Etude de mélanges mécaniques

La transformation du  $33\text{DM1C}_4^-$  est réalisée sur des mélanges mécaniques comprenant une masse constante de catalyseur supporté (0,375 g) et une masse variable d'alumine (0 à 0,375 g). Ces mélanges ont été sulfurés et prétraités dans les conditions décrites dans le Chapitre 2 : Partie expérimentale - III.2.b, p.49. La réaction a lieu à  $150^\circ\text{C}$  sous pression atmosphérique. Le débit molaire en  $33\text{DM1C}_4^-$  est égal à  $1,704 \text{ mmol.h}^{-1}$  pour toutes les expériences, ce qui correspond à un temps de contact de 0,79 s par rapport au catalyseur supporté seul. Les conversions en hydrogénation et en isomérisation obtenues après stabilisation (régime stationnaire) sont reportées dans le Tableau 23.

Tableau 23: Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 150°C et sous pression atmosphérique sur des mélanges mécaniques sulfurés constitués d'un des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'alumine – Conversions en hydrogénation et en isomérisation

Catalyseur	Masse de catalyseur (g)	Masse d'alumine ajoutée (g)	Conversion en hydrogénation (%22DMC <sub>4</sub> )	Conversion en isomérisation (%23DMC <sub>4</sub> <sup>=</sup> et %23DMC <sub>4</sub> )
NiMo	0,375	0	15,5	4,8
	0,375	0,125	14,2	6,3
	0,375	0,250	13,6	7,0
	0,375	0,375	12,8	7,6
CoMo	0,375	0	5,9	11,0
	0,375	0,125	7,3	14,3
	0,375	0,250	7,8	14,7
	0,375	0,375	6,7	15,5
Mo	0,375	0	4,8	4,5
	0,375	0,125	5,4	6,6
	0,375	0,250	5,1	7,2
	0,375	0,375	5,0	7,9

Les Figures 50 et 51 présentent les évolutions respectives des conversions en hydrogénation et en isomérisation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> obtenues sur les différents mélanges en fonction de la masse d'alumine ajoutée à chaque catalyseur supporté.

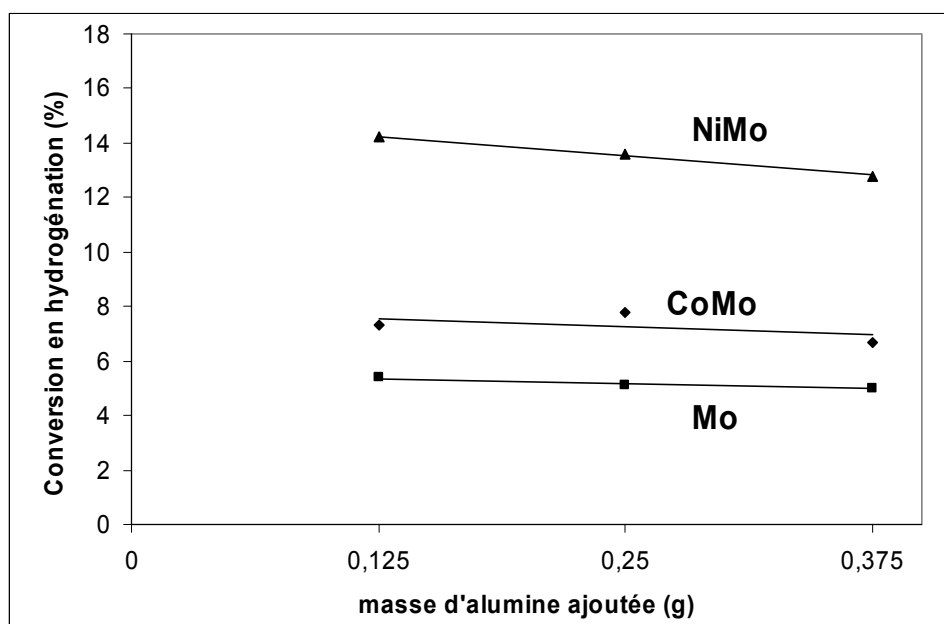


Figure 50 : Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à pression atmosphérique et 150°C sur des mélanges mécaniques sulfurés constitués d'un des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et d'alumine – Conversion en hydrogénation en fonction de la masse d'alumine ajoutée (de 0,125 à 0,375 g) aux 0,375 g du catalyseur supporté

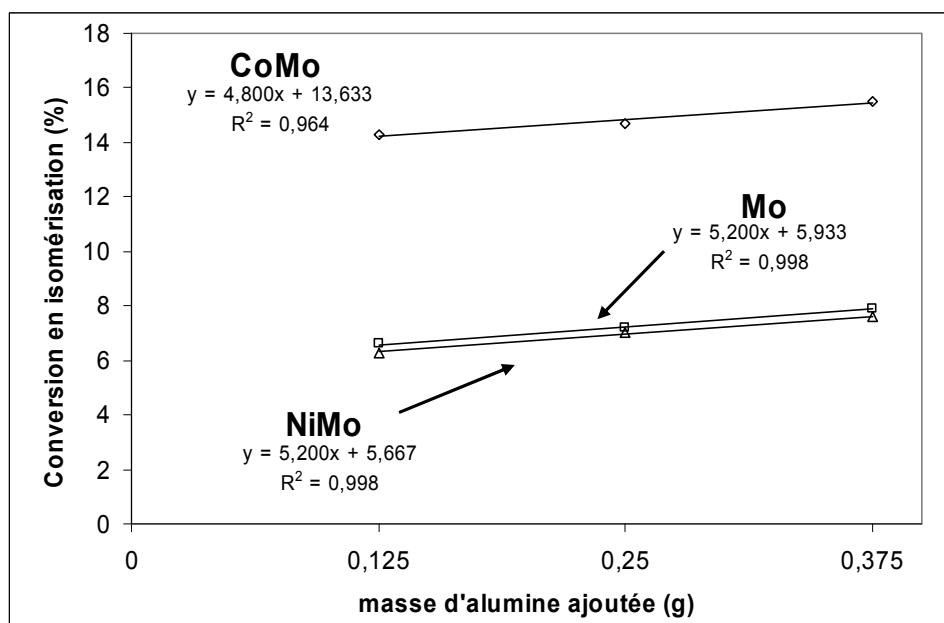


Figure 51 : Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène à pression atmosphérique et 150°C sur des mélanges mécaniques sulfurés constitués d'un des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et d'alumine – Conversion en isomérisation en fonction de la masse d'alumine ajoutée (de 0,125 à 0,375 g) aux 0,375 g du catalyseur supporté

D'après la Figure 50, la conversion en hydrogénation diminue légèrement en fonction de la masse d'alumine ajoutée pour les trois catalyseurs. Cette baisse est plus importante sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré.

D'après la Figure 51, l'ajout d'alumine a pour effet d'augmenter la conversion en isomérisation dans tous les cas. Les conversions en isomérisation varient de façon linéaire entre 0,125 et 0,375 g d'alumine ajoutée.

### III.2. Contribution du support

Pour chaque catalyseur, il est possible d'estimer la participation du support dans la réaction d'isomérisation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>-</sup>. En effet, les droites de la Figure 51 ont pour équation :

$$\text{Conversion} = ax + b \quad (1)$$

avec  $x$  : masse d'alumine ajoutée (g),

$a$  : conversion (%) due à l'alumine ajoutée par gramme,

$b$  : conversion (%) due au catalyseur supporté seul.

Les activités en isomérisation du support des différents catalyseurs sont déterminées à partir des pentes :

$$A_{\text{support}} = a \cdot \Phi / 100 \quad (2)$$

avec  $A_{\text{support}}$  : activité du support (mol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup><sub>alumine</sub>),

$\Phi$  : débit molaire en 33DM1C<sub>4</sub><sup>-</sup> (égal à 1,704.10<sup>-3</sup> mol.h<sup>-1</sup>).

Par ailleurs, des analyses élémentaires réalisées par le CNRS ont révélé que les catalyseurs étudiés contenaient environ 85% en poids de support pour 15% de phase active, ce qui est conforme aux estimations de Thomas [113]. Connaissant les activités des catalyseurs supportés (déterminés dans le Chapitre 3), les activités des différentes phases actives sont déterminées d'après l'équation suivante :

$$A_{\text{catalyseur}} = 0,85 \cdot A_{\text{support}} + 0,15 \cdot A_{\text{phase active}} \quad (3)$$

avec  $A_{\text{catalyseur}}$  : activité du catalyseur (mol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup><sub>catalyseur</sub>),

$A_{\text{support}}$  : activité du support ( $\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{alumine}}$ ),

$A_{\text{phase active}}$  : activité de la phase active ( $\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{phase active}}$ ).

Enfin, les participations du support ( $P_{\text{support}}$ ) et de la phase active ( $P_{\text{phase active}}$ ) peuvent être estimées d'après les formules :

$$P_{\text{support}} = \frac{\text{activité du support } (\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{catalyseur}})}{A_{\text{catalyseur}}}$$

$$\text{soit : } P_{\text{support}} = \frac{0,85 \times A_{\text{support}}}{A_{\text{catalyseur}}} \quad (4)$$

$$\text{et : } P_{\text{phase active}} = 1 - P_{\text{support}} \quad (5)$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Activités des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, de leurs supports et de leurs phases actives dans la réaction d'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène à 150°C sous pression atmosphérique – Contribution du support et de la phase active

Catalyseur	NiMo	CoMo	Mo
Activité du catalyseur ( $10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )	2,2	5,0	2,0
Activité du support ( $10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{support}}$ )	0,9	0,8	0,9
Activité de la phase active ( $10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{phase}}$ )	9,8	29	8,4
Participation du support (%)	35	15	35
Participation de la phase active (%)	65	85	65

D'après le Tableau 24, la réaction d'isomérisation de squelette du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> se produit à la fois sur le support et la phase active des trois catalyseurs sulfures. Les activités des supports des trois catalyseurs étudiés sont similaires (environ  $0,9.10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ). Par ailleurs, la phase Co-Mo-S présente une activité isomérisante plus de trois fois supérieure à celle des phases MoS<sub>2</sub> et Ni-Mo-S. En terme de participation, 35% de l'activité en isomérisation des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés est due au support. Sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, la participation du support tombe à 15%. Ainsi,

l'isomérisation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré s'effectue en très grande partie sur la phase Co-Mo-S.

## IV. Discussion

### IV.1. Influence du dihydrogène et du sulfure de dihydrogène sur la réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène

Les activités en hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène des catalyseurs sulfures pour les différentes conditions expérimentales explorées dans les paragraphes I et II sont regroupés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Activités des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène pour différentes teneurs massiques en soufre dans la charge – sous pression atmosphérique et 150°C / sous 20 bar et à 200°C

Conditions d'étude	Teneur massique en soufre (ppm) dans la charge	Activité en hydrogénation (10 <sup>-4</sup> mol.h. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )		
		NiMo	CoMo	Mo
P = 1 bar T = 150°C	0	7,0	2,7	2,2
	1000	0,6	0,7	0,4
P = 20 bar T = 200°C	0	7800	240	-
	1000	44	25	-

Dans tous les cas, le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré est le catalyseur le plus actif en hydrogénation. Sous pression de dihydrogène, les catalyseurs sont environ 100 fois plus actifs qu'à pression atmosphérique. Quelles que soient les conditions expérimentales et quel que soit le catalyseur, H<sub>2</sub>S inhibe fortement l'hydrogénation. De plus, le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré est nettement plus sensible à la présence du sulfure de dihydrogène que ses homologues.

Le Tableau 26 présente les activités en isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène des catalyseurs sulfures obtenues à pression atmosphérique et à une température de 150°C. Sous pression de dihydrogène l'isomérisation de squelette ne se produit plus. Seule la réaction d'hydrogénation a lieu.

Tableau 26 : Activités des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène sous pression atmosphérique et 150°C pour différentes teneurs massiques en soufre dans la charge

Conditions d'étude	Teneur massique en soufre (ppm) dans la charge	Activité en isomérisation (10 <sup>-4</sup> mol.h. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )		
		NiMo	CoMo	Mo
P = 1 bar T = 150°C	0	2,2	5,0	2,0
	1000	2,4	3,3	1,9

L'activité en isomérisation des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés n'est pas affectée par la présence de H<sub>2</sub>S. Un effet inhibiteur est cependant observé sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré mais cet effet reste faible comparé à celui observé pour l'hydrogénation. Par ailleurs, l'étude de mélanges mécaniques constitués de catalyseur supporté et d'alumine (paragraphe III) a montré que l'isomérisation avait lieu à la fois sur le support et sur la phase active. Il a été montré que la phase Co-Mo-S est trois fois plus active en isomérisation que les phases Ni-Mo-S et MoS<sub>2</sub>, ce qui explique en partie pourquoi seule l'activité isomérisante du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré est affectée par la présence de H<sub>2</sub>S.

#### IV.2. Mécanismes d'hydrogénation et d'isomérisation

Les mécanismes d'hydrogénation et d'isomérisation de squelette sur les catalyseurs sulfures peuvent être décrits comme sur les Schémas 5 et 6.

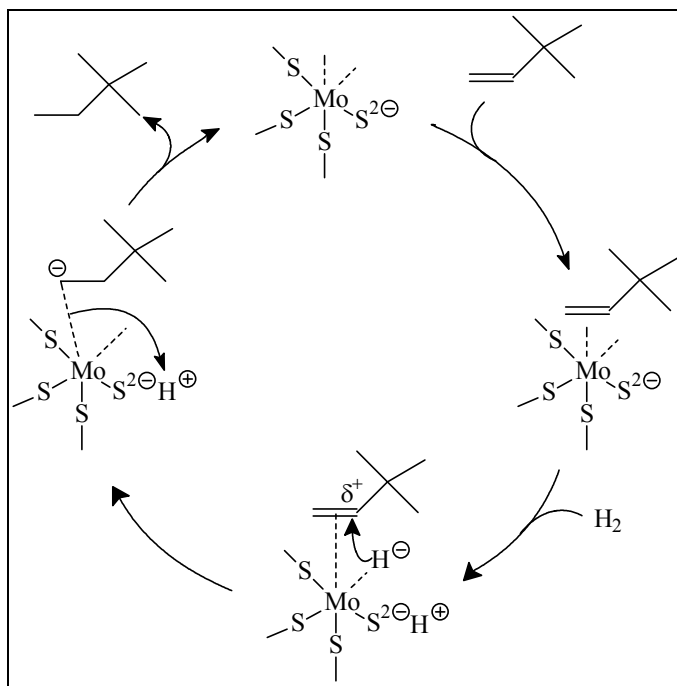


Schéma 5 : Représentation simplifiée du mécanisme d'hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène sur catalyseur à base de  $\text{MoS}_2$

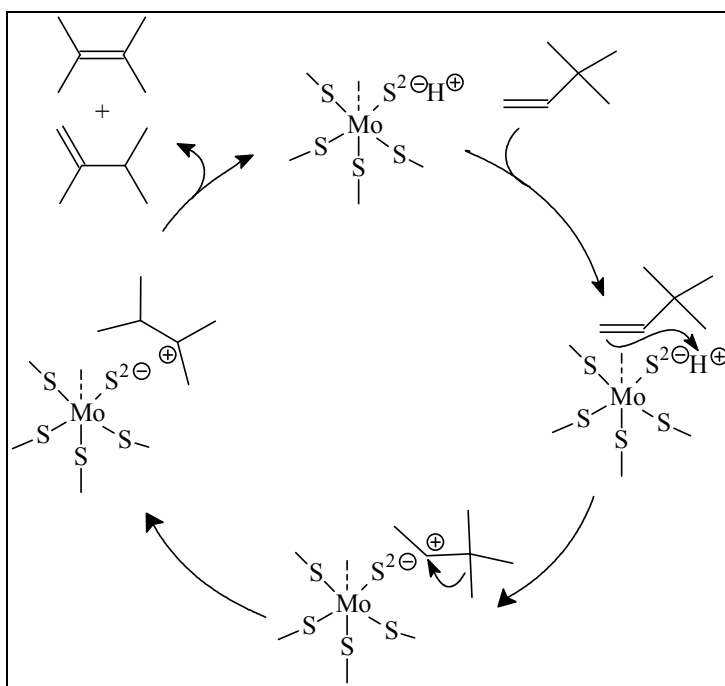


Schéma 6 : Représentation simplifiée du mécanisme d'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène sur catalyseur à base de  $\text{MoS}_2$

D'après Tanaka [156,159,160] et Kasztelan [20,163], les sites actifs des sulfures de molybdène peuvent présenter différents degrés d'insaturation et sont capables de catalyser des réactions comme l'isomérisation ou l'hydrogénation. D'après Kasztelan [163], un site d'hydrogénation doit posséder deux insaturations (dite aussi lacune en soufre ou CUS pour



Coordinated Unsaturated Site) et un anion soufre. L'oléfine est adsorbée sur une lacune tandis que le dihydrogène se dissocie sur la deuxième lacune et l'anion soufre. En effet, d'après un grand nombre d'articles de la littérature, ce dernier se dissocierait de manière hétérolytique [111,113,120,124]. Des études cinétiques réalisées par Kasztelan et Guillaume [120] ainsi que par Blanchin *et al.* [124] sur l'hydrogénation du toluène montrent que l'addition de l'hydrure sur la molécule adsorbée sur la lacune métallique (molécule appauvrie en électrons) se fait prioritairement à celle du proton qui constituerait l'étape cinétiquement déterminante de la réaction d'hydrogénation (Schéma 5).

L'isomérisation de squelette, supposée être catalysée par voie acide, requiert une seule lacune et un anion soufre (Schéma 6). L'addition d'un proton sur l'oléfine adsorbée conduit à un carbocation en interaction avec l'anion soufre. Un saut de méthyle mène ensuite à la formation du carbocation tertiaire (le plus stable) qui peut perdre à son tour un proton et se désorber en 2,3-diméthylbut-1-ène ou en 2,3-diméthylbut-2-ène.

Le formalisme utilisé dans les Schémas 5 et 6 est une simplification du site d'adsorption puisque représenté par un seul atome de molybdène alors que d'une part, le promoteur (Ni ou Co) peut se substituer à certains de ces atomes, et que d'autre part, la molécule organique et le dihydrogène peuvent s'adsorber sur deux sites métalliques voisins. En effet, il est connu que l'hydrogène adsorbé peut migrer dans les conditions de réaction [113].

### IV.3. Sites actifs pour les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation

Comme montré précédemment, le nickel a un effet promoteur sur l'hydrogénation du 3,3-diméthylbut-1-ène tandis que le cobalt promeut son isomérisation. D'après le Chapitre 3, les bords métalliques sont plus abondants sur la phase Ni-Mo-S (Tableau 17). La concentration en lacunes (CUS) est aussi plus importante sur ces bords. Ainsi, la probabilité d'avoir deux lacunes juxtaposées à un anion soufre, condition nécessaire à la réalisation de la réaction d'hydrogénation, est plus élevée sur les bords métalliques que sur les bords soufre. En outre, les bords métalliques de la phase Co-Mo-S ne sont pas promus. Ceci explique l'importance de l'effet promoteur du nickel observé en hydrogénation comparé à celui du cobalt. Par la suite, l'origine de la différence de sensibilité à la présence de H<sub>2</sub>S entre les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés peut être déterminée : H<sub>2</sub>S s'adsorbant de préférence sur les lacunes, la concentration en CUS des bords métalliques diminue fortement. Ces bords étant majoritaires sur la phase Ni-Mo-S, l'activité hydrogénante de cette phase est

davantage pénalisée que celle de la phase Co-Mo-S. Ainsi, les activités des deux catalyseurs deviennent similaires quand H<sub>2</sub>S est introduit dans le milieu réactionnel.

Par ailleurs, les bords soufre de la phase Co-Mo-S sont promus par le cobalt. Une lacune et un anion soufre sont nécessaires pour réaliser la réaction d'isomérisation, et seul le cobalt a un effet promoteur sur cette réaction. L'isomérisation se déroule donc majoritairement sur les bords soufre. En outre, il a été observé que l'effet inhibiteur de H<sub>2</sub>S sur l'isomérisation est moins élevé que sur l'hydrogénation. Ceci montre bien que H<sub>2</sub>S s'adsorbe de préférence sur les bords métalliques, ceux-ci étant plus abondants en lacunes et possédant moins de soufre de surface. Sur les bords soufre, l'interaction électronique soufre de surface-soufre de H<sub>2</sub>S est répulsive, ce qui ne favorise pas l'adsorption de H<sub>2</sub>S sur ce type de bord.

## V. Conclusion

La réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DM1C<sub>4</sub><sup>≡</sup>), molécule représentative de la coupe FCC Naphta, a été étudiée dans un réacteur dynamique à lit fixe sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, dans deux domaines distincts de température et de pression.

Pour une température de 150°C et sous pression atmosphérique, le 33DM1C<sub>4</sub><sup>≡</sup> se transforme suivant deux voies parallèles (Schéma 4) :

- Voie 1 (hydrogénation) : hydrogénation directe en 2,2-diméthylbutane (22DMC<sub>4</sub>),
- Voie 2 (isomérisation et hydrogénation secondaire) : isomérisation de squelette en 2,3-diméthylbut-2-ène (23DM2C<sub>4</sub><sup>≡</sup>) et 2,3-diméthylbut-1-ène (23DM1C<sub>4</sub><sup>≡</sup>) qui peuvent se transformer en 2,3-diméthylbutane (23DMC<sub>4</sub>), produit d'hydrogénation secondaire.

Pour une température de 200°C et une pression de 20 bar (conditions se rapprochant davantage des conditions industrielles d'hydrotraitement des essences de FCC), seule la réaction d'hydrogénation a lieu.

L'effet de  $\text{H}_2\text{S}$  a été étudié dans les deux cas. Cette molécule a un effet inhibiteur sur l'activité hydrogénante des catalyseurs sulfures étudiés, notamment sur le catalyseur  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré où cet effet est le plus important. A pression atmosphérique, un effet inhibiteur de  $\text{H}_2\text{S}$  sur l'activité en isomérisation du  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré a également été observé.

Ces résultats expérimentaux sont compatibles avec les modèles structuraux de phases sulfures obtenues récemment par des calculs DFT et les modèles de sites actifs plus anciens de Tanaka et Kazstelan.



**CHAPITRE 5 :**  
**ETUDE CINETIQUE A PRESSION**  
**ATMOSPHERIQUE**



Dans une première partie, les ordres cinétiques apparents en oléfine et en dihydrogène seront déterminés pour la transformation des oléfines seules ou mélange. Dans la deuxième partie, une modélisation cinétique sera réalisée afin de calculer les constantes de vitesse apparente d'hydrogénation et les constantes d'adsorption des oléfines étudiées. Les données cinétiques des oléfines en mélange seront également recherchées. Enfin les résultats obtenus seront discutés de manière à expliquer les différences entre les réactivités observées dans le Chapitre 3.

## I. Détermination des ordres cinétiques

La transformation de trois oléfines : le cyclopentène ( $\text{cC}_5^-$ ), le 1-méthylcyclopentène ( $\text{1McC}_5^-$ ) et le 3,3-diméthylbut-1-ène ( $\text{33DM1C}_4^-$ ) a été réalisée dans un réacteur dynamique à lit fixe à  $150^\circ\text{C}$  et sous pression atmosphérique sur les catalyseurs  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  sulfurés (Chapitre 2 : Partie expérimentale - III, p.46). Les ordres partiels apparents en oléfine et en dihydrogène ont été déterminés en faisant varier leurs pressions partielles respectives.

Comme nous l'avons montré dans le Chapitre 3, dans nos conditions de réaction, le cyclopentène conduit à un seul produit d'hydrogénation, le cyclopentane. Le 1-méthylcyclopentène conduit tout d'abord aux 2- et 3-méthylcyclopentène (isomères de position de double liaison à l'équilibre thermodynamique) puis le mélange des isomères est hydrogéné en méthylcyclopentane. Le 3,3-diméthylbut-1-ène subit d'une part l'hydrogénation en 2,2-diméthylbutane (voie HYD) et d'autre part l'isomérisation de squelette en 2,3-diméthylbutènes qui s'hydrogènent faiblement en 2,3-diméthylbutane (voie ISO).

### I.1. Oléfines seules

La vitesse ( $V_A$ ) de la réaction d'hydrogénation d'une oléfine A en présence de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) a pour expression :

$$V_A = k \cdot P_A^a \cdot P_{\text{H}_2}^b \quad (1)$$

avec  $k$  : constante cinétique de la réaction,

$a$  : ordre partiel apparent en oléfine A,

$b$  : ordre partiel apparent en dihydrogène,

$P_A$  et  $P_{\text{H}_2}$  : pressions partielles respectivement en oléfine (A) et dihydrogène.

Afin de déterminer l'ordre partiel apparent en oléfine A, sa vitesse d'hydrogénation a été mesurée en faisant varier la pression partielle en oléfine A, la pression partielle en dihydrogène étant gardée constante ( $P_{H_2} = 85$  kPa). La variation de pression partielle en oléfine A est compensée par la présence de n-heptane pour une pression totale de 100 kPa. L'équation (1) devient :

$$V_A = k_1 \cdot P_A^a \quad (2)$$

avec  $k_1 = k \cdot P_{H_2}^b = \text{constante}$ ,

soit  $\ln V_A = a \cdot \ln P_A + \ln k_1 \quad (3)$

En traçant  $\ln V_A = f(\ln P_A)$ , les ordres partiels apparents en oléfine A sont déterminés grâce aux pentes des droites obtenues.

De la même manière, l'ordre partiel apparent en dihydrogène peut être déterminé en mesurant la vitesse d'hydrogénation de l'oléfine A pour différentes pressions partielles en dihydrogène, la pression partielle en oléfine A étant gardée constante ( $P_A = 2,4$  kPa) par compensation avec la pression partielle en n-heptane. Pour une pression partielle en oléfine A constante ( $P_A = 2,4$  kPa), l'équation (1) devient :

$$V_A = k_2 \cdot P_{H_2}^b \quad (4)$$

avec  $k_2 = k \cdot P_A^a = \text{constante}$ ,

soit  $\ln V_A = b \cdot \ln P_{H_2} + \ln k_2 \quad (5)$

En traçant  $\ln V_A = f(\ln P_{H_2})$ , les ordres partiels apparents en dihydrogène sont déterminés grâce aux pentes des droites obtenues.

### 1.1.a. Influence de la pression partielle en oléfine A

Afin de déterminer l'ordre partiel apparent en cyclopentène, sa vitesse d'hydrogénation a été mesurée à 150°C sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en faisant varier sa pression partielle entre 400 et 2400 Pa (Tableau 27), la pression partielle en dihydrogène étant gardée constante ( $P_{H_2} = 85$  kPa).



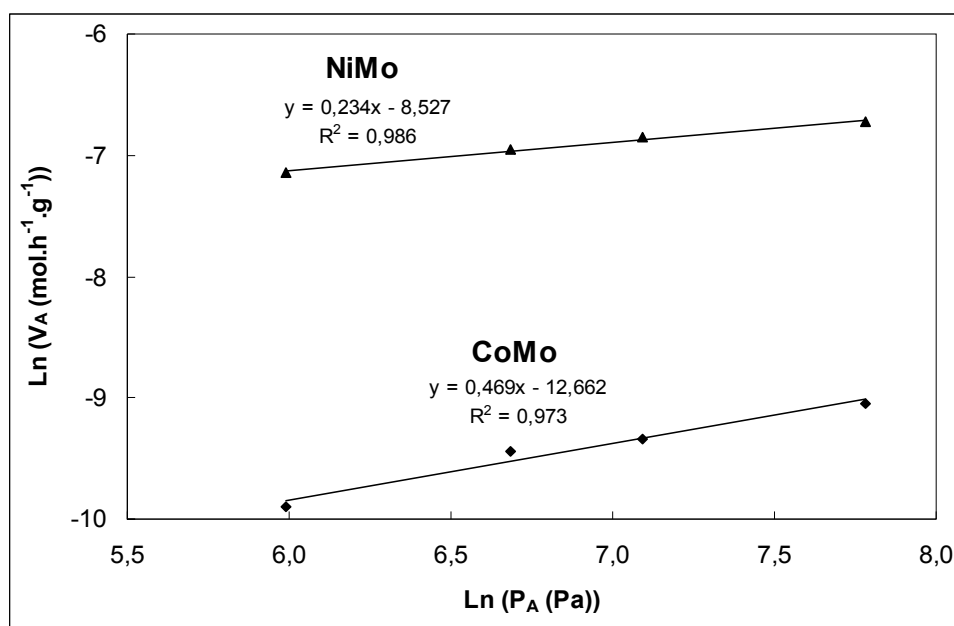
Tableau 27 : Vitesse d'hydrogénation du cyclopentène à 150°C sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en fonction de la pression partielle en cyclopentène (P<sub>A</sub> variable et P<sub>H<sub>2</sub></sub> constante = 85 kPa)

Vitesse d'hydrogénation du cyclopentène (10 <sup>-4</sup> mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )		
P <sub>A</sub> (Pa)	NiMo	CoMo
400	7,9	0,50
800	9,6	0,79
1200	10,6	0,88
2400	12,0	1,18

En traçant  $\ln V_A = f(\ln P_A)$  (Figure 52), les ordres partiels apparents en cC<sub>5</sub><sup>=</sup>, soient les pentes des droites obtenues, sont de :

- pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré : 0,23 (R<sup>2</sup> = 0,986),
- pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré : 0,47 (R<sup>2</sup> = 0,973),

pour des pressions partielles en cC<sub>5</sub><sup>=</sup> comprises entre 400 et 2400 Pa.

Figure 52 : Hydrogénation du cyclopentène à 150°C sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés – Détermination des ordres partiels apparents en cyclopentène (A)

Les influences des pressions partielles en oléfine A sur l'hydrogénation du 1McC<sub>5</sub><sup>=</sup> et du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> d'une part, et sur l'isomérisation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> d'autre part, ont été étudiées de façon similaire à ce qui a été présenté pour le cC<sub>5</sub><sup>=</sup> (Tableau 28).

Tableau 28 : Vitesse d'hydrogénation (ou d'isomérisation) d'une oléfine A à 150°C sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en fonction de la pression partielle en oléfine A (P<sub>A</sub> variable et P<sub>H<sub>2</sub></sub> constante = 85 kPa)

Vitesse V <sub>A</sub> (10 <sup>-4</sup> mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )							
réaction	hydrogénation				isomérisation		
oléfine A	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	
catalyseur	NiMo	CoMo	NiMo	CoMo	NiMo	CoMo	
P <sub>A</sub> (Pa)	400	1,04	0,07	4,65	1,19	0,39	1,04
	800	1,22	0,11	5,47	1,52	0,83	2,09
	1200	1,32	0,15	5,92	1,84	1,15	2,50
	2400	1,60	0,24	7,20	2,60	2,20	4,80

A partir des données obtenues, en traçant  $\ln V_A = f(\ln P_A)$  pour les différents cas étudiés, les ordres partiels apparents en oléfine A ont été déterminés (Tableau 29).

Tableau 29 : Ordres partiels apparents en oléfine A lors de l'hydrogénation (ou de l'isomérisation) d'une oléfine A à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés

Ordre partiel apparent en oléfine A			Coefficient de détermination R <sup>2</sup>	
oléfine A	NiMo	CoMo	NiMo	CoMo
cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,23	0,47	0,986	0,973
1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,24	0,68	0,999	0,998
33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,24	0,44	0,995	0,992
33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,96	0,83	0,997	0,988

Les valeurs en italiques correspondent à l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène.

Pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, les ordres obtenus pour l'hydrogénation sont égaux (environ 0,24) pour toutes les oléfines. Les ordres obtenus pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré sont plus élevés et varient entre 0,44 et 0,68 selon l'oléfine. Les ordres obtenus pour l'isomérisation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> sont de 0,96 sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 0,83 sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues pour l'hydrogénation. De plus, les coefficients de détermination obtenus sont tous proches de 1 (Tableau 29).

*I.1.b. Influence de la pression partielle en dihydrogène*

Afin de déterminer l'ordre partiel apparent en dihydrogène, la vitesse d'hydrogénation du cyclopentène a été mesurée à 150°C sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en faisant varier la pression partielle en dihydrogène entre 55 et 85 kPa (Tableau 30), la pression partielle en cC<sub>5</sub><sup>=</sup> étant gardée constante (P<sub>A</sub> = 2400 Pa).

Tableau 30 : Vitesse d'hydrogénation du cyclopentène à 150°C sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en fonction de la pression partielle en dihydrogène (P<sub>H<sub>2</sub></sub> variable et P<sub>A</sub> constante = 85 kPa)

Vitesse d'hydrogénation du cyclopentène (10 <sup>-4</sup> mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )		
P <sub>H<sub>2</sub></sub> (kPa)	NiMo	CoMo
55	6,30	0,76
65	8,85	0,92
75	10,1	1,07
80	-	1,17
85	12,0	1,27

En traçant  $\ln V_A = f(\ln P_{H_2})$  (Figure 53), les ordres partiels apparents en dihydrogène, soient les pentes des droites obtenues, sont de :

- pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré : 1,44 (R<sup>2</sup> = 0,974),
- pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré : 1,16 (R<sup>2</sup> = 0,998),

pour des pressions partielles en dihydrogène comprises entre 55 et 85 kPa.

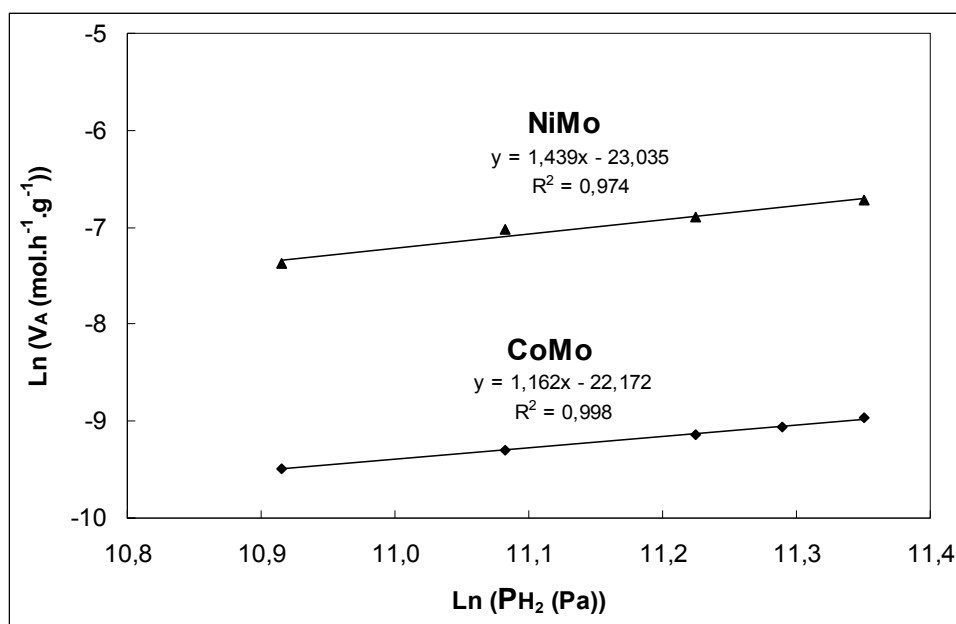


Figure 53 : Hydrogénation du cyclopentène à 150°C sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés – Détermination des ordres partiels apparents en dihydrogène

Les influences des pressions partielles en dihydrogène sur l'hydrogénation du 1McC<sub>5</sub><sup>=</sup> et du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> ont été étudiées de façon similaire à ce qui a été présenté pour le cyclopentène. Par ailleurs, même si le dihydrogène ne participe pas dans le bilan de la réaction d'isomérisation du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup> mais comme cette réaction est réalisée en présence de dihydrogène, son influence a également été étudiée (Tableau 31).

Tableau 31 : Vitesse d'hydrogénation (ou d'isomérisation) d'une oléfine A à 150°C sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en fonction de la pression partielle en dihydrogène (P<sub>H<sub>2</sub></sub> variable et P<sub>A</sub> constante = 2400 Pa)

Vitesse V <sub>A</sub> (10 <sup>-4</sup> mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )							
réaction		hydrogénation				isomérisation	
oléfine A		1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>		33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>		33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	
catalyseur		NiMo	CoMo	NiMo	CoMo	NiMo	CoMo
P <sub>H<sub>2</sub></sub> (kPa)	55	1,02	0,15	4,00	1,53	1,40	2,80
	65	1,24	0,18	4,61	2,00	1,88	3,65
	75	1,39	0,21	5,66	2,31	2,00	4,20
	85	1,67	0,24	6,96	2,70	2,40	5,00

A partir des données obtenues, en traçant  $\ln V_A = f(\ln P_{H_2})$  pour les différents cas étudiés, les ordres partiels apparents en dihydrogène ont été déterminés (Tableau 32).

Tableau 32 : Ordres partiels apparents en dihydrogène lors de l'hydrogénation (ou de l'isomérisation) d'une oléfine A à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés

oléfine A	Ordre partiel apparent en dihydrogène		Coefficient de détermination R <sup>2</sup>	
	NiMo	CoMo	NiMo	CoMo
cC <sub>5</sub>	1,44	1,16	0,974	0,998
1McC <sub>5</sub>	1,09	1,04	0,991	0,994
33DM1C <sub>4</sub>	1,28	1,28	0,979	0,991
33DM1C <sub>4</sub>	<i>1,17</i>	<i>1,30</i>	<i>0,953</i>	<i>0,992</i>

Les valeurs en italiques correspondent à l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène.

Quel que soit le catalyseur, les ordres partiels en dihydrogène obtenus en hydrogénation sont tous légèrement supérieurs à 1, ce qui montre que la vitesse d'hydrogénation est directement proportionnelle à la pression partielle en dihydrogène, quelle que soit l'oléfine. Il apparaît également que la vitesse de la réaction d'isomérisation est directement proportionnelle à la pression partielle en dihydrogène (ordres voisins de 1). Par ailleurs, les coefficients de détermination sont tous proches de l'unité.

## 1.2. Oléfines en compétition

L'hydrogénation de mélanges d'oléfines A et C a été réalisée à 150°C sous pression atmosphérique sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Dans ces conditions, les vitesses d'hydrogénation des oléfines A et C (V<sub>A</sub> et V<sub>C</sub>) en présence de dihydrogène (H<sub>2</sub>) ont pour expression :

$$V_A = k_A \cdot P_A^a \cdot P_{H_2}^b \cdot P_C^c \quad (6)$$

$$V_C = k_C \cdot P_A^{a'} \cdot P_{H_2}^{b'} \cdot P_C^{c'} \quad (7)$$

avec  $k_A, k_C$  : constantes cinétiques des réactions d'hydrogénation de A et de C,

a, b, c : ordres partiels apparents respectivement en oléfine A, en dihydrogène et en oléfine C pour l'hydrogénation de l'oléfine A,

a', b', c' : ordres partiels apparents respectivement en oléfine A, en dihydrogène et en oléfine C pour l'hydrogénation de l'oléfine C,

$P_A$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_C$  : pressions partielles respectivement en oléfine A, en dihydrogène et en oléfine C.

Les pressions partielles de l'oléfine C et du dihydrogène sont gardées constantes et sont respectivement de 2400 et de 85000 Pa. La variation de la pression partielle en oléfine A est compensée par la variation de pression partielle en n-heptane. Les expériences ont été réalisées en introduisant dans le milieu réactionnel contenant déjà l'oléfine C des pressions partielles croissantes en oléfine A (de 200 à 2400 Pa). Le temps de contact pour chaque manipulation est choisi de façon à être dans un domaine de conversion inférieure à 20%.

### 1.2.a. Influence de la pression partielle en oléfine A sur son hydrogénation

Afin de déterminer l'ordre partiel apparent en oléfine A en présence d'une oléfine C, la vitesse d'hydrogénation de l'oléfine A a été mesurée en faisant varier sa pression partielle entre 200 et 2400 Pa (Tableau 33).

Tableau 33 : Hydrogénation d'une oléfine A à 150°C sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de dihydrogène et d'une oléfine C – Vitesse d'hydrogénation de l'oléfine A en fonction de la pression partielle en oléfine A ( $P_A$  variable,  $P_{H_2}$  et  $P_C$  constantes avec  $P_{H_2} = 85000$  Pa et  $P_C = 2400$  Pa)

	$P_A$ (Pa)		200	400	800	1200	2400
catalyseur	oléfine A	oléfine C	Vitesse $V_A$ ( $10^{-4}$ mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )				
NiMo	cC <sub>5</sub> =	1McC <sub>5</sub> =	0,31	0,53	0,84	1,0	1,3
	1McC <sub>5</sub> =	cC <sub>5</sub> =	0,32	0,56	0,68	0,80	1,0
	1McC <sub>5</sub> =	33DM1C <sub>4</sub> =	0,14	0,19	0,24	0,32	0,35
	33DM1C <sub>4</sub> =	1McC <sub>5</sub> =	0,60	0,80	1,1	1,4	-
CoMo	cC <sub>5</sub> =	1McC <sub>5</sub> =	0,023	0,048	0,080	0,11	0,15
	1McC <sub>5</sub> =	cC <sub>5</sub> =	0,037	0,068	0,095	0,12	0,15
	1McC <sub>5</sub> =	33DM1C <sub>4</sub> =	-	0,07	0,09	0,10	0,13
	33DM1C <sub>4</sub> =	1McC <sub>5</sub> =	0,09	0,16	0,24	0,3	-

Les pressions partielles en dihydrogène et en oléfine C étant constantes, l'équation (6) devient :

$$V_A = k_1' \cdot P_A^a \quad (8)$$

avec  $k_1' = k_A \cdot P_{H_2}^b \cdot P_C^c = \text{constante}$ ,

$$\text{soit } \ln V_A = a \cdot \ln P_A + \ln k_1' \quad (9)$$

En traçant  $\ln V_A = f(\ln P_A)$ , la pente des droites obtenues permet de déterminer les ordres partiels apparents en oléfine A en présence d'une seconde oléfine C (Tableau 34).

Tableau 34 : Ordres partiels apparents en oléfine A pour son hydrogénation à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de dihydrogène et d'une oléfine C ( $P_A$  variable,  $P_{H_2}$  et  $P_C$  constantes avec  $P_{H_2} = 85000 \text{ Pa}$  et  $P_C = 2400 \text{ Pa}$ )

oléfine A	oléfine C	Ordre partiel apparent en oléfine A pour son hydrogénation		Coefficient de détermination R <sup>2</sup>	
		NiMo	CoMo	NiMo	CoMo
cC <sub>5</sub> =	1McC <sub>5</sub> =	0,58	0,76	0,975	0,976
1McC <sub>5</sub> =	cC <sub>5</sub> =	0,44	0,56	0,949	0,965
1McC <sub>5</sub> =	33DM1C <sub>4</sub> =	0,39	0,34	0,968	0,977
33DM1C <sub>4</sub> =	1McC <sub>5</sub> =	0,47	0,67	0,995	0,990

Les ordres partiels apparents sont compris entre 0,34 et 0,76 dans une gamme de pression partielle en oléfine A allant de 200 à 2400 Pa.

### *1.2.b. Influence de la pression partielle en oléfine A sur l'hydrogénation de l'oléfine C*

De la même façon, la vitesse d'hydrogénation de l'oléfine C a été mesurée en faisant varier la pression partielle en oléfine A entre 200 et 2400 Pa (Tableau 35).

Tableau 35 : Hydrogénation d'une oléfine C à 150°C sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de dihydrogène et d'une oléfine A – Vitesse d'hydrogénation de l'oléfine C en fonction de la pression partielle en oléfine A (P<sub>A</sub> variable, P<sub>H<sub>2</sub></sub> et P<sub>C</sub> constantes avec P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 85000 Pa et P<sub>C</sub> = 2400 Pa)

	P <sub>A</sub> (Pa)		200	400	800	1200	2400
catalyseur	oléfine A	oléfine C	Vitesse V <sub>C</sub> (10 <sup>-4</sup> mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )				
NiMo	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1,45	1,26	1,05	0,90	-
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	10,0	7,0	5,1	3,1	1,4
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	4,5	3,3	2,0	1,8	1,1
	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1,32	1,05	0,75	0,65	-
CoMo	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,20	0,18	0,15	0,14	0,12
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,67	0,50	0,36	0,26	0,18
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1,9	1,6	1	0,8	0,5
	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,18	0,15	0,12	0,11	-

Les pressions partielles en dihydrogène et en oléfine C étant constantes, l'équation (7) devient :

$$V_C = k_2' \cdot P_A^{a'} \quad (10)$$

avec  $k_2' = k_C \cdot P_C^{c'} \cdot P_{H_2}^{b'} = \text{constante}$ ,

$$\text{soit } \ln V_C = a' \cdot \ln P_A + \ln k_2' \quad (11)$$

En traçant  $\ln V_C = f(\ln P_A)$ , la pente des droites obtenues permet de déterminer les ordres partiels apparents en oléfine A pour hydrogénation de l'oléfine C (Tableau 36).

Tableau 36 : Ordres partiels apparents en oléfine A pour l'hydrogénation d'une oléfine C à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de dihydrogène (P<sub>A</sub> variable, P<sub>H<sub>2</sub></sub> et P<sub>C</sub> constantes avec P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 85000 Pa et P<sub>C</sub> = 2400 Pa)

oléfine A	oléfine C	Ordre partiel apparent en oléfine A pour l'hydrogénation de l'oléfine C		Coefficient de détermination R <sup>2</sup>	
		NiMo	CoMo	NiMo	CoMo
cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	-0,26	-0,21	0,985	0,994
1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	-0,77	-0,54	0,946	0,990
1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	-0,54	-0,50	0,995	0,990
33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	-0,41	-0,28	0,968	0,977



Les ordres obtenus sont tous négatifs, ce qui montre un effet inhibiteur de l'oléfine A sur l'hydrogénation de l'oléfine C. Cette inhibition dépend à la fois du catalyseur et de la structure de l'oléfine.

Pour un mélange donné, l'inhibition est plus importante sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré que sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. En comparant les ordres des différentes oléfines inhibitrices sur l'hydrogénation de l'oléfine C, les oléfines peuvent être classées par ordre décroissant de pouvoir inhibiteur sur les deux catalyseurs :

$$1\text{McC}_5^= \gg 33\text{DM1C}_4^= > \text{cC}_5^=$$

Quel que soit le catalyseur, le 1McC<sub>5</sub><sup>=</sup> est l'oléfine la plus inhibitrice.

### 1.3. Evolution de l'ordre partiel apparent en oléfine A sur son hydrogénation en présence d'une oléfine C

Les ordres partiels apparents en oléfine A (pression partielle variable) pour l'hydrogénation d'une oléfine A en absence ou en présence d'une oléfine C (pression partielle constante) sont récapitulés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Ordres partiels apparents en oléfine A lors de l'hydrogénation d'une oléfine A à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de dihydrogène et d'une oléfine C (0 < P<sub>A</sub> < 2400 Pa, P<sub>H<sub>2</sub></sub> et P<sub>C</sub> constantes avec P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 85000 Pa et P<sub>C</sub> = 2400 Pa)

Ordre partiel apparent en oléfine A			
oléfine A	oléfine C	NiMo	CoMo
cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	-	0,23	0,47
cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,58	0,76
1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	-	0,24	0,68
1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,44	0,56
1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,39	0,34
33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	-	0,24	0,44
33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,47	0,67

Les valeurs des ordres partiels en oléfine A en présence de 2400 Pa d'une oléfine C sont toutes différentes de celles obtenues en absence d'une seconde oléfine. L'ordre partiel pour l'hydrogénation d'une oléfine donnée ne dépend donc pas uniquement de la nature du catalyseur, mais également de la présence d'autres molécules dans le milieu réactionnel. Par conséquent, les constantes de vitesse apparente en hydrogénation et les constantes d'adsorption des oléfines seules seront différentes des constantes cinétiques des alcènes en mélange. La modélisation cinétique permettant d'accéder aux valeurs de ces constantes sera réalisée dans les deux cas.

## II. Modélisation cinétique

### II.1. Oléfines seules

Afin de déterminer les constantes de vitesse apparente en hydrogénation et les constantes d'adsorption des différentes oléfines étudiées, deux modèles cinétiques de type Langmuir-Hinshelwood ont été utilisés conformément à la littérature :

- 1- un modèle simple avec adsorption moléculaire du dihydrogène,
- 2- un modèle plus réaliste mettant en jeu un mode de dissociation hétérolytique de H<sub>2</sub> sur deux sites à la surface du solide [120,123,124,147].

#### II.1.a. Modèle de Langmuir-Hinshelwood avec adsorption moléculaire du dihydrogène

Dans ce modèle, l'oléfine A et le dihydrogène s'adsorbent sur les mêmes sites (★) (le dihydrogène est supposé non dissocié lors de son adsorption) et la réaction d'hydrogénation a lieu en phase adsorbée selon le mécanisme suivant (Schéma 7) :

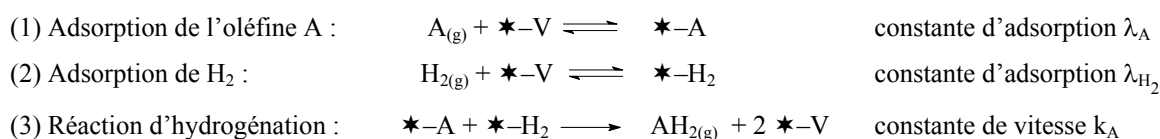


Schéma 7 : Mécanisme d'hydrogénation d'une oléfine A sur un catalyseur sulfure selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood sans dissociation du dihydrogène

Pour le mécanisme décrit ici, les étapes (1) et (2) (adsorption des réactifs) sont équilibrées et l'étape (3) correspondant à l'addition de H<sub>2</sub> est celle déterminant la vitesse globale de la réaction. La désorption du produit hydrogéné est supposée se dérouler rapidement. Par ailleurs, ce mécanisme ne peut pas être considéré pour la réaction d'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène.

D'une manière générale, la loi de vitesse d'une réaction bimoléculaire telle que l'hydrogénation d'une oléfine sur un catalyseur (étape (3)) est de la forme :

$$V_A = k_A \cdot \theta_A \cdot \theta_{H_2} \quad (1)$$

avec  $V_A$  : vitesse de la réaction d'hydrogénation de l'oléfine A,

$k_A$  : constante de vitesse apparente d'hydrogénation de l'oléfine A,

$\theta_A, \theta_{H_2}$  : taux de recouvrement des espèces adsorbées, respectivement de l'oléfine A et du dihydrogène.

Comme les étapes d'adsorption des réactifs sont considérées à l'équilibre, les équations pour les étapes (1) et (2) sont les suivantes :

$$\lambda_A = \frac{\theta_A}{P_A \cdot \theta_V} \text{ et } \lambda_{H_2} = \frac{\theta_{H_2}}{P_{H_2} \cdot \theta_V} \quad (2)$$

avec  $\lambda_A$  et  $\lambda_{H_2}$  : constantes d'adsorption respectivement de l'oléfine A et du dihydrogène,

$P_A$  et  $P_{H_2}$  : pressions partielles respectivement en oléfine A et en dihydrogène.

$\theta_V$  : taux de sites libres à la surface du catalyseur.

Comme  $\theta_A + \theta_{H_2} + \theta_V = 1$  (loi de conservation des sites), (3)

l'équation de vitesse de la réaction d'hydrogénation peut s'écrire :

$$V_A = \frac{k_A \cdot \lambda_A \cdot P_A \cdot \lambda_{H_2} \cdot P_{H_2}}{(1 + \lambda_A \cdot P_A + \lambda_{H_2} \cdot P_{H_2})^2} \quad (4)$$

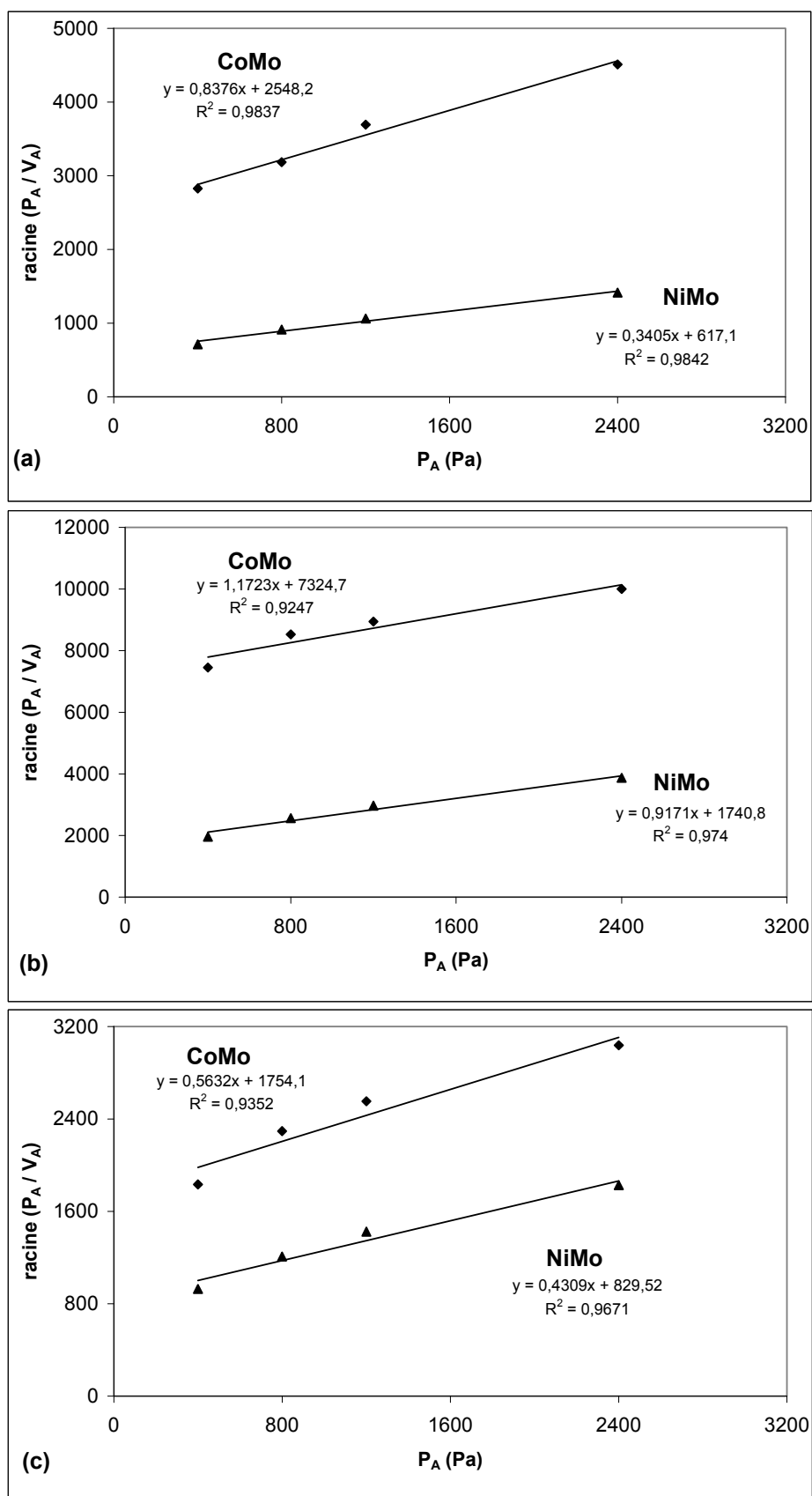
### II.1.a.i. Influence de la pression partielle en oléfine A

Pour vérifier que ce modèle est suivi pour la réaction d'hydrogénation considérée, l'expression de la vitesse est transformée en une relation linéaire, fonction de la pression partielle en oléfine A ( $P_A$ ) pour une pression partielle en dihydrogène constante :

$$\sqrt{\frac{P_A}{V_A}} = \frac{1 + \lambda_A \cdot P_A + \lambda_{H_2} \cdot P_{H_2}}{\sqrt{k_A \cdot \lambda_A \cdot \lambda_{H_2} \cdot P_{H_2}}}$$

$$\text{soit : } \sqrt{\frac{P_A}{V_A}} = \sqrt{\frac{\lambda_A}{k_A \cdot \lambda_{H_2} \cdot P_{H_2}}} \cdot P_A + \frac{1 + \lambda_{H_2} \cdot P_{H_2}}{\sqrt{k_A \cdot \lambda_A \cdot \lambda_{H_2} \cdot P_{H_2}}} \quad (5)$$

D'après les données des Tableaux 27 et 28, les courbes  $\sqrt{\frac{P_A}{V_A}} = f(P_A)$  sont tracées pour chaque expérience (Figures 54). Dans tous les cas des droites sont obtenues avec des coefficients de détermination convenables (supérieurs à 0,9247). Le modèle considéré est compatible avec l'évolution de la vitesse d'hydrogénation d'une oléfine A en fonction de sa pression partielle.



Figures 54 : Modèle de Langmuir-Hinshelwood avec adsorption moléculaire du dihydrogène – Linéarisation de la vitesse d'hydrogénation de l'oléfine A en fonction de sa pression partielle à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés - (a) cyclopentène ; (b) 1-méthylcyclopentène ; (c) 3,3-diméthylbut-1-ène

### II.1.a.ii. Influence de la pression partielle en dihydrogène

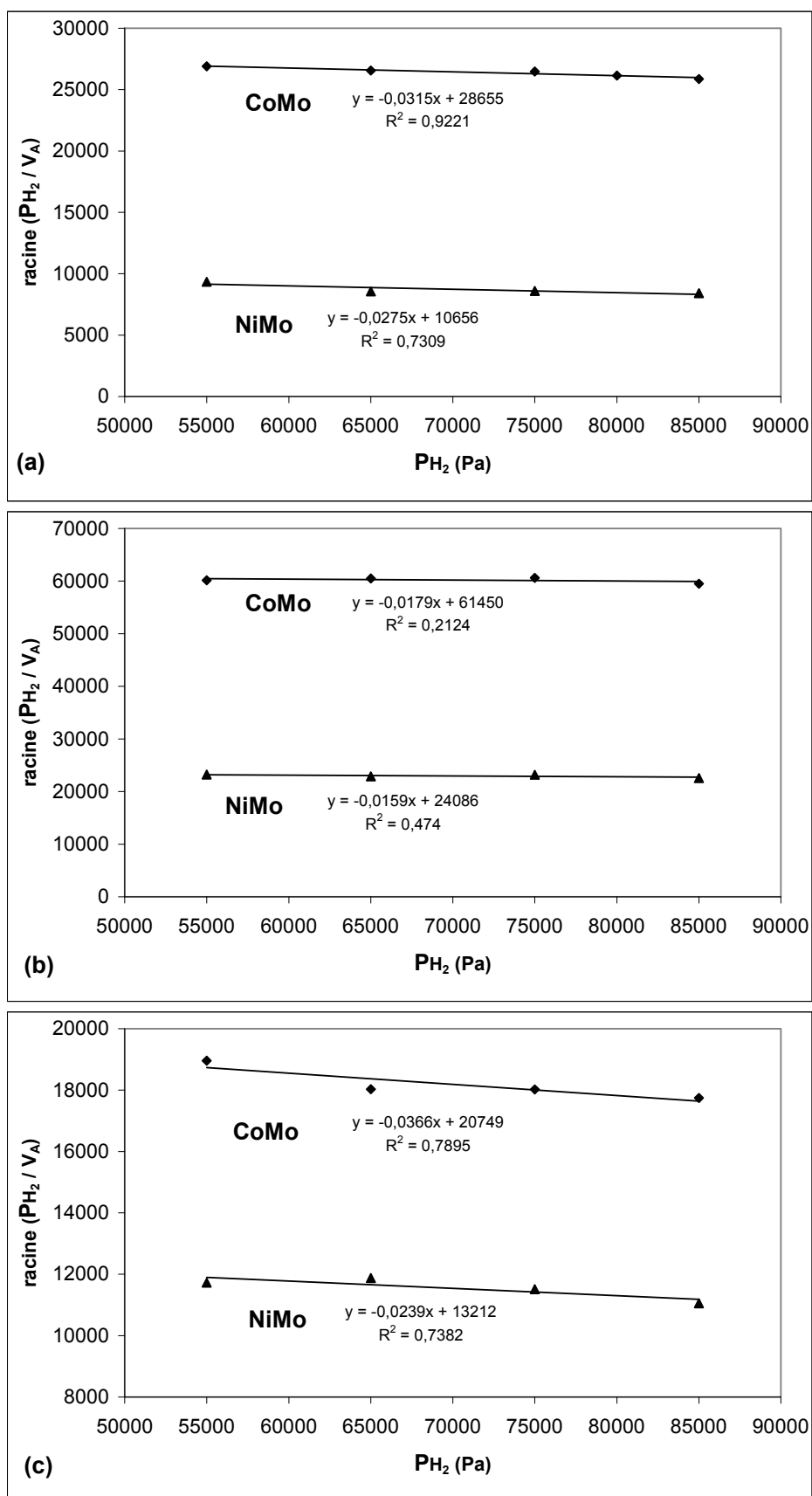
Pour vérifier que ce modèle est suivi pour l'évolution de la vitesse d'hydrogénation de l'oléfine A en fonction de la pression partielle en dihydrogène, l'expression de la vitesse est transformée en une relation linéaire, fonction de la pression partielle en dihydrogène ( $P_{H_2}$ ) pour une pression partielle en oléfine A constante :

$$\sqrt{\frac{P_{H_2}}{V_A}} = \frac{1 + \lambda_A \cdot P_A + \lambda_{H_2} \cdot P_{H_2}}{\sqrt{k_A \cdot \lambda_A \cdot \lambda_{H_2} \cdot P_A}}$$

soit :

$$\sqrt{\frac{P_{H_2}}{V_A}} = \sqrt{\frac{\lambda_{H_2}}{k_A \cdot \lambda_A \cdot P_A}} \cdot P_{H_2} + \frac{1 + \lambda_A \cdot P_A}{\sqrt{k_A \cdot \lambda_A \cdot P_A \cdot \lambda_{H_2}}} \quad (6)$$

D'après les données des Tableaux 30 et 31, les courbes  $\sqrt{\frac{P_{H_2}}{V_A}} = f(P_{H_2})$  sont tracées pour chaque expérience (Figures 55). Dans tous les cas, les pentes des droites obtenues sont négatives, ce qui correspond à des constantes d'adsorption négatives. De plus, les coefficients de détermination sont mauvais. Le modèle de Langmuir avec adsorption moléculaire du dihydrogène ne peut donc pas être appliqué à nos expériences d'hydrogénation des oléfines sur catalyseurs sulfures.



Figures 55 : Modèle de Langmuir-Hinshelwood avec adsorption moléculaire du dihydrogène – Linéarisation de la vitesse d'hydrogénation de l'oléfine A en fonction de la pression partielle en  $H_2$  à  $150^\circ C$  sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/ $Al_2O_3$  et CoMo/ $Al_2O_3$  sulfurés -  
(a) cyclopentène ; (b) 1-méthylcyclopentène ; (c) 3,3-diméthylbut-1-ène

### II.1.b. Modèle de Langmuir Hinshelwood avec dissociation hétérolytique du dihydrogène

Le modèle présenté sur le Schéma 8 met en jeu la dissociation hétérolytique de  $H_2$  sur deux types de sites à la surface du catalyseur. Le premier type de site, symbolisé par  $\star-V$ , correspond à une lacune en soufre sur un atome de molybdène. Il accueille les hydrures et les oléfines. L'autre type de site, noté  $\bullet-S^{2-}$  correspond à l'anion soufre qui sera l'hôte des protons générés par la dissociation hétérolytique du dihydrogène.

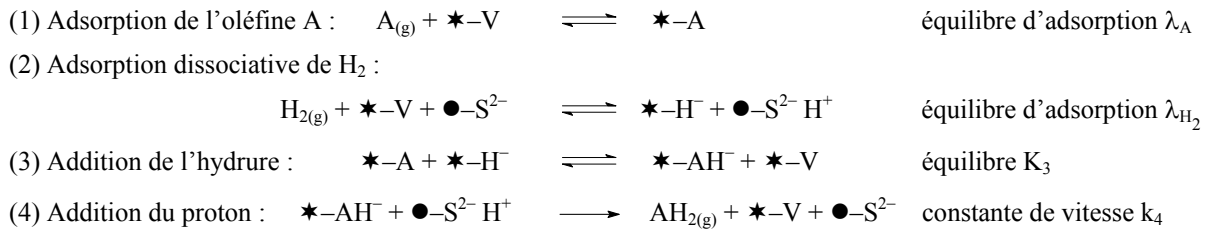


Schéma 8 : Mécanisme d'hydrogénation d'une oléfine A sur un catalyseur sulfure selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec dissociation hétérolytique du dihydrogène sur deux sites

D'après les résultats des modélisations cinétiques de l'hydrogénation du toluène sur catalyseurs sulfures réalisées par Kasztelan *et al.* [120,147] et Blanchin *et al.* [124], l'addition de l'hydruire sur la molécule adsorbée sur la lacune métallique (molécule par conséquent appauvrie en électrons) se fait prioritairement à l'addition du proton qui constituerait l'étape cinétiquement déterminante de la réaction d'hydrogénation. Les étapes (1), (2) et (3) sont donc équilibrées et l'étape (4) correspondant à l'addition du proton est celle déterminant la vitesse globale de la réaction. Soit :

$$V_A = k_4 \cdot \theta_{AH^-}^* \cdot \theta_{S^{2-}H^+}^* \quad (7)$$

avec  $V_A$  : vitesse de la réaction d'hydrogénation de l'oléfine A,

$k_4$  : constante de vitesse de l'étape (4),

$\theta_i^*$  : taux de recouvrement des espèces adsorbées (i) sur le site  $\star-V$ ,

$\theta_i^\bullet$  : taux de recouvrement des espèces adsorbées (i) sur le site  $\bullet-S^{2-}$ .

L'équilibre (2) se traduit par l'égalité suivante :

$$\theta_{S^{2-}H^+}^\bullet = \frac{\lambda_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot \theta_V^* \cdot \theta_{S^{2-}}^\bullet}{\theta_{H^-}^*} \quad (8)$$



L'équilibre (3) permet d'exprimer le taux de recouvrement de l'espèce  $AH^-$  :

$$\theta_{AH^-}^* = \frac{K_3 \cdot \theta_A^* \cdot \theta_{H^-}^*}{\theta_V^*} \quad (9)$$

Or, d'après l'équilibre (1) :

$$\theta_A^* = \lambda_A \cdot P_A \cdot \theta_V^* \quad (10)$$

$$\text{D'où : } \theta_{AH^-}^* = K_3 \cdot \lambda_A \cdot P_A \cdot \theta_{H^-}^* \quad (11)$$

En injectant les équations (8) et (11) dans l'équation (7) nous obtenons :

$$V_A = k_4 \cdot K_3 \cdot \lambda_A \cdot P_A \cdot \lambda_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot \theta_V^* \cdot \theta_{S^{2-}}^* \quad (12)$$

Par ailleurs, les équations de conservation des deux types de sites sont :

$$\theta_A^* + \theta_{H^-}^* + \theta_{AH^-}^* + \theta_V^* = 1 \quad (13)$$

$$\theta_{S^{2-}H^+}^* + \theta_{S^{2-}}^* = 1 \quad (14)$$

Or, les hydrures et les protons sont des espèces furtives à la surface des catalyseurs sulfures. En effet, seul Komatsu *et al.* [128] ont détecté des protons par RMN sur catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré tandis que la présence d'hydrures n'a pas été mise en évidence expérimentalement. De plus, la modélisation cinétique de l'hydrogénation du toluène sur catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré menée par Blanchin *et al.* [124] révèle que les taux de recouvrement des espèces  $H^-$  et  $H^+$  sont négligeables à faible pression partielle en H<sub>2</sub>S. Les hypothèses suivantes sont donc émises :

$$\theta_{H^-}^* \ll \theta_A^* + \theta_{AH^-}^* + \theta_V^* \quad \text{et} \quad \theta_{S^{2-}H^+}^* \ll \theta_{S^{2-}}^*$$

$$\text{ce qui donne : } \theta_V^* = 1 - \theta_A^* - \theta_{AH^-}^* \quad \text{et} \quad \theta_{S^{2-}}^* \approx 1$$

Comme  $\theta_{AH^-}^* = K_3 \cdot \lambda_A \cdot P_A \cdot \theta_{H^-}^*$ , équation (11), et comme  $\theta_{H^-}^*$  est très faible, le terme  $\theta_{AH^-}^*$  l'est aussi et nous obtenons :

$$\theta_V^* = 1 - \theta_A^* = 1 - \lambda_A \cdot P_A \cdot \theta_V^*$$

$$\text{soit : } \theta_V^* = \frac{1}{1 + \lambda_A \cdot P_A}$$

L'équation (12) devient :

$$V_A = \frac{k_4 \cdot K_3 \cdot \lambda_{H_2} \cdot \lambda_A \cdot P_A \cdot P_{H_2}}{1 + \lambda_A \cdot P_A} \quad (15)$$

En posant  $k_A = k_4 \cdot K_3 \cdot \lambda_{H_2}$ , constante de vitesse d'hydrogénation apparente de l'oléfine A, une loi de vitesse de type Eley-Rideal sans dihydrogène adsorbé est obtenue :

$$V_A = \frac{k_A \cdot \lambda_A \cdot P_A \cdot P_{H_2}}{1 + \lambda_A \cdot P_A} \quad (16)$$

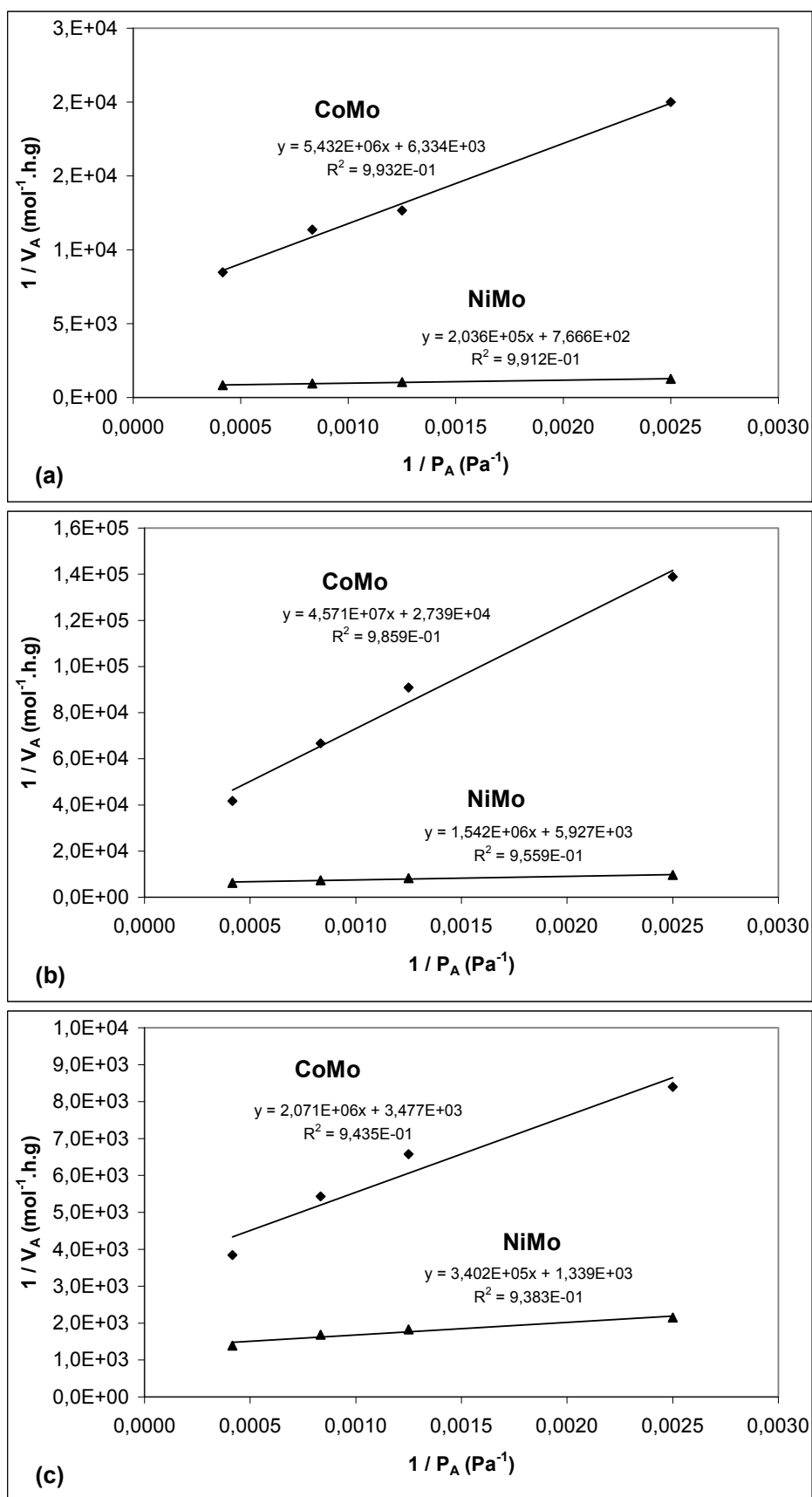
Cette équation de vitesse est bien compatible avec les ordres obtenus en oléfine A et en dihydrogène (Tableaux 29 et 32). L'expression (10) peut être transformée en une relation linéaire, fonction de la pression partielle en oléfine A :

$$\frac{1}{V_A} = \frac{1 + \lambda_A \cdot P_A}{k_A \cdot \lambda_A \cdot P_A \cdot P_{H_2}}$$

soit :  $\frac{1}{V_A} = \frac{1}{k_A \cdot \lambda_A \cdot P_{H_2}} \cdot \frac{1}{P_A} + \frac{1}{k_A \cdot P_{H_2}}$  (17)

L'inverse de la vitesse d'hydrogénation  $V_A$  devient proportionnel à l'inverse de la pression partielle en oléfine A. Pour chacune des oléfines, les courbes  $\frac{1}{V_A} = f\left(\frac{1}{P_A}\right)$  sont tracées d'après les données des Tableaux 27 et 28 (Figures 56). Dans tous les cas, des droites sont obtenues, avec des coefficients de détermination convenables. Ainsi, le modèle cinétique de type Eley-Rideal, obtenu par des approximations du modèle de Langmuir-Hinshelwood avec dissociation hétérolytique du dihydrogène, décrit correctement nos résultats expérimentaux. Il est important de préciser que la bonne adéquation des expériences et d'un modèle cinétique où le dihydrogène n'est pas adsorbé ne contredit pas l'existence d'une dissociation hétérolytique du dihydrogène sur catalyseurs sulfures, démontrée par de nombreux travaux [59,112,118,120,124]. Le modèle développé ici, nommé dans la suite de notre étude « pseudo-Rideal », permet d'accéder aux données cinétiques recherchées plus facilement qu'en utilisant un modèle sans approximations.

Grâce aux valeurs des pentes et des ordonnées à l'origine des droites des Figures 56, les constantes de vitesse apparente d'hydrogénation et les constantes d'adsorption des oléfines peuvent être calculées (Tableau 38).



Figures 56 : Modèle pseudo-Rideal - Hydrogénation de l'oléfine A à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés- Linéarisation en fonction de l'inverse de la pression partielle en oléfine A- (a) cyclopentène ; (b) 1-méthylcyclopentène ; (c) 3,3-diméthylbut-1-ène

Tableau 38 : Hydrogénation d'une oléfine A à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés – Valeurs des constantes de vitesse apparente  $k_A$  et des constantes d'adsorption

oléfine A	Constante de vitesse apparente $k_A$ (10 <sup>-9</sup> mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )		Constante d'adsorption $\lambda_A$ (10 <sup>-3</sup> Pa <sup>-1</sup> )	
	NiMo	CoMo	NiMo	CoMo
cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	15,4	1,86	3,77	1,17
1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1,99	0,43	3,84	0,60
33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	8,79	3,38	3,94	1,68

Quelle que soit l'oléfine, les constantes de vitesse apparente et les constantes d'adsorption sont plus élevées sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré que sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. Par ailleurs, les constantes d'adsorption des trois oléfines sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré sont similaires (environ 3,8.10<sup>-3</sup> Pa<sup>-1</sup>) alors qu'elles varient selon l'oléfine sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré.

Sur ce catalyseur, le 1McC<sub>5</sub><sup>=</sup> possède la constante d'adsorption la plus faible, près de trois fois inférieure à celle du 33DM1C<sub>4</sub><sup>=</sup>. Ceci est en contradiction avec les ordres cinétiques apparents obtenus pour les oléfines en compétition (Tableau 36) qui montrent que le 1McC<sub>5</sub><sup>=</sup> est l'oléfine la plus inhibitrice, et ce sur les deux catalyseurs. Néanmoins, la vitesse d'hydrogénation de cette oléfine est très faible. Ainsi, le 1McC<sub>5</sub><sup>=</sup> pourrait gêner la transformation des autres oléfines dans la mesure où elle s'hydrogène elle-même lentement.

## II.2. Oléfines en compétition

Pour calculer les constantes cinétiques des oléfines en compétition afin de les comparer avec celles obtenues lors des expériences sur les oléfines seules, le modèle cinétique pseudo-Rideal développé dans le paragraphe précédent a été repris. Dans le cadre de réactions d'hydrogénation en compétition et d'après l'équation (16), les vitesses d'hydrogénation des deux oléfines A et C peuvent s'exprimer ainsi :

$$V_A = \frac{k_A \cdot \lambda_A \cdot P_A \cdot P_{H_2}}{1 + \lambda_A \cdot P_A + \lambda_C \cdot P_C} \quad (18)$$

$$\text{et} \quad V_C = \frac{k_C \cdot \lambda_C \cdot P_C \cdot P_{H_2}}{1 + \lambda_A \cdot P_A + \lambda_C \cdot P_C} \quad (19)$$

avec  $k_A, k_C$  : constantes de vitesse apparente pour l'hydrogénation des oléfines A et C,  
 $\lambda_A, \lambda_C$  : constantes d'adsorption des oléfines A et C,  
 $P_A, P_{H_2}, P_C$  : pressions partielles respectivement en oléfine A, en dihydrogène et en oléfine C.

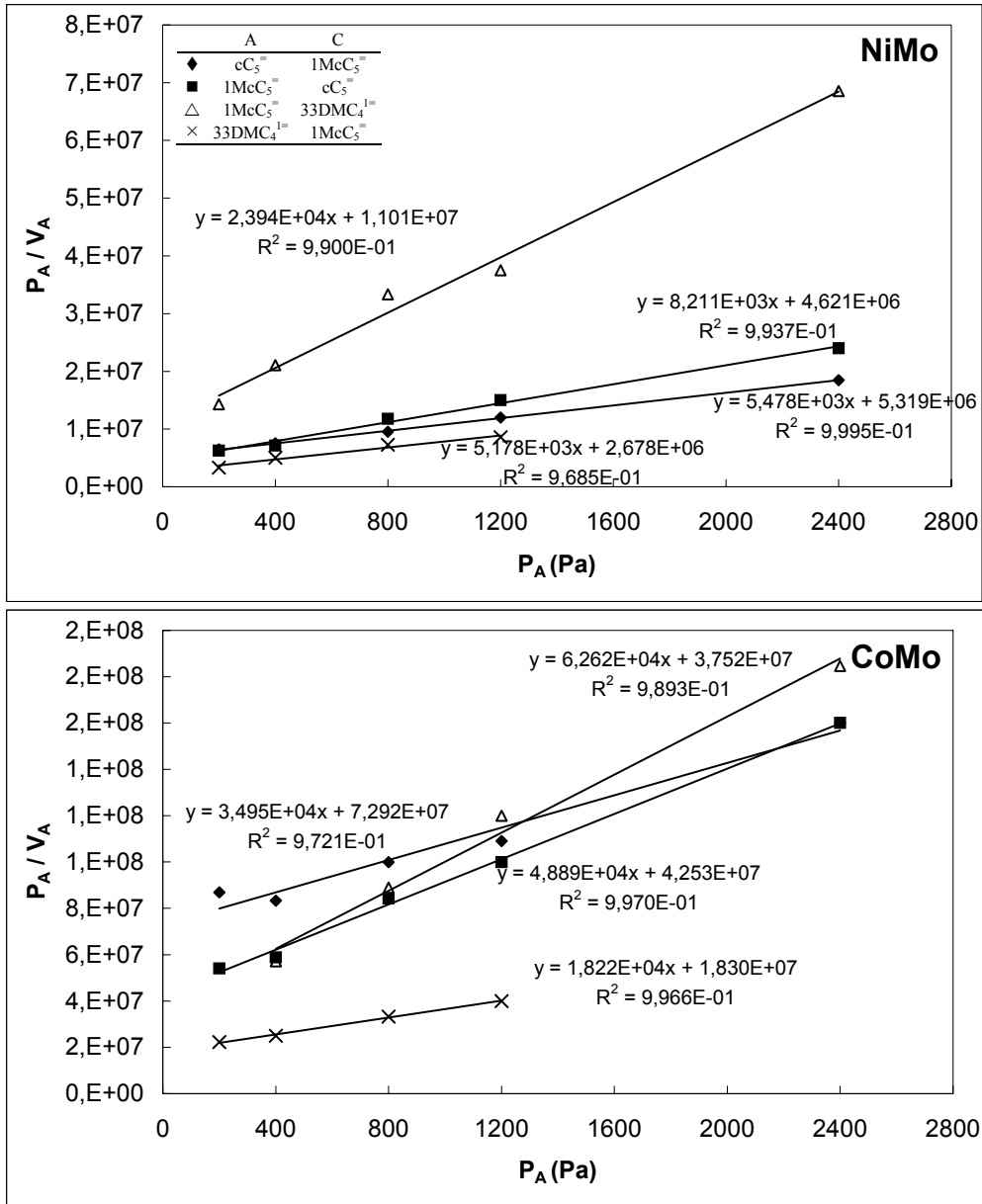
### II.2.a. Détermination des constantes de vitesse apparente

Les pressions partielles en oléfine C et en dihydrogène étant constantes, l'expression de la vitesse de l'oléfine A (équation (18)) peut être transformée en une relation linéaire, fonction de la pression partielle en oléfine A :

$$\frac{P_A}{V_A} = \frac{1 + \lambda_A \cdot P_A + \lambda_C \cdot P_C}{k_A \cdot \lambda_A \cdot P_{H_2}}$$

$$\text{soit : } \frac{P_A}{V_A} = \frac{1}{k_A \cdot P_{H_2}} \cdot P_A + \frac{1 + \lambda_C \cdot P_C}{k_A \cdot \lambda_A \cdot P_{H_2}} \quad (20)$$

D'après les données du Tableau 33 et en traçant la courbe  $\frac{P_A}{V_A} = f(P_A)$  pour les différents mélanges d'oléfines sur chacun des catalyseurs utilisés, des droites sont obtenues avec des très bons coefficients de détermination (Figures 57).



Figures 57 : Linéarisation de la vitesse d'hydrogénation d'une oléfine A en fonction de sa pression partielle à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de dihydrogène et d'une oléfine C ( $P_A$  variable,  $P_{H_2}$  et  $P_C$  constantes avec  $P_{H_2} = 85000$  Pa et  $P_C = 2400$  Pa)

A partir des valeurs des pentes, les constantes de vitesse apparente d'hydrogénation des oléfines A peuvent être calculées (Tableau 39).

Tableau 39 : Linéarisation de la vitesse d'hydrogénation d'une oléfine A en fonction de sa pression partielle à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de dihydrogène et d'une oléfine C – Détermination des constantes de vitesse apparente  $k_A$  ( $P_A$  variable,  $P_{H_2}$  et  $P_C$  constantes avec  $P_{H_2} = 85000$  Pa et  $P_C = 2400$  Pa)

catalyseur	oléfine A	oléfine C	pente	Coefficient de détermination R <sup>2</sup>	Constante de vitesse apparente $k_A$ ( $10^{-9}$ mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )
NiMo	cC <sub>5</sub>	1McC <sub>5</sub>	5478	0,999	2,15
	1McC <sub>5</sub>	cC <sub>5</sub>	8211	0,994	1,43
	1McC <sub>5</sub>	33DM1C <sub>4</sub>	23940	0,990	0,49
	33DM1C <sub>4</sub>	1McC <sub>5</sub>	5178	0,968	2,27
CoMo	cC <sub>5</sub>	1McC <sub>5</sub>	34950	0,972	0,34
	1McC <sub>5</sub>	cC <sub>5</sub>	48890	0,997	0,24
	1McC <sub>5</sub>	33DM1C <sub>4</sub>	62620	0,989	0,19
	33DM1C <sub>4</sub>	1McC <sub>5</sub>	18220	0,997	0,65

Quelle que soit l'oléfine, les constantes de vitesse apparente d'hydrogénation sont plus élevées sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré que sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. Par ailleurs, le 1McC<sub>5</sub> possède la constante de vitesse apparente la plus faible quel que soit le catalyseur.

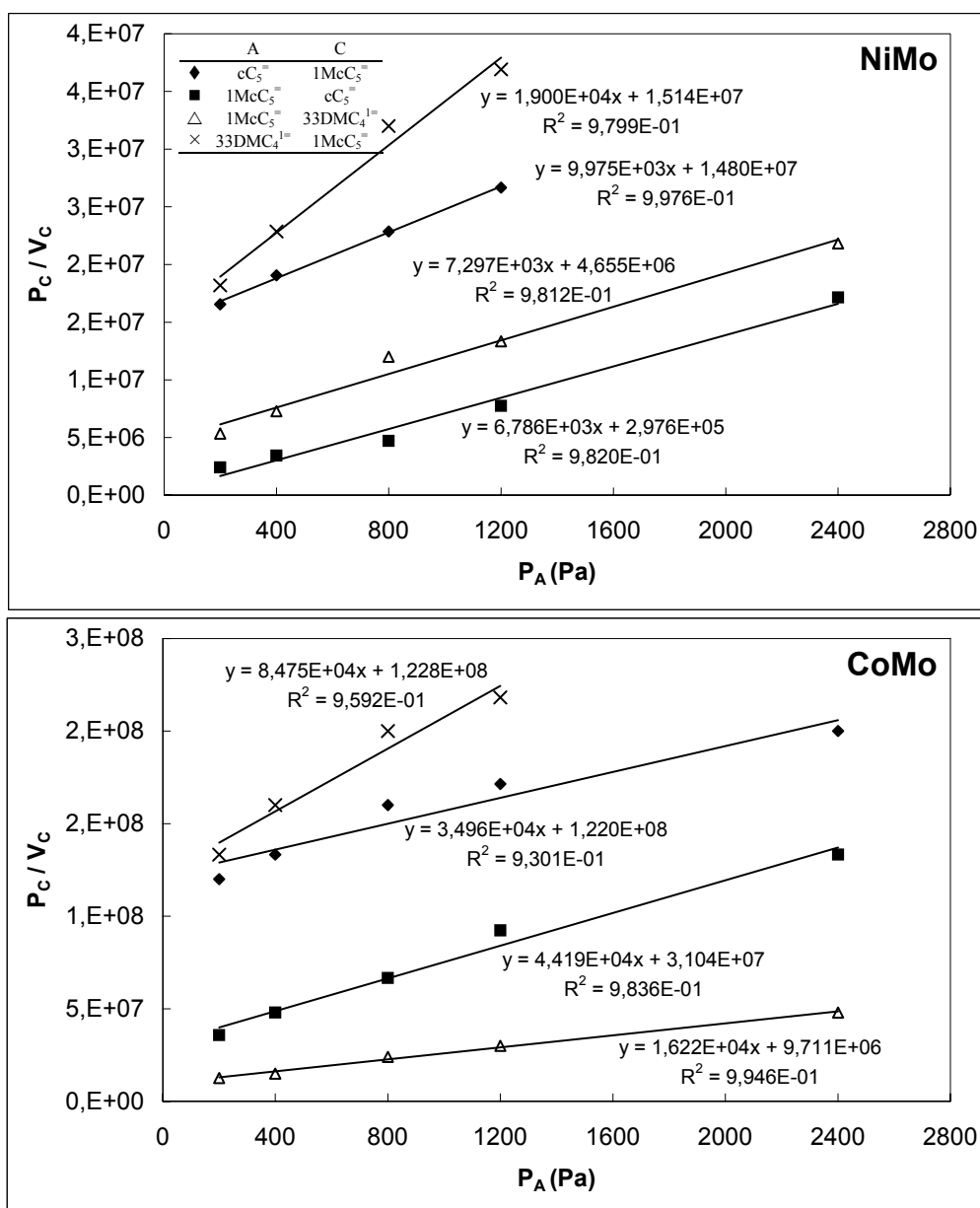
### II.2.b. Détermination des rapports de constantes d'adsorption

De la même manière, l'expression de la vitesse de l'oléfine C (équation (19)) est transformée en une relation linéaire, fonction de la pression partielle en oléfine A :

$$\frac{P_C}{V_C} = \frac{1 + \lambda_A \cdot P_A + \lambda_C \cdot P_C}{k_C \cdot \lambda_C \cdot P_{H_2}}$$

$$\text{soit : } \frac{P_C}{V_C} = \frac{\lambda_A}{k_C \cdot \lambda_C \cdot P_{H_2}} \cdot P_A + \frac{1 + \lambda_C \cdot P_C}{k_C \cdot \lambda_C \cdot P_{H_2}} \quad (21)$$

Pour chacun des catalyseurs et pour chaque mélange, les courbes  $\frac{P_C}{V_C} = f(P_A)$  sont tracées (Figures 58) d'après les données du Tableau 35.



Figures 58 : Linéarisation de la vitesse d'hydrogénation d'une oléfine C à 150°C en fonction de la pression partielle en oléfine A sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de dihydrogène ( $P_A$  variable,  $P_{H_2}$  et  $P_C$  constantes avec  $P_{H_2} = 85000$  Pa et  $P_C = 2400$  Pa)

Les coefficients de détermination et les pentes des droites obtenues sont reportés dans le Tableau 40. L'hypothèse selon laquelle la constante de vitesse d'une oléfine (A ou C) dont la pression partielle varie ( $k_A$ ) est égale à celle dont la pression partielle est constante ( $k_C$ ) pour un mélange donné est émise et sera vérifiée dans le paragraphe II.2.c. A partir des valeurs des pentes et des constantes de vitesse apparente  $k_C$  (Tableau 39), les rapports des constantes d'adsorption des oléfines peuvent être calculées.



Tableau 40 : Linéarisation de la vitesse d'hydrogénation d'une oléfine C à 150°C en fonction de la pression partielle en oléfine A à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de dihydrogène – Détermination des rapports des constantes d'adsorption des oléfines A et C ( $\lambda_A / \lambda_C$ ) ( $P_A$  variable,  $P_{H_2}$  et  $P_C$  constantes avec  $P_{H_2} = 85000$  Pa et  $P_C = 2400$  Pa)

catalyseur	oléfine A	oléfine C	pente	Coefficient de détermination R <sup>2</sup>	$\lambda_A / \lambda_C$
NiMo	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	9975	0,998	1,24
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	6786	0,982	1,24
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	33DMC <sub>4</sub> <sup>1=</sup>	7297	0,981	1,41
	33DMC <sub>4</sub> <sup>1=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	19000	0,980	0,79
CoMo	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	34960	0,930	0,71
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	44190	0,984	1,28
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	33DMC <sub>4</sub> <sup>1=</sup>	16220	0,995	0,90
	33DMC <sub>4</sub> <sup>1=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	84750	0,959	1,37

Quel que soit le catalyseur, les constantes d'adsorption des trois oléfines ne diffèrent pas plus d'un facteur deux. Les coefficients de détermination sont très bons et justifient le modèle cinétique utilisé. Toutefois, les rapports  $\lambda_A / \lambda_C$  obtenus pour le couple d'oléfines cC<sub>5</sub><sup>=</sup> / 1McC<sub>5</sub><sup>=</sup> sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré ne sont pas cohérents. Il est donc difficile de comparer les constantes d'adsorption des oléfines en compétition, celles-ci étant proches les unes des autres et la marge d'erreur étant trop grande.

### II.2.c. Détermination des rapports de réactivités

A partir des équations (18) et (19), le rapport des vitesses d'hydrogénation des oléfines A et C est égal à :

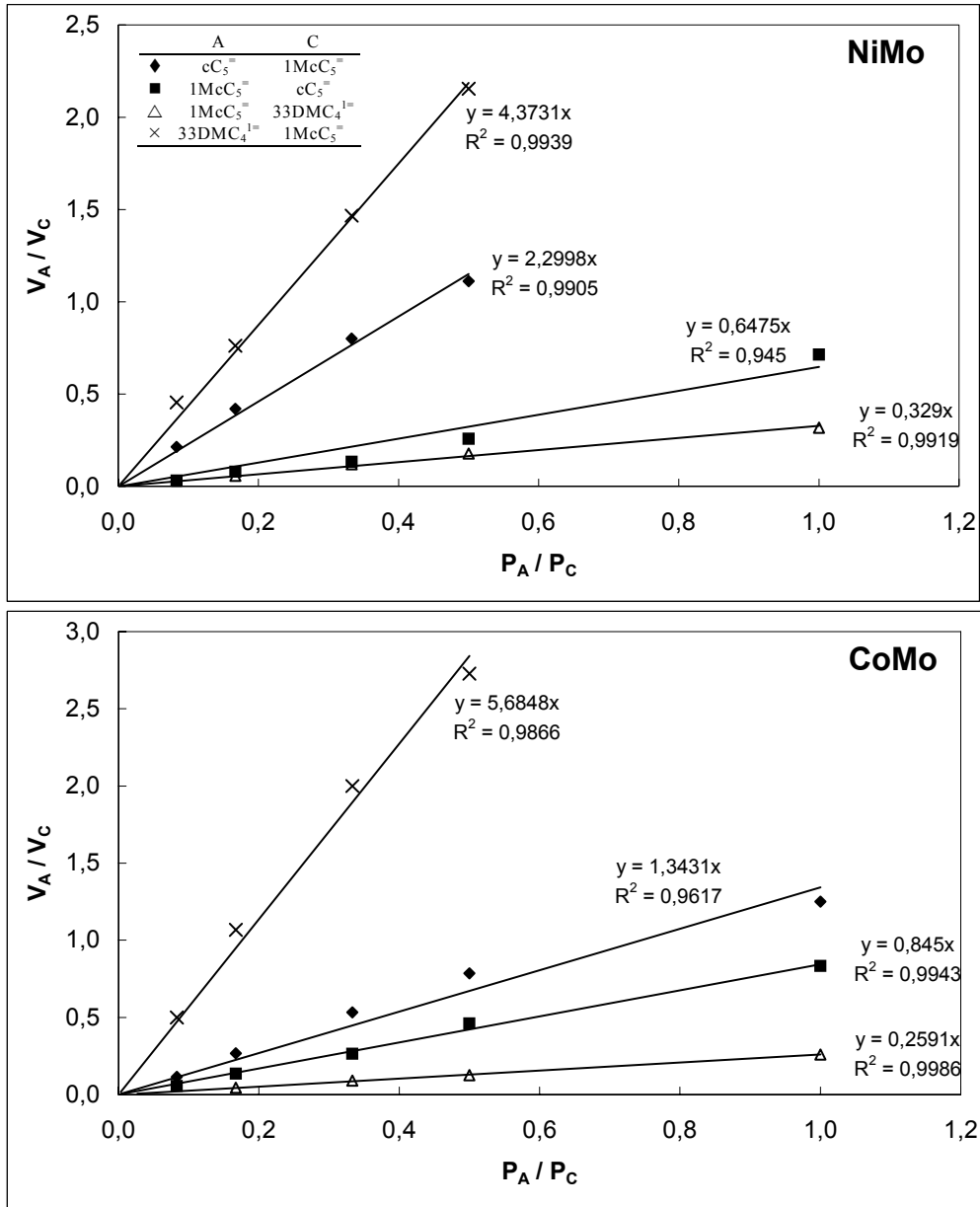
$$\frac{V_A}{V_C} = \frac{k_A \cdot \lambda_A}{k_C \cdot \lambda_C} \cdot \frac{P_A}{P_C} \quad (22)$$

A partir des résultats présentés dans les Tableaux 33 et 35, les rapports  $P_A / P_C$  et  $V_A / V_C$  sont regroupés dans le Tableau 41.

Tableau 41 : Rapport des vitesses d'hydrogénation d'une oléfine A et d'une oléfine C en présence de dihydrogène à 150°C sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en fonction du rapport de leurs pressions partielles (P<sub>A</sub> variable, P<sub>H<sub>2</sub></sub> et P<sub>C</sub> constantes avec P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 85000 Pa et P<sub>C</sub> = 2400 Pa)

			P <sub>A</sub> (Pa)	200	400	800	1200	2400
			P <sub>A</sub> / P <sub>C</sub>	0,083	0,167	0,333	0,5	1,0
catalyseur	oléfine A	oléfine C	Rapport des vitesses d'hydrogénation des oléfines A et C (V <sub>A</sub> / V <sub>C</sub> )					
NiMo	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,214	0,421	0,800	1,111	-	
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,032	0,080	0,133	0,258	0,714	
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	33DMC <sub>4</sub> <sup>1=</sup>	0,031	0,058	0,120	0,178	0,318	
	33DMC <sub>4</sub> <sup>1=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,455	0,762	1,467	2,154	-	
CoMo	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,115	0,267	0,533	0,786	1,250	
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,055	0,136	0,264	0,462	0,833	
	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	33DMC <sub>4</sub> <sup>1=</sup>	-	0,044	0,090	0,125	0,260	
	33DMC <sub>4</sub> <sup>1=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,500	1,067	2,000	2,727	-	

Les Figures 59 montrent les rapports des vitesses d'hydrogénation d'une oléfine A et d'une oléfine C en fonction des rapports des pressions partielles en oléfines A et C sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (P<sub>A</sub> variable, P<sub>H<sub>2</sub></sub> et P<sub>C</sub> constantes avec P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 85000 Pa et P<sub>C</sub> = 2400 Pa). Des droites passant par l'origine sont obtenues dans tous les cas. Conformément à l'équation (22), les pentes de ces droites correspondent aux rapports  $k_A \cdot \lambda_A / k_C \cdot \lambda_C$  qui représentent les rapports des réactivités des oléfines étudiées d'un mélange donné.



Figures 59 : Rapports des vitesses d'hydrogénation d'une oléfine A et d'une oléfine C en présence de dihydrogène à 150°C sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en fonction des rapports des pressions partielles en oléfine A et en oléfine C ( $P_A$  variable,  $P_{H_2}$  et  $P_C$  constantes avec  $P_{H_2} = 85000$  Pa et  $P_C = 2400$  Pa)

Les coefficients de détermination et les valeurs des pentes des droites obtenues sont reportés dans le Tableau 42. A partir des pentes et connaissant  $k_A$  (Tableau 39) et le rapport  $\lambda_A/\lambda_C$  (Tableau 40), les constantes de vitesse apparente  $k_C$  peuvent être calculées pour chaque couple d'oléfines A/C. Les constantes de vitesse apparente  $k_A$  sont également reportées. Pour un couple d'oléfines A/C, la constante de vitesse d'une oléfine (A ou C) dont la pression partielle varie ( $k_A$ ) est semblable à celle dont la pression partielle est constante ( $k_C$ ) (valeurs sur fond gris). L'hypothèse émise dans le paragraphe II.2.b est donc validée.

Tableau 42 : Hydrogénations compétitives des oléfines A et C à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de dihydrogène – Détermination des rapports  $k_A \cdot \lambda_A / k_C \cdot \lambda_C$  ( $P_A$  variable,  $P_{H_2}$  et  $P_C$  constantes avec  $P_{H_2} = 85000$  Pa et  $P_C = 2400$  Pa) – Constantes de vitesse apparente d'hydrogénation des oléfines

catalyseur	oléfine A	oléfine C	$\frac{k_A \cdot \lambda_A}{k_C \cdot \lambda_C}$	Coefficient de détermination $R^2$	$k_A$ ( $10^{-9}$ mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	$k_C$ ( $10^{-9}$ mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )
NiMo	cC <sub>5</sub> =	1McC <sub>5</sub> =	2,30	0,991	2,15	1,13
	1McC <sub>5</sub> =	cC <sub>5</sub> =	0,65	0,945	1,43	2,73
	1McC <sub>5</sub> =	33DM1C <sub>4</sub> =	0,33	0,992	0,49	2,10
	33DM1C <sub>4</sub> =	1McC <sub>5</sub> =	4,37	0,994	2,27	0,41
CoMo	cC <sub>5</sub> =	1McC <sub>5</sub> =	1,34	0,962	0,34	0,18
	1McC <sub>5</sub> =	cC <sub>5</sub> =	0,84	0,994	0,24	0,37
	1McC <sub>5</sub> =	33DM1C <sub>4</sub> =	0,26	0,999	0,19	0,65
	33DM1C <sub>4</sub> =	1McC <sub>5</sub> =	5,68	0,987	0,65	0,16

### III. Discussion

#### III.1. Oléfines seules

Les données cinétiques obtenues lors des expériences sur les oléfines seules sont reportées dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Hydrogénation d'une oléfine A à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés – Valeurs des ordres cinétiques, des constantes d'adsorption  $\lambda_A$  et des constantes de vitesse apparente d'hydrogénation  $k_a$

oléfine A	Ordre partiel apparent		Constante d'adsorption $\lambda_A$ ( $10^{-3}$ Pa <sup>-1</sup> )		Constante de vitesse apparente $k_A$ ( $10^{-9}$ mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	
	NiMo	CoMo	NiMo	CoMo	NiMo	CoMo
cC <sub>5</sub> =	0,23	0,47	3,77	1,17	15,4	1,86
1McC <sub>5</sub> =	0,24	0,68	3,84	0,60	1,99	0,43
33DM1C <sub>4</sub> =	0,24	0,44	3,94	1,68	8,79	3,38

### III.1.a. Comparaison des constantes d'adsorption et ordres cinétiques

Quelle que soit l'oléfine, les ordres obtenus pour le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré sont supérieurs à ceux obtenus sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré tandis que les constantes d'adsorption sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré sont inférieures à celles sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. Ces résultats sont cohérents puisqu'un ordre cinétique apparent proche de zéro correspond à une oléfine fortement adsorbée. En outre, les constantes d'adsorption obtenues sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré sont similaires (environ 3,8 Pa<sup>-1</sup>), ce qui est en parfaite adéquation avec les ordres obtenus qui sont égaux (0,24 environ). Les constantes d'adsorption obtenues sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré varient entre 0,60 et 1,68 Pa<sup>-1</sup> selon l'oléfine. Ces valeurs peuvent être classées ainsi (entre parenthèse sont notées les valeurs relatives en prenant comme référence le 1-méthylcyclopentène avec une valeur fixée à 1) :

$$\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3 : 1\text{McC}_5 = (1) = \text{cC}_5 = (1) = 33\text{DM1C}_4 = (1)$$

$$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3 : 1\text{McC}_5 = (1) < \text{cC}_5 = (2) < 33\text{DM1C}_4 = (2,8)$$

Sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, il est important de souligner que l'oléfine s'adsorbe d'autant plus fortement qu'elle est faiblement encombrée. En revanche, les constantes d'adsorption étant plus élevées sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, les oléfines s'adsorbent plus aisément et la relation entre encombrement de la molécule et adsorption n'est plus observée.

### III.1.b. Comparaison des constantes de vitesse apparente

Pour une oléfine donnée, les constantes de vitesse apparente sont plus élevées sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. Pour chaque catalyseur, ces constantes peuvent être classées de la façon suivante :

$$\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3 : 1\text{McC}_5 = (1) < 33\text{DM1C}_4 = (4,4) < \text{cC}_5 = (7,7)$$

$$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3 : 1\text{McC}_5 = (1) < \text{cC}_5 = (4,3) < 33\text{DM1C}_4 = (7,9)$$

Sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, les constantes de vitesse apparente d'hydrogénation des oléfines décroissent avec l'augmentation du nombre de substituants sur leurs doubles liaisons. Par contre, sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le cyclopentène possède une constante de vitesse apparente plus élevée que le 3,3-diméthylbut-1-ène.

### III.1.c. Comparaison des réactivités

A partir des données du Tableau 43 et afin de vérifier la validité du modèle cinétique pseudo-Rideal utilisé, les produits  $k_A \cdot \lambda_A$  ont été calculés pour chaque cas. Ces derniers permettent d'établir les échelles de réactivité des oléfines en hydrogénation suivantes pour chacun des catalyseurs :

$$\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3 : 1\text{McC}_5 = (1) < 33\text{DM1C}_4 = (4,5) < \text{cC}_5 = (7,6)$$

$$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3 : 1\text{McC}_5 = (1) < \text{cC}_5 = (8,4) < 33\text{DM1C}_4 = (21,8)$$

Ces échelles de réactivité calculées sont comparées aux échelles de réactivité en hydrogénation des oléfines déterminées dans le Chapitre 3 et rappelées ci-dessous :

$$\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3 : 1\text{McC}_5 = (1) < 33\text{DM1C}_4 = (4,1) < \text{cC}_5 = (6,9)$$

$$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3 : 1\text{McC}_5 = (1) < \text{cC}_5 = (4,6) < 33\text{DM1C}_4 = (11,2)$$

Pour le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, les deux échelles sont quasiment identiques. Pour le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, l'échelle calculée a une amplitude plus élevée que celle expérimentale. Sur ce catalyseur, l'effet de la structure de l'oléfine sur son adsorption pourrait expliquer cette différence.

En outre, quel que soit le catalyseur, ces échelles de réactivité correspondent aux échelles de constante de vitesse apparente.

### III.2. Evolution des constantes cinétiques des oléfines en hydrogénation compétitive

Les constantes de vitesse apparente pour l'hydrogénation d'une oléfine A en absence ou en présence d'une oléfine C sont récapitulés dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Hydrogénation d'une oléfine A à 150°C sous pression atmosphérique sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de dihydrogène et d'une oléfine C (P<sub>C</sub> variable, P<sub>H<sub>2</sub></sub> et P<sub>A</sub> constantes avec P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 85000 Pa et P<sub>A</sub> = 2400 Pa) – Constantes de vitesse apparente

		Constante de vitesse apparente k <sub>A</sub> (10 <sup>-9</sup> mol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	
oléfine A	oléfine C	NiMo	CoMo
cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	-	15,4	1,86
cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	2,15	0,25
1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	-	1,99	0,43
1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	cC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	1,43	0,24
1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,49	0,19
33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	-	8,79	3,38
33DM1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1McC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	2,27	0,65

Les constantes de vitesse apparente en hydrogénation de l'oléfine A en présence d'une oléfine C sont toutes inférieures à celles déterminées en absence d'une seconde oléfine. Ces éléments montrent que les oléfines sont, en plus d'être en compétition à l'adsorption, capables de modifier leurs cinétiques respectives.

En toute logique, d'après l'expression de la vitesse selon le modèle pseudo-Rideal proposé : 
$$V_A = \frac{k_A \cdot \lambda_A \cdot P_A \cdot P_{H_2}}{1 + \lambda_A \cdot P_A + \lambda_C \cdot P_C} \quad (18),$$

ni la constante de vitesse apparente k<sub>A</sub>, ni la constante d'adsorption λ<sub>A</sub> ne devraient changer en passant de l'oléfine A seule au mélange A / C. Or, des écarts importants sont observés (Tableaux 40, 43 et 44). Dans le Chapitre 3, des teneurs en carbone importantes ont été observées sur des catalyseurs ayant servi à la transformation du 1McC<sub>5</sub><sup>=</sup>. Ainsi, certaines de nos mesures cinétiques pourrait être faussées, la quantité de coke n'étant pas la même selon les oléfines transformées. Par ailleurs, si l'oléfine C occupait simplement les sites actifs, son effet inhibiteur (avec λ<sub>C</sub>P<sub>C</sub> au dénominateur de l'équation (18)) aurait suffi à décrire la cinétique sans modifier k<sub>A</sub> et λ<sub>A</sub>. L'oléfine C adsorbée doit perturber l'adsorption d'une oléfine A sur un site libre adjacent.

Pour répondre à ces interrogations, le recours à la modélisation moléculaire serait nécessaire afin d'évaluer les interactions électroniques à courte distante, notamment entre deux sites catalytiques adjacents et deux oléfines de structure différente.

## IV. Conclusion

Pour l'étude cinétique de l'hydrogénation des oléfines seules, les ordres en dihydrogène sont proches de 1 et ceux en oléfine compris entre 0,2 et 0,7. Ainsi la vitesse d'hydrogénation varie de façon linéaire avec la pression en dihydrogène. Un modèle cinétique simplifié selon Langmuir-Hinshelwood avec dissociation hétérolytique du dihydrogène sur une lacune et un anion soufre permet de rendre compte des évolutions des vitesses d'hydrogénation des oléfines en fonction des pressions partielles en dihydrogène et en oléfine. A partir de ce modèle, les constantes de vitesse apparente et d'adsorption des alcènes ont été déterminées. Il s'avère que l'échelle des constantes de vitesse est la même que celle des réactivités en hydrogénation. Ainsi, les différences de réactivités observées entre les oléfines sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés sont davantage dues à des paramètres cinétiques qu'à des phénomènes d'adsorption différents.

L'étude cinétique des oléfines en mélange a donné des résultats plus difficiles à interpréter. L'introduction d'une deuxième oléfine dans le milieu réactionnel modifie les constantes cinétiques et les constantes d'adsorption des oléfines en présence. Des calculs DFT permettraient de comprendre ces résultats expérimentaux.



## **CONCLUSION**



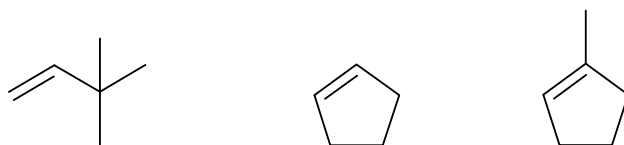
Ce travail s'inscrit dans le cadre de la réduction de la teneur en soufre des essences imposée par les nouvelles normes européennes sur les carburants. Dans le cas des essences, le problème concerne essentiellement les coupes issues du craquage catalytique (FCC), à l'origine de 90% des composés soufrés présents dans l'essence commerciale. Il s'agit de diminuer la teneur en soufre de ces fractions sans hydrogéner les oléfines qu'elles contiennent et qui leur confèrent un bon indice d'octane. Peu d'études ont été réalisées jusqu'à présent sur l'hydrogénation des alcènes sur catalyseurs sulfures, et les facteurs influençant cette réaction sont encore méconnus.

Dans ce contexte, la transformation de trois oléfines représentatives de la coupe FCC Naphta (le 1-méthylcyclopentène, le cyclopentène et le 3,3-diméthylbut-1-ène) a été étudiée dans un réacteur dynamique à lit fixe, sur catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés à 400°C, sous pression atmosphérique et à une température de 150°C. Les activités en hydrogénation des catalyseurs ont pu être déterminées pour chaque alcène. Les schémas réactionnels pour les différentes transformations ont été déterminés. Trois familles de réaction interviennent dans les transformations des oléfines étudiées :

- hydrogénation,
- isomérisation de position (par l'intermédiaire de sauts d'hydrures),
- isomérisation de squelette (par l'intermédiaire de sauts de groupements méthyles).

L'isomérisation de position de double liaison s'effectue très rapidement sur les trois catalyseurs sulfures étudiés alors que l'isomérisation de squelette se déroule à une vitesse comparable à la réaction d'hydrogénation.

Sur les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, les réactivités en hydrogénation des oléfines décroissent avec l'augmentation du nombre de substituants sur leurs doubles liaisons :



3,3-diméthylbut-1-ène > cyclopentène > 1-méthylcyclopentène

Cet ordre de réactivité correspond à celui observé sur catalyseurs métalliques. Par contre, sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le cyclopentène est plus réactif que le 3,3-diméthylbut-1-ène.

Un effet promoteur du nickel supérieur à celui du cobalt a été mis en évidence en hydrogénation des oléfines, alors que l'effet est inversé en isomérisation. Les catalyseurs

NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés ayant des performance similaires en hydrodésulfuration (HDS) ces résultats expliquent pourquoi les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont généralement considérés comme plus sélectifs que les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en HDS des essences de FCC.

La réactivité du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DM1C<sub>4</sub><sup>≡</sup>), molécule représentative de la coupe FCC Naphta, a été étudiée dans un réacteur dynamique à lit fixe sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, dans deux domaines distincts de température et de pression.

Pour une température de 150°C et sous pression atmosphérique, le 33DM1C<sub>4</sub><sup>≡</sup> se transforme suivant deux voies parallèles en produits d'hydrogénation et d'isomérisation.

Pour une température de 200°C et une pression de 20 bar (conditions se rapprochant davantage des conditions industrielles d'hydrotraitement d'une essence de FCC), seule la réaction d'hydrogénation a lieu.

L'effet de H<sub>2</sub>S a été étudié dans les deux cas. Cette molécule a un effet inhibiteur sur l'activité hydrogénante des catalyseurs sulfures étudiés, notamment sur le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré où cet effet est le plus important. A pression atmosphérique, un effet inhibiteur de H<sub>2</sub>S sur l'activité en isomérisation du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré a également été observé.

Ces résultats expérimentaux sont compatibles avec les modèles structuraux des phases sulfures obtenues récemment par des calculs DFT et les modèles de sites actifs plus anciens de Tanaka et Kazstelan. Il a été mis en évidence que les réactions d'hydrogénation se déroulaient majoritairement sur les bords métalliques des phases sulfures considérées alors que les réactions d'isomérisation se dérouleraient plutôt sur les bords soufres. La présence de nickel et de cobalt modifiant la morphologie et l'abondance relative de tel ou tel type de bord, les bords métalliques, qui sont intrinsèquement plus actifs que les bords soufre en hydrogénation, sont plus abondants sur la phase Ni-Mo-S, ce qui explique la forte activité hydrogénante et la forte sensibilité à H<sub>2</sub>S des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés.

Une étude cinétique de l'hydrogénation des oléfines a par ailleurs été menée. Les ordres en dihydrogène sont proches de 1 et ceux en oléfine compris entre 0,2 et 0,7. Ainsi la vitesse d'hydrogénation varie de façon linéaire avec la pression en dihydrogène. A partir

d'approximations réalisées sur un modèle selon Langmuir-Hinshelwood avec dissociation hétérolytique du dihydrogène sur une lacune et un anion soufre, un modèle cinétique simple de type Eley-Rideal a été développé et permet de rendre compte des évolutions des vitesses d'hydrogénation des oléfines en fonction des pressions partielles en dihydrogène et en oléfine. A partir de ce modèle, les constantes de vitesse apparente et d'adsorption des alcènes ont été déterminées. Il s'avère que l'échelle des constantes de vitesse est la même que celle des réactivités en hydrogénation. Ainsi, les différences de réactivités observées entre les oléfines sur les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés sont davantage dues à des paramètres cinétiques qu'à des phénomènes d'adsorption différents.



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**





- 1 Off. J. Eur. Commun. L350 (28 décembre 1998) 58
- 2 Off. J. Eur. Commun. L76 (22 mars 2003) 10
- 3 H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, "Hydrotreating Catalysis, Science and Technology", vol. 11, Springer Verlag, Berlin (1996)
- 4 C.Song, Catal. Today 86 (2003) 211-263
- 5 C. Marcilly, Stud. Surf. Sci. Catal. 135 (2001) 37
- 6 S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 1519-1523
- 7 J.C. Guibet, Carburants et Moteurs, Edition Technip, Paris (1997)
- 8 S.Brunet, D.Mey, G.Pérot, C.Bouchy, F.Diehl, Appl. Catal. A Gen. 278 (2005) 143-172
- 9 R. Prada Silva, P.Grange, B.Delmon, Stud. Surf. Sci. Catal. 52 (1990) 233
- 10 P. Arnoldy, J.A.M. Van Den Heijkant, G.D. De Bok, J.A. Moulijn, J.Catal. 92 (1985) 35-55
- 11 W. Qian, A. Ishihara, Y. Aoyama, T. Kabe, App. Catal. A : Gen. 196 (2000) 103-110
- 12 H. Topsøe, J. Catal. 216 (2003) 155-164
- 13 T.A. Pecoraro, R. R. Chianelli, J. Catal. 67 (1981) 430
- 14 R. R. Chianelli, T.A. Pecoraro, T. R. Halbert, W. H. Pan, E. I. Stiefel, J. Catal. 86 (1984) 226-230
- 15 S. Harris, R. R. Chianelli, J. Catal. 98 (1986) 17-31
- 16 H. Toulhoat, P. Raybaud, S. Kastelan, G. Kresse, J. Hafner, Catal. Today 50 (1999) 629-636
- 17 R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, Appl. Catal. A : Gen. 227 (2002) 83-96
- 18 F.E. Massoth, J.Catal. 36 (1975) 164-184
- 19 S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, C.R. Acad. Sc. Paris, t.299, Série II, n°7 (1984) 289-294
- 20 S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Appl. Catal. 13 (1984) 127-159
- 21 S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Bull. Soc. Chim. Belg. 93 (1984) 807
- 22 G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtai, J. Catal. 85 (1984) 44-52

- 23 F.E. Massoth, G. Muralidhar, J. Shabtai, *J. Catal.* 85 (1984) 53-62
- 24 M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 149 (1994) 414-427
- 25 H. Topsøe, B.S. Clausen, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 26 (1984) 395-420
- 26 R. Prins, V.H.J. De Beer, G. A. Somorjai, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 31 (1 & 2), (1989) 1-41
- 27 G.C.A. Schuit, B.C. Gates, *AIChE Journal* 19 (1973) 417-438
- 28 R.J.H. Voorhoeve, *J. Catal.* 23 (1971) 236-242
- 29 R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuiver, *J. Catal.* 23 (1971) 228-235
- 30 A.L. Farragher, P. Cossee, *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Cong. Catal.*, (J.W. Hightower ed.), North Holland, Amsterdam (1973) 1301
- 31 B. Delmon, *Proceeding of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum*, (H.F. Barry and P.C.M. Mitchell ed.), (1979) 73-84
- 32 H. Topsøe, R. Candia, N.Y. Topsøe, B.S. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 783-806
- 33 C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Morup, H. Topsøe, *J. Catal.* 68 (1981) 453-463
- 34 R. Candia, B.J. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 77 (1982) 564-566
- 35 N-Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* 84 (1983) 386-401
- 36 S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, E. Payen, H. Toulhoat, Y. Jacquin, *Appl. Catal.* 7 (1983) 91
- 37 H. Topsøe, N-Y. Topsøe, O. Sorensen, R. Candia, B.S. Clausen, S. Kallesoe, E. Pedersen, R. Nervald, *ACS Symp. Series No 279 (Proc. of the ACS National Meeting in Washington DC)* (1985) 235
- 38 O. Sorensen, B.S. Clausen, R. Candia, H. Topsøe, *Appl. Catal.* 13 (1985) 363-372
- 39 F. Delannay, *Appl. Catal.* 16 (1985) 135
- 40 E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot, *J. Mol. Struct.* 174 (1988) 71
- 41 E. Payen, S. Kasztelan, S. Houssenybay, R. Szymansky, J. Grimblot, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6501
- 42 S. Houssenybay, S. Kasztelan, H. Toulhoat, J.P. Bonnelle, J. Grimblot, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7176
- 43 C. Calais, N. Matsubayashi, C. Geantet, Y. Yoshimura, H. Shimada, A. Nishijima, M. Lacroix, M. Breysse, *J. Catal.* 174 (1998) 130

- 44 A. Traver, C. Dujardin, F. Maugé, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, *Catal. Today* 70 (2001) 255–269
- 45 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) 288-299
- 46 C. Dujardin, M.A. Lelias, J. van Gestel, A. Traver, J.C. Duchet, F. Mauge, *Appl. Catal. A : Gen.* 322 (2007) 46–57
- 47 F. Can, A. Traver, V. Ruaux, J.-P. Gilson, F. Maugé, R. Hub, R.F. Wormsbecher, *J. Catal.* 249 (2007) 79-92
- 48 J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 197 (2001) 1-5
- 49 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) 510-522
- 50 J.V. Lauritsen, M. Nybreg, J. K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* 224 (2004) 94-106
- 51 H. Topsøe, B. Hinnemann, J.K. Nørskov, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, P. L. Hansen, G. Hytoft, R. G. Egeberg, K. G. Knudsen, *Catal. Today* 107-108 (2005) 12-22
- 52 H. Topsøe, *Appl. Catal. A: Gen.* 322 (2007) 3-8
- 53 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) 220-233
- 54 L.S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 187 (1999) 109-122
- 55 P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 189 (2000) 129-146
- 56 P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 190 (2000) 128-143
- 57 S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11220-11229
- 58 S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5659-5667
- 59 A. Traver, H. Nakamura, R.A. Van Santen, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7084-7095
- 60 H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* 207 (2002) 76-87
- 61 H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.* 212 (2002) 33-38
- 62 J.F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4057-4064
- 63 M. Sun, J. Adjaye, A.E. Nelson, *Appl. Catal. A : Gen.* 263 (2004) 131-143

- 64 M. Sun, A. E. Nelson, J. Adjaye, *Catal. Today* 105 (2005) 36-43
- 65 M. Sun, A. E. Nelson, J. Adjaye, *J. Catal.* 233 (2005) 411-421
- 66 F. Dumeignil, J. F. Paul, E. Veilly, E. W. Qian, A. Ishihara, E. Payen, T. Kabe, *App. Catal. A : Gen.* 289 (2005) 51-58
- 67 Y. Aray, J. Rodriguez, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 265 (2007) 32-41
- 68 Y. Aray, J. Rodriguez, A. B. Vidal, S. Coll, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 271 (2007) 105-116
- 69 P. Raybaud, *Appl. Catal. A : Gen.* 322 (2007) 76-91
- 70 A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge, E. Veilly, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1261-1270
- 71 J.F. Paul, S. Cristol, E. Payen, *Catal. Today* 130 (2008) 139-148
- 72 R.R. Chianelli, A.F. Ruppert, S.K. Behal, B.H. Kear, A. Wold, R. Kershaw, *J. Catal.* 92 (1985) 56
- 73 M. Brorson, A. Carlsson, H. Topsøe, *Catal. Today* 123 (2007) 31-36
- 74 B.S. Clausen, W. Niemann, P. Zeuthen, H. Topsøe, *Am. Chem. Soc. Prepr., Div. Petr. Chem., Boston* (1990) 208
- 75 M. Breyse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, G. Pérot, *Catal. Rev., Vol.44, No. 4* (2002) 651-735
- 76 H. Topsøe, B.S. Clausen, *Appl. Catal.* 25 (1986) 273-293
- 77 H. Topsøe, B.S. Clausen, N-Y. Topsøe, P. Zeuthen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 53 (1990) 77-102
- 78 A.N. Startsev, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 37 (1995) 353-423
- 79 J. Mijoin, V. Thévenin, N. Garcia Aguirre, H. Yuze, J. Wang, W.Z. Li, G. Pérot, J.L. Lemberon, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 95-104
- 80 F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409-422
- 81 G. Berhault, M. Lacroix, M. Breyse, F. Maugé, J.C. Lavalley, H. Nie, L. Qu, *J. Catal.* 178 (1998) 555-565
- 82 M. Breyse, G. Berhault, S. Kasztelan, M. Lacroix, F. Maugé, G. Pérot, *Catal. Today* 66 (2001) 15-22
- 83 F. Bataille, J. Mijoin, J.L. Lemberon, G. Pérot, G. Berhault, M. Lacroix, F. Maugé, S. Kasztelan, M. Breyse, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 2831-2836

- 84 W. Qian, A. Ishihara, G. Wang, T. Tsuzuki, M. Godo, T. Kabe, *J. Catal.* 170 (1997) 286-294
- 85 T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian, A. Funato, T. Kawano, *React. Kinet. Catal. Lett.* 68 (1999) 69-75
- 86 D. Wang, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *J. Catal.* 209 (2002) 266-270
- 87 R. Ramachandran, F.E. Massoth, *Can. J. Chem. Eng.* 60 (1982) 17-22
- 88 G.B. Mc Garvey, S. Kasztelan, *J. Catal.* 148 (1994) 149-156
- 89 B. Scheffer, N.J.J. Dekker, P.J. Mangnus, A. Moulijn, *J. Catal.* 121 (1990) 31-46
- 90 R. Burch, A. Collins, *Appl. Catal.* 18 (1985) 373-387
- 91 L.P. Nielsen, S.V. Christensen, H. Topsøe, B.J. Clausen, *Catal. Lett.* 67 (2000) 81-85
- 92 G. Kalthod, W. Weller, *J. Catal.*, 98 (1986) 572-576
- 93 X.S. Li, Q. Xin, X.X. Guo, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.* 137 (1992) 385-393
- 94 P. Afanasiev, *Appl. Catal. A : Gen.* 303 (2006) 110-115
- 95 C.J. Wright, C. Sampson, D. Fraser, R.B. Moyes, P.B. Wells, C. Riekel, *J. Chem. Soc. Faraday I*, 76 (1980) 1585-1598
- 96 C. Sampson, J.M. Thomas, S. Vasudevan, C.J. Wright, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 1215
- 97 P.N. Jones, E. Knozinger, W. Langel, R.B. Moyes, J. Tomkinson, *Surf. Sci.* 207 (1988) 159-176
- 98 P. Hou, H. Wise, *J. Catal.* 78 (1982) 469-472
- 99 J. Maternova, *Appl. Catal.* 3 (1982) 3-11
- 100 A. Blackburn, P.A. Sermon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 33A (1983) 120-121
- 101 P.T. Vasudevan, S.W. Weller, *J. Catal.* 99 (1986) 235-238
- 102 H. Wise, *Proceeding of the Amax 5<sup>th</sup> International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Pergamon Press, Oxford (1986) 145
- 103 W.P. Dianis, *Appl. Catal.* 30 (1987) 99-121
- 104 L. Jalowiecki, A. Aboulaz, S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Catal.* 120 (1989) 108-117
- 105 J. Polz, H. Zeilinger, B. Muller, H. Knozinger, *J. Catal.* 120 (1989) 22-28
- 106 T. Komatsu, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8131-8137

- 107 K.M. Reddy, K.V.R. Chary, V.S. Subrahmanyam, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 81 (1985) 1655-1667
- 108 P. Sundberg, R.B. Moyes, J. Tomkinson, Bull. Soc. Chim. Belg. 100 (1991) 967-976
- 109 L. Jalowiecki, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, J. Catal. 159 (1996) 236-245
- 110 P. d'Araujo, C. Thomas, L. Vivier, D. Duprez, G. Pérot, S. Kasztelan, Catal. Lett. 34 (1995) 375-378
- 111 C. Thomas, Thèse de l'Université de Poitiers (1997)
- 112 C. Thomas, L. Vivier, J.L. Lemberon, S. Kasztelan, G. Pérot, J. Catal. 167 (1997) 1-11
- 113 C. Thomas, L. Vivier, A. Travert, F. Maugé, S. Kasztelan, G. Pérot, J.Catal. 179 (1998) 495-502
- 114 C. Thomas, L. Vivier, M. Lescanne, S. Kasztelan, G. Pérot, Catal. Lett. 58 (1999) 33-35
- 115 A. Scaffidi, L. Vivier, A. Travert, F. Maugé, S. Kasztelan, C. Scott, G. Pérot, Stud. Surf. Sci. Catal. 138 (2001) 31-38
- 116 M. Brémaud, Thèse de l'Université de Poitiers (2003)
- 117 M. Brémaud, L. Vivier, G. Pérot, V. Harlé, Prep. Am. Chem. Soc. Prepr., Div. Fuel. Chem. 48 (2003) 129
- 118 M. Brémaud, L. Vivier, G. Pérot, V. Harlé, C. Bouchy, Appl. Catal. A : Gen. 289 (2005) 44-50
- 119 J. van Gestel, J. Leglise, J-C. Duchet, Appl. Catal. A 92 (1992) 143-154
- 120 S. Kasztelan, D. Guillaume, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 203-210
- 121 J.B. Goodenough, Proceeding of the 4<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum, (H.F. Barry and P.C.H. Mitchell ed), Climax molybdenum Company (1982) 1-22
- 122 A.B. Anderson, Z.Y. Al-Saigh, W.K. Hall, J. Phys. Chem. 92 (1988) 803-809
- 123 E. O. Orozco, M. Vrinat, App. Catal. A : Gen. 170 (1998) 195-206
- 124 S. Blanchin, P. Galtier, S. Kasztelan, S. Kressmann, H. Penet, G. Pérot, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 10860-10866
- 125 A. Daudin, Thèse de l'Université de Poitiers (2006)
- 126 A. Daudin, S. Brunet, G. Pérot, P. Raybaud, C. Bouchy, J. Catal. 248 (2007) 111-119
- 127 M. Lacroix, S. Yuan, M. Breysse, C. Doremieux-Morin, J. Fraissard, J. Catal. 138 (1992) 409-413

- 128 T. Komatsu, W. K. Hall, J. Phys. Chem 95 (1991) 9966-9974
- 129 N. Y. Topsøe, H. Topsøe, J. Catal 139 (1993) 631-640
- 130 E. J. M. Hensen, G. M. H. J. Lardinois, V. H. J. De Beer, J. A. R. van Veen, R.A. van Santen, J. Catal. 187 (1999) 95-108
- 131 J.T. Miller, W.J. Reagan, J.A. Kaduk, C.L. Marshall, A.J. Kropf, J. Catal. 193 (2000) 123-131
- 132 B. Delmon, Catal. Lett. 22 (1993) 1-32
- 133 R.R. Chianelli, M. Daage, M.J. Ledoux, Adv. Catalysis 40 (1994) 177
- 134 J.F. Le Page, Catalyse de Contact, Edition Technip (1978) 441
- 135 D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl, J. Catal 227 (2004) 436-447
- 136 P. Desikan, C. H. Amberg, Can. J. Chem. 42 (1964) 843-850
- 137 H.C. Lee, J.B. Butt, J. Catal. 49 (1977) 320-331
- 138 S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 5110-5117
- 139 S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 1748-1754
- 140 J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Schuit, J. Catal. 15 (1969) 179
- 141 R. Candia, B.S. Clausen, J. Bartholdy, N.-Y. Topsøe, B. Lengeler, H. Topsøe, Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Catal., vol.2, Verlag Chemie, Weinheim,Berlin (1984) 375
- 142 D. Mey, Thèse de l'Université de Poitiers (2003)
- 143 N. Guernalec, C. Tivadar, P. Raybaud, C. Geantet, M. Vrinat, Catal. Today 98 (2004) 61-66
- 144 A.V. Sapre, B.C. Gates, Ind. Eng. Chem. Process. Des.Dev. 20(1) (1981) 69-73
- 145 A.V. Sapre, B.C. Gates, Ind. Eng. Chem. Process. Des.Dev., 21 (1982) 86-94
- 146 R. Rosal, F. Diez, H. Sastre, Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 1007-1012
- 147 S. Kasztelan, C.R. Acad. Sc. Paris, t.317, Série II (1993) 171-177
- 148 N. Marchal, D. Guillaume, S. Mignard, S. Kasztelan, dans « Hydrotreating Technology for Pollution Control Catalyst » (Mario L. Occelli, Russel Chianelli Eds) (1994),pp 278-290
- 149 N. Marchal, S. Mignard, S. Kasztelan, Catal. Today 29 (1996) 203-207
- 150 N. Marchal, D. Guillaume, S. Mignard, S. Kasztelan, Chem. Ind. (Dekker) 67 (1996) 277-290

- 151 J. Quartararo, S. Mignard, S. Kasztelan, *Catal. Lett.* 61 (1999) 167-172
- 152 W. K. Meerbott, G.P. Hinds, *Ind. Eng. Chem.* 47 (4) (1955) 749-752
- 153 M. Kraus, *Adv. Catalysis* 29 (1980) 51
- 154 J. Uchytíl, E. Jahubicková, M. Kraus, *J. Catal.* 64 (1980) 143-149
- 155 T. Okuhara, K.I. Tanaka, *J.C.S. Chem. Comm.* (1976) 199-200
- 156 T. Okuhara, K.I. Tanaka, K. Miyahara, *J. Catal.* 48 (1977) 229-236
- 157 T. Okuhara, T. Kondo, K.I. Tanaka, K. Miyahara, *J. Phys. Chem.* 81(1) (1977) 90-91
- 158 T. Okuhara, K.I. Tanaka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 75 (1979) 1403-1416
- 159 K.I. Tanaka, *Adv. Catalysis* 33 (1985) 99-157
- 160 K.I. Tanaka, N. Takehiro, *J. Mol. Cat. A : Chemical* 141 (1999) 39-55
- 161 S. Siegel, *J. Catal.* 30 (1973) 139-145
- 162 A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Catal.* 109 (1988) 320-328
- 163 S. Kasztelan, *Langmuir* 6 (1990) 590-595
- 164 J. Barbour, K.C. Campbell, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1982) 1371-1372
- 165 D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 79<sup>th</sup> Edition (1998-1999)
- 166 J.F. Le Page, *Catalyse de Contact*, Edition Technip (1978)
- 167 M. Guisnet, *Thèse de l'Université de Poitiers* (1970)
- 168 A. Roine, *HSC Chemistry® for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database, Version 5.0*, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, 2002, ISBN 952-9507-08-9
- 169 D.R. Stull, E.F.Jr. Westrum, G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley and Sons Inc. New York (1969)
- 170 J. March, *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 4<sup>th</sup> Edt, A Wiley-Interscience Publication (1992) p 771
- 171 R. Maurel, J. Tellier, *Bull. Soc. Chim .Fr.* (1968) 4191-4194
- 172 S. Hatanaka, *Catalysis Surveys From Asia* 9-2 (2005) 87
- 173 S. Karmal, G. Pérot, D. Duprez, *J. Catal.* 130 (1991) 212-219