

Catalyseurs d'hydrotraitement Nature des sites actifs

Lors de l'hydrotraitement des essences, plusieurs types de réactions ont lieu:

- l'hydrodésulfuration des composés soufrés qui peut faire intervenir des réactions d'hydrogénation, des réactions d'hydrogénolyse et des réactions d'isomérisation,
- l'hydrogénation et l'isomérisation squelettale des hydrocarbures insaturés tels que les dioléfines et les oléfines; les conditions opératoires lors de l'hydrodésulfuration des essences étant trop douces pour permettre l'hydrogénation des aromatiques,
- la recombinaison entre l'hydrogène sulfuré et les oléfines pour former des mercaptans.

Compte tenu de la concentration en composés soufrés du milieu réactionnel, il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs thio-résistants, c'est pourquoi les sulfures de métaux de transition (souvent à base de molybdène) sont généralement préférés.

La nature exacte et le nombre des sites actifs des catalyseurs à base de sulfure de métaux sont l'objet d'un large débat scientifique. L'influence des promoteurs et des supports sur la nature des sites actifs est également mal connue et sujet à controverses.

1.1. Catalyseurs non promus

1.1.1. Origine de l'activité catalytique

Les catalyseurs d'hydrotraitement non promus sont généralement à base de feuillets de sulfure de molybdène MoS_2 . D'après Prins [17], ces feuillets sont orientés de deux manières possibles sur l'alumine : soit parallèlement à la surface "basal bonding", soit perpendiculairement à la surface "edge bonding" (Figure 1- 1).

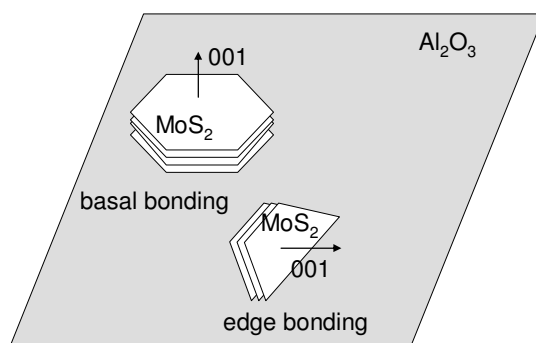
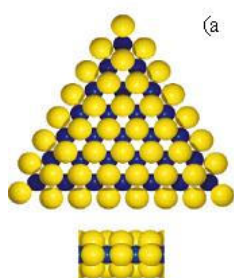
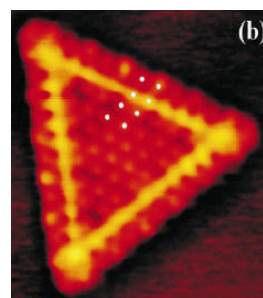


Figure 1- 1: Orientation des feuillets de MoS₂ sur la surface de l'alumine. D'après [17]

La composition de ces structures planes est à l'heure actuelle bien connue, notamment grâce à de nouvelles techniques d'imagerie à l'échelle atomique (Figure 1- 2) [18].



(a) Modèle de cluster triangulaire montrant des atomes de bord de Mo (bleu) et des atomes de bord de soufre (jaune).



(b) Image STM (scanning Tunneling Microscopy) d'un nanocluster monocouche de MoS₂ (48 Å * 53 Å)

Figure 1- 2: Feuillet de MoS₂. D'après [18].

Bachelier et coll. [19] ont étudié l'impact de la teneur en oxyde de molybdène (entre 3 et 21% poids) sur les catalyseurs de type MoS₂ /Al₂O₃. La réactivité d'un mélange composé de thiophène et de propène a montré qu'un maximum d'activité est observé pour 10% d'oxyde de molybdène. La sélectivité hydrogénation/hydrodésulfuration variant avec la teneur en molybdène, les auteurs en déduisent l'existence de deux sites actifs différents dont la distribution serait liée à la teneur en atome de molybdène.

Kasztelan [20] a permis de mieux comprendre l'activité et la nature des sites catalytiques présents sur les catalyseurs MoS₂ en étudiant les réactions d'isomérisation et d'hydrogénation de

diènes (cis-1,3-pentadiène à 50°C et à pression atmosphérique) sur catalyseur MoS₂ non promu. D'après l'auteur, ce sont les ions Mo qui sont actifs pour les réactions considérées. Compte tenu de la structure des cristaux de MoS₂, tous les ions molybdène présents dans ce plan sont identiques. Kasztelan en conclut donc que l'hydrogénation et l'isomérisation sont réalisées par les mêmes ions molybdène, et selon lui, la différenciation des sites catalytiques ne peut pas s'expliquer par des localisations différentes des ions Mo⁴⁺.

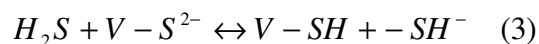
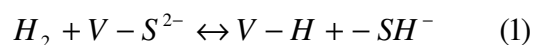
Le concept de dépendance de la nature de la réaction effectuée avec le degré d'insaturation de l'ion métallique a été proposé par Tanaka [21] pour l'hydrogénation des oléfines sur des sulfures : l'hydrogénation serait effectuée par un ion ayant trois insaturations de coordination tandis que l'isomérisation ne nécessiterait que deux insaturations de coordination. Selon cet auteur, c'est l'arrangement des ions sulfures et des lacunes à la surface qui déterminerait la réaction effectuée bien que tous les atomes de Mo soient identiques.

Certains auteurs mettent en avant la compétition souvent observée entre les réactifs et proposent que ceux-ci interagissent avec le même ion Mo⁴⁺ (site unique). D'autres notent que les sélectivités varient souvent différemment lorsque des paramètres de compositions ou de conditions de sulfuration changent et proposent l'existence de sites différents. En avançant une différence de sélectivité selon l'environnement de la molécule adsorbée et donc de l'état de surface de la phase active pendant la réaction, les théories de Kasztelan et de Tanaka se veulent "réconciliatrices" des interprétations de la littérature portant sur la nature des sites actifs en hydrotraitement.

Quel que soit le nombre de sites actifs, il a été largement reconnu que les lacunes en anions S²⁻ au niveau des feuillets de MoS₂ sont responsables de la formation de sites de coordination métalliques insaturés ("coordinatively unsaturated sites" CUS) [12, 22] et que ces derniers sont essentiels pour l'activité des catalyseurs aussi bien en hydrogénation qu'en hydrodésulfuration.

La revue de Breyse et coll.[23] rassemble un certain nombre de travaux relatant le rôle de la phase sulfure pour les catalyseurs de type MoS₂/Al₂O₃. Ainsi, la phase sulfure serait essentielle pour dissocier l'hydrogène hétérolytiquement (1) ou homolytiquement (2) grâce à des sites constitués de vacances et d'ions S²⁻, puis cet hydrogène adsorbé migrerait vers la phase alumine afin d'être stocké. La dissociation de l'hydrogène sulfuré (3) s'effectuerait sur les

même sites que dans le cas de l'hydrogène et ces deux molécules rentreraient en compétition directe.



Toujours selon les mêmes auteurs, en absence de phase sulfure, l'alumine seule n'est pas capable de réaliser la réaction d'hydrogénation alors que la réaction d'isomérisation est possible en partie. A l'inverse, une phase sulfure MoS₂ non supportée adsorbe 2.5 fois moins d'hydrogène que dans le cas d'un catalyseur supporté. Le rôle du support est donc très important même si selon ces auteurs il ne dispose pas de sites actifs permettant hydrogénation ou désulfuration.

1.1.2. Influence de l'empilement

1.1.2.1. Le modèle Rim-Edge

Dans les catalyseurs non promus, les atomes de molybdène sont présents dans des empilements de feuillets MoS₂ maintenus par des forces de Van der Waals [12]. Il a été établi [24] que les réactions d'hydrotraitement sur les catalyseurs non promus s'effectuaient sur des sites associés avec les plans de bord: c'est le modèle "Rim-Edge".

Ce modèle a été développé en étudiant les réactions se produisant à partir du dibenzothiophène sur un catalyseur MoS₂. Selon Daage et Chianelli [24], deux types de sites catalytiques existeraient (Figure 1- 3). Des sites "rim", actifs en hydrodésulfuration et en hydrogénation pour les grandes molécules comme le dibenzothiophène (3 lacunes de soufre), seraient présents au sommet et à la base des multi couches de MoS₂. Les couches contenues entre les extrémités présenteraient des sites "edge", actifs en hydrodésulfuration seulement (une seule lacune de soufre). La concentration des différents sites dépendrait directement de la morphologie des cristaux de MoS₂.

Cependant, ces conclusions sont basées sur l'étude du dibenzothiophène seul et l'encombrement stérique de cette molécule n'est pas pris en compte.

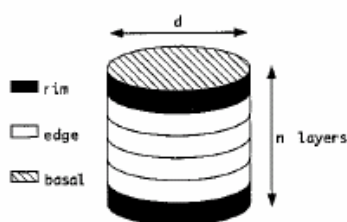


Figure 1- 3: Modèle Rim-Edge d'une particule MoS₂

1.1.2.2. Le degré d'empilement

En maîtrisant la croissance des empilements de cristaux, il paraîtrait donc envisageable de modifier la sélectivité d'un catalyseur, cependant, dans la pratique, il est très difficile de modifier significativement la morphologie d'un catalyseur et notamment son degré d'empilement. L'objectif des travaux de Da Silva [25] était d'étudier l'influence de la hauteur de l'empilement de feuillets de MoS₂ sur l'activité et la sélectivité du système catalytique MoS₂/Al₂O₃ pour des réactions d'hydrogénation, d'hydrodésulfuration et d'hydrodésazotation. Il s'est avéré impossible de faire varier l'empilement, seule la longueur des feuillets a pu être modifiée via la teneur en molybdène et la température de sulfuration. En travaillant sur l'hydrogénation du méthylnaphtalène et l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène, cet auteur a souligné à son tour le rôle prépondérant des atomes de molybdène de bord et de coin dans l'activité catalytique.

En revanche, Hensen et coll. [26] ont réussi à faire varier le degré d'empilement des feuillets de MoS₂ de manière significative: entre 1,4 et 2,7, en faisant varier le support du catalyseur (Tableau 1- 1, Tableau 1- 2). En opposition aux conclusions de Daage et Chianelli, Hensen et coll. ont observé qu'un degré d'empilement plus élevé ne modifiait pas la sélectivité HDS/HYD dans le cas de l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT) (Tableau 1- 2), car les deux réactions sont favorisées de la même manière avec l'augmentation du degré d'empilement. Ils en concluent que les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation du DBT se réalisent via une adsorption planaire orientée. Dans le cas de molécules de taille plus petite comme le thiophène (Tableau 1- 1), seule la réaction d'hydrogénation est favorisée par l'augmentation du degré d'empilement. Les différences observées d'empilement et d'activités catalytiques pourraient être dues au changement de support. De plus les fractions d'atomes de mo-

lybdène disponibles à la surface catalytique sont très variables, ce qui rend difficilement interprétable les résultats expérimentaux de ce travail. En effet il a été établi que la quantité des atomes de molybdène est corrélée à l'activité catalytique [19]. Hensen conclut en insistant sur la complexité du système étudié car l'activité du catalyseur dépend de nombreux facteurs dont l'interaction métal-support, la morphologie de la phase MoS₂, le choix du support et la taille des réactifs.

**Tableau 1- 1: Paramètres cinétiques pour l'HDS du thiophène (623K, 1bar)
[d'après [26]]**

	Mo/C	Mo/Al	Mo-NTA/Al	Mo/Si	Mo/ASA
degré d'empilement moyen	-	1.4	1.7	2.7	2.5
fraction d'atomes de Mo disponibles	-	0.49	0.34	0.23	0.3
activité globale d'HDS (h ⁻¹)	3.69	0.95	1.2	0.9	1.3
Activité intrinsèque d'HDS (h ⁻¹)	4.9	2	3.5	3.9	4.3
k _{HDS} (10 ³ .(Pa.h) ⁻¹)	1.43	0.75	1.15	0.7	0.1
k _{HYD} (10 ³ .(Pa.h) ⁻¹)	0.25	0.023	0.07	0.11	0.32
k _{HDS} /k _{HYD}	5.72	32.61	16.43	6.36	0.31

**Tableau 1- 2: Paramètres cinétiques intrinsèques pour l'HDS du DBT (573K,
30bar, 200 ppm DBT) [d'après [26]]**

	Mo/C	Mo/Al	Mo-NTA/Al	Mo/Si	Mo/ASA
degré d'empilement moyen	-	1.4	1.7	2.7	2.5
fraction d'atomes de Mo disponibles	-	0.49	0.34	0.23	0.3
k _{HDS} (h ⁻¹)	33	31	51	96	53
k _{HYD} (h ⁻¹)	5.5	6.5	11	17	33
k _{HDS} /k _{HYD}	6.00	4.77	4.64	5.65	1.61

1.1.3. Influence de la nature du support

L'influence de la nature du support sur l'activité catalytique est unanimement reconnue, mais en ce qui concerne l'influence sur les sélectivités, des contradictions subsistent. Hensen et coll.[26] ont étudié cette influence sur les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation du thiophène et du dibenzothiophène ainsi que l'hydrogénation du toluène sur des catalyseurs non promus. Ils ont pu observer que le changement de support faisait varier largement la dis-

persion des agrégats MoS_2 ainsi que leur morphologie en évaluant la fraction d'atomes de molybdène localisés sur les bords des feuillets de MoS_2 ainsi que l'empilement moyen. Alors que l'utilisation du nitrilotriacétate (NTA) permet d'améliorer le degré d'empilement par rapport au catalyseur de base Mo/Al, il fait diminuer considérablement la dispersion des agrégats MoS_2 , cet effet étant expliqué par la diminution de l'interaction support-métal. L'utilisation de la silice comme support permet d'obtenir un degré d'empilement plus élevé mais en revanche, la proportion des atomes de molybdène de bord est plus faible (les cristallites sont plus gros).

Zdrazil [27] a, quant à lui, observé une légère différence de sélectivité du taux d'hydrogénation / taux d'hydrogénolyse des liaisons C-S lors de l'hydrodésulfuration du benzothiophène (21 bars, 270°C) sur des catalyseurs MoS_2 sur alumine d'une part et carbone d'autre part. L'intermédiaire hydrogéné dihydrobenzothiophène (DHBT) est plus présent dans le cas du catalyseur dont le support est de type carbone. La différence serait attribuée à une meilleure dispersion de la phase active dans le cas de l'alumine.

L'ensemble de ces travaux semble montrer un effet important de la dispersion des agrégats et de la force des liaisons métal-support sur l'activité catalytique.

En revanche, Miller et coll. [28] n'ont pas observé de différence significative de réactivité, ni de sélectivité lors de l'étude de l'hydrodésulfuration d'une essence de FCC en faisant varier la nature des supports de catalyseurs de type MoS_2 . L'activité d'hydrodésulfuration sur le catalyseur supporté par la silice est du même ordre de grandeur que celle observée sur le catalyseur supporté par l'alumine. Quant à l'addition de césium, censé rendre le support plus basique, elle n'a eu aucun effet. Ces auteurs concluent que l'activité catalytique est indépendante de la composition du support et de ses propriétés physiques ainsi que de la taille des particules de MoS_2 . La sélectivité observée s'explique selon lui, par l'existence d'un seul type de site actif et par une adsorption préférentielle des composés soufrés sur ces sites, bloquant ainsi l'accès aux oléfines.

Les travaux récents de Benbelkacem et Bouchy [29] sur le dopage au lanthane de supports alumine vont dans le sens des travaux de Miller. Le dopage au lanthane a permis de diminuer l'acidité du support alumine gamma tout en conservant les propriétés électroniques de la phase MoS_2 . Les résultats obtenus n'ont pas montré d'effet bénéfique de la part du lanthane sur la sélectivité et l'activité hydrodésulfurante s'est vue diminuer. Ce dernier phénomène est attri-

bué à la diminution de la quantité de sites actifs sur le catalyseur dopé (hypothèse confirmée par l'analyse Infra Rouge d'adsorption de CO).

La connaissance des catalyseurs non promus et de la nature de leurs sites actifs apparaît loin d'être complète à l'heure actuelle. Depuis l'amélioration majeure des catalyseurs par l'ajout d'un promoteur, les catalyseurs de type MoS₂ non promus sont devenus assez peu intéressants aux yeux des industriels et les recherches se focalisent vers les catalyseurs de type CoMo ou NiMo, nettement plus actifs. Cependant, comprendre le système non promu est une première étape très importante pour les chercheurs afin de mieux comprendre les systèmes promus.

1.2. Catalyseurs promus

1.2.1. Généralités

Dans l'application d'hydrodésulfuration d'essences, les catalyseurs généralement utilisés sont de type sulfure contenant un élément du groupe VIb (Mo,W) associé à un promoteur à base d'un autre métal appartenant au groupe VIII (et plus particulièrement le cobalt ou le nickel) avec un ratio
$$\frac{\text{promoteur (Co ou Ni)}}{\text{promoteur (Co ou Ni) + métal (Mo)}} = 0.3$$
 [20, 22, 30-32].

Si l'effet observé du promoteur est clair, son mécanisme d'action l'est beaucoup moins. L'atome étranger favorise largement la formation de défauts dans la structure cristalline (création de lacunes d'atome de soufre). D'après Homma et coll. [33] plus de 60% des sites Mo de bord sont libres d'atomes de soufre dans le cas de catalyseurs promus. Le promoteur peut également changer la structure électronique du métal de base contenu dans le catalyseur et donc la force de chimisorption des sites actifs [34]. Il est maintenant admis que le promoteur est localisé à la périphérie des feuillets de MoS₂, en "décoration" (Figure 1- 4) [18].

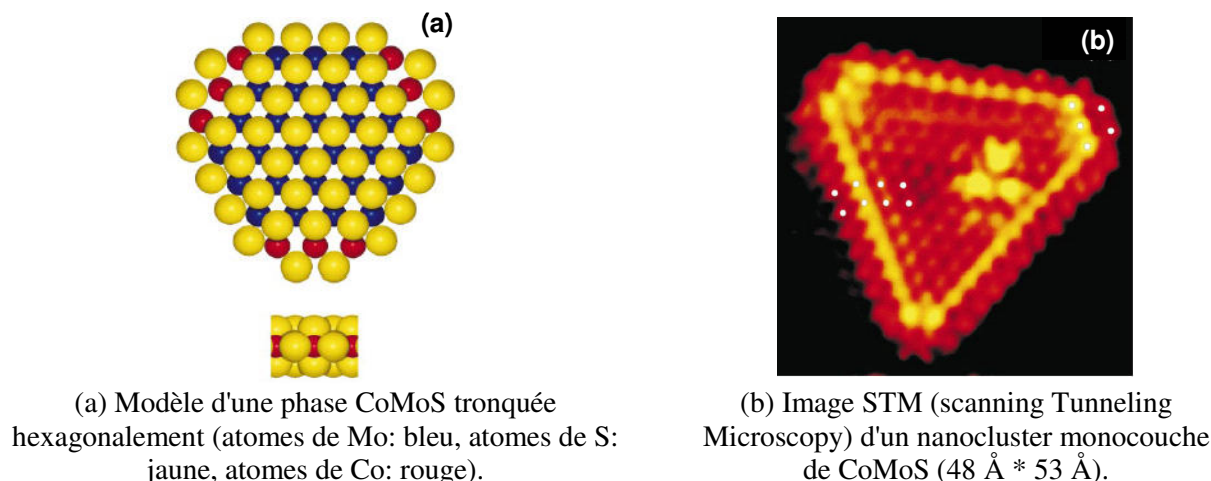


Figure 1- 4: Feuillet de CoMoS (d'après [18])

1.2.2. Interprétation du rôle du promoteur

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'effet de promotion :

- Le modèle du "Remote Control" de Delmon [31], ou contrôle à distance. Le catalyseur comporterait des cristallites de Co_9S_8 et de MoS_2 . le rôle de promoteur est expliqué par un effet de synergie à l'interface des deux types de cristallites (transfert électronique à la jonction Co_9S_8 - MoS_2) et fait intervenir le déplacement des espèces "hydrogènes spill over" à la surface du support.
- le modèle "CoMoS" de Topsoe [12] se base sur l'existence d'une phase mixte CoMoS où le cobalt se positionnerait en décoration des cristallites de MoS_2 . Le cobalt existerait sous trois formes distinctes (CoMoS , Co_9S_8 et CoAl_2O_4), mais seuls les sites CoMoS seraient actifs.

Les nouvelles technologies d'imagerie tendent à appuyer à l'heure actuelle le modèle de Topsoe (Figure 1- 4).

L'addition de cobalt ou de nickel ne modifierait pas les énergies d'activation des différentes étapes de la réaction responsables de la rupture de la liaison C-S lors de l'hydrodésulfuration, mais cet ajout a un effet sur la mobilité des atomes de soufre [22]. Les expériences à l'aide de soufre marqué ^{35}S ont permis de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction d'élimination de la molécule d' H_2S sur des catalyseurs promus (au cobalt ou au nickel) ou non lors de la formation de sites de coordination métalliques insaturés ("Coordinatively Unsaturated Sites", CUS). Sur un catalyseur de type $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, l'énergie d'activation mesurée est

égale à 33 kJ/mol, sur un catalyseur de type CoMo/Al₂O₃, elle est égale à 31 kJ/mol alors que sur catalyseur non promu Mo/Al₂O₃ la valeur obtenue est de 42 kJ/mol. Cela prouverait que l'effet des promoteurs Co ou Ni est lié au moins pour partie à une meilleure mobilité du soufre sur les catalyseurs promus.

La formation d'une liaison métal-soufre entre l'atome de molybdène et l'atome de soufre de la molécule à désulfurer implique une interaction électronique selon Daudin [34, 35]. Cet auteur évalue l'énergie de la liaison métal-soufre pour la phase MoS₂ à 167.5 kJ.mol⁻¹. La rétrodonation d'électrons *d* du métal vers l'orbitale anti-liante (π^*) du thiophène affaiblit une liaison C-S du cycle thiophénique et aboutit à sa rupture. En ce sens, l'apport de densité électronique du promoteur vers le métal promu permet d'expliquer l'origine électronique de la promotion. Cet auteur a montré également qu'il était possible de corrélérer l'activité hydrogénante avec l'énergie des liaisons soufre-métal sous la forme de courbe volcan dans le cas de catalyseurs promus non supportés, ce qui avait été précédemment reporté par Topsoe et col. [36]. Selon ces auteurs, la concentration de sites CUS et de groupements -SH gouvernerait l'activité hydrodésulfurante.

1.2.3. CoMoS de type I et II

Dans les années 80, l'utilisation de la spectroscopie d'émission Mössbauer (MES) a permis de mieux connaître les configurations dans lesquelles se trouvait le cobalt dans les catalyseurs de type CoMo/Al₂O₃. Il s'avère que le cobalt est à la fois présent dans la matrice alumine (Co:Al₂O₃), sous la forme Co₉S₈ qui est l'état thermodynamiquement stable de l'association soufre-cobalt dans les conditions opératoires usuelles et également sous une phase mixte Co-Mo-S (Figure 1- 5). La proportion de chaque entité dépend fortement des paramètres de préparation du catalyseur comme le ratio Co:Mo et le mode de préparation. La promotion de l'activité hydrodésulfurante serait liée à la présence de la phase mixte Co-Mo-S, alors que la phase Co₉S₈ n'a pas d'effet significatif sur cette réaction [37].

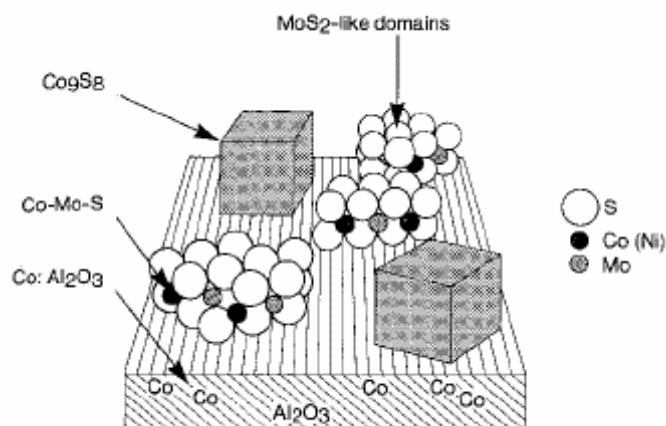


Figure 1- 5: Représentation schématique des différentes phases présentes sur un catalyseur de type CoMo/Al₂O₃ d'après Topsoe et coll. [37]

Selon la température de sulfuration (élevée ou non), deux types de phase mixte sont observés: une phase dite "Co-Mo-S de type I" (température de sulfuration autour de 400°C) et une phase "Co-Mo-S de type II" (température de sulfuration autour de 600°C). L'activité catalytique de la phase de type II est plus élevée que celle de type I. Bouwens et coll. [38] ont étudié les différences structurales entre une phase mixte Co-Mo-S type I sur un support alumine et des phases Co-Mo-S de type II sur différents types de supports (alumine, silice, et carbone). Ces auteurs en déduisent que la phase CoMoS de type I est composée de particules MoS₂ dispersées en monocouche alors que la phase de type II est une structure multicouche. Plus récemment il a été montré qu'un type de liaison particulier existait entre la phase Co-Mo-S de type I et le support alumine : Mo-O-Al [39]. Ce type de liaison, absente dans la phase de type II car rompu par la température élevée de sulfuration, modifierait les propriétés catalytiques de la structure Co-Mo-S.

1.2.4. Nature des sites actifs

Outre les sites "CUS", divers auteurs proposent l'implication dans l'acte catalytique d'autres espèces également situées sur les plans de bord des feuillets de MoS₂ et qui modifieraient les sites actifs, telles que des protons ou des groupes SH dans les réactions d'hydrotraitement.

C'est notamment le cas de Delmon et de sa théorie du "Remote Control"[31]. Li et Delmon [40] ont ainsi proposé que les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation s'effectuent

sur deux types distincts de sites. Ces sites possèderaient trois lacunes en ions soufre par atome de molybdène avec pour les sites d'hydrodésulfuration, la présence d'un groupement SH vicinal (Figure 1- 6). Une interconversion serait possible entre ces différents sites, interconversion gouvernée par la pression partielle en H₂S et qui ferait varier le ratio entre le nombre de sites d'hydrogénation et le nombre de sites responsables de l'hydrogénolyse.

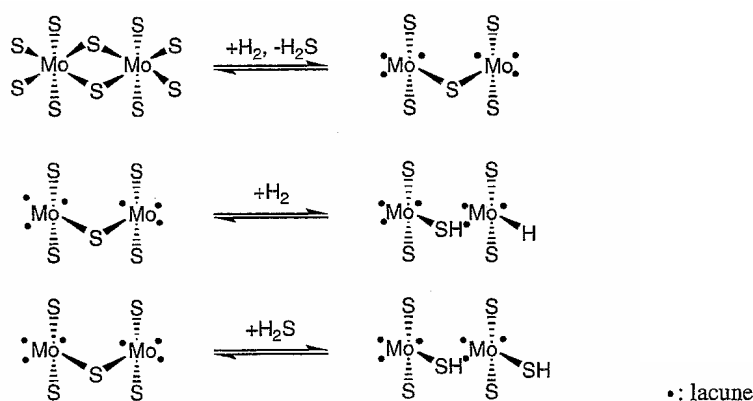


Figure 1- 6: les sites actifs selon Li & Delmon [40]

Pour les catalyseurs promus, comme pour les non promus, la question de la nature des sites reste donc sujet à discussion. Pour certains [41, 42], un seul type de centre actif est capable de réaliser les différentes réactions mises en oeuvre. Certains auteurs [43, 44] ont développé une théorie basée sur un nombre fixe de types de sites actifs indépendant des conditions réactionnelles et déterminé par la composition et le prétraitement du catalyseur. Mais cette théorie s'appuie seulement sur une étude expérimentale effectuée à faible pression partielle d'H₂S.

D'autres auteurs ont fait varier de manière plus importante cette pression partielle, notamment Froment qui a repris la théorie du Remote control, développée par Delmon pour les catalyseurs de type CoMo. Les sites actifs d'hydrogénation situés sur la phase de sulfure de molybdène seraient créés par un phénomène de "spill-over" de l'hydrogène généré par la phase de sulfure de cobalt. Le mécanisme proposé à partir de l'étude des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation du thiophène prédit la variation d'activité de l'hydrodésulfuration et de l'hydrogénation en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré [45, 46]. Selon ces auteurs, le thiophène serait d'abord désulfuré sur des sites d'hydrogénolyse (sites σ) et les intermédiaires butènes formés seraient hydrogénés sur des sites d'hydrogénation (sites τ). L'ad-

sorption d' H_2S sur des sites τ pourrait les transformer en sites d'hydrogénolyse σ' , les coefficients d'adsorption sur les sites σ et σ' étant considérés comme équivalents. Les auteurs observent que la sélectivité pour l'hydrogénation diminue avec l'augmentation de la pression partielle en H_2S . Cela pourrait s'expliquer par une compétition d'adsorption d' H_2S sur les sites σ et τ et/ou par une interconversion contrôlée par la pression partielle d'hydrogène sulfuré entre ces mêmes sites.

Récemment, une nouvelle théorie sur la nature des sites actifs [39, 47, 48] a été développée grâce à l'émergence de nouvelles techniques de pointe telles que la microscopie à effet tunnel (STM) ou la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) capables de donner une résolution à l'échelle atomique des feuillets de MoS_2 . Selon ces auteurs, les sites CUS ($\text{Mo}\square$) ne sont pas les seuls à avoir une activité catalytique. Ainsi, des sites de bord appelés "brim", présents uniquement sur le feuillet du sommet de l'empilement des cristaux de MoS_2 , possèderaient un caractère métallique permettant aux molécules soufrées de s'adsorber de manière préférentielle. Deux types de sites sont distingués: les sites de bord Mo (Mo edge) et les sites de bord S (S edge) (Figure 1- 7). Les sites "Mo edge" auraient des propriétés à dominantes hydrogénantes alors que les sites "S edge" possèderaient des propriétés à dominantes hydrogénélysantes. Pour la première fois, des auteurs défendent le fait que la rupture de la liaison C-S lors de la réaction d'HDS peut également avoir lieu sur un site ne possédant pas de lacune.

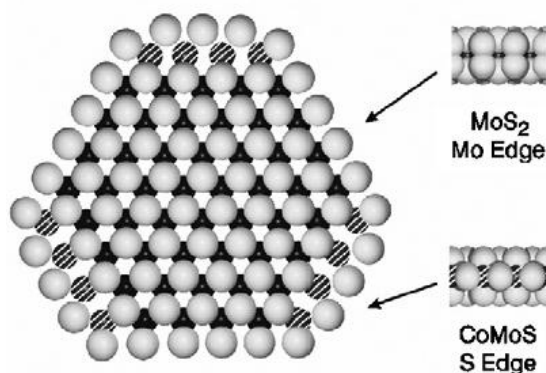


Figure 1- 7: Représentation d'un feuillet de type Co-Mo-S. Théorie des sites "BRIM". D'après [39]

1.2.5. Effet de la nature du support ou des additifs sur la sélectivité

Différentes équipes, indépendamment les unes des autres, ont étudié l'influence de l'addition d'alcalins sur des catalyseurs de type CoMo/Al₂O₃ [28, 49-52] mais les résultats diffèrent. L'effet des métaux alcalins sur la sélectivité hydrodésulfuration/hydrogénation dépend beaucoup des conditions de l'expérience: charge réelle (essence issue de FCC), molécules modèles ou essence synthétique, quantité de soufre dans l'alimentation, taux de conversion en hydrodésulfuration atteint...

1.2.5.1. Ajout d'un alcalin

L'origine de l'emploi du potassium pour doper le catalyseur est basée sur le fait que les supports acides sont connus pour promouvoir l'activité hydrogénante [10, 49, 51, 52]. C'est pourquoi certains auteurs dont l'équipe de Brunet et coll. [10, 50, 53, 54] ont émis l'hypothèse qu'un support basique pourrait inhiber l'hydrogénation. Afin de valider cette hypothèse, deux catalyseurs CoMo, avec et sans potassium (imprégné à sec directement sur le catalyseur de référence), présulfurés in situ à 400°C pendant 10h avec un mélange H₂S-H₂ (10% mol) à pression atmosphérique, ont été testés sur une essence synthétique de FCC dans les mêmes conditions opératoires [50]. La présence de potassium (2.7% poids K) a entraîné une baisse des activités en hydrodésulfuration ainsi qu'en hydrogénation mais globalement la sélectivité hydrodésulfuration (HDS)/hydrogénation des oléfines (HYD), définie par le rapport entre la conversion en hydrodésulfuration et la conversion en hydrogénation des oléfines, a été améliorée (\approx multiplié par 2).

Il est important de noter que ces résultats ont été obtenus pour des taux de conversion faibles (taux d'HDS < 12%). Le potassium modifie les propriétés électroniques de la phase sulfure du catalyseur ce qui pourrait expliquer en partie l'augmentation de sélectivité HDS/HYD. La diminution d'activité peut s'expliquer par le fait que la présence de potassium diminue le nombre de sites accessibles sur la phase sulfure. Ces modifications ont été mises en évidence par analyse Infra Rouge de l'adsorption de CO sur des catalyseurs CoMo et CoMoK: le $\Delta\nu_{CO}$ varie avec l'état électronique du molybdène et la quantité adsorbée de CO permet d'avoir une donnée quantitative sur le nombre de sites catalytiques disponibles. Il a été observé également que le potassium inhibait l'activité d'isomérisation. Mey reconnaît que ses résultats ne sont pas en adéquation avec la théorie des deux sites puisque tous les sites semblent être affectés par le

potassium. L'analyse Infra-Rouge par Transformée de Fourier (FTIR) ainsi que des analyses d'adsorption de CO et de CO₂ sur la phase active du catalyseur lui permettent de proposer une autre explication: l'ajout de potassium permettrait de diminuer l'acidité du support ainsi que le nombre et la force des sites de Lewis. Donc l'activité du catalyseur devrait diminuer vis-à-vis des réactions promues en milieu acide, en particulier pour les migrations de double liaison.

Par ailleurs, Mey a testé deux types de catalyseurs dopés au potassium: le premier en déposant le potassium directement sur le catalyseur oxyde et le second sur le support du catalyseur. Les deux catalyseurs ont montré une performance similaire sur les charges testées.

Mey conclut que les métaux alcalins peuvent avoir un effet positif sur la sélectivité hydrodésulfuration/hydrogénation des oléfines, si les conditions opératoires ne sont pas trop sévères, le cas échéant cet effet disparaît.

Zhao et coll. [51, 52, 55, 56] ont travaillé avec des catalyseurs CoMo sur différents supports (alumine (Al₂O₃); hydrotalcite (HT); Al₂O₃+HT) avec une charge modèle contenant du thiophène (1% vol.) et de l'hexène (10% vol.) dans du cyclohexane. L'hydrotalcite, de formule Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4(H₂O), a été choisie pour ses propriétés basiques. En effet, ce support possède un nombre de sites basiques très élevé par unité de surface. Certains catalyseurs ont été imprégnés par une solution de carbonate de potassium. Les travaux de l'équipe de Zhao ont montré que lorsque l'acidité du support diminue, l'activité désulfurante diminue (le taux de conversion en HDS passe de 98% à 47%) mais que la sélectivité HDS/HYD des catalyseurs augmente (de 0.88 à 5.18), ce qui est en adéquation avec les résultats obtenus par Mey: les catalyseurs avec Al₂O₃ comme support présentent une activité plus élevée en HDS et en hydrogénation des oléfines (HYD) mais une sélectivité HDS/HYD plus faible que les catalyseurs supportés sur hydrotalcite (HT) ou un support mixte HT/Al₂O₃. Dans le cas de catalyseur imprégné par du carbonate de potassium, pour obtenir une sélectivité comparable, il faut augmenter le ratio HT/Al₂O₃.

Miller et coll. [28] ont imprégné leur catalyseur CoMo/Al₂O₃ avec une solution de nitrate de potassium KNO₃ (2% poids K). Cette modification n'a eu aucun impact visible sur l'hydrotraitement de l'essence de FCC employée en terme de sélectivité HDS/HYD. Cette étude a été également réalisée sur des catalyseur non promus de type MoS₂ et les résultats observés ont été identiques: l'addition de potassium n'a pas modifié la sélectivité HDS/HYD. Selon ces auteurs, seul le promoteur aurait une influence sur la sélectivité. Cette équipe est la seule à

relater un tel résultat. En effet, les travaux précédemment cités, impliquant une addition d'un produit alcalin sur le catalyseur, ont montré des résultats très encourageants en matière de sélectivité HDS/HYD mais au détriment de l'activité catalytique.

1.2.5.2. Ajout d'étain

Choi et coll. [57] ont modifié la surface d'un catalyseur par dépôt d'étain sur le catalyseur de référence CoMo/Al₂O₃. Ces auteurs ont utilisé une essence synthétique représentative des essences de FCC (contenant du 3-méthyl-thiophène, de l'hexène-1 et du 2,3-diméthylbutène-2) et ont observé l'inhibition de l'hydrodésulfuration pour de faibles teneurs en étain en même temps qu'une nette progression de l'hydrogénation des oléfines à plus fortes teneurs en étain. L'ensemble de ces résultats expérimentaux amène ces auteurs à conclure à la présence de 3 types de sites différents:

- Des sites de coordination métalliques insaturés "CUS" sur lesquels l'hydrodésulfuration s'effectuerait,
- Des sites intrinsèques au support liés à la présence de groupements –OH et-Al³⁺ qui auraient pour principale fonction l'isomérisation de la double liaison des oléfines,
- Des sites non clairement identifiés (à la fois sur le support et sur la phase active du catalyseur) où l'hydrogénation se produirait.

1.2.5.3. Ajout de phosphore

Depuis de nombreuses années, des brevets décrivent la possibilité d'améliorer l'activité de désulfuration par l'ajout de phosphore [58, 59]. Celui-ci est généralement ajouté sous forme d'acide phosphorique dans la solution d'imprégnation lors de la préparation du catalyseur. Bouwens et coll.[60, 61] ont démontré que la teneur en phosphore influence l'effet dopant et que les meilleurs résultats sont obtenus à faible teneur de phosphore. En effet, pour de forte teneur en P (> 12% poids de P), un empoisonnement significatif a lieu et l'hypothèse avancée dans ces travaux, serait que le surplus de phosphore n'ayant pas pu se lier fortement au support, soit réduit lors de l'activation du catalyseur en phosphine qui empoisonne alors les sites actifs.

1.2.5.4. Impact du cokage

De par la nature des charges traitées, l'hydrotraitement est limité par la désactivation des catalyseurs par dépôt de coke. Des travaux de recherche [5, 62, 63] ont montré qu'un prétraitement contrôlé du catalyseur par cokage améliore l'hydrotraitement des carburants (meilleure sélectivité HDS/HYD). Dans le cas des essences de FCC la sélectivité HDS/HYD se voit améliorée sensiblement. Hatanaka se sert de ce résultat pour appuyer sa théorie concernant l'existence de trois sites différents (un site de désulfuration, un deuxième d'hydrogénation des n-oléfines, un troisième pour l'hydrogénation des iso-oléfines): le coke se déposerait préférentiellement sur les sites d'hydrogénation des isooléfines, ce qui paraît pourtant difficile à concevoir. Il est apparu [64] que pour des activités hydrodésulfurantes voisines, la saturation des oléfines est inférieure pour les catalyseurs contenant du carbone. Cependant des teneurs en carbone trop élevées induisent une perte d'activité en hydrodésulfuration conséquente sans augmenter significativement la sélectivité, le dépôt d'une quantité de carbone sur le catalyseur doit rester inférieur à 3% en poids pour être bénéfique à la sélectivité de catalyseurs CoMo ou NiMo sans trop réduire l'activité HDS [64].

D'autres travaux remettent en cause ces conclusions et tendent, au contraire, à montrer que le cokage n'aurait pas d'influence sur la sélectivité. Plus la durée d'hydrotraitement est longue, plus le taux de cokage est élevé, or les résultats obtenus ne montrent aucune tendance d'amélioration de la sélectivité [65]. Ces résultats rejoignent les travaux de Vrinat et coll. sur le vieillissement des catalyseurs industriels et leur sélectivité comparée [41].

Il existerait donc deux effets différents du coke selon l'échelle de temps observée: à très court terme (de l'ordre d'une centaine d'heures), le coke améliore la sélectivité du catalyseurs puis dans un second temps, les performances se stabilisent. Les deux effets pourraient être liés à la quantité de coke déposée sur le catalyseur.

1.2.6. Influence de la surface spécifique du catalyseur

Il a été revendiqué [64] qu'en diminuant la surface spécifique du support, un gain de sélectivité HDS/HYD était observé. La diminution de la surface spécifique entraînant une diminution différente des activités d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des oléfines, ces résultats pourraient être un argument en faveur de l'existence de plusieurs sites actifs. Cependant en diminuant la surface spécifique du catalyseur la quantité d'oxyde de molybdène déposé a été

gardée constante ce qui implique que plus la surface est faible plus la densité d'atome de molybdène est grande. Le gain de sélectivité observé pourrait donc également être attribué à cette densification des atomes de molybdène et à une morphologie différente des cristallites de la phase sulfure.

2. Réactivité des oléfines et des composés sulfurés

2.1. Oléfines seules

Dans les conditions de l'hydrotraitement des essences, les oléfines peuvent réagir de différentes manières (Figure 1- 8). :

- avec l'hydrogène pour former des paraffines,
- avec l'hydrogène sulfuré pour former des mercaptans ou thiols,
- les oléfines peuvent également s'isomériser (isomérisie de la double liaison)

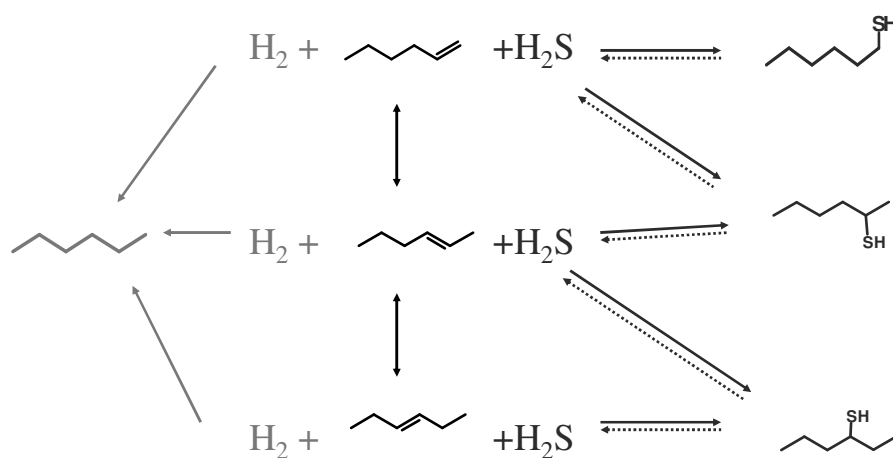


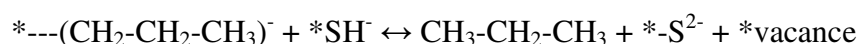
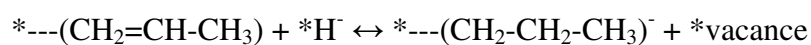
Figure 1- 8: Transformations possibles de l'hexène-1

Parmi les rares travaux concernant l'hydrogénation des oléfines seules, on trouve ceux de Bremaud et coll. sur l'hydrogénation du propène [30]. Le but de ces expériences était de vérifier l'effet de la présence de cobalt et de nickel sur l'activité hydrogénante des catalyseurs sulfures afin d'apporter de nouveaux éléments mécanistiques et de nouveaux arguments en

faveur de l'existence d'un site actif unique. La charge utilisée est composée de propène . Cette charge est traitée en présence de D₂S.

En admettant que l'hydrogène se dissocie hétérolytiquement, ces auteurs ont montré que l'hydrogène était absolument nécessaire à la réaction pour renouveler les groupements SH présents sur la phase active du catalyseur (D₂S ne peut donner que D⁺ et SD⁻, l'anion H⁻ nécessaire au mécanisme ne peut donc être apporté que par l'hydrogène qui se dissocie en H⁺ et H⁻)

Le mécanisme proposé par ces auteurs est le suivant [30] :



Plusieurs auteurs ont étudié la réactivité d'un mélange d'oléfines terminale et branchée [53, 66]. A partir de travaux effectués sur l'hexène-2 et le 2,3-diméthylbutène-2, tous ont conclu que l'isomérisation et l'hydrogénation des oléfines terminales étaient plus rapides que celles des oléfines branchées.

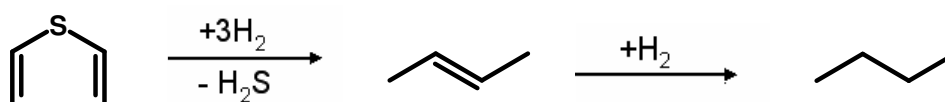
2.2. Composés soufrés seuls

L'hydrodésulfuration des composés soufrés consiste à retirer le soufre contenu dans une molécule pour l'éliminer sous forme d'hydrogène sulfuré.

En se basant sur l'observation de la vitesse de disparition des composés purs, l'ordre de réactivité apparent des composés soufrés dans les conditions classiques d'hydrotraitement est le suivant: les sulfures et les mercaptans sont les molécules les plus faciles à désulfurer d'une essence, suivies des composés thiophéniques et enfin des composés benzothiophènes qui sont les plus difficiles à attaquer.

Généralement les travaux portant sur la réactivité des oléfines ont également traité de la réactivité des composés soufrés présents dans les essences de FCC. La cinétique de l'HDS des composés soufrés sur catalyseurs sulfures a été étudiée et la majorité des auteurs s'entendent sur l'utilisation d'un modèle cinétique basé sur le modèle Langmuir-Hinshelwood quel que soit leur point de vue sur le nombre de sites actifs [28, 43, 44].

Certains auteurs [43, 44] ont développé une théorie basée sur un nombre fixe de sites actifs indépendant des conditions réactionnelles, et déterminé par la composition et le prétraitement du catalyseur. A partir de travaux sur l'hydrodésulfuration du thiophène sur un catalyseur CoMo/Al₂O₃ et son inhibition par l'hydrogène sulfuré, Satterfield et Roberts [44] ont proposé un mécanisme en deux étapes impliquant trois types de sites différents: un site où les composés soufrés s'adsorbent de manière compétitive avec l'hydrogène sulfuré, un site où seul l'hydrogène s'adsorberait et un site d'hydrogénation des oléfines. Dans le cas du thiophène, après une première étape de désulfuration, le butène se désorbe du site où il a été formé pour s'adsorber sur un site d'hydrogénation. Ce mécanisme a été proposé en considérant que le thiophène s'adsorbe de manière aussi forte sinon plus que le butène sans pour autant interférer sur la vitesse de formation du butane, ce qui pourrait être un argument en faveur de la présence de deux sites distincts entre hydrodésulfuration et hydrogénation.



Cependant ces travaux sont critiqués par Kawaguchi [67], pour ce qui concerne l'ordre de réaction par rapport au thiophène, du fait que l'étude expérimentale a été effectuée à faible pression partielle d'H₂S, dans une gamme de température étroite et au travers d'un nombre d'expériences limité. Il est bon ici de rappeler que la multiplication du nombre de sites permet de multiplier le nombre de paramètres des modèles cinétiques utilisés et facilite la concordance entre l'expérience et théorie.

L'influence de l'encombrement stérique de certaines molécules soufrées a été soulevée récemment par Dumeignil et coll. [22]. En comparant les énergies d'activation apparentes des réactions d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (23 kcal/mol) à celle du 4,6-diméthylidibenzothiophène (32 kcal/mol), ces auteurs n'ont pas trouvé d'autre explication plausible que celle impliquant l'encombrement stérique, pour justifier une telle différence. Ils concluent également que les molécules volumineuses obéiraient à un mode d'adsorption différent de celui qui prévaut pour les petites molécules.

L'ensemble des études concernant l'hydrodésulfuration de composés soufrés a montré l'existence de deux voies mécanistiques différentes: la voie dite de "désulfuration directe" (DDS) et la voie d'hydrogénation (HYD) [10]. Le mécanisme proposé dans la Figure 1- 9 permet de synthétiser les différentes voies de désulfuration décrites dans la littérature. Le passage par un

intermédiaire diène dans la voie de DDS est admis [68] bien que ce type de composé ne soit généralement pas détecté à cause de sa trop grande réactivité, en revanche pendant de longues années, la réaction de recombinaison entre les oléfines et l'hydrogène sulfuré n'a pas été prise en compte pour la formation des thiols [69]. En effet, la plupart des travaux sur molécules modèles se sont orientés sur l'HDS de composés sulfurés en absence d'oléfine et les travaux sur charges réelles utilisent le plus souvent des charges de type gazole, c'est-à-dire sans oléfine.

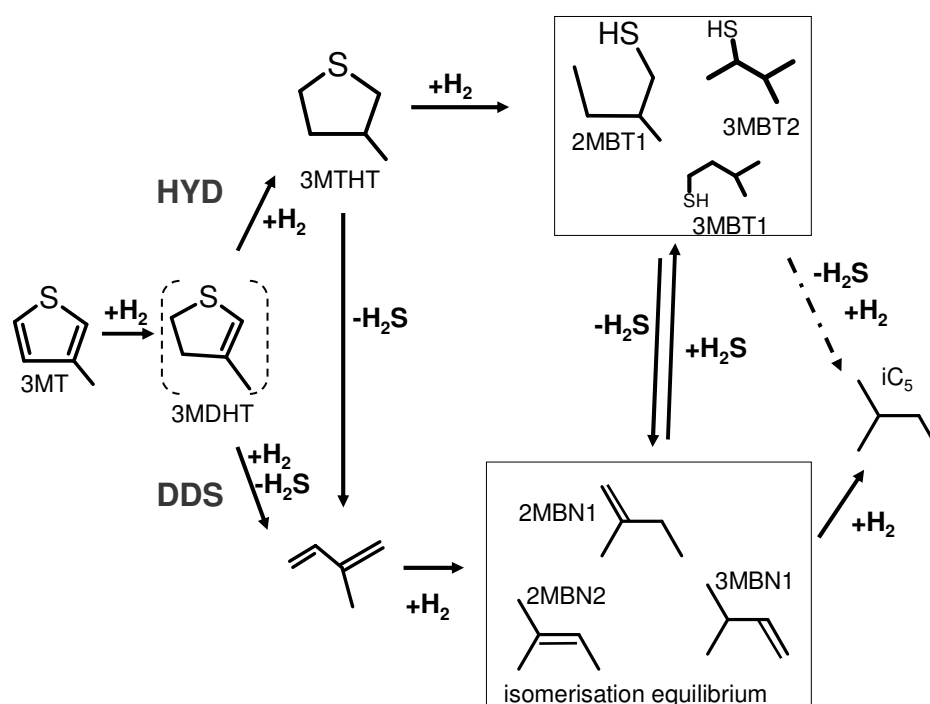


Figure 1- 9: Mécanisme de désulfuration du 3MT selon différentes voies

La Figure 1- 10 présente les dernières avancées en matière de proposition de mécanismes réactionnels pour l'HDS du thiophène basées sur la théorie des sites "brim" avec deux types de sites de bord distincts : les sites "S edge" (en haut de la figure) et les sites "Mo edge" (en bas de la figure).

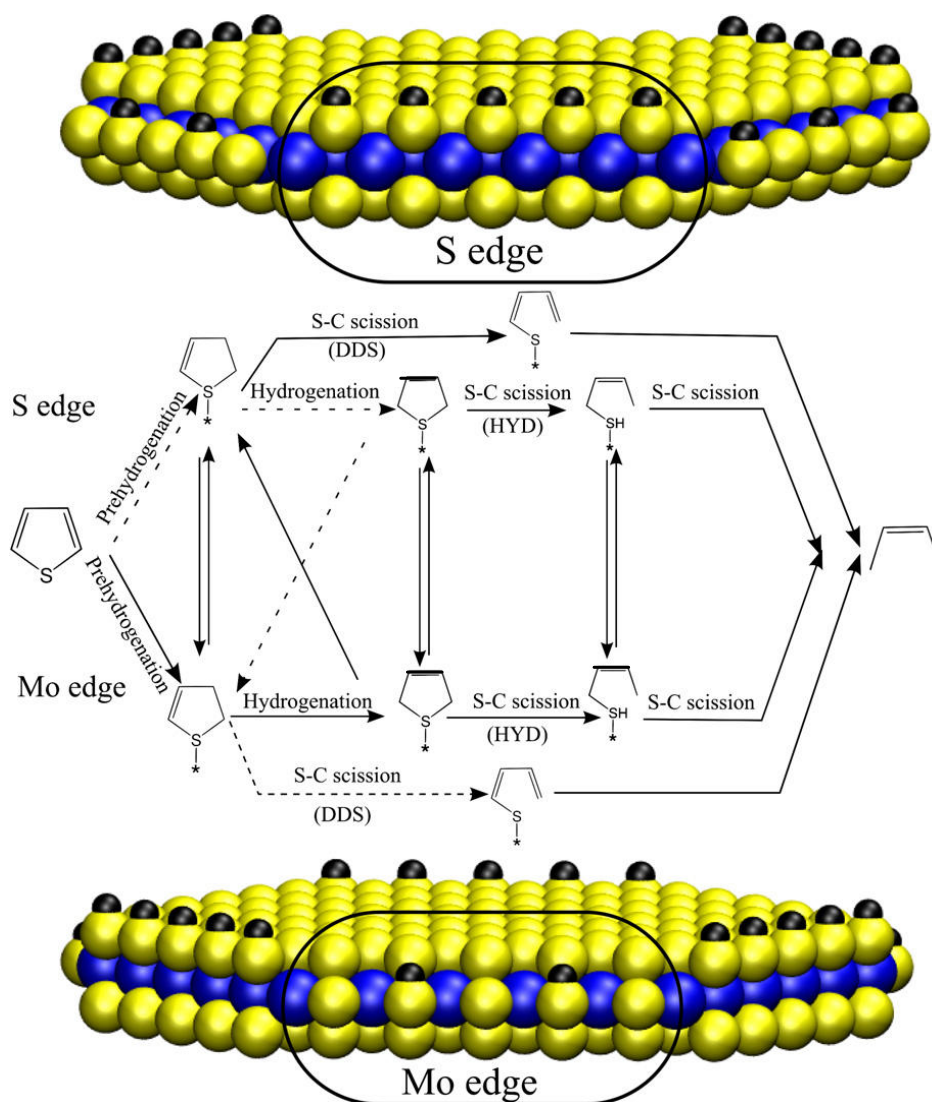


Figure 1- 10: Mécanisme réactionnel de l'HDS du thiophène mis en oeuvre sur un catalyseur de type MoS₂. Adapté d'après [48]. (code couleur: jaune: atome de soufre, bleu: atome de molybdène, noir: atome d'hydrogène)

Les auteurs de ces propositions [39, 47, 48, 70] ont montré grâce à la microscopie à effet tunnel (STM) que les intermédiaires réactionnels seraient mobiles et pourraient facilement se déplacer entre les sites de bord Mo et S. La Figure 1- 11 présente d'ailleurs une série de clichés STM montrant clairement un changement de lieu d'adsorption des espèces présentes sur un même feuillet lors de l'HDS du thiophène, indiquant ainsi une migration importante des intermédiaires réactionnels le long des bords à caractère métallique du feuillet.

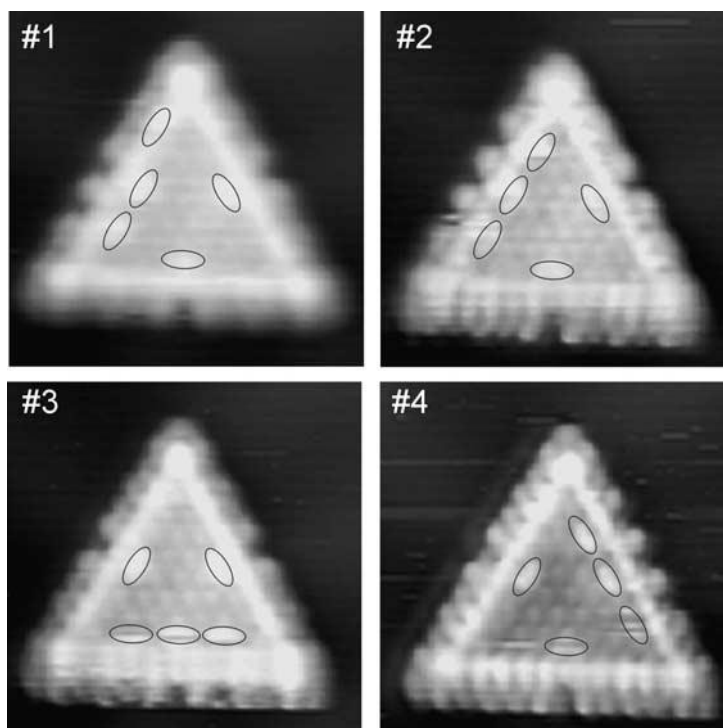


Figure 1- 11: Séquence d'images STM issues du même feuillet MoS₂ prises à 1 min d'intervalle montrant différentes espèces C₄H₇S adsorbées (ellipses). D'après Lauritsen et coll.[70]

Selon les mêmes auteurs, l'étape de préhydrogénation, commune aux deux voies DDS et HYD, se déroulerait préférentiellement sur un site de bord Mo puis la voie DDS aurait lieu majoritairement sur un site S edge alors que la voie HYD se déroulerait principalement sur des sites Mo. Moses et coll. [48] ont proposé une explication de ces phénomènes grâce à des calculs de DFT (théorie de la fonctionnelle de densité), l'hydrogénation serait énergétiquement défavorisée sur les sites de bord S, alors que la rupture de la liaison peut se produire sur les deux types de sites, le site de bord préféré dépendant des conditions opératoires. A forte pression partielle d'H₂S (> 0.1 bar) et faible pression partielle d'H₂ (< 80 bar), l'hydrogénolyse se déroulerait sur les sites de bord Mo tandis que les sites de bord S seraient plus actifs pour la rupture de la liaison C-S à faible pression partielle d'H₂S ou forte pression partielle d'H₂.

2.2.1. Effet des poisons

L'utilisation d'inhibiteurs est très courante afin de déterminer la nature des sites actifs des catalyseurs et les études réalisées apportent des informations précieuses bien qu'elles soient ré-

alisées généralement sur des molécules qui ne sont pas forcément représentatives dans les essences de FCC. Ainsi, Vrinat et coll. [41] ont étudié l'hydrodésulfuration du 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6DMDBT) sur des catalyseurs NiMo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ en présence de composés susceptibles d'inhiber cette réaction: oléfine (cyclohexène), aromatique (1-méthyl-fluorène) et composés azotés (pyridine, quinoline, carbazole, acridine). Quel que soit l'inhibiteur, le ratio taux de conversion en hydrodésulfuration / taux de conversion en hydrogénation reste le même. L'ensemble de ces résultats semble indiquer qu'un seul type de site actif existerait pour les deux types de réactions du 4,6DMDBT. L'hydrogénation et l'hydrodésulfuration du 4,6DMDBT se feraient sur des sites lacunaires (Mo-CUS) où H₂ et H₂S pourraient également se dissocier. La voie utilisée dépendrait des effets stériques ou des propriétés acido-basique du solide. La désactivation serait seulement engendrée par l'effet d'inhibiteurs et correspondrait à une diminution du nombre de sites disponibles et pas à leur caractère propre.

Même si l'utilisation des poisons est le plus souvent rencontrée pour l'étude de molécules volumineuses comme les DBT et les DMDBT, cette approche a été parfois utilisée dans le cas des essences ou des molécules modèles représentatives des essences de FCC. Ainsi Lee et Butt ont utilisé la pyridine [43] et Bouwens et coll. [60] le phosphore, lors de la désulfuration du thiophène afin d'argumenter en faveur de l'existence ou non de plusieurs sites actifs. Dans les deux cas, le butène (produit intermédiaire de la décomposition du thiophène) continue à s'hydrogéner plusieurs heures après que la réaction du thiophène soit inhibée sous l'effet de la pyridine ou de la phosphine (forme sous laquelle le phosphore est un poison). Cela conforte les auteurs dans l'idée que si des ressemblances existent entre les sites d'hydrogénolyse et d'hydrogénation, ils n'en demeurent pas moins distincts.

L'un des inhibiteurs naturellement présent dans le milieu réactionnel lors de l'hydrotraitement des essences de FCC est l'hydrogène sulfuré libéré par la réaction d'hydrodésulfuration. Paradoxalement, c'est un des composés dont l'action inhibitrice est la plus difficilement expliquée.

2.2.2. Effet de l'hydrogène sulfuré sur la réactivité

L'hydrogène sulfuré est connu pour ses effets d'inhibition [44, 69, 71-76] sur l'action des catalyseurs sulfures. Il s'adsorbe sur les sites actifs en hydrodésulfuration, généralement décrit comme étant des vacances en soufre Mo□ [77] et empêche ainsi l'accès de ces mêmes sites

aux autres composés soufrés. Pourtant il existe des avis différents sur l'interprétation de l'effet de l'hydrogène sulfuré. Pour Topsoe [39], l'hydrogène sulfuré inhibe seulement la voie de désulfuration dite DDS mais n'inhibe pas la voie HYD, ce que confirment les travaux d'Egorova et Prins [78]. Selon d'autres auteurs [72], cette molécule aurait même un effet de promotion sur l'hydrodésulfuration. Les principaux travaux réalisés sur l'impact de l'hydrogène sulfuré sont réunis dans le Tableau 1- 3.

Kawaguchi et coll. [67] ont démontré l'influence de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrodésulfuration du thiophène dans de l'heptane à travers une série d'expériences sur un catalyseur commercial NiMo/Al₂O₃, à pression atmosphérique pour des températures comprises entre 270 et 350°C. En absence d'hydrogène sulfuré aucune influence de la pression partielle en thiophène sur la cinétique d'hydrodésulfuration n'a été observée, en revanche, en présence d'hydrogène sulfuré plus la pression partielle en thiophène est importante plus la vitesse de réaction est grande. L'auteur propose deux explications: une adsorption compétitive entre le thiophène et l'H₂S et l'existence de sites en activité "passagère" (équilibre entre métal sulfuré et H₂S). Mais ces auteurs ont réalisé des expériences avec au maximum 2.9 kPa de pression partielle en thiophène. Satterfield et coll. ont montré avec des expériences utilisant des pressions partielles en thiophène plus élevées (jusqu'à 8 kPa) que non seulement l'hydrogène sulfuré inhibe la réaction de désulfuration du thiophène mais que des teneurs élevées en thiophène inhibent également la réaction. Cependant Lee et Butt [43] qui sont en accord avec la quasi-totalité des travaux de Satterfield n'ont pas observé de maximum pour la vitesse de disparition du thiophène en fonction de la pression partielle de celui-ci (expériences allant jusqu'à 16kPa).

Tableau 1- 3: Synthèse des principales études de l'impact de l'H₂S sur l'HDS des molécules sulfurées

catalyseur	Charge	T (°C)	P (MPa)	H₂S	Effets observés	Ref
Ru/Al ₂ O ₃ RuCs/Al ₂ O ₃	DBT	260	5	H ₂ S 0-30 kPa	H ₂ S s'adsorbe plus fortement que le DBT Effet différent selon le catalyseur : Ru<RuCs≤CoMo	[73]
Pd/ Al ₂ O ₃ Pt-Pd/Al ₂ O ₃	DBT	260	1-5	H ₂ S 0-12 kPa	Effet différent selon la pression partielle (limite : 5,2 kPa)	[75]
MoS ₂ non supporté	DBT	340	3	H ₂ S 0-20 kPa	<i>2 sites distincts</i> DDS inhibées par H ₂ S HYD inhibées par H ₂ S Adsorbant d'H ₂ S utilisé pour les points sans H ₂ S H ₂ S crée de nouveaux sites actifs Géométrie du réactif importante pour l'accès aux sites	[71]
NiMo/Al ₂ O ₃ NiW/Al ₂ O ₃	DBT 4,6DMDBT	200 320	5	H ₂ S 0-88 kPa	HDS du DBT plus inhibé que celle du 4,6DMDBT par H ₂ S Effet différent selon le catalyseur : NiMo<NiW<CoMo<<Mo	[74]
MoS ₂ non supporté CoMo/Al ₂ O ₃	DBT	300-380	3	H ₂ S 20 kPa	DDS favorisée sur CoMo HYD favorisée sur MoS ₂ HDS inhibée fortement par H ₂ S sur CoMo HDS promu par H ₂ S sur MoS ₂ Adsorbant d'H ₂ S utilisé pour les points sans H ₂ S <i>sites distincts. Nature des sites actifs dépend du catalyseur</i>	[72]
NiMoP/Al ₂ O ₃ CoMoP/Al ₂ O ₃	DBT 4,6DMDBT 1,4 kPa	280 340	2,5 5,5	DMDS précurseur P _{H₂S} =5,8- 100 kPa	H ₂ S inhibiteur <i>sites distincts OU sites semblables avec propriétés acido-basiques ≠ OU un seul site unique mais avec des EDV ≠</i>	[76]
CoMo/Al ₂ O ₃	THT n-butanethiol 2,3DHT	247-367		H ₂ S et thiophène pulses de qtités équivalentes aux produits sulfurés	<i>2 sites distincts:</i> <i>HYD: sites avec fortes propriétés acides</i> <i>HDS: sites avec faible affinité pour les électrons</i> H ₂ S et thiophène inhibent l'hydrogénation des butènes. Effet du thiophène dû à lui même ou H ₂ S produit lors de l'HDS? thiophène pourrait s'adsorber plus fort que l'H ₂ S	[69]
NiMo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃ Mo/Al ₂ O ₃	DBT 4,6DMDBT 1 kPa	340	5	H ₂ S 0-100 kPa	DDS et rupture C-S de la voie HYD favorisées sur catalyseur promu H ₂ S effet inhibiteur sur les deux voies mais effet plus important sur la voie DDS Le mode d'adsorption sur le catalyseur gouverne la voie de désulfuration: adsorption σ de la molécule sulfurée → voie DDS adsorption π de la molécule sulfurée → voie HYD	[78]

Le Tableau 1- 3 montre l'importance de la pression partielle d'hydrogène sulfuré sur l'impact qu'il aurait sur les différentes réactions. L'effet du ratio H_2S/H_2 dans l'alimentation des réacteurs d'hydrotraitement est donc très important et pourtant encore mal connu. La présence d'hydrogène sulfuré entraîne un changement dans la sélectivité, traduisant un impact différent sur les réactions d'hydrogénolyse des liaisons C-N, C-S et sur les réactions d'hydrogénation. Ainsi, sur catalyseurs promus CoMo ou NiMo, une augmentation de la pression partielle d'hydrogène sulfuré dans l'alimentation du réacteur favorise l'hydrogénation au détriment de la rupture de la liaison C-S (Figure 1- 12). La Figure 1- 13 illustre tout à fait ce phénomène: une augmentation d' H_2S va augmenter la quantité de dihydrobenzothiophène que l'on retrouve en sortie de réacteur lors de l'hydrodésulfuration du benzothiophène alors que dans le cas de l'HDN de la pyridine, la pression partielle d' H_2S va favoriser la rupture de la liaison C-N [27].

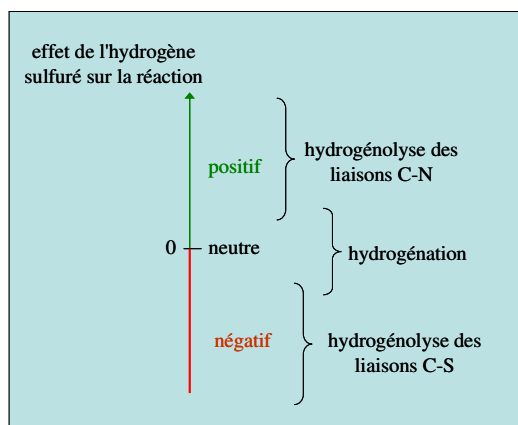


Figure 1- 12: Effet de la pression partielle en hydrogène sulfuré sur l'activité de différentes réactions d'hydrotraitement sur catalyseurs bimétalliques CoMo et NiMo [27]

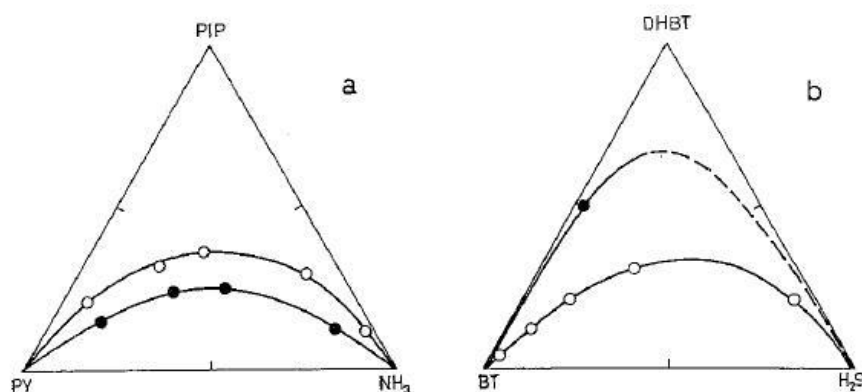


Figure 1- 13: Effet opposé de l' H_2S sur la formation d'hétérocycles non aromatiques en HDN de pyridine et HDS de benzothiophène. a) Formation de piperidine (PIP) dans l'HDN de la pyridine (PY); $P = 50$ bar, $T = 310^\circ C$, pression partielle d' H_2S : o: 40mBar, •: 320mBar. b) Formation de dihydrobenzothiophène (DHBT) au cours de l'HDS du benzothiophène (BT); $P = 10$ bar, $T = 200^\circ C$, pression partielle d' H_2S : o: rien, •: 5 Bar

Pour l'ensemble des réactions faisant intervenir des composés sulfurés sur catalyseurs sulfures de type MoS_2 , $CoMoS$ ou $NiMoS$, l'hydrogène sulfuré a un effet inhibiteur, voire nul (Tableau 1- 4). Des travaux récents ont cependant montré la possibilité d'un effet positif de l'hydrogène sulfuré dans le cas de phases sulfures différentes comme NbS_x , Co_9S_8 [79].

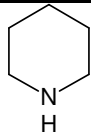
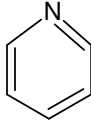
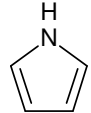
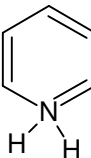
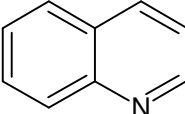
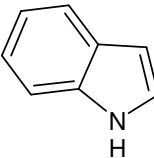
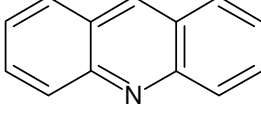
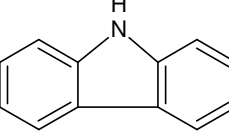
Tableau 1- 4: Ordres apparents par rapport à la pression partielle en H_2S (n_{H_2S}) pour différentes réactions à base de composés sulfurés

Réaction	catalyseur	T ($^\circ C$)	P (bar)	P_{H_2S} (bar)	n_{H_2S}	Réf.
HDS thiophène	Mo/C	300	1	0.01	-0.32	[80]
		400	1	0.01	-0.34	
	CoMo/C	300	1	0.01	-0.46	[81]
		400	1	0.01	-0.3	
	Mo/ Al_2O_3	300	1	"faible"	-0.31	[81]
		300	1	"forte"	≈ 0	
HDS DBT	MoS_2	300	50	0.13-0.66	-0.45	[82]
	Mo/Al_2O_3	250	45	0-0.025	-0.5	[81]
		250	45	> 0.025	-0.09	
	NiMo/ Al_2O_3	250	45	0-0.3	-0.01	[81]
		250	45	> 0.3	-0.52	
HDS 4,6-DMDBT	MoS_2	320	50	0.13-0.66	-0.05	[82]

2.2.3. Influence des composés azotés

Les composés azotés sont naturellement présents dans les produits pétroliers et par conséquent dans les essences de FCC. Le Tableau 1- 5 récapitule les principaux produits azotés utilisés comme inhibiteurs de réactions dans les études cinétiques, ainsi que leur masse molaire et leur température d'ébullition.

Tableau 1- 5: Composés azotés utilisés et leurs propriétés

Nom	Formule semi développée	Masse molaire (g/mol)	Teb (°C)
Pipéridine		85.19	106
Pyridine		79.10	115.2
Pyrrole		67.08	129.8
Aniline		93.13	184.1
Quinoléine		126.19	238
Indole		117.15	253
Acridine		179.217	340
Carbazole		167.21	355

L'utilisation de composés azotés (notés par la suite "CN") en tant qu'inhibiteurs a le plus souvent été effectuée dans le cadre de l'étude de l'HDS des gazoles. Le Tableau 1- 6 résume les principaux résultats obtenus. Selon les conditions opératoires utilisées, les résultats obtenus sont très différents, notamment dans le cas de l'étude du 4,6DMDBT qui permet d'observer les deux voies de désulfuration (DDS et HYD) et de quantifier l'impact des composés azotés via la sélectivité DDS/HYD. Selon l'étude réalisée, les conclusions s'orientent en faveur d'un ou de deux sites actifs.

Si on prend l'exemple de la pyridine comme inhibiteur, il a été montré que la pyridine réagit très facilement avec un proton pour former un ion pyridium, susceptible de s'adsorber plus fortement sur les sites catalytiques que la pyridine. L'énergie d'adsorption du thiophène a été évaluée à -0.1 eV, significativement plus faible que celle de l'ion pyridinium estimée à -0.6 eV [83]. Ces valeurs permettent d'expliquer le mode d'inhibition des composés azotés.

De manière très surprenante, Hensen et coll. [84] ont même observé un effet positif de l'ammoniac introduit en faible teneur, sur l'HDS du thiophène réalisée sur un catalyseur de type CoMo/ASA. L'explication de ces auteurs s'appuie sur le fait que l'alumine amorphe possède des groupements hydroxyles qui seraient éliminés par adsorption de NH_3 . En revanche, si l'ammoniac est introduit en trop forte quantité, l'effet inhibiteur classiquement décrit dans la littérature est observé.

Tableau 1- 6: Tableau récapitulatif de l'influence des poisons azotés

Composés azotés étudiés	Catalyseur	Charge	Proportions	T °C	P MPa	Effets observés	Ref
Acridine Ocathydroacridine	NiMo/Al ₂ O ₃	4,6 DMDBT	0 à 0.5 $\frac{ppmN}{ppmS}$	340	2.5 5.5	-Force du poison indépendante de la basicité -variation sélectivité HYD/HDS selon CN promotion catalytique de la DDS	[85]
Quinoléine Carbazole	CoMo/Al ₂ O ₃	DBT 4 MDBT 4,6 DMDBT	inc	300	inc	-Quinoléine > Carbazole -DBT: DDS >HYD -4 MDBT et 4,6 DMDBT: HYD>DDS <i>bloccage des sites HYD</i> <i>↓ réactivité des composés méthylés</i>	[86]
Quinoléine Carbazole	CoMo/Al ₂ O ₃	4,6 DMDBT	0 à 0.25 $\frac{ppmN}{ppmS}$	300	4.5	-Quinoléine > Carbazole	[87]
Quinoléine Carbazole Acridine Pyridine	NiMo/Al ₂ O ₃ C oMo/Al ₂ O ₃	4,6 DMDBT	0.5 0.4 0.4 0.6 molN/molS	210	1.6	-DDS/HYD identique quelque soit le CN inhibition variable <i>Site unique</i> <i>sélectivité dépend du catalyseur et de l'encombrement des molécules à désulfurer</i>	[41]
pyridine pipéridine	Pt, Pd sur alumine amorphe	4,6DMDBT	0.02 à 0.5 molN/molS	300	5.0	-P _{PY} ou P _{PIP} ↑ => ↓ conversion -influence de la basicité des composés azotés	[88, 89]
2Mpyridine 2MPiperidine	NiMo/Al ₂ O ₃	4,6DMDBT	2 à 6 molN/molS	340	inc	-DDS >HYD <i>adsorption compétitive amine/4,6 DMDBT</i>	[90]
2Mpyridine 2MPiperidine	NiMo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃	DBT	2 à 10 molN/molS	300 - 340	≈ 5.0	-2-MPY > 2-MPIP -P _{CN} ↑ => ↓ conversion -faible concentration => HYD bloquée -forte concentration => 2 voies bloquées <i>existence de deux sites distincts</i> <i>influence de la basicité</i>	[91]
indole indoline o-ethylaniline	CoMo/Al ₂ O ₃	DBT	0-18 ppm N	280 - 320	5.1	Indole<Indoline<o-ethylaniline indole se décompose en indoline et o-ethylaniline aux COP étudiées inhibition due à forte adsorption sur la surface du catalyseur des CN mais pas forcément à leur caractère basique	[92]
Pyridine	NiMo/Al ₂ O ₃	Thiophène	1 molN/molS	200 - 400	1.1 7.0	-limitation par l'eq thermo PY/PIP pour T>350°C disparition de la voie HYD <i>2 sites</i>	[93]
Pyridine	CoMo/Al ₂ O ₃	Thiophène	2%vol	250	inc	-HYD et HDS inhibées de manière différente <i>existence de deux sites distincts</i>	[43]
NH ₃	NiMo/Al ₂ O ₃	Thiophène	1 molN/molS	300 - 400	7.0	-force d'adsorption indépendante de la basicité -dépend de l'affinité avec les protons	[94]

NH ₃	CoMo/ASA	Thiophène	4%vol (dans	350	1	-effet positif de NH ₃ sur HDS du thiophène sur catalyseur CoMo/ASA à faible pression partielle de NH ₃	[84]
	CoMo/Al ₂ O ₃	BT	H ₂)				
	NiMo/Al ₂ O ₃	DBT	5% poids		30	-à plus forte pression de NH ₃ , effet inhibiteur et sur tous les autres catalyseurs NH ₃ toujours inhibiteur	
	CoMo/C		1% poids (dans dodécane)			-effet toujours inhibiteur de NH ₃ sur HDS du BT et du DBT	

2.3. Réactivité des mélanges de molécules modèles et charges réelles

2.3.1. Études sans empoisonnement

Si l'étude de la réactivité des oléfines seules et des composés soufrés seuls fournit de nombreux éléments de compréhension au niveau réactionnel, il s'avère que ces études doivent impérativement être complétées par l'étude de réactivité de mélanges représentatifs d'essences de FCC. En effet, des phénomènes de compétition apparaissent entre les molécules et les conclusions tirées à partir des travaux effectués sur des molécules seules peuvent être modifiées.

Hatanaka et coll. ont comparé l'hydrodésulfuration d'une essence de FCC, à l'hydrodésulfuration d'alkylthiophènes purs ou en présence d'oléfines sur un catalyseur CoMo/ γ -Al₂O₃ [5, 32]. Leurs expériences ont été réalisées en microréacteur à lit fixe sous 13 bars avec des températures plutôt modérées (entre 150 et 200°C) et ils ont maintenu un rapport H₂/charge égal à 1.6 (mol/mol). Ces auteurs sont les seuls à rapporter que les différences de réactivité observées entre les n- et les iso-oléfines peuvent être justifiées par l'existence de trois sites actifs différents:

- un site d'hydrodésulfuration permettant aux n- et iso-oléfines d'approcher la surface. Les réactions s'effectuant sur ce type de site sont défavorisées en présence d'hydrogène sulfuré et favorisées par les atomes de Cobalt.
- un site d'hydrogénation des n-oléfines. Les réactions d'hydrogénation sont défavorisées en présence d'H₂S et de Co sur ce type de site.
- un site d'hydrogénation des iso-oléfines. Les réactions y sont plus promues par l'hydrogène sulfuré que par les atomes de Cobalt.

Selon ces auteurs, les structures des sites actifs ne seraient pas entièrement rigides et ainsi des sites d'hydrodésulfuration pourraient se convertir en sites d'hydrogénation sous certaines

conditions (ce qui rejoint les travaux de Froment, et la théorie de l'interconversion de centres actifs). Il faut noter qu'aucune description structurale de ces trois types de sites n'est proposée.

Une autre explication de la différence de réactivité des oléfines a été fournie plus récemment par Brunet et coll. [95] remettant en cause la théorie de plusieurs sites actifs différents. Cette équipe a travaillé sur une essence de FCC synthétique composée de 2-méthylthiophène (2MT), 2,3-diméthylbut-2-ène (2,3-DMB2N) et d'orthoxylène dans du n-heptane avec des conditions opératoires relativement modérées (20 bar, 200°C) dans un microréacteur à lit fixe. Le catalyseur utilisé est à base de sulfure de CoMo avec ou sans potassium, présulfuré in situ à 400°C pendant 10h avec un mélange H₂S-H₂ à pression atmosphérique. Ces auteurs ont fourni une conclusion à leur travaux des plus intéressantes. D'après ces travaux, ***les oléfines terminales s'hydrogènent plus facilement que les oléfines internes*** (500 fois plus rapidement d'après Choi et coll. [57]) et donc l'hydrogénation du 2,3-DMB2N passe principalement par l'intermédiaire de son isomère, le 2,3-DMB1N, dont l'hydrogénation est très facile. Les travaux de Toba et coll. [96] ont appuyé ce résultat en montrant le même ordre de réactivité durant l'étude de l'hydrogénation de 17 oléfines à 6 carbones dans une essence de FCC.

En se basant sur l'hypothèse que l'étape d'isomérisation fait intervenir les propriétés acides du catalyseur CoMo/Al₂O₃, l'idée était de modifier celles-ci par imprégnation d'un alcalin (potassium) ou de déposer la phase CoMo sur un support basique (aluminat de lithium ou potassium, ou hydrotalcite). Le but était de limiter la vitesse d'isomérisation du 2,3-DMB2N et donc d'en diminuer la vitesse d'hydrogénation dans les conditions de l'hydrodésulfuration. Les résultats obtenus ont conforté cette équipe sur le bien-fondé de leur hypothèse.

Mey observe que la teneur en soufre initiale de la charge a une influence très importante sur la sélectivité observée HDS/HYD. Il compare deux essences synthétiques avec des teneurs en soufre, provenant de méthylthiophène, respectives de 1000 et 10000 ppm. Cela a permis de mettre en évidence une compétition d'adsorption entre les oléfines et les composés soufrés. En présence de 10000 ppm de soufre, les oléfines ont plus de mal à s'adsorber donc l'activité en hydrogénation est plus basse que pour 1000 ppm de soufre. Cependant, à notre connaissance, l'auteur ne précise pas si l'inhibition de l'hydrogénation des oléfines est due aux composés soufrés initiaux ou à l'hydrogène sulfuré libéré lors de la désulfuration de ces composés. En revanche, Toba et coll. [96] ont obtenu l'effet inverse en comparant l'hydrogénation des oléfi-

nes au sein de deux essences de FCC comportant respectivement 62 et 1983 ppm pds de soufre. Les auteurs n'arrivent pas à expliquer ce phénomène inattendu.

Mey et coll. [50] ont travaillé sur la même essence synthétique et dans les mêmes conditions opératoires que Brunet et coll.[95], en identifiant tous les produits de la transformation du 2MT et du 2,3-DMB2N. Ces auteurs ont pu proposer des schémas réactionnels à partir de ces résultats (Figure 1- 14, Figure 1- 15).

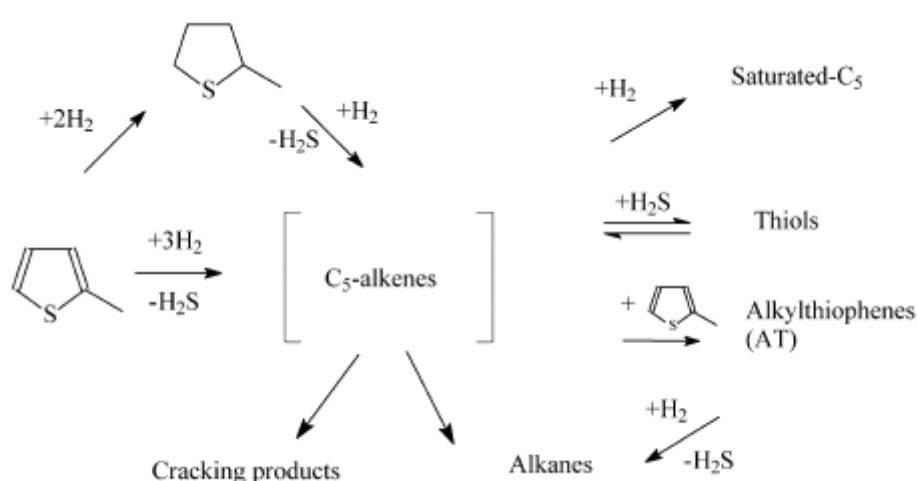


Figure 1- 14: Transformation du 2-méthylthiophène. D'après Mey et coll [50]

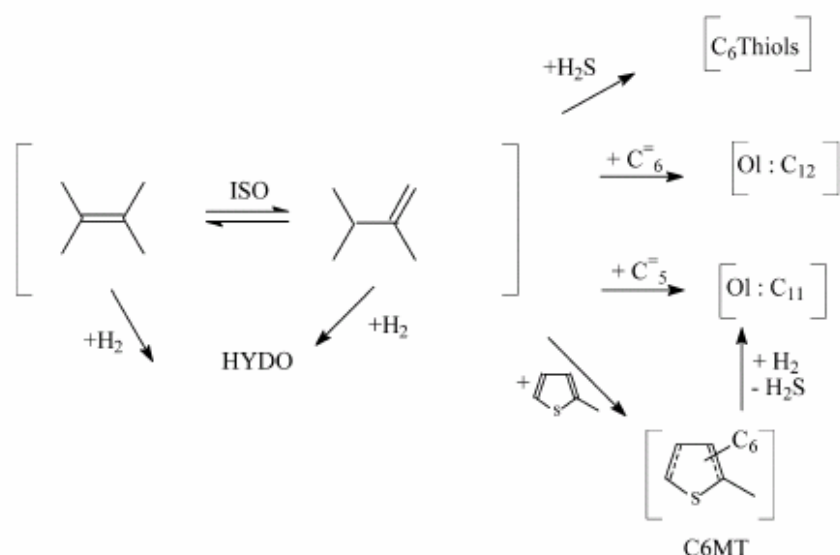


Figure 1- 15: Transformation du 2,3DMB2N. D'après Mey et coll. [50] HYD: hydrogénation, ISO: isomérisation, Ol: oligomères, C6MT: C6-méthylthiophène

2.3.2. Effet des poisons

2.3.2.1. Impact du CO

Lors de l'hydrotraitement des essences, il arrive que l'hydrogène injecté, qui est recyclé d'autres procédés, soit pollué par des traces de monoxyde de carbone. Il a été rapporté que ce composé a un effet inhibiteur sur les réactions d'HDS des essences [97] et du gazole lors d'un cotraitement de celui-ci avec des huiles de pyrolyse [98] et qu'un effet négatif sur la sélectivité était observé [99, 100]. A l'inverse, un brevet d'Exxon Mobil [101] revendique qu'un prétraitement du catalyseur d'hydrotraitement avant injection de la charge par un mélange contenant du monoxyde de carbone améliore de manière importante la sélectivité HDS/HYD. En inhibant l'hydrogénation des oléfines sans toucher à l'hydrodésulfuration, ces auteurs se positionnent en faveur de l'existence de deux sites actifs distincts.

2.3.2.2. Impact de l'hydrogène sulfuré

Les principales études de l'impact de l'hydrogène sulfuré sur charges mixtes ou industrielles sont regroupées dans le Tableau 1- 7. Ces études portent essentiellement sur des charges de type gazole ou des molécules représentatives des gazoles. Les effets observés sont très différents d'un catalyseur à l'autre, et si dans presque tous les cas l' H_2S est considéré comme inhibiteur de réaction, une étude a montré un effet promoteur dans le cas d'un catalyseur à base de sulfure de chrome [102]. L'action de cette molécule sur les réactions d'HDS et d'HYD reste délicate à interpréter et dépend de l'hypothèse faite sur la nature des centres actifs.

Tableau 1- 7: Synthèse des principales études concernant l'impact de l'H₂S

catalyseur	Charge	T (°C)	P (MPa)	H ₂ S ajouté	Effets observés	Ref
NiMo/Al ₂ O ₃	Light gasoil	320-385	5-10,9	H ₂ S	Impact fort à faible P _{H₂S} Impact plus faible à forte P _{H₂S}	[103]
CoMo/Al ₂ O ₃	Charge industrielle	350-370	5,4	H ₂ S	HDS et HDN inhibées par H ₂ S Effet moins important quand T ↑	[104]
Rh/Al ₂ O ₃ RhMo/Al ₂ O ₃	DBT 2%wt Naphtalène (NT) 3%wt	310	5	H ₂ S	≠ agents d'activation (N ₂ -H ₂ -H ₂ S/H ₂ -H ₂ S) H ₂ S présents dans les mélanges d'activation augmente la sélectivité HDS/HYD 2 sites sites HDS: sulfures de Rh sites HYD: Rh métal ou oxyde	[105]
Pt/Ru/Pd-Mo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃	DBT 2%wt NT 3%wt	310	5	DMDS précurseur P _{H₂S} =10;30;50 kPa	H ₂ S inhibiteur et pas poison Inhibition attribuée à l'interconversion de sites HDS, HYD et sites inactifs H ₂ S régit l'interconversion	[106]
NiMo/Al ₂ O ₃ TiO ₂	Heavy gasoil de FCC	330-400	11,76	H ₂ S 0-23 kPa	H ₂ S inhibe HDS, HDA, HDN mais favorise HDM	[107]
MoS ₂ /Al ₂ O ₃ BuS ₂ /Al ₂ O ₃ NiMoS/Al ₂ O ₃ Rh ₂ S ₃ /Al ₂ O ₃ Cr ₂ S ₃ /Al ₂ O ₃	Toluène 5,6 kPa	350	3,5	H ₂ S 0,52-12 kPa	Effet de l'H ₂ S dépend de la nature du métal utilisé dans le catalyseur Effet inhibiteur pour tous les catalyseurs sauf dans le cas de Cr ₂ S ₃ /Al ₂ O ₃ où un effet promoteur a été constaté	[102]

2.3.2.3. Impact des composés azotés

L'impact des composés azotés sur charges réelles [108, 109] a confirmé les résultats obtenus sur molécules modèles [63, 110]. L'inhibition générée sur l'hydrogénation et l'hydrodésulfuration par les composés azotés est importante, mais l'origine de cet effet reste difficilement explicable.

3. Etude cinétique

Parallèlement à la chimie théorique, la cinétique chimique a développé des modèles visant à expliquer la réactivité de ces molécules en s'appuyant sur les mécanismes réactionnels. De nombreux modèles ont été développés dans les années 70-80 décrivant la cinétique de la réac-

tion d'hydrodésulfuration du thiophène [42]. Ces modèles diffèrent essentiellement par le mode d'adsorption du thiophène (noté "T"), la distinction entre les sites d'hydrogénation et d'hydrogénolyse, l'étape réactionnelle limitante et l'incorporation ou non d'un terme pour l'adsorption de l'hydrogène (noté "H"). L'équation générale est basée sur la théorie Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Ces modèles proposent un simple effet inhibiteur de l'hydrogène sulfuré (noté "S") car soit la gamme de pression étudiée est restreinte soit l'hydrogène sulfuré provient uniquement de la désulfuration du thiophène. Les équations cinétiques peuvent être regroupées dans l'équation générale suivante:

$$r = k \frac{(k_T \cdot P_T)(k_H \cdot P_H)}{(1 + k_T \cdot P_T + k_S \cdot P_S)^n \cdot (1 + (k_H \cdot P_H)^m)^p}$$

avec $n = 1$ ou 2 ; $m = 0.5$ ou 1 ; $p = 1$ ou 2 .

De telles expressions sont insuffisantes pour décrire les résultats observés pour des conditions expérimentales plus étendues et en milieu industriel. Une faible pression d' H_2S peut, à température élevée, conduire à une accélération de la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène alors qu'à forte pression d' H_2S il reste une activité résiduelle non nulle qui est indépendant de P_{H_2S} [111]. Ces résultats prouvent que l'effet de l'hydrogène sulfuré est plus complexe que celui d'un simple inhibiteur.

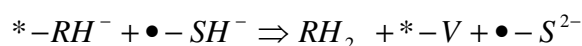
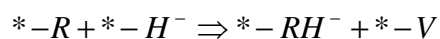
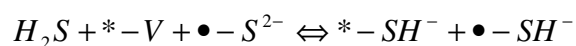
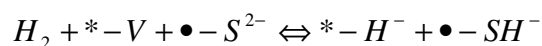
Quelques modèles plus récents ont tenté de décrire de manière plus complète cette influence (Tableau 1- 8) et de faire intervenir les phénomènes d'adsorption compétitive et d'inhibition. Il s'agit notamment des modèles d'hydrogénation du toluène de Kasztelan et Guillaume [112], de l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène de Olguin Orozco et Vrinat [81, 113] qui font intervenir les effets d' H_2 et d' H_2S sur la réactivité des catalyseurs, et du modèle de Li et Delmon [40].

Tableau 1- 8: Les différents modèles cinétiques récents développés dans le cadre de l'hydrodésulfuration.

<i>Modèle</i>	<i>Influence H₂S</i>	<i>Nombres de sites</i>	<i>Étape(s) limitante(s) proposée(s)</i>	<i>Réf.</i>
Remote Control HDS thiophène (Langmuir- Hinshelwood)	oui	Interconversion 2		[45] [46]
Remote Control HDS thiophène (Langmuir- Hinshelwood)	Oui mais pas étudié de façon indépendante	Interconversion 2 (τ ou "3-CUS" et σ ou "3-CUS ayant un groupement SH")	-Rupture de la liaison C-S du thiophène partiellement hydrogéné -Libération du site σ occupé par l'atome de soufre grâce à Hso (formation d'H ₂ S)	[40]
HYD du toluène (Langmuir- Hinshelwood)	oui	1, réaction selon l'environnement de la molécule	-Addition de H ⁺ sur le réactif à faible P _{H₂S} -Addition du proton à l'espèce semi- hydrogénée à P _{H₂S} élevée	[112]
HDS du DBT (Langmuir- Hinshelwood)	oui	1	-Addition de H ⁺ sur DBT à faible P _{H₂S} -Elimination du soufre de la molécule adsorbée à P _{H₂S} élevée	[113]

Le modèle de Li-Delmon repose sur le "remote control" et l'interconversion des sites [40]. Ce principe est déduit de la catalyse bifonctionnelle où la molécule activée sur un site (ou une phase) migre vers un autre site (ou phase) pour réagir et donner le produit final. Dans le cas des catalyseurs sulfures, ce modèle prend en compte deux types de phases distinctes: MoS₂ et Co₉S₈. Le sulfure de cobalt active l'hydrogène pour former de "l'hydrogène spill over" (noté Hso). Ce dernier se déplace vers le sulfure de molybdène qui est réduit partiellement pour créer des sites actifs. Par conséquent, ce modèle prévoit le contrôle de MoS₂ par CoS₈ par l'intermédiaire des "hydrogènes spill over Hso" [111]. L'influence de l'hydrogène sulfuré n'a pas été étudiée indépendamment. L'hydrogène sulfuré a été considéré comme un produit de la réaction devenant un inhibiteur par adsorption compétitive avec les réactifs sur les sites actifs.

Kasztelan et Guillaume [112] proposent un modèle cinétique pour déterminer l'influence de la pression d'H₂S sur la réaction d'hydrogénation du toluène sous une pression de 60 bars en régime dynamique. La température de la réaction est de 350°C et le catalyseur employé est du type MoS₂/Al₂O₃. Les molécules réagissent sur des lacunes (« V ») et des anions S²⁻. Ce modèle est basé sur la dissociation hétérolytique d'H₂ et d'H₂S et l'étape limitante dépendrait de la pression partielle en hydrogène sulfuré du milieu réactionnel:



Le principe de cette approche a été repris par Olguin Orozco et Vrinat [113] pour modéliser l'influence de la pression d' H_2S sur la réaction d'hydrodésulfuration du DBT sous 45 bars à 280°C sur différents types de catalyseurs (Mo, CoMo, NiMo, support alumine ou oxyde de titane).

Ces deux modèles proposent en définitive un changement d'étape limitante au cours de la réaction pour expliquer l'effet de l'hydrogène sulfuré différent selon que l'on se trouve à faible ou forte pression partielle de ce composé.

Conclusion de l'étude bibliographique

Ce chapitre a permis de faire la synthèse des connaissances actuelles concernant les catalyseurs d'hydrotraitement ainsi que la nature des sites actifs dans le cas de catalyseurs à base de sulfure de molybdène, promu ou non, sur alumine. Grâce à l'émergence de nouvelles technologies, dont la microscopie à effet tunnel, le modèle de Topsøe décrivant le rôle du promoteur grâce à la phase mixte CoMoS est aujourd'hui largement reconnu. Cependant, la nature et le nombre des sites actifs (un ou plusieurs sites, sites figés ou possibilité d'interconversion...), reste un sujet de débat dans le monde scientifique. L'amélioration de l'hydrodésulfuration des essences craquées ne peut se faire que par une meilleure connaissance de la nature des sites actifs. Si la nature des sites était déterminée de manière précise, un bon nombre de questions seraient résolues et parmi celles-ci, une question qui intéresse tout particulièrement la synthèse des catalyseurs industriels : est-il possible de préparer un nouveau catalyseur favorisant uniquement l'hydrodésulfuration et préservant totalement les oléfines tout en évitant les problèmes de recombinaisons de ces dernières en mercaptans?

Cette étude bibliographique a été également l'occasion de revisiter les études expérimentales réalisées sur la réactivité des composés soufrés et des oléfines, seuls ou en mélange, avec ou sans inhibiteur de réaction. Pour la majorité des catalyseurs étudiés, l'hydrogène sulfuré est

largement reconnu comme inhibiteur des réactions de désulfuration et d'hydrogénation, cependant son action reste encore mal connue. L'étude d'autres composés inhibiteurs, tels que les composés azotés, a révélé également un certain nombre de contradiction concernant l'origine de l'effet inhibiteur. L'étude des éléments gouvernant la sélectivité HDS/HYD s'avère donc délicate.

La littérature souffre d'un manque de données sur le sujet de l'hydrodésulfuration sélective des essences craquées, notamment pour ce qui concerne l'influence de l'hydrogène sulfuré sur la sélectivité hydrodésulfuration /hydrogénation des oléfines. Il est donc important de réaliser de nouvelles expériences afin d'étudier le comportement des oléfines seules, des composés soufrés seuls puis du mélange des deux en présence d'hydrogène sulfuré, le tout de manière très contrôlée. Cela permettra d'essayer de mieux comprendre les mécanismes mis en œuvre lors de l'hydrotraitement, ce qui est l'objectif principal du présent travail.

Ce travail se propose également de modéliser la cinétique des réactions de molécules modèles représentatives des essences de FCC en présence d'hydrogène sulfuré. Par discrimination d'équations cinétiques, nous tenterons de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu et le nombre de type de sites actifs ainsi que d'appuyer les conclusions tirées de l'expérimentation réalisée.