
Transformation de composés oxygénés modèles
en présence de sulfures de métaux de transition
massiques à base de MoS_2 , nickel et cobalt

Chapitre IV

Transformation de composés oxygénés modèles en présence de sulfures de métaux de transition massiques à base de MoS₂, nickel et cobalt

I. Introduction	125
II. Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de MoS₂, Ni₃S₂, Co₉S₈, NiMoS et CoMoS	126
II.1 Analyse des produits formés	126
II.2 Impact de la pression partielle de sulfure d'hydrogène en présence de la phase MoS ₂	130
II.3 Impact de la nature de la phase sulfure sur la sélectivité HDO/DCO	133
II.4 Conclusion.....	136
III. Transformation de l'heptanal en présence de MoS₂, Ni₃S₂, Co₉S₈, NiMoS et CoMoS.....	137
III.1 Impact de la phase sulfure sur la sélectivité HDO/DCO	137
III.2 Impact de la pression partielle de sulfure d'hydrogène en présence de la phase MoS ₂	140
III.3 Effets des conditions réactionnelles en présence de Ni ₃ S ₂	143
III.3.1 Impact de la pression partielle d'hydrogène	143
III.3.2 Impact de la présence d'acide carboxylique	145
IV. Proposition de mécanismes de transformation	147
V. Activités catalytiques et effets de promotion	151
V.1 Transformation de l'heptanoate d'éthyle.....	151
V.2 Transformation de l'heptanal	155
VI. Conclusion	158
Références bibliographiques	161

I. Introduction

Les biocarburants sont une solution possible pour répondre à la double problématique de la nécessité d'indépendance énergétique vis-à-vis des ressources pétrolières et de la prise en compte des préoccupations environnementales. L'hydrotraitement d'huiles végétales, par la réaction de désoxygénation, est une voie alternative à la transestérification et peut être envisagée pour obtenir une base gazole de haute qualité. Plusieurs travaux ont reportés la faisabilité de ce type de procédé depuis une trentaine d'années [1-4]. Les catalyseurs sulfures d'hydrotraitement conventionnel (NiMoS et CoMoS/ γ -Al₂O₃) sont connus pour être actifs pour la réaction de désoxygénation [5]. De nombreuses études ont également porté sur la réactivité de composés oxygénés aliphatiques (esters, acides carboxyliques, huiles végétales) en présence de sulfures de métaux de transition supportés [6-15]. Ainsi, il est maintenant admis que la transformation d'huiles végétales (ou des triglycérides qui les composent) suit un schéma réactionnel présentant deux voies de réaction. La première voie réactionnelle est la voie d'hydrodésoxygénation (HDO) qui mène à des hydrocarbures de même nombre d'atomes de carbone que la chaîne de carbone initiale et à la formation d'eau. La seconde voie est la voie de décarbonylation/décarboxylation (DCO) menant à des hydrocarbures ayant un atome de carbone de moins que la chaîne initiale et à l'émission d'oxydes de carbone (CO et/ou CO₂). Ainsi, Senol et al. ont proposé un mécanisme réactionnel de la transformation de l'heptanoate de méthyle, en présence de catalyseurs supportés, dans lequel l'heptanal serait l'intermédiaire oxygéné orientant la réaction selon la voie HDO ou DCO [8]. Des études ont montré que la sélectivité de réaction de désoxygénation est influencée par la nature du catalyseur supporté utilisé [13] et que les réactions d'HDO et de DCO sont sensibles à l'effet du support [16,17]. Jusqu'à aujourd'hui, il n'y a donc que peu d'études qui portent sur le mécanisme de transformation de composés oxygénés en fonction de la nature du sulfure de métaux de transition utilisé.

Grâce à des calculs *ab initio* appliqués aux catalyseurs mixtes Co(Ni)MoS [18-20], le mécanisme d'hydrodésoxygénation d'un aldéhyde sur les bords M-edge des catalyseurs NiMoS et MoS₂ a été étudié [21]. Il a ainsi été montré que l'effet promoteur des sites Ni-Mo pour les réactions d'hydrogénation des liaisons C=O et d'hydrogénolyse des liaisons C-OH intervient selon un mécanisme de substitution nucléophile mettant en jeu un groupement sulfhydryle Mo-SH.

Dans ce chapitre, en alliant expérimentations et calculs *ab initio*, nous proposons une étude rationnelle des mécanismes de désoxygénation de molécules oxygénées modèles (ester et aldéhyde) en présence de sulfures de métaux de transition massiques. Nous nous sommes ainsi intéressés à la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence des catalyseurs mixtes d'hydrotraitement conventionnels (NiMoS et CoMoS) massiques (avec des rapports molaires Ni(Co)/Mo différents), ainsi qu'en présence des catalyseurs monométalliques correspondants (MoS₂, Ni₃S₂, Co₉S₈). Des

catalyseurs massiques ont été utilisés afin de s'affranchir des effets de support et donc d'accéder aux propriétés intrinsèques des phases sulfures. L'heptanoate d'éthyle a été choisi comme molécule modèle des triglycérides présents dans les huiles végétales car représentatif de la fonction ester et de la chaîne alkyle des triglycérides. La transformation de l'heptanoate d'éthyle a été étudiée dans un réacteur à lit fixe sous une pression totale de 1.5 MPa à 523 K avec un rapport H₂/charge égal à 350 NI/l. Par la suite, la transformation de l'heptanal a été étudiée dans les mêmes conditions réactionnelles afin d'apporter des éléments de compréhension sur le mécanisme de transformation de l'ester modèle. Finalement, à l'aide des données expérimentales et de calculs *ab initio* réalisés en parallèle à la thèse, nous revisiterons les mécanismes réactionnels pour les voies HDO et DCO.

II. Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de MoS₂, Ni₃S₂, Co₉S₈, NiMoS et CoMoS

II.1 Analyse des produits formés

La transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de sulfures de métaux de transition (SMT) massiques conduit à la formation de produits oxygénés et désoxygénés. L'évolution de la distribution des produits à différentes conversions a été obtenue en faisant varier le temps de contact par variation des débits d'hydrogène et de charge. Les Figure 1 à Figure 5 présentent l'évolution des sélectivités des produits de réaction en présence des sulfures MoS₂, Ni₃S₂, Co₉S₈, NiMoS (0.2) et CoMoS (0.2), respectivement. L'évolution des sélectivités en présence des catalyseurs mixtes CoMoS (0.1), CoMoS (0.43), NiMoS (0.1) et NiMoS (0.43) est présentée dans l'annexe 1.

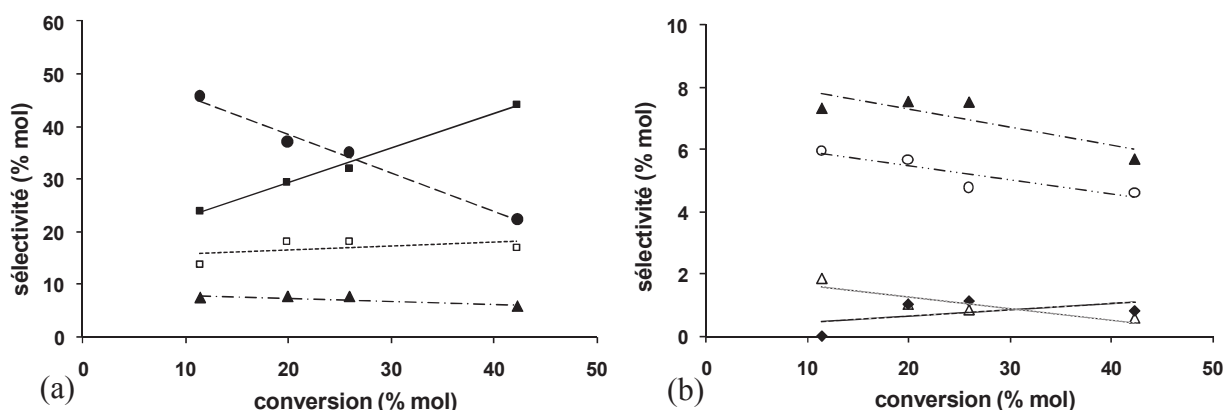


Figure 1 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de molybdène MoS₂ – Evolution de la sélectivité des produits en fonction de la conversion (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l) : (a) produits majoritaires, (b) produits minoritaires. Légende : (●) acide heptanoïque, (■) heptane, (□) heptènes; (▲) heptanol, (△) heptanal, (○) heptanoate d'heptyle, (◆) hexane

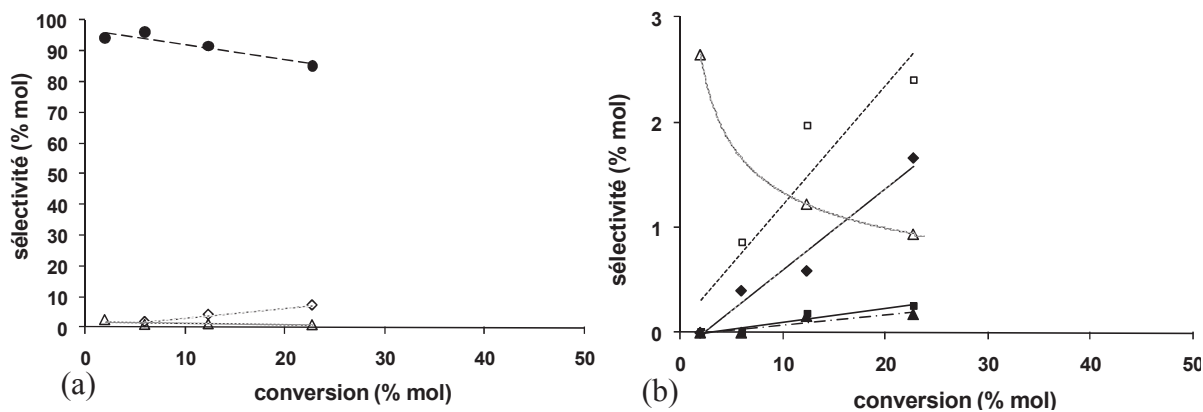


Figure 2 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de nickel Ni₃S₂ – Evolution de la sélectivité des produits en fonction de la conversion (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l) : (a) produits majoritaires, (b) produits minoritaires. Légende : (●) acide heptanoïque, (■) heptane, (□) heptènes, (▲) heptanol, (△) heptanal, (○) heptanoate d'heptyle, (◆) hexane, (◇) hexènes

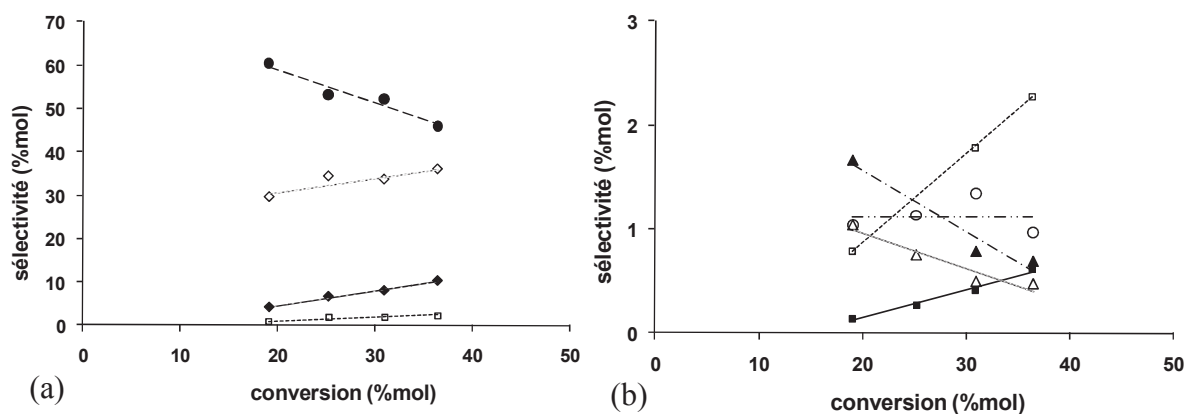


Figure 3 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de cobalt Co₉S₈ – Evolution de la sélectivité des produits en fonction de la conversion (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l) : (a) produits majoritaires, (b) produits minoritaires. Légende : (●) acide heptanoïque, (◇) hexènes, (◆) hexane, (□) heptènes, (▲) heptanol, (○) heptanoate d'heptyle, (△) heptanal, (■) heptane

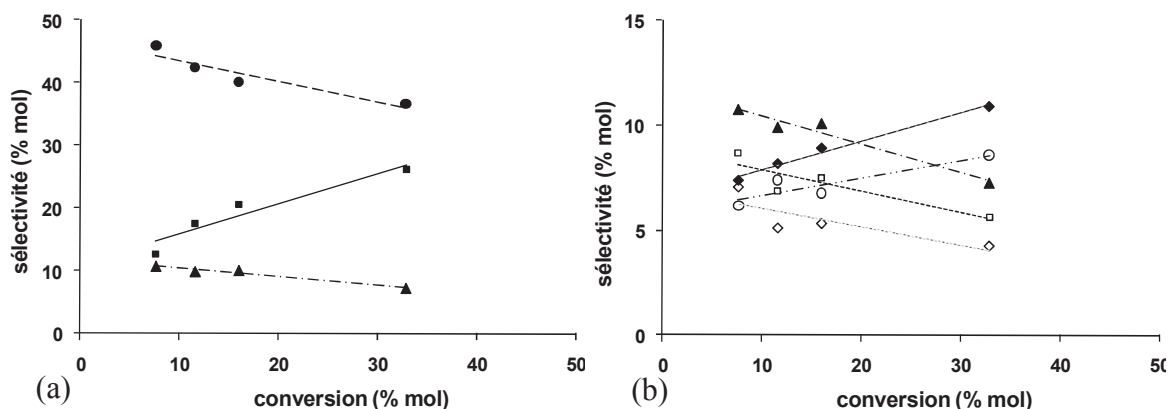


Figure 4 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du catalyseur mixte NiMoS (Ni/Mo molaire = 0.2) – Evolution de la sélectivité des produits en fonction de la conversion (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l) : (a) produits majoritaires, (b) produits minoritaires. Légende : (●) acide heptanoïque, (■) heptane, (□) heptènes, (▲) heptanol, (○) heptanoate d'heptyle, (◆) hexane, (◇) hexènes

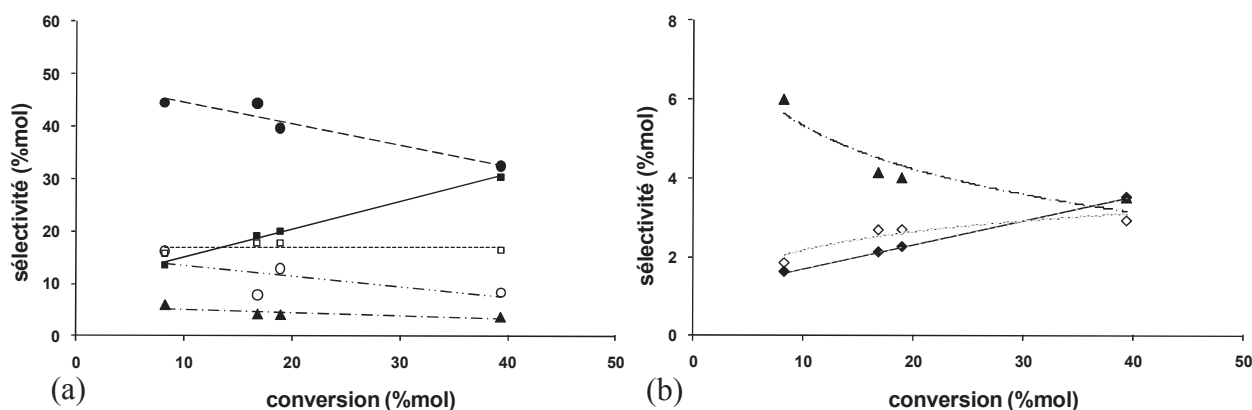


Figure 5 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du catalyseur mixte CoMoS (Co/Mo molaire = 0.2) – Evolution de la sélectivité des produits en fonction de la conversion ($T=523$ K, $P=1.5$ MPa, $H_2/\text{charge}=350$ NI/l) : (a) produits majoritaires, (b) produits minoritaires. Légende : (●) acide heptanoïque, (■) heptane, (□) heptènes, (○) heptanoate d'heptyle, (▲) heptanol, (◆) hexane, (◇) hexènes

Quel que soit le catalyseur sulfure utilisé, l'heptanoate d'éthyle est converti en produits oxygénés à faible conversion. Les produits oxygénés détectés sont l'acide heptanoïque, l'heptanol, l'heptanal et l'heptanoate d'heptyle. L'acide heptanoïque est le produit oxygéné majoritaire à faibles conversions. La forte présence de cet acide carboxylique atteste de la difficulté à le convertir en présence de sulfures de métaux de transition massiques et tout particulièrement en présence du sulfure de nickel monométallique. L'heptanal est identifié en présence de tous les catalyseurs même s'il n'est pas quantifiable en présence des sulfures mixtes par chromatographie en phase gaz (GC-FID). Cela confirme donc le fait que l'heptanal est un intermédiaire de réaction qui s'hydrogénerait rapidement en présence de sulfure de métaux de transition (SMT). L'heptanoate d'heptyle est détecté en forte quantité en présence des catalyseurs à base de molybdène mais n'est pas quantifiable en présence du sulfure Ni₃S₂. La présence de ce produit met à jour le caractère acido-basique des phases à base de MoS₂. Les produits détectés sont en accord avec les travaux de Senol et al. en présence de catalyseurs supportés [8,9]. À plus forte conversion, les produits oxygénés sont convertis en hydrocarbures par l'intermédiaire de réactions de désoxygénation. Les produits finaux sont des hydrocarbures aliphatiques, principalement des alcènes (hexènes C₆⁼ et heptènes C₇⁼) et des alcanes (hexane C₆ et heptane C₇). La formation de deux familles d'hydrocarbures (C₆ et C₇) suggère qu'il existe deux voies de désoxygénation des produits oxygénés. Ainsi la voie d'hydrodésoxygénation (HDO) conduit à la formation des hydrocarbures en C₇ avec la formation d'eau alors que la voie de décarbonylation et/ou décarboxylation (DCO) mène aux composés C₆⁼ et C₆ avec formation d'oxydes de carbones (CO et/ou CO₂). Nous ne pouvons pas différencier clairement la voie de décarbonylation (formation de CO) de la voie décarboxylante (formation de CO₂), du fait que les réactions équilibrées de méthanation et de Water-Gas-Shift (WGS) peuvent avoir lieu sur ces phases sulfures [22,23]. Pinheiro et al. ont également montré que les réactions de

méthanation et l'équilibre de WGS entrent en compétition avec les réactions d'hydrotraitement d'un gazole straight run (SRGO) dans des conditions industrielles en présence d'un catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃ [24,25].

Le Tableau 1 présente la distribution des produits en présence des différents catalyseurs sulfures à iso-conversion de l'heptanoate d'éthyle (proche de 20 % molaire).

Tableau 1 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle – Distribution des produits à iso-onversion (environ 20 % molaire) en présence des catalyseurs massiques sulfures (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NL/l)

phases	MoS ₂	CoMoS (0.1)	CoMoS (0.2)	CoMoS (0.43)	NiMoS (0.1)	NiMoS (0.2)	NiMoS (0.43)	Co ₉ S ₈	Ni ₃ S ₂	
conversion (% mol)	19.9	21.1	18.9	20.1	20.9	16.0	21.7	19.1	22.8	
sélectivité par famille de produits (% mol)	HDO	47.6	40.0	37.9	30.4	38.7	28.3	21.9	0.9	2.7
	DCO	1.0	4.0	5.0	10.9	5.4	14.3	38.7	34.2	9.1
	intermédiaires oxygénés	51.4	56.0	57.1	58.7	55.9	57.3	39.4	64.9	88.2
sélectivité par produit (% mol)	hexane	1.0	1.2	2.3	4.1	1.6	8.9	27.9	4.2	1.7
	hexènes	traces	2.8	2.7	6.6	3.8	5.3	9.4	29.6	7.3
	heptane	29.5	17.6	20.0	13.5	19.9	20.6	15.9	0.1	0.2
	heptènes	18.1	22.1	17.8	16.2	19.0	7.5	5.2	0.8	2.4
	heptanol	7.6	9.5	4.0	3.7	15.5	10.1	2.3	1.7	0.2
	heptanal	1.0	0.9	0.4	traces	1.2	traces	traces	1.0	0.9
	acide heptanoïque	37.0	31.2	39.6	47.5	27.9	40.1	33.4	60.4	85.1
	heptanoate d'heptyle	5.7	14.1	12.9	6.1	11.6	6.8	2.2	1.0	traces
	alcènes/(alcanes+alcènes)	0.37	0.57	0.48	0.56	0.51	0.30	0.25	0.87	0.84
	(C ₆ +C ₆ ⁼)/(C ₇ +C ₇ ⁼)	0.02	0.10	0.13	0.4	0.14	0.51	1.8	36.4	3.4

D'après le Tableau 1, les produits oxygénés intermédiaires sont les produits majoritaires. La sélectivité des produits oxygénés est supérieure à 50 % molaire en présence de toutes les phases sulfures, à l'exception du sulfure mixte NiMoS (0.43) (39.4 % molaire) et atteint 88 % molaire en présence du sulfure de nickel Ni₃S₂. L'acide heptanoïque est le composé majoritaire alors que l'heptanal est le composé minoritaire en présence de chacune des phases. L'heptane est le composé désoxygéné majoritaire en présence du sulfure de molybdène MoS₂ et des phases mixtes CoMoS (0.2), NiMoS (0.1) et NiMoS (0.2) alors que l'hexane et les hexènes sont les produits majoritaires en présence de NiMoS (0.43) et des phases monométalliques Ni₃S₂ et Co₉S₈ respectivement. En présence des phases mixtes CoMoS (0.1) et CoMoS (0.43), le produit désoxygéné majoritaire sont

les heptènes. Les rapports alcènes/(alcènes+alcanes) sont les plus élevés en présence des sulfures monométalliques de cobalt et de nickel. Cela signifie que ces deux phases catalytiques sont les moins hydrogénantes. A l'inverse, la phase la plus hydrogénante est le sulfure mixte NiMoS (0.43) avec un rapport alcènes/(alcènes+alcanes) égal à 0.25. Ces observations sont en accord avec des travaux sur l'hydrogénation des oléfines en présence de SMT dans des conditions réactionnelles similaires [26].

II.2 Impact de la pression partielle de sulfure d'hydrogène en présence de la phase MoS₂

La pression partielle de sulfure d'hydrogène (H₂S) peut influencer la réactivité et la transformation des composés aliphatiques. Comme indiqué dans le chapitre I, l'influence de la pression partielle de sulfure d'hydrogène sur la réactivité des composés aliphatiques en présence de catalyseurs supportés NiMo/γAl₂O₃ et CoMo/γAl₂O₃ a été précédemment étudiée à 523 K sous une pression de 1.5 MPa dans un réacteur à lit fixe [10,11]. D'après les résultats de la littérature, les effets de l'H₂S sur la transformation des composés oxygénés aliphatiques sont :

- l'augmentation de la conversion et de la désoxygénation,
- la meilleure stabilisation de la conversion et des sélectivités des produits en fonction du temps,
- l'effet promoteur sur les réactions catalysées par l'acidité (hydrolyse, estérification, déshydratation),
- l'inhibition de la réaction d'hydrogénation en présence de NiMo/γAl₂O₃,
- l'augmentation de la sélectivité des produits en C₆.

D'après ces études, le sulfure d'hydrogène a donc un effet promoteur sur la transformation de composés oxygénés type ester, alcool et acide carboxylique en présence de catalyseurs supportés. Cet effet est attribué à l'augmentation de l'acidité du catalyseur.

Le sulfure d'hydrogène pourrait donc avoir également un impact sur la transformation de ces composés en présence de catalyseurs massiques. L'influence de la pression partielle d'H₂S a ainsi été étudiée lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de la phase sulfure massique MoS₂ dans les mêmes conditions réactionnelles que précédemment. Trois concentrations en soufre dans la charge ont été utilisées lors de cette étude à iso-temps de contact : 250, 500 et 1000 ppm pds (au cours d'une même expérience).

Les résultats obtenus montrent que le sulfure d'hydrogène a un faible impact sur la conversion et la désoxygénation de l'ester (cf. Figure 6). La conversion et la désoxygénation diminuent avec l'augmentation de la quantité de soufre de 250 à 500 ppm puis se stabilisent.

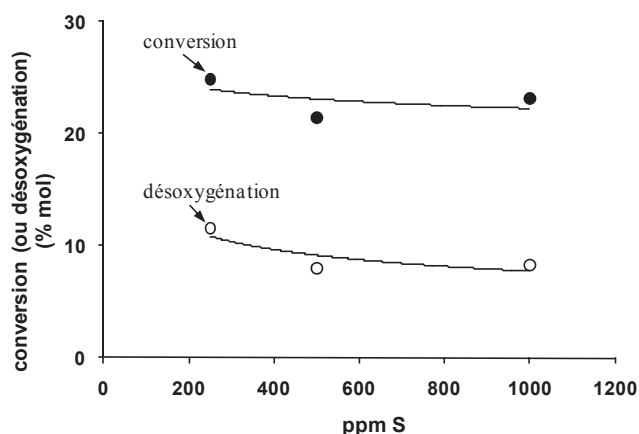


Figure 6 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de MoS₂ – Evolution de la conversion et de la désoxygénation en fonction de la concentration en soufre dans la charge (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

La présence d'H₂S influence les activités de désoxygénation et d'hydrodésoxygénation du sulfure de molybdène massique (cf. Figure 7).

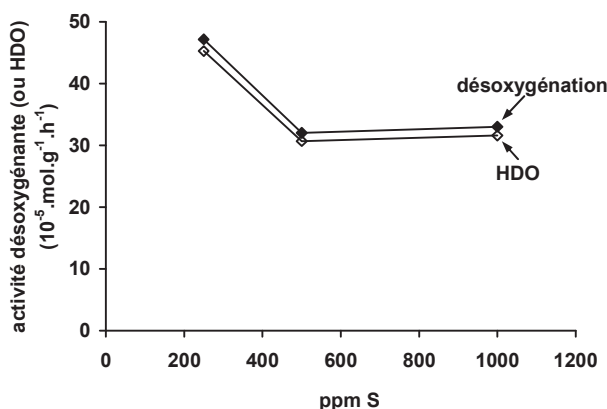


Figure 7 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de MoS₂ – Evolution des activités désoxygénante et HDO en fonction de la concentration en soufre dans la charge (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

Les évolutions des activités désoxygénantes et HDO en fonction de la concentration en soufre dans le milieu réactionnel sont similaires. Les activités chutent d'environ 32% lorsque la concentration en soufre augmente de 250 ppm à 500 ppm et évoluent ensuite selon un palier autour de $30 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ jusqu'à la concentration de 1000 ppm.

La Figure 8 présente l'évolution de la sélectivité des produits en fonction de la concentration en soufre de la charge.

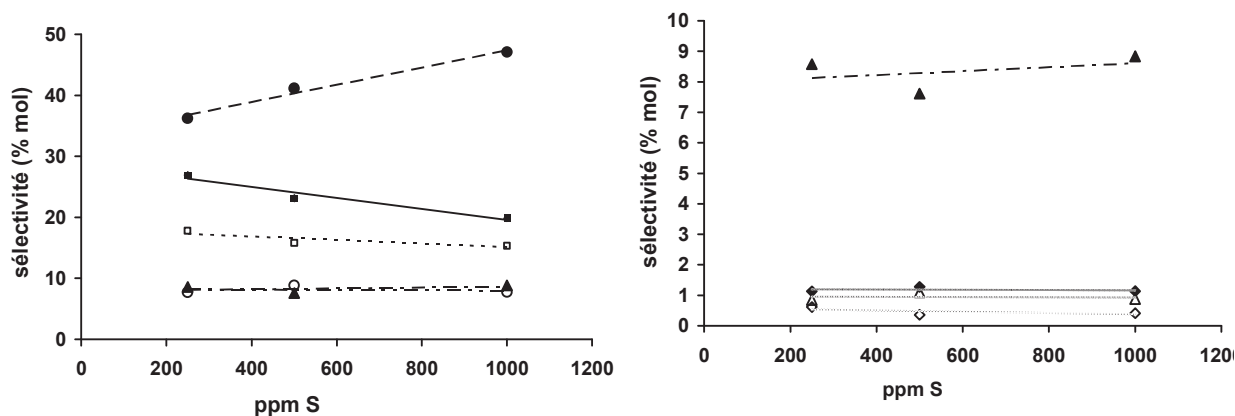


Figure 8 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de MoS₂ – Evolution de la sélectivité des produits fonction de la concentration en soufre dans la charge (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l) : (a) : produits majoritaires, (b) produits minoritaires. Légende : (●) acide heptanoïque, (■) heptane, (□) heptènes, (○) heptanoate d'heptyle, (▲) heptanol, (◆) hexane, (◇) hexènes, (△) heptanal

L'acide heptanoïque demeure le composé majoritaire quelle que soit la concentration en soufre. Sa sélectivité augmente avec la concentration en soufre. L'heptane est le composé désoxygéné majoritaire obtenu. Les hydrocarbures en C₇ (heptane et heptènes) voient leur sélectivité diminuer avec l'augmentation de la pression partielle de sulfure d'hydrogène. La sélectivité des autres produits est relativement stable.

La Figure 9 présente l'évolution du rapport C₆/(C₆+C₇) en fonction de la concentration en soufre.

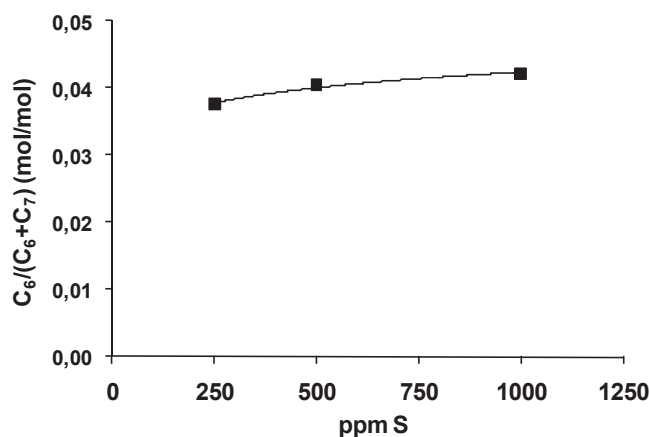


Figure 9 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de MoS₂ – Evolution du rapport C₆/(C₆+C₇) en fonction de la concentration en soufre dans la charge (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

Les composés en C₇ (heptane et heptènes) sont largement majoritaires par rapport aux composés en C₆ (cf. Figure 8). La Figure 9 montre que la sélectivité de la voie DCO augmente très faiblement lorsque la concentration en soufre augmente. La variation de sélectivité reste néanmoins limitée. Cette tendance pourrait s'expliquer par un apport d'hydrogène limité, et donc un blocage

partiel des réactions d'hydrogénation, à la surface du catalyseur à cause de la trop forte présence d'acide carboxylique. La sélectivité de la voie HDO serait alors inhibée (cf. Figure 8).

D'après les résultats présentés sur les Figure 7 à Figure 9, la pression partielle de sulfure d'hydrogène affecte les activités en désoxygénation et en hydrodésoxygénation et également faiblement l'évolution des sélectivités des voies de réaction HDO et DCO. La voie HDO reste largement prédominante. La conversion et la désoxygénation varient également avec la concentration en soufre (Figure 6, p. 131). Ces résultats diffèrent de ce qui est rapporté dans la littérature. Cependant les résultats de la littérature sont présentés en présence de catalyseurs différents (NiMoS/ γ -Al₂O₃ et CoMoS/ γ -Al₂O₃) et à plus fortes conversions (entre 50% et 90%) [10]. Les différences observées pourraient s'expliquer par le fait que la présence de sulfure d'hydrogène n'engendre pas une augmentation significative de l'acidité du catalyseur du fait de l'absence de support ou que le sulfure d'hydrogène n'affecte la réaction qu'à fortes conversions. Le taux de recouvrement en soufre des bords du catalyseur MoS₂ peut également être une explication. En effet, le sulfure d'hydrogène peut avoir un effet promoteur dans le cas de déficit en soufre à la surface du catalyseur en augmentant le nombre de groupes -SH de surface puis un effet inhibiteur par compétition à l'adsorption en présence d'une trop forte concentration en soufre [27]. Or, le sulfure de molybdène MoS₂ présente une énergie de liaison métal-soufre élevée (166 kJ.mol⁻¹), ce qui signifie que les bords des cristallites de MoS₂ sont fortement recouverts en soufre [28,29]. Le nombre de lacunes en soufre étant faible, l'augmentation de la pression partielle de sulfure d'hydrogène n'aurait donc qu'un impact inhibiteur par compétition d'adsorption entre H₂S et les produits de réaction d'hydrogénation sur les sites lacunaires, comme cela a pu être observé sur les activités en désoxygénation et en HDO. Dans le cas des catalyseurs NiMoS ou CoMoS, l'énergie de liaison M-S étant plus faible, la concentration en soufre sur les bords est plus faible [30,31,32]. Cela signifie que le nombre de lacunes n'est pas limitant dans ce cas, mais par contre le nombre de groupes -SH en surface participant aux réactions d'hydrogénolyse (comme nous le verrons plus loin) serait déficient. L'augmentation de la pression partielle de sulfure d'hydrogène permettrait d'augmenter le nombre de groupes -SH de surfaces sur les catalyseurs Co(Ni)MoS ce qui explique l'effet promoteur observé par Senol et al. [10].

II.3 Impact de la nature de la phase sulfure sur la sélectivité HDO/DCO

La réactivité des catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS a été étudiée précédemment et les deux voies de réactions HDO et DCO ont été observées [8,13]. Cependant, il est intéressant de proposer une étude quantitative de l'effet de la phase active sur la sélectivité HDO/DCO. La sélectivité de réaction pour la voie HDO ou DCO s'exprime à travers les sélectivités des produits en C₇ (heptane et heptènes) et en C₆ (hexane et hexènes). Le Tableau 1 présente l'évolution du rapport

$(C_6+C_6^-)/(C_7+C_7^-)$ à iso-conversion (environ 20% molaire). Ainsi, la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence du sulfure de molybdène MoS₂ conduit principalement à la formation des produits finaux C₇ et C₇⁻ (rapport $(C_6+C_6^-)/(C_7+C_7^-)=0.02$). La voie HDO est donc prédominante en présence de la phase MoS₂. Cela est en accord avec ce qui a déjà été observé par Kubička et al. [13] et Daudin et al. [33] en présence de catalyseurs supportés (MoS₂/γ-Al₂O₃). À l'inverse, en présence des sulfures monométalliques Ni₃S₂ et Co₉S₈, les produits en C₆ sont largement majoritaires (rapports $(C_6+C_6^-)/(C_7+C_7^-)=3.4$ et 36.4, respectivement) et la réaction suit donc principalement la voie DCO. En présence des catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS, une quantité non négligeable d'hydrocarbures C₆ et C₆⁻ est présente. Les deux voies de transformation HDO et DCO semblent donc être compétitives en présence des catalyseurs mixtes quelle que soit la nature du promoteur. Les caractérisations par XPS ayant montré la présence des sulfures de nickel et de cobalt monométalliques dans les catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS (cf. chapitre III, parties I.2.2 et I.2.3), ces résultats tendent à montrer que les sulfures de nickel et de cobalt monométalliques résiduels orienteraient la réaction selon la voie DCO. À l'inverse, les phases à base de molybdène orienteraient la transformation selon la voie HDO. L'évolution des sélectivités des voies HDO et DCO en fonction de la quantité de sulfure de nickel monométallique présente dans les catalyseurs mixtes NiMoS est présentée sur la Figure 10. Il a été montré dans le chapitre III que la quantité de phase de sulfure de nickel augmente avec le rapport molaire Ni/Mo. Dans le cas des réactions de désoxygénation, nous supposons donc que les phases monométalliques résiduels des catalyseurs NiMoS et CoMoS jouent un rôle catalytique non-négligeable.

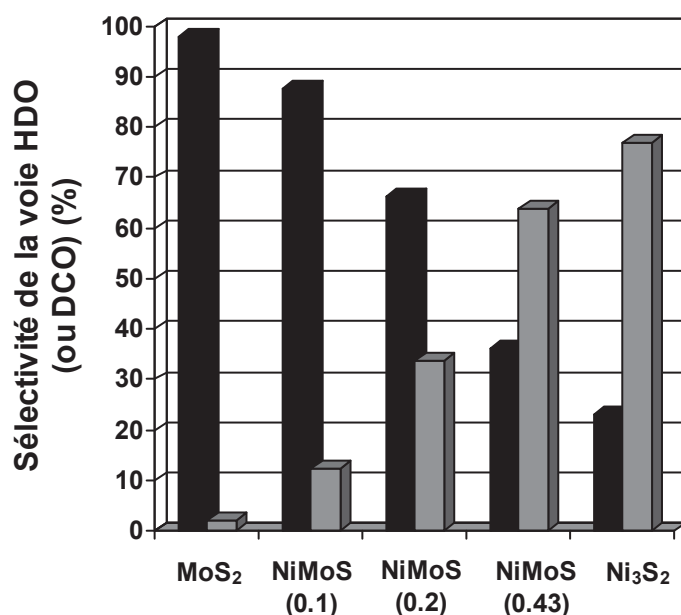


Figure 10 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle - Évolution de la sélectivité des voies HDO et DCO en fonction de la quantité de sulfure de nickel monométallique (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l). Légende : noir : %HDO, gris : %DCO

La Figure 10 montre clairement que l'augmentation de la quantité de sulfure de nickel peut être corrélée à l'augmentation de la sélectivité de la voie DCO. Ainsi, la phase monométallique résiduelle guiderait la réaction selon la voie DCO alors que la phase mixte l'orienterait selon la voie HDO. Ce résultat met clairement en avant le fait que la nature de la phase catalytique influe sur la voie de désoxygénation de l'ester. Ainsi, les phases à base de MoS₂ sont intrinsèquement sélectives pour la voie HDO alors que la phase monométallique Ni₃S₂ oriente la réaction selon la voie DCO.

Des résultats semblables sont obtenus en comparant les sélectivités HDO et DCO de MoS₂ aux catalyseurs CoMoS et Co₉S₈. La Figure 11 montre que l'augmentation de la quantité de sulfure de cobalt monométallique peut être corrélée à l'augmentation de la sélectivité de la voie DCO.

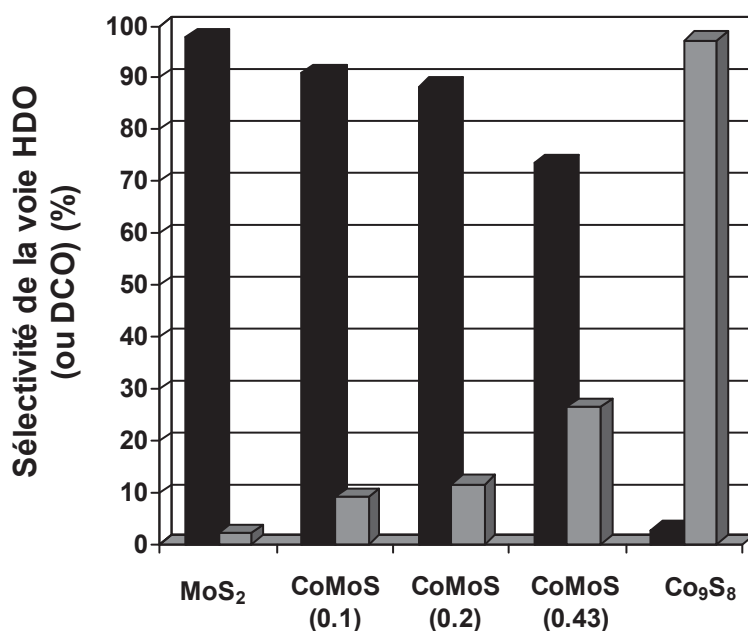


Figure 11 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle - Évolution de la sélectivité des voies HDO et DCO en fonction de la quantité de sulfure de cobalt monométallique (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l). Légende : noir : %HDO, gris : %DCO

La Figure 12 présente l'évolution de la sélectivité pour la voie HDO des catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS en fonction du rapport molaire Ni(Co)/Mo.

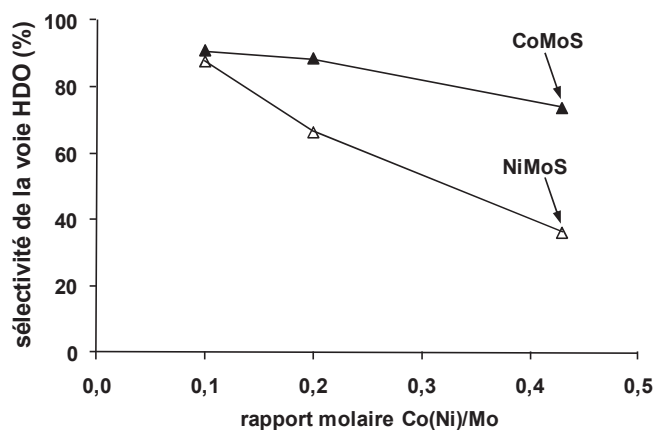


Figure 12 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence des catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS – Evolution de la sélectivité pour la voie HDO en fonction du rapport molaire Co(Ni)/Mo (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

Quel que soit le rapport molaire Co(Ni)/Mo, la sélectivité pour la voie HDO en présence du catalyseur CoMoS est plus importante qu'en présence de NiMoS. Au rapport molaire égal à 0.1, les valeurs de sélectivités sont très proches mais la sélectivité de la voie HDO chute plus rapidement en présence de NiMoS.

II.4 Conclusion

La transformation de l'heptanoate d'éthyle, molécule modèle des huiles végétales, a été étudiée en présence de catalyseurs sulfures mixtes d'hydrotraitement usuels (NiMoS et CoMoS) ainsi qu'en présence des catalyseurs sulfures monométalliques correspondants (MoS₂, Ni₃S₂, Co₉S₈). Les produits détectés sont en accord avec ceux de la littérature [8,9]. Cette étude a permis de mettre à jour l'influence de la nature du sulfure de métaux de transition massique sur la voie de désoxygénation de l'ester. Le sulfure de molybdène MoS₂ oriente principalement la réaction selon la voie d'hydrodésoxygénation menant aux hydrocarbures en C₇ et à la formation d'eau. A l'inverse, les phases monométalliques Ni₃S₂ et Co₉S₈ orientent la réaction selon la voie DCO qui mène à l'hexane et à l'hexènes ainsi qu'aux oxydes de carbone (CO et/ou CO₂). En présence des catalyseurs mixtes CoMoS et NiMoS, les deux voies de réaction semblent être compétitives. Ces premiers résultats concordent avec ceux obtenus par Kubička et al. en présence de catalyseurs supportés sur alumine [13]. Par la suite, nous avons mis en évidence un effet du rapport molaire Co(Ni)/Mo sur les sélectivités de réaction alors que Kubička et al. avaient conclu que le rapport atomique Ni/(Ni+Mo) n'avait aucun impact sur la sélectivité. Notre étude montre que l'augmentation de la quantité de sulfure de nickel ou de cobalt monométallique est corrélée à l'augmentation de la sélectivité pour la voie DCO.

Nous avons également mis à jour un effet inhibiteur de la pression partielle de sulfure d'hydrogène en présence de sulfure de molybdène par compétition d'adsorption entre l'H₂S et les produits de transformation de l'ester. Les activités en désoxygénation et en hydrodésoxygénation diminuent avec une augmentation de la concentration en soufre de 250 ppm à 500 ppm avant de se stabiliser. La voie HDO reste prédominante. Cependant, elle est inhibée par compétition d'adsorption entre l'H₂S et les produits d'hydrogénation à la surface du catalyseur en raison de la forte énergie de liaison métal-soufre du catalyseur MoS₂.

Afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel de la transformation de l'heptanoate d'éthyle, la transformation de l'heptanal a été étudiée dans des conditions réactionnelles similaires.

III. Transformation de l'heptanal en présence de MoS₂, Ni₃S₂, Co₉S₈, NiMoS et CoMoS

La transformation de l'heptanal a été étudiée dans des conditions identiques à la transformation de l'heptanoate d'éthyle (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l). Les phases sulfures utilisées sont les phases monométalliques MoS₂, Ni₃S₂ et Co₉S₈ et les phases mixtes NiMoS et CoMoS à différents rapports Pr/Mo (où Pr=Ni ou Co). Les différents catalyseurs sont resulfurés *in-situ* avant chaque test sous atmosphère H₂/H₂S (15%mol).

III.1 Impact de la phase sulfure sur la sélectivité HDO/DCO

L'évolution de la sélectivité des produits obtenus en présence de MoS₂, Ni₃S₂, Co₉S₈, CoMoS (0.2) et NiMoS (0.2) est présentée sur les Figure 13 à Figure 15. Les évolutions des sélectivités en présences des catalyseurs mixtes CoMoS (0.1), CoMoS (0.2), NiMoS (0.1) et NiMoS (0.43) sont présentées dans les annexes 5 à 8.

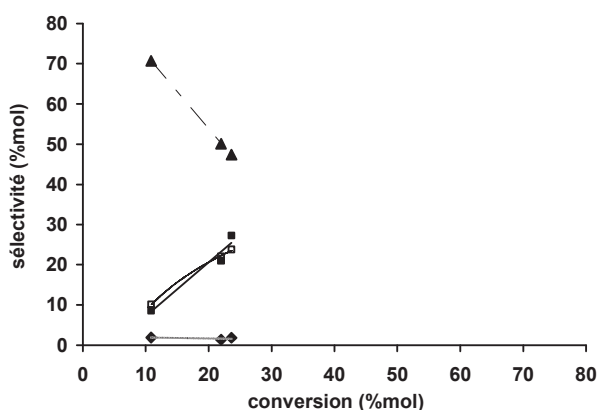


Figure 13 : Transformation de l'heptanal en présence du catalyseur MoS₂ – Evolution de la sélectivité des produits en fonction de la conversion (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l). Légende : (▲) heptanol, (■) heptane, (□) heptènes, (◆) hexane

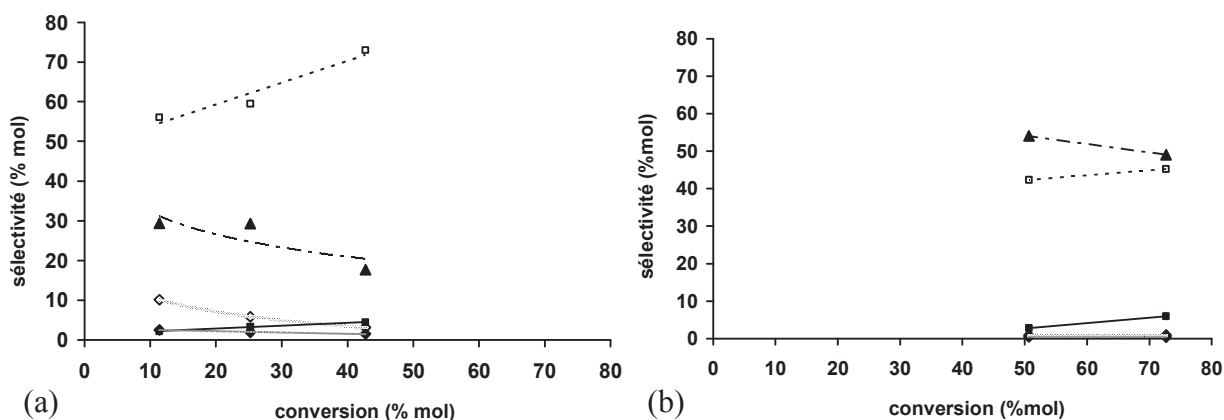


Figure 14 : Transformation de l'heptanal en présence des catalyseurs (a) Ni₃S₂ et (b) Co₉S₈ – Evolution de la sélectivité des produits en fonction de la conversion (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l). Légende : (■) heptane, (□) heptènes, (▲) heptanol, (◆) hexane, (◇) hexènes

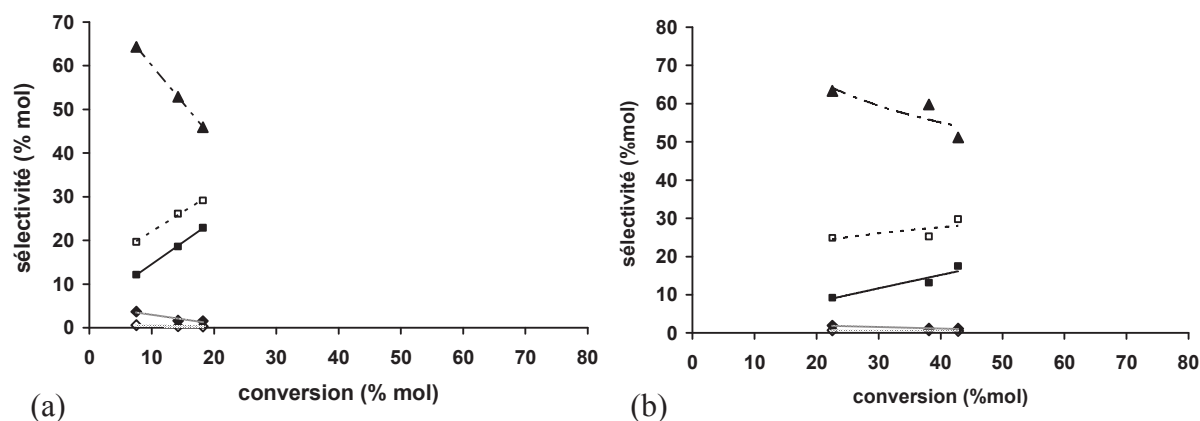


Figure 15 : Transformation de l'heptanal en présence des catalyseurs (a) CoMoS (Co/Mo molaire=0.2) et (b) NiMoS (Ni/Mo molaire=0.2) – Evolution de la sélectivité des produits en fonction de la conversion (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l).

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

La transformation de l'heptanal en présence des différents sulfures de métaux de transition mène à l'obtention d'un produit oxygéné et de produits désoxygénés. L'heptanol est le seul produit oxygéné détecté au cours de la transformation de l'aldéhyde. Les produits désoxygénés observés sont les hydrocarbures C₆, C₆[≡], C₇ et C₇[≡]. L'heptanol est le produit majoritaire détecté en présence de Co₉S₈ et des sulfures à base de MoS₂ alors que les heptènes sont les produits majoritaires en présence du sulfure de nickel monométallique Ni₃S₂.

Le Tableau 2 présente la distribution des produits de réaction en présence des différents catalyseurs à iso-conversion de l'heptanal.

Tableau 2 : Transformation de l'heptanal – Distribution des produits à iso-conversion en présence des catalyseurs massiques sulfures (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

phases		MoS ₂	CoMoS (0.1)	CoMoS (0.2)	CoMoS (0.43)	NiMoS (0.1)	NiMoS (0.2)	NiMoS (0.43)	Co ₉ S ₈	Ni ₃ S ₂
conversion (% molaire)		21.9	19.9	18.2	17.4	19.6	22.6	34.8	50.7	25.2
sélectivité par famille de produits (% molaire)	HDO	59.6	70.4	52.2	34.9	53.2	34.0	51.0	44.9	62.9
	DCO	1.8	1.1	1.8	1.7	1.7	2.6	3.7	1.4	7.8
	intermédiaires oxygénés	38.6	28.5	46.0	63.4	45.0	63.4	45.3	53.7	29.3
sélectivité par produit (% molaire)	hexane	1.7	1.1	1.5	1.3	1.7	1.9	2.6	0.5	1.9
	hexènes	traces	traces	0.3	0.4	traces	0.7	1.1	0.9	5.8
	heptane	39.5	45.0	22.9	10.4	22.9	9.2	18.7	2.8	3.3
	heptènes	17.5	25.4	29.1	24.6	30.2	24.9	32.3	42.4	59.5
	heptanol	36.9	28.5	45.9	63.7	44.9	63.3	45.3	54.0	29.3
alcènes/(alcanes+alcènes)		0.30	0.36	0.55	0.68	0.55	0.70	0.61	0.93	0.93
(C ₆ +C ₆ [≡])/(C ₇ +C ₇ [≡])		0.03	0.02	0.03	0.05	0.03	0.08	0.07	0.03	0.12

Les produits issus de la voie HDO (heptane et heptènes) sont les produits majoritaires en présence des différents sulfures massiques, à l'exception des phases CoMoS (0.2), NiMoS (0.43) et Co₉S₈. En présence des ces trois phases, l'intermédiaire oxygéné, l'heptanol, est majoritaire. En présence du sulfure de molybdène, parmi les produits désoxygénés, les produits C₇ et C₇⁻ sont majoritaires (sélectivité de 97% molaire) comme lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle. En présence des sulfures mixtes CoMoS et NiMoS, la quantité d'hydrocarbures en C₇ est plus importante que lors de la désoxygénation de l'ester (Tableau 1, Tableau 2). Ainsi l'hydrogénation de l'heptanal n'est pas l'étape déterminante et est plus favorisée que la décarbonylation lorsque l'heptanal est le seul réactif. Cette observation est en accord avec de récents résultats de modélisation *ab initio* montrant qu'en présence des catalyseurs MoS₂ et NiMoS, les énergies d'activation de l'hydrogénation de l'aldéhyde sont inférieures à celles de la coupure de la liaison C-O qui est l'étape déterminante de cette réaction [21]. Ce résultat explique le fait que l'heptanal est hydrogéné préférentiellement en heptanol, détecté comme étant le produit majoritaire en présence de tous les catalyseurs, à l'exception de MoS₂ et de CoMoS (0.1) en présence desquels l'heptane est le produit majoritaire.

Les produits de la voie d'hydrodésoxygénation sont également majoritaires lors de la transformation de l'heptanal en présence des sulfures monométalliques Ni₃S₂ et Co₉S₈ alors que les hydrocarbures en C₆ (hexane et hexènes) étaient majoritaires lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle. Comme en présence de MoS₂ et des phases mixtes CoMoS et NiMoS, cette tendance s'explique par la rapide hydrogénation de l'aldéhyde en alcool en présence des phases monométalliques lorsque l'heptanal est le seul réactif.

Afin de pouvoir comparer l'hydrogénation de l'aldéhyde en alcool en présence des phases Ni₃S₂ et NiMoS, les énergies de réaction des deux monohydrogénation du propanal en propanol ont été calculées au niveau quantique lors de travaux menés conjointement à IFP Energies nouvelles. Les sites actifs sont considérés comme étant localisés sur les bords M-edge promus par le nickel pour les phases mixtes NiMoS comme ce fut le cas dans une étude *ab initio* récente [21]. Pour la phase Ni₃S₂, les sites actifs sont considérés comme ceux de la surface (111), couramment invoquée. Les valeurs reportées sur la Figure 16 montrent que sur la surface (111) de la phase Ni₃S₂ les deux transferts successifs d'hydrogène des groupes Ni-SH à l'aldéhyde sont exothermiques. Sur la phase mixte NiMoS, les transferts d'hydrogène se réalisent par l'intermédiaire de groupes Mo-SH et Ni-H et sont plus exothermiques que sur la phase Ni₃S₂. Ce résultat pourrait expliquer le fait que la voie d'hydrogénation de l'heptanal soit énergétiquement favorable sur la phase Ni₃S₂ par rapport à la voie de décarbonylation/décarboxylation, bien que la voie d'hydrogénation soit moins favorisée thermodynamiquement sur la phase Ni₃S₂ que sur la phase mixte NiMoS.

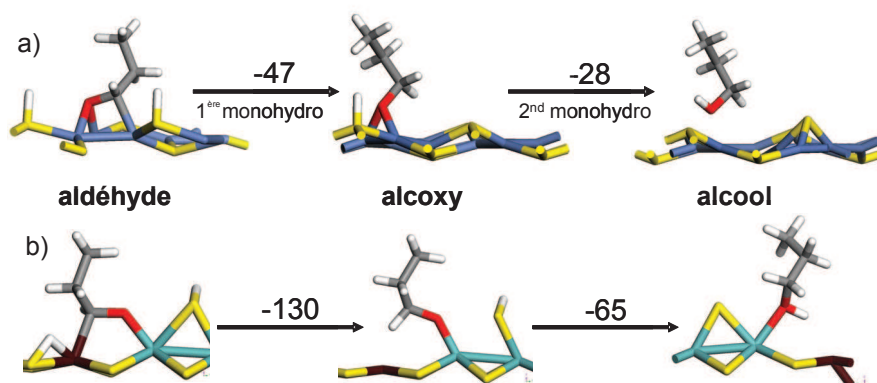


Figure 16 : Etapes de monohydrogénation de l'aldéhyde en alcool (par passage par un alcoxy) et énergies de réaction calculées par DFT (en kJ.mol⁻¹) sur les phases (a) Ni₃S₂ et (b) NiMoS [21]

Les résultats expérimentaux, dans nos conditions réactionnelles (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l), en accord avec des résultats récents de DFT, montrent que la transformation de l'heptanal conduit majoritairement à l'obtention de produits de la voie HDO (hydrocarbures en C₇ : heptane et heptènes) quelle que soit la phase catalytique. L'heptanal en présence d'une p(H₂) suffisante est donc un intermédiaire orientant très majoritairement la réaction selon la voie HDO. Il ne serait donc pas l'intermédiaire orientant la réaction selon la voie HDO ou DCO comme proposé dans la littérature [8].

III.2 Impact de la pression partielle de sulfure d'hydrogène en présence de la phase MoS₂

L'impact de la pression partielle de sulfure d'hydrogène sur la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de sulfure de molybdène MoS₂ (présentée dans le paragraphe II.2) a montré que les activités en désoxygénation et en hydrodésoxygénation diminuent avec l'augmentation de la concentration en soufre à 500 ppm avant de se stabiliser (Figure 7) et que la sélectivité de la voie HDO est inhibée par compétition d'adsorption entre l'H₂S et les produits d'hydrogénation à la surface du catalyseur (Figure 9).

L'impact de la pression partielle de sulfure d'hydrogène sur la transformation de l'heptanal en présence de sulfure de molybdène MoS₂ a également été étudié dans les conditions réactionnelles utilisées précédemment.

L'étude a été menée à iso-temps de contact à des pressions partielles correspondant aux concentrations suivantes en soufre dans la charge : 250, 500 et 1000 ppm pds.

Les résultats montrent que la conversion et la désoxygénation diminuent avec l'augmentation de la concentration en soufre jusqu'à 500 ppm pds puis se stabilisent (cf. Figure 17).

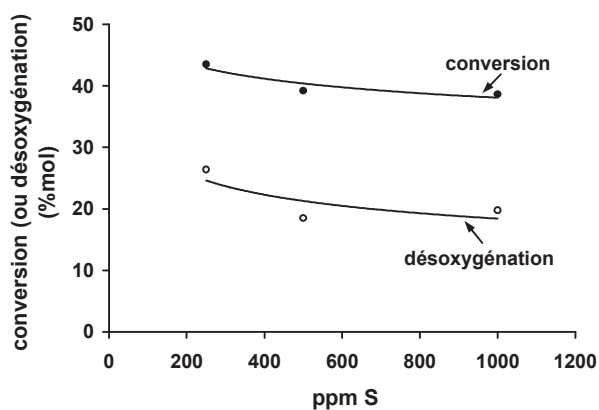


Figure 17 : Transformation de l'heptanal en présence de MoS₂ – Evolution de la conversion et de la désoxygénation en fonction de la concentration en soufre dans la charge (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

La Figure 18 présente l'évolution des activités en désoxygénation et en hydrodésoxygénation (HDO) en fonction de la concentration en soufre.

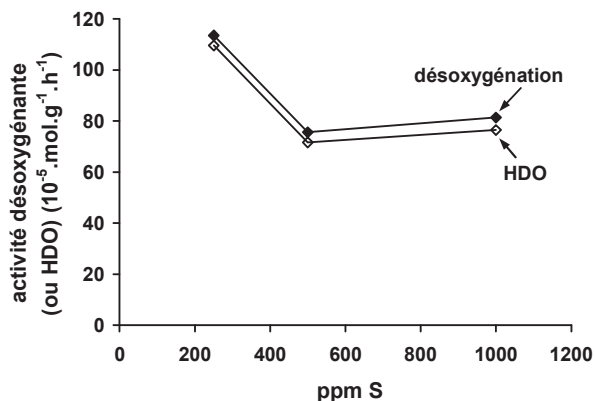


Figure 18 : Transformation de l'heptanal en présence de MoS₂ – Evolution des activités désoxygénante et HDO en fonction de la concentration en soufre dans la charge (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

Comme pour la transformation de l'ester, les activités désoxygénante et HDO diminuent lorsque la concentration en soufre évolue entre 250 et 500 ppm puis semblent se stabiliser entre 500 et 1000 ppm.

L'évolution de la sélectivité des produits en fonction de la concentration en soufre est présentée sur la Figure 19.

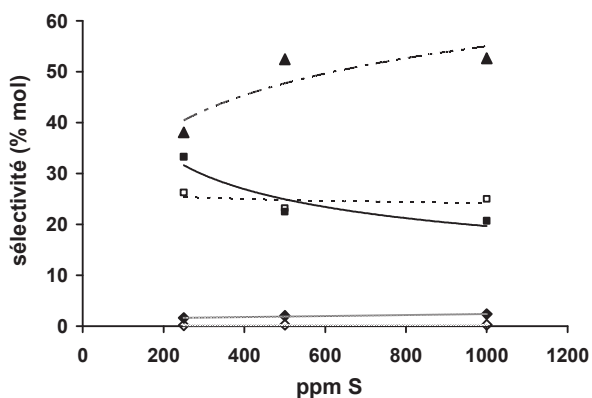


Figure 19 : Transformation de l'heptanal en présence de MoS₂ – Evolution de la sélectivité des produits en fonction de la concentration de soufre (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l). Légende : (▲) heptanol, (■) heptane, (□) heptènes, (◆) hexane, (◇) hexènes

L'heptanol est le composé oxygéné majoritaire sur la gamme de pression partielle d'H₂S étudiée. Les produits désoxygénés en C₇ sont prédominants. Seuls l'heptanol et l'heptane voient leur sélectivité évoluer avec la pression partielle de sulfure d'hydrogène. La sélectivité en heptanol augmente alors que celle en heptane diminue. Les sélectivités des autres produits ne sont pas influencées par la concentration en soufre dans la charge.

La Figure 20 présente l'évolution du rapport $C_6/(C_6+C_7)$ en fonction de la concentration en soufre.

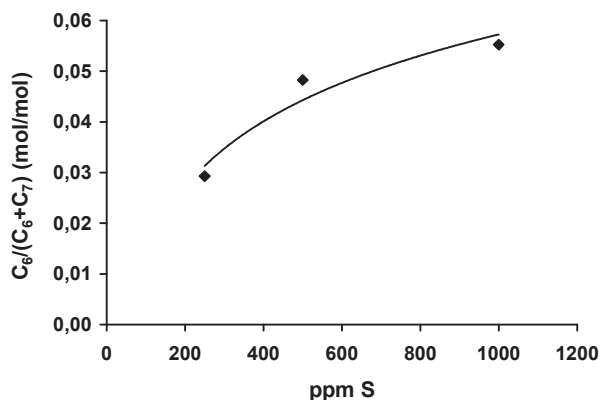


Figure 20 : Transformation de l'heptanal en présence de MoS₂ – Evolution du rapport $C_6/(C_6+C_7)$ en fonction de la concentration en soufre dans la charge (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

D'après la Figure 20, la concentration en hydrocarbures en C₆ augmente avec la concentration en soufre. La sélectivité de la voie DCO augmente.

L'effet du sulfure d'hydrogène sur la transformation de l'heptanal est proche de celui sur la transformation de l'heptanoate d'éthyle. En effet, les activités en désoxygénation et en

hydrodésoxygénation suivent la même tendance (diminution quand la concentration en soufre passe à 500 ppm puis stabilisation). Cependant, le sulfure d'hydrogène a une plus forte influence sur la sélectivité des voies HDO et DCO lors de la transformation de l'heptanal. La sélectivité de la voie DCO augmente avec la pression partielle en sulfure d'hydrogène. De même que pour l'ester, ce résultat peut s'expliquer par l'inhibition de la voie HDO liée à la forte concentration en soufre sur les bords des cristallites de MoS₂ et donc au faible nombre de lacunes. Avec l'ajout de soufre supplémentaire, il y aurait compétition d'adsorption entre H₂S et les produits d'hydrogénation. La Figure 19 met effectivement à jour la diminution de la sélectivité de l'heptane.

III.3 Effets des conditions réactionnelles en présence de Ni₃S₂

Le sulfure de nickel monométallique Ni₃S₂ présente la particularité d'orienter la transformation de l'ester principalement selon la voie DCO et la transformation de l'heptanal majoritairement selon la voie HDO en présence d'une forte pression d'hydrogène. En absence d'hydrogène, l'heptanal pourrait se transformer en intermédiaire cétène, précurseur de décarbonylation. Les conditions réactionnelles pourraient donc avoir un impact sur l'orientation de la transformation de l'heptanal en présence de Ni₃S₂. La forte présence d'acide heptanoïque (environ 90% mol) lors de la transformation de l'ester laisse présager que ce composé initie l'orientation de la réaction selon la voie DCO. Nous nous sommes donc intéressés à l'impact de la pression partielle d'hydrogène et de la présence d'acide carboxylique sur la transformation de l'heptanal en présence de Ni₃S₂ afin d'apporter des éléments de compréhension sur ces variations de sélectivité en fonction du composé oxygéné pris comme réactif (aldéhyde ou ester).

III.3.1 Impact de la pression partielle d'hydrogène

Les résultats précédents ont montré qu'en présence d'une pression partielle d'hydrogène suffisante (rapport H₂/charge = 350 NI/l), la transformation de l'heptanal est orientée selon la voie HDO. En milieu déficient en hydrogène, l'heptanal pourrait se déshydrogéner en intermédiaires de type alcanoyle (R-CO-H) et cétène (R₁R₂C=C=O), précurseurs de décarbonylation (cf. Figure 21).

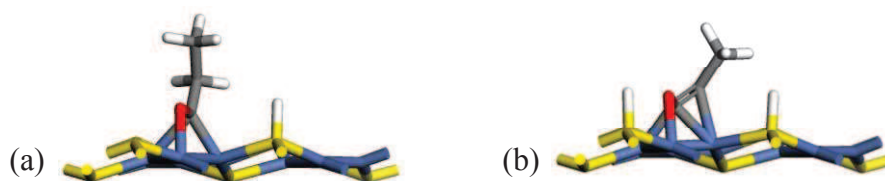


Figure 21 : Alcanoyle (a) et cétène (b), intermédiaires de décarbonylation du propanal proposé par une étude DFT sur la surface (111) de Ni₃S₂

L'étude de l'influence de la pression partielle d'hydrogène devrait donc permettre de conclure sur le rôle de l'heptanal, en fonction des conditions de pression : est-il un intermédiaire de la voie HDO ou peut-il orienter la réaction selon les voies HDO et DCO comme proposé par Senol et al. [8] ?

Cette étude a été réalisée en faisant varier le rapport H₂/charge lors de la transformation de l'heptanal en présence du sulfure de nickel monométallique Ni₃S₂ sous une pression totale de 1.5 MPa à 523 K dans un réacteur à lit fixe.

La transformation de l'heptanal a été étudiée avec un rapport H₂/charge égal à 47 NI/l et sans hydrogène. En absence d'hydrogène, l'azote a été utilisé pour maintenir la pression dans le réacteur. De plus, le milieu réactionnel est suffisamment balayé sous azote pour affirmer qu'il n'y a pas d'hydrogène résiduel. Les résultats du test catalytique au rapport H₂/charge égal à 350 NI/l présentés ci-dessus ont été ajoutés à cette étude.

Lorsque la pression partielle d'hydrogène diminue, la conversion et la désoxygénation diminuent.

La Figure 22 présente l'évolution des activités totale et désoxygénante du sulfure monométallique Ni₃S₂ en fonction du rapport H₂/charge.

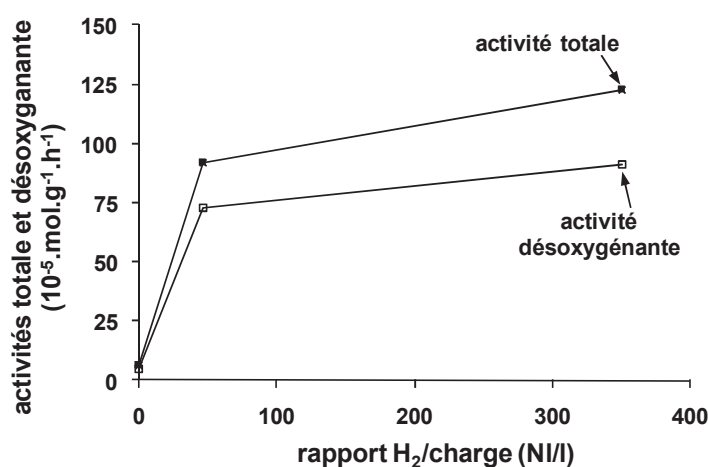


Figure 22 : Transformation de l'heptanal en présence de Ni₃S₂ – Evolution des activités totale et désoxygénante en fonction du rapport H₂/charge (T=523 K, P=1.5 MPa)

Les activités totale et désoxygénante décroissent avec la diminution du rapport H₂/charge, notamment pour H₂/charge < 50 NI/l. Comme le montre la Figure 23, les hydrocarbures en C₇ (heptane et heptènes) voient leur quantité baisser lorsque le milieu réactionnel s'appauvrit en hydrogène. Cependant, leur sélectivité reste prédominante quel que soit le rapport H₂/charge. La quantité d'heptanol augmente quand la quantité d'hydrogène diminue.

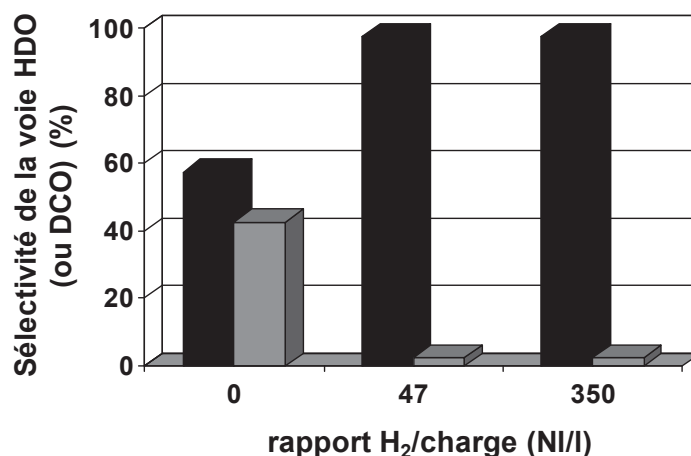


Figure 23 : Transformation de l'heptanal en présence de Ni₃S₂ – Évolution de la sélectivité des voies HDO et DCO en fonction du rapport H₂/charge (T=523 K, P=1.5 MPa). Légende : noir : %HDO, gris : %DCO

En absence d'hydrogène, la réaction de décarbonylation est donc fortement favorisée, la voie HDO restant cependant majoritaire. La réaction de décarbonylation peut s'expliquer dans ces conditions par une étape préalable de déshydrogénation de l'aldéhyde en intermédiaire heptanoyl, et éventuellement ensuite en cétène, conduisant par la suite à la rupture de liaison C-C. Cette étape de déshydrogénation est possible du fait du caractère métallique de la phase Ni₃S₂ permettant la stabilisation des intermédiaires déshydrogénés sur les sites Ni₃ de la surface (111) de Ni₃S₂ (Figure 21). Par ailleurs, nous constatons que les produits issus de l'HDO restent toutefois majoritairement indiquant que l'heptanal peut s'hydrogéner en alcool dans ces conditions. L'hydrogène nécessaire à cette réaction pourrait provenir de la déshydrogénation de l'aldéhyde.

Finalement, dans nos conditions de pression et de température et quel que soit le rapport H₂/charge, l'heptanal oriente majoritairement la réaction selon la voie d'hydrodésoxygénation et est donc un intermédiaire de cette voie réactionnelle.

III.3.2 Impact de la présence d'acide carboxylique

L'acide heptanoïque est le composé oxygéné majoritairement détecté lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de tous les catalyseurs étudiés et notamment en présence de la phase Ni₃S₂. La forte présence d'acide carboxylique à la surface des catalyseurs pourrait d'une part jouer un rôle inhibiteur direct par compétition à l'adsorption avec le réactif et l'aldéhyde et d'autre part jouer un rôle indirect en limitant l'accès et l'activation de l'hydrogène à la surface des catalyseurs et donc inhiber les réactions d'hydrogénation. Il serait donc possible que l'acide favorise la déshydrogénation qui mène à la voie DCO. La sélectivité des voies de réaction pourrait donc être modifiée.

L'impact de la présence d'acide pentanoïque sur la transformation de l'heptanal a donc été étudiée en présence de la phase Ni₃S₂ qui oriente la transformation de l'ester et de l'heptanal respectivement selon la voie DCO et HDO. L'acide pentanoïque a été choisi pour des raisons analytiques (temps de rétention compatible avec celui de l'aldéhyde et de ces produits de réaction en chromatographie en phase gazeuse). Au préalable, nous avons mis en évidence que dans les conditions de réaction l'acide pentanoïque ne se transforme pas.

Cette étude a été réalisée en présence de Ni₃S₂ dans les conditions réactionnelles utilisées précédemment. Les charges utilisées contiennent 6% poids d'heptanal et des teneurs en acide de 0 % poids, 0.5% poids et 10% poids, respectivement. Ces faibles teneurs ont été choisies afin de suivre l'apparition de l'effet attendu de l'acide carboxylique.

La Figure 24 présente l'évolution des activités totale et désoxygénante en fonction de la quantité d'acide pentanoïque introduite dans la charge.

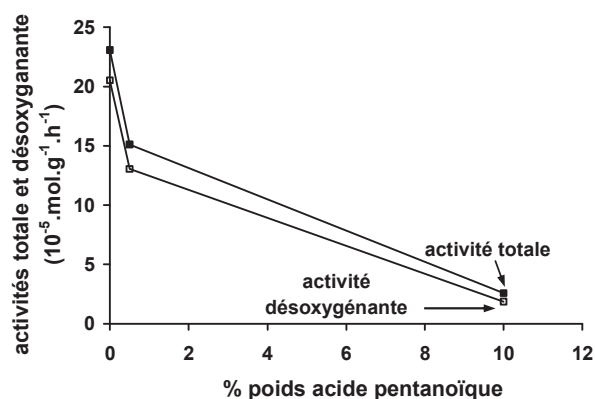


Figure 24 : Transformation de l'heptanal en présence de Ni₃S₂ – Évolution des activités totale et désoxygénante en fonction de la quantité d'acide pentanoïque (T=523 K, P=1.5 MPa)

L'effet inhibiteur de l'acide carboxylique a bien été observé. En effet, l'activité totale et l'activité en désoxygénation diminuent avec l'augmentation de la quantité d'acide introduite. Les activités décroissent d'environ un facteur 10 en présence de 10% poids d'acide.

Néanmoins, aucun effet sur la sélectivité des voies de réaction (HDO et DCO) n'a été observé. Les quantités relatives d'acide carboxylique vis-à-vis de l'aldéhyde sont peut être trop faibles pour induire une variation de sélectivité pour les réactions de désoxygénation. En effet, à la teneur de 10% pds d'acide (conversion de 11.3% mol.), le rapport molaire acide/aldéhyde est égale à 1.9. A l'inverse, lors de la transformation de l'ester à une conversion de 12.4% mol., le rapport molaire acide/aldéhyde est de 75. Il semble donc y avoir compétition d'adsorption entre l'acide carboxylique et le réactif et les autres produits de réaction.

Dans nos conditions de test et en présence des quantités d'acide utilisées (0.5% et 10% poids), seul l'effet inhibiteur de l'acide sur la transformation de l'heptanal a pu être confirmé. Des calculs *ab*

initio ont permis d'obtenir des valeurs d'énergie d'adsorption de différents composés oxygénés sur les bords M-edge des catalyseurs MoS₂ et NiMoS [21]. Les énergies d'adsorption de l'acide propanoïque sur des sites Mo de MoS₂ (-0.65 eV) et NiMoS (-0.51 eV) sont plus élevées que celles du propanal sur ces mêmes sites (respectivement, -0.38 eV et -0.43 eV). Des résultats similaires sont attendus sur les sites actifs de Ni₃S₂. L'acide carboxylique serait donc plus fortement adsorbé à la surface du catalyseur que l'aldéhyde. L'acide pourrait donc limiter l'accès des réactifs et des produits de réaction à la surface du catalyseur, ainsi que l'activation de l'hydrogène ; ce qui impacte les activités catalytiques.

Il serait nécessaire d'étudier l'effet de teneurs plus élevées en acide afin de se rapprocher des conditions de transformation de l'ester, afin de pouvoir vérifier notre hypothèse.

Les résultats expérimentaux obtenus lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal dans nos conditions réactionnelles, en appui de résultats d'études DFT, nous permettent de proposer différents schémas réactionnels pour les voies HDO et DCO en présence de catalyseurs sulfures massiques. Ces mécanismes sont détaillés dans le paragraphe suivant.

IV. Proposition de mécanismes de transformation

L'étude de la transformation de l'heptanoate d'éthyle a permis de mettre à jour l'influence de la nature du sulfure de métaux de transition massique sur la voie de désoxygénation. Ainsi, le sulfure de molybdène MoS₂ oriente principalement la réaction selon la voie d'hydrodésoxygénation (HDO) alors que les phases monométalliques Ni₃S₂ et Co₉S₈ orientent la réaction selon la voie de décarbonylation/décarboxylation (DCO). En présence des catalyseurs mixtes CoMoS et NiMoS, les deux voies de réaction semblent être compétitives. La sélectivité de la voie DCO en présence des catalyseurs mixtes a été corrélée à la quantité de sulfure de cobalt (ou de nickel) monométallique résiduelle identifiée par XPS. L'observation de ces deux voies de réaction est en accord avec les études de la littérature qui portent sur la réactivité de composés oxygénés aliphatiques en présence de sulfures de métaux de transition supportés [6-15]. Les sélectivités observées en fonction de la nature de la phase active rejoignent celles présentées par Kubicka et al [13]. Cependant, nous mettons au jour l'influence du rapport Ni(Co)/Mo sur la sélectivité des catalyseurs mixtes. Dans un souci de compléter notre compréhension du mécanisme de transformation de l'heptanoate d'éthyle en fonction de la nature du sulfure de métaux de transition utilisé, nous avons étudié la transformation de l'heptanal.

Ainsi, en présence d'une pression partielle d'hydrogène suffisante, la transformation de l'heptanal est orientée très majoritairement selon la voie HDO en présence de tous les catalyseurs.

Le catalyseur Ni₃S₂ a un comportement particulier car il oriente la transformation de l'ester et de l'heptanal respectivement selon la voie DCO et HDO. L'étude de la transformation de l'heptanal en présence de cette phase catalytique avec ajout d'acide carboxylique a révélé un effet inhibiteur de l'acide sur la conversion et la désoxygénation de l'heptanal mais aucun effet sur les sélectivités de réaction n'a été observé. A l'inverse, lors de l'étude de la transformation de l'heptanal en absence d'hydrogène, une forte sélectivité pour la voie DCO a été obtenue (sélectivité d'environ 40% molaire sur les produits désoxygénés) même si la voie HDO reste prédominante (~60 %mol.). La déshydrogénation de l'heptanal pourrait donc être à l'origine de la voie DCO. Par ailleurs, l'hydrogène généré par cette réaction pourrait être à l'origine de l'hydrogénation de l'aldéhyde.

Afin d'avoir des éléments de compréhension sur le mécanisme de déshydrogénation de l'heptanal, des calculs *ab initio* menés en parallèle de la thèse à IFPEN ont permis l'étude du mécanisme de décarbonylation du propanal. Il met en jeu un intermédiaire alcanoylé qui mène à l'alcane C_{n-1} et à l'oxyde de carbone CO par réaction d'hydrogénolyse de la liaison C-C. Ce mécanisme en présence des phases NiMoS et Ni₃S₂ est présenté sur les Figure 25 et Figure 26. Il est également reporté les énergies de réaction calculées correspondantes.

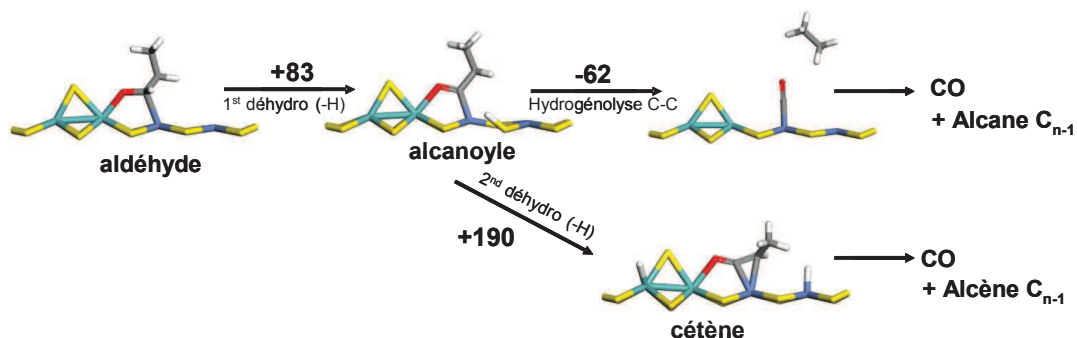


Figure 25 : Proposition d'étapes de déshydrogénation et de décarbonylation du propanal en alcane et alcène C_{n-1} et CO en présence de la phase mixte NiMoS (énergies de réaction en kJ.mol⁻¹)

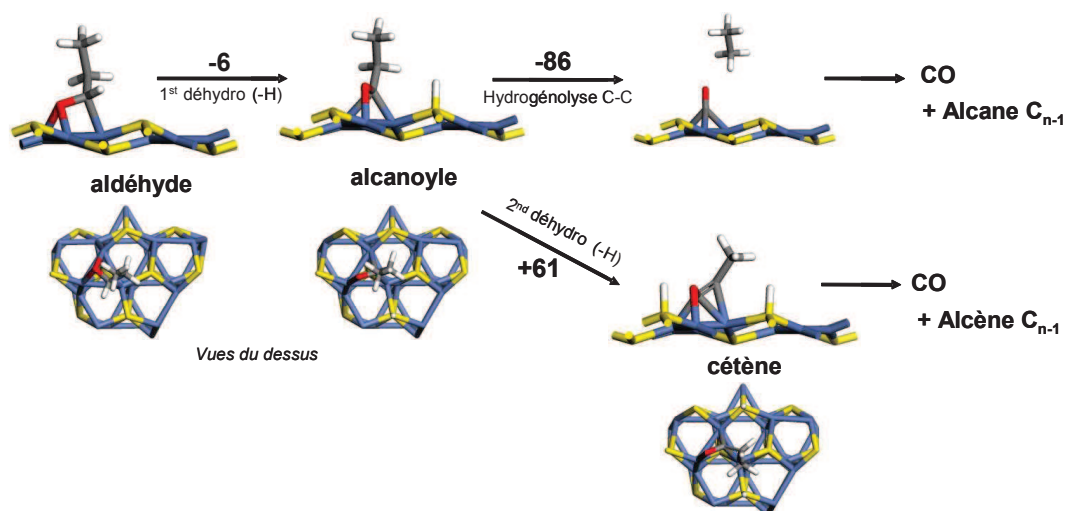


Figure 26 : Proposition d'étapes de déshydrogénation et de décarbonylation du propanal en alcane ou alcène C_{n-1} et CO sur la surface (111) de la phase Ni₃S₂ (énergies de réaction en kJ.mol⁻¹)

Sur la Figure 25, il apparaît clairement que la première étape de déshydrogénation de l'aldéhyde, qui correspond au transfert d'un atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone du groupement carbonyle, n'est pas thermodynamiquement favorisée en présence de la phase mixte NiMoS (+83 kJ.mol⁻¹). Ce résultat est cohérent avec le fait que l'étape de déshydrogénation est prédominante sur la phase NiMoS. En présence de sulfure de nickel Ni₃S₂, la première étape de déshydrogénation devient légèrement exothermique (-6 kJ.mol⁻¹) mais est également bien moins favorisée que la réaction de déshydrogénation. Toutefois il apparaît que la différence entre les énergies de réaction de l'étape de monohydrogénation (Figure 16, p. 140) et de déshydrogénation est moins importante sur la phase Ni₃S₂ (-41 kJ.mol⁻¹) que sur la phase mixte NiMoS (-213 kJ.mol⁻¹). Un intermédiaire alcanoylé est obtenu après cette première déshydrogénation. Cet intermédiaire peut alors mener à l'alcane par hydrogénolyse directe de la liaison C-C impliquant le transfert d'un atome d'hydrogène. Cette étape est plus exothermique en présence de Ni₃S₂ (-86 kJ.mol⁻¹) qu'en présence de la phase NiMoS (-62 kJ.mol⁻¹) ce qui confirme que la voie DCO serait prédominante en présence de Ni₃S₂. L'alcanoylé peut également mener à un intermédiaire cétène après une seconde déshydrogénation. Cette étape est également moins défavorisée en présence de Ni₃S₂ (+61 kJ.mol⁻¹) qu'en présence de NiMoS (+190 kJ.mol⁻¹). Ce résultat s'explique par la structure locale et les propriétés électroniques de la surface (111) de Ni₃S₂ qui présente des clusters triangulaires Ni₃ où les sites sont favorables à la stabilisation des intermédiaires insaturés alcanoylé et cétène, comme cela est le cas sur les surfaces métalliques. À l'inverse, les deux sites Ni-Mo voisins sont plus contraignants stériquement et ne permettent pas une stabilisation suffisante de ces intermédiaires. Cette considération peut également être appliquée à la molécule de monoxyde de carbone CO qui est fortement stabilisée sur les facettes triangulaires de la surface (111) de Ni₃S₂ (adsorption en mode "hollow"). Le caractère métallique de la phase Ni₃S₂ a été mis en évidence lors d'une étude par DFT sur les propriétés électroniques des sulfures de métaux de transition [34] où une analyse de la densité des états révèle une occupation prédominante des états Ni 3d au niveau de Fermi. De plus, il est connu que les catalyseurs métalliques favorisent la voie de décarbonylation [35,36]. Cette interprétation peut être transférée au cas de Co₉S₈ dont les propriétés métalliques sont également mises en évidence dans la même étude [34].

Lors des tests catalytiques, une plus grande quantité d'hexane et d'hexènes a été observée en présence de la phase Ni₃S₂ qu'en présence de la phase mixte NiMoS (Tableau 2). Ce résultat peut être expliqué par l'étude DFT de la thermodynamique des réactions de déshydrogénation et d'hydrogénation qui montre que la déshydrogénation est plus favorable en présence de Ni₃S₂.

Finalement, deux mécanismes réactionnels sont proposés pour la transformation de l'heptanoate d'éthyle par hydrodésoxygénation (Figure 27) et par décarbonylation/décarboxylation (Figure 28).

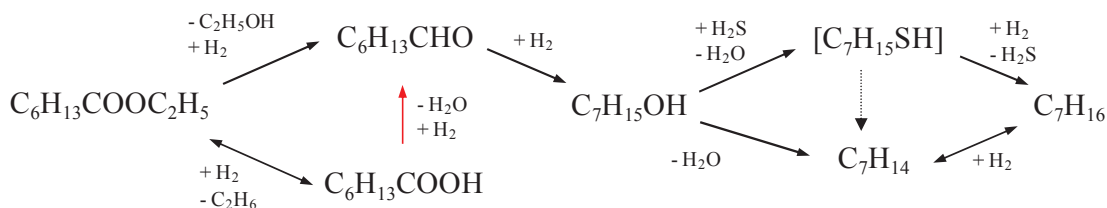


Figure 27 : Proposition de mécanisme de transformation de l'heptanoate d'éthyle selon la voie d'hydrodésoxygénation (HDO).

Légende : rouge : étape déterminante.

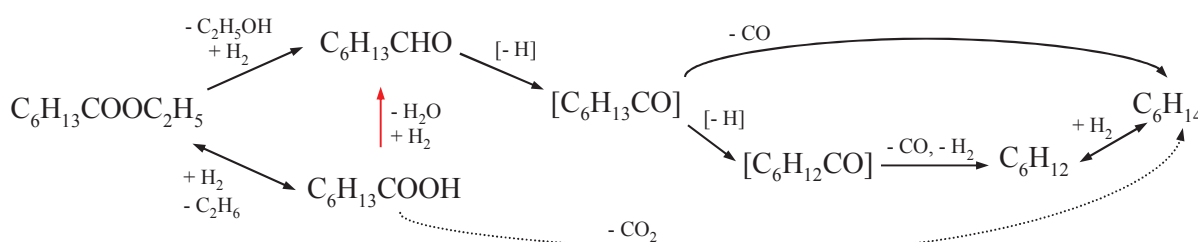


Figure 28 : Proposition de mécanisme de transformation de l'heptanoate d'éthyle selon la voie de décarbonylation/décarboxylation

(DCO). Légende : rouge : étape déterminante.

L'acide heptanoïque est formé à partir de l'heptanoate d'éthyle par une réaction d'hydrogénolyse à la place de la réaction d'hydrolyse proposée dans la littérature [8]. En effet, la réaction d'hydrolyse ne peut pas se produire car il n'y a pas d'eau initialement dans le milieu réactionnel. De plus, l'absence de support dans les catalyseurs utilisés ne permet pas d'invoquer l'influence de l'acidité de ce dernier sur la réaction d'hydrolyse. La transformation de l'acide est l'étape déterminante du mécanisme de transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence des catalyseurs étudiés. L'heptanal est formé par hydrogénolyse de l'acide ou de l'ester. Nous proposons donc une voie supplémentaire de formation de l'heptanal à partir de l'ester, voie non décrite dans la littérature. L'heptanal est ensuite majoritairement transformé en heptanol pour suivre la voie HDO quelle que soit la pression d'hydrogène. Nous ne présentons pas de voie directe de formation de l'heptanol à partir de l'ester, comme Senol et al. ont pu le faire [8]. Les heptènes sont formés par déshydratation de l'heptanol puis transformé en heptane par hydrogénation. Le résultat d'une récente étude DFT portant sur le mécanisme d'hydrodésoxygénation sur les phases MoS₂ et NiMoS permet de proposer une autre voie possible de formation de l'heptane [21]. Ce dernier est ainsi formé par l'intermédiaire d'un heptanethiol par le biais d'un mécanisme de substitution nucléophile impliquant un groupe -SH de surface suivi d'une hydrodésulfuration. Le thiol peut également se transformer en heptènes par une réaction d'élimination [37]. Les tests catalytiques ont montré que la voie HDO est

prédominante en présence des sulfures de métaux de transition à base de MoS₂ (MoS₂, CoMoS et NiMoS).

Différents chemins réactionnels sont possibles pour la voie DCO. Ainsi l'acide heptanoïque peut se transformer directement en hexane en formant du dioxyde de carbone par la voie de décarboxylation. Expérimentalement, il demeure difficile de différencier clairement la voie de décarbonylation (formation de CO) de la voie de décarboxylation (formation de CO₂). En effet, les réactions équilibrées de méthanation et de Water-Gas-Shift (WGS) qui mettent en jeu ces deux composés peuvent avoir lieu en présence de phases sulfures [22,23]. Les réactions de méthanation et de WGS en présence d'un catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃ ont également été observées par Pinheiro et al. lors de l'hydrotraitement d'un gazole straight run (SRGO) dans des conditions industrielles [24,25]. Les calculs DFT visant à modéliser la voie décarbonylante n'ont pas abouti à ce jour : ils conduisent à des intermédiaires de trop hautes énergies. L'acide peut également se transformer en hexènes puis en hexane par réaction de décarbonylation en passant par l'intermédiaire heptanal. Comme proposé l'étude complémentaire de modélisation *ab initio*, l'heptanal est tout d'abord transformé en intermédiaire alcanoylé par déshydrogénation. Deux chemins réactionnels sont alors possibles : le premier consiste en une hydrogénolyse de la liaison C-C menant à l'alcane, le second mène à l'alcène en passant par un intermédiaire cétène. Comme cela a été vu précédemment, la voie DCO a préférentiellement lieu en présence de Ni₃S₂ et de Co₉S₈ du fait de leurs propriétés métalliques favorisant la décarbonylation de l'heptanal via des intermédiaires déshydrogénés stabilisés uniquement sur des sites multiples métalliques.

V. Activités catalytiques et effets de promotion

Les résultats expérimentaux précédents nous ont permis de déterminer les activités catalytiques à faibles conversions (régime chimique).

V.1 Transformation de l'heptanoate d'éthyle

Le Tableau 3 récapitule les activités spécifiques et intrinsèques désoxygénantes des différents sulfures de métaux de transition massiques lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle.

Tableau 3 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle - Activités catalytiques spécifiques (a_s) et intrinsèques (a_i) désoxygénantes des sulfures de métaux de transition massiques (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

Catalyseur	a_s (10^{-5} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	a_s (10^{-5} .mol.g ⁻¹ de phase mixte.h ⁻¹)	a_i (10^{-5} .mol.m ⁻² .h ⁻¹) (aire BET du catalyseur utilisé)
MoS ₂	37.9	-	3.4
Ni ₃ S ₂	2.0	-	1.0
Co ₉ S ₈	55.4	-	1.8
NiMoS (0.1)	18.1	18.2	1.7
NiMoS (0.20)	18.8	15.5	1.4
NiMoS (0.43)	75.3	85.9	7.8
CoMoS (0.1)	14.6	2.3	0.2
CoMoS (0.20)	21.6	18.7	1.7
CoMoS (0.43)	23.3	14.2	1.3

Le sulfure mixte NiMoS (0.43) présente la plus forte activité spécifique alors que le sulfure de nickel Ni₃S₂ est le moins actif. Les activités spécifiques des phases mixtes NiMoS et CoMoS augmentent avec la quantité de promoteur. Ainsi, le sulfure NiMoS (0.43) est près de 4 fois plus actif que les sulfures NiMoS (0.2) et NiMoS (0.1). Le catalyseur mixte CoMoS (0.43) est environ 2 fois plus actif que CoMoS (0.1). La phase mixte NiMoS (0.43) est la phase présentant la plus forte activité intrinsèque désoxygénante alors que les phases CoMoS (0.1) et Ni₃S₂ sont les moins actives.

Les résultats présentés dans le Tableau 3 mettent à jour l'absence d'effet de synergie à faibles teneurs en promoteur (rapports molaires 0.1 et 0.2).

Les activités catalytiques en hydrodésoxygénation (HDO) et en décarbonylation/décarboxylation (DCO) sont présentées dans le Tableau 4.

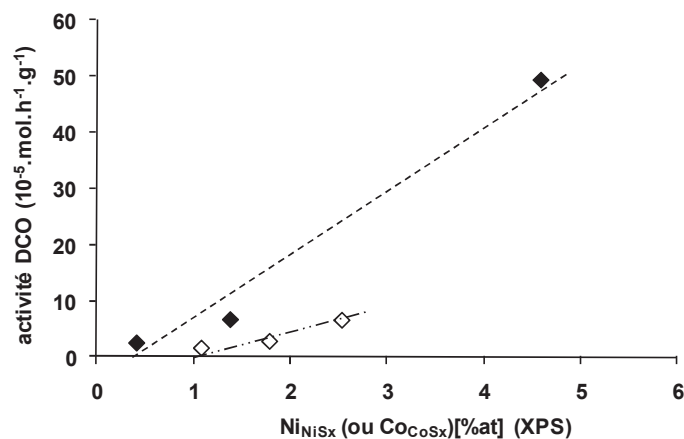
Tableau 4 : Transformation de l'heptanoate d'éthyle - Activités catalytiques spécifiques et intrinsèques en HDO (et DCO) des sulfures de métaux de transition massiques (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 Ni/l)

Catalyseur	a_s (10^{-5} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	a_s (10^{-5} .mol.g ⁻¹ de phase mixte.h ⁻¹)	a_i (10^{-5} .mol.m ⁻² .h ⁻¹) (aire BET du catalyseur utilisé)
MoS ₂	37.0 (0.9)	-	3.3 (0.1)
Ni ₃ S ₂	0.5 (1.5)	-	0.2 (0.8)
Co ₉ S ₈	1.4 (54.0)	-	0.05 (1.8)
NiMoS (0.1)	15.8 (2.3)	15.9 (2.3)	1.4 (0.3)
NiMoS (0.20)	12.3 (6.5)	7.6 (7.9)	0.7 (0.7)
NiMoS (0.43)	26.0 (49.3)	28.1 (57.8)	2.6 (5.2)
CoMoS (0.1)	13.2 (1.4)	1.9 (0.4)	0.2 (0)
CoMoS (0.20)	19.0 (2.6)	18.2 (0.5)	1.7 (0)
CoMoS (0.43)	16.9 (6.4)	10.0 (4.2)	0.9 (0.4)

Le sulfure de molybdène révèle la plus forte activité spécifique en HDO alors que la phase Ni₃S₂ est la phase la moins active. Les phases MoS₂ et NiMoS (0.43) présentent les plus fortes activités intrinsèques, le sulfure de cobalt étant le moins actif.

Le catalyseur mixte NiMoS (0.43) et le catalyseur monométallique Co₉S₈ ont les activités spécifiques les plus élevées en DCO alors que la phase MoS₂ est la moins active. Les activités spécifiques des phases mixtes augmentent avec la quantité de promoteur introduite. Le catalyseur NiMoS (0.43) a la plus forte activité intrinsèque.

Les activités spécifiques en DCO des catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS peuvent être corrélées à la quantité de nickel (ou de cobalt) présent sous forme de sulfure monométallique obtenue par analyse XPS (Figure 29).

**Figure 29** : Transformation de l'heptanoate d'éthyle – Evolution de l'activité spécifique en DCO des catalyseurs mixtes NiMoS (◆) et CoMoS (◇) en fonction de la quantité de promoteur sous forme de sulfure monométallique (NiS_x ou CoS_x) (données XPS)

Les activités en DCO des catalyseurs NiMoS et CoMoS augmentent avec la quantité de promoteur présent sous forme de sulfure monométallique (données XPS). Comme présenté dans le chapitre III (Tableaux 14 et 16), la quantité de sulfure de nickel (ou de cobalt) monométallique augmente avec le rapport molaire Ni(Co)/Mo. Les activités en DCO des catalyseurs NiMoS sont supérieures à celles des phases CoMoS. L'activité de NiMoS (0.43) est près de 7 fois supérieure à celles de NiMoS (0.2) et de CoMoS (0.43).

La comparaison des activités catalytiques montre que le catalyseur NiMoS (0.43) possède la plus forte activité en désoxygénation avec une contribution prédominante de l'activité DCO. Comme attendu, la phase monométallique Ni₃S₂ présente la plus faible activité désoxygénante dont la contribution majoritaire vient de l'activité DCO. Nous pouvons donc suspecter que la forte augmentation de l'activité DCO du catalyseur NiMoS (0.43) résulte de la présence de cristallites de NiS_x et de la modification de morphologie de ces cristallites en présence de la phase active MoS₂. Afin de confirmer ce résultat, nous avons réalisé de nouvelles analyses en microscopie. Ces analyses montrent que la dispersion des cristallites de NiS_x est supérieure sur le catalyseur NiMoS (0.43) alors que lors de l'analyse du catalyseur monométallique Ni₃S₂, la taille des particules a été déterminée entre 70 et 100 nm.

La contribution de l'activité HDO est prédominante dans l'activité désoxygénante des catalyseurs mixtes CoMoS quelle que soit la teneur en promoteur.

L'interprétation des tendances observées suite aux calculs des activités lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle est relativement complexe. Cela s'explique par la compétition des deux voies de réaction HDO et DCO en présence des catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS et également par la forte présence d'intermédiaires réactionnels (acide carboxylique). D'après les résultats précédents, il n'y a pas d'effet promoteur lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de sulfures de métaux de transition massiques dans nos conditions réactionnelles. A faible conversion, il n'y a donc pas d'effet de synergie entre le promoteur et le molybdène. Cependant les activités catalytiques sont calculées à faible conversion où l'acide heptanoïque est présent en grande quantité. Les calculs *ab initio* montrent notamment que l'acide carboxylique s'adsorbe de manière compétitive sur les sites du catalyseur NiMoS [21]. L'étape limitante pourrait donc être la transformation de l'acide carboxylique en heptanal. Il est donc possible de suggérer que l'acide heptanoïque masque l'effet promoteur en recouvrant la surface du catalyseur et en limitant donc l'accès de l'ester et la diffusion de l'hydrogène nécessaire aux différentes réactions catalytiques. En se plaçant à de plus fortes conversions que celles étudiées ici, l'effet promoteur du nickel et du cobalt pourrait donc être visible. Les résultats obtenus diffèrent donc de ceux connus pour la réaction d'hydrodésulfuration sur les catalyseurs sulfures. Chianelli et al. ont mis à jour un effet promoteur sur des catalyseurs massiques [38]. Plus récemment, Daudin et

al. se sont intéressés à l'hydrodésulfuration du 2-methylthiophène [39] et ont observé que le catalyseur mixte massique NiMoS (0.43) est 20 fois plus actif que le catalyseur MoS₂. L'effet promoteur est ainsi clairement observé pour la réaction d'hydrodésulfuration en présence de catalyseurs massiques. Guernalec et al. ont également observé un effet promoteur du nickel sur l'hydrogénation du toluène [27].

Pour passer outre l'effet inhibiteur de l'acide heptanoïque, l'étude de la transformation de l'heptanal a été réalisée. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis le calcul des activités de désoxygénation, d'hydrodésoxygénation et de décarbonylation/décarboxylation des différents sulfures de métaux de transition massiques.

V.2 Transformation de l'heptanal

Les activités catalytiques de désoxygénation de l'heptanal obtenues en présence des différents sulfures de métaux de transition massiques sont indiquées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Transformation de l'heptanal - Activités catalytiques spécifiques (a_s) et intrinsèques (a_i) désoxygénantes des sulfures de métaux de transition massiques (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

Catalyseur	a_s (10^{-5} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	a_s (10^{-5} .mol.g ⁻¹ de phase mixte.h ⁻¹)	a_i (10^{-5} .mol.m ⁻² .h ⁻¹) (aire BET du catalyseur utilisé)
MoS ₂	45.3	-	22.6
Ni ₃ S ₂	39.4	-	19.7
Co ₉ S ₈	270	-	12.3
NiMoS (0.1)	52.3	52.4	26.2
NiMoS (0.20)	88.0	98.7	49.3
NiMoS (0.43)	215.4	245.9	122.9
CoMoS (0.1)	75.3	85.2	42.6
CoMoS (0.20)	67.1	60.0	30.0
CoMoS (0.43)	66.0	55.7	27.8

Le sulfure de cobalt monométallique Co₉S₈ est la phase présentant la plus forte activité spécifique avec la phase mixte NiMoS (0.43). Les sulfures de molybdène et de nickel sont les moins actifs. Les activités spécifiques des catalyseurs mixtes NiMoS augmentent avec la quantité de promoteur alors que celles des catalyseurs CoMoS diminuent. Les activités des catalyseurs normalisées par la quantité de phase mixtes sont supérieures aux activités spécifiques des catalyseurs, à l'exception de CoMoS (0.2) et CoMoS (0.43). Le sulfure mixte NiMoS (0.43) a la plus forte activité intrinsèque et Co₉S₈ la plus faible.

Les activités en HDO et en DCO des différents sulfures massiques lors de la transformation de l'heptanal sont récapitulées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Transformation de l'heptanal - Activités catalytiques spécifiques (a_s) et intrinsèques (a_i) en HDO (et DCO) des sulfures de métaux de transition massiques (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l)

Catalyseur	a_s (10^{-5} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	a_s (10^{-5} .mol.g ⁻¹ de phase mixte.h ⁻¹)	a_i (10^{-5} .mol.m ⁻² .h ⁻¹) (aire BET du catalyseur utilisé)
MoS ₂	43.8 (1.5)	-	21.9 (0.7)
Ni ₃ S ₂	34.7 (4.7)	-	17.3 (1.8)
Co ₉ S ₈	260.9 (9.1)	-	11.9 (0.4)
NiMoS (0.1)	50.5 (1.8)	50.9 (1.5)	25.4 (0.8)
NiMoS (0.20)	81.6 (6.4)	91.2 (7.5)	45.6 (3.7)
NiMoS (0.43)	199.4 (16)	227.7 (18.2)	113.8 (9.1)
CoMoS (0.1)	74.0 (1.3)	84.2 (0.5)	42.1 (0.5)
CoMoS (0.20)	64.7 (2.4)	57.9 (2.1)	28.9 (1.1)
CoMoS (0.43)	62.8 (3.2)	52.3 (3.4)	26.1 (1.7)

L'évolution générale des activités en HDO est semblable à l'évolution des activités désoxygénantes. Par ailleurs, le catalyseur mixte NiMoS (0.43) est le plus actif en DCO.

Les Figure 30 et Figure 31 présentent l'évolution des activités intrinsèques HDO et DCO en fonction de la quantité de nickel (ou cobalt) monométallique.

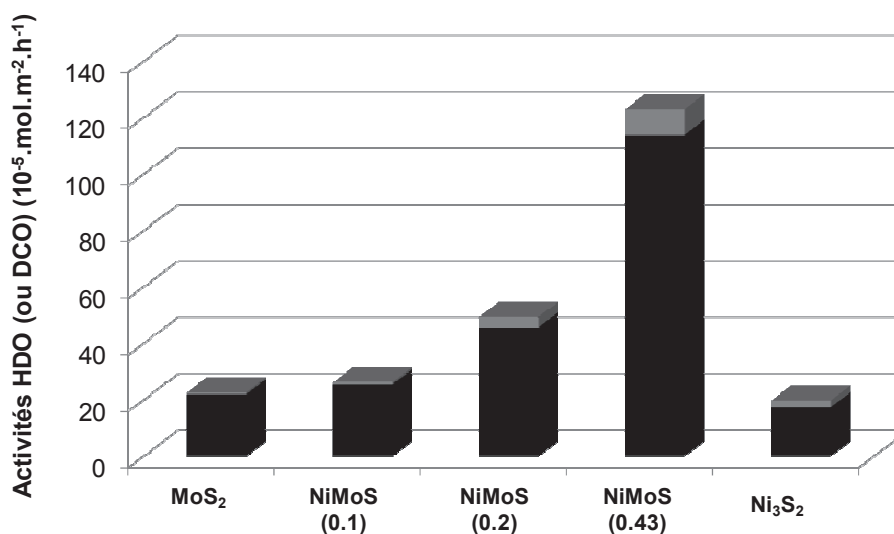


Figure 30 : Transformation de l'heptanal – Évolution des activités intrinsèques en HDO et DCO en fonction de la quantité de sulfure de nickel monométallique (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l). Légende : noir : HDO, gris : DCO

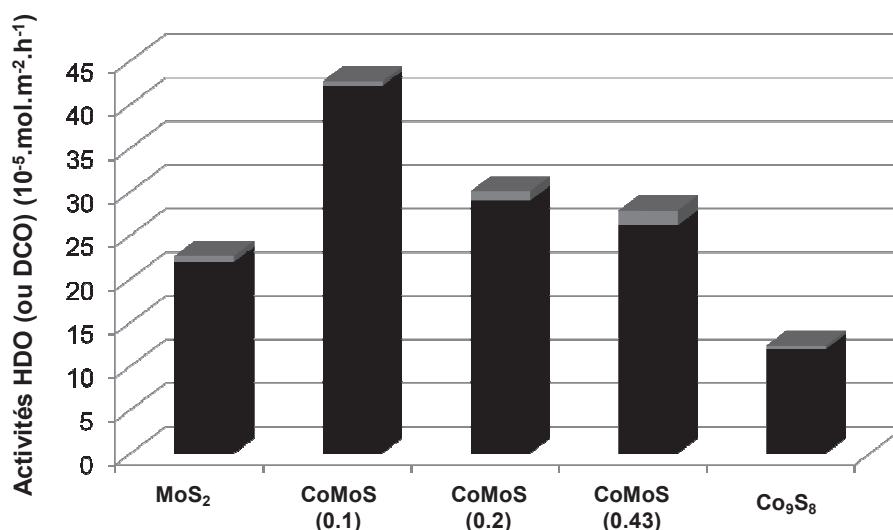


Figure 31 : Transformation de l'heptanal – Évolution des activités intrinsèques en HDO et DCO en fonction de la quantité de sulfure de cobalt monométallique (T=523 K, P=1.5 MPa, H₂/charge=350 NI/l). Légende : noir : HDO, gris : DCO

Les activités intrinsèques mettent à jour l'effet de synergie entre le promoteur (Ni ou Co) et le molybdène. En désoxygénation totale et en HDO, le sulfure NiMoS (0.43) est près de 5 fois plus actif que le sulfure de molybdène et le catalyseur CoMoS (0.1) est près de 2 fois plus actif que MoS₂. Ces tendances peuvent être expliquées par des calculs par DFT [21] : la présence du nickel induit une baisse de l'énergie d'activation par rapport à MoS₂ pour les étapes d'hydrogénation des liaisons C=O et de rupture des liaisons C-OH. De plus, les résultats de DFT présentés sur la Figure 16 montrent que l'hydrogénation de l'heptanal est thermodynamiquement favorisée sur NiMoS par rapport à Ni₃S₂, ce qui explique également que l'activité de la phase NiMoS est plus élevée.

La Figure 30 met en évidence une plus forte activité DCO sur le catalyseur NiMoS (0.43) que sur les autres catalyseurs mixtes NiMoS. Ce résultat rappelle la forte contribution de l'activité DCO à l'activité désoxygénante de cette phase catalytique lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle. Cependant, lors de la transformation de l'heptanal, la contribution de l'activité HDO reste prédominante.

Le catalyseur CoMoS (0.43) présente également la plus forte contribution de l'activité DCO à son activité désoxygénante lors de la transformation de l'heptanal (Figure 31).

VI. Conclusion

La transformation de l'heptanoate d'éthyle en présence de divers sulfures de métaux de transition massiques (MoS₂, Ni₃S₂, Co₉S₈, NiMoS et CoMoS) a été étudiée dans un réacteur à lit fixe sous une pression totale de 1.5 MPa à 523 K avec un rapport H₂/charge égale à 350 NI/l.

Les résultats expérimentaux ont montré que la nature de la phase sulfure influence la sélectivité de la réaction de désoxygénation. Ainsi, en présence de sulfure de molybdène, la réaction suit principalement la voie HDO qui mène à l'obtention d'heptane, d'heptènes et d'eau. À l'inverse, en présence de sulfure de nickel ou de cobalt, la réaction est orientée préférentiellement selon la voie DCO menant à l'obtention d'hydrocarbures en C₆ (hexane et hexènes) et d'oxydes de carbone. En présence des phases mixtes NiMoS et CoMoS, les deux voies réactionnelles semblent être en compétition. Les phases monométalliques Ni₃S₂ et Co₉S₈ étant détectées par XPS dans les phases mixtes, nous pouvons supposer qu'elles sont à l'origine de la réactivité selon la voie DCO des phases NiMoS et CoMoS. Cela a été confirmé par l'étude de la réactivité des phases mixtes avec différents rapports molaires Ni(ou Co)/Mo. Nous pouvons donc suggérer que la sélectivité intrinsèque des phases à base de MoS₂ serait la voie HDO.

L'étude de l'influence de la pression partielle de sulfure d'hydrogène a révélé un effet inhibiteur sur les activités en désoxygénation et en hydrodésoxygénation. Les sélectivités de réaction ne sont que légèrement modifiées. La voie HDO reste prédominante mais sa sélectivité serait inhibée par une compétition d'adsorption sur les sites actifs entre le sulfure d'hydrogène et les produits d'hydrogénation.

Pour une meilleure compréhension du mécanisme de transformation de l'heptanoate d'éthyle, la transformation de l'heptanal a été étudiée dans les mêmes conditions réactionnelles. Les résultats montrent, qu'en présence d'une pression partielle d'hydrogène suffisante, la réaction de désoxygénation est orientée selon la voie HDO quelle que soit la phase sulfure utilisée. L'hydrogénation de l'heptanal est donc favorisée par rapport à la réaction de décarbonylation quand l'heptanal est le seul réactif. L'étude de l'impact de la pression partielle d'hydrogène a été réalisée en présence de Ni₃S₂, ce catalyseur orientant les transformations de l'ester et de l'heptanal selon des voies différentes (DCO et HDO, respectivement). Cette étude a montré que la sélectivité de la voie DCO augmente quand le rapport H₂/charge diminue. La voie DCO à partir de l'aldéhyde pourrait donc être favorisée par un déficit d'hydrogène. Cependant, en absence totale d'hydrogène, dans nos conditions de température et de pression, la voie HDO est toujours majoritaire. L'hydrogène nécessaire serait généré lors de la déshydrogénation de l'aldéhyde en intermédiaire heptanoyl puis en cétène. L'heptanal est donc un intermédiaire conduisant majoritairement à la voie HDO. La présence d'acide pentanoïque (jusqu'à 10% poids) a démontré l'effet inhibiteur d'un acide carboxylique sur la conversion et la désoxygénation de l'heptanal en présence de Ni₃S₂. Aucune modification de sélectivité pour la voie DCO n'a été observée. Si la voie DCO est activée par la présence d'acide carboxylique, ce dernier doit donc être présent en quantité importante. L'étude de l'influence de la pression partielle de sulfure d'hydrogène a mis à jour une diminution des activités désoxygénante et HDO lorsque la concentration en soufre passe de 250 ppm à 500 ppm, comme

lors de la transformation de l'ester. La voie HDO est plus fortement inhibée par compétition d'adsorption sur les sites actifs entre l'H₂S et le réactif et les produits d'hydrogénation que lors de la transformation de l'ester.

L'interprétation des tendances observées lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle suite au calcul des activités désoxygénante et HDO est relativement complexe. La compétition des deux voies de réaction HDO et DCO en présence des catalyseurs mixtes NiMoS et CoMoS et également la forte présence d'un intermédiaire réactionnel inhibiteur (acide carboxylique) peuvent expliquer ce résultat. L'effet promoteur attendu du nickel et du cobalt n'est pas observé. Ceci peut s'expliquer par la concentration élevée en acide heptanoïque à faible conversion qui recouvrirait la surface du catalyseur et limiterait donc l'accès de l'ester et des produits de réaction à la surface du catalyseur et l'activation de l'hydrogène nécessaire aux différentes réactions catalytiques. La transformation de l'acide en heptanal apparaît donc comme l'étape déterminante du mécanisme de transformation de l'heptanoate d'éthyle. Cet effet inhibiteur a été particulièrement observé sur les phases Ni₃S₂ et NiMoS (0.43). Dans le cas du catalyseur mixte NiMoS (0.43), la présence de cristallites de NiS_x fortement dispersées peut expliquer la forte augmentation de l'activité en DCO. Des calculs *ab initio* ont en effet montré que la déshydrogénation d'un aldéhyde en intermédiaires alcanoyl et/ou cétène est plus favorable sur Ni₃S₂ que sur MoS₂ grâce aux facettes triangulaires Ni₃ à caractère métallique présentes à la surface (111) des cristallites de Ni₃S₂. Un phénomène analogue est suspecté pour la phase Co₉S₈.

L'étude de la transformation de l'heptanal a permis de passer outre l'effet inhibiteur de l'acide carboxylique et les activités catalytiques calculées mettent bien à jour l'effet promoteur du cobalt et du nickel. Ce résultat est en accord avec de récentes études par DFT qui montrent que les barrières énergétiques pour l'hydrogénation des liaisons C=O et pour la rupture des liaisons C-OH sont plus faibles en présence d'une phase NiMoS qu'en présence de MoS₂ [21].

Finalement, nous proposons deux schémas réactionnels pour les voies HDO et DCO en appui avec des études par DFT. L'acide heptanoïque est tout d'abord obtenu par une réaction d'hydrogénolyse. Pour la voie HDO, nous proposons que la voie d'obtention de l'heptane passe par l'intermédiaire de l'heptanethiol à la suite de réactions de substitution nucléophile et d'hydrodésulfuration. Concernant la voie DCO, nous avons introduit un intermédiaire heptanoyl issu de la déshydrogénation de l'heptanal. Toutefois, cette voie est exacerbée uniquement en présence d'espèces inhibitrices (acide carboxylique) ou en quantité réduite d'hydrogène. Cet intermédiaire peut alors conduire soit à l'alcane par l'intermédiaire d'une réaction d'hydrogénolyse soit à l'alcène par l'intermédiaire d'un cétène à la suite d'une nouvelle réaction de déshydrogénation.

Références bibliographiques

- [1] P. Nunes, D. Brodzki, G. Bugli, G. Djega-Mariadassou, *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 41 (3) (1986) 421
- [2] M. Stumborg, A. Wong, E. Hogan, *Biores. Techn.*, 56 (1996) 13
- [3] Craig W.K., Douglas D.W., (1991) US Patent, 4,992,605
- [4] T. Kalnes, T. Marker, D.R. Shonnard, *Int. J. React. Eng.*, 5 (2007) 1
- [5] O. Weisser, S. Landa, *Sulphide Catalysts, Their properties and Applications*, Pergamon Press (1973)
- [6] E.-M. Ryymin, M. L. Honkela, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, *Appl. Catal. A Gen.* 358 (2009) 42
- [7] O.I. Şenol, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, *Catal. Today* 106 (2005) 186
- [8] O.İ. Şenol, E.-M. Ryymin, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 268 (2007) 1
- [9] O.İ. Şenol, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, *Catal. Today* 100 (2005) 331
- [10] O.İ. Şenol, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, *Appl. Catal. A: Gen.* 326 (2007) 236
- [11] O.İ. Şenol, E.-M. Ryymin, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 277 (2007) 107
- [12] P. Šimáček, D. Kubička, G. Šebor, M. Pospíšil, *Fuel* 88 (2009) 456
- [13] D. Kubička, L. Kaluža, *Appl. Catal. A : Gen.* 372 (2010) 199
- [14] G. W. Huber, P. O'Connor, A. Corma, *Appl. Catal. A : Gen.* 329 (2007) 120
- [15] B. Donnis, R. G. Egeberg, P. Blom, K. G. Knudsen, *Top. Catal.* 52 (2009) 229
- [16] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, *Appl. Catal. B, Env.*, 101 (2011) 239
- [17] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, *Appl. Catal. B, Env.*, 101 (2011) 246
- [18] P. Raybaud, *Appl. Catal. A: General* 322 (2007) 76
- [19] J.-F. Paul, S. Cristol, E. Payen, *Catal. Today* 130 (2008) 139
- [20] N.-Y. Topsøe, A. Tuxen, B. Hinnemann, J.V. Lauritsen, K.G. Knudsen, F. Besenbacher, H. Topsøe, *J. Catal.* 279 (2011) 337
- [21] C. Dupont, R. Lemeur, A. Daudin, P. Raybaud, *J. Catal.*, 279 (2011) 276
- [22] Lund C.R.F., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2531
- [23] J. Miciukiewicz, M. Laniecki, F. Domka, *Catal. Lett.*, 51 (1998) 65
- [24] A. Pinheiro, D. Hudebine, N. Dupassieux, C. Geantet, *Energy & Fuel*, 23 (2009) 1007
- [25] A. Pinheiro, D. Hudebine, N. Dupassieux, C. Geantet, *Energy & Fuel*, 25 (2011) 804
- [26] A. Daudin, S. Brunet, G. Pérot, P. Raybaud, C. Bouchy, *J. Catal.* 248 (2007) 111
- [27] N. Guernalec, C. Geantet, P. Raybaud, T. Cseri, M. Aouine, M. Vrinat, *OGST – Rev. IFP.* 61, 4 (2006) 515
- [28] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.*, 189 (2000) 129
- [29] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.*, 207 (2002) 76

- [30] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.*, 190 (2000) 128
- [31] H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.*, 212 (2002) 33
- [32] E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud, *Catal. Today*, 13 (2008) 160
- [33] A. Daudin, T. Chapus, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* 54 (2) (2009) 122
- [34] P. Raybaud J Hafner, G Kresse, H Toulhoat *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 11107
- [35] I. Kubickova, M. Snare, K. Eränen, P. Mäki-Arvela, D. Y. Murzin, *Catal. Today* 106 (2005) 197
- [36] P. Mäki-Arvela, I. Kubickova, M. Snare, K. Eränen, D. Y. Murzin, *Energy & Fuel* 21 (2007) 30
- [37] T. Todorova, R. Prins, T. Weber, *J. Catal.* 246 (2007) 109
- [38] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, T.R. Halbert, W.H. Pan, E.I. Stiefel, *J. Catal.*, 86 (1984) 226
- [39] A. Daudin, thèse, université de Potiers, France (2006)