

Demande pétrolière

La part du pétrole au sein de la demande mondiale de combustibles est très largement majoritaire devant les autres sources d'après l'Agence Internationale de l'Energie, puisque la principale utilisation des combustibles est destinée aux moyens de transport. Cette forte demande en pétrole tend à persister puisqu'une croissance de 1.3 % par an a été prédite entre 2005 et 2030 (Figure 1) [1].

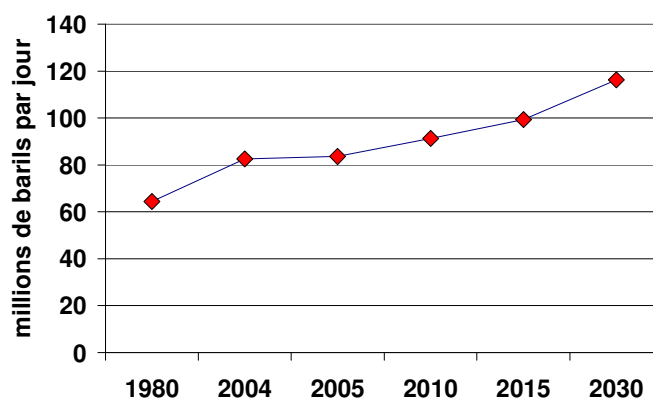


Figure 1: Évolution de la demande mondiale de pétrole en millions de barils par jour [2]

Le raffinage a pour objectif de transformer des pétroles bruts d'origine et de composition diverses (Figure 2) en produits pétroliers valorisables. Les propriétés physico-chimiques, dont la densité, la teneur en soufre, en azote, et en métaux, dépendent de l'origine du pétrole brut. Chaque coupe pétrolière est caractérisée par un intervalle de distillation, exprimé en température normale d'ébullition ou en nombre d'atomes de carbone.

On distingue généralement trois familles de coupes : les produits légers, les produits intermédiaires et les produits lourds. Les produits légers regroupent le naphta, l'essence et le GPL (gaz de pétrole liquéfié), les produits intermédiaires sont le gazole, le fuel-oil domestique ainsi que le kérosène tandis que les produits lourds rassemblent les bitumes, les fuels lourds, les huiles de bases, les cires et les paraffines. Depuis les chocs pétroliers des années 70, la de-

mande pétrolière mondiale s'oriente de plus en plus vers des produits légers et intermédiaires, très demandés pour la fabrication de carburants (Figure 3). Pour suivre l'évolution du marché contraire à la composition des bruts, les produits lourds sont transformés en produits légers au moyen de procédés de conversion tels que l'hydrocraquage, le craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking), la viscoréduction ou la cokéfaction.

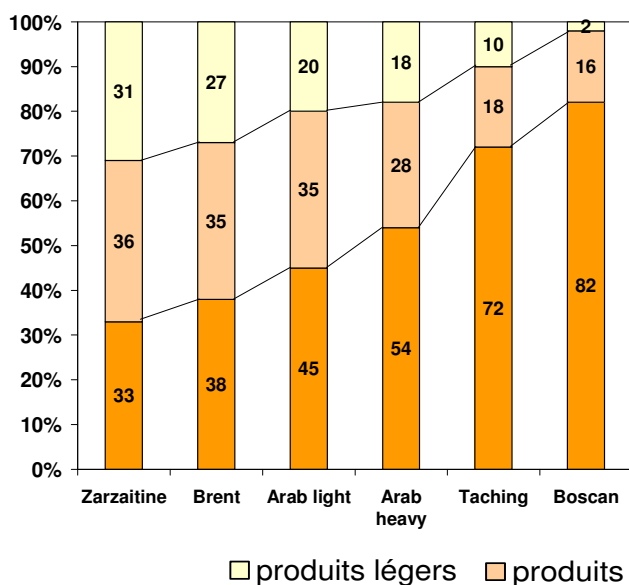


Figure 2: Composition de différents pétroles bruts (% poids) [2]

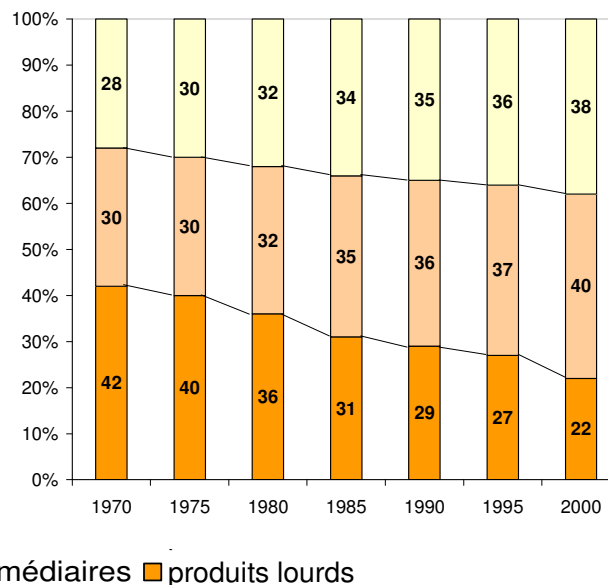


Figure 3: Évolution de la demande mondiale (% poids) [2]

1.2. Contexte environnemental

La pollution atmosphérique citadine est due en grande partie aux gaz d'échappement des nombreux véhicules en circulation qui produisent des composés azotés de type NO_x , ainsi que des composés soufrés SO_x . Les gaz d'échappement sont normalement traités par les pots catalytiques. Cependant les SO_x , produits à partir des composés soufrés contenus dans les carburants sont des poisons des catalyseurs nobles utilisés dans les pots catalytiques [3]. Les composés soufrés s'oxydent en sulfates qui se fixent sur les métaux nobles de manière irréversible, empêchant le traitement normal des effluents contenant des NO_x . Afin de limiter ce problème, les normes pour les carburants en matière de teneur en soufre ne cessent de se durcir globalement dans le monde [4]. Par exemple, la directive européenne EN228 (Tableau 1) montre que la teneur maximum autorisée en soufre dans l'essence sans plomb 95 sera divisée par 50 en 10 ans.

Tableau 1: Directive européenne 2003/17/CE du 3 Mars 2003 (spécifications EN228)

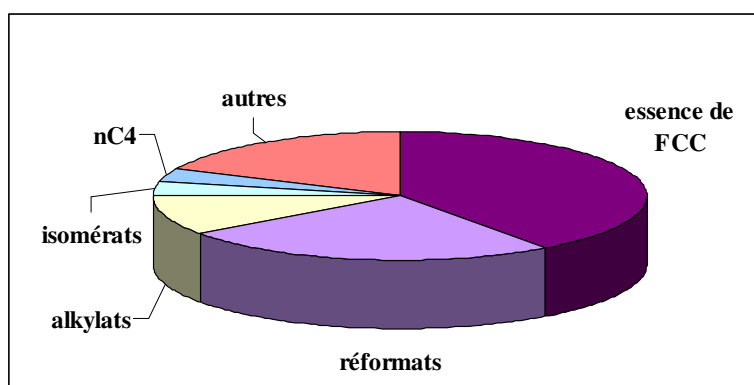
	1998	2000	2005	2009
Soufre (ppm)	500	150	50 (10*)	10
Benzène (% vol.)	5	1	1	1
Aromatiques (% vol.)	-	42	35	35
Oléfines (% vol.)	-	18	18	18
Oxygène (% mass.)	2.8	2.7	2.7	2.7
Plomb (g/L)	0.0013	0	0	0

*obligation de commercialiser de l'essence 10 ppm dans les pays membres "sur une base géographique judicieusement équilibrée"

Pour répondre à la sévérisation des spécifications, les raffineurs se voient dans l'obligation d'éliminer le soufre naturellement présent dans les coupes pétrolières.

1.3. Origine du soufre dans le pool essence

L'essentiel du soufre présent dans l'essence a pour origine une coupe issue du FCC. Ainsi, bien qu'elle ne représente que 40% en volume du pool (Figure 4), cette fraction contribue à hauteur de 90% à la teneur en soufre globale (Figure 5). C'est pourquoi le traitement des essences de FCC est incontournable pour satisfaire aux spécifications soufre. Cependant, lorsque les raffineries possèdent un prétraitement de type hydrocraquage doux en amont de l'unité de FCC la teneur en soufre diminue et la contribution en soufre total des essences de FCC tombe à 40-50% [3]. Dans tous les cas, la coupe issue du FCC fournit une quantité de soufre très importante.

**Figure 4: Composition volumique moyenne du pool essence**

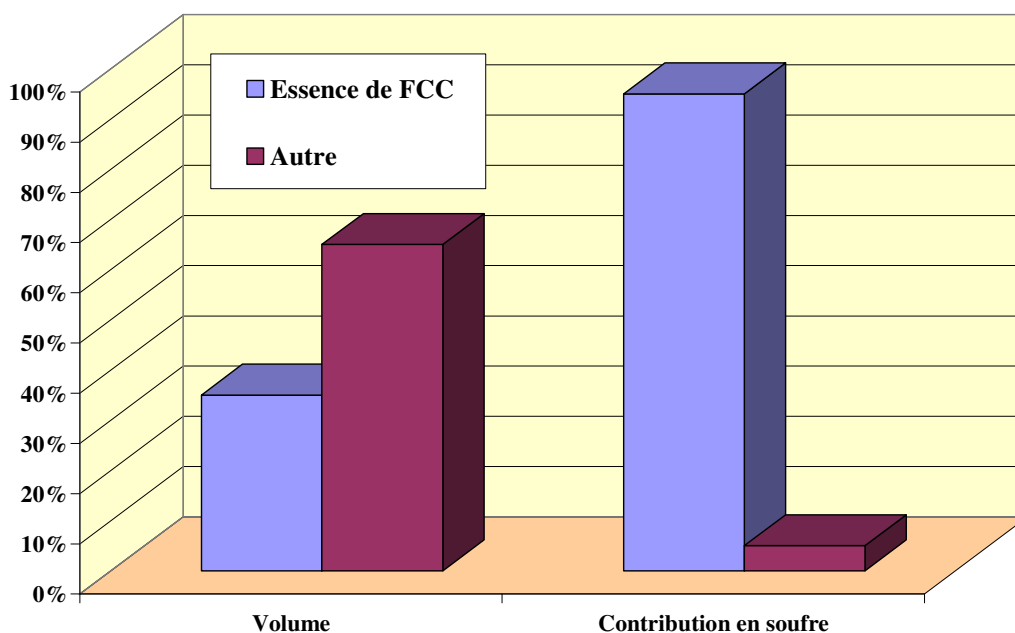


Figure 5: Composition d'un pool essence type des Etats Unis avant 2005

1.4. Composition d'une essence de FCC

Globalement, les essences issues du FCC, quelles que soient l'origine du brut et les conditions opératoires de l'unité de FCC, ont des compositions similaires en hydrocarbures et en composés soufrés et ne diffèrent que par leur teneur en soufre et leur point de coupe final.

Classiquement les constituants d'une essence de FCC [4, 5] sont:

- les paraffines et isoparaffines (~30% pds) et naphtènes (~10% pds)
- les oléfines (~20 à 40% pds) et les dioléfines (1 à 2% pds)
- les composés aromatiques (~20 à 40% pds)
- des impuretés soufrées (500 à 5000 ppm poids S) et azotées (de l'ordre de 50 à 150 ppm poids N environ)

Les composés soufrés présents dans les essences de FCC sont majoritairement de type thiophéniques ou benzothiophéniques (en fonction du point de coupe final de l'essence). Ces types de composés soufrés sont relativement peu réfractaires aux procédés classiques d'hydrotraitement. Les molécules soufrées majoritairement présentes sont le thiophène et ses dérivés méthylés courts (C1 à C4-Thiophène). Quelques ppm poids de soufre se trouvent sous forme de

mercaptans et de sulfures (de l'ordre de 10 à 30 ppm poids). Les mercaptans sont les produits primaires de la recombinaison (addition de l' H_2S sur les oléfines) et les sulfures les produits secondaires résultant de l'addition des mercaptans sur les oléfines, en effet lors du procédé de FCC, le craquage des composés thiophéniques et benzothiophéniques ne permet pas d'obtenir des mercaptans par ouverture de cycle ni des sulfures [6, 7]. La teneur en soufre total de l'essence dépend de la teneur en soufre de la charge traitée dans le FCC et des points de coupes de la fraction essence [4, 5].

Les variations de compositions sont liées principalement aux points de coupe de la fraction essence (Europe: 160 °C, USA: 210 °C). Quand le point de coupe final de l'essence est bas, les oléfines sont majoritaires. Quand le point de coupe est élevé, ce sont les aromatiques qui deviennent majoritaires. De plus, lorsque le point de coupe augmente, les teneurs en impuretés telles que le soufre et l'azote augmentent et des composés soufrés comme le benzothiophène et ses dérivés (méthylbenzothiophènes, dibenzothiophènes) deviennent présents dans la coupe essence.

L'indice d'octane mesure la résistance à l'auto-allumage de l'essence utilisée dans un moteur à allumage commandé. On dit qu'un carburant a un indice d'octane de 95 par exemple, lorsque celui-ci se comporte, au point de vue auto-allumage, comme un mélange de 95% d'iso-octane qui ne détone pas (son indice est de 100 par définition) et de 5% d'heptane, qui lui est très détonant (son indice est de 0 par définition).

Parmi les composés oléfiniques, les oléfines ramifiées sont majoritaires par rapport aux oléfines linéaires et cycliques. Les oléfines contribuent à l'indice d'octane, mais il s'agit de composés sensibles à l'hydrogénation. Il faut donc apporter une attention toute particulière afin de ne pas les transformer lors des étapes d'hydrotraitement. Les essences de craquage catalytique contiennent également des composés hautement insaturés de type dioléfiniques (1 à 2% pds) qui sont susceptibles de désactiver le catalyseur d'hydrotraitement suite à la formation de gommes.

2. Les procédés industriels de désulfuration

De nombreuses solutions ont été développées afin de réduire la teneur en soufre dans les essences de FCC, telles que l'adsorption réactive sur solide poreux sous hydrogène à haute température (procédé S-Zorb Phillips Petroleum), l'adsorption sélective sans H_2 à température ambiante (procédé SARS), l'extraction liquide-liquide, l'oxydation, la séparation par membrane [8, 9]. Bien que tous ces procédés revendiquent une meilleure désulfuration et un coût de fonctionnement très bas, industriellement ce sont les procédés d'hydrotraitement qui se sont imposés: l'hydrodésulfuration conventionnelle (OCTGain d'Exxon Mobil, ISAL d'UOP) et surtout l'hydrodésulfuration sélective (Selectfining d'UOP-Intevep, SCANfining d'Exxon Mobil, Prime G+ d'Axens, CD *Hydro* + CD *HDS* de CD Tech) [4, 10].

2.1. L'hydrotraitement des essences

L'intérêt majeur de l'hydrotraitement est d'ajuster la qualité des produits distribués par l'industrie pétrolière aux spécifications, et tout particulièrement celles des carburants. L'hydrotraitement est un procédé de raffinage qui permet l'élimination des hétéroatomes (S, O, N) en présence d'hydrogène et d'un catalyseur, à plus ou moins haute température et pression selon les caractéristiques des charges à traiter et la qualité du produit désirée. Les procédés d'hydrotraitement se situent à tous niveaux de la raffinerie, aussi bien pour le traitement des différentes coupes issues de la distillation directe que pour la valorisation des coupes lourdes en coupes plus légères (Figure 6, Figure 7). L'hydrodésulfuration des coupes pétrolières (réaction qui nous intéressera plus particulièrement au cours de ce travail) est la transformation des composés soufrés en hydrocarbures et en sulfure d'hydrogène.

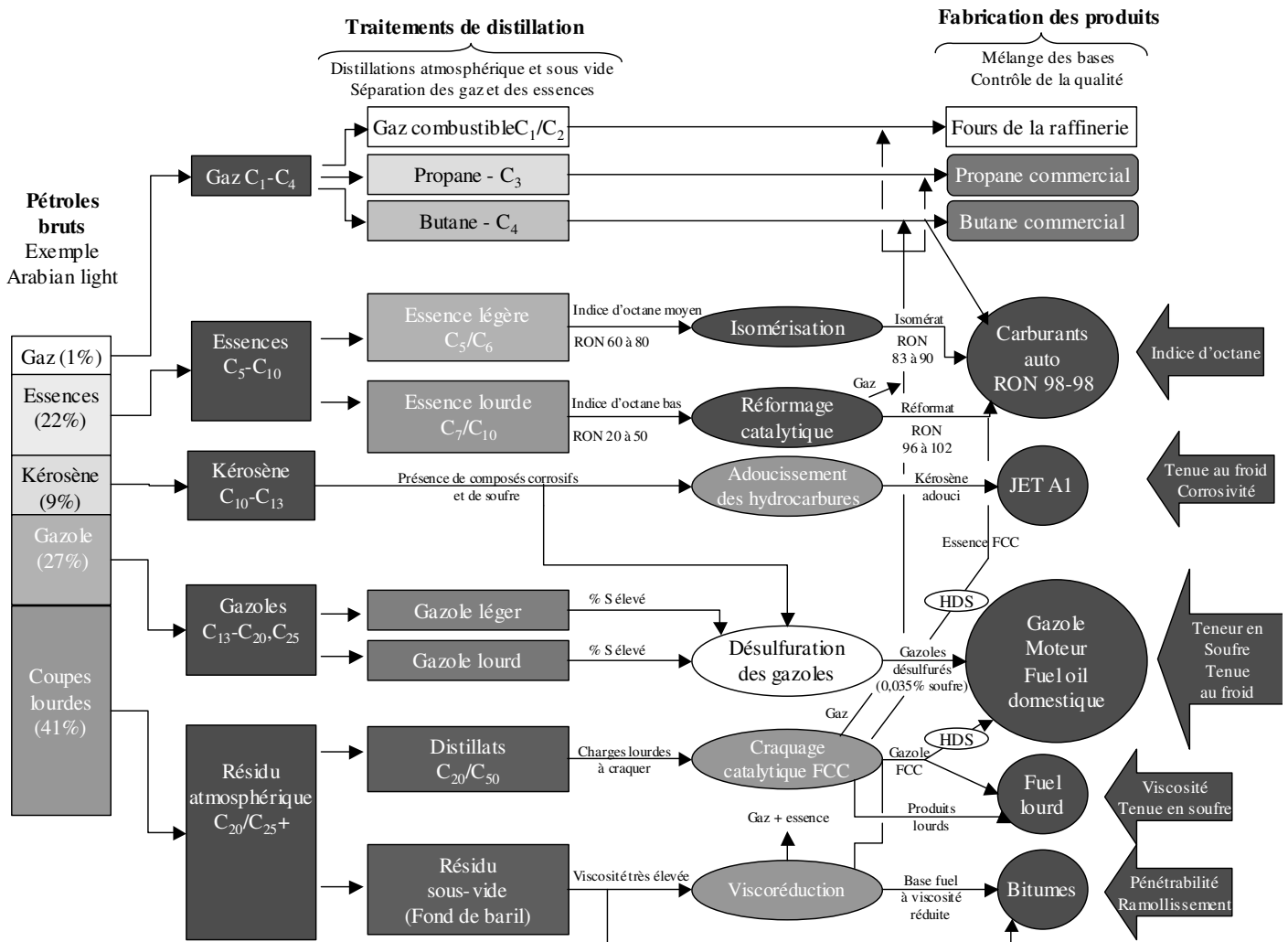


Figure 6: Schéma du raffinage d'un pétrole brut orienté pour le marché essences

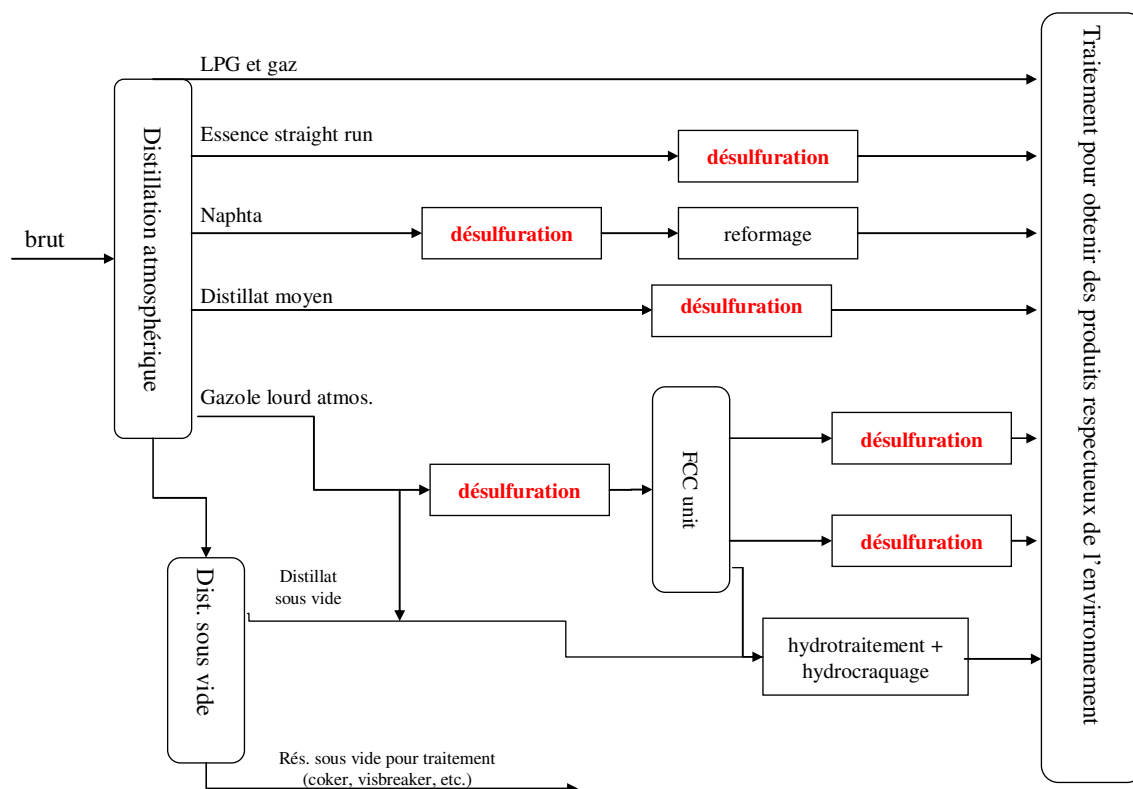


Figure 7 : Carte simplifiée par la localisation possible des unités de désulfuration dans une raffinerie

Les unités industrielles d'hydrotraitement utilisent essentiellement des réacteurs à lit fixe. Les catalyseurs d'hydrotraitement sont pour la plupart des sulfures de métaux de transition supportés sur alumine (CoMo, NiMo, NiW). L'alumine de haute pureté est généralement utilisée comme support pour son bon rapport surface BET/prix et sa grande résistance mécanique. De plus, l'alumine est régénérable (contrairement au carbone) et est généralement peu acide [11].

La composition classique de ces catalyseurs correspond à une teneur massique en oxyde de cobalt ou de nickel comprise entre 1 et 4%, en oxyde de molybdène entre 8 et 16% et en oxyde de tungstène entre 12 et 25%. La phase active de ce type de catalyseurs est la phase sulfure, c'est pourquoi tous ces catalyseurs subissent une étape de sulfuration in ou ex-situ pour les rendre actifs [12]. Le choix des métaux de la phase active dépend de l'application. Dans le cas de l'hydrodésulfuration des essences de FCC, le rapport entre l'activité en hydrotraitement et la sélectivité (hydrodésulfuration des composés soufrés/hydrogénation des oléfines) désirées vont orienter le choix du catalyseur. Les catalyseurs à base de CoMo sont

d'excellents catalyseurs d'hydrodésulfuration alors que les catalyseurs à base de NiMo quant à eux, sont très actifs en hydrogénation et hydrodésazotation [12] et sont donc utilisés pour des charges plus réfractaires ou plus azotées.

Les conditions opératoires (pression, température, temps de contact, débit relatif d'hydrogène) sont très variables et dépendent de la coupe pétrolière traitée et des produits attendus.

2.2. Les différents procédés d'hydrodésulfuration sélective

2.2.1. SCANfining (Exxon Mobil)

SCANfining d'Exxon Mobil est un procédé d'hydrodésulfuration sélective. L'alimentation (essence de FCC et hydrogène) entre dans le saturateur de dioléfines pour convertir les dioléfines afin d'éviter la production de gommes dans le four et le réacteur. Les effluents du saturateur sont chauffés et vaporisés puis traversent un réacteur de désulfuration à lit fixe rempli de catalyseur CoMo sur alumine (RT-225, développé conjointement par Exxon Mobil et Albemarle). En sortie de ce réacteur, l'effluent est refroidi pour condenser l'essence désulfurée et la séparer des composés légers dont l' H_2S . En 2002, la technologie SCANfining était conçue pour désulfurer les essences à 30 ppm. Afin de respecter les nouvelles normes (< 10 ppm), un couplage de ce procédé au procédé EXOMER (Extraction Of MERcaptan) est proposé [13]. Le procédé EXOMER permet d'extraire les mercaptans encore présents dans les essences de FCC par extraction liquide-liquide.

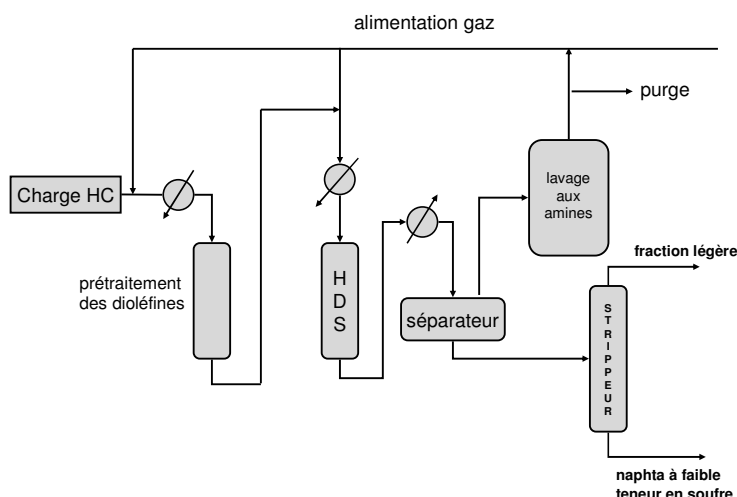


Figure 8: Procédé SCANfining d'Exxon Mobil [4]

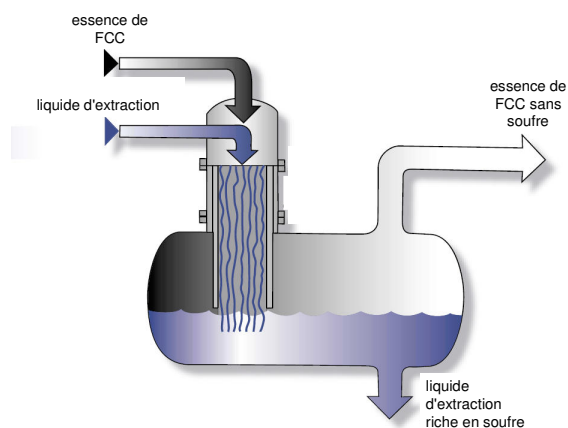


Figure 9: Mélangeur FIBER-FILM du procédé EXOMER. D'après [14]

2.2.2. La distillation catalytique (CD Tech)

Afin d'éviter une perte d'octane importante lors de la désulfuration poussée, l'essence de FCC peut être fractionnée par distillation avant l'étape de désulfuration et chaque fraction peut alors être désulfurée dans des conditions adaptées [15]. Cette distillation est d'autant plus intéressante que les oléfines sont principalement concentrées dans les fractions ayant un point d'ébullition bas alors que les composés soufrés sont principalement présents dans les fractions de haut point d'ébullition. Le procédé *CDHDS* de la société CD Tech allie distillation catalytique et hydrodésulfuration dans un même réacteur (Figure 10). Cette combinaison permet d'effectuer une désulfuration poussée jusqu'à 90% tout en ayant une perte en octane faible (moins de 1). La fraction des oléfines légères est désulfurée à des températures plus basses que les fractions plus lourdes, ce qui permet de minimiser la saturation des oléfines légères. La séparation des zones de désulfuration permet également d'éviter dans une certaine mesure la formation de mercaptans : en effet, en bas de la colonne, où la température est suffisamment élevée pour que la recombinaison soit favorisée par la cinétique, il n'y a pas d'hydrogène sulfuré grâce au stripage d' H_2 et peu d'oléfinés légères. Ce procédé fonctionne autour de 17 bars.

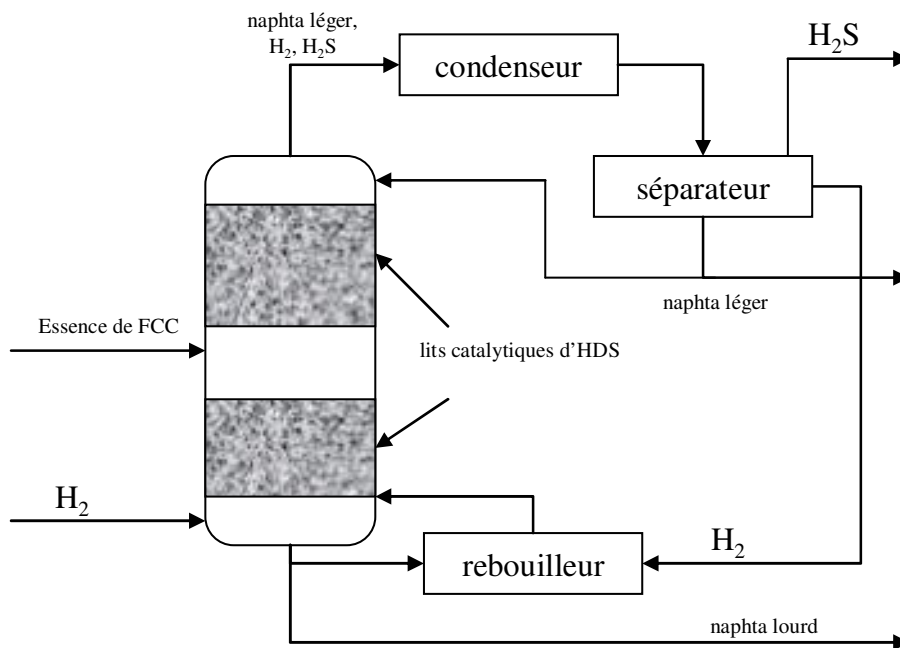


Figure 10: Procédé de distillation catalytique (CD Tech). D'après [15]

2.2.3. Prime G+ (Axens)

Industriellement, c'est le procédé Prime-G+ d'Axens qui s'est imposé avec 150 unités licenciées dans le monde en 2008. Ce procédé est décrit par la Figure 11. Il débute par un hydrotraitement en lit fixe qui permet une hydrogénation sélective des dioléfines (Selective Hydrogenation Unit) et un alourdissement des mercaptans. Une séparation est ensuite effectuée afin d'obtenir une fraction légère dépourvue de soufre (LCN), destinée au pool essence ou aux unités d'alkylation, et une fraction plus lourde (HCN) qui est désulfurée sélectivement [16] grâce à des réacteurs chargés de catalyseurs spécifiques.

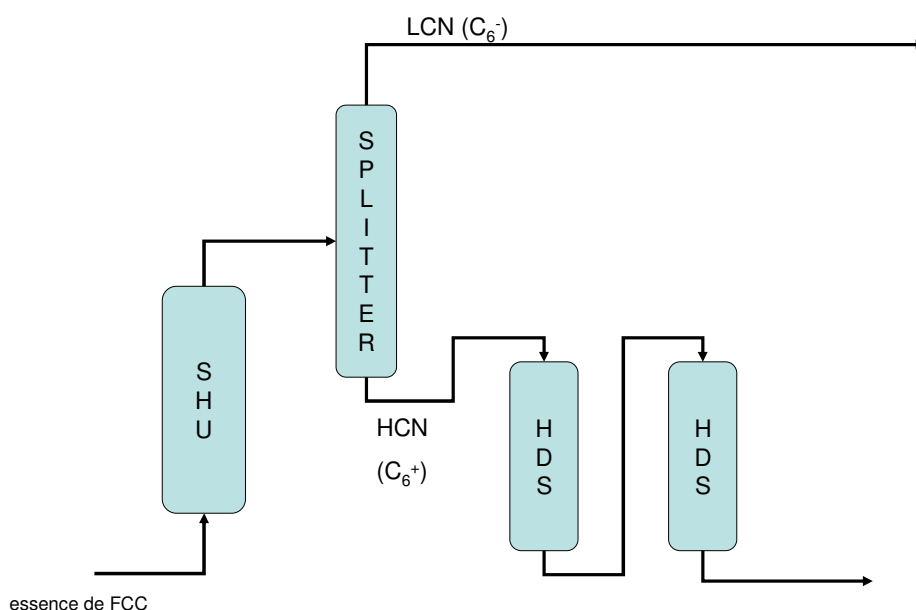


Figure 11: Procédé Prime G+ (Axens)

Une compréhension fine des mécanismes mis en jeu lors de l'hydrotraitement et des réactivités des différentes espèces est essentielle pour espérer optimiser les procédés d'hydrotraitement, d'autant plus que dans le cas des procédés sélectifs un hydrotraitement trop poussé dégrade la coupe. La sélectivité observée (hydrodésulfuration/hydrogénation des oléfines) a conduit les chercheurs à s'interroger sur la nature des sites actifs: existe-t-il un site unique effectuant les deux types de réactions ou bien plusieurs sites spécifiques à chaque type de réaction? Le chapitre suivant montrera, par une analyse de la bibliographie, la complexité de cette question.

CHAPITRE 1: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre présente l'état de l'art concernant les catalyseurs d'hydrotraitement (en particuliers les catalyseurs de type CoMo) et la nature de leurs sites actifs ainsi que les études cinétiques réalisées en hydrodésulfuration (HDS) et en hydrogénation (HYD) des oléfines (sur molécules modèles ou sur charge réelle) avec ou sans ajout d'inhibiteur. Un intérêt particulier sera porté à l'impact de l'hydrogène sulfuré sur les réactions d' HDS et d'HYD. Dans une dernière partie, les principaux modèles cinétiques développés dans la littérature seront présentés.

1. 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).

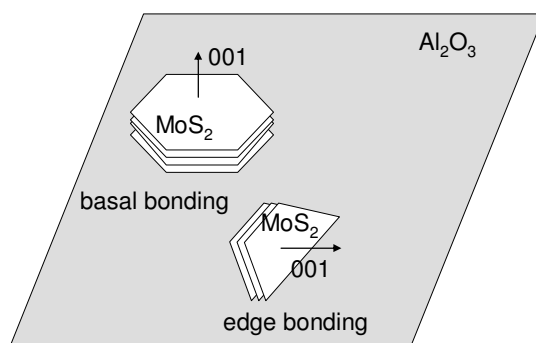
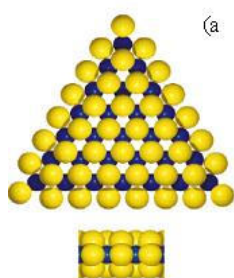
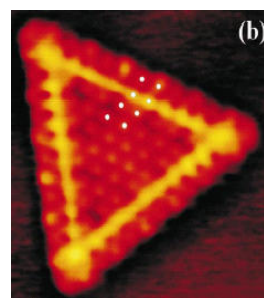


Figure 1- 1: Orientation des feuillets de MoS₂ sur la surface de l'alumine. D'après [17]

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⁺.

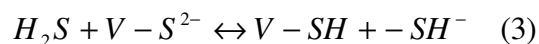
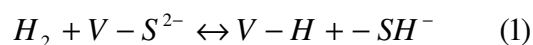
Le concept de dépendance de la nature de la réaction effectuée avec le degré d'insaturation de l'ion métallique a été proposé par Tanaka [21] pour l'hydrogénation des oléfines sur des sulfures : l'hydrogénation serait effectuée par un ion ayant trois insaturations de coordination tandis que l'isomérisation 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 Breysse 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.

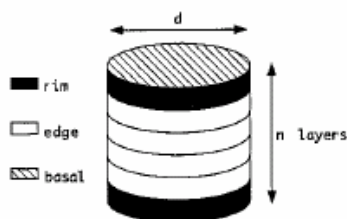


Figure 1- 3: Modèle Rim-Edge d'une particule MoS₂

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-