
Procédé d'hydrotraitement conventionnel et réactions associées

II.1 Généralités

Le raffinage du pétrole désigne l'ensemble des traitements et des transformations visant à maximiser les rendements en produits finis (carburants, bases pétrochimiques ...). Il s'agit d'une suite d'opérations permettant d'obtenir le produit désiré avec les caractéristiques souhaitées. Le pétrole brut est tout d'abord distillé afin d'être séparé en plusieurs coupes selon leur point d'ébullition. Ces dernières sont ensuite transformées par divers procédés catalytiques tels que le craquage catalytique, l'hydrocraquage, le reformage et l'hydrotraitement afin de respecter les spécifications du produit final visé. La nécessité d'hydrotraiter également les charges provenant de la biomasse pose la question de l'utilisation des installations existantes pour l'hydrotraitement de coupes pétrolières.

L'hydrotraitement est un procédé catalytique en présence d'hydrogène qui permet l'élimination de composés indésirables d'une coupe pétrolière. Les principales impuretés à éliminer sont le soufre, l'azote, l'oxygène et les composés contenant des métaux. Dans un contexte de lutte contre la

pollution atmosphérique et le dérèglement climatique, l'hydrotraitement a donc un rôle important à jouer, que ce soit pour la dépollution des coupes essences et diesel ou pour l'élimination des atomes d'oxygène présents dans la biomasse utilisée dans la synthèse de biocarburants.

Le soufre est le troisième constituant majoritaire d'une coupe pétrolière après l'hydrogène et le carbone. Sa concentration peut varier de 0.1% à 5% poids selon l'origine du pétrole [1]. La combustion de composés soufrés entraîne la formation de dioxyde de soufre (SO₂) qui, combiné avec l'eau et l'hydrogène atmosphérique, est l'une des principales causes des pluies acides, perturbant voire détruisant des écosystèmes fragiles (océans ...). Ainsi l'Union Européenne (UE) a fixé des normes sur les teneurs de soufre dans les carburants essence et diesel. Le Tableau 1 présente l'évolution des concentrations en soufre dans le diesel et l'essence autorisées par l'UE [2,3]. Le soufre engagé dans les molécules d'hydrocarbures est également un poison pour les systèmes catalytiques de raffinage (reformage, isomérisation) et pour les catalyseurs de dépollution automobile [4]. Les biocarburants présentent un intérêt vis-à-vis des spécifications en soufre puisque d'une manière générale les ressources d'origine renouvelable sont peu ou pas soufrées.

Tableau 1 : Évolution des normes européennes sur la teneur (en ppm poids) de soufre dans l'essence et le diesel [2,3]

	2000	2005	2009
Diesel	350	50	10
Essence	150	50	10

En fonction du composé à éliminer ou du produit visé (essence ou diesel), les réactions d'hydrotraitement peuvent consister en l'hydrogénation (HYD) de composés insaturés (aromatiques, oléfines), l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodésazotation (HDN), l'hydrodémétallation (HDM) ou l'hydrodésoxygénation (HDO). La plupart de ces réactions sont concomitantes et c'est le choix de la formulation du catalyseur et de sa mise en œuvre qui va permettre, en fonction de la nature de la charge et du type de spécifications produits requises, de favoriser une ou plusieurs de ces réactions.

La réaction d'hydrodésulfuration entraîne la transformation des composés soufrés en hydrocarbures en présence d'un catalyseur sulfure, le soufre étant libéré sous forme de sulfure d'hydrogène (H₂S). Dans les effluents pétroliers, les composés soufrés se présentent le plus souvent sous forme de dérivés du thiophène. Celui-ci peut être conjugué avec un ou plusieurs noyaux benzéniques comme dans le benzothiophène (BT), le dibenzothiophène (DBT), l'alkylbenzothiophène et les alkyldibenzothiophènes (cf. Figure 1).

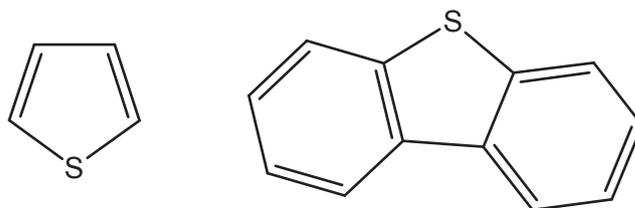


Figure 1 : Composés soufrés présents dans les effluents pétroliers
(à gauche : le thiophène ; à droite : le dibenzothiophène)

La réactivité des composés en hydrodésulfuration, c'est-à-dire leur facilité à être désulfuré, dépend de la taille des molécules et des groupes alkyles présents sur les cycles (cf. Figure 2).

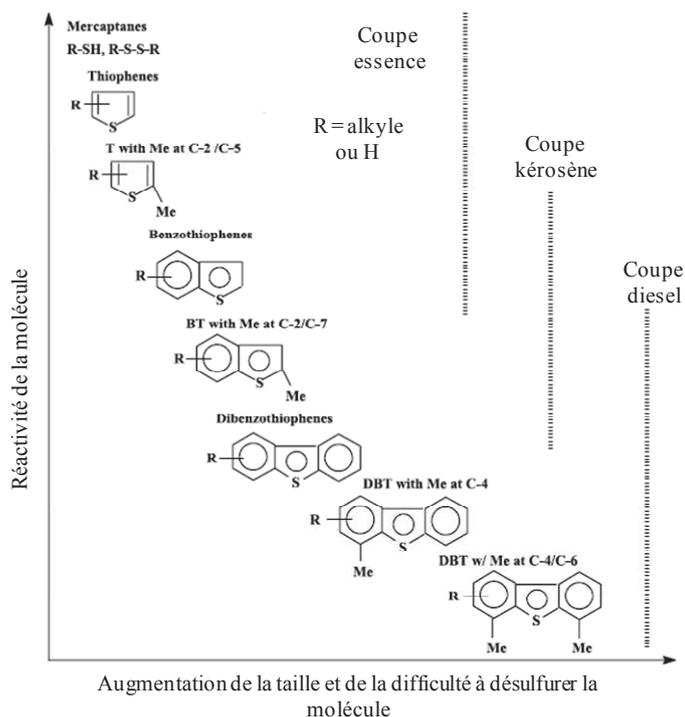


Figure 2 : Réactivité en HDS de différentes molécules soufrées en fonction de leur taille [5]

Les coupes pétrolières peuvent également contenir des composés aromatiques azotés (entre 0.1% et 1% poids), comme la quinoléine ou l'indole (cf. Figure 3) [1].

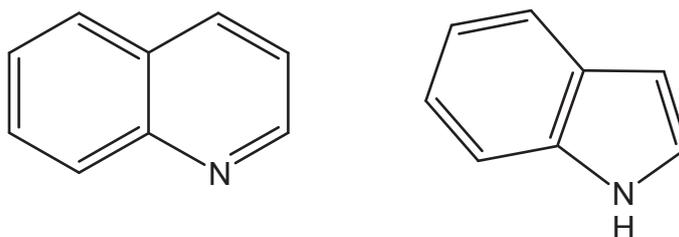


Figure 3 : Composés azotés présents dans les distillats moyens
(à gauche : la quinoléine ; à droite : l'indole)

Les composés azotés sont classés en deux groupes [6] :

- les composés basiques (du type quinoléine, acridine)
- les composés neutres (du type pyrrole, indole)

Les réactions d'hydrodésazotation (HDN) sont également importantes en hydrotraitement conventionnel puisque les composés azotés sont nuisibles aux performances catalytiques en HDS. En effet ces derniers entrent alors en compétition avec les composés soufrés vis-à-vis de l'adsorption sur les sites actifs des catalyseurs [7,8].

Les composés oxygénés présentent des caractéristiques non désirables. En effet, ils sont instables thermiquement et peuvent donc rapidement polymériser (augmentation de la viscosité) et sont ainsi la cause de l'instabilité des charges provenant du pétrole brut, de la biomasse ou du charbon. De plus, ces composés présentent une certaine corrosivité et possèdent une faible valeur calorifique. Les composés oxygénés sont peu présents dans le brut pétrolier classique (0.1% poids) mais leur quantité peut atteindre 50% poids dans les huiles de pyrolyse issues de la biomasse [9]. La Figure 4 présente des exemples de composés oxygénés pouvant se trouver dans les charges provenant du pétrole brut ou du charbon. Les groupements hydroxyle, carbonyle et carboxylique sont également présents dans les fractions pétrolières brutes et les liquides issus du charbon et de la biomasse. Leur présence dans le brut pétrolier serait due à une trop longue exposition à l'air (processus d'auto-oxydation) [10]. Quelques exemples de molécules oxygénés aromatiques présentes dans les huiles de pyrolyse sont reportés Figure 5.

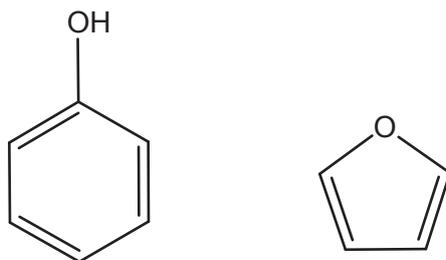


Figure 4 : Exemples de produits oxygénés présents dans le pétrole brut et les charges issues du charbon
(à gauche : le phénol, à droite : le furane)

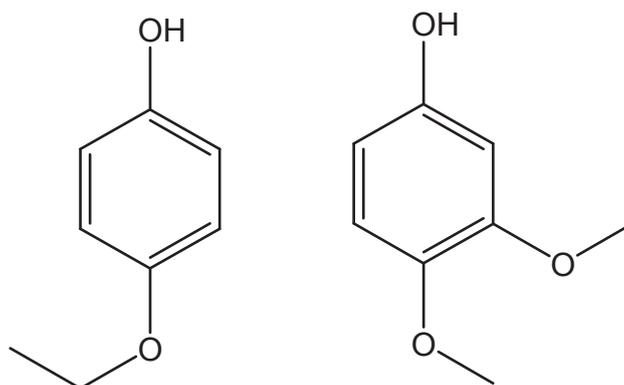


Figure 5 : Exemples de produits oxygénés aromatiques présents les bio-huiles issues de la pyrolyse
(à gauche : le 4-ethoxyphénol, à droite : le 3,4-dimethoxyphénol)

En plus de ces hétéroatomes, il peut être nécessaire d'éliminer les métaux présents dans certaines coupes pétrolières, principalement dans les coupes lourdes (résidus atmosphériques et résidus sous vide). La quantité de métal présente dépend de la provenance du brut de pétrole et peut varier entre 10 ppm dans le brut indonésien et 1000 ppm dans le brut du Venezuela. Les métaux les plus difficiles à éliminer sont le vanadium (V), qui représente près de 75% poids de la quantité totale de métal, et le nickel (Ni) engagé dans des structures porphyriniques. Les métaux ne sont pas souhaitables dans les produits finaux car ils sont responsables de la corrosion des unités et agissent comme des poisons sur les catalyseurs utilisés dans les unités de reformage ou de craquage. Le dépôt de métal est irréversible, le catalyseur ne peut plus être régénéré [11].

Le Tableau 2 présente les conditions d'hydrotraitement utilisées en industrie en fonction du type de carburant désiré.

Tableau 2 : Conditions d'hydrotraitement usuelles utilisées en industrie [12]

Type de carburant	Pression (MPa)	VVH (h ⁻¹)	Température (K)
Essence	1.38-3.45	2-8	563-643
Kérosène et diesel	3.45-8.27	2-4	588-673

Les conditions d'hydrotraitement dépendent donc du carburant final à obtenir. De plus, le choix du catalyseur utilisé (généralement des catalyseurs NiMo ou CoMo supportés sur alumine) dépend des conditions opératoires (température, pression), du type de charge, de la quantité de soufre présente et du niveau de soufre à obtenir dans le carburant final.

II.2 Description de la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement

Industriellement, les catalyseurs d'hydrotraitement sont composés d'une phase active constituée d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique (molybdène ou tungstène principalement) auquel est ajouté un métal du groupe VIII B jouant le rôle de promoteur (nickel et/ou cobalt). La phase active est dispersée sur un support oxyde réfractaire telles que les alumines. D'une manière générale, ces catalyseurs sont préparés et commercialisés sous forme oxyde. Néanmoins, seule la forme sulfure est recherchée pour les réactions d'hydrotraitement. Ces catalyseurs sont donc généralement sulfurés *in-situ* (c'est-à-dire dans l'unité d'hydrotraitement) en présence de la charge à désulfurer et d'un agent organique précurseur de sulfure d'hydrogène tel que le diméthylsulfure.

Afin de comprendre les propriétés des catalyseurs d'hydrotraitement, il est important d'obtenir une description complète des différents sites actifs où a lieu l'acte catalytique. De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire les sites actifs des phases à base de MoS_2 et WS_2 .

Dans les années 1970, Schuit et al. ont tout d'abord suggéré la formation d'une monocouche de sulfure de molybdène à la surface du catalyseur [13]. Le cobalt présent sous forme d'ions Co^{2+} est supposé se trouver en position tétraédrique à la surface du support et y remplacer les ions Al^{3+} . L'effet promoteur du cobalt proviendrait d'une meilleure stabilisation de la couche de sulfure de molybdène. La Figure 6 présente le modèle de la monocouche.

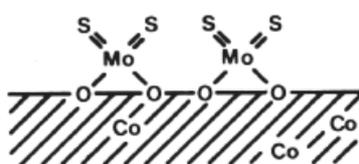


Figure 6 : Représentation du modèle de la monocouche proposé par Schuit et al. [13]

Voorhoeve et al. ont proposé le modèle d'intercalation (ou d'intercalation interne) qui suggère que le cobalt est présent dans des sites octaédriques entre les feuillets de MoS_2 [14-16]. Cependant, Farragher et al. ont par la suite mis en défaut ce modèle à l'aide d'arguments énergétiques et ont proposé un modèle de pseudo-intercalation (ou d'intercalation de surface) dans lequel le promoteur n'est présent qu'en bordure des feuillets de MoS_2 [17] (cf. Figure 7).

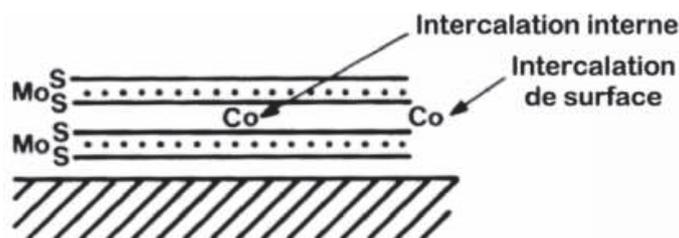


Figure 7 : Modèles d'intercalation proposés par Voorhoeve et al. et Farragher et al. [17]

En 1979, Delmon a proposé un modèle basé sur la présence de cristallites de MoS_2 et de Co_9S_8 sur le support [18,19]. Il s'agit du modèle de "synergie de contact". Les cristallites doivent être relativement proches l'une de l'autre pour que l'atome d'hydrogène activé sur les cristallites de Co_9S_8 soit transféré sur celles de MoS_2 sur lesquelles a lieu l'acte catalytique. Il s'agit du phénomène de "spill-over".



Figure 8 : Modèle d'énergie de contact proposé par Delmon [19]

Topsøe et al. ont ensuite proposé le modèle de la phase mixte Co-Mo-S [20,21], largement admis aujourd'hui. Ils ont mis en évidence par spectroscopie Mössbauer la présence d'une phase mixte Co-Mo-S aussi bien dans un catalyseur massif que dans un catalyseur supporté sur alumine. L'effet promoteur du cobalt est lié à la présence de cette phase mixte. Ainsi l'activité catalytique est corrélée à la quantité de cobalt engagée dans la phase mixte Co-Mo-S. De plus, il a été mis en évidence que le cobalt est aussi présent en interaction avec le support et sous forme de sulfure de cobalt Co_9S_8 . La proportion relative de ces trois phases dépend du rapport Co/Mo et de la méthode de préparation.

Quelques années plus tard, Kasztelan et al. ont suggéré un modèle géométrique hexagonal pour les catalyseurs à base de MoS_2 [22]. Ainsi la phase active serait constituée de feuillets de MoS_2 de forme hexagonale dispersés sur le support (Figure 9). Grâce à ce modèle, l'activité catalytique a pu être corrélée au nombre de sites métalliques de bord.

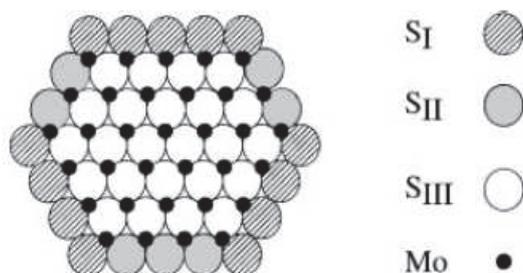


Figure 9 : Modèle géométrique d'une plaque de MoS₂ (d'après [22])

Daage et Chianelli ont proposé un modèle appelé "rim-edge" afin de corrélérer la morphologie des particules de MoS₂ à la sélectivité entre la réaction d'hydrogénation et de désulfuration directe et donc de localiser les différents sites actifs [23]. L'HDS du DBT suit deux chemins réactionnels.

Le premier chemin mène au biphényle (BP) par désulfuration directe ; le second mène au cyclohexylbenzène (CHB) en passant par le tetrahydrodibenzothiophène (THDBT) à l'aide d'une hydrogénation suivie d'une étape de désulfuration.

En faisant varier les conditions de préparation des feuillets de MoS₂, Daage et Chianelli ont pu modifier la hauteur d'empilement (h) et observer que le ratio $S = k_{\text{THDBT}} / k_{\text{BP}}$ (= sélectivité) est corrélé linéairement à l'inverse de la hauteur d'empilement (h). Ils ont ainsi développé un modèle à deux sites. Les deux sites se distinguent par leur localisation sur les côtés des feuillets. Le premier type de site, situé sur les bords extérieurs des feuillets près des plans de base, est appelé "sites rim". Ces auteurs proposent que les réactions d'hydrogénation et de désulfuration directe peuvent avoir lieu sur ces sites. Le second type de site, appelé "sites edge", n'est pas exposé aux plans de base. Seule la réaction de désulfuration directe peut avoir lieu sur ce type de site. La morphologie d'une particule de MoS₂ est décrite par la Figure 10.

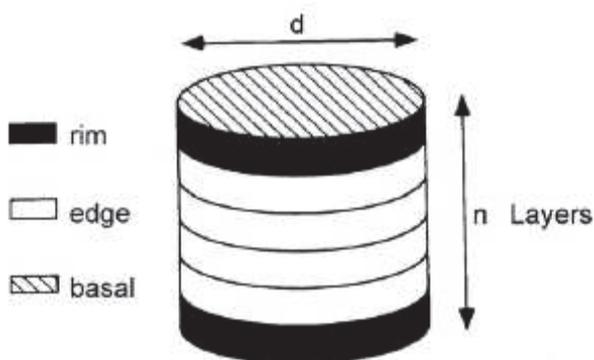


Figure 10 : Le modèle rim-edge [23]

D'après ce modèle, les particules de catalyseurs sont schématisées à l'aide de disques avec n feuillets de diamètre d . Le rapport $R = \text{sites rim} / \text{sites total}$ ne dépend pas du diamètre de la particule mais seulement de l'empilement des feuillets. Ainsi, un catalyseur avec des feuillets

simples non empilés aura une meilleure sélectivité pour les produits hydrogénés qu'un catalyseur constitué de feuillets empilés [24].

Le modèle rim-edge est cohérent avec les résultats obtenus avec un système utilisant des feuillets simples de MoS_2 supportés sur de petites cristallites de pyrrhotite (FeS_{1-x}) [25]. Ces catalyseurs ont été testés sur une charge contenant des aromatiques et présentent une activité stable pendant plus de 500 heures à des températures supérieures à 355°C . Selon Ho et al., cela prouve la stabilité de l'interaction $\text{MoS}_2/\text{FeS}_{1-x}$. La sélectivité observée des catalyseurs pour l'HDN en présence de soufre est assez inhabituelle. L'activité en HDS a été plutôt faible. D'après le modèle rim-edge, les feuillets simples favorisent l'hydrogénation et donc l'HDN. Les résultats obtenus sont donc en accord avec ce modèle. Des caractérisations par rayonnement synchrotron X ont permis de montrer que 90% des particules sur un catalyseur supporté imprégné se présentent sous la forme de mono-feuillet. Ces mesures conduisent alors à des résultats cinétiques d'un seul site actif apparent puisque sur les sites rim sont le siège des réactions d'hydrogénation et de désulfuration [26].

Aujourd'hui, il est admis que le promoteur (Ni ou Co) est présent sous trois formes distinctes sur le catalyseur : en décoration des feuillets de MoS_2 (sites mixtes NiMoS ou CoMoS), sous forme de sulfure monométallique (Ni ou Co-sulfure) et sous forme oxyde en forte interaction avec le support ($\text{Ni}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3$) [27], (cf. Figure 11). Les phases catalytiques les plus intéressantes sont les phases mixtes CoMoS et NiMoS pour les réactions d'hydrotraitement conventionnel. La Figure 12 présente une représentation d'un feuillet de MoS_2 promu par le nickel.

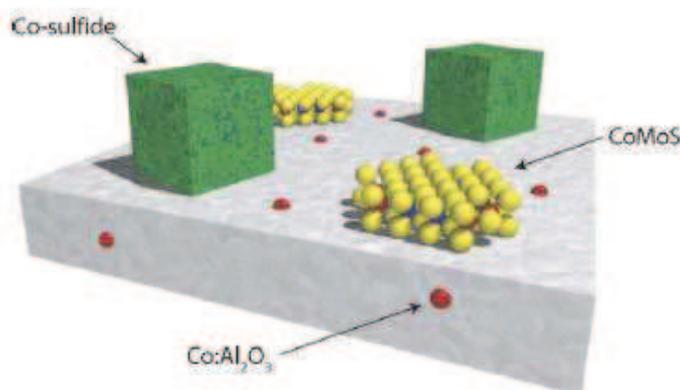


Figure 11 : Illustration des trois phases contenant du cobalt présentes sur un catalyseur CoMo/Al₂O₃ sulfuré [27]

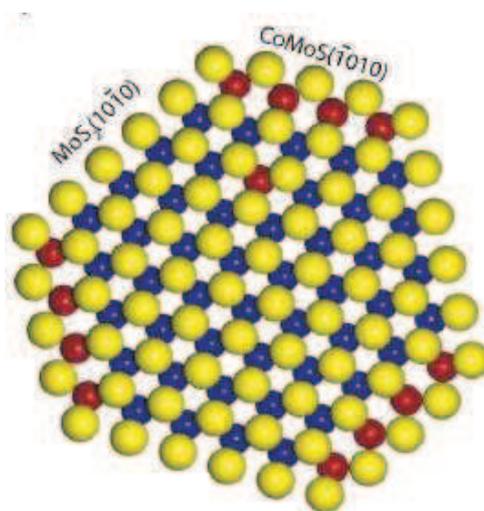


Figure 12 : Structure de la phase active MoS₂ promue par du nickel [27]
(jaune : soufre, bleu : molybdène, rouge : cobalt)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a également apporté une meilleure description à l'échelle atomique des phases actives mixtes NiMoS et CoMoS en lien avec la morphologie des sulfures de métaux de transition. En s'intéressant aux nano-cristallites de phases actives CoMoS et NiMoS, Krebs et al. proposent un modèle de bord décrivant les particules de MoS₂ promues dans différentes conditions sulfo-réductrices. Les sites de bord sont nommés « S-edge » et « M-edge » [28-32] (Figure 13).

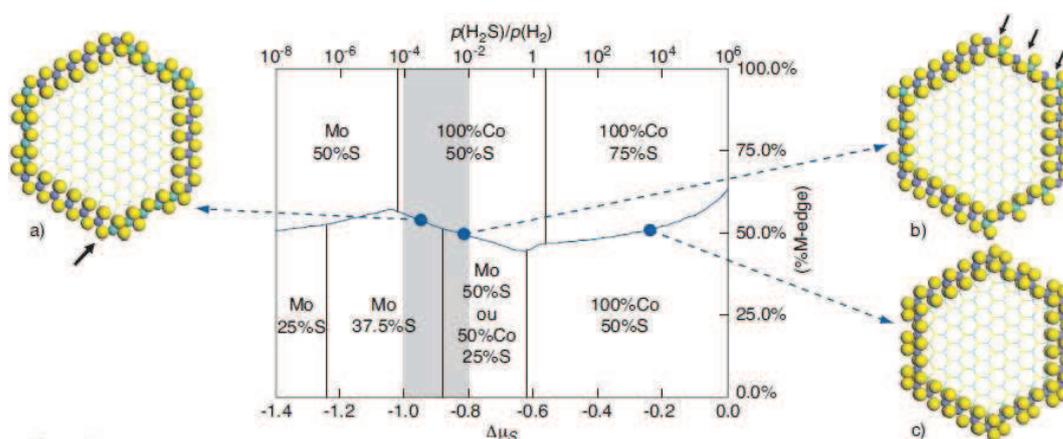


Figure 13 : Diagramme des morphologies de nano-cristallites de phase CoMoS en fonction de $\Delta\mu_S$ et de $p(H_2S)/p(H_2)$ (T=525 K). Le pourcentage de M-edge est indiqué par la ligne bleue. La composition des bords S-edge est située au dessus de cette ligne et la composition des bords M-edge en dessous. La région grisée indique les conditions usuelles d'HDS. Trois morphologies possibles pour la phase CoMoS sont représentées, avec des sites mixtes indiqués par des flèches. (jaune : soufre, vert : molybdène, bleu : cobalt) [31]

Les énergies de surfaces, appelées énergies de bord, peuvent donc être calculées sur les deux bords qui se différencient par leur orientation. Le bord S-edge a l'orientation (1 -1 0 0) et le bord M-

edge l'orientation (1 0 -1 0). D'après des études de DFT, les sites se répartissent sur les bords M-edge et S-edge en fonction de la nature du promoteur. Le cobalt serait ainsi préférentiellement localisé dans un environnement tétraédrique sur le bord S-edge alors que le nickel serait présent de préférence sur le bord M-edge dans un environnement plan carré. Alors que les sites mixtes NiMo seraient localisés sur les deux bords, les sites mixtes Co-Mo seraient localisés principalement sur le bord M-edge. Ces résultats de modélisation sont en accord avec des caractérisations par microscopie à effet tunnel réalisées sur des particules de MoS₂, CoMoS et NiMoS supportées sur de l'or par Lauritsen et al. [27,33] (Figure 14).

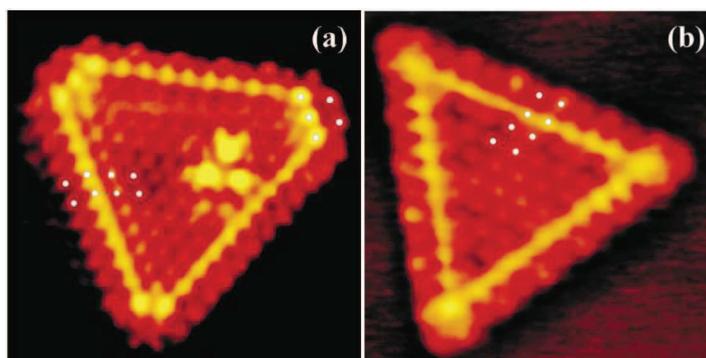


Figure 14 : Image de nano-particules a) CoMoS, b) MoS₂ [33]

Lauritsen a mis en évidence que la présence des atomes de cobalt induit un changement de morphologie, le feuillet de MoS₂ passant d'une structure triangulaire à une structure hexagonale en présence de cobalt. Ce changement est guidé par la préférence du cobalt à se situer sur les bords S-Edge de MoS₂. L'évolution de la phase catalytique observée lors de la promotion par du cobalt est également en accord avec les calculs *ab initio*.

II.3 Mécanismes réactionnels en hydrotraitement

II.3.1 L'hydrodésulfuration

L'hydrodésulfuration (HDS) est le principal procédé d'hydrotraitement utilisé en raffinage industriel. Cette réaction a donc été étudiée depuis de nombreuses années. Comme présenté précédemment sur la Figure 2, la réactivité en hydrodésulfuration dépend de la taille et de la structure des composés thiophéniques présents dans la charge (cf. Figure 2, p. 13). Dans la littérature, deux voies réactionnelles sont proposées pour la réaction de désulfuration du thiophène (Figure 15).

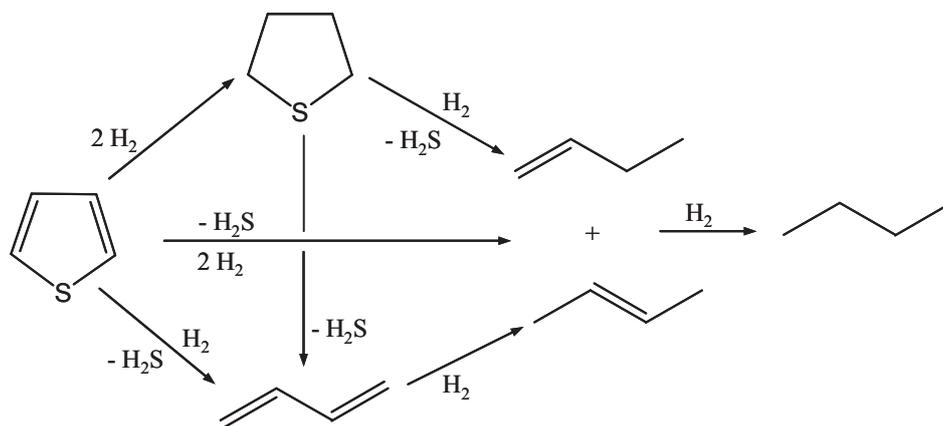


Figure 15 : Schéma réactionnel proposé pour la réaction d'HDS du thiophène [1]

Les deux voies de réaction misent à jour pour la désulfuration des composés thiophéniques en présence de catalyseurs à base de MoS_2 sont :

- La voie de désulfuration directe (DDS) qui correspond à une rupture directe des liaisons C-S par un mécanisme d'élimination E2 (Figure 16)
- La voie d'hydrogénation (HYD) qui correspond à l'hydrogénation des cycles comportant les atomes de soufre suivie de la rupture des liaisons C-S

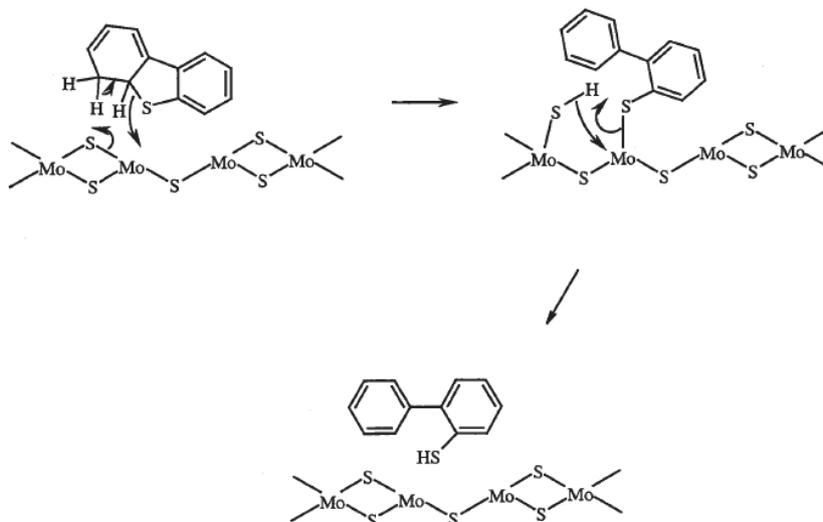


Figure 16 : Mécanisme d'élimination E2 de la rupture de la liaison C-S [34]

Lors de la désulfuration du thiophène, la voie DDS passe par les intermédiaires butadiène puis butène avant de former l'alcane final. À l'inverse, la voie HYD passe par l'intermédiaire tétrahydrothiophène. Des schémas réactionnels passant directement du thiophène au butène [35] ou du tétrahydrothiophène au butadiène [36] sont également proposés en fonction des produits observés au cours de la réaction.

Les réactivités de composés plus réfractaires à la désulfuration, comme le dibenzothiophène (DBT) [37,38] et le 4,6-diméthylidibenzothiophène (4,6-DMDBT) [39,41], ont également été étudiées. La voie DDS est inhibée par la présence de substituants méthyle sur le dibenzothiophène (DBT). En effet, Gates et al. [42] mais aussi Kabe et al. [43] et Michaud et al. [39] ont montré que la voie d'hydrogénation est privilégiée lors de l'HDS du 4,6-DMDBT tandis que la voie de désulfuration directe est favorisée lors de la réaction d'HDS du DBT sur catalyseur promu. Sapre et al. ont également montré que pour la désulfuration du benzonaphthothiophène, le taux de désulfuration par la voie d'hydrogénation d'un des cycles de naphthalène est comparable au taux de la voie par désulfuration directe [44]. La sélectivité des voies de réaction est donc influencée par la taille de la molécule soufrée. La réactivité des composés soufrés peut également varier en fonction du choix de la phase catalytique.

Prins et al. ont étudié l'HDS du 4,6-DMDBT en présence du catalyseur sulfure Ni-MoS₂/γAl₂O₃ et du catalyseur métallique Pd/γAl₂O₃ à 573 K sous une pression de 5 MPa [41]. Si le schéma réactionnel est proche de celui proposé par Michaud et al. [39], les auteurs mettent en évidence une réactivité différente en fonction du catalyseur. Le schéma réactionnel proposé par Prins et al. pour la transformation du 4,6-DMDBT est présenté sur la Figure 17.

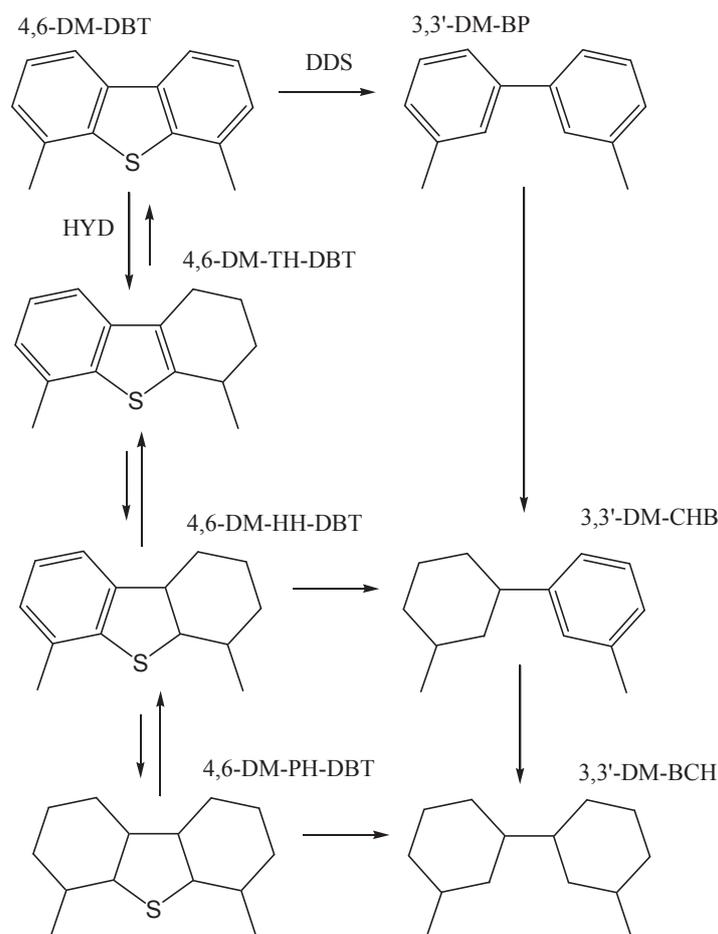


Figure 17 : Schéma réactionnel proposé par Prins et al. pour la transformation du 4,6-DMDBT [41]

Les molécules désulfurées 3,3'-diméthylcyclohexylbenzène (3,3'-DM-CHB) et 3,3'-diméthylbicyclohexyle (3,3'-DM-BCH) sont les produits finaux de la voie HYD alors que la molécule 3,3'-diméthylbiphényle (3,3'-DM-BP) est le produit final de la voie DDS, du fait que leur rendement et leur sélectivité augmente en fonction du temps. En présence du catalyseur Ni-MoS₂/γAl₂O₃, seul l'intermédiaire 4,6-DM-TH-DBT a été observé, suggérant ainsi que son hydrogénation pour former l'intermédiaire 4,6-DM-HH-DBT est la réaction déterminante. A l'inverse, en présence du catalyseur à base de palladium, des quantités importantes des trois intermédiaires (4,6-DM-TH-DBT, 4,6-DM-HH-DBT et 4,6-DM-PH-DBT) ont été détectées. Les réactions d'hydrogénation sur ce catalyseur semblent être rapides alors que les ruptures C-S sont lentes. L'intermédiaire 4,6-DM-TH-DBT est le premier produit de la voie HYD. Le rapport 4,6-DM-TH-DBT/4,6-DM-HH-DBT est constant, ce qui permet de suggérer qu'ils sont en équilibre et que la formation du 4,6-DM-HH-DBT est rapide. Les résultats de cette étude montrent également que la voie DDS est minoritaire et que les molécules de 4,6-DMDBT réagissent principalement selon la voie HYD.

Dernièrement, Rabarihoela-Rakotovo et al. se sont également intéressés à l'HDS du 4,6-DMDBT [45]. Le catalyseur choisi dans cette étude est un catalyseur commercial NiMoP/Al₂O₃ (NiO=3% poids, MoO₃=16% et P₂O₅=6%). La transformation est étudiée sous une pression de 4 MPa à 613 K avec un rapport H₂/charge égal à 370 L/L. Cette étude montre que le produit désulfuré principalement obtenu est le méthylcyclohexyltoluène (3,3'-DM-CHB, cf. Figure 17) et que la formation du diméthylbiphényle (3,3'-DM-BP, cf. Figure 17) est très limitée. Ainsi la voie d'hydrogénation (HYD) est la voie de transformation préférentielle. Le rapport HYD/DDS est constant et égal à environ 3. Les résultats sont en accord avec la littérature.

II.3.2 L'hydrodésazotation

Les composés azotés inhibent les performances catalytiques en HDS. Leur élimination par la réaction d'hydrodésazotation (HDN) est donc également importante en hydrotraitement conventionnel.

Rabarihoela-Rakotovo et al. se sont ainsi intéressés à la transformation de l'acridine [45]. Contrairement à la réaction d'HDS et comme Nelson et Levy l'ont indiqué en 1979, la rupture directe de la liaison C-N est impossible dans une molécule cyclique [46]. L'hydrodésazotation peut faire intervenir trois types de réaction : l'hydrogénation des hétérocycles azotés, l'hydrogénation des cycles aromatiques et la rupture de la liaison C-N. De plus, des pressions partielles en hydrogène plus élevées sont nécessaires en HDN par rapport à l'HDS. En effet, l'aromaticité des hétérocycles azotés est plus forte que celle des composés soufrés.

La transformation de l'acridine en produits de la voie HYD a été très rapide et complète puis les produits ont été désazotés avec l'augmentation du temps de contact. Le schéma réactionnel proposé pour cette transformation est présenté sur la Figure 18.

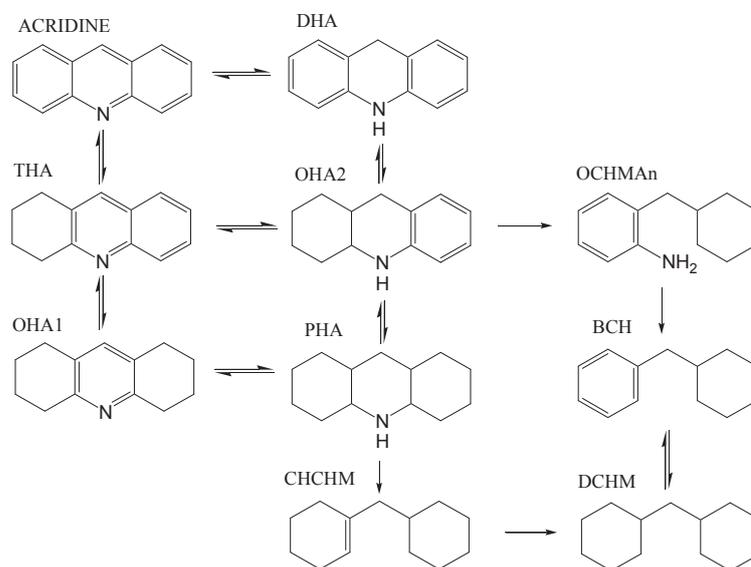


Figure 18 : Schéma réactionnel de la transformation de l'acridine en présence d'un catalyseur NiMoP/Al₂O₃ proposé par Rabarihoela-Rakotovo et al. [45]

Les composés azotés pouvant être des inhibiteurs de la réaction de désulfuration, les auteurs ont étudié l'impact de la présence de deux composés azotés (acridine et 1,4-diméthyl-dibenzothiophène - 14-DMCARB) sur la transformation du 4,6-DMDBT dans les mêmes conditions réactionnelles que précédemment. Les résultats montrent que les deux composés azotés inhibent la réaction d'hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT. Cependant l'effet de l'acridine, qui est un composé basique, et principalement de son produit d'hydrogénation (1,2,3,4,6,7,8-octahydroacridine, OHA1), est supérieur à l'effet du 14-DMCARB (composé non basique). En présence d'acridine, la voie de désulfuration directe (DDS) est moins affectée que la voie d'hydrogénation (HYD) et est même légèrement promue quand la pression partielle de l'acridine augmente (après une forte inhibition initiale). Cet effet peut s'expliquer par une contribution catalytique du composé azoté à la rupture des liaisons C-S. A l'inverse le 14-DMCARB a le même effet inhibiteur sur les deux voies de transformation (DDS et HYD).

Les auteurs ont également démontré que l'acridine a un effet inhibiteur sur la transformation du 14-DMCARB. Cela peut expliquer pourquoi les carbazoles sont généralement les principales impuretés azotées dans le diesel après hydrotraitement.

Comme pour l'HDS, la phase catalytique choisie peut également affectée la réaction d'hydrodésazotation. Cattenot et al. ont mis en évidence l'influence de la nature du sulfure de métaux de transition (à l'état massique) sur le mécanisme de rupture de la liaison C-N [47]. Les auteurs ont étudié la réactivité d'une série d'amines de différentes structures et comportant un nombre différent d'atomes d'hydrogène sur les atomes de carbone en α et β par rapport à l'atome d'azote en présence de quatre sulfures de métaux de transitions massiques : NbS_3 , MoS_2 , RuS_2 et Rh_2S_3 . L'étude montre que la désazotation des amines peut se réaliser selon une réaction d'élimination ou une substitution nucléophile et que le schéma réactionnel suivi dépend du réactif et des propriétés de la phase sulfure choisie. La Figure 19 présente le mécanisme de la réaction d'élimination proposé par Cattenot et al. [47].

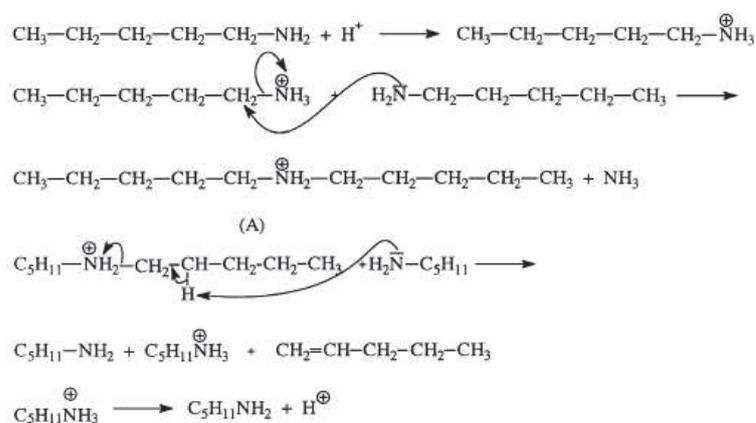


Figure 19 : Mécanisme de désazotation par élimination proposé par Cattenot et al.[47]

NbS_3 est le sulfure le plus actif pour la réaction d'élimination du fait de sa forte acidité mais il est inactif pour la réaction de substitution nucléophile. A l'inverse, Rh_2S_3 est actif pour la réaction de substitution nucléophile mais est inactif pour la réaction d'élimination. Les sulfures de molybdène et de ruthénium apparaissent comme ayant un comportement intermédiaire entre ces deux catalyseurs. Les résultats montrent donc clairement que la nature de la phase sulfure impacte le mécanisme de la réaction d'hydrodésazotation. De plus, la structure du composé azoté affecte les étapes élémentaires de sa transformation. Ainsi, l'étude mécanistique de la réactivité d'une molécule modèle azotée en présence d'une phase sulfure ne peut pas être étendue au processus d'HDN en entier du fait de la présence de différents types de molécules.

Finalement, les réactions d'élimination des atomes de soufre et d'azote peuvent suivre différentes voies réactionnelles. La sélectivité des voies de réaction dépend de la taille du composé comportant l'hétéroatome à éliminer, de sa structure et de la phase catalytique choisie pour réaliser la réaction.

II.3.3 La désoxygénation

Pour pouvoir valoriser les composés oxygénés en carburants, il est nécessaire d'éliminer les atomes d'oxygène par réaction de désoxygénation. Cette réaction se produit simultanément avec les réactions compétitives que sont les réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrodésazotation, d'hydrogénation. Les mécanismes de désoxygénation s'en trouvent donc influencés [9]. La formulation du catalyseur joue sur l'ordre d'élimination des différents hétéroatomes (S, N et O) et sur les vitesses relatives des réactions mises en jeu (HDS, HDN et HDO) (cf. Figure 20) [48].

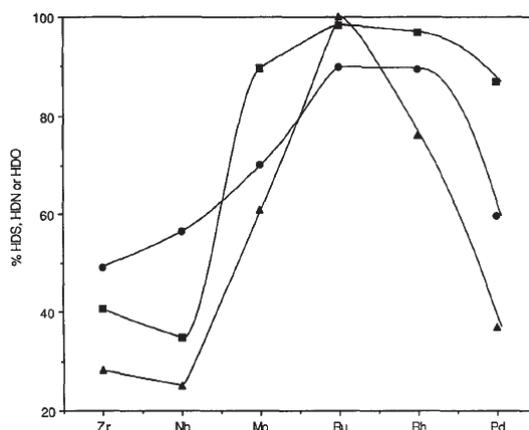


Figure 20 : Élimination simultanée du soufre (HDS,■), de l'azote (HDN,▲) et de l'oxygène (HDO,●) d'un naphta dérivé du charbon en présence de sulfures de métaux de transition en fonction de la position du métal dans la classification périodique (T=350°C) [48]

La température est également un facteur influençant l'ordre des différentes réactions d'hydrotraitement ainsi que la conversion des produits contenant un hétéroatome [49].

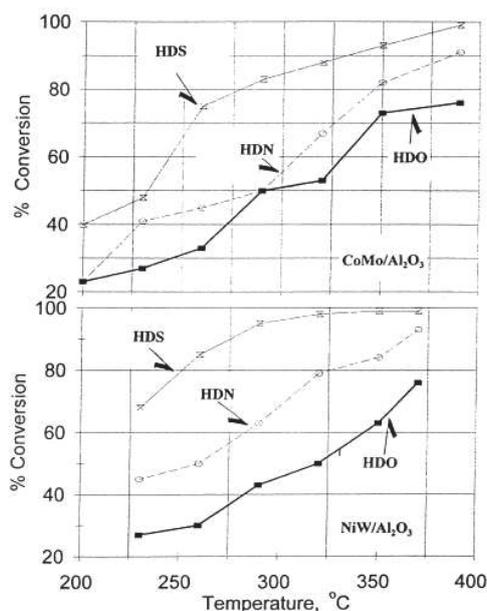


Figure 21 : Effet de la température sur les réactions HDS, HDN et HDO d'une charge issue du charbon [49]

L'ordre généralement admis pour l'élimination des hétéroatomes au cours du processus d'hydrotraitement est HDS > HDO > HDN [9]. Cet ordre se vérifie pour les charges dans lesquelles les composés contenant les atomes de soufre, d'azote ou d'oxygène sont analogues. Un ordre différent a ainsi également été constaté (cf. Figure 21) : HDS > HDN > HDO. Cet ordre des réactions peut s'expliquer par la présence dans la charge des composés oxygénés les moins réactifs (cycle furanique) et des composés azotés les plus réactifs (quinoléines).

II.4 Activités catalytiques des sulfures de métaux de transition en hydrotraitement - Courbes en volcan

Même si industriellement seules les phases sulfures Ni(Co)MoS ou NiWS sont utilisées, de nombreuses phases sulfures de métaux de transition (SMT) sont connues pour être actives dans les différentes réactions d'hydrotraitement décrites précédemment [50].

Pecoraro et Chianelli [51] ont été les premiers à tenter de rationaliser leur performance catalytique. Ainsi, ils ont mis en évidence une relation entre l'activité intrinsèque des SMT dans la réaction d'HDS du dibenzothiophène (DBT) et la position du métal de transition dans la classification périodique. Ils ont ainsi obtenu des courbes en volcan. Les résultats révèlent que les métaux de transition situés sur la première période sont très peu actifs alors que les métaux des deuxième et troisième périodes présentent un maximum d'activité. Ainsi les activités spécifiques observées évoluent dans l'ordre suivant : $\text{RuS}_2 > \text{Rh}_2\text{S}_3 > \text{PtS} > \text{PdS} > \text{MoS}_2 \sim \text{Cr}_2\text{S}_3 \sim \text{Ni}_3\text{S}_2$. Le sulfure de ruthénium est donc le catalyseur présentant la plus forte activité spécifique avec un facteur 3 par rapport au sulfure de rhodium et un facteur 23 par rapport aux sulfures de platine et de palladium. La normalisation des activités par l'aire spécifique modifie partiellement l'ordre précédent. Ainsi le sulfure de rhodium devient le sulfure le plus actif. Les activités intrinsèques évoluent alors dans l'ordre : $\text{Rh}_2\text{S}_3 \sim \text{RuS}_2 > \text{Pd} > \text{Pt} \sim \text{MoS}_2 \sim \text{Ni}_3\text{S}_2 \sim \text{Co}_9\text{S}_8 \sim \text{Cr}_2\text{S}_3$. Le sulfure de rhodium est près de 16 fois plus actif que le sulfure de molybdène.

En accord avec le principe de Sabatier, Pecoraro et Chianelli suggèrent un lien entre l'activité catalytique et l'enthalpie de formation du sulfure de métaux de transition (Figure 22). L'enthalpie de formation, et donc la force de la liaison métal-soufre dans le sulfure de métaux de transition, décroît le long de la classification périodique.

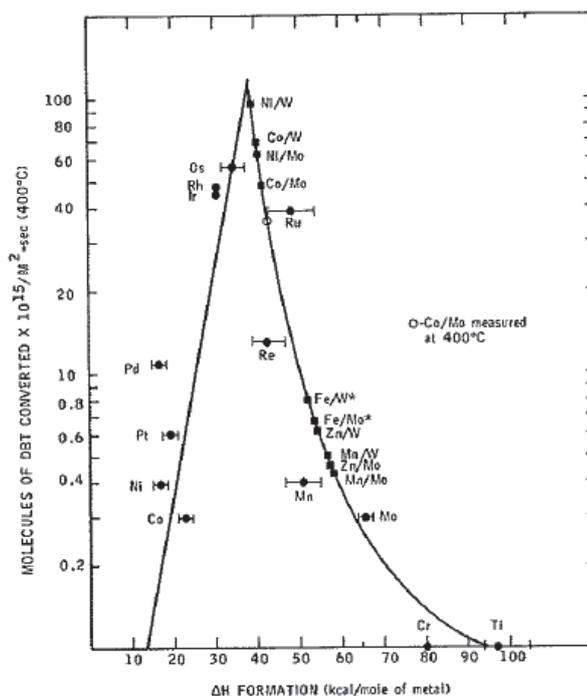


Figure 22 : Activités obtenues en HDS en fonction de l'enthalpie de formation [52]

Ainsi, l'activité optimale correspondrait à une chaleur d'adsorption modérée, obtenue pour les sulfures de métaux de transition présentant une enthalpie standard de formation intermédiaire (29-55 kcal/mol). Une trop forte chaleur d'adsorption conduirait à un empoisonnement la surface du catalyseur par le réactif à désulfurer alors qu'une chaleur trop faible induirait une adsorption limité du composé soufré. Cette interprétation est aussi en accord avec le fait que les sites actifs en HDS sont des sites anioniques vacants ou des sites insaturés (CUS) [53]. Cependant, cette théorie ne permet pas d'expliquer le comportement des métaux de transition de la première série. En effet, d'après son enthalpie d'adsorption, MnS devrait être une des phases sulfures les plus actives à la vue de son enthalpie de formation (51 kcal/mol). Or, expérimentalement, MnS présente une faible activité.

Des résultats comparables à ceux de Pecoraro et Chianelli ont été observés sur des catalyseurs supportés par Vissers et al. [54] et Ledoux et al. [55] lors de la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène.

Une dizaine d'années plus tard, Nørskov et al. [56] se basent sur des calculs *ab initio* et obtiennent une variation monotone décroissante de l'activité en fonction de l'énergie de liaison métal soufre (E_{MS}) (Figure 23).

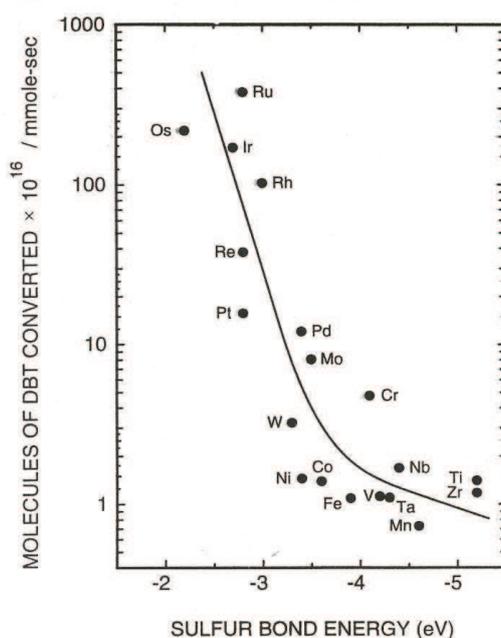


Figure 23 : Activité catalytique [57] en fonction de l'énergie de liaison obtenue par Nørskov [58]

Pour Nørskov et al., l'énergie de liaison métal-soufre est la variable importante qui permet d'expliquer les tendances périodiques. Ils proposent alors une interprétation peu compatible avec le principe de Sabatier, entre la force de la liaison soufre-métal et l'activité catalytique. Ainsi, plus la force de la liaison serait faible, plus l'activité en HDS serait importante. L'activité en HDS serait alors uniquement proportionnelle au nombre de sites actifs (lacunes) à la surface du catalyseur et donc inversement proportionnelle à la force de la liaison métal-soufre. Cela s'explique par le fait que les molécules soufrées s'adsorbent à la surface du catalyseur sur les lacunes en soufre, donc sur des cations métalliques. Ainsi lorsque l' E_{MS} décroît, les lacunes en soufre se forment plus facilement et donc l'activité augmente et est proportionnelle au nombre de sites. Cette proposition est critiquable sur plusieurs points. Tout d'abord, seule la structure CsCl est utilisée pour représenter les propriétés des SMT et la définition de la force de liaison métal-soufre utilisée ne représente pas l'énergie de cohésion de la liaison chimique. De plus, plus l'énergie de liaison M-S décroît, plus l'adsorption des composés soufrés décroît et donc moins ils peuvent réagir. Ainsi, considérer la formation de lacune comme seul critère est insuffisant.

Lacroix et al. se sont intéressés aux propriétés hydrogénantes des sulfures de métaux de transition massiques [59]. Les auteurs ont cherché à classer les performances hydrogénantes des catalyseurs en testant ces derniers dans les réactions d'hydrogénation du biphenyl (BP) et d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT). La réaction d'hydrogénation du BP a été étudiée entre 510 K et 560 K sous une pression totale de 22.5×10^5 MPa. L'HDS du DBT a été étudiée dans

une gamme de température allant de 523 K à 573 K à pression atmosphérique. Bien que les conditions expérimentales de ce travail et de celui de Pecoraro et Chianelli soient différentes pour l'HDS du DBT, les tendances générales observées sont similaires (Figure 24).

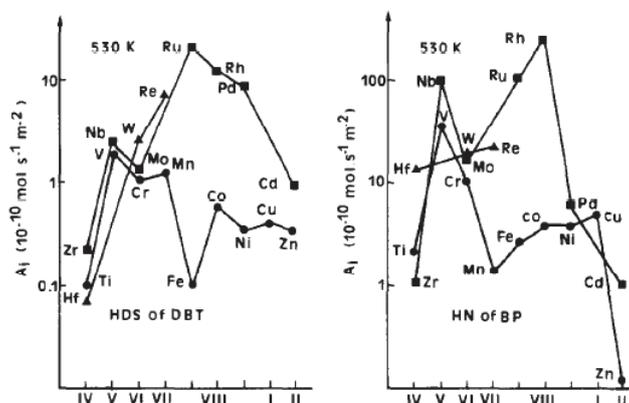


Figure 24 : Activités intrinsèques des sulfures de métaux de transition pour l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (HDS of DBT) et l'hydrogénation du biphenyle (HN of BP) ($T=530 \text{ K}$) [59]

Les sulfures de ruthénium, de rhodium, de rhénium et de palladium ont des activités intrinsèques élevées (environ $10 \times 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Les sulfures de molybdène et de tungstène ont des activités intermédiaires au alentour de $1 \times 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ soit 10 fois moins que les premiers sulfures cités. Enfin les sulfures de métaux de transition de la première période (Co, Fe, Ni, Cu, Zn, Ti) sont très peu actifs. Des différences d'activités sont constatées avec les travaux précédents concernant les sulfures de vanadium et de niobium. Ces différences s'expliqueraient par l'existence de plusieurs stœchiométries des sulfures qui n'auraient pas la même activité catalytique. Dans le cas de la réaction d'hydrogénation du BP, les sulfures les plus actifs sont les sulfures de rhodium et de ruthénium avec des activités intrinsèques de $3 \times 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et $1 \times 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ respectivement. Le sulfure de rhodium est ainsi 20 fois plus actif que le sulfure de molybdène MoS_2 , 65 fois plus actif que le sulfure de cobalt Co_9S_8 et près de 79 fois plus actif que le sulfure de nickel Ni_3S_2 .

Les progrès en modélisation moléculaire ont permis de calculer l'énergie de liaison métal-soufre pour des structures réelles de SMT 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 (HDT). Ainsi Toulhoat et Raybaud [60,61] ont pu apporter des améliorations au concept de Pecoraro et Chianelli grâce à des calculs *ab initio*. Ils ont bâti leur argumentation sur le concept d'énergie de cohésion qui représente l'énergie d'atomisation du composé. L'énergie de cohésion est obtenue en additionnant les chaleurs de sublimation des éléments et la chaleur de formation du composé. L'énergie de liaison métal-soufre (E_{MS}) est la

fraction de l'énergie de cohésion qui est assignée à la liaison M-S. Ce calcul tient donc compte du degré de coordination autour du métal de transition et de l'atome de soufre (y compris la coordination S-S pour certain sulfure tel que RuS_2) et de la structure stable dans les conditions d'HDS.

Lorsque les activités obtenues en HDS par Pecoraro et Chianelli [51] sont représentées en fonction de E_{MS} [62] une courbe en volcan est obtenue (Figure 25).

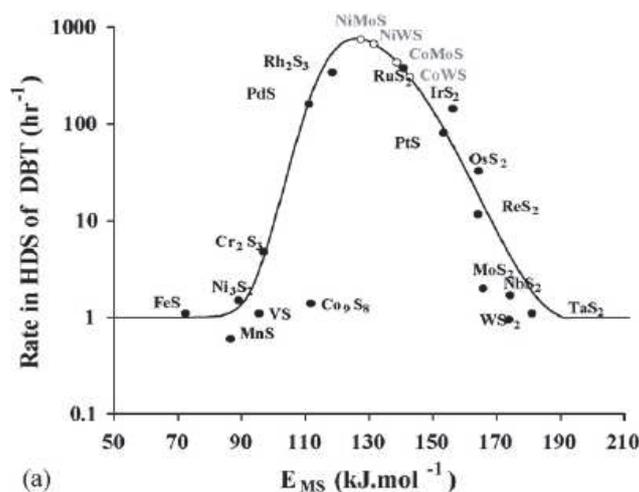


Figure 25 : Tendances périodiques obtenues en utilisant les résultats expérimentaux en HDS de Pecoraro et Chianelli [51] et E_{MS} [62]

Il est à noter que l'utilisation de l'énergie de cohésion permet de rationaliser les faibles activités obtenues pour les métaux de la première série du groupe VIII, les enthalpies de formation étant différentes des énergies de cohésion. Ainsi, il a été possible de rationaliser l'activité HDS de l'ensemble des sulfures de métaux de transition. De plus, l'utilisation de l'énergie de cohésion permet d'obtenir des résultats en accord avec le principe de Sabatier. En effet, comme le montre la Figure 25, les catalyseurs ayant une E_{MS} intermédiaire (110-150 kJ/mol) sont les plus actifs. Les phases sulfures dont E_{MS} est trop importante sont peu actives : la lacune en soufre, siège de l'activité, peut difficilement se former et se régénérer. Pour les phases sulfures où le soufre est trop faiblement lié au métal (faible E_{MS}), l'adsorption de la molécule organique à désulfurer sera trop faible pour que la réaction ait lieu. Ainsi, seules les phases sulfures ayant une E_{MS} intermédiaire permettent une adsorption ni trop faible ni trop forte de la molécule à désulfurer et la désorption de H_2S formé au cours de la réaction.

Dans ces théories, l'activité catalytique est reliée à une E_{MS} calculée *ab initio* au cœur du sulfure massique. Or la réaction catalytique a lieu à la surface du catalyseur. Il est donc nécessaire de faire l'hypothèse que ces corrélations sont aussi vraies à la surface, dont l'état dans les conditions réactionnelles peut être différent du sulfure massique. Afin de s'assurer de la véracité de cette

hypothèse, Raybaud et al. [63,64] ont réalisé des calculs d' E_{MS} pour des sites de surface de catalyseurs MoS_2 , WS_2 , et promus en fonction de la composition de la phase gaz H_2/H_2S . Ainsi, pour les phases sulfures étudiées (MoS_2 , WS_2 , $CoMoS$, $NiMoS$, $CoWS$ et $NiWS$), les énergies de liaison métal-soufre calculées en surface sont corrélées aux E_{MS} calculées au cœur de la phase massique. Ce lien entre la surface et l'activité catalytique a été aussi démontré pour le sulfure de ruthénium [65,66]. L'introduction de modèles géométriques les plus pertinents possibles dans les calculs *ab initio* est donc nécessaire afin de prendre en compte au mieux la sensibilité de l'activité à la structure.

À la lumière de cette théorie, Guernalec et al. se sont intéressés à la réaction d'hydrogénation du toluène sous différentes pressions partielles d' H_2S ($P_{Totale} = 3,5$ bar, $T = 623$ K) pour plusieurs phases sulfures supportées sur alumine [67,68]. Les phases sulfures choisies pour couvrir une large gamme d' E_{MS} sont MoS_2 , RuS_2 , $NiMoS$, Rh_2S_3 et Cr_2S_3 . Guernalec et al. ont ainsi pu montrer que le descripteur E_{MS} pouvait être généralisé à la réaction d'hydrogénation du toluène. De plus, ils ont montré que la pression partielle d' H_2S a un impact sur l'activité des phases sulfures (Figure 26). Cet impact diffère selon l'énergie de liaison métal-soufre. Ainsi, pour de faible E_{MS} , comme le sulfure de chrome, la pression partielle d' H_2S a un effet promoteur alors que pour les plus fortes E_{MS} la pression d' H_2S a un effet inhibiteur.

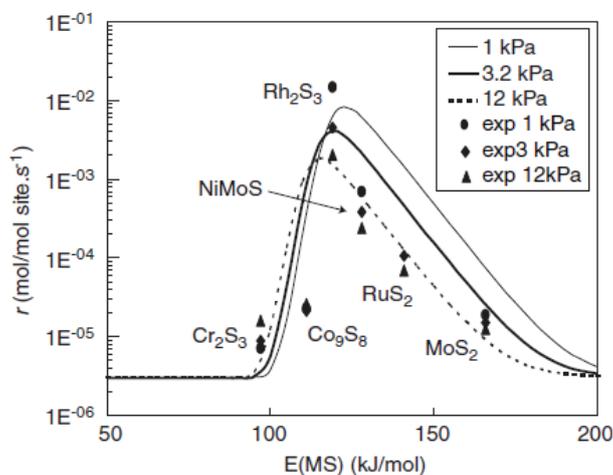


Figure 26 : Activité hydrogénante expérimentale du toluène en fonction de l'énergie de liaison E_{MS} à différentes pressions partielles d' H_2S [67]

Récemment, Daudin et al. [69,70] ont montré qu'il est possible de généraliser l'utilisation de courbes en volcan à l'hydrogénation du 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N) et à l'HDS du 2-méthylthiophène (2MT) dans des conditions d'HDS sélective d'essence de FCC ($T = 523$ K et $P = 2$ MPa). Une courbe en volcan est ainsi obtenue pour représenter l'activité de sulfures de

métaux de transition massiques en fonction de leur activité intrinsèque en hydrogénation du 2,3 DMB2N (Figure 27) et en HDS du 2MT (Figure 28).

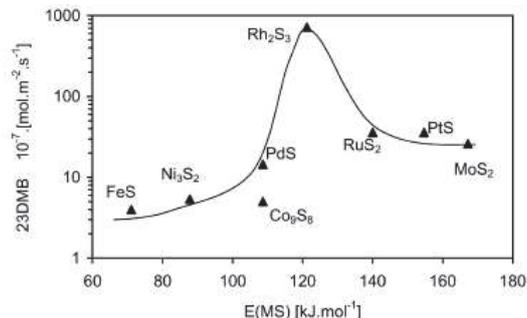


Figure 27 : Transformation du 2,3DMB2N – Activités hydrogénantes ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) en fonction de l'énergie de liaison métal-soufre (EMS) ($T=523\text{ K}$, $P=2\text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{charge}=362\text{ L/L}$) [69]

Le sulfure de rhodium Rh_2S_3 a été observé comme le plus actif. L'activité hydrogénante décroît ensuite dans l'ordre $\text{RuS}_2 > \text{PtS} > \text{MoS}_2 > \text{PdS} > \text{Co}_9\text{S}_8 > \text{Ni}_3\text{S}_2$. Rh_2S_3 est près de 20 fois plus actif que les sulfures de ruthénium et de platine et près de 144 fois par rapport aux sulfures de nickel et de cobalt.

Lors de l'étude de l'hydrodésulfuration du 2-methylthiophène en présence de sulfures de métaux de transition massiques monométalliques et mixtes (phases CoMoS et NiMoS) [70], Daudin et al. ont montré que les sulfures Rh_2S_3 , NiMoS et CoMoS sont les plus actifs devant RuS_2 , PdS , Co_9S_8 , PtS , MoS_2 et Ni_3S_2 (Figure 28). Les phases mixtes CoMoS et NiMoS ont également été observées comme actives pour l'hydrogénation du 23DMB2N.

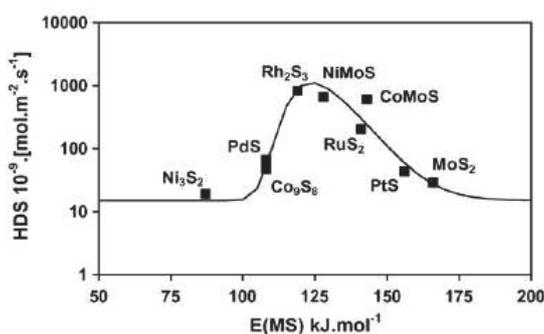


Figure 28 : Hydrodésulfuration du 2MT - Comparaison entre les résultats expérimentaux et un modèle cinétique (ligne noire) en fonction de l'énergie de liaison métal-soufre (EMS). ($T=523\text{ K}$, $P=2\text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{charge}=362\text{ L/L}$) [70]

Olivas et al. se sont intéressés à la transformation de deux molécules modèles (la furfurylamine (FA) et le dibenzothiophène (DBT)) en présence de catalyseurs massiques Me/MoS_2 (avec $\text{Me}=\text{Co}$, Ni et Fe) [71]. La furfurylamine est une molécule modèle intéressante car elle peut se transformer selon les voies d'hydrodésazotation (HDN) et d'hydrodésoxygénation (HDO). Les

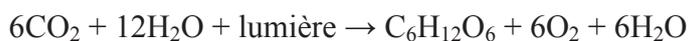
résultats montrent que la nature du métal influe sur la voie de transformation. Ainsi en présence de nickel et de fer, la FA se transforme selon la voie d'HDN alors que la réaction suit la voie d'HDO en présence de cobalt. Il a également été montré que l'activité spécifique ($\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$) est influencée par la nature du promoteur. Le catalyseur Ni/MoS₂ est ainsi deux fois plus actif que Co/MoS₂ et six fois plus actif que Fe/MoS₂. La transformation du dibenzothiophène suit les deux voies principales connues dans la littérature : la voie d'hydrodésulfuration directe (DDS) et la voie d'hydrogénation (HYD). La voie DDS est la voie principale en présence de chaque phase catalytique testée. Le rapport DDS/HYD varie dans le sens Fe/MoS₂>Co/MoS₂>Ni/MoS₂. Le catalyseur Ni/MoS₂ est le catalyseur le plus actif pour la transformation du DBT. L'évolution de l'activité intrinsèque est la suivante : Ni/MoS₂>Co/MoS₂>Fe/MoS₂. Ni/MoS₂ est 1.1 et 1.6 fois plus actif que Co/MoS₂>Fe/MoS₂ respectivement.

Les sulfures de métaux de transition sont donc actifs pour les réactions d'hydrogénation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodésazotation et d'isomérisation. Les activités catalytiques varient selon la nature du métal. Ainsi Rh₂S₃ et RuS₂ sont souvent observés comme étant les catalyseurs les plus actifs à l'inverse des sulfures de cobalt et de nickel.

III. Réactivité des composés oxygénés en hydrotraitement

III.1 Généralités sur la valorisation de la biomasse

Le terme "biomasse" représente l'ensemble des produits organiques d'origine végétale ou animale destinés à des fins énergétiques ou agronomiques. La biomasse est issue de la photosynthèse chlorophyllienne et suit la réaction suivante :



Forme d'énergie renouvelable, stockable et également répartie sur la planète, son utilisation dans le secteur énergétique va croître dans les prochaines années. Dans l'Union Européenne, la production de biomasse solide (bois, paille, déchets végétaux et animaux) a augmenté de 3,1 Mtep (Méga tonnes équivalent pétrole) entre 2004 et 2005 pour atteindre 58,7 Mtep.

La Commission Européenne a fixé pour objectif que 20 % de l'énergie soit produite à partir de sources renouvelables dans la consommation totale d'énergie de la Communauté d'ici à 2020 et d'une part minimale de 10 % de biocarburants dans la consommation totale d'essence et de gazole destinés au transport [72].

Il existe trois types de biomasse : la biomasse lipidique, la biomasse lignocellulosique et la biomasse à glucides.

La biomasse lipidique peut être obtenue à partir d'huiles végétales, de graisses animales ou d'huiles usagées. Les plantes oléagineuses pouvant être utilisées pour obtenir du carburant sont le tournesol, le soja, les arachides et le colza. Les huiles végétales obtenues sont principalement composées de triglycérides (entre 97% et 99%). Il s'agit de molécules de glycérol estérifiées par trois longues chaînes d'acides gras (Figure 29).

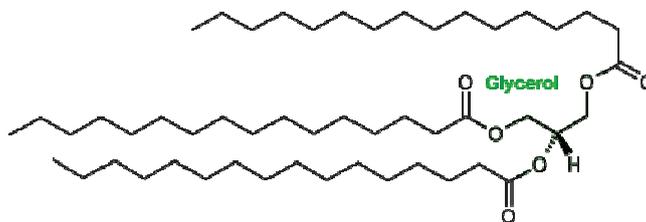


Figure 29 : Exemple d'un triglycéride (ici, le tripalmitoylglycérol)

Il existe une grande variété d'huiles végétales et chaque huile est composée de triglycérides différents selon le nombre d'insaturations et la longueur de la chaîne d'acide gras. Ainsi, les principaux acides gras que l'on trouve dans les huiles sont : l'acide oléique (C18:1), l'acide palmitique (C16:0), l'acide linoléique (C18:2) et l'acide stéarique (C18:0). Le Tableau 3 donne un aperçu des compositions de différentes huiles.

Tableau 3 : Compositions d'huiles végétales (% poids des acides gras) [73,74]
"C14:0" signifie que l'acide gras contient 14 atomes de carbones et 0 double liaison

huiles végétales	triglycérides									
	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
colza		5	2.5	59	21	9	<0.5	1	<0.5	1
maïs	0 – 0.3	7 – 16.5	1 – 3.3	20 – 43	39 – 62.5	0.5 – 13.5				
coton	0.6 – 1.5	21.4 – 26.4	2.1 – 5	14.7 – 21.7	46.7 – 58.2					
palme	1	44	6	38	10	<0.5	<0.5			
arachide	0 – 0.5	6 – 14	1.9 – 6	36.4 – 67.1	13 – 43					0 – 0.3
soja		10	4	23	53	8	<0.5	<0.5	<0.5	
tournesol		6	5	18	69	<0.5	<0.5	<0.5	1	

D'autres constituants tels que les acides gras libres, les monoglycérides et diglycérides, les phospholipides, les tocophérols, les stérols et certains métaux - Ca, Mg, Na et Pb - peuvent aussi être présents dans les huiles végétales, mais seulement à l'état de traces.

La biomasse lignocellulosique provient quant à elle de matériaux tels que le bois et la paille. Elle est composée de trois polymères de la paroi cellulaire végétale : la cellulose, l'hémicellulose et

la lignine. La lignine est un ensemble de monolignols polymérisés alors que la cellulose est faite de la répétition du monomère glucose. L'hémicellulose est constituée de monomères glucidiques qui peuvent être du glucose mais aussi du xylose, du mannose, du galactose, du rhamnose, ou de l'arabinose. La Figure 30 représente la structure d'un monolignol, du glucose et du xylose.

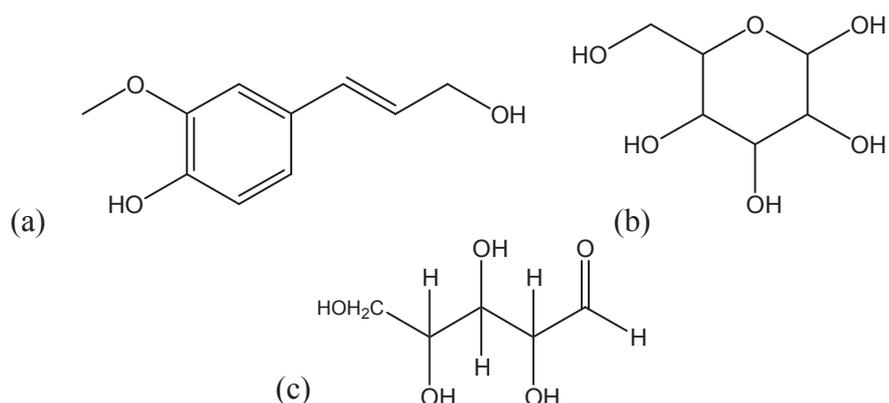


Figure 30 : Représentation (a) d'un monolignol (alcool coniférylique), (b) du glucose et (c) du xylose

La proportion de chacun de ces constituants varie selon la biomasse considérée (Tableau 4) [75].

Tableau 4 : Composition de la biomasse lignocellulosique [75]

Biomasse	Lignine (%)	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)
Bois tendre	27 – 30	35 – 42	20 – 30
Bois dur	20 – 25	40 – 50	20 – 25
Paille de blé	15 – 20	30 – 43	20 - 27

Le troisième type de biomasse est la biomasse à glucides. Celle-ci est issue des cannes à sucre, betteraves sucrières ou des céréales.

Le biodiesel et l'éthanol constituent la première génération des biocarburants. Le biodiesel est obtenu par transestérification des huiles végétales en présence de méthanol. L'EMHV obtenu est ensuite utilisé en mélange avec du diesel. L'éthanol est issu de la fermentation des sucres des plantes sucrières et céréalières. Il peut être utilisé pur ou mélangé avec de l'essence. Cependant, en

Europe, l'éthanol est souvent transformé en ETBE (éthyltertiobutyléther), par réaction avec de l'isobutène issu des raffineries, puis mélangé à de l'essence.

Bien que réelles, les perspectives de développement de cette première génération risquent de se heurter à des difficultés en ce qui concerne l'approvisionnement en matières premières (huiles végétales). En effet l'utilisation des terres cultivables à des fins alimentaires restera prioritaire. Le développement de ces filières dites de première génération est indispensable mais la production restera limitée.

Ainsi, des technologies dites de seconde génération présentant l'avantage de valoriser la lignocellulose des plantes sont en cours de développement. Trois voies sont proposées pour la production de carburant à partir de la biomasse lignocellulosique. Ces voies sont d'une part la gazéification pour produire un gaz de synthèse (SynGas) suivi de la réaction Fischer-Tropsch, la liquéfaction thermochimique pour la production de bio-huiles et l'hydrolyse enzymatique (ou acide) pour la production de sucres et donc d'éthanol. Une autre voie de valorisation de la biomasse oléagineuse est également en développement d'un point de vu industriel. Il s'agit de l'hydrotraitement des huiles végétales et plus particulièrement de la désoxygénation des triglycérides afin d'obtenir un diesel paraffinique.

La réaction de désoxygénation trouve aussi une application dans l'hydrotraitement des huiles de pyrolyse. En effet, de nombreux composés phénoliques mais aussi des dérivés du furane et des esters aliphatiques sont présents dans ces huiles [9].

Cette alternative à la transestérification est déjà une réalité industrielle. En effet, la compagnie finlandaise Neste Oil a développé et commercialisé le procédé NexBTL™ pour la production de diesel à partir d'huiles végétales et de graisses [76-78]. D'autres acteurs industriels comme UOP [79] et Syntroleum [80] ont développé leur propre solution de transformation des huiles en carburant. ConocoPhillips [81] et Petrobras [82] ont développé des solutions de co-traitement, mélangeant ainsi des huiles végétales et du gazole.

La société Haldor Topsøe a étudié la réaction d'HDO d'un mélange de diesel léger (LGO) et d'huile de colza (0, 15 et 25 % vol.) sous des conditions d'hydrotraitement ($T = 623 \text{ K}$ et $P = 4.6 \text{ MPa}$) [83]. Sebos et al. se sont intéressés au comportement d'un mélange d'huile de coton (10% poids) et de diesel désulfuré sur un catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans un intervalle de température de $578 - 618 \text{ K}$ à une pression de 3.0 MPa [84]. Dans chacun des cas, l'addition d'huile végétale a permis d'améliorer la qualité carburant des produits (cétane notamment).

La Figure 31 présente le schéma de procédé de diesel vert utilisé par UOP [85].

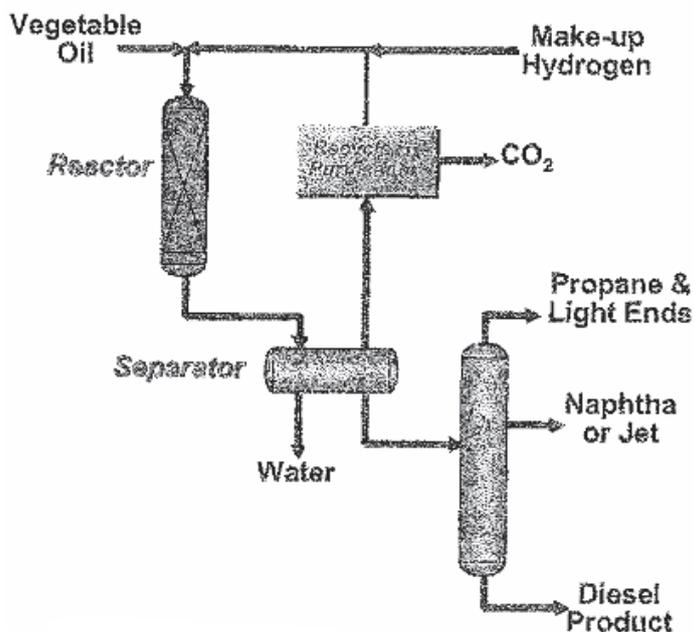


Figure 31 : Schéma simplifié de la production de diesel vert utilisé par UOP [85]

L'huile végétale est acheminée jusqu'au réacteur où elle est mélangée avec de l'hydrogène et portée à la température de réaction pour former le diesel vert. Le mélange passe ensuite dans un séparateur où l'eau, le gaz et le carburant sont séparés. Le carburant est alors distillé et les différents produits sont obtenus (le diesel, le naphtha et le propane). Le gaz est purifié et l'hydrogène obtenu est recyclé.

De nombreuses huiles végétales ont été testées dans cette unité (soja, colza, palme). Les propriétés des produits ainsi que les rendements dans les différentes coupes sont récapitulés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Rendements et propriétés des produits obtenus lors de la production de diesel vert par UOP [85]
 (*caractéristiques du diesel pétrolier conventionnel)

Rendement en produits	
Naphta (% vol.)	1-10
Diesel (% vol.)	88-98 +
Caractéristiques du diesel vert	
Indice de cétane	> 80 (51*)
ppm S	< 1 (< 10*)

Le diesel vert obtenu présente d'excellentes propriétés en tant que carburant : indice de cétane élevé, très peu de soufre. De plus sa densité est plus faible que celle du diesel pétrolier.

III.2 Réactivités des triglycérides et des composés oxygénés aliphatiques

De nombreuses études ont été menées pour comprendre la réactivité des différents composés oxygénés. Ainsi, Laurent et Delmon [86,87] et Gandarias et al. [88] se sont intéressés à la réactivité des composés phénoliques provenant de la biomasse lignocellulosique. Des études ont aussi porté sur la réactivité du benzofurane et de ses dérivés provenant du charbon [89].

Peu d'études portent sur l'hydrodésoxygénation des esters et des dérivés aliphatiques, composés présents dans les effluents provenant de la biomasse lignocellulosique. Ces composés représentent aussi les fonctions chimiques présentes dans les triglycérides, composants majoritaires des huiles végétales. Il est alors important de connaître l'influence de ces molécules sur les catalyseurs utilisés ainsi que les réactions ayant lieu en vue de l'optimisation de l'hydrodésoxygénation de ces huiles.

III.2.1 Transformation de composés de type ester et de dérivés aliphatiques en présence de catalyseurs sulfures

III.2.1.1 Transformation de molécules modèles

Laurent et Delmon se sont intéressés à l'hydrodésoxygénation des cétones et des esters [86]. Les molécules oxygénées modèles choisies sont la 4-méthylacétophénone et le di-éthyldécanedioate (Figure 32).

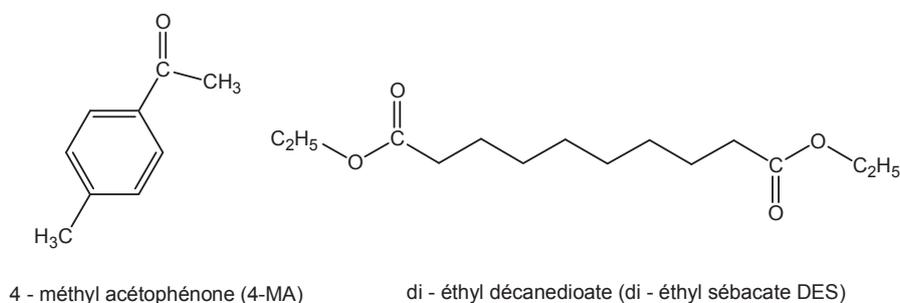


Figure 32 : Structure des molécules modèles choisies

Les tests ont été réalisés à des températures comprises entre 533 K et 573 K avec une pression totale de 7.0 MPa dans un réacteur batch sur des catalyseurs classiques d'hydrotraitement (CoMo/ γ -Al₂O₃ et NiMo/ γ -Al₂O₃). Les résultats obtenus permettent de conclure que les cétones sont facilement et sélectivement hydrogénées à des températures supérieures à 473 K, le seul produit formé étant le methyl-ethylbenzène. De même, les groupements carboxyliques sont hydrogénés en groupements méthyles. Cependant une réaction de décarboxylation est aussi possible sur ces composés à une température proche de 573 K.

Şenol et al. ont plus récemment étudié l'hydrodésoxygénation d'esters méthyliques [90-93]. Ils ont évalué les performances catalytiques de catalyseurs NiMo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ en présence d'une molécule modèle : l'heptanoate de méthyle. Par la suite, les réactivités de l'heptanol et de l'acide heptanoïque ont également été étudiées (intermédiaires réactionnels de transformation de l'ester).

Les expériences menées en phase gaz dans un réacteur tubulaire à 523 K sous une pression de 1.5 MPa ont permis d'obtenir une conversion d'heptanoate de méthyle de 78% sur le catalyseur NiMo et une conversion de 46% sur le catalyseur CoMo. Les principaux produits formés sont des hydrocarbures linéaires (C₆-C₇), l'heptanol, l'acide heptanoïque et l'heptanoate d'heptyle. Quelques traces de composés sulfurés ont aussi été détectées. La Figure 33 présente la distribution totale des produits obtenus lors de la réaction de désoxygénation de l'heptanoate de méthyle.

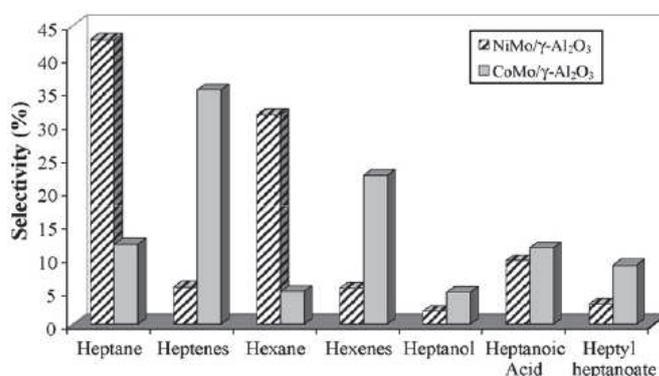


Figure 33 : Distribution totale des produits pour la réaction de l'heptanoate de méthyle sur les catalyseurs sulfurés NiMo/γ-Al₂O₃ et CoMo/γ-Al₂O₃ (T = 523 K, P = 1.5 MPa) [91]

La Figure 34 représente l'évolution de la conversion de l'heptanoate de méthyle en fonction du temps de réaction.

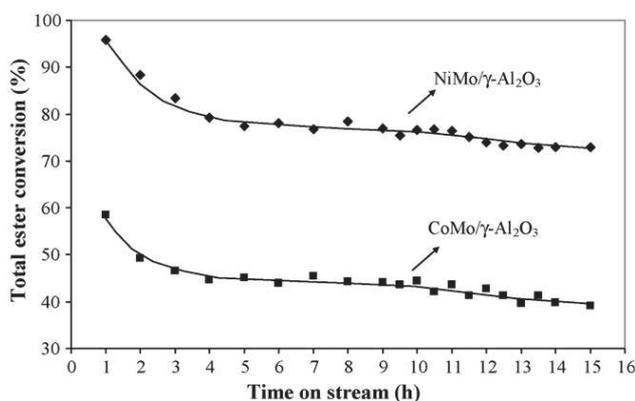


Figure 34 : Évolution de la conversion de l'heptanoate de méthyle sur les catalyseurs sulfurés NiMo/γ-Al₂O₃ et CoMo/γ-Al₂O₃ en fonction du temps de contact (T = 523 K, P = 1.5 MPa) [91]

La diminution initiale de la conversion de l'heptanoate de méthyle révèle une désactivation du catalyseur. Şenol et al expliquent cette désactivation initiale par l'augmentation de la quantité de carbone (formation de coke) et la diminution de la quantité de soufre sur le catalyseur. Initialement, la teneur en soufre sur les catalyseurs présulfurés est d'environ 7% poids. À la fin de la réaction, la teneur en soufre est de 6% poids sur le catalyseur NiMo et de 5.4% poids sur le catalyseur CoMo.

La conversion obtenue sur le catalyseur NiMo est de 67%. La majorité des hydrocarbures obtenus sont saturés (heptane et hexane avec des sélectivités de 43% et 32%). A l'inverse, la conversion sur le catalyseur CoMo est de 34% et les hydrocarbures formés majoritairement sont insaturés (heptène et hexène avec des sélectivités de 35% et 23%).

La transformation de l'heptanol mène majoritairement à l'heptane sur les deux catalyseurs. La transformation de l'acide heptanoïque sur le catalyseur NiMo a permis d'obtenir principalement des hydrocarbures saturés (heptane et hexane avec des sélectivités de 50% et 28%) alors que sur le catalyseur CoMo des hydrocarbures insaturés (heptène et hexène avec des sélectivités de 43% et 20%) sont obtenus en majorité. La formation des hydrocarbures en C₆ peut s'expliquer par des réactions de décarboxylation (élimination de CO₂) ou de décarbonylation (élimination de CO). Les conversions les plus élevées sont toujours obtenues sur le catalyseur NiMo. Finalement, l'heptanol et l'acide heptanoïque apparaissent comme des intermédiaires réactionnels. Ainsi, Şenol et al. proposent le schéma réactionnel suivant pour la désoxygénation de l'heptanoate de méthyle (Figure 35).

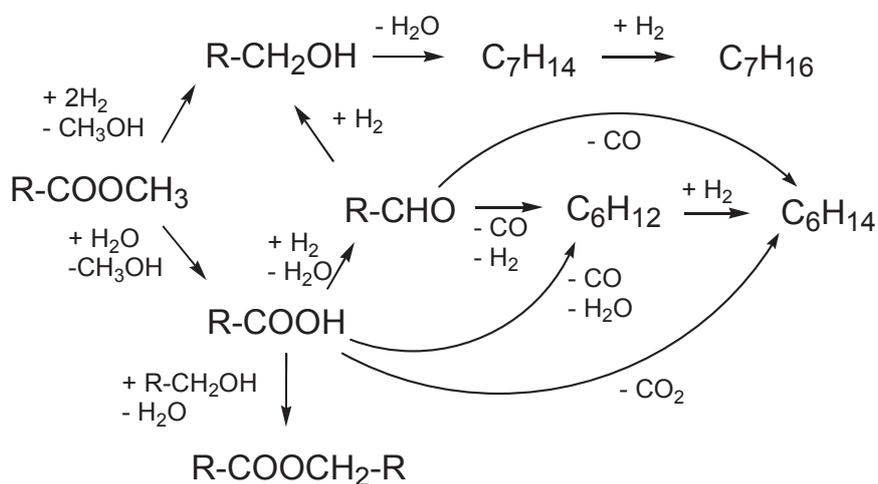


Figure 35 : Schéma réactionnel proposé par Şenol et al. pour la réaction de désoxygénation de l'heptanoate de méthyle (R = C₆H₁₃) (adapté de [91])

Trois voies de réaction sont proposées sur le schéma réactionnel ci-dessus. La première voie est la voie d'hydrodésoxygénation (HDO) qui conserve le nombre de carbone de la chaîne carbonée initiale et mène donc à l'heptane avec la formation d'eau. L'ester est tout d'abord transformé en acide

heptanoïque par une réaction d'hydrolyse. L'heptanal est ensuite obtenu à partir de cet acide carboxylique par réaction d'hydrogénolyse puis hydrogéné pour former l'heptanol. L'alcool peut également provenir d'une hydrogénolyse directe de l'ester. Enfin, l'heptanol est transformé en heptène par déshydratation et ce dernier forme ensuite l'heptane par hydrogénation. La seconde voie de réaction est la voie de décarbonylation/décarboxylation (DCO) qui mène à l'obtention d'alcane présentant un atome de carbone de moins que la chaîne carbonée initiale et à l'émission d'oxydes de carbone (CO et/ou CO₂). L'acide heptanoïque peut se transformer en hexane soit directement par la réaction de décarboxylation soit par une suite de décarbonylation et d'hydrogénation par l'intermédiaire de l'heptène. L'heptanal se transforme en hexane par une réaction de décarbonylation directe ou par une suite de décarbonylation et d'hydrogénation mettant en jeu l'heptène. Enfin, la troisième voie de réaction est la voie d'estérification qui mène à la formation d'heptanoate d'heptyle par réaction entre l'acide heptanoïque et l'heptanol.

Le schéma réactionnel proposé fait apparaître l'heptanal comme l'intermédiaire réactionnel orientant la sélectivité de la réaction selon la voie HDO ou DCO. Néanmoins, aucune étude n'élucide proprement le mécanisme de décarbonylation/décarboxylation qui sont des voies inédites notamment en milieu hydrogénant et en présence de sulfures de métaux de transition.

Dans toutes les réactions étudiées, le rendement en désoxygénation ainsi que la conversion ont toujours été supérieurs sur le catalyseur NiMo que sur le catalyseur CoMo. Ainsi, le catalyseur NiMo est plus actif pour les réactions d'HDO des composés aliphatiques oxygénés comme les alcools, les esters et les acides carboxyliques que le catalyseur CoMo.

Donnis et al. ont étudié l'hydrotraitement de différents composés oxygénés [83]. La première molécule modèle utilisée est le dodécanoate de méthyle (ou méthyle laurate) lors de tests en présence d'un catalyseur NiMoP à 573 K sous une pression de 5 MPa avec un rapport H₂/charge de 1250 NL/L. La transformation du dodécanoate de méthyle mène à la formation d'hydrocarbures linéaires *n*-C₁₁ et *n*-C₁₂. L'existence de ces deux familles de produits met à jour la présence de deux voies de réactions comme déjà décrit précédemment. Les hydrocarbures *n*-C₁₁ sont formés par la voie de décarboxylation/décarbonylation (formation de CO₂ ou CO) et les *n*-C₁₂ sont formés par la voie d'hydrodésoxygénation, en accord avec la littérature. Pour une conversion de 97%, 46.2% des produits sont des *n*-C₁₁ et 50.6% sont des *n*-C₁₂. Du fait que le seul intermédiaire oxygéné observé soit le 1-dodécanol et que les valeurs des rapports alcène/alcane soient éloignées de celles à l'équilibre, les auteurs concluent que la réaction ne peut pas être une simple suite d'hydrogénations menant de l'ester à l'alcool puis à l'alcane et que la formation d'eau à partir de l'alcool pour donner l'alcène puis l'alcane n'est également pas possible. D'après les auteurs, l'intermédiaire réactionnel

est la forme énolique adsorbée du dodécanal. Le schéma réactionnel finalement proposé pour la désoxygénation du méthyle laurate est présenté sur la Figure 36.

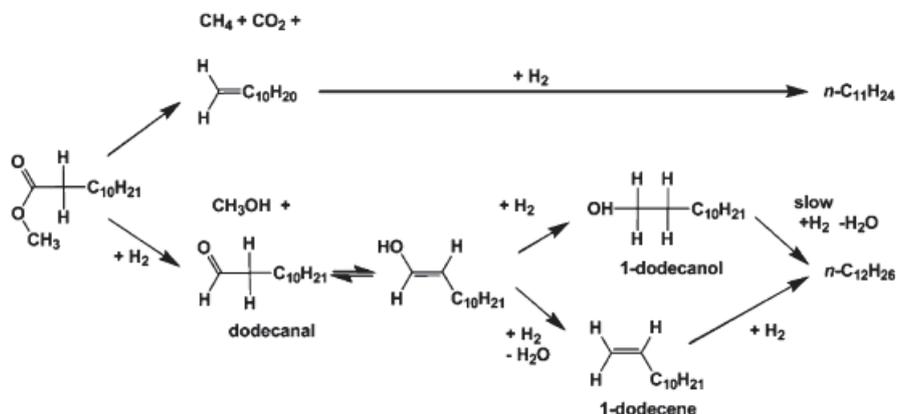


Figure 36 : Mécanisme réactionnel proposé par Donnis et al. pour la désoxygénation du méthyle laurate [83]

Afin de vérifier leur hypothèse, Donnis et al. ont étudié la réactivité de différents composés oxygénés en présence d'un catalyseur NiMo à des températures variant entre 453 K et 483 K sous une pression de 5 MPa avec un rapport H₂/charge de 500 NmL/mL. L'étude de la transformation du 3-heptanol et de deux cétones (2-dodécanone et 6-undécanone) montre que les cétones réagissent plus rapidement que l'alcool (conversions et désoxygénations). Les auteurs ont ensuite étudié la réactivité d'une cétone avec un hydrogène α (2,4-diméthyl-3-pentanone – DM-C5one) et d'une cétone sans hydrogène α (2,2,4,4-tétraméthyl-3-pentanone – TM-C5one) qui ne peut donc pas être présente sous la forme énolique (Figure 37).

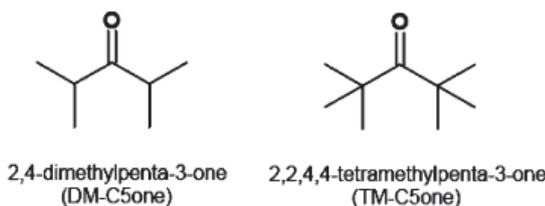


Figure 37 : Représentation des cétones 2,4-diméthyl-3-pentanone (DM-C5one) et 2,2,4,4-tétraméthyl-3-pentanone (TM-C5one) utilisées par Donnis et al. [83]

Les résultats montrent une forte différence de réactivité entre ces deux composés, qui conforterait donc la thèse des auteurs. En effet, la TM-C5one réagit plus lentement et est moins active que la DM-C5one (plus faible conversion et désoxygénation). Ce résultat pourrait s'expliquer par un encombrement stérique plus important dans la TM-C5one. Cependant, les produits issus de la transformation des deux cétones sont différents. Les produits de la transformation des deux cétones sont la DM-C5one sont l'alcool correspondant, les deux 2,4-diméthylpentènes et le 2,4-diméthylpentane. Ces produits sont en accord avec ceux obtenus en présence de cétones linéaires et correspondent aux

produits issus de l'hydrogénation de la double liaison C=C ou de la liaison C-O de la forme énolique adsorbée. Les produits issus de la TM-C5one sont très différents. Il s'agit de traces de l'alcool correspondant, de cinq isomères d'alcane et d'alcènes en C₉ issus d'un réarrangement des groupements méthyles et de produits de craquage (butane, butène, pentane, pentène). Les auteurs concluent donc que l'hydrogénation directe d'un groupement carbonyle n'a pas lieu lors d'une réaction à faibles températures en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrotraitement et que, lorsque sa formation est possible, la forme énolique est l'intermédiaire réactif.

Ryymin et al se sont intéressés à la désoxygénation simultanée de l'heptanoate de méthyle et du phénol en présence de la phase sulfure NiMo/ γ -Al₂O₃ [94]. L'impact de la présence de composé soufré a également été mis à jour. Les tests catalytiques ont été réalisés à 523 K sous une pression de 7.5 MPa. La réactivité du phénol et de l'ester a tout d'abord été étudiée séparément puis en mélange. La Figure 38 présente l'évolution de la conversion du phénol et de l'heptanoate de méthyle lors des tests seul et en mélange. La transformation de l'ester conduit aux produits de réaction décrit dans les travaux de Senol et al. Dans ces conditions de réaction, le phénol est converti en hydrocarbures aromatiques et alicycliques et en composés oxygénés à l'état de traces. Les produits désoxygénés sont le benzène, le cyclohexane, le cyclohexène et le cyclohexyl-cyclohexane alors que les produits oxygénés sont le cyclohexanone, le diphenyle et les 2- et 4-cyclohexyl-phénol.

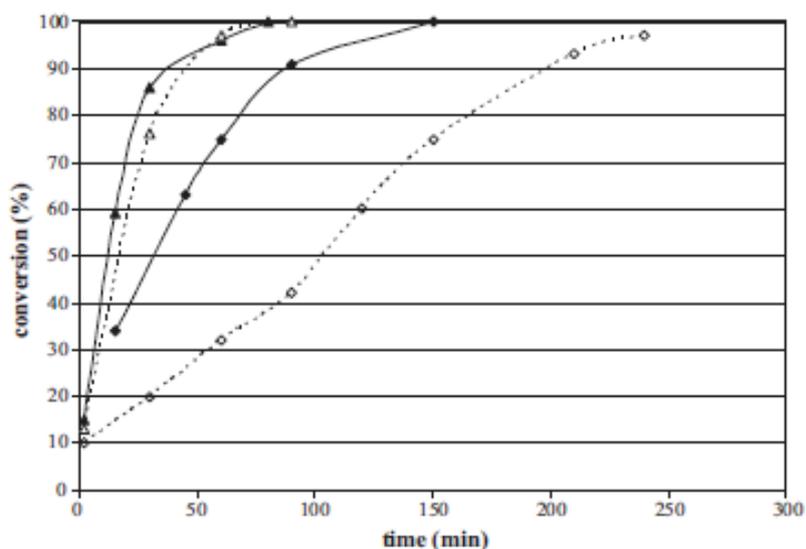


Figure 38 : Conversion du phénol (◆), de l'heptanoate de méthyle (▲), du phénol en mélange (◇) et de l'heptanoate de méthyle en mélange (△) (T=523 K et P=7.5 MPa) [94]

En présence d'heptanoate de méthyle, la conversion du phénol diminue de manière significative. À l'inverse, en présence de phénol, la conversion de l'heptanoate de méthyle n'est que

peu affectée. La distribution des produits désoxygénés évolue également lors de la transformation des réactifs en mélange. La concentration molaire du cyclohexane (issu de l'HDO du phénol) est ainsi plus importante lors de la réaction en présence d'ester. Ce résultat est expliqué par la suppression de l'alkylation du phénol catalysée par l'acidité en faveur des réactions de transformation de l'heptanoate de méthyle également catalysées par l'acidité. Par ailleurs, la présence de phénol entraîne une légère augmentation de la concentration en hexane en comparaison à la concentration lors de la transformation de l'ester seul. Cela peut être expliqué par une compétition avec les réactions de réduction du phénol.

Cette étude a également mis à jour que l'ajout de composé soufré (DMDS ou H₂S) affecte plus la distribution des produits de transformation des réactifs seuls que celle de la transformation des réactifs en mélange.

Tableau 6 : Rapports molaires des produits de transformation du phénol (cyclohexane, cyclohexène et cyclohexylcyclohexane) et de l'heptanoate de méthyle (heptane, heptène, hexane, héténe) au cours de la désoxygénation du phénol et de l'heptanoate de méthyle séparément et en mélange, à une quantité totale d'hydrocarbures de 50% molaire [94]

	rapport (cyclohexane + cyclohexène) / cyclohexylcyclohexane		rapport (heptane+heptène)/(hexane+héténe)	
	sans composé soufré	avec composé soufré	sans composé soufré	avec composé soufré
Réactif seul	11.5	4.6	5.3	4.0
Mélange	24.0	11.5	2.8	3.2

Ainsi, en présence de composé soufré, la quantité de composés monocycliques issus de la transformation du phénol diminue. Cette diminution est relativement plus importante lorsque le phénol est le seul réactif. Dans les expériences avec l'heptanoate de méthyle, le rapport des quantités d'hydrocarbures en C₇ et d'hydrocarbures en C₆ diminue également lorsque l'ester est le seul réactif. En présence de phénol, ce rapport reste inchangé.

L'ensemble des résultats permettent aux auteurs de conclure que les réactions de réduction (dont l'hydrogénation) ont lieu sur des lacunes en soufre indépendamment du caractère aliphatique ou aromatique du composé. De plus, le soufre s'adsorbe également sur ces lacunes et rentre donc en compétition avec les autres réactifs réagissant sur ces sites. À l'inverse, les réactions impliquant le caractère acido-basique du catalyseur (estérification, hydrolyse, déshydratation) et de décarbonylation auraient lieu sur des sites saturés en soufre.

En plus d'études sur des composés modèles, des études sur la réactivité de charge réelle ont été réalisées.

III.2.1.2 Transformation de charges réelles et co-traitement

Huber et al. se sont ainsi intéressés à l'hydrotraitement d'huile de tournesol pure et en mélange avec une coupe pétrolière (de type résidus sous vide) dans des conditions classiques d'hydrotraitement ($P=5$ MPa, $T=573$ K – 723 K) en présence d'un catalyseur sulfure conventionnel $NiMo/Al_2O_3$ ($NiO=3.9\%$ poids, $MoO_3=18.0\%$ poids) [95]. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur à lit fixe.

Cette étude démontre tout d'abord qu'une huile végétale et un mélange huile végétale-coupe pétrolière peuvent être hydrotraités et transformés en hydrocarbures dans des conditions standards d'hydrotraitement.

De plus, les auteurs proposent un mécanisme réactionnel pour la conversion des triglycérides en hydrocarbures (cf. Figure 39).

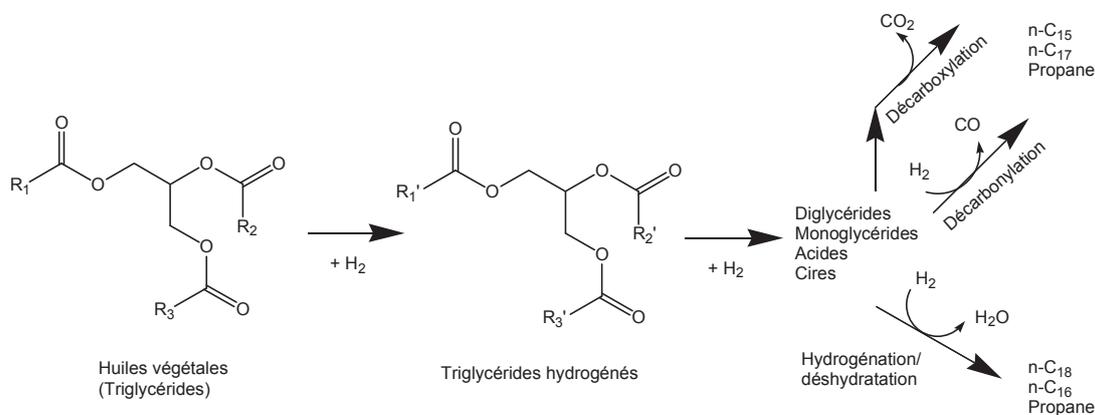


Figure 39 : Mécanisme réactionnel proposé par Huber et al. pour la transformation de triglycérides en hydrocarbures [95]

La première étape de ce mécanisme réactionnel est l'hydrogénation des doubles liaisons $C=C$ présentes dans les triglycérides. Les triglycérides hydrogénés sont alors convertis en intermédiaires réactionnels tels que des diglycérides, monoglycérides et acides gras. Trois voies de transformation en hydrocarbures sont alors possibles : la décarboxylation, la décarbonylation et l'hydrodésoxygénation. Les voies de décarbonylation et de décarboxylation (DCO) mènent à des hydrocarbures impairs (majoritairement $n-C_{15}$ et $n-C_{17}$) alors que la voie d'hydrodésoxygénation (HDO) mène à des hydrocarbures pairs (majoritairement $n-C_{16}$ et $n-C_{18}$). Les alcanes peuvent par la suite subir des réactions de craquage ou d'isomérisation. La température influence les sélectivités de réaction. En effet, lorsque la température augmente, le rapport $n-C_{17}/n-C_{18}$ augmente. Les voies de décarbonylation et de décarboxylation sont donc favorisées à hautes températures.

L'hydrotraitement de la coupe pétrolière seule a permis de montrer que sa désulfuration est plus lente que la désoxygénation de l'huile végétale dans ces conditions.

Le co-traitement de l'huile de tournesol et la coupe pétrolière induit une diminution de la désulfuration de cette dernière (Figure 40). Cette inhibition de la désulfuration en présence d'huile végétale est d'autant plus marquée que la température augmente.

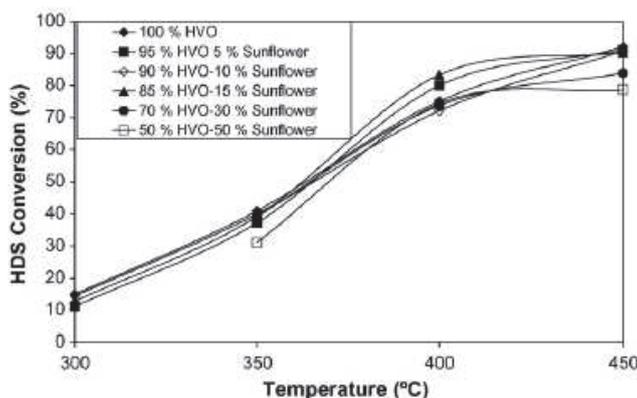


Figure 40 : Taux de désulfuration de différents mélanges huile de tournesol-coupe pétrolière en présence d'un catalyseur NiMo/Al₂O₃ [95]

Cette étude a montré que la réaction de désulfuration est plus lente que la production d'alcanes à partir de l'huile végétale dans les conditions classiques d'hydrotraitement. Cela implique donc d'alimenter le réacteur en huile végétale à différents endroits en fonction de la température de réaction, de la teneur en soufre de la charge pétrolière et de la concentration d'huile végétale.

Donnis et al. ont étudié l'hydrotraitement d'un mélange de diesel et d'huile de colza (0%, 15% et 25% vol.) en présence d'un catalyseur NiMo/ γ -alumine dans des conditions classiques d'hydrotraitement (T=623 K, P=4.5 MPa) [83]. Les résultats montrent que les triglycérides de l'huile de colza sont complètement convertis et que la désulfuration du diesel est légèrement meilleure en présence d'huile de colza. La voie de décarboxylation/décarbonylation est prédominante lors de la transformation des triglycérides et mène majoritairement à la production d'hydrocarbures de nombre de carbones impairs (en C₁₇ et C₂₁), d'oxydes de carbone (CO et CO₂) et de méthane. Le rendement en coupe diesel diminue avec l'augmentation de la quantité d'huile végétale alors que la consommation d'hydrogène augmente, du fait des réactions de water-gas-shift et de méthanation. D'après ces auteurs, la voie HDO nécessite une consommation d'hydrogène plus faible, ce qui la rend plus attractive, malgré un rendement en diesel plus faible. Le diesel final obtenu voit sa densité diminuer et son indice de cétane augmenter avec l'augmentation de la quantité d'huile de colza.

Šimáček et al. se sont intéressés à l'hydrotraitement de l'huile de colza en présence de catalyseurs NiMo supportés sur alumine [96]. Les réactions d'hydrotraitement ont été réalisées à

différentes températures (entre 533 K et 613 K) sous une pression de 7.0 MPa dans un réacteur à lit fixe. L'huile de colza a été mélangée à un solvant inerte (l'isooctane, rapport volumique de 1:1). Le Tableau 7 présente la composition des différents catalyseurs. Le catalyseur A contient du phosphore et a des teneurs en NiO et MoO₃ plus élevées que les catalyseurs B et C. Ces deux derniers catalyseurs contiennent la même teneur en NiO et le catalyseur B a une teneur en MoO₃ près de deux fois supérieure à celle du catalyseur C.

Tableau 7 : Composition des catalyseurs NiMo/alumine étudiés par Šimáček et al [96]

catalyseurs	% poids			rapport atomique Ni/Mo
	NiO	MoO ₃	P ₂ O ₅	
A	3.8	17.3	6.1	0.42
B	2.6	15.7	-	0.32
C	2.6	8.8	-	0.57

Quel que soit le catalyseur utilisé, les propriétés et la composition des produits issus de l'HDT de l'huile de colza sont similaires. En plus de la phase gazeuse et de l'eau, la réaction conduit à la formation de produits liquides organiques. La composition de cette phase organique dépend de la température de réaction. Outre le solvant, les composés majoritaires sont les *n*-alcanes (majoritairement entre C₁₅-C₁₈). Ainsi les principaux produits de l'HDT correspondent aux composants du diesel conventionnel. Les autres produits présents sont des alcanes ramifiés et des cycloalcanes. Des traces de composés aromatiques ont aussi été détectées mais seulement à haute température. L'analyse par GC des échantillons a mis à jour la présence de triglycérides (principalement de la tristéarine) et d'acides carboxyliques (acide stéarique).

La quantité de réactifs et de composés intermédiaires (triglycérides et acides carboxyliques) diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi sur les catalyseurs B et C l'absence d'intermédiaire a été observée à des températures comprises entre 563 K et 573 K et à 583 K sur le catalyseur A.

La température de réaction a une forte importance sur la quantité des différents *n*-alcanes. Ainsi la quantité de *n*-heptadécane augmente avec la température au détriment du *n*-octadécane (Figure 41).

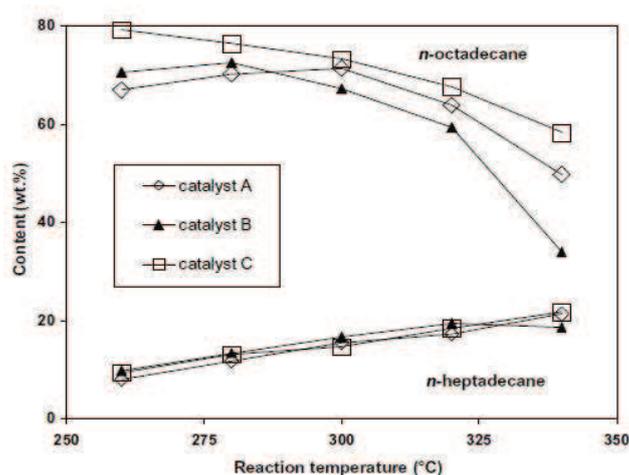


Figure 41 : Évolution du rendement en n-heptadécane et en n-octadécane (hors solvant) dans la phase organique en fonction de la température de réaction et du catalyseur utilisé [96]

Une même tendance est observée pour les hydrocarbures C_{15} et C_{16} . En effet, le rapport massique $n-C_{16}/n-C_{15}$ décroît avec la température de réaction (Figure 42).

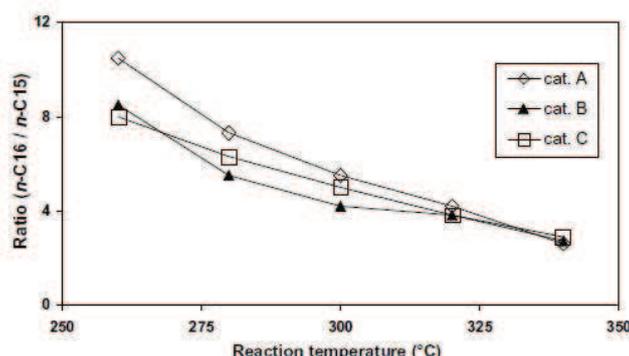


Figure 42 : Évolution du rapport massique $n-C_{16}/n-C_{15}$ en fonction de la température de réaction et du catalyseur utilisé [96]

La quantité d'alcane ramifiés augmente également avec la température pour tous les catalyseurs testés. Il est important que la quantité d'alcane ramifiés soit élevée car cela peut permettre d'obtenir de meilleures propriétés à froid.

À la vue des résultats concernant les produits de réaction, Šimáček et al. déduisent que l'HDT des triglycérides se fait selon deux voies distinctes. La première voie consiste en une hydrogénation et une coupure des triglycérides afin de former des n -alcane conservant le même nombre d'atomes de carbone que l'acide gras du triglycéride (voie d'hydrodésoxygénation). La seconde voie est une suite d'hydrogénation et de décarboxylation/décarbonylation des acides gras qui mène à l'obtention de n -alcane ayant un atome de carbone de moins que l'acide gras (voie décarboxylation/décarbonylation). La réaction de décarboxylation/décarbonylation est favorisée à haute température (Figure 41 et Figure 42).

L'existence des deux voies réactionnelles lors de la désoxygénation d'esters aliphatiques (hydrodésoxygénation et décarboxylation/décarbonylation) est aujourd'hui bien admise.

III.2.2 Influence de la nature de la phase active

Kubička et al se sont intéressés à la désoxygénation d'huile de colza en présence de catalyseurs sulfures supportées Ni/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ et NiMo/Al₂O₃ (avec le rapport atomique Ni/Mo=0.25, 0.43 et 0.67) [97].

L'étude est menée à 533 K-553 K sous une pression d'hydrogène constante à 3.5 MPa. Les temps de contact étudiés sont compris entre 0.25 h et 4 h dans réacteur à lit fixe et le rapport molaire H₂/charge est maintenu constant à 50. Le Tableau 8 présente les caractérisations texturales des catalyseurs utilisés et le Tableau 9 récapitule les teneurs en molybdène et en nickel présentes dans les catalyseurs.

Tableau 8 : Caractérisations texturales des catalyseurs étudiés par Kubička et al [97]

	Ni/Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	0.3 NiMo/Al ₂ O ₃
S _{BET} (m ² /g)	220	274	259
S _{mesopores} (m ² /g)	160	174	168
V _{total des pores} (cm ³ /g)	0.291	0.306	0.277
V _{micropores} (cm ³ /g)	0.043	0.063	0.058

Tableau 9 : Teneurs en molybdène et en nickel des catalyseurs étudiés par Kubička et al [97]

Catalyseur	Mo (%poids)	Ni (%poids)	Ni/Mo théorique (atomique)
Mo/Al ₂ O ₃	21.85	-	0
Ni/Al ₂ O ₃	-	12.67	-
0.25 NiMo/Al ₂ O ₃	21.24	2.76	0.25
0.43 NiMo/Al ₂ O ₃	20.84	4.63	0.43
0.67 NiMo/Al ₂ O ₃	20.31	7.03	0.67

Les expériences menées ont permis de montrer que la conversion de l'huile de colza décroît en suivant l'ordre suivant des phases catalytiques à toutes les températures étudiées : 0.67 NiMo/Al₂O₃ > Mo/Al₂O₃ > Ni/Al₂O₃. Le nickel a donc bien un effet promoteur pour la réaction de désoxygénation des triglycérides.

Pour les catalyseurs NiMo, la variation du rapport atomique Ni/Mo n'aurait que peu d'impact sur la conversion des triglycérides. Cependant le catalyseur avec le rapport Ni/Mo égal à 0.25 présente une plus faible sélectivité pour les hydrocarbures que les autres phases bimétalliques et donc une sélectivité plus élevée pour les composés oxygénés. L'effet promoteur serait donc moins important.

Le schéma réactionnel proposé est en accord avec celui proposé précédemment par Senol et Šimáček. En effet, Kubička et al. proposent un schéma avec deux voies réactionnelles possibles. La première est la voie d'hydrodésoxygénation qui permet la conservation du nombre d'atomes de carbones et la formation d'eau. La seconde est la voie de décarboxylation qui mène à un hydrocarbure possédant un atome de carbone de moins que la chaîne carbonée initiale. Toutefois, aucune explication rationnelle de l'origine de ces deux voies conditionnées par la phase sulfure n'est fournie.

La distribution des produits obtenus est influencée par la nature de la phase catalytique testée. Ainsi, en présence du catalyseur sulfure NiMo/Al₂O₃, les produits désoxygénés obtenus sont un mélange d'hydrocarbures provenant des voies d'hydrodésoxygénation et de décarboxylation/décarbonylation alors qu'en présence du catalyseur sulfure Ni/Al₂O₃, seuls des produits de la voie de décarboxylation/décarbonylation sont détectés. La conversion de l'huile de colza en présence de MoS₂/Al₂O₃ mène quant à elle presque exclusivement à des hydrocarbures de la voie d'hydrodésoxygénation.

III.2.3 Stabilité des phases sulfures

A la suite de leur étude sur l'hydrodésoxygénation des cétones et des esters [86], Laurent et Delmon se sont intéressés à l'effet de la présence d'eau, d'ammoniac ou de sulfure d'hydrogène [87].

Leur étude a permis de conclure que l'eau a un faible effet inhibiteur, même en grande quantité, sur l'hydrodésoxygénation des cétones et des esters. L'ajout d'ammoniac, quant à lui, réduit les activités des catalyseurs CoMo/Al₂O₃ et NiMo/Al₂O₃ pour la conversion des groupes carboxyliques mais aucun effet n'est visible pour l'hydrogénation du groupement carbonyle. Enfin, le sulfure d'hydrogène inhibe la conversion des cétones sur le catalyseur NiMo mais pas sur le catalyseur CoMo. À l'inverse, il a un effet promoteur sur la transformation d'esters et plus particulièrement sur la réaction de désoxygénation par décarboxylation/décarbonylation. L'ajout de sulfure d'hydrogène est aussi nécessaire afin de maintenir le catalyseur sous forme sulfure et donc active.

Şenol et al. ont étudié l'effet de la présence d'eau sur la désoxygénation de l'heptanoate de méthyle sur les catalyseurs NiMo/ γ -Al₂O₃ et CoMo/ γ -Al₂O₃ [92]. La quantité d'eau ajoutée est de 750, 1800, 5000 ou 18,600 ppm.

La présence d'eau affecte l'activité du catalyseur et sa sélectivité. Ainsi, il a été montré que la conversion de l'ester diminue lorsque la quantité d'eau augmente. De plus, l'eau influence les réactions de désoxygénation. En effet, les rendements en C₆ et C₇ diminuent en fonction de la quantité d'eau ajoutée. Les hydrocarbures en C₇ restent majoritaires. Enfin, la réaction d'hydrogénation des alcènes est inhibée sur le catalyseur NiMo mais pas sur le catalyseur CoMo. La quantité d'hydrocarbures insaturés est donc en augmentation.

En parallèle de cette étude, il a été montré que l'ajout de sulfure d'hydrogène compense l'inhibition due à l'eau mais change aussi la distribution des produits. L'ajout d'H₂S favorise d'ailleurs la formation d'hydrocarbures en C₆ et donc les réactions de désoxygénation par décarboxylation/décarboxylation (DCO).

Şenol et al. ont également étudié l'effet de la présence de sulfure d'hydrogène (H₂S) lors de la désoxygénation de composés oxygénés aliphatiques [93]. Les composés modèles utilisés sont l'heptanoate de méthyle, l'heptanoate d'éthyle, l'heptanol et l'acide heptanoïque. Les catalyseurs sulfures testés sont NiMo/ γ -Al₂O₃ et CoMo/ γ -Al₂O₃. Les expériences sont menées dans un réacteur à lit fixe à 523 K sous une pression totale de 1.5 MPa. Les différentes concentrations de sulfure d'hydrogène obtenues sont 140 ppm, 500 ppm et 1000 ppm mol.

Les résultats de cette étude montrent que le sulfure d'hydrogène a un effet positif sur l'activité des catalyseurs. En effet, il améliore la conversion totale et la désoxygénation des différents composés modèles. L'effet promoteur de l'H₂S est attribué à l'augmentation de l'acidité du catalyseur comme cela a déjà pu être reporté dans la littérature [98-100]. L'acidité favorise les réactions liées au support (hydrolyse, estérification, déshydratation). Cependant, l'H₂S n'empêche pas la désactivation du catalyseur due à la formation de coke.

La présence d'H₂S mène à une stabilisation plus rapide de la conversion et des sélectivités en fonction du temps (Figure 43).

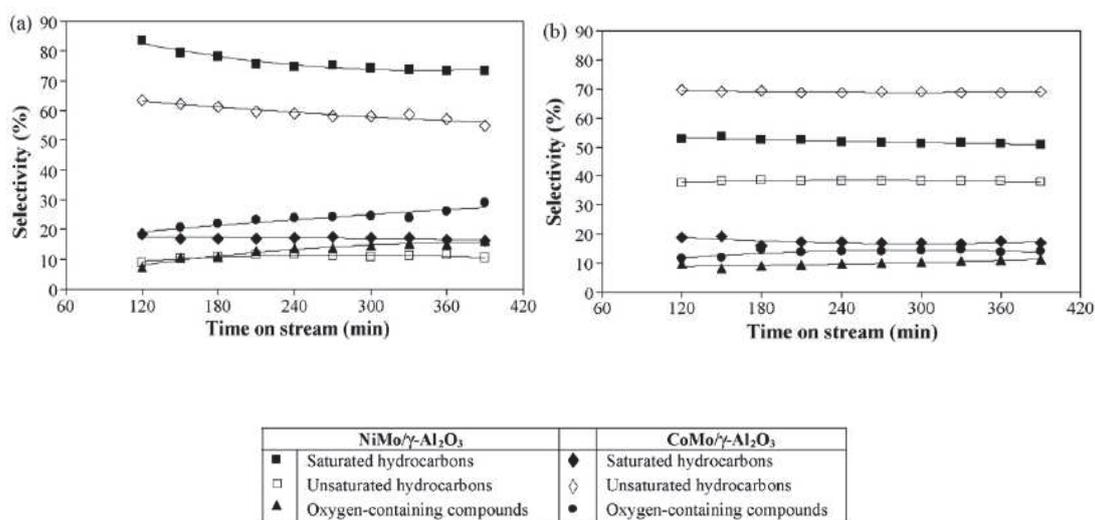


Figure 43 : Évolution des sélectivités en fonction du temps lors de la réaction de désoxygénation de l'heptanoate de méthyle en (a) absence d'H₂S et en (b) présence de 1000 ppm d'H₂S [93]

Les résultats expérimentaux montrent également que la sélectivité des produits évolue en fonction de la présence ou non de sulfure d'hydrogène. En l'absence d'H₂S, les catalyseurs NiMo et CoMo conduisent à la formation majoritaire de l'heptane et de l'heptène, respectivement. En présence d'H₂S, les mêmes catalyseurs forment principalement de l'hexane et de l'hexène. Ainsi, le rapport C₆/C₇ augmente en présence d'H₂S et influence donc la sélectivité des réactions de désoxygénations (HDO et DCO). De plus, la présence d'H₂S affecte les réactions d'hydrogénation en présence du catalyseur NiMo/ γ -Al₂O₃ contrairement au catalyseur CoMo/ γ -Al₂O₃.

Un point positif de l'utilisation d'H₂S est la diminution de la consommation d'hydrogène. Cependant, l'ajout de sulfure d'hydrogène entraîne une augmentation de la production d'oxydes de carbone (CO et CO₂) et une baisse du rendement en hydrocarbures, les chaînes carbonées formées étant plus courtes.

IV. Conclusion et objectifs de la thèse

L'hydrotraitement des composés issus de la biomasse est une réalité industrielle. En effet, de nombreux industriels tels que Neste, Fortum, Petrobras, et UOP sont actifs dans ce domaine [76-82].

Les catalyseurs sulfures d'hydrotraitement de distillats pétroliers CoMoS et NiMoS/ γ -Al₂O₃ sont connus pour être actifs et utilisés pour la désoxygénation d'effluents provenant de la biomasse. Concernant la conversion des huiles végétales, il apparaît donc possible de réaliser une désoxygénation profonde des structures triglycérides en présence de catalyseur sulfures pour produire une base diesel paraffinique.

Plusieurs études ont été menées dans des conditions réactionnelles différentes afin de comprendre la réactivité des triglycérides et de composés aliphatiques oxygénés modèles. Elles ont permis de mettre à jour deux voies réactionnelles pour la désoxygénation des composés aliphatiques oxygénés. La première voie dite d'hydrodésoxygénation (HDO) conduit à la formation d'un alcane de même nombre d'atomes de carbone que la chaîne carbonée initiale et entraîne la formation d'eau. La seconde voie est la voie de décarboxylation/décarbonylation (DCO) qui mène à un hydrocarbure possédant un atome de carbone de moins que la chaîne carbonée initiale et à la formation d'oxyde de carbone (CO et/ou CO₂).

Quelques rares travaux de la littérature ont mis en évidence une influence de la nature de la phase sulfure sur la conversion des composés oxygénés aliphatiques et la sélectivité HDO/DCO.

De plus, des études ont montré que l'eau a un effet inhibiteur sur l'activité des phases sulfures mais que cette inhibition peut être compensée par l'ajout de sulfure d'hydrogène. Ce dernier est nécessaire pour garder le catalyseur sous forme sulfure et donc active mais entraîne une modification de la distribution des produits obtenus.

Par ailleurs, les travaux menés en modélisation moléculaire *ab initio* ces dernières années à IFP Énergies nouvelles ont permis de rationaliser l'activité en HDS de composés soufrés et en hydrogénation d'aromatiques de sulfures de métaux de transition monométalliques et mixtes (type CoMoS/NiMoS). Le descripteur chimique énergie de liaison métal-soufre calculé pour la phase stable du sulfure massique (E(MS)), permet d'obtenir des corrélations « courbes en volcan » entre l'activité pour les réactions d'hydrotraitement et la nature de la phase active. Les catalyseurs présentant une activité désulfurante et hydrogénante maximale sont ceux qui possèdent une énergie de liaison métal-soufre d'environ 125-130 kJ.mol⁻¹. Récemment, cette corrélation a été étendue à l'hydrogénation d'oléfine en présence d'H₂S ou de 2-méthylthiophène. De plus, des modèles microcinétiques simples ont permis de fournir une interprétation de ces tendances périodiques étendues à la sélectivité HDS/HYDO.

Bien que très peu d'études soient reportées quant à l'effet de la nature de la phase sulfure sur la réaction d'hydrodésoxygénation, les résultats mentionnés ci-dessus laissent espérer l'identification d'un optimum d'activité des catalyseurs pour cette nouvelle réaction. Plus précisément et compte tenu des différentes voies réactionnelles reportées, il est intéressant d'explorer si des courbes en volcan peuvent être obtenues pour la réaction compétitive de décarboxylation/décarbonylation. Suivant l'allure de ces courbes exprimées en fonction du descripteur chimique, des perspectives intéressantes pour la recherche de nouvelles phases actives s'ouvriraient sur un critère "activité HDO" ou "HDO/DCO".

Ce travail de thèse ambitionne donc la mise à jour des tendances périodiques (si elles existent) en HDO et DCO des composés oxygénés. Pour cela, il est essentiel de comprendre la réactivité de ces composés oxygénés sur les sulfures de métaux de transition.

La thèse se propose donc d'étudier la réactivité de molécules oxygénées modèles sur divers sulfures de métaux de transition monométalliques et mixtes massiques choisis selon leur énergie de liaison métal-soufre. L'heptanoate d'éthyle a été choisi comme molécule modèle des triglycérides présents dans les huiles végétales. En effet, cette molécule est représentative de la fonction ester et de la chaîne alkyle des triglycérides. Par la suite, pour une meilleure compréhension du mécanisme de transformation de l'ester, la transformation de l'heptanal a été étudiée dans les mêmes conditions réactionnelles. Afin de s'affranchir des effets de support, des catalyseurs massiques ont été synthétisés et testés. Les phases actives sulfures retenus (en suivant l'ordre des faibles $E(\text{MS})$ vers les fortes $E(\text{MS})$) sont : Ni_3S_2 , Co_9S_8 , PdS , Rh_2S_3 , NiMoS , CoMoS , PtS , MoS_2 . L'étude mécanistique a été approfondie dans le cas des catalyseurs à base de MoS_2 où nous nous appuierons également sur des travaux de modélisation moléculaire *ab initio* des chemins réactionnels d'HDO/DCO menés en parallèle à cette thèse à IFP Energies nouvelles pour appuyer notre compréhension.

Diverses méthodes complémentaires de caractérisation ont été mises en œuvre afin de s'assurer de la formation effective des phases désirées (diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique par transmission (MET), spectroscopie par photoélectron X (XPS), mesure BET et analyses élémentaires (CHNS et Fluorescence X (FX))) présentant des surfaces spécifiques non négligeables pour être évaluées en test catalytique. Néanmoins, dans un environnement réducteur, ces solides sont connus pour être instable, l'ensemble des tests catalytiques s'est donc déroulé sous atmosphère sulfo-réductrice. Les solides ont également été caractérisés après réaction afin de suivre leur éventuelle évolution au cours des tests. Cette étude permettra de discriminer les performances désoxygénantes des différents sulfures afin de pouvoir mettre en évidence si des tendances périodiques (impliquant le descripteur chimique $E(\text{MS})$ ou toute autre énergie de liaison) se dégagent pour les réactions compétitives d'HDO et DCO.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous focaliserons tout d'abord sur les différents modes opératoires mis en œuvre pour la préparation des phases catalytiques ainsi que sur les techniques expérimentales (caractérisations physico-chimiques, test catalytique). Nous présenterons ensuite les résultats de caractérisation des différentes phases massiques dans leur état initial et après test. Les résultats des différents tests catalytiques obtenus en présence des sulfures à base de molybdène, de cobalt et de nickel ainsi que l'impact de la nature de la phase sulfure et des conditions réactionnelles sur les produits obtenus seront ensuite détaillés et les mécanismes réactionnels de transformation des composés oxygénés seront proposés. Les résultats observés en présence des phases sulfures à

base de métaux nobles seront ensuite présentés. Finalement les activités catalytiques seront corrélées à l'énergie de liaison métal-soufre.