
Transformation de composés oxygénés modèles
en présence de sulfures de métaux nobles
massiques

Chapitre V

Transformation de composés oxygénés modèles en présence de sulfures de métaux nobles massiques

I. Introduction	167
II. Transformation des composés oxygénés modèles en présence des sulfures de métaux nobles PtS, PdS et Rh₂S₃	167
II.1 Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence des sulfures de métaux nobles de transition PtS, PdS et Rh ₂ S ₃	167
II.1.1 Transformation de l'heptanoate d'éthyle	167
II.1.2 Impact de la pression partielle de sulfure d'hydrogène en présence de sulfure de rhodium Rh ₂ S ₃	171
II.2 Transformation de l'acide heptanoïque en présence de Rh ₂ S ₃	175
II.3 Transformation de l'heptanal en présence de sulfures de métaux nobles PtS et Rh ₂ S ₃	177
II.3.1 Transformation de l'heptanal	177
II.3.2 Impact de la pression partielle de sulfure d'hydrogène en présence de Rh ₂ S ₃	179
III. Mécanisme réactionnel proposé	181
IV. Corrélations entre les activités catalytiques et le descripteur énergie de liaison métal-soufre E(MS)	183
IV.1 Activités catalytiques des sulfures PtS, PdS et Rh ₂ S ₃	183
IV.1.1 Transformation de l'heptanoate d'éthyle	184
IV.1.2 Transformation de l'heptanal	185
IV.2 Relation entre les activités catalytiques des sulfures de métaux de transition massiques et le descripteur énergie de liaison métal-soufre E(MS)	185
V. Conclusion	190
Références bibliographiques	193

I. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV lors de l'étude de catalyseurs mixtes d'hydrotraitement conventionnels (NiMoS et CoMoS) massiques et de sulfures de métaux de transition monométalliques (MoS_2 , Ni_3S_2 , Co_9S_8), la nature de la phase active influe sur la sélectivité de la voie de transformation des composés oxygénés. Dans ce chapitre, nous allons explorer la réactivité en désoxygénation d'un ensemble de sulfures de métaux nobles massiques connus pour être actifs pour les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation (PtS, PdS et Rh_2S_3).

Ainsi, dans le présent chapitre, nous proposons d'étudier la transformation des composés oxygénés modèles (heptanoate d'éthyle et heptanal) en présence des sulfures de métaux de transition massiques à base de platine, de palladium et de rhodium sous une pression totale de 1.5 MPa, à une température de 523 K avec un rapport H_2 /charge égal à 350 NI/l. A l'aide des données expérimentales, nous proposons un mécanisme de transformation des composés oxygénés en présence des ces catalyseurs. À la fin de ce chapitre, les activités catalytiques des sulfures massiques PtS, PdS et Rh_2S_3 en désoxygénation, en hydrodésoxygénation (HDO) et en décarbonylation/décarboxylation (DCO) sont présentées. Finalement, nous nous sommes intéressés à la mise à jour éventuelle de tendances périodiques pour les réactions d'hydrodésoxygénation et de décarbonylation/décarboxylation entre les activités catalytiques des sulfures de métaux de transition et l'énergie de liaison métal-soufre $E(\text{MS})$ calculée *ab initio*.

II. Transformation des composés oxygénés modèles en présence des sulfures de métaux nobles PtS, PdS et Rh_2S_3

II.1 Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence des sulfures de métaux nobles de transition PtS, PdS et Rh_2S_3

II.1.1 Transformation de l'heptanoate d'éthyle

Les Figure 1 et Figure 2 représentent l'évolution de la sélectivité des produits en fonction de la conversion de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de platine et de palladium. La gamme de conversion étudiée a été obtenue en faisant varier le temps de contact (par variation des débits de charge et d'hydrogène).

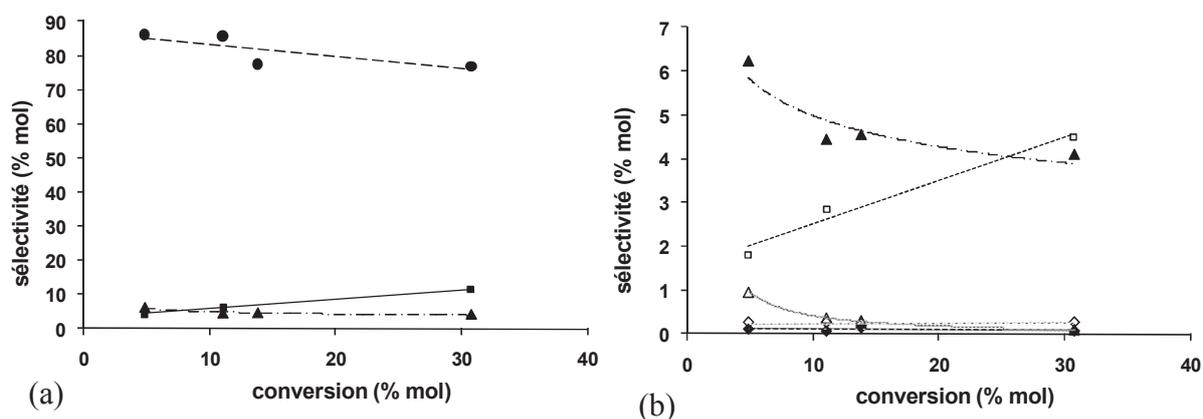


Figure 1 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de platine - Evolution de la sélectivité des produits de réaction en fonction de la conversion ($T=523$ K, $P=1.5$ MPa, H_2 /charge=350 NI/l) : (a) produits majoritaires, (b) produits minoritaires. Légende : (●) acide heptanoïque, (■) heptane, (▲) heptanol, (□) heptènes; (△) heptanal, (◆) hexane, (◇) hexènes

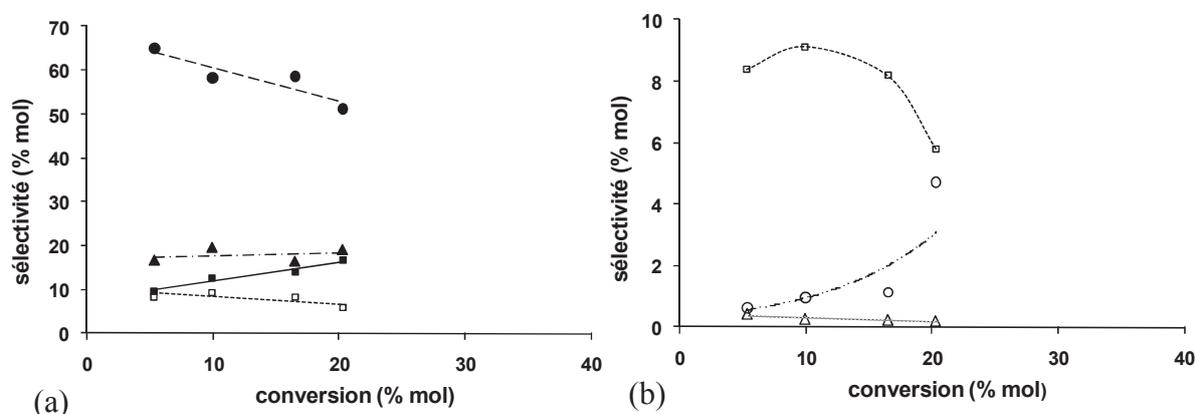


Figure 2 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de palladium - Evolution de la sélectivité des produits de réaction en fonction de la conversion ($T=523$ K, $P=1.5$ MPa, H_2 /charge=350 NI/l) : (a) produits majoritaires, (b) produits minoritaires. Légende : (●) acide heptanoïque, (▲) heptanol, (■) heptane, (□) heptènes; (○) heptanoate d'heptyle, (△) heptanal

Des produits oxygénés et désoxygénés sont obtenus lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence des sulfures de platine et de palladium. Comme en présence des autres phases sulfures, les produits oxygénés détectés sont l'acide heptanoïque, l'heptanol, l'heptanoate d'heptyle et l'heptanal. L'heptanoate d'éthyle est détecté à l'état de traces en présence de sulfure de platine et n'est donc pas quantifiable. L'acide heptanoïque est le composé majoritaire sur la gamme de conversions étudiée, ce qui témoigne de la difficulté à le convertir également en présence de sulfures de platine et de palladium. Sur la gamme de conversion étudiée, ces sulfures ne permettent pas d'améliorer la conversion de l'acide vis à vis des phases monométalliques MoS_2 , Co_9S_8 et Ni_3S_2 et des phases mixtes $CoMoS$ et $NiMoS$ étudiées au chapitre IV. Le caractère acido-basique du sulfure de palladium est mis en évidence par la présence d'heptanoate d'heptyle. Les hydrocarbures en C_7 (heptane et heptènes) sont les composés désoxygénés majoritaires en présence des deux catalyseurs. Les hydrocarbures en C_6 (hexane et hexènes) sont détectés en très faible quantité en

présence du sulfure de platine monométallique et à l'état de traces (non quantifiable) en présence du sulfure de palladium.

La Figure 3 présente l'évolution de la sélectivité des produits en fonction de la conversion de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de rhodium.

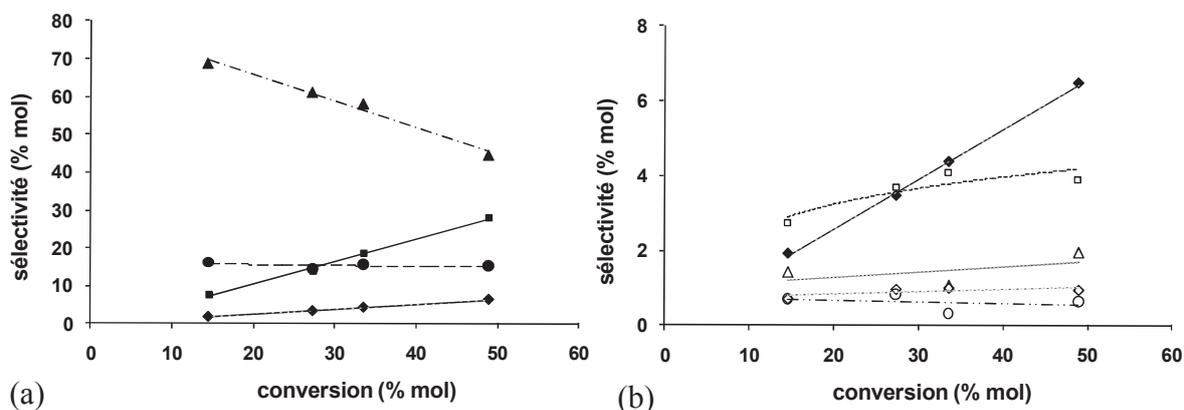


Figure 3 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de rhodium - Evolution de la sélectivité des produits de réaction en fonction de la conversion ($T=523$ K, $P=1.5$ MPa, $H_2/\text{charge}=350$ NI/l) : (a) produits majoritaires, (b) produits minoritaires. Légende : (▲) heptanol, (●) acide heptanoïque, (■) heptane, (◆) hexane, (□) heptènes, (△) heptanal, (◇) hexènes, (○) heptanoate d'heptyle

Lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de rhodium, de manière étonnante, et contrairement à toutes les autres phases sulfures, le composé majoritaire est l'heptanol sur la gamme de conversion étudiée. Cette observation diffère donc significativement des autres phases sulfures pour lesquelles l'acide heptanoïque est le composé oxygéné majoritaire. Les produits désoxygénés observés sont l'heptane, les heptènes, l'hexane et les hexènes. L'heptane est le produit désoxygéné majoritaire.

En présence des sulfures de platine, de palladium et de rhodium, la présence de deux familles d'hydrocarbures indique l'existence de deux voies de réaction : la voie d'hydrodésoxygénation (HDO) qui mène à l'obtention d'heptane et aux heptènes et la voie de décarbonylation/décarboxylation (DCO) qui mène à l'hexane et aux hexènes.

Afin de mieux comparer les différentes phases actives, le Tableau 1 présente la distribution des produits en présence des sulfures massiques PdS, PtS, Rh₂S₃ à iso-conversion de l'heptanoate d'éthyle. Ce tableau peut directement être comparé au tableau 1 du chapitre IV. Les résultats obtenus en présence de MoS₂ ont d'ailleurs été rappelés pour comparaison.

Tableau 1 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence des phases sulfures PdS, PtS, Rh₂S₃ et MoS₂ - Distribution des produits à iso-conversion (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

phases	PdS	PtS	Rh ₂ S ₃	MoS ₂	
conversion (% molaire)	16.5	13.8	14.5	11.4	
sélectivité par famille de produits (% molaire)	HDO	22.6	17.2	10.5	38.3
	DCO	traces	0.4	2.6	traces
	intermédiaires oxygénés	77.4	82.4	86.9	61.7
sélectivité par produit (% molaire)	hexane	traces	0.2	1.9	traces
	hexènes	traces	0.2	0.7	traces
	heptane	14.1	12.2	7.7	23.9
	heptènes	8.2	4.9	2.7	13.9
	heptanol	16.3	4.6	68.8	7.3
	heptanal	0.2	0.3	1.4	1.9
	acide heptanoïque	58.7	77.3	16.2	45.7
	heptanoate d'heptyle	1.1	traces	0.7	6.0
	alcènes/(alcanes+alcènes)	0.4	0.3	0.3	0.4
	(C ₆ +C ₆ ⁻)/(C ₇ +C ₇ ⁻)	0	0.02	0.3	0

A moins de 20% de conversion, les intermédiaires oxygénés restent les produits majoritaires avec une sélectivité proche de 80% molaire. Ces sélectivités sont supérieures à celles obtenues à une conversion proche en présence du sulfure de molybdène (61.7% mol) et des autres catalyseurs sulfures étudiés (Chapitre IV), à l'exception du sulfure de nickel monométallique. Cette observation met en évidence la complexité du mécanisme de désoxygénation, avec la présence de nombreux produits adsorbés. Des trois nouvelles phases étudiées, le sulfure de palladium a la plus forte sélectivité en produits de la voie HDO (heptane et heptènes) (22.6% molaire) mais cette sélectivité reste inférieure à celle de MoS₂ (38.3% mol). À l'inverse, le sulfure de rhodium a la plus faible sélectivité en produits de la voie HDO (10.5% molaire). La sélectivité pour les hydrocarbures en C₆ est plus forte en présence de la phase Rh₂S₃ (2.6% molaire) alors que ces composés sont détectés en faible quantité (0.4% mol) en présence de sulfure de platine et à l'état de traces en présence de MoS₂ et de PdS.

Parmi les produits désoxygénés, les hydrocarbures en C₇ sont largement majoritaires en présence des trois phases sulfures. Les sulfures de platine et palladium présentent même une sélectivité quasi-totale vers la voie HDO, comme observé pour le sulfure de molybdène.

L'acide heptanoïque est le composé majoritaire en présence des sulfures de platine, de palladium et de molybdène. La quantité observée pour le sulfure de platine est nettement supérieure aux quantités observées pour tous les autres sulfures à l'exception du sulfure de nickel. De manière surprenante, en présence du sulfure de rhodium, l'heptanol est le produit majoritaire.

Le fait que l'heptanol soit le composé oxygéné majoritaire suggère qu'il y aurait un changement d'étape déterminante dans le mécanisme global de transformation de l'ester. Ainsi, si l'on considère que la transformation de l'ester en présence du sulfure de rhodium suit le même mécanisme réactionnel qu'en présence des autres sulfures massiques (cf. chapitre IV, partie III), la transformation de l'heptanol devient l'étape déterminante de la réaction dans ce cas, à la place de la transformation de l'acide heptanoïque (comme observé en présence de l'ensemble des autres phases sulfures). Il est également envisageable que la transformation de l'heptanoate d'éthyle suive une voie de transformation différente en présence du sulfure Rh₂S₃ permettant la formation directe d'heptanol tout en évitant l'acide ou bien la transformation de l'acide en heptanol par une voie différente de celle en présence des autres sulfures. Afin de répondre à cette question, nous étudierons dans le paragraphe I.2 la transformation de l'acide heptanoïque en présence de Rh₂S₃.

II.1.2 Impact de la pression partielle de sulfure d'hydrogène en présence de sulfure de rhodium Rh₂S₃

Comme nous l'avons montré dans le chapitre IV, la pression partielle de sulfure d'hydrogène peut avoir un effet sur la sélectivité de transformation de l'heptanoate d'éthyle. Le sulfure de rhodium présente un comportement singulier du fait de la formation préférentielle d'heptanol au cours de la transformation de l'heptanoate d'éthyle. Nous nous sommes donc intéressés à l'impact de la pression partielle du sulfure d'hydrogène sur cette réaction. Dans le chapitre 4, l'étude de la pression partielle d'H₂S sur la transformation de l'ester modèle en présence de la phase MoS₂ avait mis à jour que la sélectivité de la voie DCO augmente légèrement avec l'augmentation de la pression partielle. Les activités désoxygénante et HDO avaient diminué lorsque la concentration en soufre a augmenté de 250 ppm à 500 ppm puis elles se sont stabilisées (chapitre 4, partie I.2).

L'étude a été menée à iso-temps de contact à 523 K sous une pression totale de 1.5 MPa dans un réacteur à lit fixe avec des concentrations en soufre dans le milieu réactionnel de 500, 1000 et 2000 ppm pds.

La Figure 4 présente l'évolution de la conversion et de la désoxygénation de l'heptanoate d'éthyle en fonction de la concentration en soufre.

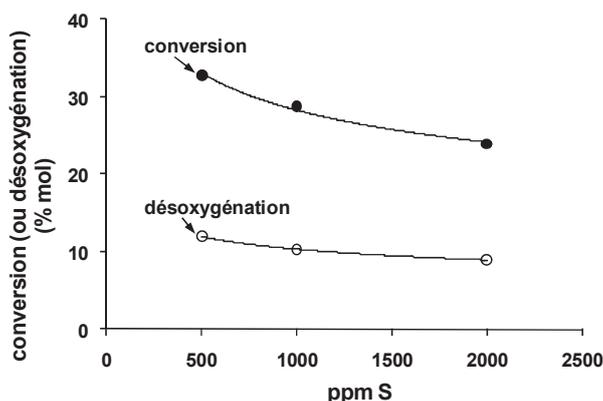


Figure 4 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de Rh_2S_3 - Évolution de la conversion et de la désoxygénation en fonction de la concentration en soufre dans la charge ($T=523\text{ K}$, $P=1.5\text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{charge}=350\text{ NI/l}$)

Comme le montre la Figure 4, la conversion et la désoxygénation diminuent sur la gamme de concentrations en soufre étudiée lorsque la concentration en soufre augmente. Ce résultat est proche de ce qui a été observé précédemment en présence de sulfure de molybdène (chapitre IV, partie II.2). Ainsi, en présence de MoS_2 , la conversion et la désoxygénation diminuent avec l'augmentation de la quantité de soufre de 250 ppm à 500 ppm puis se stabilisent. En présence de sulfure de rhodium, la conversion et la désoxygénation stabilisent à une teneur en soufre supérieure à celle en présence de MoS_2 .

La Figure 5 présente l'évolution de la sélectivité des produits issus de la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure Rh_2S_3 en fonction de la concentration en soufre.

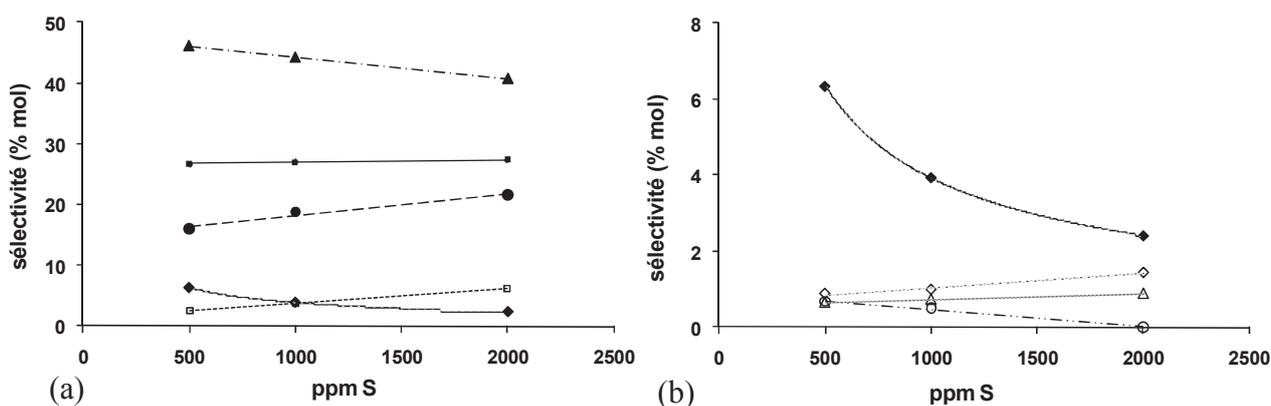


Figure 5 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de Rh_2S_3 - Evolution de la sélectivité des produits de réaction en fonction de la concentration en soufre ($T=523\text{ K}$, $P=1.5\text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{charge}=350\text{ NI/l}$) : (a) produits majoritaires, (b) produits minoritaires. Légende : (▲) heptanol, (■) heptane, (●) acide heptanoïque, (◆) hexane, (□) heptènes, (◇) hexènes, (△) heptanal, (○) heptanoate d'heptyle

Comme le montre la Figure 5, le produit majoritaire obtenu est l'heptanol sur la gamme de concentration en soufre étudiée. La sélectivité de l'heptanol diminue avec l'augmentation de la $p(\text{H}_2\text{S})$, à l'inverse de celle de l'acide heptanoïque. La sélectivité des autres produits oxygénés

(heptanal et heptanoate d'éthyle) restent inférieures à 2% molaire. La sélectivité de l'heptane, produit désoxygéné majoritaire, reste constante alors que celle de l'heptène augmente avec la concentration en soufre dans la charge. L'augmentation de la sélectivité de l'heptène, à corrélérer avec la diminution de la sélectivité de l'heptanol, peut s'expliquer par un mécanisme de substitution nucléophile entre les groupements hydroxyles de l'heptanol et les groupements sulfhydryles présents à la surface du catalyseur. Ce mécanisme, favorisée par l'augmentation de la pression partielle de sulfure d'hydrogène, permettrait la formation de l'intermédiaire heptanethiol avant de former l'heptane [1]. Ce thiol pourrait également se transformer en heptènes [2]. Néanmoins, cet intermédiaire n'a pas été observé expérimentalement. Finalement, la sélectivité de la voie HDO augmente avec la $p(\text{H}_2\text{S})$. L'hexane voit sa sélectivité fortement chuter (de 6% mol. à 2% mol.). La sélectivité des hexènes augmente légèrement mais reste faible (inférieure à 2% mol.).

L'évolution de la sélectivité des voies HDO et DCO en fonction de la concentration en soufre est représentée sur la Figure 6.

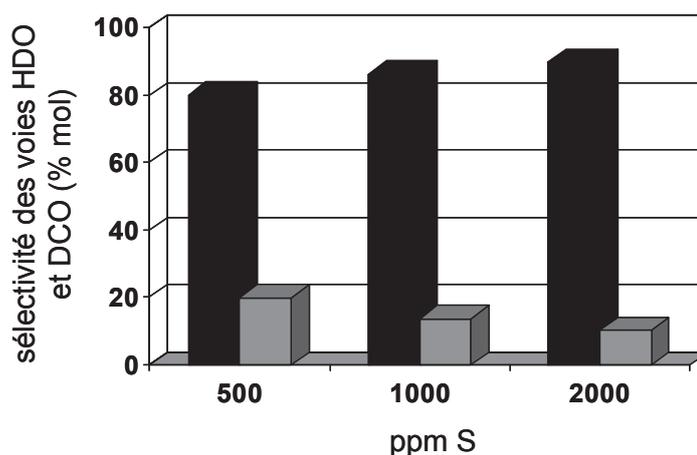


Figure 6 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de Rh_2S_3 - Évolution des sélectivités des voies HDO et DCO en fonction de la concentration en soufre dans la charge ($T=523\text{ K}$, $P=1.5\text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{charge}=350\text{ NI/l}$).

Légende des couleurs : noir : %HDO, gris : %DCO

Cette figure met en avant l'influence de la présence de sulfure d'hydrogène sur l'évolution des sélectivités de réaction. La sélectivité de la voie DCO diminue avec la $p(\text{H}_2\text{S})$. L'augmentation de la pression partielle de sulfure d'hydrogène implique un taux de soufre à la surface du catalyseur plus élevé. Or les réactions de décarbonylation et décarboxylation (DCO) nécessitent la présence de sites à caractère métallique en nombre suffisant, comme nous l'avons montré au chapitre précédent dans le cas de Ni_3S_2 . L'augmentation de $p(\text{H}_2\text{S})$ a donc un effet inhibiteur sur la voie DCO en empoisonnant les sites métalliques disponibles en surface. À l'inverse, le nombre de groupements

sulfhydryles à la surface du catalyseur augmentant avec la $p(\text{H}_2\text{S})$, le mécanisme de substitution nucléophile menant de l'heptanol à l'heptanethiol pour former l'heptane est donc favorisé si la surface de Rh_2S_3 est initialement déficiente en groupe SH. Ainsi, la sélectivité de la voie HDO augmente. Ce résultat est à comparer aux résultats obtenus sur la phase MoS_2 lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle. En effet, la valeur calculée de l'énergie de la liaison métal-soufre du Rh_2S_3 ($118 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) étant plus faible que celle de MoS_2 ($166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) montre que la concentration en soufre sur la surface de Rh_2S_3 est plus faible que celle de MoS_2 d'où l'effet positif sur la voie HDO observé au détriment de la DCO.

La Figure 7 présente l'évolution des activités désoxygénante et HDO en fonction de la concentration en soufre.

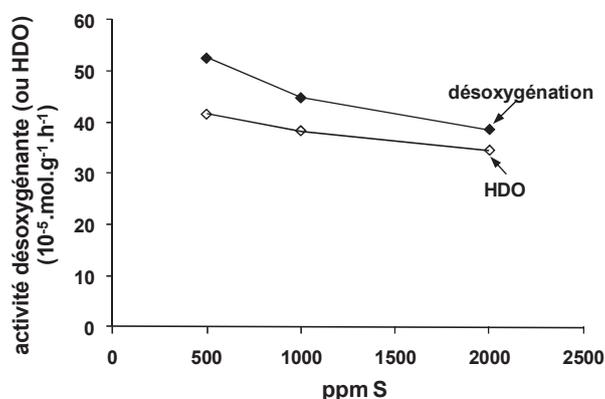


Figure 7 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de Rh_2S_3 – Évolution des activités désoxygénante et HDO en fonction de la concentration en soufre dans la charge ($T=523 \text{ K}$, $P=1.5 \text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{charge}=350 \text{ NI/l}$)

Les activités désoxygénante et HDO diminuent avec l'augmentation de la concentration en soufre. Le sulfure d'hydrogène a donc un effet inhibiteur sur ces activités catalytiques. Ce résultat est en accord avec les observations de Guernalec et al. sur l'effet de l' H_2S en hydrogénation du toluène en présence de sulfure de rhodium [3].

L'étude de l'influence du sulfure d'hydrogène sur la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de sulfure de rhodium massique a permis de révéler son effet inhibiteur sur la conversion et la désoxygénation de l'ester ainsi que sur les activités désoxygénantes (HDO et DCO). Néanmoins, la présence d' H_2S impacte plus fortement la voie DCO que HDO. Cette différence peut être expliquée par un recouvrement en soufre de la surface du catalyseur qui tend à faire disparaître les sites à caractère métallique nécessaires aux réactions de DCO. L'augmentation de la sélectivité de la voie HDO s'explique en contrepartie par un mécanisme de substitution nucléophile des groupements hydroxyles de l'heptanol par les groupements sulfhydryles (générés par la dissociation d' H_2S) de surface pour former l'heptanethiol puis l'heptane.

Afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel de la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de rhodium et d'expliquer la forte sélectivité de l'heptanol (composé oxygéné majoritaire), nous avons étudié la transformation de l'acide heptanoïque en présence de Rh_2S_3 dans les mêmes conditions réactionnelles que la transformation de l'ester modèle.

II.2 Transformation de l'acide heptanoïque en présence de Rh_2S_3

L'étude de la transformation de l'ester en présence de sulfure de rhodium a mis à jour le fait que l'heptanol est le composé oxygéné majoritaire. Ce résultat se révèle être une particularité de cette phase catalytique car en présence des autres phases sulfures l'acide heptanoïque est toujours le composé oxygéné prédominant, voire ultra majoritaire aux conversions étudiées. Comme indiqué précédemment, deux interprétations peuvent expliquer cette différence : un déplacement de l'étape déterminante (désoxygénation de l'heptanol au lieu de la transformation de l'acide carboxylique) ou un nouveau mécanisme réactionnel en présence de ce sulfure.

Afin de mieux comprendre la réactivité du sulfure de rhodium, nous nous sommes donc intéressés à la transformation de l'acide heptanoïque en présence de cette phase sulfure. L'étude a été réalisée sous une pression totale de 1.5 MPa à une température de 523 K dans un réacteur à lit fixe avec un rapport H_2 /charge égal à 350 NI/l. L'évolution de la sélectivité des produits de réaction est présentée sur la Figure 8.

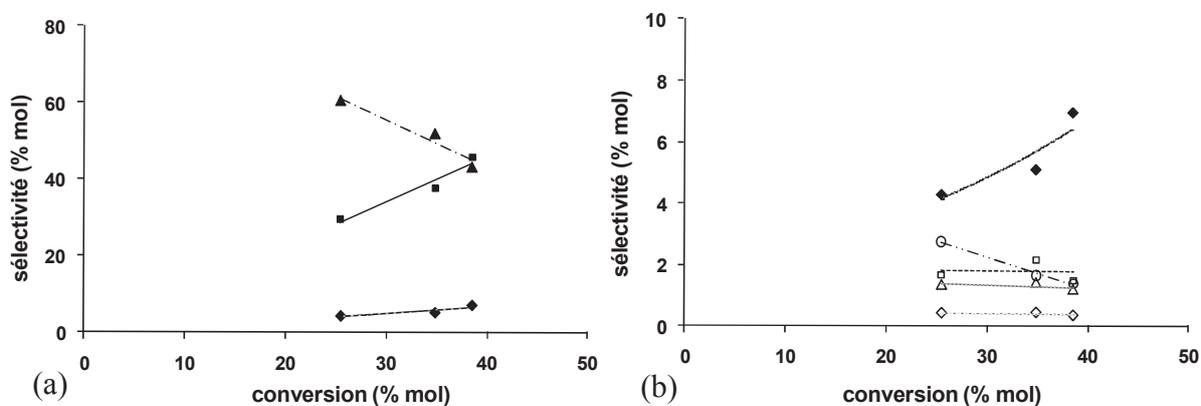


Figure 8 : Transformation de l'acide heptanoïque en présence de Rh_2S_3 - Évolution de la sélectivité des produits de réaction en fonction de la conversion ($T=523$ K, $P=1.5$ MPa, H_2 /charge=350 NI/l) : (a) produits majoritaires, (b) produits minoritaires. Légende : (▲) heptanol, (■) heptane, (◆) hexane, (○) heptanoate d'heptyle, (□) heptènes, (△) heptanal, (◇) hexènes

La transformation de l'acide heptanoïque conduit à l'obtention de produits oxygénés et désoxygénés. Jusqu'à une conversion d'environ 40% molaire, le composé majoritaire est l'heptanol. Au-delà, le composé majoritaire est l'heptane. Outre l'heptanol les produits oxygénés détectés sont l'heptanoate d'heptyle et l'heptanal. Les produits désoxygénés présents sont l'heptane, l'hexane, les heptènes et les hexènes. L'heptane est le composé désoxygéné majoritaire. Les hydrocarbures en C_7

(heptane et heptènes) restent largement prédominants au cours de la réaction (environ 87% des produits désoxygénés). La transformation de l'acide heptanoïque en présence du sulfure de rhodium suit donc principalement la voie d'hydrodésoxygénation comme observé à partir de l'ester.

La présence d'heptanal au cours de la transformation de l'acide heptanoïque permet de suggérer qu'en présence de Rh_2S_3 , la formation de l'heptanol se fait à partir de l'acide et suit le même mécanisme qu'en présence des autres phases sulfures. Ainsi, lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de rhodium, la transformation de l'heptanol est déterminante, à la place de la transformation de l'acide heptanoïque qui apparaît comme l'étape cinétiquement déterminante dans le cas des autres sulfures.

Les sélectivités des produits obtenus lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle et de l'acide heptanoïque en présence du sulfure de rhodium ont été comparées à iso-conversion et sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Comparaison des sélectivités des produits à iso-conversion lors des transformations de l'ester et de l'acide heptanoïque en présence du sulfure de rhodium Rh_2S_3 (T=523 K, P=1.5 MPa, H_2 /charge=350 NI/l)

	charge	ester	acide heptanoïque
	conversion (% mol)	27.3	25.4
sélectivité par famille de produits (% mol)	HDO	17.7	31.0
	DCO	4.5	4.7
	intermédiaires oxygénés	77.9	64.4
sélectivité par produit (% mol)	hexane	3.5	4.3
	hexènes	1.0	0.4
	heptane	13.8	29.3
	heptènes	3.7	1.7
	heptanal	0.8	1.4
	heptanol	61.1	60.3
	acide heptanoïque	14.5	-
rapport molaire	heptanoate d'heptyle	0.8	2.7
	alcènes/(alcanes + alcènes) ($C_6+C_6^-$)/($C_7+C_7^-$)	0.2	0.1
		0.3	0.2

À iso-conversion, la sélectivité pour la voie HDO est près de deux fois plus élevée à partir de l'acide heptanoïque qu'à partir de l'ester alors que la sélectivité de la voie DCO n'évolue pas. La sélectivité pour les intermédiaires oxygénés est plus élevée lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle et provient essentiellement de l'acide formé dans le cas de l'ester. Une très légère différence de sélectivité des produits oxygénés au niveau de l'heptanoate d'heptyle est observée.

La sélectivité de l'heptanol est similaire dans les deux cas pour une même conversion, confirmant que cet intermédiaire réactionnel est formé à partir de l'acide heptanoïque suivant le même mécanisme que celui observé pour les autres sulfures.

II.3 Transformation de l'heptanal en présence de sulfures de métaux nobles PtS et Rh₂S₃

II.3.1 Transformation de l'heptanal

La Figure 9 présente l'évolution de la sélectivité des produits de réaction en fonction de la conversion de l'heptanal en présence des phases PtS et Rh₂S₃.

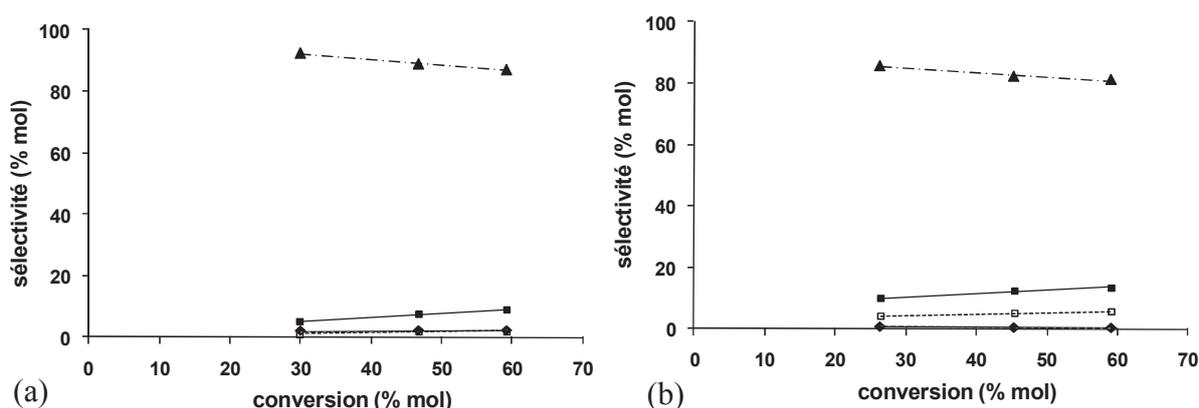


Figure 9 : Transformation de l'heptanal en présence (a) de sulfure de rhodium et (b) de sulfure de platine - Evolution de la sélectivité des produits de réaction en fonction de la conversion ($T=523$ K, $P=1.5$ MPa, H_2 /charge=350 NI/l). Légende : (▲) heptanol, (■) heptane, (□) heptènes, (◆) hexane

La transformation de l'heptanal mène à la formation de produits oxygénés et désoxygénés. L'heptanol est le seul produit oxygéné détecté et le produit majoritaire sur la gamme de conversions étudiée en présence des deux phases catalytiques. Les produits désoxygénés présents sont l'heptane, les heptènes et l'hexane. L'heptane est le produit désoxygéné majoritaire.

Le Tableau 3 présente la distribution des produits à iso-conversion de l'heptanal en présence des sulfures de rhodium et de platine. Ce tableau peut être comparé au tableau 2 du chapitre IV – partie III.1. Le cas de MoS₂ est reporté dans le tableau ci-dessous pour permettre une comparaison plus aisée.

Tableau 3 : Transformation de l'heptanal - Distribution des produits à iso-conversion en présence des phases sulfures PtS, Rh₂S₃ et MoS₂ (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

Phases		Rh ₂ S ₃	PtS	MoS ₂
conversion (% molaire)		29.9	26.4	27.5
sélectivité par famille de produits (% molaire)	HDO	5.7	13.8	50.4
	DCO	2.1	0.8	1.8
	intermédiaires oxygénés	92.2	85.5	47.8
sélectivité par produit (% molaire)	hexane	2.1	0.8	1.8
	hexènes	traces	traces	traces
	heptane	4.9	9.8	32.2
	heptènes	0.8	4.0	17.2
	heptanol	92.2	85.5	46.8
alcènes/(alcanes+alcènes)		0.1	0.3	0.3
$(C_6+C_6^-)/(C_7+C_7^-)$		0.4	0.1	0.04

Un seul produit oxygéné est détecté lors de la transformation de l'heptanal en présence des sulfures massiques : l'heptanol qui est le composé majoritaire obtenu. Sa sélectivité, proche de 90% molaire pour les phases PtS et Rh₂S₃, est près de 2 fois plus faible en présence de MoS₂ (46.8% molaire). Les rapports $(C_6+C_6^-)/(C_7+C_7^-)$ montrent que les composés en C₇ (heptane et heptènes) sont fortement majoritaires. En effet, ils représentent respectivement 73% molaire et 95% molaire des composés désoxygénés en présence des sulfures de rhodium et de platine. Ces valeurs sont proches de celles obtenues en présence de MoS₂ (96%). Ces sélectivités pour les produits en C₇ parmi les composés oxygénés sont proches de celles obtenues lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle (respectivement 80% et 98% molaire). Ainsi, en présence des sulfures de platine et de rhodium, la transformation de l'heptanal suit principalement la voie d'hydrodésoxygénation. Les sulfures de platine et de rhodium orientent donc les transformations des deux composés oxygénés modèles choisis au cours de cette étude (ester et heptanal) selon la même voie de réaction.

La transformation de l'heptanal en présence du sulfure de rhodium confirme que la désoxygénation de l'heptanol est l'étape cinétiquement limitante du mécanisme réactionnel de

transformation de l'heptanoate d'éthyle. En effet, la sélectivité de l'heptanol est de 92.2% molaire au cours de la transformation de l'heptanal. En présence du sulfure de platine, l'heptanol est également le composé majoritaire (85.5%mol.). Ainsi, lorsque l'heptanal est le réactif en présence de PtS, la transformation de l'heptanol est l'étape déterminante. La Figure 1 montre que l'acide heptanoïque est le composé fortement majoritaire lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de platine. La transformation de l'acide est donc également une étape lente du mécanisme réactionnel de transformation de l'ester en présence de PtS. Finalement, le mécanisme global de transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de platine massique comporte deux étapes lentes : la transformation de l'acide heptanoïque et la désoxygation de l'heptanol. En présence du sulfure de rhodium, il y a une seule étape lente : la désoxygénation de l'heptanol. En présence des autres phases sulfures étudiées, la transformation de l'acide heptanoïque est l'étape déterminante du mécanisme de transformation de l'heptanoate d'éthyle.

II.3.2 Impact de la pression partielle de sulfure d'hydrogène en présence de Rh_2S_3

L'étude de l'influence de la pression partielle de sulfure d'hydrogène sur la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de sulfure de rhodium a révélé son effet inhibiteur sur la conversion et la désoxygénation de l'ester ainsi que l'augmentation de la sélectivité de la voie HDO lorsque la concentration en soufre augmente. L'impact de la pression partielle d' H_2S a également été étudiée lors de la transformation de l'heptanal en présence du sulfure de rhodium. Les conditions réactionnelles sont une pression totale de 1.5 MPa, une température de 523 K et un rapport H_2 /charge égal à 350 NI/l.

L'étude a été menée à iso-temps de contact à des pressions partielles correspondant aux concentrations suivantes en soufre : 500, 1000 et 2000 ppm pds.

La Figure 10 présente l'évolution de la conversion et de la désoxygénation en fonction de la concentration en soufre dans la charge utilisée. La concentration en H_2S n'influe pas la conversion et la désoxygénation de l'heptanal.

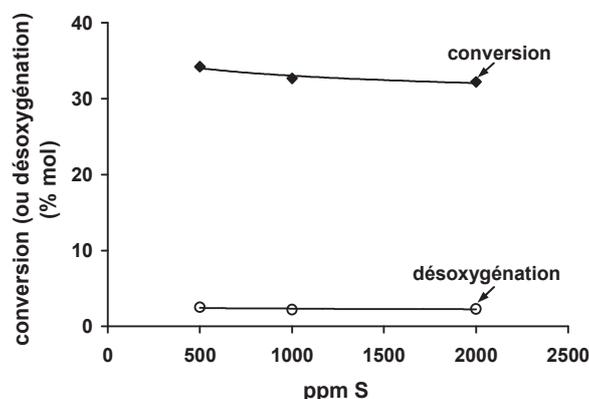


Figure 10 : Transformation de l'heptanal en présence de Rh_2S_3 – Evolution de la conversion et de la désoxygénation en fonction de la concentration en soufre (T=523 K, P=1.5 MPa, H_2 /charge=350 NI/l)

L'évolution de la sélectivité des produits en fonction de la concentration en soufre est présentée sur la Figure 11.

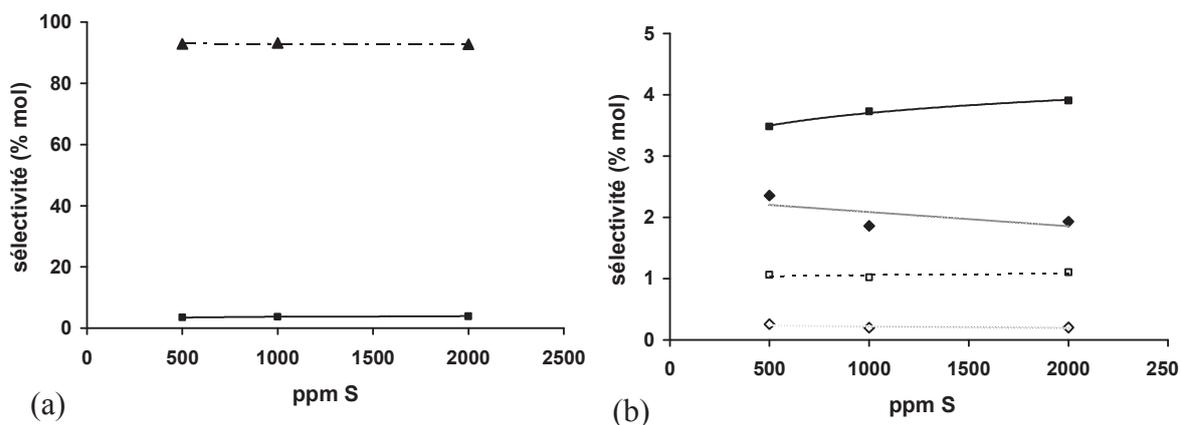


Figure 11 : Transformation de l'heptanal en présence de Rh_2S_3 – Évolution de la sélectivité des produits en fonction de la concentration en soufre ($T=523\text{ K}$, $P=1.5\text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{charge}=350\text{ NI/l}$) : (a) produits majoritaires, (b) produits minoritaires.

Légende : (▲) heptanol, (■) heptane, (◆) hexane, (□) heptènes, (◇) hexènes

L'heptanol est le produit majoritaire sur la gamme de concentration en soufre étudiée. Sa sélectivité n'évolue pas avec la concentration en soufre. L'heptane, produit désoxygéné majoritaire, voit sa sélectivité très légèrement augmenter alors que celle de l'hexane diminue comme observé lors de la transformation de l'ester. La sélectivité des alcènes n'évoluent pas. La sélectivité de la voie HDO augmente donc légèrement. Comme précédemment, ce résultat pourrait s'expliquer par la présence d'un mécanisme de substitution nucléophile entre les groupements hydroxyles de l'heptanol et sulfhydryles présent à la surface de la phase sulfure. Cependant, à la vue de l'évolution des sélectivités de l'heptanol et des hydrocarbures en C_7 , cet effet promoteur induit par l'augmentation de la $p(\text{H}_2\text{S})$ est plus faible que pour de la transformation de l'heptanoate d'éthyle.

L'évolution de la sélectivité des voies HDO et DCO en fonction de la concentration en soufre est représentée sur la Figure 12.

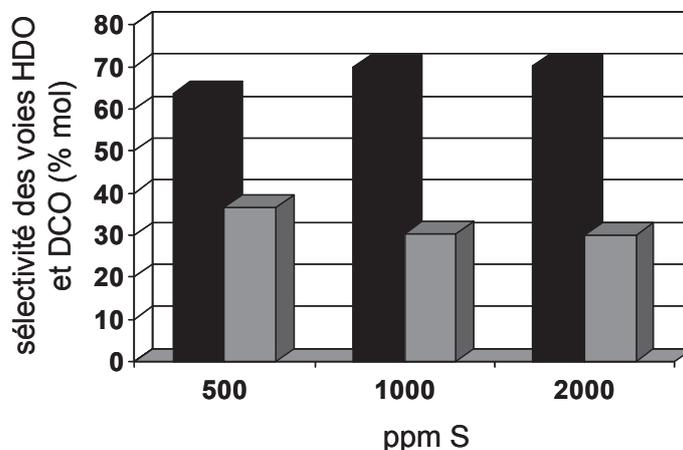


Figure 12 : Transformation de l'heptanal en présence de Rh_2S_3 - Evolution de la sélectivité des voies HDO et DCO en fonction de la concentration en soufre ($T=523\text{ K}$, $P=1.5\text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{charge}=350\text{ NI/l}$). Légende : noir : %HDO, gris : %DCO.

Comme lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle, la sélectivité de la voie DCO diminue en présence de sulfure d'hydrogène. L'énergie de liaison métal-soufre $E(\text{MS})$ du sulfure de rhodium est de $118 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'ajout de sulfure d'hydrogène permet donc de combler les déficits en soufre à la surface du catalyseur. Or les réactions de décarbonylation et de décarboxylation (DCO) ont lieu sur des sites métalliques. Le recouvrement en soufre a donc tendance à diminuer le nombre de sites actifs disponibles pour ces réactions. Ainsi, la sélectivité de la voie DCO est inhibée par l'augmentation de la pression partielle de sulfure d'hydrogène. La voie HDO serait favorisée par un faible effet du sulfure d'hydrogène sur le mécanisme permettant d'obtenir l'intermédiaire heptanethiol menant ensuite à l'heptane.

III. Mécanisme réactionnel proposé

Dans le chapitre IV, deux schémas réactionnels ont été proposés pour la transformation de l'heptanoate d'éthyle en fonction de la nature de la phase sulfure massique. Ainsi, en présence des sulfures de cobalt et de nickel monométalliques, la transformation de l'ester suit principalement la voie DCO (décarbonylation/décarboxylation). Les produits finaux obtenus sont les hydrocarbures en C_6 (hexènes et hexane). Il a été proposé que la réaction de décarbonylation provienne de l'intermédiaire oxygéné heptanal. Ce dernier se transforme tout d'abord en intermédiaire heptanoyl par déshydrogénation. L'heptanoyl mène alors à l'hexane par réaction d'hydrogénolyse de la liaison C-C ou à l'alcène par une nouvelle déshydrogénation en passant par un intermédiaire cétène. Il est cependant difficile de bien identifier les deux voies de décarbonylation et de décarboxylation du fait de l'existence des réactions de water-gas-shift et de méthanation en présence de ces phases sulfures. En présence du sulfure de molybdène et des catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS, la transformation de l'ester suit principalement la voie HDO qui mène à l'obtention d'heptane et d'heptène. L'heptanal a été identifié comme étant un intermédiaire réactionnel de cette voie de réaction.

L'étude de la transformation de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal en présence des sulfures de palladium, de platine et de rhodium a montré que la voie HDO est majoritaire. Les hydrocarbures en C_7 sont les produits majoritaires en présence des sulfures de métaux nobles. Il a également été mis à jour que les étapes cinétiquement déterminantes du mécanisme de transformation de l'ester modèle varient en fonction de la nature du sulfure utilisé.

Les résultats expérimentaux permettent donc de proposer le schéma réactionnel suivant pour la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence des sulfures PdS, PtS et Rh_2S_3 massiques. Ce schéma est influencé par les étapes déterminantes qui sont différentes en fonction du sulfure choisi (Figure 13).

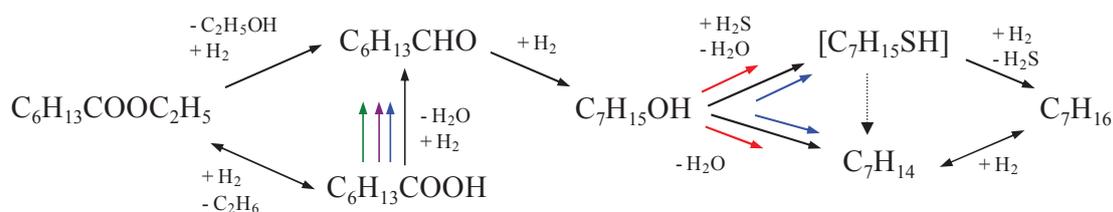


Figure 13 : Schéma réactionnel de transformation de l'heptanoate d'éthyle par hydrodésoxygénation (HDO)

en présence des sulfures de métaux nobles de transition massiques PdS , PtS et Rh_2S_3 . Légende des flèches, étapes déterminantes :
 flèche rouge : en présence de Rh_2S_3 , flèche bleue : en présence de PtS , flèche violette : en présence de PdS , flèche verte : en présence de MoS_2 .

L'acide heptanoïque et l'heptanal sont produits par hydrogénolyse à partir de l'ester. L'heptanal peut également être obtenu par hydrogénolyse de l'acide carboxylique. La transformation de l'acide carboxylique est l'étape déterminante en présence du sulfure de palladium, comme c'est également le cas en présence des catalyseurs à base de cobalt, nickel et molybdène étudiés dans le chapitre IV. L'heptanal est ensuite hydrogéné en heptanol. L'heptanol est ensuite transformé en intermédiaire heptène par une réaction de déshydratation puis en heptane par hydrogénéation. Comme proposé par DFT pour le catalyseur à base de MoS_2 , l'heptanol peut également être transformé en intermédiaire heptanethiol grâce aux groupements sulfhydryles présents à la surface des catalyseurs par un mécanisme de substitution nucléophile (SN) puis en heptane par hydrodésulfuration [1]. L'intermédiaire thiol peut également former de l'heptène comme proposé dans la littérature [2]. La désoxygénation de l'heptanol est l'étape déterminante en présence du sulfure de rhodium. En présence du sulfure de platine, deux étapes déterminantes sont possibles (la transformation de l'acide heptanoïque ou la transformation de l'heptanol). Cependant, il n'est pas possible de déterminer laquelle de ces étapes détermine la vitesse de réaction globale de désoxygénation.

L'étude de l'impact de la pression partielle de sulfure d'hydrogène ($p(H_2S)$) en présence du sulfure de rhodium a montré une augmentation de la sélectivité de la voie HDO avec l'augmentation de la $p(H_2S)$. L'inhibition de la voie DCO peut s'expliquer par un nombre à caractère métallique plus faible du fait de l'augmentation du recouvrement en soufre de la surface du catalyseur. Un meilleur recouvrement en soufre signifie également une plus grande présence de groupements sulfhydryles. Ainsi, le mécanisme SN menant de l'heptanol à l'heptanethiol est favorisé et la sélectivité de la voie HDO augmente.

Les résultats expérimentaux obtenus aux chapitres IV et V sur l'effet de la pression partielle de sulfure d'hydrogène révèlent l'impact de l'énergie de liaison métal-soufre $E(MS)$ du sulfure. En effet, les sélectivités ont été plus fortement influencées en présence du sulfure de rhodium ($E(MS)=118 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) qu'en présence du sulfure de molybdène ($166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ainsi, plus l'énergie

de liaison est faible, plus le sulfure est sensible à la $p(\text{H}_2\text{S})$. De plus, en fonction de l'énergie de liaison, la variation des sélectivités est différente. En présence de sulfure de molybdène, la sélectivité de la voie DCO augmente très légèrement, alors qu'en présence de sulfure de rhodium, la sélectivité de la voie HDO augmente. Pour les fortes énergies de liaison métal-soufre, la surface du catalyseur est déjà recouverte de groupements sulfhydryles, donc l'ajout de soufre n'a que peu d'impact. A l'inverse, pour les sulfures avec de faibles $E(\text{MS})$, le soufre supplémentaire permet de combler les lacunes en soufre de la surface. Cet apport en soufre améliore la réactivité du sulfure. Ainsi, les mécanismes d'hydrodésoxygénation sont favorisés, comme cela est le cas du mécanisme de substitution nucléophile menant de l'heptanol à l'heptanethiol. A contrario, la présence d' H_2S fait diminuer le nombre de sites à caractère métallique et les réactions de décarbonylation et décarboxylation s'en trouvent affectées. De plus, une faible énergie de liaison métal-soufre peut également permettre une meilleure réactivité pour les réactions d'hydrogénation des liaisons $\text{C}=\text{O}$ et d'hydrogénolyse des liaisons $\text{C}-\text{OH}$, comme cela a pu être observé par Dupont et al. en présence du catalyseur mixte NiMoS ($127 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) par rapport à MoS_2 [1].

Des travaux de la littérature ont permis de rationaliser l'activité de sulfures de métaux de transition monométalliques et mixtes (CoMoS/NiMoS) en hydrodésulfuration de composés soufrés et en hydrogénation de composés aromatiques. Des corrélations courbes en volcan ont été obtenues entre l'activité pour les réactions d'hydrotraitement et le descripteur chimique énergie de liaison métal-soufre ($E(\text{MS})$) calculé pour la phase stable du sulfure massique [4,5]. Les catalyseurs présentant une activité désulfurante et hydrogénante maximale sont ceux qui possèdent une énergie de liaison métal-soufre d'environ $125\text{-}130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette corrélation a été récemment étendue à l'hydrogénation d'oléfines en présence de sulfure d'hydrogène ou de 2-méthylthiophène [6,7]. A la vue de ces résultats, il est intéressant de regarder si des tendances similaires peuvent être obtenues pour les réactions de désoxygénation, ce qui permettrait l'identification d'un système catalytique optimum pour les réactions d'hydrodésoxygénation et de décarbonylation/décarboxylation.

IV. Corrélations entre les activités catalytiques et le descripteur énergie de liaison métal-soufre $E(\text{MS})$

IV.1 Activités catalytiques des sulfures PtS, PdS et Rh_2S_3

Comme cela a été proposé pour les autres SMT étudiés au chapitre IV, les résultats expérimentaux ont permis de calculer les activités catalytiques spécifiques et intrinsèques désoxygénantes, HDO et DCO des sulfures de métaux nobles PtS, PdS et Rh_2S_3 lors de la

transformation de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal. Les activités ont été calculées en régime chimique (faibles conversions).

IV.1.1 Transformation de l'heptanoate d'éthyle

Le Tableau 4 présente les activités spécifiques et intrinsèques des sulfures de métaux nobles de transition en désoxygénation pour la transformation de l'heptanoate d'éthyle.

Tableau 4 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle - Activités catalytiques désoxygénantes spécifiques (a_s) et intrinsèques (a_i) des sulfures de métaux nobles PtS, PdS et Rh₂S₃

Catalyseur	a_s ($10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	a_i ($10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) (aire BET du catalyseur utilisé)
PtS	9.0	0.5
PdS	3.1	0.6
Rh ₂ S ₃	25.7	2.0

Le sulfure de rhodium est la phase la plus active en désoxygénation. Rh₂S₃ présente les activités spécifique et intrinsèque en désoxygénation les plus élevées. L'activité spécifique du sulfure de rhodium est respectivement près de huit fois et trois fois supérieures à celles des sulfures de palladium et de platine. Le sulfure de palladium présente la plus faible activité spécifique alors que le sulfure de platine présente la plus faible activité intrinsèque.

Les activités spécifiques et intrinsèques en hydrodésoxygénation (HDO) et en décarbonylation/décarboxylation (DCO) sont récapitulées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle - Activités catalytiques spécifiques (a_s) et intrinsèques (a_i) HDO (et DCO) spécifiques et intrinsèques des sulfures de métaux nobles PtS, PdS et Rh₂S₃ (n.m. : non mesurable)

Catalyseur	a_s ($10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	a_i ($10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) (aire BET du catalyseur utilisé)
PtS	8.8 (0.2)	0.4 (0.01)
PdS	3.1 (n.m)	0.6 (0.02)
Rh ₂ S ₃	20.5 (5.2)	1.6 (0.4)

Les SMT PtS, PdS et Rh₂S₃ orientent majoritairement la transformation de l'heptanoate d'éthyle selon la voie HDO. Ainsi les activités HDO sont proches des activités désoxygénantes. Le sulfure de rhodium est le catalyseur le plus actif en HDO. Le sulfure de palladium a la plus faible activité spécifique en HDO alors que le sulfure de platine a la plus faible activité intrinsèque en

HDO. Le sulfure de rhodium présente également les plus fortes activités en décarbonylation/décarboxylation (DCO) lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle. Les activités en DCO des sulfures de platine et de palladium sont très faibles.

IV.1.2 Transformation de l'heptanal

Le Tableau 6 récapitule les activités catalytiques des phases PtS et Rh₂S₃ en désoxygénation lors de la transformation de l'heptanal. Le Tableau 7 récapitule les activités des phases PtS et Rh₂S₃ en hydrodésoxygénation et en décarbonylation/décarboxylation de l'heptanal.

Le sulfure de rhodium est le plus actif en désoxygénation lors de la transformation de l'heptanal et également le plus actif en HDO et en DCO, comme observé pour la transformation de l'ester.

Tableau 6 : Transformation de l'heptanal - Activités catalytiques spécifiques (a_s) et intrinsèques (a_i) désoxygénantes des sulfures de métaux nobles PtS et Rh₂S₃

Catalyseur	a_s ($10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	a_i ($10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) (aire BET du catalyseur utilisé)
PtS	59.5	3.5
Rh ₂ S ₃	90.2	15.0

Tableau 7 : Transformation de l'heptanal - Activités catalytiques spécifiques (a_s) et intrinsèques (a_i) HDO (et DCO) des sulfures de métaux nobles PtS et Rh₂S₃

Catalyseur	a_s ($10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	a_i ($10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) (aire BET du catalyseur utilisé)
PtS	56.2 (3.3)	3.3 (0.2)
Rh ₂ S ₃	65.4 (24.8)	10.9 (4.1)

IV.2 Relation entre les activités catalytiques des sulfures de métaux de transition massiques et le descripteur énergie de liaison métal-soufre E(MS)

L'énergie de liaison métal-soufre E(MS) représente le partitionnement de l'énergie de cohésion d'un sulfure de métal de transition affecté à l'énergie de liaison métal-soufre. Les énergies de liaison métal-soufre ont été calculées par modélisation moléculaire pour des structures réelles de sulfures de métaux de transition à l'aide la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en prenant en compte la structure cristallographique du sulfure de métal de transition stable dans les conditions d'hydrotraitement [4]. Le Tableau 8 récapitule les énergies de liaison métal-soufre des différents sulfures massiques étudiés au cours de cette thèse. Les énergies de liaison représentant les catalyseurs mixtes (CoMoS/NiMoS) peuvent être déplacées vers des valeurs inférieures en fonction

du taux de promotion. En première approximation, nous avons considéré la même valeur de l' $E(MS)$ quel que soit le rapport molaire Ni(Co)/Mo des phases mixtes.

Tableau 8 : Energie de liaison métal-soufre $E(MS)$ des sulfures de métaux de transition [4]

Phase	Ni ₃ S ₂	Co ₉ S ₈	PdS	Rh ₂ S ₃	NiMoS (0.1, 0.2, 0.43)	CoMoS (0.1, 0.2, 0.43)	PtS	MoS ₂
$E(MS)$ (kJ.mol ⁻¹)	87	115	115	118	127	141	154	166

Dans les chapitres IV et V, nous avons calculé les activités en désoxygénation, en HDO et en DCO des sulfures de métaux de transition monométalliques (MoS₂, Ni₃S₂, Co₉S₈, PtS, PdS et Rh₂S₃) et bimétalliques (NiMoS et CoMoS) pour la transformation de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal.

Dans le chapitre IV, le calcul des activités a mis à jour l'absence d'effet promoteur du nickel et du cobalt sur l'activité du sulfure de molybdène monométallique à faible conversion lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle, dans nos conditions de réaction. Cette absence de synergie entre Ni et Mo et Co et Mo a été expliquée par la forte présence d'acide heptanoïque qui bloque l'accès de l'ester et des produits de réaction et l'activation de l'hydrogène à la surface du catalyseur. À l'inverse, l'effet promoteur du nickel et du cobalt sur l'activité du sulfure de molybdène monométallique a été mis en évidence lors de la transformation de l'heptanal. Nous nous sommes donc intéressés à la recherche de corrélation plus générale entre les activités catalytiques calculées lors de la transformation de l'heptanal et l'énergie de liaison métal-soufre $E(MS)$.

L'évolution des activités intrinsèques en désoxygénation de l'heptanal en fonction du descripteur énergie de liaison métal-soufre $E(MS)$ est présentée sur la Figure 14.

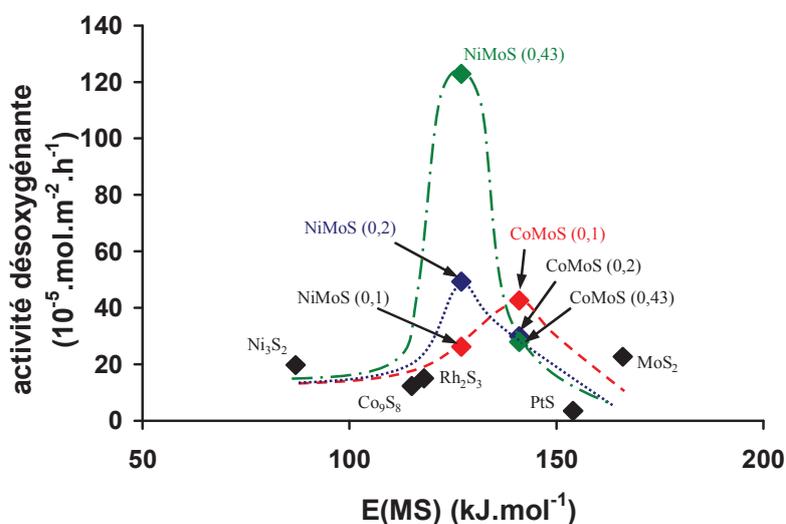


Figure 14 : Transformation de l'heptanal – Activités intrinsèques ($10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) en désoxygénation en fonction de l'énergie de la liaison métal-soufre $E(MS)$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) des sulfures de métaux de transition ($T=523 \text{ K}$, $P=1.5 \text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{charge}=350 \text{ NI/l}$). Légendes des couleurs : rouge : points et courbe avec Co(Ni)MoS (0.1), bleu : idem avec Co(Ni)MoS (0.2), vert : idem avec Co(Ni)MoS (0.43)

Comme vu précédemment, la voie d'hydrodésoxygénation est prédominante lors de la transformation de l'heptanal quel que soit le catalyseur utilisé. L'évolution des activités intrinsèques en HDO en fonction de l'énergie de liaison métal-soufre $E(\text{MS})$ est donc proche de celle des activités en désoxygénation (Figure 15).

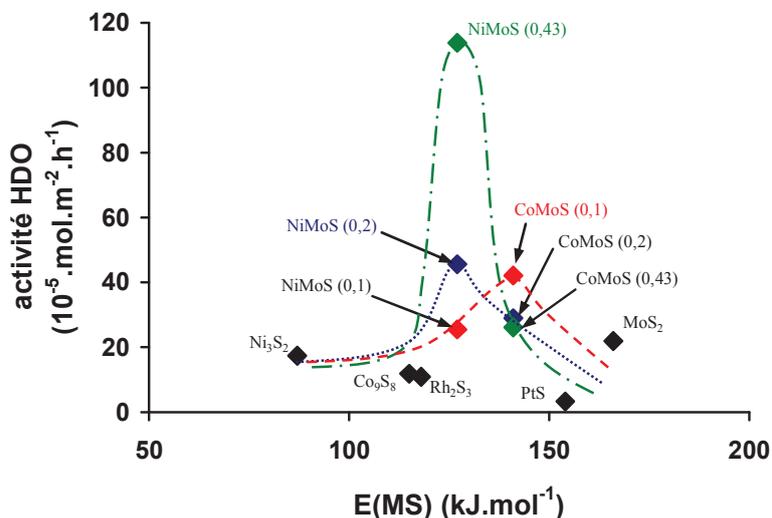


Figure 15 : Transformation de l'heptanal – Activités intrinsèques ($10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) en hydrodésoxygénation en fonction de l'énergie de la liaison métal-soufre $E(\text{MS})$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) des sulfures de métaux de transition ($T=523 \text{ K}$, $P=1.5 \text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{charge}=350 \text{ NI/l}$).

Légendes des couleurs : rouge : points et courbe avec $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ (0.1), bleu : idem avec $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ (0.2), vert : idem avec $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ (0.43).

L'évolution des activités en désoxygénation et en hydrodésoxygénation en fonction de l'énergie de liaison métal-soufre ($E(\text{MS})$) suit une courbe présentant un maximum en passant du sulfure de nickel (Ni_3S_2) présentant l'énergie de liaison la plus faible ($87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) au sulfure de molybdène (MoS_2) qui présente l'énergie de liaison la plus élevée ($166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). De manière générale, les sulfures mixtes NiMoS et CoMoS présente les activités les plus importantes en désoxygénation et en hydrodésoxygénation alors que le sulfure de platine est le moins actif pour ces réactions. Cependant, le maximum de la courbe diffère avec la teneur en promoteur dans les catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS . Ainsi, pour un rapport molaire $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$ égal à 0.43, le sulfure mixte NiMoS (0.43) présente les activités les plus importantes en désoxygénation et en hydrodésoxygénation. Le catalyseur mixte est près de 5 fois plus actif que le sulfure de molybdène monométallique. Le sulfure de nickel a donc un effet promoteur sur l'activité en désoxygénation et en hydrodésoxygénation du sulfure de molybdène (MoS_2) massique dans nos conditions de réaction. A l'inverse, l'effet promoteur du cobalt dans le catalyseur mixte CoMoS (0.43) est faible. Au rapport molaire $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$ égal à 0.2, le catalyseur mixte NiMoS est le plus actif. Alors que les activités des phases mixtes NiMoS décroissent avec la baisse de la teneur en nickel, les activités des catalyseurs CoMoS augmentent quand la quantité de cobalt incorporée diminue. Ainsi, au

rapport 0.1, la phase mixte CoMoS est la plus active avec une activité près de 2 fois supérieure à celle de MoS₂ alors que le catalyseur NiMoS a une activité similaire à MoS₂. Cela nous laisse suggérer que la quantité de promoteur optimal sur les bords des feuillettes de MoS₂ pourraient être différente entre les phases CoMoS et NiMoS.

Par ailleurs, la quantité croissante de promoteur dans les catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS devrait impacter les énergies de liaison métal-soufre de ces catalyseurs. Ainsi, plus la quantité de promoteur est importante, plus les E(MS) des catalyseurs mixtes diminuent. Cependant, nous avons fait l'hypothèse que l'énergie de liaison est identique pour tous les catalyseurs mixtes NiMoS (127 kJ.mol⁻¹) et pour tous les catalyseurs CoMoS (141 kJ.mol⁻¹). Les tendances obtenues s'en trouvent donc impactées.

Finalement, le nickel, aux fortes teneurs (0.2 et 0.43), et le cobalt, à faible teneur (0.1), ont un effet promoteur sur l'activité en désoxygénation et en hydrodésoxygénation du sulfure de molybdène (MoS₂) massique dans nos conditions de réaction.

Les sulfures de métaux de transition présentant une énergie de liaison métal-soufre inférieure à 118 kJ.mol⁻¹ (Ni₃S₂, Co₉S₈, Rh₂S₃) ou supérieure à 154 kJ.mol⁻¹ (PtS) ont les activités les plus faibles en désoxygénation et en hydrodésoxygénation.

Il apparaît donc que le catalyseur sulfure massique d'activité optimum en désoxygénation d'aldéhyde, et tout particulièrement en hydrodésoxygénation, doit posséder une énergie de liaison métal-soufre ni trop faible ni trop forte. En effet, une énergie de liaison trop faible empêche une adsorption suffisante du réactif alors qu'une énergie de liaison trop forte implique un empoisonnement du catalyseur par la forte adsorption du réactif. Le catalyseur mixte NiMoS (0.43), placé à 127 kJ.mol⁻¹, a une énergie de liaison proche des catalyseurs présentant une activité désulfurante et hydrogénante maximale (125-130 kJ.mol⁻¹).

Les phases mixtes CoMoS et NiMoS sont actives pour l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT) [8]. Il était donc relativement prévisible qu'elles le soient aussi en désoxygénation et en hydrodésoxygénation. A l'inverse, il est étonnant de voir que les sulfures de platine et de rhodium sont si peu actifs pour les réactions de désoxygénation. En effet, ces deux catalyseurs sont actifs en HDS du DBT [9]. Ainsi, en hydrodésulfuration du dibenzothiophène, l'activité intrinsèque du sulfure de rhodium est près de 16 fois plus élevée que celle du sulfure de molybdène. Lacroix et al. ont également observé une forte activité du sulfure de rhodium en hydrodésulfuration du DBT et en hydrogénation du biphenyle [10]. Daudin et al. ont mis à jour la forte activité de Rh₂S₃ en hydrogénation du 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N). Le sulfure Rh₂S₃ est alors 30 fois plus actif que le sulfure MoS₂ [6]. Guernalec et al. ont également observé la forte activité du sulfure de rhodium en hydrogénation du toluène à différentes pressions partielles de sulfure d'hydrogène [5]. Il semble donc que la sensibilité à l'énergie de liaison métal-soufre E(MS)

soit moins grande pour les réactions de désoxygénation que pour les réactions d'hydrodésulfuration ou d'hydrogénation. Les faibles activités des sulfures de rhodium et de platine pour les réactions de désoxygénation pourraient s'expliquer par la très forte présence de l'heptanol à la surface des catalyseurs (cf. Figure 9, p. 177). L'heptanol inhiberait les réactions catalytiques en empêchant l'accès de l'heptanal et des produits de réaction à la surface du catalyseur ainsi que l'activation de l'hydrogène. Le rôle de l'heptanol en présence de ces sulfures serait donc similaire à celui de l'acide carboxylique lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle.

À la vue de l'évolution des activités en désoxygénation et en hydrodésoxygénation en fonction de l'énergie de liaison métal-soufre $E(\text{MS})$, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la sélectivité HDO/DCO en fonction de cette même énergie de liaison (Figure 16). La sélectivité HDO/DCO est calculée comme étant le rapport des activités intrinsèques en HDO et en DCO.

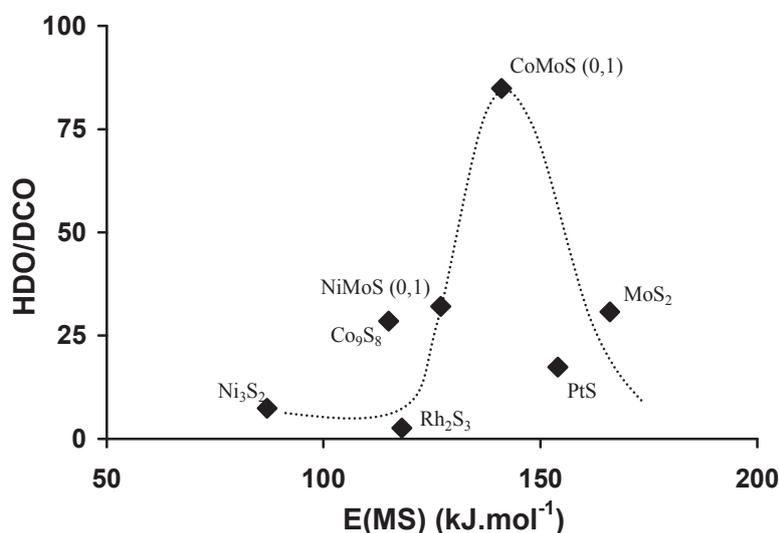


Figure 16 : Transformation de l'heptanal – Relation entre la sélectivité HDO/DCO et l'énergie de liaison métal-soufre (kJ.mol⁻¹)

L'évolution de la sélectivité HDO/DCO en fonction de l'énergie de liaison métal-soufre suit donc également une courbe présentant un maximum. L'optimum de sélectivité HDO/DCO est mis en évidence pour le sulfure CoMoS (0.1) qui présente une énergie de liaison intermédiaire (141 kJ.mol⁻¹). Pour avoir un système catalytique optimum en hydrodésoxygénation, il faut donc aller vers des phases à base de MoS₂ à faible rapport promoteur/Mo. Les phases mixtes aux teneurs 0.2 et 0.43 présentent une moins bonne sélectivité HDO/DCO. Les catalyseurs mixtes NiMoS ont une sélectivité près de 3 fois inférieure à NiMoS (0.1). Les catalyseurs CoMoS 0.2 et 0.43 ont une sélectivité respectivement 3 et 6 fois plus faible que celle de CoMoS 0.1.

L'absence d'effet promoteur du nickel et du cobalt due à la forte présence d'acide carboxylique à la surface des catalyseurs et le mécanisme réactionnel complexe en présence des catalyseurs mixtes (réactivité selon les voies HDO et DCO) empêchent l'obtention d'une corrélation claire entre les activités des sulfures de métaux de transition massiques pour les réactions de désoxygénation de l'heptanoate d'éthyle et l'énergie de liaison métal-soufre $E(\text{MS})$. Cependant, une tendance semble se dégager.

De même, nous n'avons pas mis au jour de tendance périodique claire pour la réaction de DCO de l'heptanal. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que ces réactions ont lieu sur des sites à caractère métallique uniquement qui semblent être présents sur les phases Ni_3S_2 , Co_9S_8 et dans une moindre mesure sur Rh_2S_3 .

V. Conclusion

La transformation de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal a été étudiée en présence des sulfures de métaux nobles massiques PtS, PdS et Rh_2S_3 dans un réacteur à lit fixe sous une pression totale de 1.5 MPa, à 523 K avec un rapport H_2/charge égal à 350 NI/l.

L'étude de la transformation de l'heptanoate d'éthyle a montré que la réaction de désoxygénation suit majoritairement la voie HDO en présence de ces trois sulfures. Cette étude a également permis de mettre à jour la réactivité particulière du sulfure de rhodium Rh_2S_3 . En effet, en présence de Rh_2S_3 , le composé oxygéné majoritaire est l'heptanol alors que l'acide heptanoïque est le composé oxygéné principal en présence de toutes les autres phases massiques monométalliques et mixtes étudiées au cours de cette thèse (MoS_2 , Ni_3S_2 , Co_9S_8 , PtS, PdS, NiMoS et CoMoS). L'étude de la réactivité de l'acide heptanoïque en présence de la phase Rh_2S_3 a montré que l'heptanol demeure le composé oxygéné majoritaire. De plus, l'heptanal a été détecté à partir de l'acide carboxylique. Ainsi, en présence du sulfure de rhodium Rh_2S_3 , la transformation de l'heptanol devient l'étape déterminante du mécanisme de transformation de l'heptanoate d'éthyle, à la place de la transformation de l'acide heptanoïque. La voie HDO est plus favorisée à partir de l'acide heptanoïque qu'à partir de l'heptanoate d'éthyle et l'acide apparaît donc comme un inhibiteur lorsqu'il provient de l'ester.

L'étude de l'influence du sulfure d'hydrogène sur la transformation de l'ester modèle en présence de sulfure de rhodium a révélé l'effet inhibiteur de l' H_2S sur la conversion et la désoxygénation ainsi que sur les activités en désoxygénation et en hydrodésoxygénation. Cependant, le sulfure d'hydrogène a un effet promoteur sur la sélectivité de la voie HDO. Cet effet promoteur peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de groupements sulfhydryles à la surface du catalyseur. Ces groupements sont alors utilisés dans le mécanisme de substitution nucléophile

qui mène de l'heptanol à l'intermédiaire heptanethiol avant de former l'heptane. Le fort recouvrement en soufre de la surface du catalyseur réduit également le nombre de sites à caractère métallique disponibles pour les réactions de décarbonylation et de décarboxylation. La voie DCO est donc limitée.

Réalisée afin de mieux comprendre la réactivité de l'heptanoate d'éthyle, la transformation de l'heptanal en présence des différents sulfures suit majoritairement la voie HDO, comme cela est également le cas en présence des phases sulfures étudiées dans le chapitre IV. La pression partielle de sulfure d'hydrogène n'influence pas la désoxygénation et la conversion de l'heptanal en présence de sulfure de rhodium. Alors que l'activité en HDO n'est pas affectée, l'activité en désoxygénation totale diminue quand la concentration augmente à 1000 ppm pds avant de se stabiliser. Comme lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle, la sélectivité de la voie HDO augmente avec la pression partielle d' H_2S .

L'effet du sulfure d'hydrogène est plus important en présence du sulfure de rhodium qu'en présence du sulfure de molybdène (cf. chapitre IV). Ce résultat peut s'expliquer par la plus faible énergie de liaison métal-soufre de Rh_2S_3 qui est donc plus sensible à la $p(H_2S)$ que MoS_2 .

L'étude de la transformation de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal en présence de sulfure de platine a permis de mettre à jour que les transformations de l'acide heptanoïque et de l'heptanol sont les deux étapes lentes du mécanisme de transformation de l'ester. En présence du sulfure de palladium et des sulfures étudiés dans le chapitre IV, la transformation de l'acide carboxylique est l'étape déterminante de ce mécanisme.

Les résultats expérimentaux ont permis le calcul des activités des sulfures de métaux nobles massiques en désoxygénation, en hydrodésoxygénation et en DCO au cours des transformations de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal. Le sulfure de rhodium apparaît comme étant le catalyseur le plus actif pour les réactions de désoxygénation (HDO et DCO).

Les activités catalytiques des différents sulfures de métaux de transition (MoS_2 , Ni_3S_2 , Co_9S_8 , PtS, PdS, Rh_2S_3 , CoMoS et NiMoS) obtenues lors de la transformation de l'heptanal ont été rationalisées en fonction de l'énergie de liaison métal-soufre ($E(MS)$). L'évolution des activités désoxygénante et hydrodésoxygénante se fait selon une courbe en volcan pour la transformation de l'heptanal. Les sulfures possédant des $E(MS)$ trop faibles (Ni_3S_2 , Co_9S_8) ou trop fortes (PtS, MoS_2) sont faiblement actifs. Les sulfures présentant une $E(MS)$ intermédiaire sont les plus actifs (NiMoS et CoMoS). Sur l'ensemble des catalyseurs, les maxima d'activités en désoxygénation et en hydrodésoxygénation sont similaires et sont obtenus pour le sulfure bimétallique NiMoS (0.43). Cependant, les maxima diffèrent avec la teneur en promoteur. Les activités des catalyseurs NiMoS décroissent avec la diminution de la quantité de nickel introduit contrairement aux sulfures CoMoS dont les activités diminuent avec l'augmentation de la quantité de cobalt.

Comme attendu, le nickel et le cobalt ont un effet promoteur sur l'activité du sulfure de molybdène en désoxygénation et en hydrodésoxygénation d'un aldéhyde dans nos conditions réactionnelles. A l'inverse, les activités catalytiques des sulfure de rhodium et de platine sont faibles comparées aux activités en hydrodésulfuration et en hydrogénation présentées dans la littérature. La sensibilité à l'énergie de liaison semble donc moins grande pour les réactions de désoxygénation. De plus, la forte présence de l'heptanol à la surface des catalyseurs peut inhiber les réactions de désoxygénation en empêchant l'accès à la surface aux réactifs ainsi que l'activation de l'hydrogène.

Le sulfure mixte CoMoS (0.1), qui possède une énergie de liaison métal-soufre intermédiaire ($141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), présente l'optimum de sélectivité HDO/DCO.

Nous n'avons pas mis à jour de corrélation pour les réactions de décarbonylation et de décarboxylation. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que ces réactions ont lieu sur des sites à caractère métallique principalement dont la nature est sensiblement différente des sites sulfures. Par contre, il semble que les phases à faible énergie de liaison métal-soufre (Ni_3S_2 , Co_9S_8 et Rh_2S_3) sont susceptibles de favoriser la voie DCO sur l'ester. De plus, nous n'avons pas obtenu de corrélation pour les réactions de désoxygénation de l'heptanoate d'éthyle. Cette absence de corrélation claire est expliquée par l'absence d'effet promoteur du nickel et du cobalt sur l'activité du sulfure de molybdène monométallique et par le mécanisme réactionnel complexe en présence des catalyseurs mixtes (réactivité selon les voies HDO et DCO).

Références bibliographique

- [1] C. Dupont, R. Lemeur, A. Daudin, P. Raybaud, *J. Catal.* 279 (2011) 276
- [2] T. Todorova, R. Prins, T. Weber, *J. Catal.* 246 (2007) 109
- [3] N. Guernalec, T. Cseri, P. Raybaud, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today*, 98 (2004) 61
- [4] H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.*, 216 (2003) 63
- [5] Guernalec, C. Geantet, P. Raybaud, T. Cseri, M. Aouine, M. Vrinat, *Oil Gas Sci. Technol. –Rev. IFP*, 61 (2006) 515
- [6] A. Daudin, S. Brunet, G. Perot, P. Raybaud, C. Bouchy, *J. Catal.*, 248 (2007) 111
- [7] A. Daudin, A.F. Lamic, G. Perot, S. Brunet, P. Raybaud, C. Bouchy, *Catal. Today*, 130 (2008) 221
- [8] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, T.R. Halbert, W.H. Pan, E.I. Stiefel, *J. Catal.*, 86 (1984) 226
- [9] T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 67 (1981) 430
- [10] M. Lacroix, N. Boutarfa, C. Guillard, M. Vrinat, M. Breysse, *J. Catal.*, 120 (1989) 473