
Synthèse des catalyseurs massiques

II.1 Phases à base de molybdène

II.1.1 Synthèse de MoS₂

Le disulfure de molybdène (MoS₂) est synthétisé par décomposition thermique de thiosels métalliques [1,2].

Il est tout d'abord nécessaire de synthétiser le précurseur tétrathiomolybdate (NH₄)₂MoS₄ (ATM). Celui-ci est obtenu à partir de 4 g d'heptamolybdate d'ammonium en solution aqueuse et d'un excès de sulfure d'ammonium (48% en solution aqueuse, 32 g). La solution obtenue de couleur rouge/orange est ensuite agitée pendant une heure à 60°C avant d'être placée dans un bain de glace pendant trois heures afin de permettre à l'ATM de cristalliser. Le solide rouge obtenu est ensuite lavé à l'isopropanol sur Büchner puis séché sous un courant d'azote pendant une heure. Enfin, la phase MoS₂ est obtenue par décomposition thermique de l'ATM en présence d'un gaz sulfo-réducteur à 400°C pendant 4 heures en réacteur en verre à lit fixe (15%mol.H₂S/H₂ avec un débit de 1.8 L/h/g de solide – rampe de 3,3°C/min). Le catalyseur ainsi obtenu est conservé à l'abri de l'air sous gaz inerte (argon)

II.1.2 Synthèse des catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS

Les phases catalytiques mixtes NiMoS et CoMoS sont obtenues à partir du précurseur tétrathiomolybdate (NH₄)₂MoS₄ (ATM) [3]. La quantité de nitrate de nickel (ou de cobalt) nécessaire est tout d'abord diluée dans l'acétone. Cette solution est ensuite déposée goutte à goutte sur l'ATM. Enfin, le solvant est éliminé par agitation à température ambiante. Le solide noir obtenu subit alors un traitement thermique identique à celui utilisé pour obtenir la phase MoS₂ (montée en température de 3.3°C/minute puis palier de quatre heures à 400°C sous 15%mol.H₂S/H₂). La phase NiMoS (ou CoMoS) est finalement obtenue.

II.2 Phases monométalliques

II.2.1 Synthèse des phases Ni₃S₂ et Co₉S₈

Les phases catalytiques Ni₃S₂ et Co₉S₈ sont préparées par une méthode à basse température tirée de la littérature [4].

Une solution aqueuse contenant la quantité nécessaire de nitrate de cobalt (ou de nickel) est mélangée goutte à goutte à une solution aqueuse contenant l'agent sulfurant Na₂S (avec un rapport atomique S/métal=1.2). Un précipité noir amorphe se forme et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant deux heures. Le précipité est ensuite filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché sur Büchner puis sous un courant d'azote pendant deux heures. Le solide subit alors une sulfuration sous 15%mol.H₂S/H₂ avec un débit de 1.8 L/h/g catalyseur. La montée en température se fait avec un gradient de 3.3°C/minute jusqu'à 300°C. Le palier à cette température dure quatre heures. Pour former la phase Ni₃S₂, l'échantillon subit un second traitement thermique sous H₂ pur avec un palier de quatre heures à 300°C.

II.2.2 Synthèse des phases PtS, PdS et Rh₂S₃

Les phases sulfures PtS, PdS et Rh₂S₃ ont été préparées par précipitation en phase non aqueuse entre le chlorure métallique anhydre correspondant (3 g) et un agent sulfurant (Li₂S) en excès (rapport molaire soufre/métal = 1.2) [5].

Le chlorure métallique et l'agent sulfurant sont placés dans un ballon contenant de l'acétate d'éthyle. L'ensemble est chauffé à reflux à 80°C pendant quatre heures. Puis le précipité obtenu est filtré et séché. La phase amorphe obtenue subit alors un premier traitement thermique sous 15% mol H₂S /H₂ à 400°C pendant 2 heures. La phase sulfure est ensuite lavée avec de l'acide acétique afin d'éliminer la phase LiCl formée puis subit un second traitement thermique dans les mêmes conditions que le premier (400°C-2 heures-15%mol H₂S/H₂) pour former les phases sulfures souhaitées.

III. Caractérisation des catalyseurs

L'ensemble des caractérisations a été réalisé à IFP Energies nouvelles - Établissement de Lyon par la Direction Physique et Analyse. Les catalyseurs frais ont été caractérisés par différentes méthodes. Ainsi les teneurs en métaux (Mo, Ni, Co, Pt, Pd et Rh) ont été déterminées par fluorescence X. L'aire spécifique a été déterminée par analyse BET et la distribution poreuse à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote (méthode BJH). La recherche des phases cristallines présentes a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Les catalyseurs ont

également été analysés par microscopie électronique en transmission (MET) et par analyse élémentaire par combustion (CHNS). L'analyse par XPS a permis de déterminer la nature des espèces présentes en surface ainsi que leur quantification.

Les catalyseurs usés ont été caractérisés par DRX, par analyse BET ainsi que par analyses élémentaires (FX et CHNS).

III.1 Caractérisation texturale

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sont obtenues à l'aide d'un multiposte ASAP 2420 de la marque Micromeritics. Le catalyseur subit un prétraitement de trois heures à 350°C (rampe de 10°C/minute) sous vide (10^{-4} mBar). Cette technique permet d'accéder à l'aire spécifique des phases sulfures et au volume poreux (micropores diamètre < 2 nm, mésopores $2 < d < 50$ nm et macropores $d > 50$ nm)

Le modèle BET est appliqué pour déterminer l'aire spécifique des différentes phases sulfures. L'expression suivante est utilisée (avec $0.05 < P/P_0 < 0.35$) :

$$\frac{P}{V * (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} \times \frac{C - 1}{V_m * C} \frac{P}{P_0}$$

Le tracé de $P/V(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 permet d'accéder à $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ et $C = (\alpha + \beta) + 1$, avec α : pente et β : ordonnée à l'origine de la droite. La courbe BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S \text{ (m}^2 \text{ / g)} = \frac{N * A * V_m}{V_M}$$

avec :

- V : volume de gaz adsorbé par 1 g de solide sous la pression P
- A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16.2 \AA^2 pour l'azote)
- N : nombre d'Avogadro ($6.023 * 10^{23}$ atomes/moles)
- V_M : volume molaire (22414 mL/mol)
- V_m : volume adsorbé (mL/g)
- C : constante physique caractéristique du système gaz-solide étudié

Dans le cas de l'azote l'équation devient :

$$S \text{ (m}^2 \text{ / g)} = 4.35 * V_m$$

La répartition poreuse est obtenue à partir de la branche désorption de l'isotherme adsorption/désorption d'azote de la méthode BJH et le volume microporeux est déterminé à l'aide de la méthode "t". L'expression de Halsey permet de calculer 't'.

$$t = 3.5 * \left(\frac{5}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right)^{1/3}$$

L'analyse de la forme de la courbe $V_{\text{adsorbé}} = f(t)$ permet de renseigner la porosité du matériau (microporeux, mésoporeux et macroporeux) (Figure 1).

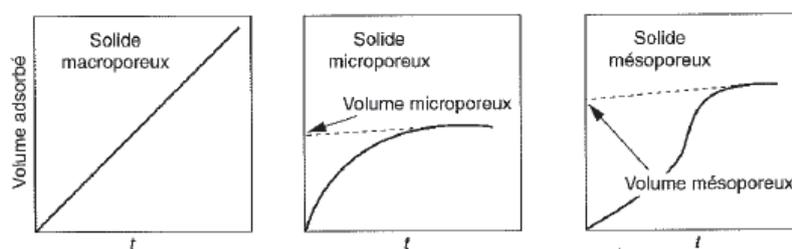


Figure 1 : Courbes obtenues à l'aide de la méthode "t"

III.2 Analyses élémentaires (CHNS et FX)

L'analyseur élémentaire FLASH 2000-CHNS permet de quantifier les teneurs en carbone, hydrogène, azote et soufre des catalyseurs frais et usés.

Dans le cadre d'une analyse des éléments C, H, N et S, l'échantillon broyé est pesé précisément (de 1 à 3 mg) et est placé dans une nacelle en étain. Il subit ensuite une combustion à très haute température (>1000°C) en présence d'oxygène dilué dans l'hélium. Les gaz de combustion (N_2 , CO_2 , H_2O et SO_2) véhiculés par le gaz vecteur sont alors envoyés sur un catalyseur d'oxydation et de réduction puis séparés par une colonne chromatographique (tube de réactifs en quartz contenant de l'oxyde de cuivre et des fils de cuivre). Finalement les gaz en sortie sont analysés au moyen d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). Les données sont exploitées à partir du logiciel Eager Xperience.

Un étalonnage externe à l'aide d'échantillon de référence permet la calibration de l'appareillage. Chaque catalyseur est analysé deux fois et la marge d'erreur absolue sur les résultats est d'environ 5%. Les résultats sont donnés en pourcentage poids.

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire basée sur une excitation électronique à l'aide d'un rayonnement X incident. L'analyse des rayonnements secondaires émis par l'échantillon excité permet de déterminer sa composition. En effet, les raies émises sont caractéristiques des éléments présents et l'intensité mesurée est reliée à la concentration massique de l'élément (+/- 10% pds). Cette caractérisation a été effectuée à l'aide du spectromètre de fluorescence X Thermo Advant'x ARL.

III.3 Microscopie électronique en transmission

L'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) permet de visualiser les particules de sulfures de métaux de transition, notamment les feuillets des phases MoS₂, NiMoS et CoMoS et de mesurer leur taille dans le cas de sulfures supportés (longueurs des feuillets). L'appareil utilisé est un microscope FEI Tecnai FEG. La tension d'accélération des électrons utilisée est 200 kV. L'appareil permet aussi l'identification des éléments présents dans le catalyseur. En effet les électrons engendrent une ionisation des niveaux de cœur qui peuvent être quantifiés pour un dosage des éléments. La détection peut être effectuée au moyen d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Les éléments de classification allant du carbone à l'uranium peuvent être analysés en EDS dont l'incertitude est d'environ 10% en relatif.

III.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'identification des phases cristallines présentes dans les catalyseurs. Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro en configuration Bragg-Brentano avec un tube de rayons X à anticathode de Cu. Les échantillons en poudre sont préparés sous la forme d'une pastille de 1 cm de diamètre avec une épaisseur de 0.2 cm. La plage est de 2 à 71°97 θ , le pas de 0.05 θ et le temps de comptage se fait par pas de 5 secondes.

À partir des diffractogrammes obtenus, il est également possible de calculer la taille des particules suivant une direction cristallographique en utilisant la relation de Scherrer :

$$L = \frac{K \times \lambda}{\sqrt{(B^2 - b^2)} \times \cos \theta} \times \frac{360}{2\pi}$$

avec:

- L : taille moyenne des cristallites suivant une raie
- K : facteur de forme, constante, K = 0.9
- λ : longueur d'onde (1.5409 Å pour un rayonnement au cuivre)

- B : largeur à mi-hauteur mesurée ($^{\circ}2\theta$)
- b : largeur instrumentale du diffractomètre utilisé (ici, 0.07°)
- θ : demi-angle de Bragg de la raie considérée
- $(360/2\pi)$: transformation $^{\circ}2\theta/\text{radians}$ pour avoir la taille L_{020} en Å

III.5 Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de la surface du catalyseur sur une profondeur comprise entre 5 et 10 nm. Elle permet de déterminer et de quantifier les différents environnements chimiques et/ou les états d'oxydation d'un atome. De plus, tous les éléments sont détectables sauf l'hydrogène et l'hélium.

Cette technique d'analyse est basée sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon à analyser. Ainsi, l'échantillon à étudier est bombardé par un faisceau de photons X (énergie $h\nu$). Sous l'effet de cet impact, des électrons des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont émis et sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur. L'énergie cinétique mesurée E_C est directement liée à l'énergie de liaison des électrons dans les différentes orbitales concernées, E_L par la relation $h\nu = E_C + E_L$, ce qui permet de remonter à la nature même des espèces. L'énergie cinétique étant toujours inférieure à $h\nu$, les électrons éjectés sont de faibles énergies et donc facilement absorbables par la matière. Seuls les électrons générés près de la surface, à des profondeurs inférieures à 10 nm, seront émis du solide et analysés.

Les analyses de surface ont été réalisées sur le spectromètre XPS axis Ultra-Kratos avec les réglages suivants : source X : monochromateur Al, énergie d'excitation 1486,6 eV, surface d'analyse $700*300\mu\text{m}$, puissance d'excitation de 15kV x 10mA, énergie de passage 40 eV. Les échantillons sont sensibles à l'air et sont donc préparés en boîte à gants sous balayage d'argon avec contrôle de la teneur en O_2 et H_2O . Les catalyseurs sont broyés à l'aide d'un mortier puis compactés sur le porte-échantillon. Les préparations sont ensuite transférées à l'aide d'une valise de transfert dans la boîte à gants reliée au spectromètre (conditionnée sous argon avec contrôle de la teneur en O_2 et H_2O) d'où ils peuvent être transférés à l'intérieur de l'appareil de mesure. Deux prises d'essai sont préparées pour chacun des échantillons.

Les énergies de liaison des sulfures de métaux de transition étudiés sont répertoriées dans le Tableau 1 et comparées à la littérature [6]. La calibration des positions a été faite par rapport au niveau d'énergie C1s du carbone de contamination à 284.6eV en accord avec [6]. La composition élémentaire de la surface de la phase catalytique et les rapports atomiques soufre/métal (S/Me) ont été déterminés à partir de l'intensité du pic correspondant au métal et au soufre (avec une incertitude relative de 20%). L'analyse quantitative des différentes phases (phases mixtes, monométalliques ou

oxydes) présentes à la surface a été réalisée en accord avec la méthodologie détaillée dans de précédents travaux [7-10].

Tableau 1 : Energies de liaison des sulfures de métaux de transition

phase catalytique	énergie de liaison (eV)	
	métal	soufre (S 2p _{3/2})
MoS ₂	Mo 3d _{5/2} : 229.4	162.2
NiMoS	Ni : 2p _{3/2} : 853.9 Mo 3d _{5/2} : 229.2	162.1
CoMoS	Co : 2p _{3/2} : 779.1 Mo 3d _{5/2} : 229.1	162.3
Ni ₃ S ₂	Ni 2p _{3/2} : 852.6	162.5
Co ₉ S ₈	Co 2p _{3/2} : 778.1	162.3
PdS	Pd 3d _{5/2} : 336.0	161.1
PtS	Pt 4f _{7/2} : 71.7	162.2
Rh ₂ S ₃	Rh 3d _{5/2} : 307.9	161.5

IV. Mesure des activités catalytiques

IV.1 Description de l'unité de test

Les tests catalytiques ont été réalisés en phase gazeuse dans un réacteur à lit fixe traversé en flux descendant. La Figure 2 présente un schéma général de l'unité de test.

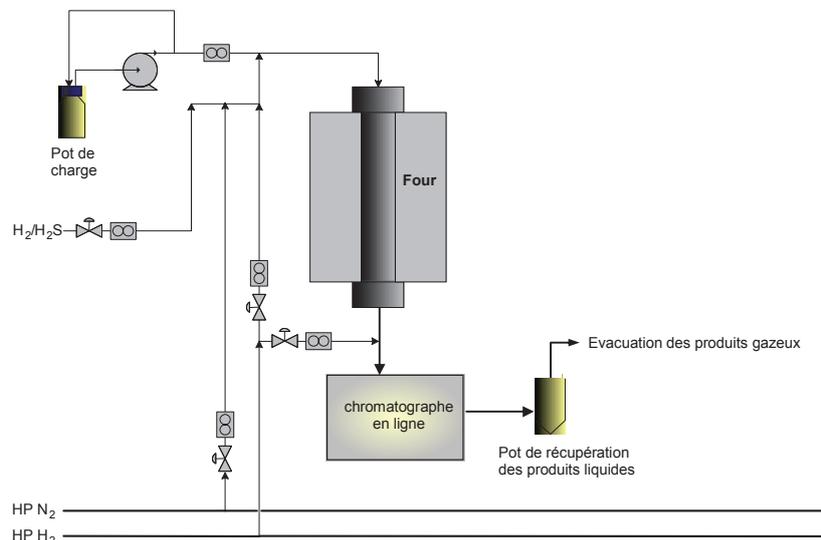


Figure 2 : Schéma général de l'unité utilisée pour les tests catalytiques

L'unité est composée de trois parties principales :

- *l'alimentation en hydrocarbures et en gaz.* Le débit de la charge est contrôlé à l'aide d'un débitmètre massique (Quantim) et les débits de gaz à l'aide de débitmètres volumiques (Brooks).
- *le réacteur et le système de chauffage.* Le réacteur est un cylindre vertical en acier inoxydable ($d_{\text{intérieur}}=1$ cm ; hauteur = 18.2 cm). Le mélange réactionnel y circule en phase gaz en flux descendant. La régulation de la température se fait à l'aide de quatre thermocouples situés sur une canne thermométrique au milieu du réacteur. La Figure 3 présente le chargement d'un catalyseur massique dans le réacteur.

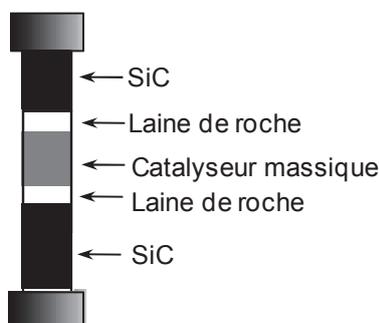


Figure 3 : Chargement du réacteur avec un catalyseur massique

Le réacteur est tout d'abord rempli par un lit de carborundum SiC ($d=0.5$ mm) afin de positionner le lit catalytique au milieu du four où le profil thermique est isotherme. Les grains de catalyseurs étant plus petits que le fritté placé en bas du réacteur ($60 \mu\text{m}$), le catalyseur est placé entre deux lits de laine de roche afin d'éviter qu'il n'aille boucher les lignes en aval du réacteur et de garder un lit catalytique compact. Enfin un dernier lit de SiC est ajouté pour remplir le réacteur.

- *le système chromatographique en ligne (décrit au paragraphe III.3.1)*. Celui-ci est relié au réacteur à l'aide d'une ligne chauffée à 250°C pour éviter la recondensation des produits et permet des analyses d'effluents en phase gazeuse. A la sortie du réacteur et avant d'arriver au système chromatographique, le mélange réactionnel est dilué dans l'hydrogène puis détendu à pression atmosphérique (régulation avec une vanne Kammer).

IV.2 Conditions opératoires et charges utilisées

Afin de s'assurer que la phase active est bien sulfurée, le catalyseur est resulfuré *in-situ* en phase gaz sous flux d' $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (15 %mol.) à pression atmosphérique avant chaque test catalytique. La procédure est décrite sur la Figure 4.

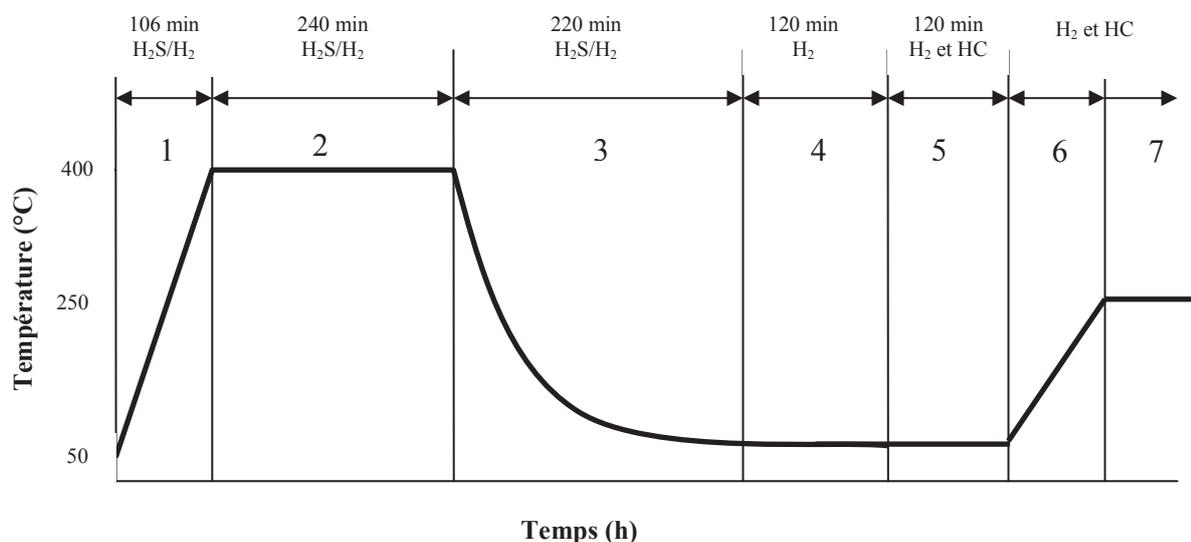


Figure 4 : Profil de température de la sulfuration et du test catalytique

(1-2-3 : sulfuration; 4 : élimination d' H_2S ; 5 : mouillage; 6 : montée à la température du test; 7 : test catalytique; HC : charge)

Les conditions opératoires de la sulfuration et des tests catalytiques sont récapitulées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Conditions opératoires lors de la sulfuration et des tests catalytiques

$P_{\text{sulfuration}}$ (bar)	1
$T_{\text{sulfuration}}$ (°C)	400
Débit $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (L/h/g catalyseur)	1.8
P_{test} (bar)	15
T_{test} (°C)	250
$\text{H}_2/\text{Charge}_{\text{test}}$ (NI/l)	350

La composition de la charge et les pressions partielles dans les conditions de test sont reportées respectivement dans les Tableau 3 et Tableau 4. Le DMDS est totalement décomposé dans nos conditions de test.

Tableau 3 : Composition des charges utilisées lors des tests catalytiques

	composé oxygéné	DMDS*	dodécane
concentration (% poids)	6	0.073	93.93

* 0.05 % poids de soufre

Tableau 4 : Pressions partielles des constituants des charges et de l'hydrogène

($T=523\text{K}$, $P_{\text{totale}}=1.5\text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{charge}=350\text{ NI/l}$)

Pression partielle (MPa)	Charge heptanoate d'éthyle	Charge heptanal
P_{H_2}	1.45	1.45
$P_{\text{heptanoate d'éthyle}}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	0
P_{heptanal}	0	$4.8 \cdot 10^{-3}$
P_{DMDS}	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
$P_{\text{dodécane}}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$

IV.3 Système analytique

IV.3.1 Description du système analytique

Les analyses sont effectuées en ligne en phase gaz à l'aide d'un chromatographe Agilent 6890. Une colonne PONA dont les dimensions sont 0.2 mm x 50 m x 0.5 μm et un détecteur FID permettent la séparation et l'identification des hydrocarbures à partir de l'hexane et des composés oxygénés. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Les conditions chromatographiques sont :

- pression en tête de colonne : 26 psi
- température de l'injecteur : 280°C
- température du détecteur (FID) : 300°C
- split : 1/200 v/v

La température initiale de chaque analyse est 35°C. La température augmente jusqu'à 180°C avec un gradient de 5°C/minute. Le palier à 180°C dure trente minutes. La durée totale d'une analyse est de 59 minutes. Les Figure 5 et Figure 6 donnent un exemple de chromatogramme obtenu après une analyse.

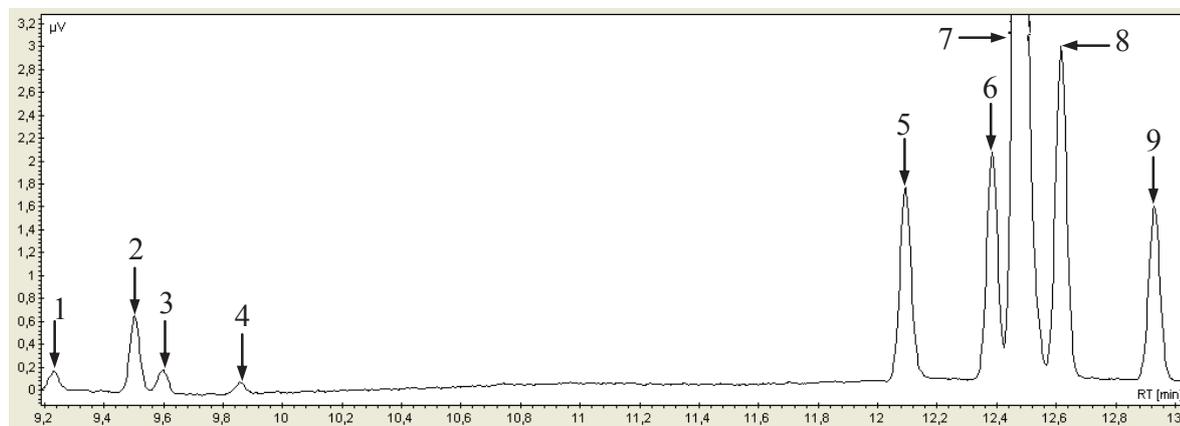


Figure 5 : Exemple de chromatogramme obtenu pour les produits désoxygénés lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de la phase sulfure massique NiMoS (Ni/Mo molaire =0.1)
(T= 523K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l, tc=0.217 h, conversion=34% mol)

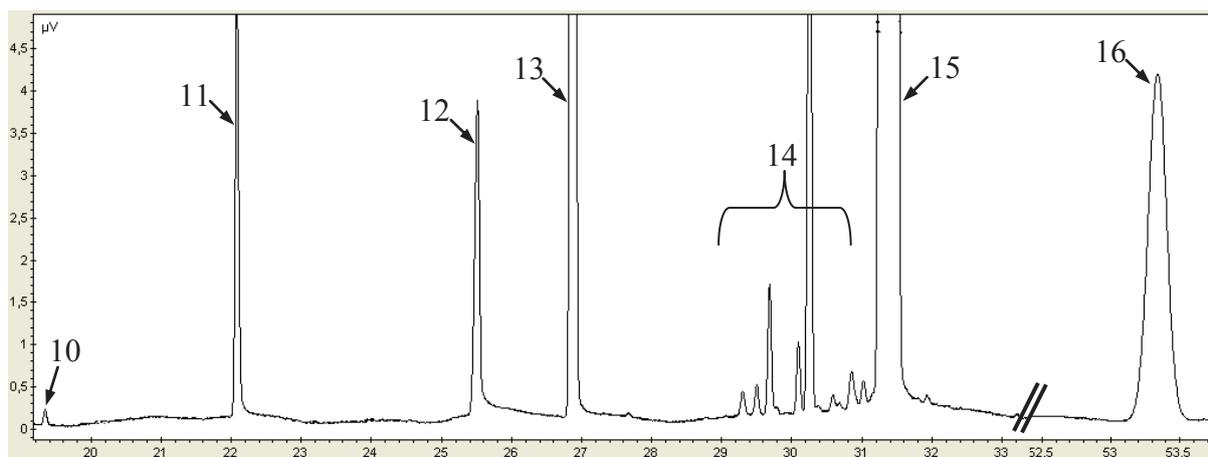


Figure 6 : Exemple de chromatogramme obtenu pour les produits oxygénés lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de la phase sulfure massique NiMoS (Ni/Mo molaire =0.1)
(T= 523K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l, tc=0.217 h, conversion=34% mol)

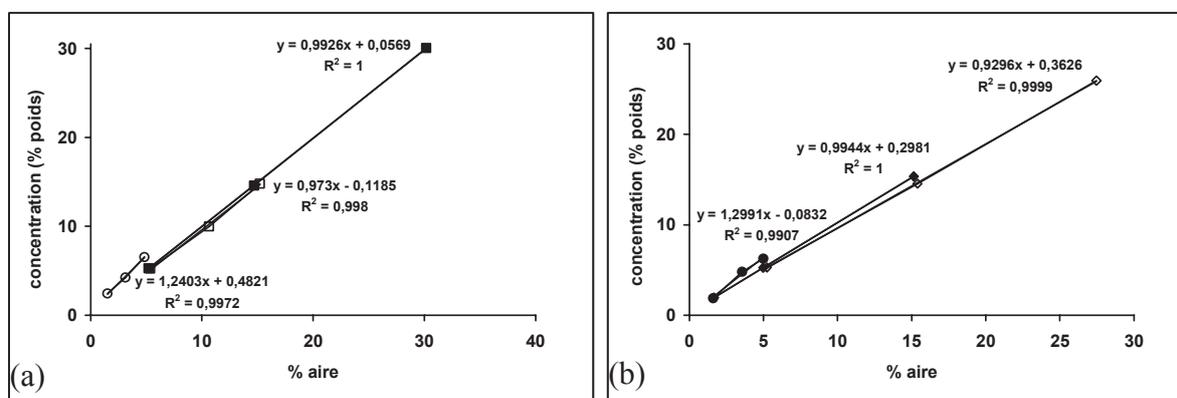
Les temps de rétention des produits observés sont récapitulés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Temps de rétention des différents produits détectés lors des tests catalytiques

	Produits	Temps de rétention (minutes)		Produits	Temps de rétention (minutes)
1	hexène	9.23	9	heptène'''	12.93
2	n-hexane	9.50	10	heptanal	19.34
3	hexène'	9.60	11	heptanol	22.08
4	hexène''	9.86	12	acide heptanoïque	25.50
5	heptène	12.09	13	heptanoate d'éthyle	26.88
6	heptène'	12.38	14	impuretés du dodécane	~ 30
7	heptane	12.48	15	dodécane (solvant)	31.42
8	heptène''	12.62	16	heptanoate d'heptyle	53.33

IV.3.2 Calibration du système analytique

Afin de pouvoir quantifier les produits, un étalonnage externe a été nécessaire. Celui-ci a été réalisé à l'aide de solutions de concentration massique connue ou mélange de gaz pour chaque produit. La Figure 7 présente les courbes de calibration des hydrocarbures (hexane, hexène, heptane et heptène), de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal.

**Figure 7** : Courbes de calibration de l'heptane, heptène et heptanoate d'éthyle (a) et de l'hexane, hexène et heptanal (b)

[(■) heptane, (□) heptene, (○) heptanoate d'éthyle, (◆) hexane, (◇) hexène, (●) heptanal]

Finalement les coefficients de réponse obtenus sont récapitulés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Coefficients de réponse des produits

Produit	Coefficient de réponse
heptanoate d'éthyle	1.2403
heptanoate d'heptyle	1.2403
acide heptanoïque	1.6678
heptanol	1.0313
heptanal	1.2991
hexène	0.9296
hexane	0.9944
heptane	0.9926
heptène	0.9730
dodécane	0.9622

L'heptanoate d'heptyle n'étant pas disponible commercialement et ayant la même fonction chimique que l'heptanoate d'éthyle, son coefficient de réponse a été approximé à celui de l'heptanoate d'éthyle.

IV.4 Détermination des performances catalytiques

IV.4.1 Calcul de la conversion totale, du taux de désoxygénation et de la sélectivité des produits

La distribution des produits à différentes conversions a été obtenue par variation du temps de contact. Le temps de contact t_c est défini selon l'Équation 1.

$$t_c = \frac{V_c}{D} \quad \text{Équation 1}$$

où V_c est le volume de catalyseur utilisé pour le test catalytique (cm^3) et D le débit de charge (cm^3/h).

Les données obtenues grâce aux analyses en ligne nous permettent de calculer la conversion totale et le pourcentage de désoxygénation du réactif oxygéné (heptanoate d'éthyle ou heptanal) ainsi que la sélectivité de chaque produit.

Le pourcentage molaire de chaque produit i est tout d'abord obtenu à partir de son pourcentage d'aire (A_i), de son coefficient de réponse (CR_i) et de sa masse molaire (M_i) selon l'Équation 2.

$$\%molaire_i = \frac{CR_i \times A_i}{M_i} \quad \text{Équation 2}$$

La conversion, le taux de désoxygénation du réactif oxygéné et la sélectivité de chaque produit sont déterminés après stabilisation du catalyseur à l'aide des équations suivantes (Équations 3, 4 et 5).

$$conversion(\%) = \frac{\sum m_i}{\sum m_i + m_r} \times 100 \quad \text{Équation 3}$$

$$désoxygénation(\%) = \frac{\sum m_{dj}}{\sum m_i + m_r} \times 100 \quad \text{Équation 4}$$

$$sélectivité_{produit\ i}(\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} \times 100 \quad \text{Équation 5}$$

où m_i est le pourcentage molaire du produit i , m_r le pourcentage molaire du réactif (heptanoate d'éthyle ou heptanal) et m_{dj} le pourcentage molaire du produit désoxygéné j .

IV.4.2 Calcul des activités catalytiques

Le réacteur de l'unité de test simule un écoulement piston. Ainsi, les particules de gaz traversent le réacteur sans se mélanger avec les particules précédentes ou suivantes. Les gradients de température sont négligeables et le réacteur fonctionne donc en régime isotherme. De plus, la variation radiale de la concentration des différentes espèces peut être admise comme étant nulle ($d_{\text{intérieur}}=1$ cm). Le transfert de matière par diffusion axiale est négligeable devant le transfert par convection. La condition suffisante pour que, dans un réacteur rempli de grains de catalyseur, le comportement de l'écoulement soit proche de l'écoulement piston est que le rapport $\frac{L}{d_p}$ soit supérieur à 50, avec L la longueur du lit catalytique (en cm) et d_p le diamètre de la particule (en cm). En prenant l'exemple d'un catalyseur MoS_2 , dont la taille des grains est d'environ $0.5 \mu\text{m}$ et une hauteur de lit d'environ 1.2 cm pour un test catalytique avec 1 g de catalyseur, le rapport $\frac{L}{d_p}$ est de 24000.

L'hypothèse de l'écoulement piston est donc vérifiée sur l'unité de test.

Les activités catalytiques sont calculées en régime chimique (faibles conversions) en faisant l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1.

IV.4.2.1 Activités catalytiques des phases monométalliques

Les activités spécifiques désoxygénantes (a_s) (en $\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) des phases monométalliques sont calculées selon l'Equation 6.

$$a_s = \frac{F}{m} \ln\left(\frac{100}{100 - X}\right) \quad \text{Équation 6}$$

où X est la désoxygénation molaire du réactif (%), F le débit molaire des produits (mol/h) et m la masse de catalyseur introduite dans le réacteur (g).

Les activités intrinsèques désoxygénantes (a_i) (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) sont calculées avec l'Équation 7.

$$a_i = \frac{a_s}{A} \quad \text{Équation 7}$$

où A est l'aire spécifique de la phase monométallique utilisée (m^2/g).

IV.4.2.2 Activités catalytiques des catalyseurs mixtes

Les catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS sont composés de trois phases catalytiques différentes : MoS₂, NiS (qui est rapidement transformée en Ni₃S₂ dans nos conditions réactionnelles) et NiMoS et MoS₂, Co₉S₈ et CoMoS, respectivement. L'activité spécifique totale d'un catalyseur mixte (a_i) est donc la somme des activités spécifiques des phases MoS₂ (a_{MoS_2}), Co(Ni)MoS ($a_{\text{Co(Ni)MoS}}$) et Co₉S₈ (ou Ni₃S₂) ($a_{\text{Co}_9\text{S}_8 \text{ (ou Ni}_3\text{S}_2)}$) (Équation 8).

$$a_i = C_1 a_{\text{MoS}_2} + C_2 a_{\text{Co(Ni)MoS}} + C_3 a_{\text{Co}_9\text{S}_8 \text{ (ou Ni}_3\text{S}_2)} \quad \text{Équation 8}$$

Où C₁ est la fraction de MoS₂ dans le catalyseur mixte, C₂ la fraction massique de sulfure mixte et C₃ la fraction de sulfure de cobalt (ou de nickel) monométallique (C₁+C₂+C₃=1). Les coefficients de pondération C₁ et C₂ sont calculés à l'aide des résultats de caractérisation par XPS (répartition du cobalt (ou du nickel) et du molybdène sous différentes formes chimiques, rapports molaires Co(Ni)/Mo dans les feuillettes et S/Mo) et des quantités de promoteur (cobalt ou nickel) et de molybdène introduites pendant la synthèse du catalyseur mixte.

En faisant l'hypothèse que les phases monométalliques MoS₂, Co₉S₈ et Ni₃S₂ se comportent de la même façon dans un catalyseur mixte que lorsqu'elles sont prises séparément, a_{MoS_2} et $a_{\text{Co}_9\text{S}_8 \text{ (ou Ni}_3\text{S}_2)}$ peuvent alors s'exprimer à l'aide de l'Equation 6. Au final, a_{MoS_2} et $a_{\text{Co}_9\text{S}_8 \text{ (ou Ni}_3\text{S}_2)}$ correspondent aux activités spécifiques des phases monométalliques (MoS₂, Co₉S₈ et Ni₃S₂) prises séparément et ajustées d'un coefficient de pondération qui correspond au pourcentage poids de la

phase monométallique dans le catalyseur mixte calculé à l'aide des analyses XPS. De même l'activité totale spécifique du catalyseur mixte peut s'exprimer selon l'Equation 6. Ainsi l'activité spécifique désoxygénante de la phase mixte ($a_{\text{Co(Ni)MoS}}$) est calculée selon l'Équation 9.

$$a_{\text{Co(Ni)MoS}} = \frac{1}{C_2} \left(\frac{F}{m} \ln \left(\frac{100}{100 - X} \right) - \frac{F}{m_{\text{MoS}_2}} \ln \left(\frac{100}{100 - X_{\text{MoS}_2}} \right) \right) \times C_1 - \frac{F}{m_{\text{Co9S8 (ou Ni}_3\text{S}_2)}} \ln \left(\frac{100}{100 - X_{\text{Co9S8 (ou Ni}_3\text{S}_2)}} \right) \times C_3$$

Équation 9

Les activités intrinsèques des phases mixtes sont alors calculées avec l'Equation 7 où A correspond à l'aire BET du catalyseur monométallique MoS₂ utilisé.

Une nouvelle méthode de calculs et de rationalisation des activités catalytiques est utilisée avec les Equations 8 et 9. Il faut donc être prudent dans l'interprétation des résultats obtenus par la normalisation des activités par quantité de phases mixtes.

V. Conclusion

Les sulfures de métaux de transition massiques ont été synthétisés selon les modes opératoires présentés ci-dessus. Afin de s'assurer de l'obtention des phases catalytiques souhaitées, les sulfures ont été caractérisés après synthèse. Les résultats des caractérisations sont présentés dans le chapitre suivant. Les catalyseurs seront ensuite utilisés pour l'étude de la transformation de composés oxygénés modèles au cours de tests catalytiques en phase gazeuse dans un réacteur à lit fixe traversé.

Références bibliographiques

- [1] G. Berhault, A. Mehta, A.C. Pavel, J. Yang, L. Redon, M.J. Yacaman, L.C. Araiza, A.D. Moller, R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 198 (2001) 9
- [2] Y. Iwata, K. Sato, T. Yoneda, Y. Miki, Y. Sugimoto, A. Nishijima, H. Shimada, *Catal. Today*, 45 (1998) 353
- [3] S. Fuentes, G. Diaz, F. Fedraza, H. Rojas, N. Rosas, *J. Catal.*, 113 (1988) 535
- [4] I. Bezverkhyy, M. Danot et P. Afanasiev, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 1764
- [5] T.A. Pecoraro, et R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 67 (1981) 430
- [6] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, (G.E. Muilenberg, eds), Perkin-Elmer Corporation (Physiccal Electronics), (1979)
- [7] A.D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, E. Payen, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP.* 62, 1 (2007) 79
- [8] A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today*, 130 (2008) 149
- [9] K. Marchand, C. Legens, D. Guillaume and P. Raybaud *OGST – Rev. IFP.* 64, 6 (2009) 719
- [10] A. Daudin, thèse, Université de Poitiers, France (2006)

