

# THÈSE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS**

**FACULTÉ DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES**

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

ÉCOLE DOCTORALE : Sciences pour l'environnement

GAY LUSSAC N°523

**Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale, industrielle**

présentée par

**Yilda ROMERO PEREZ**

**Master en sciences et technologie, CHIMIE ET APPLICATIONS (BSC)**

-----  
**HYDRODESOUXYGENATION DE COMPOSES  
PHENOLIQUES MODELES REPRESENTATIFS D'UNE BIO-  
HUILE ISSUE DE MATIERES LIGNOCELLULOSIQUES SUR  
CATALYSEURS SULFURES PROMUS (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  
CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ET NON-PROMU (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).**

-----  
Directeur de thèse : Sylvette Brunet, Chargée de Recherches CNRS, Université de Poitiers

Co-directeur de thèse : Frédéric Richard, Maître de Conférences, Université de Poitiers

Soutenue le 23 septembre 2010 devant la Commission d'Examen

## JURY

**Président :** M. Jean-François PAUL, Professeur, Lille

**Rapporteurs :** M. Franck DUMEIGNIL, Professeur, Lille

M. Christophe GEANTET, Directeur de Recherche, CNRS, Lyon

**Examineurs :** Mme Sylvette BRUNET, Chargée de Recherche, CNRS, Poitiers

M. Djamel DJAOUADI, Manager de Recherche Division Pétrochimie,  
PDVSA-INTEVEP, Vénézuéla

M. Denis LAMBERT, Division Manager Synthesis and Characterisation of  
Catalysts, TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY, Belgique

Mme Françoise MAUGE, Directeur de Recherche, CNRS, Caen

M. Frédéric RICHARD, Maître de Conférences, Poitiers



*En souvenir de ma mère,  
à toi pour m'avoir donné le jour. . . .*

*« La vie n'est qu'un souffle ; le nuage se dissipe et passe » Job, VII, 7.*



*"Le peu que je  
sais, c'est à mon ignorance que je le dois. "*

*Sacha Guitry (1885-1957)*



# Remerciements

*Quatre mois et quelques jours plus tard la course est finie, la dernière touche est apportée à ce manuscrit de thèse qui relate les trois années inoubliables passées à Poitiers dans l'équipe de Fluorations et Hydrotraitements.*

*Par ces quelques mots, je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à Mme Sylvette BRUNET (Chargée de recherches CNRS) pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et m'avoir offert l'opportunité d'enrichir mes connaissances physico-chimiques au quotidien.*

*Je remercie plus spécialement M. Frédéric RICHARD (Maître de conférences) pour avoir dirigé ce travail, pour son soutien et parce qu'il a su me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en gardant un œil critique et avisé. Vos compétences scientifiques et votre rigueur m'ont permis de mener à bien cette thèse. Egalement à la fin, votre aide lors de la rédaction de cette thèse, a été particulièrement précieuse, vos propositions et corrections m'ont aidée à améliorer significativement la qualité de ce mémoire. J'espère que cette thèse sera un remerciement suffisant à votre soutien et à la confiance dont vous avez fait preuve à mon égard.*

*Je suis très honorée de la présence au titre de rapporteur du Professeur F. DUMEIGNIL (Université de Lille) et du Docteur C. GEANTET, Directeur de recherche CNRS (Lyon). Je les remercie d'avoir accepté de juger ce travail. J'exprime également mes remerciements au Professeur J.F PAUL, et aux docteurs F. MAUGE (Directeur de recherche CNRS - Caen), D. LAMBERT (Ingénieur de recherche – Total) et D. DJAOUADI (Manager de recherche – PDVSA-Intevp) pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'examiner ce travail.*

*Bien sûr rien n'aurait pu être accompli sans le soutien très spécial de PDVSA-Intevp (Venezuela), qui m'a octroyé une bourse d'études, mais par-dessus-tout, rien n'aurait été possible sans la confiance que m'a donnée tous ceux qui ont cru en mes capacités, en particulier à Mme J. SALAZAR (Directeur exécutif PDVSA-Intevp) que je remercie de tout mon cœur.*

*J'adresse mes remerciements à Mme I. BATONNEAU-GENER, Mme S. ARRII-CLACENS et à M. S. PRONIER pour leur aide et les nombreuses discussions techniques enrichissantes.*

*J'exprime également mes remerciements à ceux avec qui j'ai partagé ces années, à Jean Dominique pour son aide avec l'ASAP 2000, à tous mes amis du « Hall Réacteurs sous pression » : Max, Alex, Ana Sofia, Karima, Florian, Thibaut, Benoit, Céline, Cécile, Stéphane, Christophe....et très spécialement à Michel pour son inestimable participation à la*

*réalisation de cette thèse, sans son soutien dans la résolution des problèmes du montage rien n'aurait été possible...*

*Au-delà des murs de l'Université et du carcan dans lequel s'enferme tout thésard, il existe une vie dans laquelle j'ai pu compter sur mes amis Ruben, Andrey, John, Simòn, Elena, Sophie, Natalia, Damaris, Clémence. Leur amitié a été le meilleur des réconforts lorsque la fatigue et la lassitude m'envasaient.*

*Cela va de soi, je remercie évidemment ma famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents à tous moments, cette thèse est un peu la leur, aussi.*

*L'ordre de mes remerciements n'a pas d'importance. Tous ceux que j'ai nommés m'ont apporté à un moment ou un autre, un soutien décisif.*

*A tous ceux que j'aime*



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>5</b>
<b>I - GENERALITES.....</b>	<b>7</b>
<b>II - TRANSFORMATION DE LA BIOMASSE.....</b>	<b>11</b>
<b>II. 1 - L'hydrolyse.....</b>	<b>12</b>
<b>II. 2 - La gazéification .....</b>	<b>13</b>
<b>II. 3 - Procédé de Pyrolyse .....</b>	<b>14</b>
<b>II. 4 - Procédé de Liquéfaction .....</b>	<b>15</b>
<b>II. 5 - Procédé APR (aqueous phase reforming).....</b>	<b>16</b>
<b>II. 6 - Caractéristiques des bio-huiles .....</b>	<b>16</b>
<b>II. 7 - Production des carburants à partir de bio-huile.....</b>	<b>18</b>
<b>III - CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT .....</b>	<b>19</b>
<b>III. 1 - Structure du catalyseur non promu Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>21</b>
<b>III. 2 - Localisation des promoteurs .....</b>	<b>22</b>
<b>III. 3 - Nature des sites actifs.....</b>	<b>27</b>
<b>III. 4 - Modes d'adsorption possible .....</b>	<b>29</b>
<b>III. 5 - Effet promoteur .....</b>	<b>30</b>
<b>III. 6 - Formation de la phase mixte .....</b>	<b>32</b>
<b>IV - LES REACTIONS D'HYDRODESOUXYGENATION.....</b>	<b>33</b>
<b>IV. 1 - Hydrodésouxygénation des molécules modèles sur catalyseurs sulfures.....</b>	<b>33</b>
<b>IV. 1. 1 - Composés furanniques .....</b>	<b>34</b>
<b>IV. 1. 2 - Composés phénoliques .....</b>	<b>38</b>
<b>IV. 1. 3 - Esters.....</b>	<b>43</b>
<b>IV. 2 - Influence du support .....</b>	<b>43</b>
<b>IV. 3 - Influence de composés oxygénés, soufrés et azotés .....</b>	<b>44</b>
<b>IV. 3. 1 - Effet des composés oxygénés.....</b>	<b>44</b>
<b>IV. 3. 2 - Effet des composés soufrés.....</b>	<b>45</b>
<b>IV. 3. 3 - Effet des composés azotés .....</b>	<b>47</b>
<b>IV. 4 - Utilisation d'autres catalyseurs .....</b>	<b>48</b>
<b>IV. 5 - Hydrodésouxygénation de bio-huiles .....</b>	<b>50</b>
<b>V - CONCLUSION .....</b>	<b>52</b>

<b>CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>55</b>
<b>I - METHODES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS.....</b>	<b>57</b>
<b>I. 1 - Diffraction des Rayons X .....</b>	<b>57</b>
<b>I. 2 - Analyse texturale par adsorption d'azote .....</b>	<b>57</b>
<b>I. 3 - Analyse élémentaire en carbone et en soufre .....</b>	<b>57</b>
<b>I. 4 - Microscopie électronique .....</b>	<b>58</b>
<b>I. 5 - Détermination des propriétés acido-basiques par pyridine suivies par IR.....</b>	<b>58</b>
<b>I. 6 - Analyse de la phase sulfure par adsorption de CO suivi par IR.....</b>	<b>59</b>
<b>II - PROCEDURE DE MODIFICATION DES CATALYSEURS PAR IMPREGNATION DE POTASSIUM ET DE FLUOR .....</b>	<b>60</b>
<b>III - MESURE DES ACTIVITES CATALYTIQUES .....</b>	<b>61</b>
<b>III. 1 - Appareillage.....</b>	<b>61</b>
<b>III. 2 - Conditions opératoires .....</b>	<b>63</b>
<i>III. 2. 1 - Chargement du réacteur .....</i>	<i>63</i>
<i>III. 2. 2 - Sulfuration.....</i>	<i>63</i>
<i>III. 2. 3 - Conditions de réaction.....</i>	<i>64</i>
<i>III. 2. 4 - Conditions d'analyses des produits de réaction .....</i>	<i>67</i>
<b>III. 3 - Exploitations des résultats .....</b>	<b>70</b>
<i>III. 3. 1 - Calcul de la conversion.....</i>	<i>70</i>
<i>III. 3. 2 - Calcul de l'activité et de la sélectivité catalytique .....</i>	<i>70</i>
<b>III. 4 - Produits chimiques .....</b>	<b>71</b>
<b>CHAPITRE III : TRANSFORMATION DU 2-ETHYLPHENOL SUR ALUMINE ET SUR CATALYSEURS SULFURES : MECANISMES REACTIONNELS ET EFFETS PROMOTEURS.....</b>	<b>73</b>
<b>I - CARACTERISATION DES CATALYSEURS FOURNIS PAR TOTAL .....</b>	<b>76</b>
<b>I. 1 - Diffraction des Rayons X .....</b>	<b>76</b>
<b>I. 2 - Acidité de l'alumine.....</b>	<b>77</b>
<b>I. 3 - Analyse texturale par adsorption d'azote .....</b>	<b>79</b>
<b>I. 4 - Compositions élémentaires en carbone et en soufre.....</b>	<b>80</b>
<b>I. 5 - Microscopie électronique en transmission .....</b>	<b>80</b>
<b>I. 6 - Adsorption de CO suivie par infrarouge (IR).....</b>	<b>82</b>
<b>II - TRANSFORMATION DU 2-ETHYLPHENOL SUR ALUMINE.....</b>	<b>83</b>
<b>II. 1 - Influence de la teneur en DMDS .....</b>	<b>84</b>
<b>II. 2 - Transformation du 2-EtPh en présence de DMDS .....</b>	<b>85</b>

II. 2. 1 - <i>Activité catalytique</i> .....	85
II. 2. 2 - <i>Distribution des produits</i> .....	86
<b>II. 3 - Modifications des propriétés acido-basiques du support</b> .....	<b>88</b>
II. 3. 1 - <i>Caractérisation</i> .....	88
II. 3. 2 - <i>Activité catalytique</i> .....	90
II. 3. 3 - <i>Distribution des produits</i> .....	91
<b>II. 4 - Discussion</b> .....	<b>92</b>
II. 4. 1 - <i>Schéma et mécanisme réactionnel</i> .....	92
II. 4. 2 - <i>Influence de la modification des propriétés acido-basiques de l'alumine sur la réactivité du 2-EtPh</i> .....	95
<b>II. 5 - Conclusion</b> .....	<b>97</b>
<b>III - TRANSFORMATION DE COMPOSES PHENOLIQUES SUR MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>98</b>
<b>III. 1 - Transformation du 2-EtPh sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	<b>98</b>
III. 1. 1 - <i>Activité de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	99
III. 1. 2 - <i>Distribution des produits de réaction</i> .....	102
<b>III. 2 - Transformation du phénol et du 4-EtPh sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparaison avec le 2-EtPh</b> .....	<b>106</b>
III. 2. 1 - <i>Distribution des produits de réaction lors de la transformation du phénol, du 2-EtPh et du 4-EtPh sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	107
III. 2. 2 - <i>Activité du catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la transformation du phénol, du 2-EtPh et du 4-EtPh</i> .....	109
<b>III. 3 - Discussion</b> .....	<b>111</b>
III. 3. 1 - <i>Schémas réactionnels des composés phénoliques</i> .....	111
III. 3. 2 - <i>Sites actifs et modes d'adsorption du 2-EtPh</i> .....	114
III. 3. 3 - <i>Mécanisme de désoxygénation du 2-EtPh</i> .....	118
<b>III. 4 - Conclusion</b> .....	<b>121</b>
<b>IV - TRANSFORMATION DU 2-ETHYLPHENOL SUR CATALYSEURS PROMUS (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).....</b>	<b>122</b>
<b>IV. 1 - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> ...	<b>122</b>
IV. 1. 1 - <i>Activité catalytique du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	122
IV. 1. 2 - <i>Distribution des produits</i> .....	125
<b>IV. 2 - Transformation du 4-EtPh et du phénol sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparaison avec le 2-EtPh</b> .....	<b>129</b>
<b>IV. 3 - Influence de la modification des propriétés acido-basiques du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la réactivité du 2-EtPh</b> .....	<b>132</b>
IV. 3. 1 - <i>Caractérisation des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imprégnés par du potassium ou du fluor</i> .....	132

IV. 3. 2 - <i>Activité catalytique des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMoK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMoF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	135
IV. 4 - <b>Discussion</b> .....	137
V - <b>CONCLUSION</b> .....	143
<b>CHAPITRE IV : ETUDE CINETIQUE DE TRANSFORMATION DU 2-ETHYLPHENOL</b> .....	145
<b>I - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE EN H<sub>2</sub>S</b> .....	147
<b>I. 1 - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en absence de H<sub>2</sub>S</b> .....	148
I. 1. 1 - <i>Influence du temps de travail</i> .....	148
I. 1. 2 - <i>Caractérisation des catalyseurs après réaction</i> .....	150
I. 1. 3 - <i>Etude de procédés de régénération des catalyseurs promus (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en absence de H<sub>2</sub>S</i> .....	151
I. 1. 4 - <i>Caractérisations des catalyseurs promus après test de régénération</i> .....	154
<b>I. 2 - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de 10 kPa en H<sub>2</sub>S</b> .....	158
I. 2. 1 - <i>Influence du temps de travail</i> .....	158
I. 2. 2 - <i>Etude de procédés de régénération du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	160
<b>I. 3 - Mesure de l'influence de la pression partielle de H<sub>2</sub>S</b> .....	161
I. 3. 1 - <i>Influence de H<sub>2</sub>S sur l'activité</i> .....	162
I. 3. 2 - <i>Détermination des ordres apparents de réaction</i> .....	163
I. 3. 3 - <i>Stabilité des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	164
I. 3. 4 - <i>Sélectivité DOD/HYD des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	165
I. 3. 5 - <i>Effets promoteurs du Co et du Ni</i> .....	166
I. 3. 6 - <i>Estimation de la constante d'adsorption de H<sub>2</sub>S sur la voie DOD</i> .....	168
<b>II - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE EN H<sub>2</sub></b> .....	170
<b>II. 1 - Activité des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	170
<b>II. 2 - Détermination des ordres apparents de réaction par rapport à H<sub>2</sub></b> .....	172
<b>II. 3 - Sélectivité DOD/HYD des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	173
<b>II. 4 - Effets promoteurs du Co et du Ni</b> .....	174
<b>III - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE EN 2-ETPH</b> .....	175
<b>III. 1 - Activité des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	175
<b>III. 2 - Détermination des ordres apparents de réaction par rapport au 2-EtPh</b> ...	176
<b>III. 3 - Sélectivité DOD/HYD des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	177
<b>III. 4 - Effets promoteurs du Co et du Ni</b> .....	178

<b>III. 5 - Détermination des constantes d'adsorption du 2-EtPh .....</b>	<b>179</b>
<b>IV - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE EN H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>181</b>
<b>IV. 1 - Activité des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>181</b>
<b>IV. 2 - Détermination des ordres apparents de réaction par rapport à l'eau.....</b>	<b>183</b>
<b>IV. 3 - Sélectivité DOD/HYD des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>184</b>
<b>IV. 4 - Effets promoteurs du Co et du Ni .....</b>	<b>185</b>
<b>IV. 5 - Détermination des constantes d'adsorption de H<sub>2</sub>O .....</b>	<b>186</b>
<b>V - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REACTION .....</b>	<b>187</b>
<b>V. 1 - Activité des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>188</b>
<b>V. 2 - Détermination de l'énergie d'activation des catalyseurs sulfures           (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>189</b>
<b>V. 3 - Sélectivité DOD/HYD des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>190</b>
<b>V. 4 - Effets promoteurs du Co et du Ni.....</b>	<b>190</b>
<b>VI - DISCUSSION .....</b>	<b>191</b>
<b>VII - CONCLUSION.....</b>	<b>197</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>199</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>203</b>



# **INTRODUCTION GENERALE**





Les changements climatiques dus probablement à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_3$ ) imposent la recherche de nouvelles sources énergétiques pour lutter contre le réchauffement climatique. Le développement des bioénergies, notamment des biocarburants, à partir de la biomasse peut contribuer significativement à la réduction du taux de  $\text{CO}_2$  atmosphérique. De plus, l'utilisation de biocarburants est une alternative intéressante et encouragée par la Commission Européenne qui aidera à rétablir l'équilibre naturelle du cycle de  $\text{CO}_2$ .

Pour inciter le développement d'une stratégie de production et d'utilisation de biocarburants durables, il a été recommandé par Commission Européenne l'utilisation de biomasse de type lignocellulosique qui ne provient pas de la filière alimentaire. Ce sont les biocarburants dits de deuxième génération qui, contrairement aux biocarburants de première génération (éthanol, biodiesel) n'entrent pas en compétition avec l'alimentation humaine. Dans ce contexte, différents procédés ont été développés afin de transformer cette biomasse lignocellulosique en bio-huile (pyrolyse rapide, liquéfaction). Malheureusement, ces huiles contiennent une quantité très importante d'oxygène (qui peut aller jusqu'à 40 % pds.) qui les rendent impropres à l'utilisation directe comme carburants en raison notamment de leur faible pouvoir calorifique et de leur mauvaise stabilité au cours du temps. Il est par conséquent indispensable de leurs faire subir différents traitements pour éliminer l'oxygène afin dans un premier temps de les stabiliser puis de rendre leurs utilisations comme carburants possibles.

L'objectif de ce travail est d'examiner la possibilité d'utiliser un procédé catalytique, l'hydrodésoxygénation (HDO), analogue à ceux utilisés pour l'élimination du soufre (hydrodésulfuration) et de l'azote (hydrodésazotation) des charges pétrolières classiques. L'avantage que fournit ce procédé est qu'il permet de valoriser ces huiles en utilisant des installations déjà existantes dans les raffineries. Ces huiles pourraient donc soit être traitées seules soit en co-traitement avec des charges pétrolières classiques. Les catalyseurs d'hydrodésoxygénation pourraient donc être les mêmes que ceux utilisés en hydrotraitements classiques, c'est-à-dire des catalyseurs sulfures promus soit par du cobalt ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) soit par du nickel ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) supportés sur de l'alumine, puisqu'il est connu que la présence de nickel ou de cobalt comme promoteur permet d'améliorer sensiblement l'activité en hydrodésulfuration (HDS) et en hydrodésazotation (HDN), le premier étant souvent utilisé en HDN alors que le deuxième est le plus couramment utilisé en HDS.

De plus, un point tout particulier à prendre en considération dans la faisabilité d'un tel procédé est la consommation en hydrogène, puisque il est connu que cette réaction d'HDO implique une ou plusieurs étapes d'hydrogénation.

De même, de part la quantité d'eau générée au cours de ce procédé probablement significative, il sera très important d'examiner avec attention son influence, à la fois sur les propriétés catalytiques des solides utilisés, mais également sur les installations.

Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier la transformation de composés phénoliques dans des conditions proches de celles utilisées dans les réactions d'hydrotraitement classiques (pression et température). Des composés phénoliques, plus particulièrement le 2-éthylphénol, ont été choisis comme molécules oxygénées modèles puisqu'il est souvent admis que ces composés sont parmi les plus réfractaires à l'HDO. De plus la décomposition de ces molécules fait intervenir les deux principales réactions observées en hydrodésoxygénation, à savoir l'hydrogénation des doubles liaisons carbone-carbone pouvant conduire à une hydrogénation partielle ou totale du ou des cycles aromatiques et la rupture de liaisons carbone-oxygène.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres. Après avoir présenté une synthèse de la littérature portant sur les procédés de transformation de la biomasse, sur les structures des catalyseurs d'hydrotraitement classiques,  $(\text{Co,Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , et sur l'hydrodésoxygénation de molécules modèles oxygénés, les techniques expérimentales utilisées ont été rappelées dans le chapitre suivant. Le troisième chapitre est consacré à l'étude des différents solides (support seul,  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Co,Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en transformation de trois molécules phénoliques (phénol, 2-éthylphénol et 4-éthylphénol) afin de bien mettre en évidence le rôle du support, l'alumine dans notre cas, ainsi que l'influence des différentes phases sulfures sur la désoxygénation de composés phénoliques modèles. Les schémas réactionnels, les mécanismes impliqués ainsi que des sites actifs ont été proposés et discutés. Enfin, il nous a semblé nécessaire d'étudier dans un dernier chapitre, l'influence sur la transformation du 2-éthylphénol de différents paramètres expérimentaux, tels que l'effet des pressions partielles en composé sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ), en composés oxygénés ( $\text{H}_2\text{O}$ , et 2-éthylphénol) et en  $\text{H}_2$  pour les trois catalyseurs sulfures étudiés ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). L'influence de la température a également été examinée.

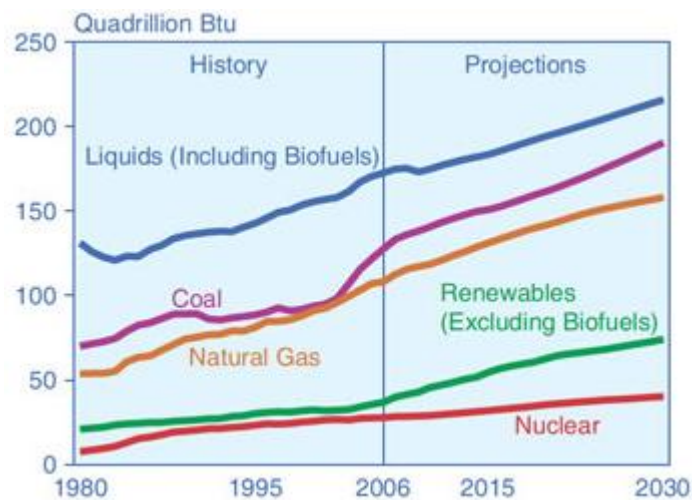
Cette étude systématique de l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la réactivité du 2-éthylphénol devrait permettre d'établir les règles de base qui détermineront les conditions de fonctionnement des catalyseurs sulfures pour atteindre un taux de désoxygénation satisfaisant tout en limitant la consommation d'hydrogène au cours de ce procédé.

# **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



## I - GENERALITES

La consommation mondiale d'énergie est maintenant 17 fois plus élevée qu'au début du siècle dernier et les émissions de CO<sub>2</sub>, de SO<sub>2</sub> et de NO<sub>x</sub> dues à la combustion de combustibles fossiles sont les principales causes de la pollution atmosphérique [1]. Actuellement, les combustibles fossiles liquides satisfont à une grande partie de la demande énergétique mondiale (environ 65 %) [2]. Selon une étude présentée en 2009 par l'Administration de l'Information de l'Energie (US Energy Information Administration EIA cas de référence IEO2009), la consommation mondiale d'énergie devrait augmenter de 44 % entre 2006 et 2030 [3]. Cette étude considère un scénario dans lequel les politiques énergétiques actuelles resteront inchangées pendant toute la période de projection. Selon cette étude, la demande totale d'énergie va augmenter de 472.10<sup>24</sup> BTU en 2006 à 552.10<sup>24</sup> BTU en 2015, puis à 678.10<sup>24</sup> BTU en 2030 (Figure I.1) (BTU=British Thermal Unit équivaut à 1055,06 Joule ou 252 calories).



**Figure I.1** – Les estimations de la consommation mondiale pour chaque source d'énergie [3].

La crise économique actuelle va mettre un frein à court terme à la demande mondiale d'énergie, due à un ralentissement de la fabrication et de la demande des consommateurs pour des produits et des services. Par contre, à plus long terme, avec la reprise économique prévue après 2010, la plupart des nations vont retourner à la tendance de croissance des revenus et de la demande énergétique. La croissance la plus rapide de la demande d'énergie de 2006 à 2030 est prévue pour les pays extérieurs à l'Organisation de coopération de développements économiques (non membres de l'OCDE), avec 73% d'augmentation de la consommation d'énergie, comparativement à une augmentation de 15 % parmi les pays de l'OCDE.

Les combustibles fossiles (issus du pétrole, du gaz naturel et du charbon) devraient continuer à fournir une grande partie de l'énergie utilisée dans le monde (36 % du totale de la demande en 2006 et 32 % en 2030 [3]).

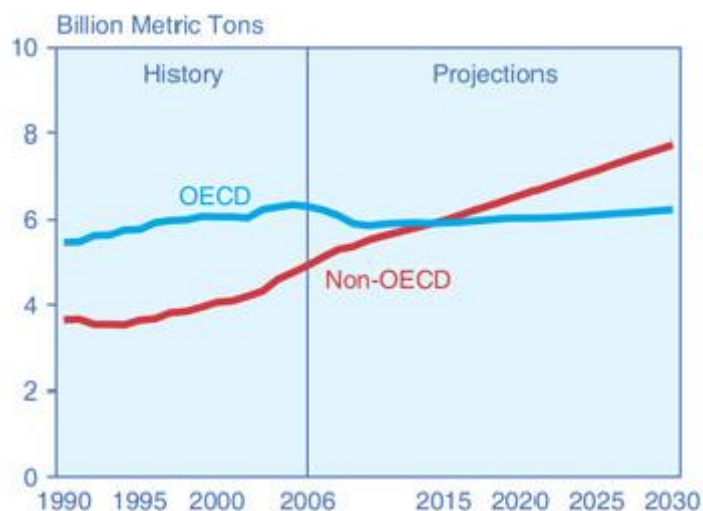
La principale problématique de l'utilisation des combustibles fossiles concerne l'atteinte à l'environnement causée par leur extraction, leur transport, leur traitement et en particulier leur utilisation finale (combustion), qui ont des impacts sur l'environnement et, directement ou indirectement, un effet négatif sur l'économie [4,5]. Actuellement, environ 26 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> sont émises chaque année dans l'atmosphère. À peu près 80 % de CO<sub>2</sub> provient de la combustion de combustibles fossiles comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel. On a constaté que les émissions de CO<sub>2</sub> provenant des combustibles fossiles ont quadruplé au cours des 40 dernières années. En outre, une moyenne de 6 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> sont émises chaque année dans l'atmosphère à cause de la destruction de la forêt tropicale [1,4,5].

En février 2005, le Protocole de Kyoto (Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques [United Nations Framework Convention on Climate Change - UNFCCC]) est entré en vigueur pour les pays signataires. Ce protocole a demandé aux pays industrialisés une réduction globale de 5 % de leurs émissions de gaz à effet de serre sur la période 2008-2012 par rapport au niveau atteint en 1990 [6]. Le Protocole comprend le CDM (Clean Development Mechanism), qui permet aux gouvernements des pays industrialisés ou aux entités privées d'investir dans le développement de projets pour la réduction des émissions. En effet, le Protocole de Kyoto précise que les projets CDM doivent aider les pays à atteindre un développement durable. Les projets créés dans le cadre du MDP (Mécanisme de Développement Propre) doivent produire des résultats réels, mesurables et conduire, à long terme, à l'atténuation des changements climatiques, grâce aux réductions d'émissions supplémentaires qui découlent de cette initiative. Grâce à l'application d'un MDP, les pays industrialisés peuvent investir dans la réduction des émissions des pays en voie de développement, avec un double objectif explicite : trouver des solutions rentables pour réduire des émissions des pays industrialisés, tout en contribuant au développement durable du reste du monde [5]. Pour donner une continuité aux engagements environnementaux après l'expiration du Protocole de Kyoto, la conférence de Copenhague 2009 visait à établir les engagements de réduction des gaz à effet de serre dans la période 2012 et 2020. Au cours des délibérations, il a été établi que « pour stabiliser la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique dangereuse du système climatique, l'augmentation de la température mondiale devrait être inférieure à 2°C. Sur la base de l'équité et dans le contexte de développement durable nous devons renforcer notre action à long terme de coopération visant à lutter contre le changement climatique ».

Pour atteindre cet objectif les pays participants devraient donner leur engagement pour combattre le réchauffement mondial. A la fin de janvier 2010, le secrétariat de la UNFCCC,

Yvo de Boer, a annoncé qu'il avait reçu des propositions d'engagement de 55 pays pour réduire et limiter les émissions de gaz à effet de serre d'ici 2020. Ces pays représentent un total de 78% des émissions globales de gaz à effet serre. Parmi ces propositions on note l'engagement des pays membres de l'Union européenne de réduire ces émissions de gaz à effet serre entre 20 et 30% d'ici 2020 sur la base des celles émises en 1990. D'autre part, la Russie a établi une réduction entre 15 et 25% et le Japon de 25% sur la même base. Les Etats-Unis d'Amérique ont signalé un engagement de réduction de ces émissions de 17% et la Chine s'engage à une diminution entre 40 et 45% sur la base de leurs émissions produites en 2005 [6].

Le secteur des transports dépend à plus de 97 % des carburants d'origine fossile et a de très mauvaises conséquences sur l'environnement : il diminue la qualité de l'air, cause l'acidification et est l'un des principaux émetteurs de CO<sub>2</sub>. En 2006, il a produit 26 % du volume mondial total des émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, le transport routier à caractère personnel représente 60% des ces émissions [7,8]. De plus, celles-ci provenant du secteur du transport routier augmentent à un rythme plus rapide que la plupart des autres secteurs. Dans le cas de référence IEO2009 de l'AIE les émissions de CO<sub>2</sub> mondiale devraient passer de 29,0.10<sup>9</sup> tonnes métriques en 2006 à 33,1.10<sup>9</sup> en 2015 et à 40,4.10<sup>9</sup> tonnes métriques en 2030 [3]. Selon ces projections les émissions de dioxyde de carbone au niveau mondial dues à la consommation de combustibles liquides devraient augmenter à un taux annuel moyen de 0,9 % de 2006 à 2030 et devrait venir essentiellement des pays non-OCDE, car le total des émissions des pays membres de l'OCDE devrait se stabiliser (Figure I.2).



**Figure I.2** – Emission de dioxyde de carbone provenant des combustibles liquides entre 1990-2030 au niveau mondial [3].

Le plus fort taux de consommation de pétrole, et par conséquent le plus haut taux des émissions de CO<sub>2</sub>, est projeté pour la Chine, à 3,2 % par année, due à l'augmentation de la demande en carburants liquides pour répondre à la croissance des secteurs de transport et

industriels. Néanmoins, les États-Unis devraient rester la principale source des émissions de dioxyde de carbone provenant du pétrole tout au long de la période, avec un taux d'émissions projeté de  $2,6 \cdot 10^9$  tonnes métriques en 2030 [3]. Il est clair que le secteur des transports routiers est responsable d'une grande partie de ces émissions et que celles-ci ne cessent d'augmenter.

La biomasse est une alternative possible au problème posé par l'impact de l'utilisation des combustibles fossiles sur l'environnement. Tout d'abord, c'est une ressource renouvelable et durable qui pourrait être développée dans l'avenir. Ensuite, elle devrait avoir des effets positifs formidables sur l'environnement, en raison de la balance nette de rejets en dioxyde de carbone et de soufre nul dans les deux cas, et sans production de déchets toxiques [4]. Enfin, il semble que l'utilisation de la biomasse comme combustible routier (biocarburant) a un potentiel économique important à condition que le prix des combustibles fossiles augmente de façon importante dans un avenir proche.

Pour développer des systèmes énergétiques durables qui génèrent de faibles émissions de CO<sub>2</sub>, il est nécessaire non seulement d'accroître l'utilisation des biocarburants, mais aussi d'utiliser ces combustibles de manière aussi efficace que possible. Un grand nombre d'études internationales du marché de l'énergie suggèrent que l'utilisation des biocarburants est rentable pour atteindre ces objectifs à l'échelle mondiale [9,10].

Le terme biocarburant fait référence aux combustibles sous forme liquide ou gazeuse, utilisés par le secteur des transports, issus de la biomasse. Au milieu des années 1800, la biomasse a fourni plus de 90 % des produits énergétiques aux États-Unis. Parmi les pays qui utilisent actuellement la biomasse pour combler une grande partie de leurs besoins énergétiques, on trouve la Suède (17,5 %), la Finlande (20,4 %) et le Brésil (23,4 %) [11]. Selon l'EBIA (European Biomass Industry Association), l'Europe, l'Afrique et l'Amérique latine pourraient produire respectivement 8,9, 21,4 et 19,9 EJ de biomasse par an, avec une équivalence énergétique correspondante à  $1,4 \cdot 10^9$ , à  $3,5 \cdot 10^9$  et à  $3,2 \cdot 10^9$  bep (barils équivalent pétrole), en considérant que le contenu énergétique d'une tonne métrique de biomasse lignocellulosique sèche est équivalente à 3,15 barils de pétrole, et que un baril de pétrole équivaut à 5,904 GJ [11]. La Commission Européenne a fixé comme objectif pour 2010 que 5,75 % des carburants utilisés pour le transport dans les pays membres de l'Union Européenne soient des biocarburants [12]. Pour atteindre cet objectif, on estime que 4 à 13 % des terres agricoles de l'UE devront être utilisées pour la production de biocarburants [13]. Afin de favoriser la transition d'une économie du fossile vers une économie des glucides (hydrates de carbone), plusieurs pays de l'UE, tels que l'Autriche, l'Italie, la Pologne, l'Espagne, l'Allemagne, la Suède et la France, accordent une exonération fiscale totale pour l'utilisation des biocombustibles pour le transport.



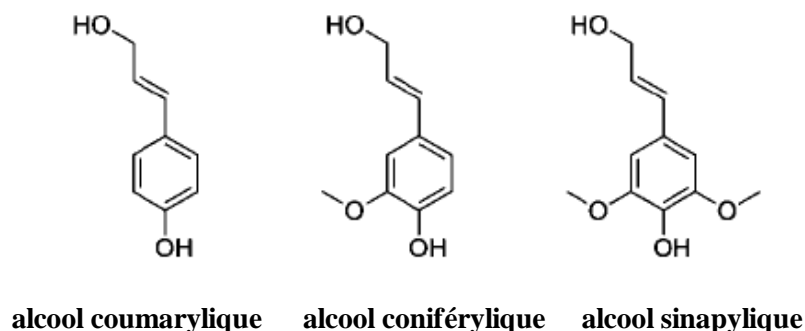
Le Royaume-Uni offre, quant à lui, une exemption fiscale partielle. L'UE prévoit même un crédit de carbone de 44 €/ha pour les agriculteurs qui cultivent des plantes utilisées pour le biodiesel et pour le bioéthanol [11].

Comme résultat de ces politiques, la France est en 2006 le deuxième pays utilisateur de biocarburant après l'Allemagne avec une augmentation de sa consommation de 62,7%, c'est-à-dire 1,6% de la consommation nationale de carburant, pour laquelle le biodiesel représente 78% [14].

La biomasse contribue actuellement à environ 12% de l'approvisionnement en énergie primaire dans le monde, et son utilisation connaît une hausse de 40 à 50 % dans la plupart des pays en développement. L'application de la technologie de la biomasse est à la fois une nécessité environnementale et humaine, que ce soit à l'échelle locale, pour se débarrasser du lisier, des déchets et des ordures, ou à l'échelle mondiale, pour réduire les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère et ainsi lutter contre le réchauffement de la planète [4].

## II - TRANSFORMATION DE LA BIOMASSE

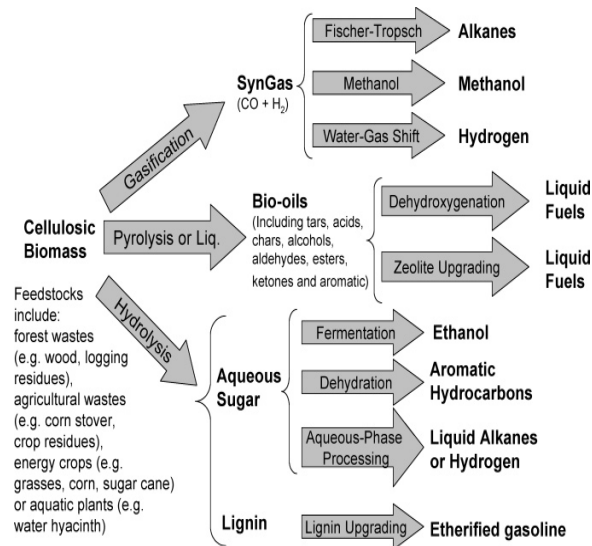
La biomasse est la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture (comprenant les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux. Selon ses propriétés, la biomasse peut être classifiée ainsi : a) la biomasse lignocellulosique (bois, paille, cultures dédiées) ; b) la biomasse alcooligène (betterave, blé, maïs) ; c) la biomasse oléagineuse (colza, soja, tournesol, etc.) ; d) la biomasse aquatique (algues, herbes et jacinthe d'eau) [15]. La biomasse lignocellulosique est structurellement composée de cellulose (polymère de glucose cristallin) à 40-80 %, d'hémicellulose (complexe polymérique amorphe, dont le principal composant est le monomère xylose) à 15-30 % et de lignine (un grand composé polyaromatique) à 15-25 % [11,16]. La lignine est composée de polymères d'alcool coumarylique, d'alcool coniférylique, et d'alcool sinapylique [17] (Figure I.3). Elle est actuellement utilisée par l'industrie du papier comme combustible de basse qualité [18].



**Figure I.3** – Les trois unités basiques de construction de la lignine [17].

La biomasse peut être convertie en énergie au moyen de procédés thermochimiques et/ou biologiques [11,19].

La Figure I.4 montre les différentes voies possibles de transformation de la biomasse pour l'obtention d'énergie que sont l'hydrolyse, et les procédés de conversion thermochimique comprenant la gazéification, la pyrolyse et la liquéfaction.



**Figure I.4** – Stratégies pour la production de combustibles à partir de la biomasse lignocellulosique [11].

## II. 1 - L'hydrolyse

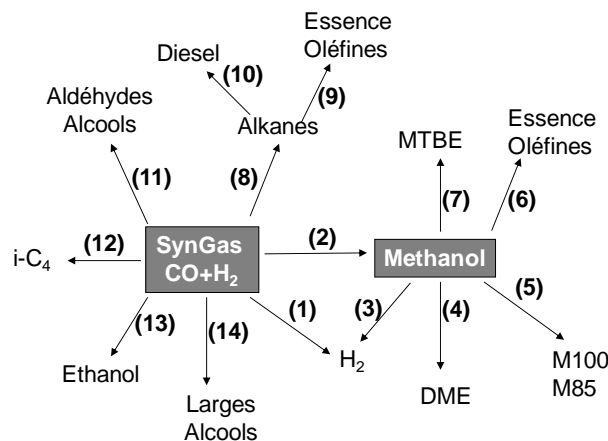
La conversion sélective de la biomasse en unités monomériques de cellulose à basse température est possible par hydrolyse acide. Cette réaction est fonction du type de biomasse. La canne à sucre et le maïs sont facilement convertis en unités de monomères. Par contre, la matière lignocellulosique est plus difficile à transformer en unités de monomères en raison de sa nature réfractaire. Les réactions d'hydrolyse peuvent être catalysées par des acides ou par des enzymes. L'hydrolyse acide est une réaction hétérogène où la biomasse solide réagit avec de l'acide liquide. Par exemple, le mécanisme des ruptures des liaisons C-O-C dans la cellulose implique la protonation des liaisons glucosiques. Pour que l'hydrolyse enzymatique ait lieu, la structure de la cellulose doit être prétraitée pour l'ouvrir et permettre la réaction de la cellulose avec la cellulase. L'hydrolyse acide de l'hémicellulose se produit dans des conditions moins sévères que celle de la cellulose même dans l'eau chaude, où l'acide acétique est d'abord libéré, lequel continue à catalyser la réaction [11]. L'ensemble des monomères obtenus peuvent ensuite être sélectivement convertis en carburants ou en produits chimiques [11,17].

Les sucres, produits lors de l'hydrolyse de la biomasse, sont transformés en éthanol par fermentation, qui peut être utilisé directement comme combustible. Au Brésil, l'éthanol hydrique composé d'éthanol à 95,5 % et d'eau à 4,5 %, est utilisé pour alimenter les véhicules. Aux États-Unis l'éthanol est également mélangé à l'essence dans une proportion de 10 % [11]. En Europe l'éthanol est introduit soit directement ou soit sous forme éthylterbutyl éther (ETBE). Les sucres peuvent être aussi transformés en hydrocarbures par des réactions de déshydratation, de décarbonylation et de décarboxylation.

## II. 2 - La gazéification

La gazéification est un procédé par lequel la matière carbonée solide ou liquide, telle que la biomasse, le charbon ou le pétrole, réagit avec l'air, l'oxygène et/ou la vapeur pour produire un gaz appelé gaz de synthèse [11] (Figure I.4).

La biomasse étant plus réactive que le charbon, sa gazéification se produit à une température plus basse. Cependant la biomasse contient du potassium, du sodium et d'autres alcalins qui peuvent causer des problèmes d'encrassement des unités de gazéification conventionnelles [20]. La principale application commerciale des unités de gazéification de la biomasse est la production de chaleur et d'électricité [20]. Même si le gaz de synthèse obtenu peut être transformé en carburants et en produits chimiques, il est surtout employé pour la production industrielle d'hydrogène, principalement utilisé pour la synthèse de l'ammoniac et pour la pétrochimie (Figure I.5).



**Figure I.5** – Différentes voies pour la production de combustibles à partir du gaz de synthèse. DME : diméthyléther ; MTBE : méthylterbutyléther ; M85 : carburant composé de un mélange de 85% méthanol et 15% essences ; M100 : carburante pour fuel-cell, 100% méthanol. [Adapté de : Huber et al. [11]].

L'hydrogène est produit par la réaction de WGS (water gas-shift) en présence d'un catalyseur d'oxyde de fer, si la réaction se fait à haute température [21 et ref. incluses], ou en présence d'un catalyseur à base de cuivre, si la réaction a lieu à basse température [22].

Il a été signalé récemment que les nanoparticules d'or supportées sont des catalyseurs très actifs pour cette réaction [23].

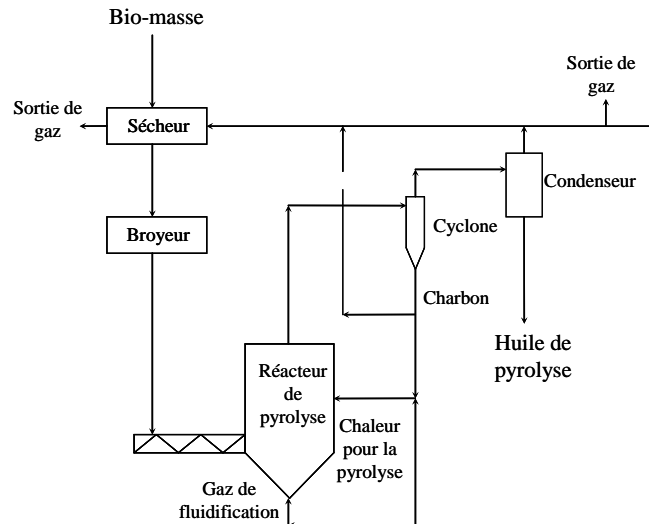
### II. 3 - Procédé de Pyrolyse

Le procédé de pyrolyse est la décomposition thermique de la biomasse en absence totale d'oxygène ou en présence de faibles quantités de ce dernier afin d'éviter la production de gaz. La pyrolyse à basse température avec un temps de séjour long favorise la production de charbon, qui peut être utilisé comme combustible solide. Par contre, la pyrolyse à haute température avec un temps de séjour long augmente la conversion de la biomasse en gaz tandis qu'une température modérée (400-650°C) et un temps de séjour court (0,1-2 s) sont des conditions optimales pour la production de liquides [10,11,24,25]. Les particules doivent être très petites afin de favoriser les échanges de chaleur et ainsi atteindre des rendements élevés en composés liquides. Selon le type de réacteur, la taille des particules optimale varie de moins de 200 µm pour le réacteur à cône rotatif, à moins de 2 mm pour les lits fluidisés et à moins de 6 mm pour les lits fluidisés transportés ou à circulation [26]. Pendant la pyrolyse rapide, la biomasse se décompose principalement pour générer des vapeurs, des aérosols et une certaine quantité de charbon de bois. Après condensation, on obtient un liquide brun foncé nommé bio-huile. La Figure I.6 montre un système de pyrolyse rapide avec ses principaux composants.

Les caractéristiques essentielles d'un procédé de pyrolyse rapide pour la production de liquides (bio-huiles) sont les suivantes :

- une très haute température de chauffage (100 à 500 °C/s) et des vitesses élevées de transfert de chaleur à l'interface de réaction, ce qui nécessite une très petite taille des particules pour la biomasse ;
- un contrôle précis de la température de réaction, environ 500 °C et entre 400-450 °C dans la phase vapeur ;
- un temps de séjour des vapeurs court (inférieur à 2 secondes) ;
- un refroidissement rapide des vapeurs de la pyrolyse pour produire des bio-huiles.

Les produits gazeux de la pyrolyse rapide sont composés d'aérosols, de vapeurs et de gaz non condensables. Un refroidissement rapide est nécessaire pour minimiser les réactions secondaires et condenser les vapeurs, tandis que les aérosols nécessitent leur coalescence ou leur agglomération. Le refroidissement des produits dans l'huile ou dans un solvant hydrocarboné immiscible est largement utilisé actuellement. Le rendement en bio-huile représente environ 75 % en poids de la biomasse sèche. Des sous-produits comme le gaz et le charbon sont utilisés durant le processus afin d'éviter la production de déchets autres que les gaz de combustion et les cendres [19].



**Figure I.6** – Système de réacteur de pyrolyse rapide [Adapté de : Bridgwater et al. [26]].

Différentes configurations de pyrolyse rapide adaptées aux caractéristiques de la charge et aux exigences pour obtenir des bons rendements en produits liquides ont été mises au point. Le Canada est le pays développant le plus d'unités pour la pyrolyse de la biomasse en opération actuellement [24,25]. Il existe une unité de la société BBC pour le traitement des pneus et gommages ; une unité de la Dynamotive pour le traitement de sciure de bois ; et les unités de la RTI (la Pyrovac et l'Ensyn) qui peuvent traiter des matières premières très différentes comme le bois, les boues, les résidus agricoles, les huiles lourdes, les distillats lourds, l'asphalte, le bitume, et les déchets des pneumatiques [27]. L'Université de Tübingen, la société BFH et la Stenau (Allemagne) ont des unités en fonctionnement qui permettent le traitement des boues d'épuration, des déchets agricoles et de la biomasse en générale. Dans les Pays-Bas, l'Université de Twente et la société BTG ont des unités pour le traitement de la biomasse, des matières plastiques et des déchets solides. D'autres sociétés comme CRES (Grèce), NRL (Etats-Unis), Pasquali/ENEL (Italie), Union Fenosa (Espagne), Wellman Process Engineering (UE) et l'Université d'Aston (Angleterre) ont des unités pour la transformation de la biomasse principalement ; et l'Université de Leeds (Angleterre) a mis en fonctionnement une unité pour le traitement des plastiques et déchets organiques [27].

## II. 4 - Procédé de Liquéfaction

La liquéfaction de la biomasse est la transformation à haute pression (5-20 MPa) et à basse température (250-450°C) en présence ou non d'un catalyseur [11,28-30]. La liquéfaction est un procédé de dépolymérisation qui génère des fragments très réactifs qui peuvent ensuite repolymériser en huile. Le milieu réactionnel est une barbotine contenant des particules de biomasse et du solvant, des gaz réducteurs tels que H<sub>2</sub> ou CO et/ou du catalyseur. A la différence du procédé de pyrolyse, l'étape de séchage n'est pas cruciale dans ce procédé [30].

L'objectif global de la liquéfaction est de contrôler la vitesse et les mécanismes de réaction en utilisant la pression, l'addition des gaz et le type de catalyseur [11]. Les catalyseurs qui sont employés sont : soit des solutions acides ( $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HCOOH$ ), soit des solutions alcalines ( $NaOH$ ,  $NaCO_3$ ,  $KOH$ ), soit des solides superacides et ou des métaux. Le procédé de liquéfaction peut aussi utiliser de l'eau chaude pour favoriser la transformation des composés organiques solides présents, ce type de procédé est nommé liquéfaction hydrothermale [18,31]. La présence de catalyseurs favorise le déroulement des réactions de décarboxylation et de décarbonylation au cours de la liquéfaction. Le liquide obtenu est très visqueux ce qui impose l'utilisation de solvants pour faciliter sa manipulation [18].

### II. 5 - Procédé APR (aqueous phase reforming)

Pour finir cette partie de transformation de la biomasse, on peut faire référence à un procédé qui a été récemment mis au point : le reformage catalytique en phase aqueuse (*aqueous-phase reforming* – APR) [10,11,32,34,33] qui est appliqué surtout à la conversion des sucres, des alcools de sucre et des polyols en  $H_2$  ou en alcanes de  $C_1$  à  $C_{15}$ . Pour exemple, à l'aide d'un catalyseur solide à basse température (200-260°C) en phase aqueuse, et sous pression (de 1 à 5 MPa) a été observé que la distribution des produits est fonction de la charge, du catalyseur et des conditions de réaction [32]. Si la taille de la molécule de la charge augmente, la sélectivité en  $H_2$  diminue et la sélectivité en alcanes augmente. Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont à base de métaux nobles (Pt, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir) supportés sur  $SiO_2$ . Les catalyseurs (Rh, Ru, Ni)/  $SiO_2$  ont une faible sélectivité en production de  $H_2$  mais une grande sélectivité en production d'alcanes, tandis que les catalyseurs (Pt,Pd)/  $SiO_2$  ont une plus grande sélectivité en  $H_2$ . L'activité et la sélectivité des catalyseurs monométalliques à base de Pt peuvent encore être améliorées s'ils sont supportés sur  $TiO_2$ , carbone ou  $Al_2O_3$  [33].

### II. 6 - Caractéristiques des bio-huiles

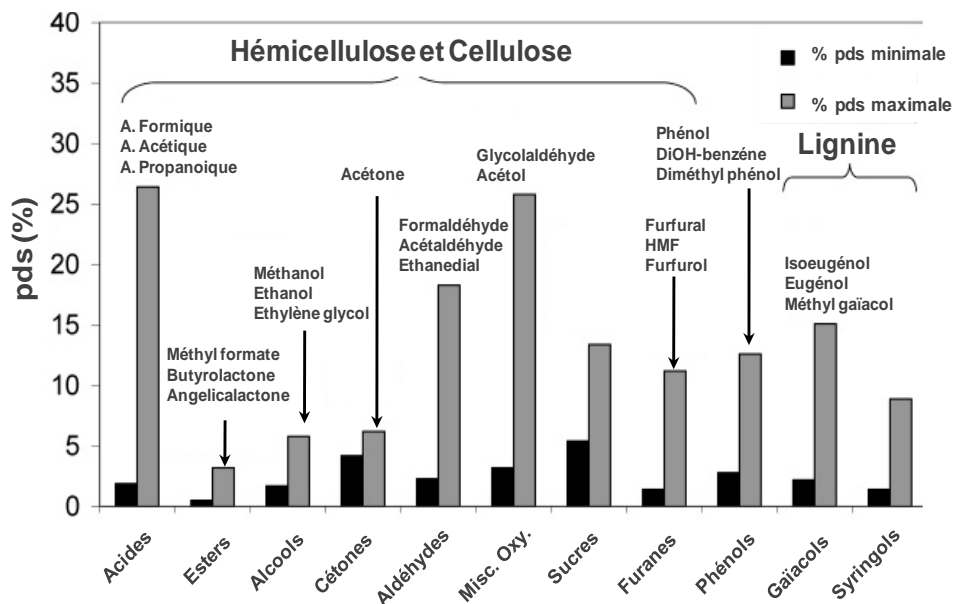
Les bio-huiles obtenues au cours de la pyrolyse rapide présentent une teneur élevée en oxygène, pouvant aller jusqu'à 50 % en poids, ce qui leur confère de mauvaises propriétés. Par exemple, les composés oxygénés polymérisent facilement conduisant à une instabilité de ces liquides au cours du temps [34,35]. De plus, leur pouvoir calorifique est deux fois plus faible que celui d'un carburant pétrolier (Tableau I.1). Enfin, à cause de leur acidité, ces huiles possèdent un fort pouvoir corrosif. Ces liquides sont immiscibles avec des hydrocarbures [27].

L'huile obtenue à partir du procédé de liquéfaction est insoluble dans l'eau, son taux d'oxygène est plus faible et par conséquent a un pouvoir calorifique plus élevé (Tableau I.1).

**Tableau I.1** – Comparaison des caractéristiques des différents huiles : une huile de pyrolyse, un huile de liquéfaction et une huile pétrolière [Adapté de : Huber et al. [34]]

Caractéristiques	Huile de pyrolyse (bois)	Huile de liquéfaction (bois)	Fuel lourd (pétrole)
Teneur en eau (% poids)	15-30	5,1	0,1
Teneur en oxygène (% poids)	35-40	16	1
pH	2,5	-	-
Densité relative	1,2	1,1	0,94
Pouvoir calorifique (MJ kg <sup>-1</sup> )	16-19	34	40
Viscosité (cP)	40-100 (à 50°C)	15000 (à 61°C)	1800 (à 50°C)

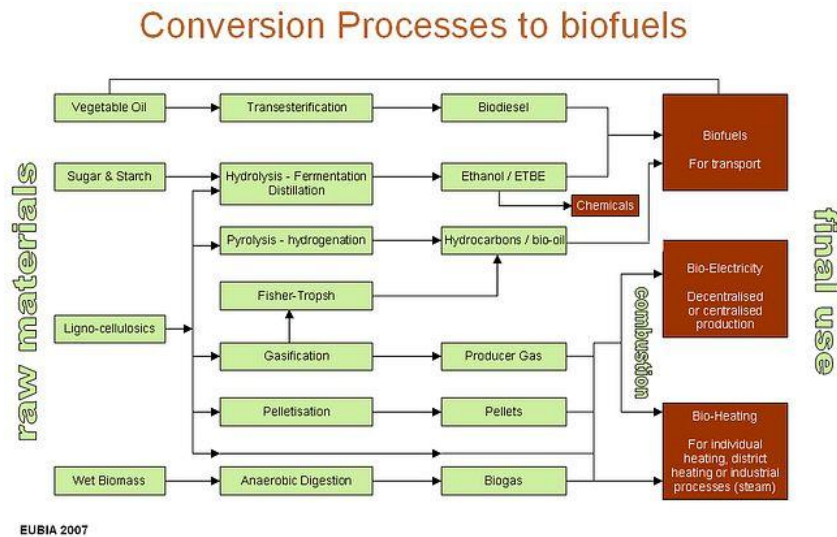
Ces bio-huiles présentent des compositions chimiques en produits oxygénés très dépendantes du type de biomasse utilisée. Elles peuvent contenir plus de 400 composés organiques [11,36-41]. En effet, dans ces liquéfiats, on observe la plupart des fonctions oxygénées : acide, alcool, aldéhyde, cétone, ester, dérivés hétérocycliques et phénoliques. A titre d'exemple, la Figure I.7 montre la distribution de composés oxygénés pouvant être observés dans une huile [11]. Les composés de type guaiacol et syringols sont les produits primaires de décomposition de la lignine, alors que les sucres, les furanes et les composés oxygènes miscellanées proviennent plutôt de la décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose.



**Figure I.7** – Composition chimiques des bio-huiles [Adapté de : Huber et al. [11]].

## II. 7 - Production des carburants à partir de bio-huile

Pour inciter le développement d'une stratégie de production et usage des biocarburants durables, il a été recommandé par la Commission Européenne l'utilisation de biomasse de type lignocellulosique qui ne provient pas de filières alimentaires [42]. La Figure I.8 montre un système simplifié pour la production des carburants liquides à partir de la biomasse. On observe que la transformation des matériaux lignocellulosiques présente le plus grand champ d'applications.



**Figure I.8** – Système pour la production des biocarburants [14].

Les huiles obtenues par transformation de la biomasse ne répondent pas aux normes requises pour les carburants du fait de leur teneur importante en oxygène. Il faut donc les améliorer par l'élimination de l'oxygène. Différents procédés de désoxygénation sont proposés. Par exemple l'utilisation des réactions de déshydratation-décarboxylation effectuées sur zéolite de type ZSM-5 [43]. Dans ce cas, de faibles rendements liquides sont obtenus dus à la perte de carbone par dépôt du coke entraînant une faible conversion des composés phénoliques et l'inaccessibilité des larges molécules aux centres actifs du catalyseur.

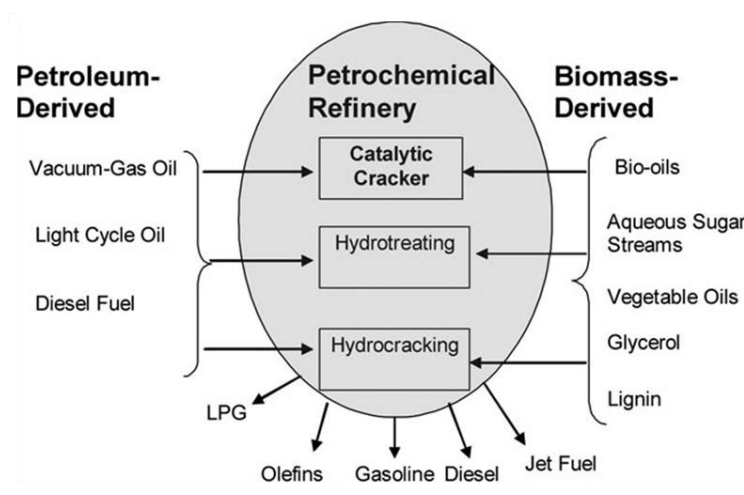
Une option intéressante pour la production des biocarburants est le co-traitement des charges issues de la biomasse avec des fractions pétrolières dans une raffinerie de pétrole. Comme les raffineries sont déjà construites, l'utilisation de cette infrastructure existante pour la production de biocarburants nécessite de faibles investissements en capital. En effet, les compagnies pétrolières ont commencé à étudier cette possibilité. De récents rapports économiques montrent la faisabilité de tels procédés. Par exemple, un rapport émis par Universal Oil Products (UOP) Corporation explique comment les biocarburants peuvent être économiquement produits dans une raffinerie classique [34].



Des actions sont déjà en cours comme celle de la société Neste Oil qui est en train de construire deux usines dans leur raffinerie de Porvoo Kilpilahti, en Finlande, permettant de produire un carburant diesel (3.500 barils par jour) à partir d'huile végétale par un procédé d'hydrotraitement modifié [34].

Dans les raffineries, les charges issues de la biomasse peuvent être transformés en produits chimiques ou en biocombustibles par trois voies : par le craquage catalytique (FCC), par hydrotraitement ou par hydrocraquage (Figure I.8) [34].

Le procédé qui nous intéresse ici est l'hydrodésoxygénation catalytique (HDO) effectuée à haute température sous pression d'hydrogène. Dans ce contexte, l'hydrodésoxygénation catalytique des bio-huiles devient une des options d'intérêt majeur puisque il peut être fait dans les mêmes unités et avec les mêmes catalyseurs que ceux utilisés lors du traitement de charges pétrolières classiques en vue de l'élimination du soufre (Hydrodésulfuration-HDS) et de l'azote (Hydrodésazotation-HDN) [11,17,34,44]. Ces catalyseurs sont généralement à base de molybdène promu soit par du cobalt soit par du nickel déposé sur un support, l'alumine étant le plus utilisé.



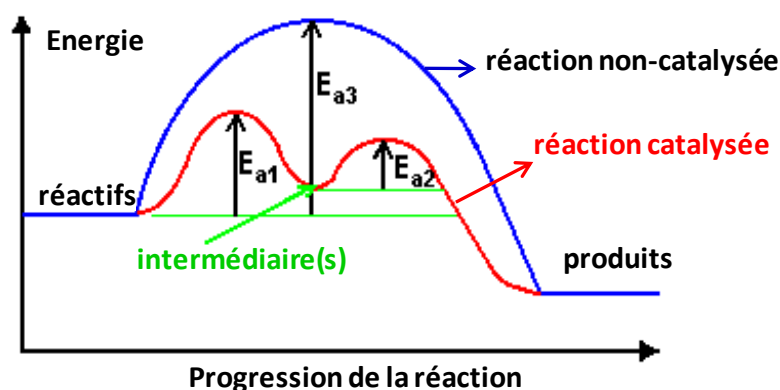
**Figure I.9** – Modèle de conversion des huiles issues de la biomasse en co-traitement avec de charges pétrolières dans une raffinerie [34].

### III - CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

Dans la plupart des processus catalytiques, les réactifs en phase en gaz ou en phase liquide sont transformés sur la surface d'un matériel solide. Pour une réaction chimique donnée, la surface du catalyseur hétérogène offre une alternative énergétiquement favorable pour le déroulement de la réaction, dans laquelle une ou plusieurs barrières d'activation sont affaiblies par rapport à la réaction non catalysée en phase gaz ou liquide (Figure I.10).

Le catalyseur ne modifie pas la thermodynamique de la réaction, et il n'est pas consommé pendant le processus.

Au niveau microscopique le processus de catalyse hétérogène procède par une série d'étapes élémentaires comprenant l'adsorption des réactifs sur la surface active du catalyseur, la rupture ou affaiblissement des liens dans l'adsorbat, la diffusion de l'adsorbat et la réaction pour former des produits, suivis par la désorption des produits et la régénération du site actif.



**Figure I.10** – Diagramme de l'énergie potentielle d'une réaction catalysée.

Bien que les procédés d'hydrotraitement soient en usage depuis 1930, l'amélioration de ceux-ci ainsi que celle des catalyseurs utilisés sont encore nécessaires pour des raisons économiques et environnementales.

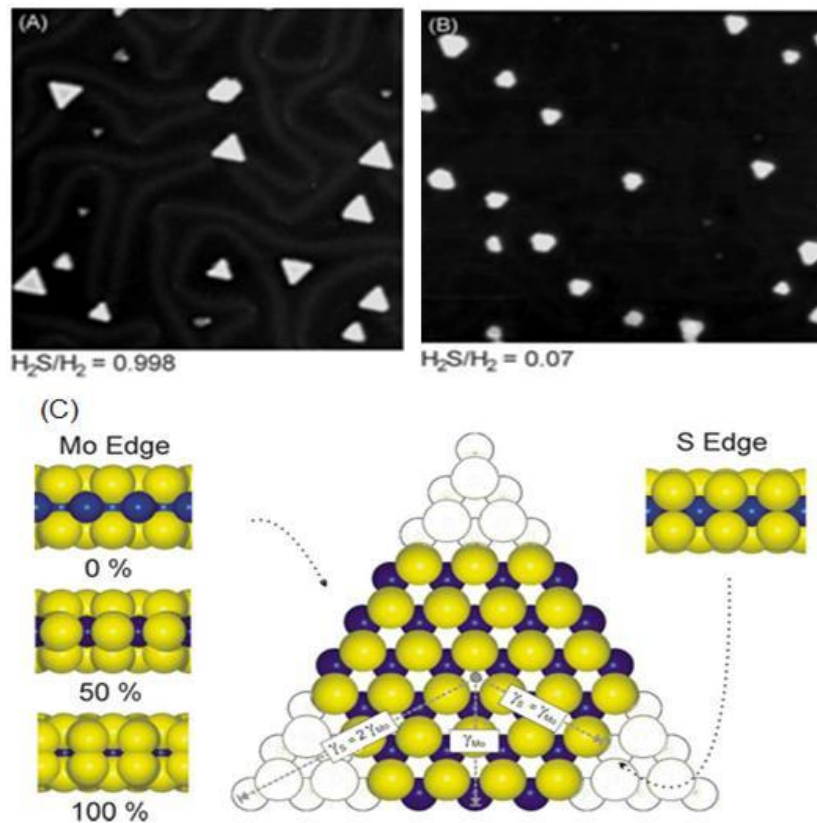
En général, les catalyseurs utilisés pour les procédés d'hydrotraitement (hydrodésulfuration-HDS, hydrodésazotation-HDN, hydrodésméallation-HDM, hydrogénation-HYD et hydrodésoxygénation-HDO) sont des catalyseurs hétérogènes composés de sulfures mixtes de métaux de transition des groupes VI et VIII supportés principalement sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [45]. Le catalyseur à base de molybdène dopé au cobalt supporté sur alumine ( $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est plutôt utilisé pour les réactions d'HDS alors que celui dopé au nickel ( $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est le plus utilisé pour les réactions d'hydrodésazotation (HDN) et d'hydrogénation des aromatiques [45].

Comme ces catalyseurs sont inactifs sous forme oxyde, une étape de sulfuration doit être réalisée avant leur utilisation. Dans les conditions industrielles, cette étape peut se faire à l'aide d'une charge contenant une teneur élevée en soufre ou avec des additifs soufrés spéciaux. Au niveau du laboratoire cette étape s'effectue avec le diméthylsulfure (DMDS) ou avec un mélange gazeux  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  dans des conditions de pression et de température contrôlées. Cette étape est cruciale pour l'activation du catalyseur car elle conditionne la formation des phases actives ainsi que la durée de vie du catalyseur [45].

### III. 1 - Structure du catalyseur non promu Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Il est admis que la phase active de ces catalyseurs est composée de sulfure de molybdène de type MoS<sub>2</sub>. Cette phase présente une structure lamellaire bidimensionnelle, composée d'une couche d'atomes de molybdène entre deux couches d'atomes de soufre. Ces feuillets exposent deux types de bords : le bord métallique (10 $\bar{1}$ 0) et le bord soufre ( $\bar{1}$ 010) [45].

L'utilisation de la microscopie électronique à effet tunnel (STM) a permis une description très précise de la structure des catalyseurs sulfures. Par exemple, Lauritsen et al. [46] ont observé que la morphologie du cluster de MoS<sub>2</sub> dépend fortement des conditions de synthèse : sous conditions de sulfuration, ces clusters se présentent principalement sous forme de triangles, n'exposant que des bords métalliques, comme a observé également Helveg et al. [47]. En revanche, en excès d'hydrogène, ils se présentent sous forme d'hexagones tronqués exposant les deux types de bords (Figure I.11) [46].



**Figure I.11** – Images STM de clusters de MoS<sub>2</sub> synthétisés sous conditions de sulfuration catalytique (A) ; synthétisés en excès d'hydrogène (B). Représentation à l'aide d'un modèle de balles proposé pour le cluster de MoS<sub>2</sub> montrant un hypothétique hexagone tronqué exposant deux types de bord (C) : à gauche le bord métallique est montré en vue de coté avec trois configurations: 0%, 50% et 100% en couverture en soufre ; à droite le bord soufre est présenté avec une couverture en soufre de 100% (coordination complète de six atomes du soufre par atome de Mo) [46].

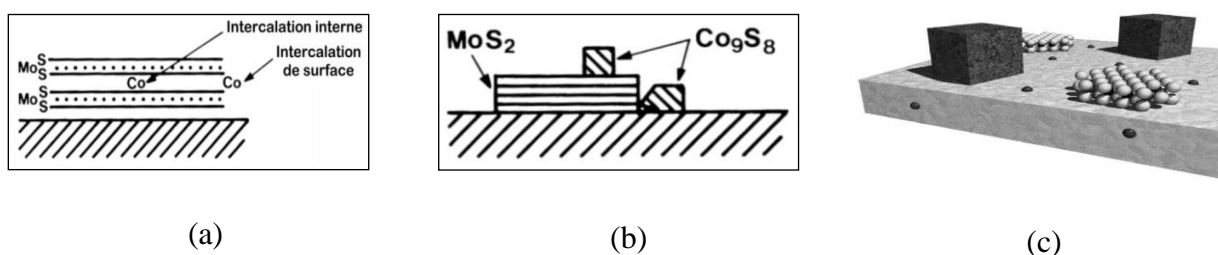
De même, dans des conditions d'hydrodésulfuration (HDS), Raybaud et coll. [48-51] ont montré que le bord métallique est le plus stable. En effet, la forme d'un cluster de MoS<sub>2</sub> serait un hexagone tronqué exposant 60% de bord métallique et 40% de bord soufre. De plus, sur un cluster de MoS<sub>2</sub>, ils ont proposé que la couverture en soufre des deux bords dépende principalement du potentiel chimique du composé sulfuré en phase gaz. Dans les conditions classiques d'hydrotraitement, ces auteurs proposent que ces deux bords présentent un taux de couverture en soufre de 50%, le molybdène du bord métallique présenterait une coordinence de 6 alors que celle du molybdène du bord soufre serait de 4. Ces travaux sont en accord avec les travaux de J.F. Paul et coll. [52].

### III. 2 - Localisation des promoteurs

La localisation des promoteurs a fait l'objet de nombreux travaux. Par exemple, Schuit et Gates [53] ont été les premiers dans les années 70 à proposer un modèle d'un catalyseur sulfure promu par du cobalt avec formation d'une monocouche du sulfure de molybdène à la surface du support, le cobalt substituant des Al<sup>3+</sup> en surface de l'alumine. Pour ces auteurs, cette substitution permet de stabiliser la monocouche de MoS<sub>2</sub>.

Le modèle de l'intercalation de Voorhoeve et Stuiver [54] ou intercalation interne proposait que le promoteur ne soit présent que dans des sites octaédriques entre les feuillets de MoS<sub>2</sub> (Figure I.12a).

Pour Farragher et Cossee [55], le promoteur ne serait situé uniquement qu'en bordure des feuillets de MoS<sub>2</sub> (modèle de pseudo-intercalation ou modèle décoration).



**Figure I.12** – Modèles proposés pour la localisation du promoteur dans les catalyseurs d'hydrotraitement. Modèle d'intercalation du Voorhoeve et Stuiver (a) [54]. Modèle de « synergie de contact » du Delmon (b) [56]. Phase « CoMoS » du Topsøe et Topsøe (c) [45].

Dans le cas d'un catalyseur promu par du cobalt, le modèle dit de « synergie de contact » proposé par Delmon [56] suppose la coexistence de cristallites de MoS<sub>2</sub> et de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> sur le support (Figure I.12b). Ce modèle considèrerait que les cristallites devaient être suffisamment proches pour que l'hydrogène activé sur Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> soit transféré au MoS<sub>2</sub> où l'acte catalytique était supposé avoir lieu, ce phénomène étant appelé « spill-over ».

Cependant ce modèle a été mis en défaut puisque une augmentation de la teneur en  $\text{Co}_9\text{S}_8$  n'a jamais permis d'augmenter l'activité du catalyseur. Il est à noter que les phases  $\text{Co}_9\text{S}_8$  et  $\text{MoS}_2$  sont les deux phases thermodynamiquement stables dans les conditions réactionnelles.

Le modèle le mieux étayé est celui de la phase mixte noté CoMoS (ou NiMoS) et proposé par Topsøe et al. [45] (Figure I.12c). Dans ce modèle, la phase active est constituée de feuillets de  $\text{MoS}_2$  où les atomes de cobalt (ou de nickel) se placent sur les arêtes des feuillets au niveau des sites pentacoordonnés. Sur le support, on peut également trouver des phases non promues et des sulfures de cobalt ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) ou de nickel ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ). Des atomes de cobalt ou de nickel peuvent également interagir fortement avec le support. En fait, Ratnasamy et Sivansanker [57] ont proposé en premier ce modèle, mais Topsøe et Topsøe [58] ont été les premiers à le prouver expérimentalement par adsorption de NO suivie par IR.

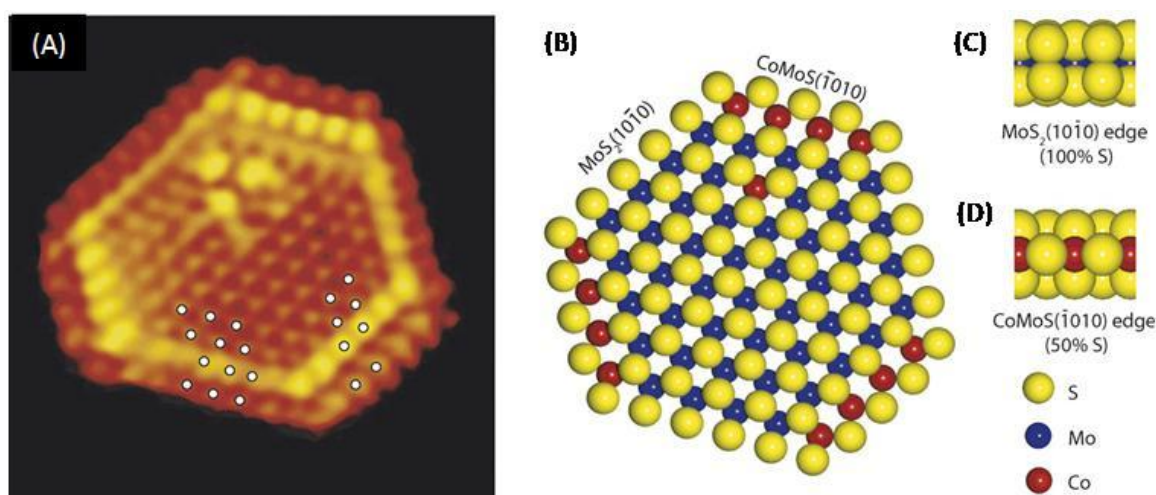
Ainsi le promoteur doit former une phase mixte par substitution du Mo dans les feuillets conduisant à une structure de type  $\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_{2\pm\delta}$  [59]. Par microscopie électronique à haute résolution sur des catalyseurs non supportés, Sorensen et al. [60] ont confirmé la position des atomes de cobalt. En effet, ces auteurs ont observé que la morphologie des feuillets de  $\text{MoS}_2$  promus dépend de la teneur en promoteur. En absence de Co, les particules de  $\text{MoS}_2$  sont bien définies et présentent une faible concentration en bords. En revanche, en présence de cobalt, des structures plus déformées sont observées, notamment pour un rapport  $\text{Co}/\text{Mo}=0,5$ . Dans ces conditions les particules sont plus petites et la concentration en bord plus élevée, le cobalt limiterait ainsi la croissance du feuillet de  $\text{MoS}_2$ . Ils ont proposé que pour des températures de sulfuration élevées, la ségrégation du promoteur pourrait être observée et conduire à la formation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

Deux types possibles de phases CoMoS ont été proposés en fonction de la nature de l'interaction entre la phase active et le support [45,61]. Dans la structure CoMoS de type I, obtenue à des températures de sulfuration inférieures à  $400^\circ\text{C}$ , la présence de liaison Mo-O-Al réduirait l'activité du catalyseur. En revanche, une augmentation de la température de sulfuration conduirait à des ruptures de liaison entre l'alumine et la phase sulfure menant à une structure de type II. Cette dernière serait plus active et pourrait présenter un taux d'empilement plus élevé [45]. Il a également été rapporté que la plus grande activité de ce type de phase serait associée à un caractère métallique plus important facilitant les transferts électroniques [61].

L'utilisation de la microscopie électronique à effet tunnel (STM) a permis une description beaucoup plus précise de la structure des catalyseurs promus. Par exemple, pour la première fois en 2001, Lauritsen et al. [62] ont observé des nano-clusters de phase CoMoS supportés sur une face (111) d'or. Cependant, ce travail a été réalisé dans des conditions expérimentales très éloignées des conditions d'hydrotraitement. En effet, la sulfuration a été faite sous un

rapport  $H_2S/H_2$  de 500 et l'étude a été réalisée dans une chambre ultravide. L'utilisation de cette technique a cependant permis de montrer que la morphologie des feuillets dépend du type de promoteur, mais également de la composition de la phase gaz environnante ainsi que de la température [46,62-65].

La phase sulfure promue par le cobalt présente une forme hexagonale. Sur le bord soufre, le Mo est totalement substitué par le Co avec une couverture en soufre de 50% et une coordination tétraédrique (Figure I.13). Un halo très lumineux sur ce bord a été observé et attribué à une rangée adjacente d'atomes de soufre. Par contre, le bord métallique a une apparence identique à celle du feuillet de  $MoS_2$  non promu [63].

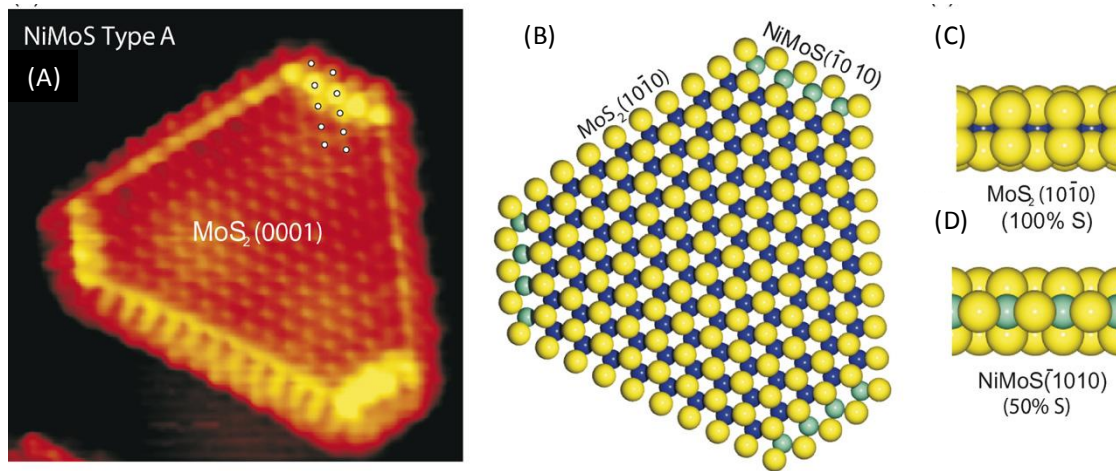


**Figure I.13** – (A) : image STM d'un cluster Co-Mo-S où les points représentent des atomes de soufre; (B) : modèle de ce cluster Co-Mo-S ; (C) vue latérale du bord métallique ( $10\bar{1}0$ ); (D) : vue latérale du bord soufre ( $\bar{1}010$ ) [63].

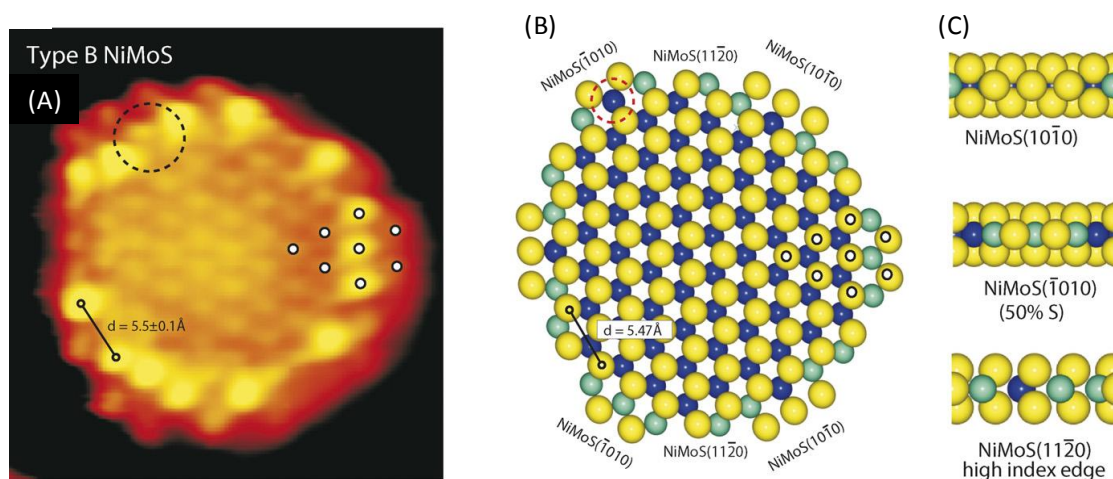
Quand le nickel est utilisé comme promoteur, la morphologie du cluster de NiMoS et la localisation des atomes du promoteur dépendent de la taille du cluster [63]. Les clusters les plus larges, nommés de type A (Figure I.14), présentent une forme triangulaire tronquée, similaire à celle observée pour le cluster de CoMoS et avec les mêmes deux types de bord : un bord métallique non-promu ( $10\bar{1}0$ ) et le bord soufre entièrement promu ( $\bar{1}010$ ). La couverture en soufre est de 50% dans ces conditions.

Les clusters Ni-Mo-S de petites tailles, de type B, présentent une forme dodécagonale avec trois types de bords différents (Figure I.15). Le bord soufre est identique à celui décrit dans le cluster précédent (type A), où le Mo est totalement substitué par le Ni. Le bord métallique ( $10\bar{1}0$ ) présente une substitution partielle du Mo par le Ni. Enfin, un troisième type de bord a été observé sur ces clusters de type B noté ( $11\bar{2}0$ ). Ces auteurs ont rapporté que le nombre d'atomes de soufre par promoteur dans la phase CoMoS et NiMoS de type A est le même,

compris entre 4,5 et 5,3. Dans la phase NiMoS de type B, le nombre de coordination en soufre est légèrement inférieur, compris entre 4,0 et 4,6. Ce type de structure, avec de hauts indices de Miller, est souvent considéré comme énergétiquement non favorable. Cependant ce type de structure a été observé par Borson et al. [66] par HAADF-STEM, non seulement en présence de Ni mais aussi en présence de Co sur des clusters de (Co,Ni)(Mo,W)/C. Ces structures de hauts index de Miller sont caractérisées par des angles entre bords d'environ 150° au lieu de 120°, angle caractéristique entre les plans (10 $\bar{1}$ 0) et ( $\bar{1}$ 010).



**Figure I.14** – Image STM de un cluster Ni-Mo-S type A (A), points : atomes du soufre ; modèle des balles proposé pour le cluster Ni-Mo-S type A (B) ; vue latérale du bord MoS<sub>2</sub> (10 $\bar{1}$ 0) (C) ; vue latérale du bord substitué par le nickel Ni-Mo-S ( $\bar{1}$ 010) [63].

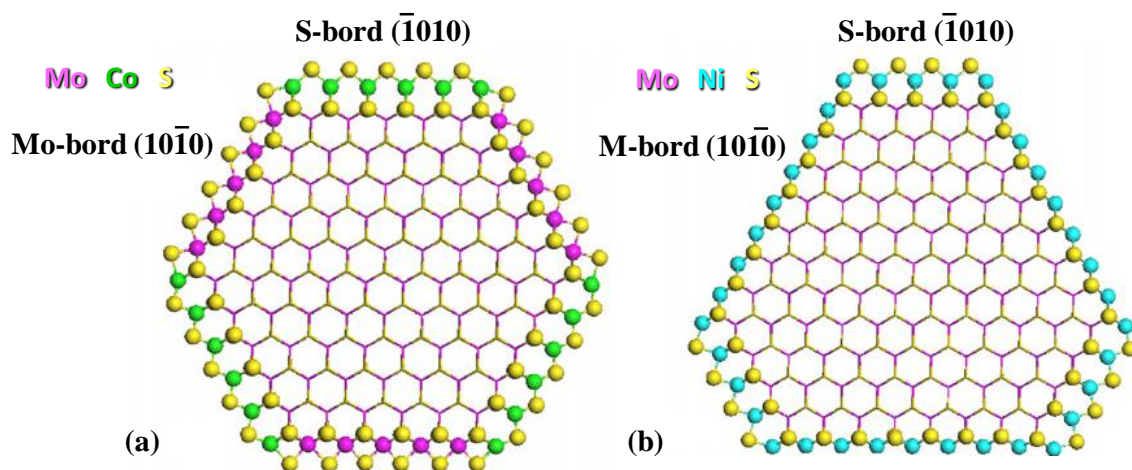


**Figure I.15** – Image STM de un cluster Ni-Mo-S type B (A), points : atomes du soufre ; modèle des balles proposé pour le cluster Ni-Mo-S type B (B) ; vue latérale du bord Ni-Mo-S (10 $\bar{1}$ 0), du Ni-Mo-S ( $\bar{1}$ 010) et du Ni-Mo-S (11 $\bar{2}$ 0) (C) [63].

Raybaud et coll. [48-51,67-69] ont déterminé la morphologie des clusters de phases (Co,Ni)MoS par calculs DFT dans les conditions typiques des réactions d'hydrotraitement. Ils

ont confirmé que le modèle de la phase mixte le plus favorable est la substitution des atomes de Mo sur les bords des feuillet par le promoteur. Ce modèle est compatible avec les résultats d'EXAFS obtenus à partir des catalyseurs CoMo supportés et avec un modèle géométrique de clusters de taille nanométrique présentant un empilement de deux. Ces travaux montrent que la distribution des promoteurs sur les bords du feuillet de MoS<sub>2</sub> dépend du potentiel chimique en soufre. En effet pour des pressions élevées en H<sub>2</sub>S ( $\mu_S \geq -0,25$  eV), le promoteur est stabilisé sur les deux bords, alors que dans les conditions typiques de sulfuration ( $-1,1 \leq \mu_S \leq -0,25$  eV), la localisation du promoteur dépend de sa nature. Dans ces conditions, un nanocluster de CoMoS présente une morphologie proche de celle d'un hexagone où le cobalt est localisé sur le bord soufre en coordination tétraédrique (Figure I.16.a) [51,68]. Gandubert et al. [70] en combinant différentes techniques : MET, XPS et calculs DFT, ont également proposé que la présence de phase mixte Co-Mo-S préférentiellement sur le bord soufre. Néanmoins, la décoration partielle de cobalt sur le bord métallique est également possible [70]. Au-dessus d'une valeur Co/Mo=0,3 une rapide augmentation des espèces Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> sur le support a été observée. J.F. Paul et coll. proposent également que le cobalt serait localisé préférentiellement sur le bord soufre [52].

Un nanocluster de NiMoS se présente sous la forme d'un hexagone tronqué avec une proportion plus importante de bord métallique où le nickel est dans un environnement plan carrée [52]. Ce promoteur serait stable thermodynamiquement sur les deux bords (Figure I.16.b) [48,49]. De même, par adsorption de CO suivie par IR, van Gestel et al. [71] ont proposé une distribution du nickel sur les deux bords mais une distribution préférentielle du Co sur un des bords du feuillet de MoS<sub>2</sub>. Enfin, dans des conditions très réductrices ( $\mu_S \leq -1,2$  eV), la phase mixte (Co,Ni)-Mo-S est instable et une ségrégation du promoteur a lieu [49].



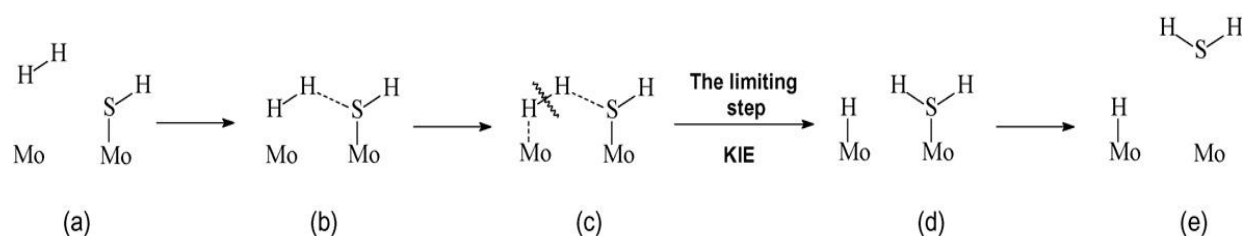
**Figure I.16** – Morphologies des catalyseurs promus calculées à l'équilibre par DFT sous conditions d'HDS. Phase CoMoS avec le cobalt sur le bord soufre seulement (a) ; NiMoS avec le nickel sur les deux bords (b) [49].



### III. 3 - Nature des sites actifs

Il est admis que les sites actifs se trouvent sur les deux bords alors que le plan de base serait inactif [45]. Topsøe et al. [59] ont proposé les premiers que les sites actifs pour les réactions de désulfuration sont des lacunes anioniques (CUS : Coordinatively Unsaturated Site) du Mo (ou du W) où une réduction du  $\text{Mo}^{+4}$  à  $\text{Mo}^{+3}$  aurait lieu en présence de  $\text{H}_2$ . La présence du promoteur dans le feuillet de  $\text{MoS}_2$  pourrait soit augmenter la quantité de ces lacunes, soit participer directement comme site actif.

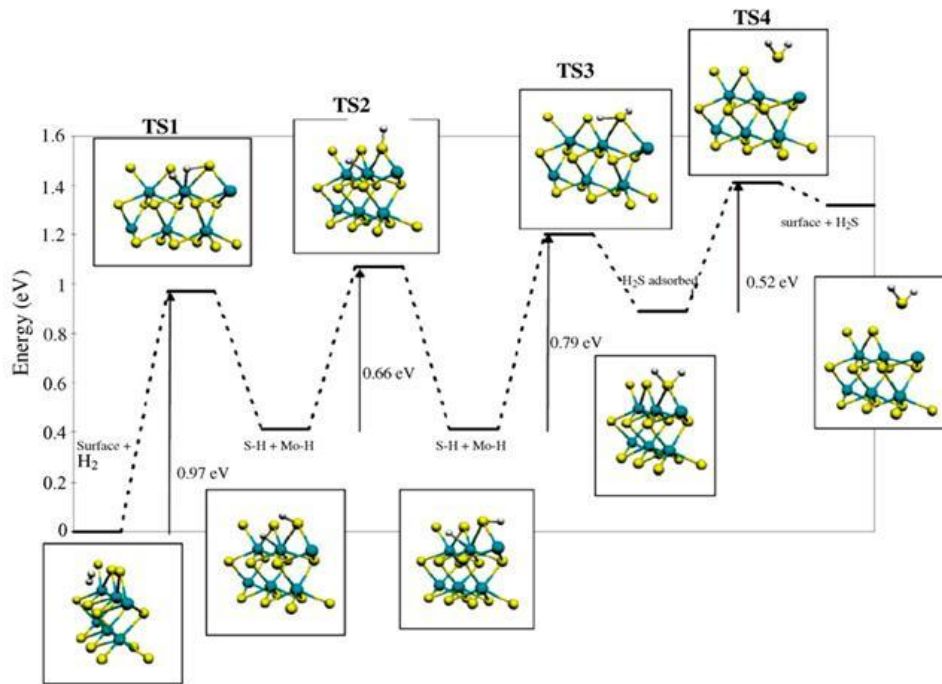
La formation d'une lacune est représentée sur le Schéma I.1 [72]. En présence d'une phase sulfure,  $\text{H}_2$  peut réagir avec les groupes SH pour conduire à la création d'une lacune par départ de  $\text{H}_2\text{S}$ .



**Schéma I.1** – Mécanisme probable d'interaction d' $\text{H}_2$  avec un groupe SH sur un catalyseur de sulfure de Mo. (a) Pré-coordination de  $\text{H}_2$ ; (b) coordination de  $\text{H}_2$  par un premier atome d'hydrogène avec un group SH; (c) coordination de  $\text{H}_2$  par le seconde atome d'hydrogène sur le Mo voisin et rupture de la liaison H–H; (d) formation d'un hydruure sur Mo et de  $\text{H}_2\text{S}$  adsorbé; (e) désorption de  $\text{H}_2\text{S}$  et la formation d'une lacune [72].

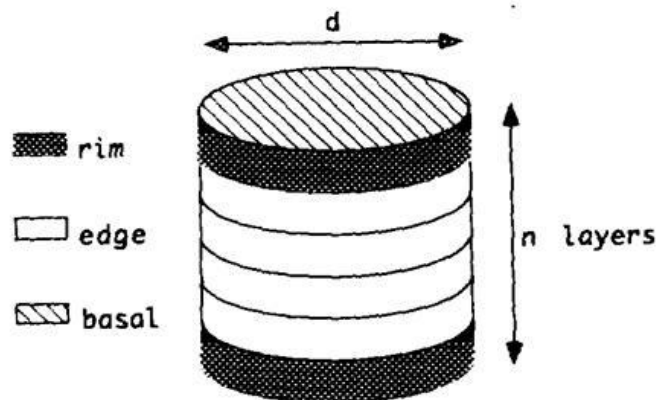
D'après J.F. Paul et coll. [52,73-75] la formation de lacunes sur le catalyseur  $\text{MoS}_2$  est fortement limitée par la dissociation d'hydrogène. La création/régénération d'un site CUS sur le bord métallique du  $\text{MoS}_2$  serait plus facile que sur le bord soufre. En effet, l'énergie d'activation sur le bord métallique est égale à 0,97 eV contre 1,42 eV sur le bord soufre. Les résultats de Raybaud [49] sont en accord avec cette proposition. A titre d'exemple, la Figure I.17 montre le profil réactionnel de la formation d'une lacune sur le bord métallique où la dissociation de l'hydrogène est l'étape déterminant la vitesse.

Raybaud et coll. [48] ont proposé que les sites localisés sur les coins pourraient également être actifs dans les conditions d'HDS car la formation des lacunes sur ce type de site est possible. De même Koide et al. [76] ont proposé par calcul DFT sur un cluster  $\text{NiWS}_2$  que les sites localisés sur les coins du feuillet avec un atome de Ni adjacent permet l'adsorption du benzène.



**Figure I.17** – Mécanisme de formation de la première lacune sur le Mo-bord avec une couverture en soufre du 50% [75].

En plus des lacunes en soufre, Topsøe et coll. [63-65,77-80] ont proposé récemment l'existence de sites actifs sur les bords du cluster MoS<sub>2</sub> totalement saturés en soufre, nommés « brim-sites ». Ces sites seraient plutôt actifs en hydrogénation du fait de leur caractère métallique. Ainsi, Paul et al. [52] ont proposé que le point de départ de l'hydrogénation des molécules soufrées comme le 4,6-diméthylthiophène est une adsorption à plat sur ces sites. Le modèle « Rim-edge » proposé par Daage et Chianelli [81] (Figure I.18) est en accord avec cette proposition. En effet, ces auteurs proposent que les feuillet situés au cœur de l'empilement (edge) ne sont actifs qu'en rupture directe des liaisons C-S, pour laquelle les lacunes en soufre seraient les sites actifs.



**Figure I.18** – Modèle rim-edge d'un cluster de MoS<sub>2</sub> [81].

En revanche, les feuillets situés aux extrémités des empilements (rim) seraient actifs en rupture des liaisons C-S mais également en hydrogénation, les sites totalement saturés en soufre (« brim-sites ») devant évidemment être localisés aux extrémités de ces empilements.

### III. 4 - Modes d'adsorption possible

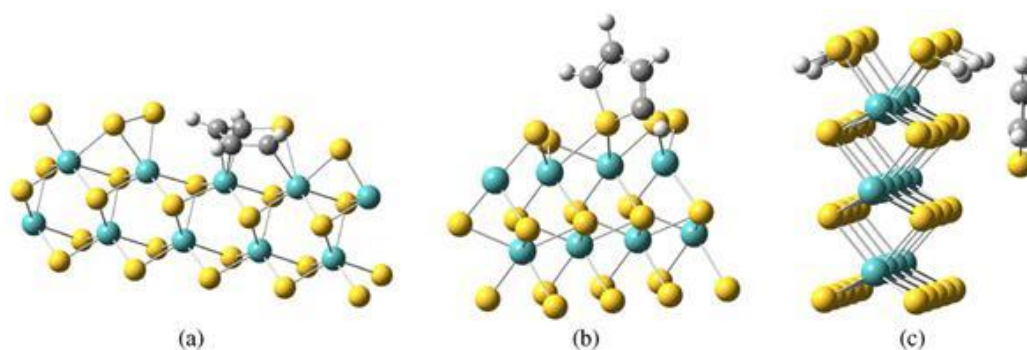
L'adsorption des réactifs sur une phase sulfure peut se faire soit par l'hétéroatome (adsorption de type  $\eta_1$ ), soit par adsorption à plat par les électrons du cycle aromatique (adsorption de type  $\eta_5$ ) [82 et les références incluses].

Raybaud [49] a rapporté que l'adsorption  $\eta_5$  du thiophène peut activer la molécule vers l'hydrogénation et la rupture de la liaison C-S, ceci résultant de la donation/rétrodonation des électrons sur un site présentant un caractère métallique et sur une lacune en soufre (site CUS). L'adsorption de type  $\eta_1$  qui implique la donation des électrons de la paire libre de l'atome de soufre du thiophène sur une lacune en soufre conduit à une faible activation du thiophène [49].

Selon Paul et al. [52], l'adsorption du thiophène ne serait pas possible sur le bord métallique stable d'un feuillet de MoS<sub>2</sub>. La formation d'un site CUS avant l'adsorption de la molécule soufrée est nécessaire (Figure I.19a) et le mode d'adsorption est parallèle à la surface (type  $\eta_5$ ). Par contre l'adsorption de type  $\eta_1$  sur le bord soufre stable est possible par l'atome du soufre, sans création de lacune (Figure I.19b). Ce type d'adsorption permet l'activation de la liaison C-S et la régénération du site est exothermique. De plus, Cristol et al [83] ont rapporté que l'adsorption de type  $\eta_1$  par l'atome du soufre sur le bord soufre est l'origine de la voie de désulfuration directe des composés benzothiophéniques. Cependant l'adsorption de type  $\eta_5$  sur le bord métallique par le cycle aromatique serait le point de départ de la voie hydrogénante [83].

L'adsorption du furane de type  $\eta_1$  sur une lacune du bord métallique d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> est proposé par Badawi et al. [84] comme point de départ de la réaction de désoxygénation.

Enfin une adsorption sur un site du plan basal du bord métallique, similaire à celui proposé par Lauritsen [63], a été considéré (Figure I.19.c). Dans ce dernier cas, l'adsorption du thiophène se fait par les soufres terminaux. En accord avec les valeurs d'énergie d'adsorption, ces auteurs ont proposé ce type d'adsorption comme un possible point de départ de la désulfuration du thiophène.



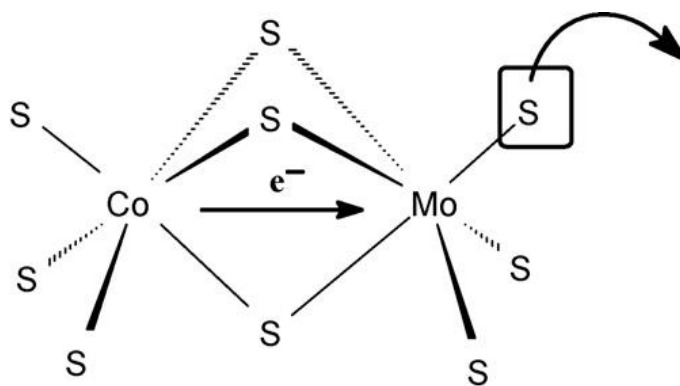
**Figure I.19** – Adsorption du thiophène sur un feuillet de MoS<sub>2</sub>. Sur une vacance du Mo-bord (a) ; sur le S-bord stable (b) ; sur un « brim-site » (plan basal) (c) [52].

Krebs et al. [85], par calculs DFT ont proposé qu'une décoration partielle du Ni sur les deux bords pourrait augmenter l'adsorption sélective du thiophène par rapport aux oléfines, et l'adsorption du composé soufre se faisait par adsorption de type  $\eta_5$  sur une pair Mo-Mo sur un bord partialement promu.

### III. 5 - Effet promoteur

Il est établi que l'effet promoteur est optimal pour un rapport atomique promoteur/(promoteur+Mo) proche à 0,3 [45]. Kasztelan et al. [86] ont rapporté à l'aide d'un modèle géométrique des phases mixtes Co-Mo-S que la relation (promoteur)/Mo était égal à 1 quand le cristal de MoS<sub>2</sub> était complètement décoré par le promoteur. D'autre part, sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bi- et tri-métalliques, Homma et al. [87] ont montré que l'accessibilité aux sites actifs ainsi que leur proportion, mesurée par la quantité adsorbée de H<sub>2</sub>S, augmente avec la présence du promoteur. En effet, 60% de la totalité des sites sur les bords sont disponibles pour l'adsorption de H<sub>2</sub>S sur les catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alors que sur un catalyseur non promu Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seuls 53% des sites sont disponibles pour l'adsorption de H<sub>2</sub>S.

Pour Harris et Chiannelli [88], l'effet promoteur du cobalt ou du nickel s'explique par des effets électroniques. Selon ces auteurs, ces métaux ont la capacité de donner des électrons au Mo permettant de le réduire (Figure I.20). En revanche les métaux comme Cu, qui ont un effet inhibiteur, peuvent oxyder le Mo. Ils ont proposé que dans les systèmes promus tels que le CoMoS, le transfert d'un électron du Co au Mo implique un affaiblissement de la liaison Mo-S permettant ainsi la création de lacunes en augmentant la mobilité de surfaces des atomes de soufre [88,89].



**Figure I.20** – L'effet promoteur par des effets électroniques proposé par Harris et Chiannelli [91].

En effet, Kogan et al. [90,91] en utilisant du soufre marqué ( $^{35}\text{S}$ ) ont observé une corrélation intéressante entre sa mobilité, favorisée en présence de promoteur, et l'activité en HDS du thiophène. Deux types de groupes SH ont été proposés, ceux nommés « rapides » présents sur les feuillets du  $\text{MoS}_2$  non-promus et ceux dits « lents » présents dans la phase mixte  $\text{CoMoS}$ . L'augmentation de la teneur en promoteur conduit à une diminution des sites « rapides » et à une augmentation des sites « lents » [92].

Kabe et coll. [93,94], en utilisant également du soufre marqué ( $^{35}\text{S}$ ) ont proposé que la distribution en soufre labile sur la surface du catalyseur n'est pas uniforme et que seule une partie de ce soufre participe aux réactions d'HDS. Une augmentation de la quantité du soufre plus labile est proposée pour améliorer la performance catalytique. De plus, la présence du promoteur conduit à la création des lacunes dans le catalyseur [95].

Byskov et al. [96] ont également proposé que les atomes de soufre des bords des feuillets de  $\text{MoS}_2$  seraient capables d'attirer un atome d'hydrogène et de permettre sa diffusion dans les feuillets de  $\text{MoS}_2$ , ce mécanisme étant promu par l'affaiblissement des liaisons métal-soufre dans le cluster.

Deux types d'acidité peuvent être observés à la surface de ces catalyseurs : une acidité de type Lewis (CUS) et une acidité de Brønsted due aux groupes SH. En effet, il a été observé par adsorption de molécules sondes (pyridine et lutidine) suivie par IR que l'addition de cobalt à une phase non promue augmente la force des sites de Lewis ainsi que le nombre des sites de Brønsted [97,98].

Dans les conditions d'hydrotraitement, il a été aussi proposé que l'activation d'hydrogène est favorisée sur le catalyseur promu dû principalement à une réduction de l'énergie de la liaison (Co,Ni)-S [49], ce qui favoriserait la dissociation du dihydrogène et augmenterait la quantité d'atomes d'hydrogène sur la phase active [52].

Dumeignil et al. [73] ont montré que la régénération de lacune par élimination de  $H_2S$  lors de la désulfuration du DBT est plus facile à partir de catalyseurs promus ( $CoMo/Al_2O_3$  ou  $NiMo/Al_2O_3$ ) qu'à partir d'un catalyseur non promu.

Une corrélation entre l'énergie de liaison métal-soufre, estimée par calculs *ab-initio*, et l'activité des sulfures de métaux de transition en HDS des alkylthiophènes a été rapporté [99-102]. Il a été proposé qu'une énergie de liaison métal-soufre ( $E(MS)$ ) intermédiaire augmente l'activité des sulfures de métaux de transition (SMT), en revanche une énergie de liaison très élevée impliquerait une interaction très forte entre le site actif et le réactif, ce dernier agissant alors comme poison. Au contraire, une  $E(MS)$  très faible réduirait les possibilités de réaction du réactif sur le site. Ces résultats sont en accord avec le principe de Sabatier. L'influence de l'énergie de liaison M-S dans un système ternaire  $(Co,Ni)Mo_{0.5}W_{0.5}S$  supporté sur alumine a été confirmé [103]. Dans ce type de système, un effet promoteur du Ni a été observé correspondant bien à une plus faible  $E(MS)$  pour le  $NiMo_{0.5}W_{0.5}S$ . En revanche, ces auteurs n'ont pas noté d'effet promoteur du Co dans ces conditions.

### III. 6 - Formation de la phase mixte

Plusieurs travaux portant sur la formation de la phase mixte ont été publiés. La modification des conditions de préparation, de sulfuration, l'effet du support sont les variables les plus étudiées. Ces travaux ont été supportés par des caractérisations des catalyseurs mais également par mesure de leur activité catalytique.

Plusieurs auteurs rapportent l'importance de retarder la sulfuration du promoteur par rapport à celle du molybdène afin d'obtenir une phase mixte. Par exemple, Coulier et al. [104] ont rapporté par des corrélations entre des analyses obtenues par XPS et l'activité catalytique en HDS du thiophène que la formation de la phase active « NiMoS » supporté sur  $SiO_2$  pourrait être optimisée en retardant la sulfuration du Ni par rapport a celle du Mo. Cependant pour Sanders et al. [105] la formation de la phase mixte CoMoS est inhérente à l'alumine puisque l'interaction métal-support peut retarder la sulfuration du promoteur. Ces résultats ont été obtenus grâce à la préparation de catalyseurs CoMo supportés sur une couche de 5 nm d'alumine sur  $SiO_2$  (100). D'autres travaux [106-112] font référence à la méthode de préparation et surtout à l'utilisation d'agents chélatants pendant l'étape d'imprégnation des métaux afin de faciliter la formation de la phase mixte.

## IV - LES REACTIONS D'HYDRODESOUXYGENATION

Un des procédés chimiques le plus important et utilisé à grande échelle est le raffinage du pétrole. Dans une raffinerie, le pétrole brut est transformé en produits bien connus tels que le GPL (gaz pétrolière liquéfié), les différents types de carburants (essences, kérosène et gazole), lubrifiants, les matières premières pour l'industrie de la pétrochimie et l'asphalte entre autres. La première étape de raffinage du pétrole est la séparation du pétrole brut en différentes fractions par distillation atmosphérique. Les différentes fractions qui en résultent sont ensuite traitées et purifiées par une variété de procédés catalytiques pour répondre aux spécifications légales et environnementales des différents produits recherchés. En raison des réglementations de plus en plus strictes, pratiquement toutes les fractions obtenues lors de la distillation atmosphérique sont soumises à un procédé d'hydrotraitement.

Dans l'hydrotraitement on distingue deux types principaux de procédés, d'une part les procédés d'hydrorafinage où les hétéroatomes et les métaux sont retirés et où les molécules aromatiques sont hydrogénées ; et d'autre part les procédés d'hydroconversion qui ont pour objectif de modifier la structure des hydrocarbures par réactions de craquage et d'isomérisation. Dans ces procédés, l'hydrogène est utilisé comme réactif et les conditions réactionnelles varient suivant les charges à traiter : entre 70-550°C ; entre 0,5-17,0 MPa en H<sub>2</sub> et un rapport H<sub>2</sub>/HC (Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) entre 100-1000 [45,113].

Il existe un intérêt croissant pour l'utilisation de charges d'hydrocarbures non-conventionnelles comme matières premières pour la production de carburants. Cet intérêt répond à la fois à des raisons économiques et environnementales. Une option qui répond à ces deux raisons pour la production de carburant est l'hydrotraitement d'huiles issues de la biomasse. Pour éliminer l'oxygène des composés, organiques le procédé qui peut être utilisé est un traitement par désoxygénation catalytique (HDO), où l'oxygène peut être éliminé sous forme d'eau, de CO ou de CO<sub>2</sub>, en présence de catalyseurs CoMo ou NiMo [114]. Par exemple, en 1970 Alpert et Shuman [115] ont breveté un procédé utilisant un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la production de composés chimiques à partir de la lignine.

### IV. 1 - Hydrodésoxygénation des molécules modèles sur catalyseurs sulfures

De nombreuses études portant sur l'hydrodésoxygénation ont été réalisées en présence de catalyseurs sulfures (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Pour cela, des molécules modèles oxygénées représentatives de celles susceptibles d'être présentes dans une bio-huile provenant d'une biomasse lignocellulosique ont été utilisées. Ce sont majoritairement des molécules présentant des noyaux furanniques (benzofuranne et furanne), des composés phénoliques (phénol, alkylphénols, guaiacol) mais également des esters.

IV. 1. 1 - Composés furanniques

Furimsky [116,117] a étudié la réaction d'HDO du furanne et du tétrahydrofurane sur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $400^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique. Il a montré que la vitesse de rupture de la liaison C-O du furanne est plus rapide que son hydrogénation car l'interconversion entre le furane et le tétrahydrofurane ne se produit pas. De même, l'absence de furanne lors de la transformation du tétrahydrofurane montre que, en présence d'hydrogène, la vitesse de rupture de la liaison carbone-oxygène est beaucoup plus rapide que celle de sa déshydrogénation. Le tétrahydrofurane présente une réactivité trois fois plus élevée que celle du furanne. De plus, cet auteur a montré que le catalyseur sulfuré est plus actif que le réduit.

Selon le mécanisme proposé par Furimsky [116], le furane vient s'adsorber via son atome d'oxygène à la surface du catalyseur (Schéma I.2). La voie 1 est une rupture directe de la liaison carbone-oxygène avec formation de butadiène qui s'hydrogène ensuite, tandis que la voie 2 fait intervenir des étapes successives d'hydrogénation, de rupture carbone-oxygène et des réarrangements. Par étude DFT, Badawi et al. [84] ont confirmé que le mode d'adsorption du furanne sur une phase  $\text{MoS}_2$  est de type  $\eta_1$  (adsorption via l'atome d'oxygène).

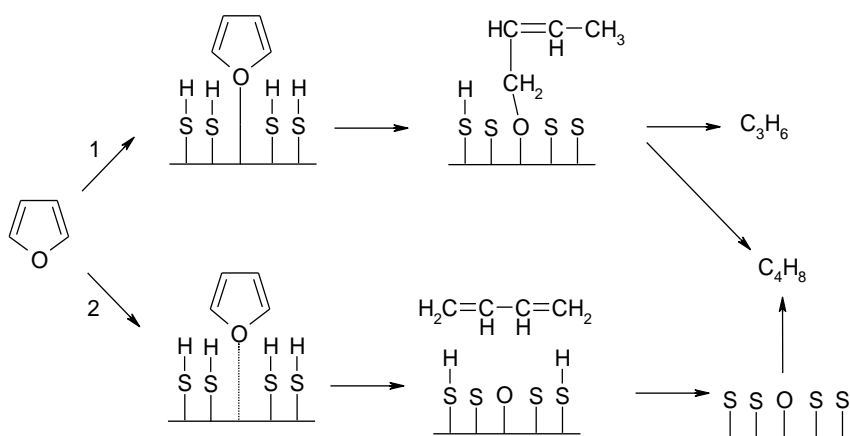


Schéma I.2 – Transformation du furanne [116].

Sur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $344^\circ\text{C}$  sous 4,9 MPa d'hydrogène, Rollman [118] a rapporté que l'éthylcyclohexane est le principal produit de désoxygénation du benzofuranne (BF). Cet auteur a proposé un schéma réactionnel consécutif avec le 2,3-dihydrobenzofurane et le 2-éthylphénol (2-EtPh) comme intermédiaires oxygénés (Schéma I.3).

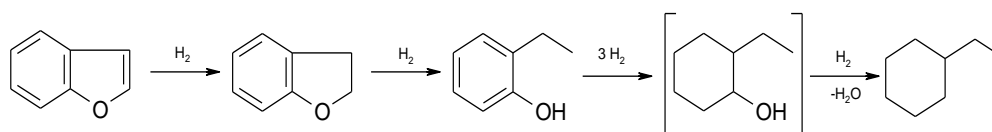
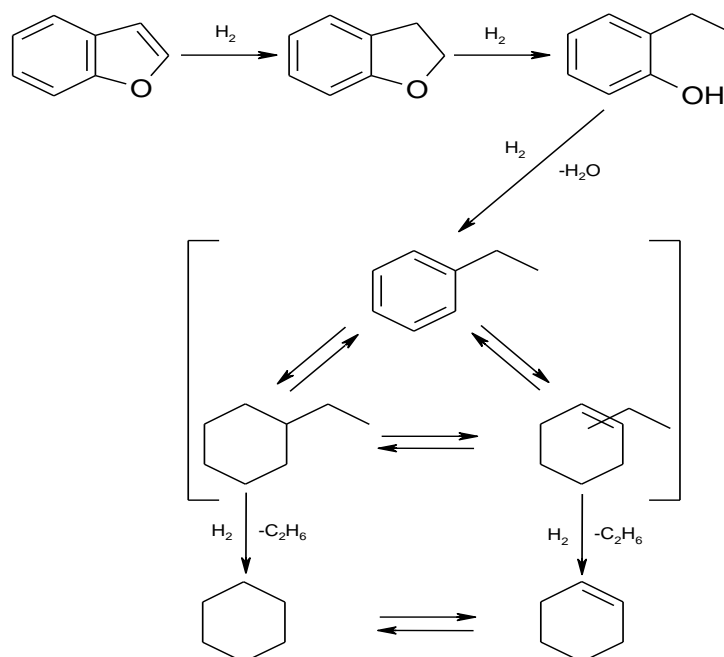


Schéma I.3 – Décomposition du benzofuranne selon Rollman [118].

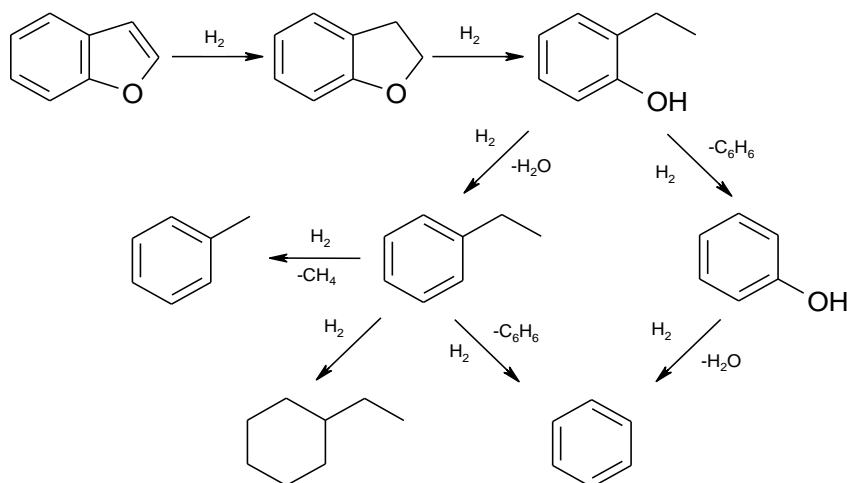


Lee et Ollis [119] ont également étudié l'HDO du BF et du 2-EtPh sur le même type de catalyseur (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous 6,9 MPa. Pour des températures inférieures à 260°C, ces auteurs ont seulement observé le 2,3-dihydrobenzofurane et le 2-EtPh comme produits de réaction. Au dessus de 310°C, ils observent l'éthylbenzène, l'éthylcyclohexane et l'éthylcyclohexène comme produits désoxygénés. Des traces de cyclohexane et de cyclohexène ont également été détectées. Un schéma consécutif de transformation du BF a été proposé dans lequel l'éthylbenzène est hydrogéné en éthylcyclohexane (Schéma I.4). De plus, il a été noté que la désoxygénation du 2-EtPh est plus facile que celle du BF, impliquant un effet inhibiteur du BF sur la désoxygénation du 2-EtPh. En effet, ces auteurs ont déterminé que l'énergie d'adsorption du BF sur les sites actifs est plus élevée que celle du 2-EtPh.



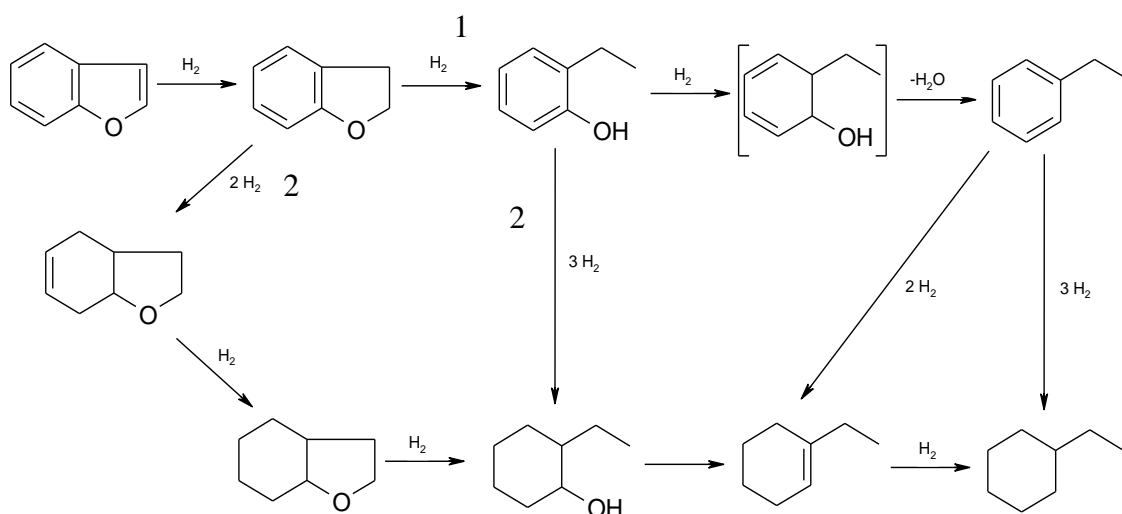
**Schéma I.4** –Décomposition du benzofurane sur catalyseur CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [119].

Satterfield et Yang [120] sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont observé que l'éthylcyclohexane et le méthyléthylcyclopentane sont les produits principaux de désoxygénation du BF à 375°C sous 6,9 MPa d'hydrogène. L'éthylbenzène a également été observé mais en faibles quantités. Sur le même type de catalyseur, pour des températures comprises entre 300 et 400°C, Edelman et al. [121] ont également observé du 2,3-DHBF, du 2-EtPh et du phénol comme composés oxygénés. Ils ont proposé que le 2-EtPh se transforme suivant 2 voies : la majoritaire conduisant à l'éthylbenzène par désoxygénation alors que la deuxième conduit au phénol par désalkylation (Schéma I.5). L'éthylbenzène peut ensuite être hydrogéné en éthylcyclohexane et désalkylé en benzène.



**Schéma I.5** –Décomposition du benzofuranne sur catalyseur NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [121].

Récemment l'activité de ce type de catalyseur (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous forme sulfure et sous forme réduite a été étudiée en transformation du BF entre 200 et 360°C sous 2,1 et 5,5 MPa de pression totale [122,123]. Le 2,3-DHBF est le composé majoritaire à 200°C, alors que le 2-EtPh est majoritaire à 280°C, les produits désoxygénés (éthylcyclohexane et cyclohexane) sont quant à eux majoritaires à 360°C. Sur le NiMo sulfuré, le schéma réactionnel proposé est proche de celui de Lee et Ollis [119], c'est-à-dire un schéma consécutif avec le BF qui conduit au 2,3-DHBF, celui-ci donnant le 2-EtPh, ce dernier est ensuite désoxygéné en éthylbenzène. Celui-ci est ensuite hydrogéné en éthylcyclohexane, qui est le composé désoxygéné majoritaire. Sur catalyseur NiMo réduit, une nouvelle voie de désoxygénation est observée puisque une hydrogénation totale du noyau aromatique est possible (Schéma I.6). En effet, le 2,3-DHBF peut conduire à la formation d'octahydrobenzofurane et le 2-EtPh du 2-éthylcyclohexanol.



**Schéma I.6** – Transformation du benzofuranne sur catalyseurs NiMo sulfurés (voie 1) et réduits (voies 1 et 2) [122,123].

Plus récemment, Romero et al. [124] ont étudié la désoxygénation de ce composé en présence d'un catalyseur NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré à 340°C sous 7 MPa de pression totale. Dans ces conditions l'éthylcyclohexane est également le produit désoxygéné majoritaire, mais le schéma réactionnel proposé est sensiblement différent de ceux rapportés précédemment (Schéma I.7). En effet, le 2-éthylphénol, produit oxygéné majoritaire de décomposition du BF peut se transformer suivant trois voies. La voie notée HYD fait intervenir les propriétés hydrogénantes du catalyseur et conduit à l'éthylcyclohexane, la deuxième voie fait intervenir une rupture directe de la liaison C-O et conduit à l'éthylbenzène (voie DOD pour désoxygénation directe). D'autres composés oxygénés (le 3-éthylphénol, le phénol et des diéthylphénols) ont été observés et sont formés par dismutation et isomérisation du 2-éthylphénol (voie notée ACI). Cette voie fait probablement intervenir les propriétés acides du catalyseur, qui doivent être renforcées du fait de la présence de phosphore dans ce catalyseur [125]. De plus, un effet inhibiteur du BF et du 2,3-DHBF sur la désoxygénation du 2-EtPh a été observé, en accord avec les résultats obtenus par Lee et Ollis [119].

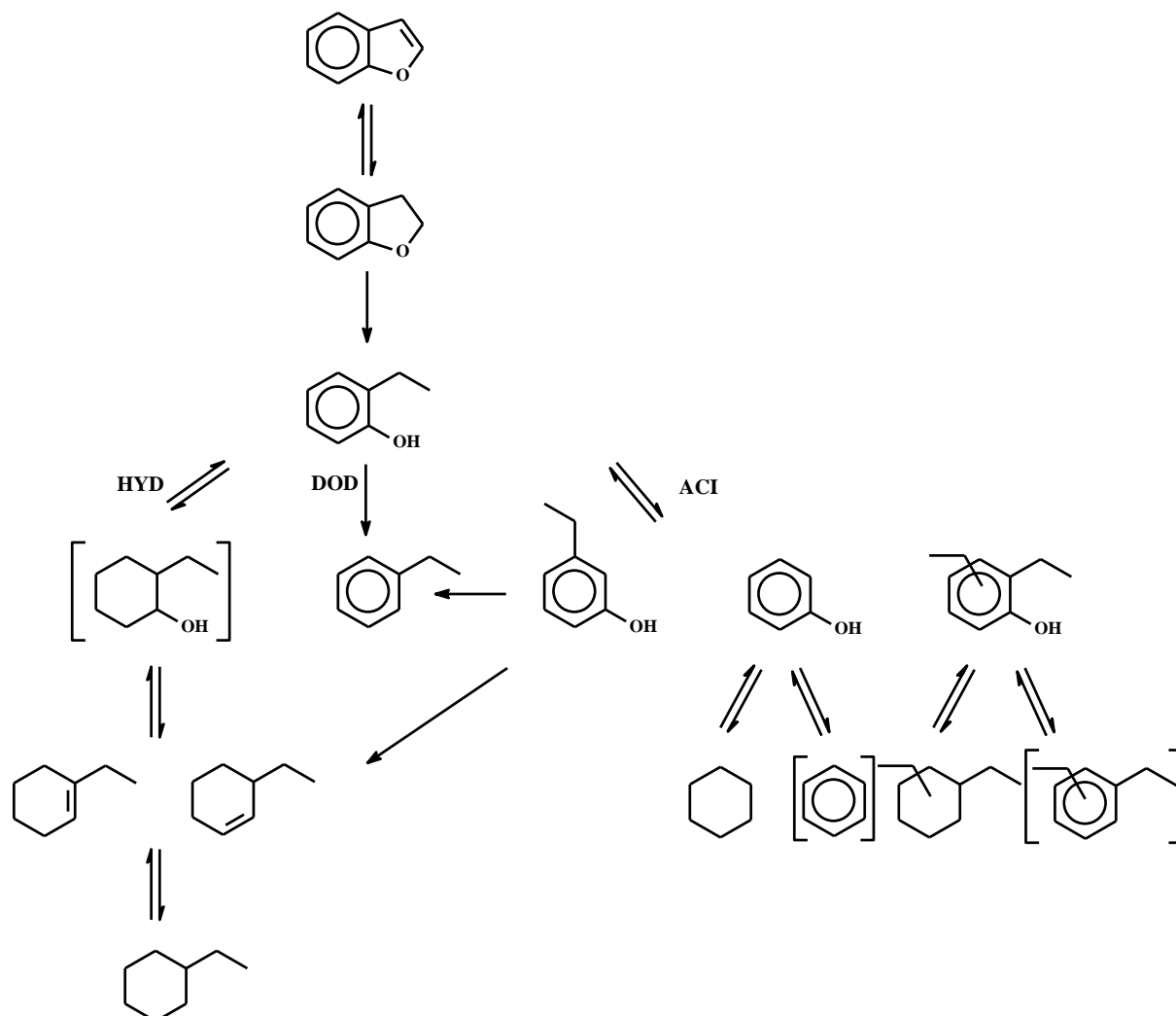


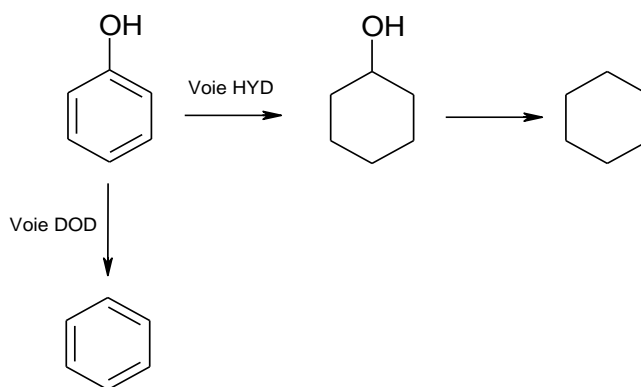
Schéma I.7 – Transformation du benzofuranne sur NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [124].

IV. 1. 2 - Composés phénoliques

Sur catalyseurs sulfures il est généralement accepté que les composés phénoliques sont désoxygénés selon deux voies : une impliquant une rupture de la liaison C-O conduisant à des produits aromatiques (notée voie de désoxygénation directe - DOD), et l'autre impliquant une étape de pré-hydrogénation du cycle benzénique conduisant à la formation de cycloalcanes et de cycloalcènes, cette dernière voie implique généralement la désoxygénation d'un alcool intermédiaire [124,126-133].

En présence de cobalt comme promoteur (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la voie DOD est en général la voie majoritaire de désoxygénation des composés phénoliques [126-128,131]. En revanche, quand le nickel est utilisé comme promoteur (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la voie HYD est toujours la voie prédominante [124,129,130,133].

Par exemple, sur un catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 340°C sous 7 MPa de pression en hydrogène, Aubert et al [129] ont rapporté une sélectivité DOD/HYD inférieure à 0,1 lors de la transformation du phénol, indiquant clairement que la voie HYD est majoritaire. Ces auteurs ont montré que ces deux voies sont parallèles puisque l'hydrogénation du benzène en cyclohexane est négligeable (Schéma I.8). En effet, l'hydrogénation des composés phénoliques est beaucoup plus facile que celle des hydrocarbures aromatiques, attribuée à une différence de force d'adsorption [129]. En effet le phénol doit être moins fortement adsorbé que le benzène à cause des effets électroniques dus au groupement OH.

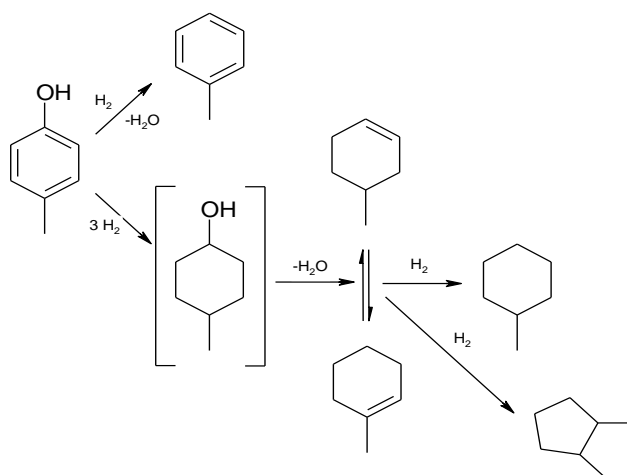


**Schéma I.8** – Décomposition du phénol sur catalyseur NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [129].

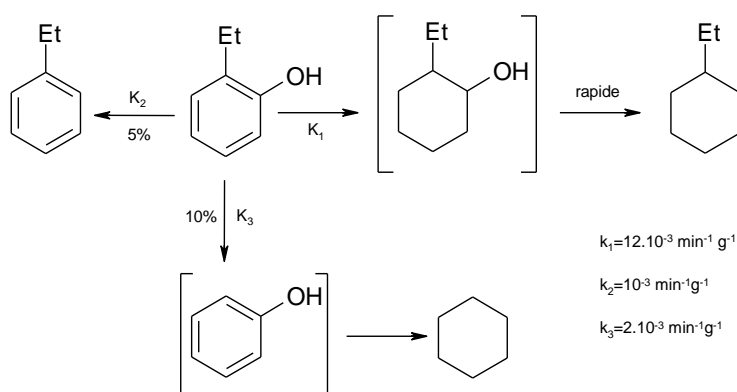
Sur un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Viljava et al. [131] ont rapporté une sélectivité DOD/HYD égale à 6,4 obtenue lors de la transformation du phénol, montrant clairement que sur ce type de catalyseur la voie DOD conduisant au benzène est majoritaire. Il est cependant à noter que la pression totale utilisée par cette équipe (égale à 1,5 MPa) est plus faible que celle utilisée dans l'étude réalisée par Aubert et al [129] (supérieure à 7 MPa).

Laurent et Delmon [130] ont étudié la désoxygénation du 4-méthylphénol dans un réacteur fermé à 340°C sous 7 MPa de pression totale sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce dernier étant environ deux fois plus actif que le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le schéma de transformation proposé (Schéma I.9) est en accord avec celui d'Aubert et al. [129], avec la formation supplémentaire d'un hydrocarbure présentant un cycle à 5 atomes de carbone. De plus, ils ont mesuré une sélectivité DOD/HYD est de 1,1 sur CoMo et de 0,05 sur NiMo.

Le 2-éthylphénol étant le produit désoxygéné majoritaire du benzofuranne, sa transformation a également été étudiée sur catalyseurs sulfures [119,120,122,124,129]. Sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le schéma réactionnel de transformation du 2-EtPh proposé par Aubert et al. [129] fait apparaître 3 voies parallèles : les deux voies déjà décrites (HYD et DOD) et une troisième faisant intervenir une réaction de désalkylation conduisant à la formation de phénol qui peut ensuite être hydrogéné en cyclohexane (Schéma I.10).



**Schéma I.9** – Décomposition du 4-méthylphénol sur catalyseurs CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à 340°C et sous 70 MPa [130].



**Schéma I.10** – Décomposition du 2-éthylphénol sur catalyseur NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [129].

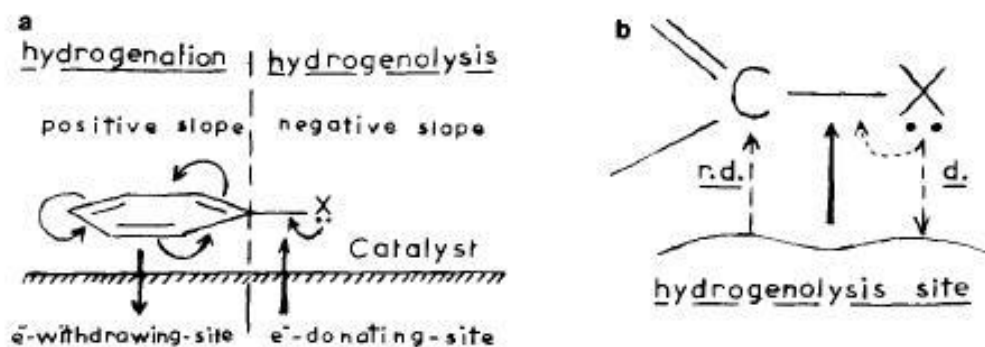
Pour expliquer la formation de phénol, Romero et al. [124] proposent plutôt des réactions de dismutation à partir du 2-éthylphénol, puisque des diéthylphénols ont été observés en quantités équimolaires à celles du phénol.

Il a également été rapporté que la voie DOD peut être affectée par un gêne stérique due à un ou plusieurs groupements alkyles en position adjacente au groupe OH [126-128]. Par exemple, sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 350°C sous 6,8 MPa de pression totale, Odebunmi et Ollis [126] ont montré que l'ordre de réactivité entre trois isomères de crésol dépend de la position du groupe méthyle : le 2-méthylphénol étant le moins réactif alors que le 3-méthylphénol est le plus réactif.

Sur le même type de catalyseur (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Gevert et al. [127] ont observé que le 4-méthylphénol est plus réactif que le 2-méthylphénol. Les deux voies de désoxygénation sont affectées de façon à peu près identiques puisque la sélectivité DOD/HYD est proche de 5 dans le cas du 4-méthylphénol et proche de 7 pour le 2-méthylphénol. Comme attendu, le gêne stérique est encore plus importante quand deux méthyles sont en positions adjacentes au groupe OH, notamment sur la voie DOD [127,128]. Par exemple, le 2,6-diméthylphénol est environ 5 fois moins réactif que le 2-méthylphénol suivant la voie DOD, alors qu'il est seulement 1,6 fois moins réactif que le 2-méthylphénol suivant la voie HYD [127]. De même, la réactivité selon la voie DOD du 2,6-diméthylphénol est beaucoup plus faible que celle du 3,5-diméthylphénol, alors que la réactivité de ces deux isomères selon la voie HYD est comparable [128]. Cependant, pour d'autres auteurs [129,132], les différences de réactivité observées entre différents isomères alkylphénols ne seraient pas dues à des problèmes de contraintes stériques mais seraient liées à des effets électroniques.

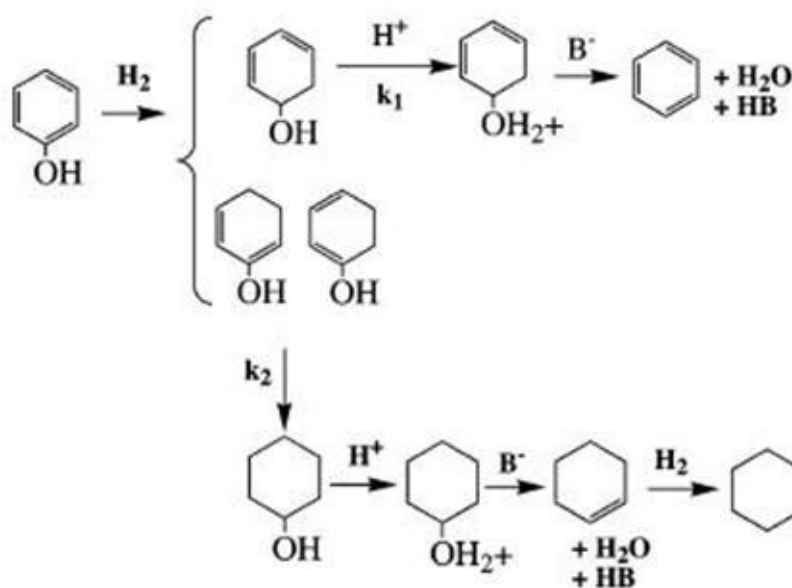
Dans la littérature, il n'est pas donné d'explications claires sur les sites actifs impliqués en désoxygénation des composés phénoliques, même si il a été proposé que les sites actifs en HDS sont de même nature que ceux impliqués en HDO [45], c'est-à-dire des lacunes en soufre (CUS). Moreau et coll. [134,135] proposent la présence de deux types de sites pour expliquer les deux voies de désoxygénation : un qui serait déficitaire en électron responsable des réactions d'hydrogénation (voie HYD) et un site donneur d'électrons responsable des ruptures directes des liaisons C-O (Schéma I.11).

L'implication de deux types de sites pour expliquer ces deux voies réactionnelles est également proposée [127-130]. En revanche, pour d'autres auteurs [126,132] un seul type de site interviendrait puisque un intermédiaire semihydrogéné commun aux deux voies est proposé, comme indiqué dans le Schéma I.12.



**Schéma I.11** – Sites impliqués en hydrodésoxygénation de composés phénoliques [134,135].

Le mode d'adsorption peut avoir une influence sur la réactivité des composés phénoliques : une adsorption de type  $\eta_5$  (à plat par le noyau aromatique) conduirait à l'hydrogénation du cycle aromatique (voie HYD) alors qu'une adsorption par l'atome d'oxygène (de type  $\eta_1$ ) conduirait plutôt à la rupture de la liaison C-O (voie DOD) [127,132].



**Schéma I.12** – Schéma réactionnel proposé par Massoth et al. impliquant un intermédiaire semihydrogéné commun aux deux voies (HYD et DOD) du phénol [132].

Le guaiacol (2-méthoxyphénol) a souvent été pris comme molécule modèle représentative des composés phénoliques présents dans les huiles de pyrolyse de biomasse [136-140].

Sur catalyseur CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 240°C sous 3 MPa de pression totale, le guaiacol se transforme en catéchol par déméthylation puis en phénol, ce dernier peut ensuite se désoxygéner suivant les voies précédemment décrites pour donner majoritairement du benzène et du cyclohexane (Schéma I.13) [140].

Ce schéma est en accord avec ceux proposés dans la littérature [136-139]. Pour ce type de réactif, une désactivation rapide des catalyseurs est observée causée probablement par une formation importante de coke. En effet, Hurff et Klein [136], à partir d'un CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (à 250°C sous 3,45 MPa de H<sub>2</sub>), ont noté que le guaiacol conduit à une formation de coke plus importante que l'anisole. De même, il a été observé une quantité de coke formée à partir du phénol plus faible que celle obtenue à partir du guaiacol sur CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (340°C et 4 MPa) [140].

Laurent et Delmon [138] ont observé que l'alumine utilisée comme support intervient dans la transformation du guaiacol, puisque 37% de ce composé sont transformés en catéchol sur alumine seule. Ils ont également observé que le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus actif que le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en transformation de cette molécule oxygénée modèle, mais le bilan molaire obtenu en présence du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus faible que celui obtenu avec le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indiquant que la quantité de coke est plus importante sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En plus du guaiacol, le catéchol peut également être la source de dépôt de carbone, où pourrait intervenir l'acidité du support.

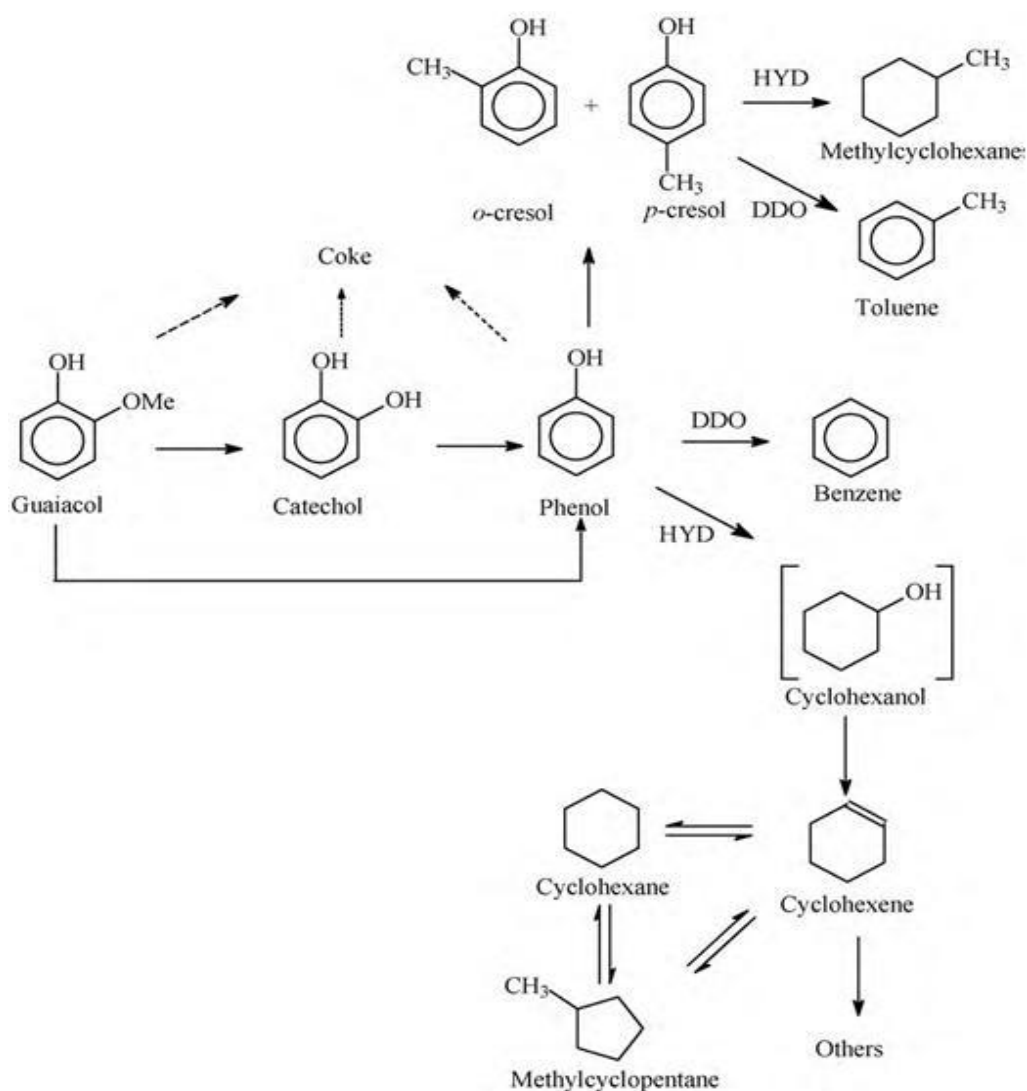
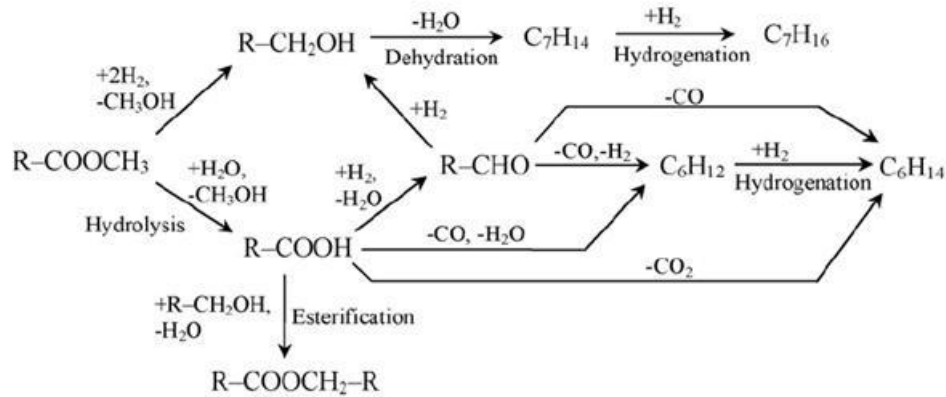


Schéma I.13 – Transformation du guaiacol sur CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [140].



IV. 1. 3 - Esters

La désoxygénation d'esters, l'heptanoate de méthyle et l'heptanoate d'éthyle, a également été étudiée par Krause et Coll. [141-145] dans des conditions relativement douces (250°C, 1,5 MPa) en présence de deux catalyseurs sulfurés (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus actif en désoxygénation de l'heptanoate de méthyle que le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [141,142]. Comme le montre le Schéma I.14, la désoxygénation de ces esters fait intervenir deux voies principales et parallèles : une conduisant à des hydrocarbures en « C7 » (heptènes et heptane) et une conduisant à des hydrocarbures en « C6 » (hexènes et hexane). La formation d'hydrocarbures saturés (heptane et hexane) est majoritaire sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alors que sur CoMo /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c'est la formation d'hydrocarbures insaturés (hexène et heptène) qui est majoritaire. De plus, les composés en « C7 » sont toujours majoritaires par rapport aux composés en « C6 ».



**Schéma I.14** – Schéma de transformation de l'heptanoate de méthyle (R=CH<sub>3</sub>) et de l'heptanoate d'éthyle (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) sur catalyseurs sulfurés (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [144].

IV. 2 - Influence du support

L'alumine est le support le plus largement utilisé dans les catalyseurs d'hydrotraitement. Ceci vient du fait que l'alumine présente des propriétés texturales et mécaniques intéressantes et également un coût peu onéreux. Il est cependant bien établi que pour les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrodésazotation, l'utilisation de supports autres que l'alumine, comme par exemple le carbone, l'oxyde de titane, des zéolithes ou des argiles peuvent conduire à une amélioration des propriétés catalytiques [146]. Cependant, en hydrodésoxygénation, la plupart des études réalisées l'ont été sur catalyseurs supportés sur alumine, bien qu'il soit probable que la formation importante d'eau au cours de ce procédé conduise à une modification du solide.

Un nombre limité d'études sur l'influence du support en HDO a été rapporté. Par exemple, il a été montré que l'acidité de Lewis de l'alumine a une influence importante sur la déméthylation des composés de type guaiacol [138]. Ces auteurs ont attribué la quantité importante de carbone déposée sur les catalyseurs sulfures (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) lors de la transformation du guaiacol à l'acidité du support. L'implication des sites acides lors de la transformation du guaiacol a également été corroboré avec le fait que sa conversion est fortement inhibée par l'ammoniac [147]. De plus, Huuska et Rintala [148] ont montré que la déméthylation de l'anisole peut être bloquée par un empoisonnement sélectif des sites acides du support par la pyridine, celui-ci n'affectant pas l'activité en désoxygénation du catalyseur utilisé (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Dans la transformation de guaiacol, Centeno et al. [149] ont mesuré l'activité des catalyseurs sur des supports neutres comme du carbone (CoMo/C) et de la silice (CoMo/SiO<sub>2</sub>), mais l'utilisation de ces catalyseurs n'a pas permis d'améliorer la réactivité du guaiacol. Ferrari et al. [150] ont montré que la nature du support carboné et l'ordre d'imprégnation (Co-Mo ou Mo-Co) ont une influence sur l'activité et la sélectivité pour l'hydrodésoxygénation du guaiacol.

Récemment, pour la transformation du phénol l'oxyde de magnésium a été utilisé comme support de catalyseurs promus par du cobalt et dopé ou non par du phosphore [151]. Le CoMoP est deux fois plus actif que le catalyseur non dopé par du phosphore. De plus, comme attendu, ces catalyseurs montrent une bonne résistance à la formation de coke.

### **IV. 3 - Influence de composés oxygénés, soufrés et azotés**

#### *IV. 3. 1 - Effet des composés oxygénés*

L'eau, qui est un sous-produit des réactions d'hydrodésoxygénation, n'a pratiquement pas d'effet sur l'activité des catalyseurs sulfures [126,130,147]. En comparaison avec le phénol et le benzofurane, il a par exemple été rapporté que l'eau est le composé oxygéné qui a le plus faible effet inhibiteur sur l'activité en HDN d'un catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [152].

Par exemple, l'eau n'a aucun effet sur l'activité d'un CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'un NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de la désoxygénation du guaiacol [147]. Il n'a pas été noté non plus d'effet sur l'activité d'un NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de la désoxygénation du 4-méthylphénol [130]. En revanche, il semble que l'eau permette d'améliorer la production de méthylcyclohexane (voie HYD du 4-méthylphénol) quand un CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est utilisé comme catalyseur. Cependant cet effet promoteur de l'eau n'a pas été observé en HDO du 3-méthylphénol sur le même type de catalyseur (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [126]. Il est à noter que ces réactions ont toujours été faites en présence de H<sub>2</sub>S dans la charge.

Laurent et Delmon [153] ont observé que l'activité d'un catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en transformation du 4-méthylphénol, traité en présence de vapeur d'eau avec ou sans H<sub>2</sub>S pendant 68 heures est 3 fois plus faible que celle d'un catalyseur fraîchement sulfuré. La perte d'activité ne semble pas être due à une perte de surface spécifique mais serait plutôt le résultat d'une diminution de la quantité de métal actif. L'eau pourrait favoriser la perte de la phase promue par migration des atomes de nickel dans l'alumine. Il s'agit cependant de la seule étude publiée mettant en évidence un effet inhibiteur de l'eau sur la désoxygénation de composés phénoliques.

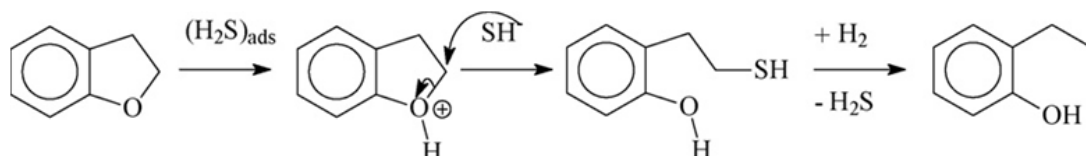
Senol et al. [142] ont montré que l'eau inhibe partiellement la transformation de l'heptanoate de méthyle. L'effet de l'eau semble plus marqué sur le catalyseur promu par le nickel (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que sur celui promu par le cobalt (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

L'influence d'autres molécules oxygénées sur la désoxygénation de composés phénoliques a également été rapportée. Par exemple, il a été montré un effet inhibiteur du 2-EtPh sur la transformation du 4-méthylphénol à la fois sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [130]. Les deux voies de transformation du 4-méthylphénol sont affectées de façon identique. De même, le benzofuranne et le 2,3-dihydrobenzofurane ont un effet inhibiteur important sur la transformation du 2-EtPh [119,124], probablement du à une compétition à l'adsorption entre les composés furanniques et le composé phénolique.

#### IV. 3. 2 - Effet des composés soufrés

Dans la plupart des cas, la faible teneur en soufre d'une bio-huile nécessite l'addition d'un agent sulfurant pour maintenir un état de sulfuration correct du catalyseur sulfure afin de préserver son activité [114]. L'addition d'agent sulfurant permettant de générer H<sub>2</sub>S dans la charge devrait affecter le procédé d'hydrodésoxygénation, puisque l'effet de H<sub>2</sub>S semble dépendre du type de molécules à désoxygéner.

Par exemple, il a été observé un effet promoteur de H<sub>2</sub>S sur la transformation du 2,3-dihydrobenzofurane en 2-EtPh [122,124]. Le mécanisme impliqué dans cette transformation pourrait être une réaction de substitution nucléophile de type S<sub>N</sub>2 où la présence d'espèces SH<sup>-</sup> générées par dissociation hétérolytique de H<sub>2</sub>S favoriserait la rupture de la liaison Csp<sub>3</sub>-O (Schéma I.15). Ce type de mécanisme a déjà été proposé pour expliquer l'effet promoteur de H<sub>2</sub>S sur les ruptures de liaison Csp<sub>3</sub>-N [154].



**Schéma I.15** – Mécanisme de la rupture de la liaison Csp<sub>3</sub>-O lors de la transformation du 2,3-dihydrobenzofurane en 2-EtPh [124].

Un effet promoteur de  $H_2S$  sur l'HDO des esters aliphatiques a été observé sur des catalyseurs (Co)NiMo/ $Al_2O_3$  du probablement à l'augmentation des réactions par catalyse acide [142,144]. Cependant, la désactivation au cours du temps n'a pas été éliminée par l'ajout des composés soufrés.

En revanche, il a été observé un effet inhibiteur de  $H_2S$  sur la désoxygénation de composés phénoliques, cet effet dépend de la voie de désoxygénation impliquée [122,124,127,130,131,133]. En effet, la voie de désoxygénation directe (DOD), qui conduit à des composés aromatiques, est plus affectée par la présence de  $H_2S$  dans la charge que la voie dite hydrogénante (HYD), conduisant elle à des naphthènes. Par exemple, Gevert et al. [127] ont observé que, lors de la désoxygénation du 4-méthylphénol sur CoMo/ $Al_2O_3$ , la formation de toluène (voie DOD) est plus inhibée que celle de méthylcyclohexane (voie HYD). Ce résultat est en accord avec l'étude réalisée par Laurent et Delmon [130]. De plus, ces auteurs ont observé un effet promoteur de  $H_2S$  sur la voie HYD lors de la décomposition du 4-méthylphénol sur CoMo/ $Al_2O_3$ . Un tel effet promoteur de  $H_2S$  a également été observé sur la voie HYD du 2-EtPh, qui conduit à l'éthylcyclohexane, en présence de NiMoP/ $Al_2O_3$  [124].

Sur catalyseur CoMo/ $Al_2O_3$  Lee et Ollis [155] ont étudié la transformation du benzofuranne et du dibenzothiophène (DBT). Ils ont observé que l'élimination du composé oxygéné est plus difficile que celle du composé soufré dans une charge contenant une composition équimolaire de ces deux molécules. La réaction d'HDS est fortement inhibée par la présence de benzofuranne, alors que la transformation de ce dernier est légèrement promue en présence de petites quantités de DBT. Bien qu'une augmentation de la concentration en DBT entraîne une diminution de la conversion du composé oxygéné, l'effet inhibiteur du composé soufré sur l'HDO est toujours plus faible que celle du composé oxygéné sur la réaction d'HDS.

Odebunmi et Ollis [126] ont étudié l'influence de composés soufrés (benzothiophène et dibenzothiophène) sur l'HDO du 3-méthylphénol sur CoMo/ $Al_2O_3$ . Ces auteurs ont observé un effet inhibiteur des composés soufrés sur la transformation de la molécule oxygénée, qui est attribuée à une compétition à l'adsorption entre les molécules soufrées et oxygénée.

L'influence de composés oxygénés sur l'hydrodésulfuration (HDS) d'une charge gazole (SRGO) a également été étudiée [139,156]. Par exemple, lors du co-traitement d'une charge gazole straight run et de guaiacol (5000 ppm) sur CoMo/ $Al_2O_3$ , un effet inhibiteur du composé oxygéné sur l'HDS est observé pour des températures allant jusqu'à 320°C sous une pression de 4 MPa [139]. Cet effet est attribué à une compétition à l'adsorption entre les intermédiaires réactionnels oxygénés du guaiacol et les composés soufrés. Au dessus de

320°C, il n'est plus observé d'inhibition de l'HDS de la charge, puisque les composés oxygénés sont totalement transformés.

L'influence de l'incorporation de différentes molécules oxygénées (propan-2-ol, cyclopentanone, anisole, guaiacol, acide propanoïque et éthyldécanoate) dans une charge de SRGO sur l'activité d'un CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 330°C sous 3 et 5 MPa de pression totale a également été étudiée [156]. Dans ces conditions, il n'a pas été noté d'effet du propan-2-ol, de la cyclopentanone, de l'anisole, et du guaiacol sur l'HDS de la charge. En revanche, un effet inhibiteur important de l'acide propanoïque et de l'éthyldécanoate a été observé. Ces composés conduisent à la formation de CO et de CO<sub>2</sub> qui peuvent s'adsorber fortement sur les sites actifs en désulfuration. En effet il a été montré récemment que la désulfuration du 2-méthylthiophène effectuée sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (250°C, 2 MPa) est fortement inhibée par l'ajout de faibles quantités de CO [157].

### *IV. 3. 3 - Effet des composés azotés*

L'influence des composés azotés sur la transformation de composés oxygénés a été relativement peu étudiée puisque ce type de composés se trouve en quantités très faibles dans les bio-huiles.

Il a été noté un fort effet inhibiteur de l'ammoniac sur la désoxygénation du 4-méthylphénol que ce soit sur NiMo [130] ou sur CoMo [127,130]. De plus, à l'inverse de l'effet de H<sub>2</sub>S, il semble que la formation de méthylcyclohexane (voie HYD) soit plus affectée que celle du toluène. Cet effet inhibiteur de composés azotés (acridine et octahydroacridine) sur les réactions d'hydrogénation impliquées en HDS a également été observé [158]. Récemment, grâce à l'utilisation de différentes techniques (STM et DFT), Temel et al. [159] ont proposé que l'effet inhibiteur de la pyridine sur ces réactions d'hydrogénation peut être expliqué par adsorption de l'ion pyridinium sur les « brim sites », conduisant à la consommation d'hydrogène atomique placé sur ces sites, inhibant ainsi les réactions d'hydrogénation. Il a été proposé que l'adsorption de molécules azotées plus lourdes pourrait causer un empoisonnement plus important de ces sites, dû à la délocalisation plus importante des électrons  $\pi$ .

L'effet de composés basiques tels que la pipéridine et la lutidine sur l'HDO du 2-méthylfurane ainsi que sur l'HDS du 2-méthylthiophène sur catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudié par Yang et al. [160]. Ils ont rapporté que ces deux réactions (HDO et HDS) sont également inhibées par l'addition des composés basiques. Ils ont proposé que les sites responsables de l'HDS sont les mêmes que ceux responsables de l'HDO.

Satterfield et Yang [120] ont étudié l'effet de deux composés azotés (quinoléine et 2-éthylaniline) sur la désoxygénation du 2-éthylphénol et du benzofurane sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(375°C, 6,9 MPa). La désoxygénation du 2-éthylphénol est davantage inhibée en présence de quinoléine qu'elle ne l'est en présence de 2-éthylaniline, dû probablement à la plus grande réactivité de cette dernière en HDN.

Par contre, la présence de composés oxygénés a un effet promoteur sur l'HDN des composés azotés, expliqué par une augmentation des sites acides de Brønsted dû à la production d'eau qui favoriserait l'HDN.

#### IV. 4 - Utilisation d'autres catalyseurs

Le principal inconvénient lié à l'utilisation des catalyseurs sulfures en HDO est qu'ils ne sont actifs que sous forme sulfure, ce qui nécessite l'ajout dans la charge à traiter d'un ou plusieurs composés précurseurs de H<sub>2</sub>S. Dans le cas d'un co-traitement bio-huile – charge provenant du pétrole (essence ou gazole), le problème ne se pose pas car ces charges contiennent une quantité suffisante de soufre pour maintenir l'état de sulfuration constant du catalyseur. En revanche, si seule une bio-huile est hydrotraitée, il n'est pas sur que cette huile contienne suffisamment de composés soufrés pour maintenir l'activité de ce type de catalyseur. L'utilisation d'autres catalyseurs à base de métaux nobles peut être envisagée car ces catalyseurs sont plus actifs en hydrogénation que les catalyseurs sulfures à base de molybdène, ils peuvent donc être utilisés à plus basse température [161,162]. De plus des supports autres que l'alumine comme le carbone et l'oxyde de titane sont souvent utilisés. La formation de coke sur ce type de catalyseur est réduite puisque ils présentent une faible acidité, comme cela a déjà été indiqué dans cette partie bibliographique [161,162]

Par exemple, l'hydrodésoxygénation en phase aqueuse du phénol a été étudiée à 200°C sous 5 MPa de H<sub>2</sub> sur des catalyseurs (Pd,Pt,Ru,Rh)/C en présence d'acide phosphorique [163]. Le produit principal est le cyclohexane. Ces auteurs ont proposé que le mécanisme de réaction pour la transformation de ce composé oxygéné requiert d'abord l'hydrogénation du noyau aromatique sur un site métallique, suivie d'une réaction de déshydratation sur un site acide. Ils ont aussi proposé une « route verte » pour l'hydrodésoxygénation du 4-n-propylphénol à 200°C et sous 5 MPa de H<sub>2</sub> en hydrocarbures et méthanol sur Ni-Raney comme phase hydrogénante et sur Nafion/SiO<sub>2</sub> comme phase acide [164]. De même l'utilisation d'un catalyseur bifonctionnel (Pt/zeolite) à 250°C sous 4 MPa de pression totale a permis d'obtenir une conversion totale du phénol avec une sélectivité en cyclohexane de plus de 90% [165].

Dans ce contexte, Elliot et Hart [161] ont mesuré l'activité (entre 150-300°C sous 13,8 MPa) des catalyseurs (Pd,Ru)/C pour la transformation d'une bio-huile synthétique contenant du furfural, du guaiacol, du 2-méthoxy-phénol et de l'acide acétique, en phase aqueuse. Le catalyseur Ru/C est le plus actif pour les réactions d'hydrogénation et il peut être

utilisé à plus faible température que le Pd/C. Par contre, le Ru/C conduit à un rendement élevé en produits de gazéification pour des températures supérieures à 250°C.

Pour cela, l'utilisation de ce catalyseur devra être limitée aux réactions qui peuvent se faire à basse température. Pour celles où des températures plus élevées sont requises, le catalyseur Pd/C est une alternative intéressante.

Des catalyseurs métalliques supportés sur zircone ( $ZrO_2$ ) ont été étudiés pour la transformation du guaiacol entre 100-300°C sous 8 MPa de  $H_2$  [166]. La conversion totale du guaiacol est obtenue à 100°C sur les catalyseurs Rh/ $ZrO_2$  et RhPt/ $ZrO_2$ , mais sa désoxygénation n'intervient qu'à partir de 300°C. La zircone qui ne semble pas conduire à la formation de dépôts carbonés permet d'obtenir une bonne stabilité du catalyseur. Une autre approche a été proposée par Filley et al. [167] où l'hydrodésoxygénation du guaiacol (ainsi que celle du catéchol) est effectuée sur catalyseur  $V_2O_5/Al_2O_3$  en présence de  $\alpha$ -terpinène comme agent réducteur à pression atmosphérique. Cependant, la réaction conduit au départ d'un seul atome d'oxygène et le phénol et des méthylphénols ont été obtenus avec des rendements élevés.

Le rôle du support a été mis en évidence dans la transformation de l'anisole sur des catalyseurs (Ni,Cu) et (Co,Rh) mono- et bimétalliques, supportés sur  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  et  $CeO_2$  pour des températures comprises entre 250-400°C et sous différentes pressions totales (de 0,5-2 MPa) [168]. Les catalyseurs bimétalliques sont plus actifs que les monométalliques. Pour les catalyseurs bimétalliques NiCu, l'effet du support observé montre que le taux en HDO augmente selon l'ordre  $ZrO_2 < \gamma-Al_2O_3 \leq CeO_2$ . Le NiCu est plus actif en HDO que le CoRh. Par exemple, le rendement en HDO pour le CoRh/ $\gamma-Al_2O_3$  est de 74,7% alors que il est de 99,2% pour le CuNi/ $\gamma-Al_2O_3$ . De plus, le catalyseur à base de NiCu est plus sélectif en HDO puisque ces rendements ont été obtenus pour une conversion pratiquement totale de l'anisole.

Gennari et al. [169] ont étudié la désoxygénation du méthyltétrahydrofurane (MTHF) sur des catalyseurs métalliques Pt/ $SiO_2$  et Pt-black entre 152-275°C et à pression atmosphérique. Les produits de réaction sont la méthylpropylcétone (MPK), le 2-pentanol (2-P), le 1-pentanol (1-P), le valéraldéhyde (VA), le n-pentane (n-P), le n-butane (n-B), le propane et le CO. Ils ont proposé deux voies pour la transformation du MTHF. Une voie qui conduit à la formation du 2-P et du MPK après rupture de la liaison C-O du carbone primaire, et une autre voie qui conduit au 1-P et au VA après la rupture de liaison C-O du carbone secondaire. Ils ont observé que la proportion de ces deux voies de transformation dépend du catalyseur et que le support a une contribution sur la déshydratation des alcools (1-P et du 2-P) car sur le catalyseur non supporté (Pt-black) la désoxygénation de ces alcools n'a pas été observée.

Sur catalyseurs à base de Pt non supporté et supportés sur SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et TiO<sub>2</sub>, un effet bénéfique de TiO<sub>2</sub> a été observé lors de la transformation du tétrahydrofurane à des températures comprises entre 166°C et 346°C et à pression atmosphérique [170].

Les produits primaires de réaction sont le butanol et le butanal. La transformation de butanol conduit à la production du butane et d'eau, alors que le butanal conduit au propane et au CO. Ces auteurs ont proposé que les sites actifs sont les sites de Pt « proches » du support et que le CO produit pendant la réaction empoisonne le catalyseur.

En utilisant SiO<sub>2</sub> comme support pour des catalyseurs bimétalliques à base de (Pt,Pd,Cu), la transformation du 2-méthylpentène a été étudiée entre 200-400°C et à pression atmosphérique [171]. Pt/SiO<sub>2</sub> et Pd/SiO<sub>2</sub> sont les catalyseurs les plus hydrogenants et peuvent conduire à la formation de CO pour des températures élevées. Sur le Cu/SiO<sub>2</sub> le 2-méthylpentène est obtenu à basse conversion du 2-méthylpentène alors que le pentane et l'eau sont formés à forte conversion.

Des carbures ont été également testés en HDO. Dhandapani et al. [172] ont reporté la réaction d'hydrogénation, d'HDO et d'HDS simultanément sur  $\beta$ Mo<sub>2</sub>C à 250°C sous 5,1 MPa de H<sub>2</sub>. Ils ont utilisé le cumène, le benzofurane, le dibenzothiophène, le benzothiophène et le thiophène comme molécules modèles. La présence du composé oxygéné inhibe la réaction d'hydrogénation, mais cette inhibition est totalement réversible. Par contre, l'hydrogénation du cumène est plus fortement inhibée en présence du composé soufré, et dans ce cas elle n'est pas réversible. Des analyses par XPS du catalyseur après réaction ont montré la présence d'une phase carbosulfure dans la surface, et celle-ci n'est pas éliminée par traitement reducteur (avec l'H<sub>2</sub>). Selon ces auteurs, cette phase est inactive pour l'hydrogénation du cumène, mais active pour les réactions d'HDS et d'HDO.

Sur un catalyseur phosphore supporté Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, Oyama et al. [173] ont étudié des réactions d'HDS, d'HDN et d'HDO sur une charge modèle contenant du dibenzothiophène, de la quinoléine et du benzofurane à 3,1 MPa et 370°C. Dans ces conditions, le benzofurane est le composé le plus réactif. Ces auteurs n'ont pas observé d'influence de la présence du composé oxygéné sur les réactions d'HDS ou d'HDN.

### **IV. 5 - Hydrodésoxygénation de bio-huiles**

L'hydrotraitement de bio-huiles implique une consommation d'hydrogène importante car les réactions de désoxygénation comprennent généralement une ou plusieurs étapes d'hydrogénation.

Les caractéristiques des bio-huiles à traiter ont été soigneusement prises en compte pour le développement des systèmes catalytiques. Par exemple, des hydrocarbures adaptés à la



fraction gazole ont été obtenus avec des catalyseurs NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir de charges riches en acides carboxyliques [174], en triglycérides [175], en acides gras ou en esters d'acides gras [176-178]. Pour la production d'essence à partir de composés oxygénés, des procédés en une [179], deux [180] ou trois étapes [181,182] ont été développés.

Ces procédés font intervenir des catalyseurs zéolitiques dans au moins une des étapes. De plus, la production de bases lubrifiantes en deux étapes à partir des charges riches en acides gras sur un catalyseur soit (Pd,Pt)/C ou soit (Ni,Co)Mo/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SiO<sub>2</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) et zeolite a également été considérée [183].

Afin de minimiser l'impact de la consommation d'hydrogène dans l'hydrodésoxygénation, des procédés de reformage en phase aqueuse (« aqueous-phase reforming » APR en anglais) ont été développés récemment [10,11,32,34,33], comme déjà mentionné dans le paragraphe II.5. Dans ce cas, l'hydrogène est généré *in situ* par réaction entre un mélange constitué d'eau et des produits oxygénés solubles dans l'eau comme les sucres, les dérivés de la cellulose, des alcools de sucre, etc. Randy et al. [184] ont breveté un procédé APR pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone en présence de catalyseurs hétérogènes. Connors et al. proposent un traitement thermique de la biomasse en présence d'eau et des particules des matériaux lamellaires tels que Mg-Al, Ca-Al ou des argiles anioniques pour produire des hydrocarbures liquides [185].

Les procédés pour la désoxygénation des charges d'origine végétale ou animale ont été développés en utilisant différents types de catalyseurs. Les catalyseurs utilisés sont à base de métaux du groupe VI (Cr, Mo, W) et du groupe VIII (Co, Ni, Fe, Pd, Pt) supportés sur des matériaux très divers. Par exemple Elliott et al. [186] ont développé un système catalytique à base de Pd/(C, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) pour le traitement des bio-huiles avec un taux d'HDO proche de 50% sous pression (comprises entre 1 et 20 MPa) entre 200-400°C. Murzin et al. [187] ont utilisé un catalyseur (Pd,Pt)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SiO<sub>2</sub>,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,MgO,TiO<sub>2</sub>,C) pour la transformation de charges oxygénées en hydrocarbures appropriés pour une charge gazole. Myllyoja et al [188] ont développé un procédé en deux étapes comprenant une étape d'isomérisation sur tamis moléculaire et une étape d'hydrotraitement sur des catalyseurs de type (Pd,Pt,Ni)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SiO<sub>2</sub>) ou (Co,Ni)Mo/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SiO<sub>2</sub>) sous forme sulfure.

Fisk et al. [189] ont étudié des catalyseurs à base de Pt supportés sur différents supports comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> pour la transformation en phase aqueuse d'une bio-huile. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le catalyseur qui a l'activité la plus élevée en désoxygénation. Ils ont proposé que les composés oxygénés les plus légers peuvent se transformer en CO<sub>2</sub>, en H<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O. Pour les composés oxygénés plus lourds, les ruptures de liaison C-O semblent être la route la plus facile, conduisant à des produits aromatiques qui peuvent être hydrogénés par l'H<sub>2</sub> produit *in situ*. Une importante quantité de dépôt solide a été

observé, même en absence de catalyseur, ce qui montre l'instabilité de cette huile puisque la polymérisation thermique peut se faire facilement.

Pour la transformation d'une bio-huile de colza les catalyseurs à base de Ni-Cu/(CeO<sub>2</sub>,ZrO<sub>2</sub>) ont été plus sélectifs en production de heptadécane avec une très faible sélectivité en produits légers par rapport aux catalyseurs monométalliques [168]. Une telle sélectivité peut s'expliquer par la diminution du taux d'hydrocraquage grâce à la présence du cuivre. Ils ont également proposé que deux types de sites sont requis pour l'HDO : un site pour l'activation de H<sub>2</sub> et un deuxième site, avec un caractère métallique, pour l'activation du groupe oxygéné. Ils ont expliqué l'effet du support par la capacité de ces oxydes à changer leur état d'oxydation sous les conditions d'HDO et ainsi permettre une activation supplémentaire du composé oxygéné.

En dehors des conditions conventionnelles d'hydrotraitement, la société UOP a développé un procédé pour la désoxygénation d'une barbotine de biomasse solide dans un solvant polaire protique sous pression d'hydrogène (1,4-14 MPa) et entre 250-400°C sur un catalyseur contenant (Ni,Cr,Mo,W,Pt,Pd)/zéolite pour produire de l'essence, du gazole et des matières premières pour l'industrie chimique [190].

Des catalyseurs plus spécifiques ont aussi été développés pour le traitement des charges oxygénées. Par exemple l'utilisation d'un catalyseur de type  $Zn_3M_3(CN)_n(ROH).xZnCl_2H_2O$  où M=Fe,Co,Cr a permis de transformer une charge contenant des acides gras en bio-diesel par transestérification [191].

Dans le cadre d'un co-traitement d'une bio-huile et d'une charge pétrolière, des catalyseurs sulfures ont été utilisés. Par exemple, des catalyseurs Co(Mo,W) ou NiW supportés sur alumine ou sur des supports basiques tels que l'hydrotalcite et des argiles anioniques ont été utilisés pour la production d'alcane linéaires par co-traitement charges oxygénées (0,5 à 50% en poids) et de VGO (de 99,5 à 50% en poids) à des températures comprises entre 300-400°C et sous une pression de 4 MPa [192].

## V - CONCLUSION

L'utilisation de la biomasse d'origine végétale et plus particulièrement celle de type lignocellulosique semble être une alternative intéressante pour la fabrication des carburants liquides afin de lutter contre les changements climatiques causés par des émissions de gaz à effet de serre. De plus, la biomasse est une source d'énergie renouvelable et accessible à tous.

Dans ce contexte, différents procédés ont été développés pour la transformation de la biomasse lignocellulosique en bio-huile. Néanmoins, l'utilisation de ces bio-huiles présente de nombreuses interrogations. En effet, cette matière (bio-huile) ne peut pas être utilisée

directement comme carburant compte tenu de sa teneur élevée en composés oxygénés (jusqu'à 45%). Le traitement de ces huiles par des procédés de désoxygénation est indispensable. Cependant, il n'existe pas à l'heure actuelle de procédés et de catalyseurs spécifiques à ce traitement.

Bien qu'il semble encore difficile d'identifier les composés oxygénés vraiment représentatifs d'une bio-huile, les composés phénoliques semblent parmi les plus réfractaires à l'hydrodésoxygénation.

De nombreux travaux sur l'hydrodésoxygénation de composés oxygénés modèles portent sur l'utilisation des catalyseurs classiques d'hydrotraitement CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Sur ce type de catalyseurs, il est clairement établi que les composés phénoliques se transforment suivant deux voies : une impliquant l'hydrogénation préalable du noyau aromatique alors que la seconde implique directement une rupture de liaison C-O. Par conséquent, afin de limiter la consommation d'hydrogène, il est important de favoriser la seconde voie de désoxygénation.

En revanche de nombreuses questions restent posées sur l'influence des conditions opératoires (T,P), la nature du catalyseur, l'effet de la présence de H<sub>2</sub>S, de la pression partielle de l'eau (sous-produit de l'hydrodésoxygénation). De même, la nature de sites et mécanismes impliqués sont encore peu discutés.



## **CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE**



Dans ce chapitre sont successivement présentés les méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de molybdène (promu ou non par le cobalt et le nickel) supportés sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fournis par la société Total, la description des mesures d'activités pour la transformation du 2-éthylphénol, l'analyse et l'exploitation des résultats.

### **I - METHODES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS**

Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour déterminer les propriétés physico-chimiques de ces solides avant et après réaction, ainsi qu'après modification de leurs propriétés, notamment par imprégnation de potassium ou de fluor.

#### **I. 1 - Diffraction des Rayons X**

Le support ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ainsi que les formes oxydes des catalyseurs ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

L'appareillage est équipé d'un goniomètre  $\theta/2\theta$  Bruker (D5005AXS) et d'une source radiative Cu K $\alpha$ . ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). L'acquisition a été réalisée par pas de  $0,02^\circ/\text{s}$  en angle  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $90^\circ$ . Les diffractogrammes ont été exploités à l'aide du logiciel DIFFRACT PLUS puis comparés à l'aide des fichiers de la base de données JCPDS.

#### **I. 2 - Analyse texturale par adsorption d'azote**

La surface spécifique, le volume poreux et la distribution poreuse ont été mesurés à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000. Les mesures d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisées à  $-196^\circ\text{C}$  par injection automatique d'azote.

Le solide à analyser est précédemment dégazé sous vide pendant 1 heure à  $90^\circ\text{C}$ , et ensuite 5 heures à  $350^\circ\text{C}$ . La surface spécifique a été obtenue par la méthode BET, et le volume poreux a été calculé par la méthode BJH avec la courbe de désorption d'azote. La distribution poreuse est établie à partir de la méthode BJH.

#### **I. 3 - Analyse élémentaire en carbone et en soufre**

Tout d'abord les catalyseurs après réaction ont été soumis à un lavage sous reflux pour le dichlorométhane pendant 24h afin d'éliminer les composés organiques physisorbés à la surface du catalyseur. Pour cela, le catalyseur est laissé en contact de  $50 \text{ cm}^3$  de dichlorométhane pendant 24h et ensuite séché à  $100^\circ\text{C}$  pendant 16h.

Les teneurs en soufre et en carbone des catalyseurs après sulfuration et après réaction ont été mesurées par combustion totale à  $1020^\circ\text{C}$ , grâce à un appareil NA2100 Protein

Thermoquest, fourni avec un catharomètre comme détecteur. Les résultats ont été exploités en utilisant le logiciel EAGER 200.

### **I. 4 - Microscopie électronique**

La morphologie des échantillons après sulfuration et la taille des feuillets ont été mesurées à la fois par S. PRONIER (LaCCO UMR 6503, Poitiers) et par X. PORTIER (CIMAP, ENSICAEN, Caen).

L'appareil utilisé à Poitiers est un microscope Jéol 2100 UHR (Ultra High Resolution) avec une tension accélératrice de 200 kV, résolution 0,19 nm, qui peut fonctionner en divers modes : TEM (Transmission Electron Microscopy), STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), microdiffraction, analyse dispersive en énergie de rayons X (EDX) et HAADF. Il est équipé avec une camera Gatan Ultrascan 2k x 2k. Pour notre étude, nous avons utilisé une observation par MET afin de déterminer de taille des feuillets et une analyse systématique par EDX afin de vérifier localement le rapport chimique soufre/métal de ces solides. L'échantillon sulfuré a été conservé à l'abri de l'air. Trois gouttes d'une suspension dans l'éthanol ont été déposées sur une grille de cuivre de diamètre 3 mm (300mesh), recouverte d'un film de carbone troué. Après séchage à température ambiante, l'échantillon est placé dans la chambre sous vide du microscope.

L'appareil utilisé à Caen est un microscope Jéol 2010 UHR (Ultra High Resolution) avec une tension accélératrice de 200 kV. La procédure pour le traitement de l'échantillon est sensiblement la même que celle appliquée à Poitiers : le butanol est utilisé au lieu de l'éthanol et l'échantillon placé toujours sous argon.

### **I. 5 - Détermination des propriétés acido-basiques par pyridine suivies par IR**

L'acidité du support avant et après imprégnation d'additifs (K, F) a été caractérisée par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) sur des échantillons autosupportés. Cette technique permet à la fois de mesurer l'acidité de Lewis et celle de Brønsted et la force des sites par thermodésorption de la pyridine entre 150°C et 450°C. En effet, les bandes à 1640  $\text{cm}^{-1}$  et 1540  $\text{cm}^{-1}$  mettent en évidence la formation de l'ion pyridinium (acidité de Brønsted) alors que les bandes vers 1595-1628  $\text{cm}^{-1}$  et 1440-1455  $\text{cm}^{-1}$  caractérisent respectivement la force et le nombre de sites acides de Lewis.

Ces analyses ont été effectuées à la fois à Poitiers et à Caen. L'appareillage utilisé à Poitiers est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Thermo Nicolet Nexus, équipé d'un détecteur DTGS KBr, avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres sont obtenus par 64 mesures de 4000 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ .



Celui utilisé au LCS de Caen est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Nicolet 7500 muni d'un détecteur MCT. La résolution est de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Chaque spectre a été obtenu par 256 mesures de  $4000\text{ à }500\text{ cm}^{-1}$ .

Les solides (environ 10 mg) sont mis sous forme de pastilles et prétraitées sous vide à  $450^\circ\text{C}$  pendant 12 heures. Après refroidissement de l'échantillon à  $150^\circ\text{C}$ , la pyridine est introduite (2 mbar à l'équilibre). Le spectre IR est pris après évacuation de la pyridine physisorbée à  $150^\circ\text{C}$ .

La désorption de la pyridine est ensuite réalisée par augmentation de la température jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ . Des spectres sont alors réalisés à  $250^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ .

La procédure appliquée à Caen est sensiblement la même : la pastille est prétraitée sous vide secondaire à  $450^\circ\text{C}$  pendant 3 heures (montée en température de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Ensuite après refroidissement à température ambiante, la pyridine est introduite (0,266 kPa) puis celle physisorbée est évacuée pendant 15 min à  $50^\circ\text{C}$ . Ensuite la désorption de la pyridine est également réalisée par augmentation de la température jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ .

La quantification de l'acidité de Lewis est effectuée en intégrant la bande à  $1450\text{ cm}^{-1}$  et en utilisant  $1,28\text{ cm}^2\text{ }\mu\text{mol}^{-1}$  comme coefficient d'extinction molaire.

### **I. 6 - Analyse de la phase sulfure par adsorption de CO suivi par IR**

Les solides (environ 10 mg) sont mis sous forme de pastille par l'application d'une pression de  $10^7\text{ Pa}$ . L'échantillon est ensuite évacué à  $25^\circ\text{C}$  puis mis sous flux d'argon à  $150^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Après refroidissement à température ambiante, sous argon, le catalyseur est sulfuré par chauffage jusqu'à  $350^\circ\text{C}$  ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sous un flux de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (10 %  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ) et laissé à cette température pendant 2 heures. La pastille est ensuite refroidie jusqu'à température ambiante toujours sous un flux de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ . Après cette procédure, la pastille est évacuée à  $300^\circ\text{C}$  pendant 1h puis la température est abaissée à  $-170^\circ\text{C}$  avant introduction de CO. Ensuite l'adsorption de CO est réalisée. La pression finale dans la cellule d'IR est fixée à 1 Torr. Ces spectres ont été obtenus à Caen.

Sur le catalyseur non promu, les bandes à  $2186\text{ cm}^{-1}$  et  $2155\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement à l'interaction du CO avec les sites acides de Lewis ( $\text{Al}^{3+}$ ) et avec des groupements de type AlO-H du support, une bande à  $2110\text{ cm}^{-1}$  caractérise l'adsorption du CO sur un site molybdène insaturé (CUS). Sur les catalyseurs promus, en plus des bandes déjà décrites, une bande à  $2066\text{ cm}^{-1}$  et un épaulement à  $2055\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la phase CoMoS et trois bandes à  $\sim 2120\text{ cm}^{-1}$ ,  $2083\text{ cm}^{-1}$  et  $2060\text{-}2045\text{ cm}^{-1}$  sont associées à la présence de la phase NiMoS.

Comme les spectres sont normalisés pour une pastille de 10 mg et de surface de 2 cm<sup>2</sup>, il est possible d'accéder à la quantité de phase promue par le cobalt par rapport à celle non promue après décomposition du spectre. Pour quantifier la phase non promue, on utilise l'aire de la bande centrée à 2107 cm<sup>-1</sup> (coefficient d'extinction molaire utilisé :  $\epsilon_{\text{Mo}(2110)\text{CUS}}=16\pm 4 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$  [193]). La phase promue est, quant à elle, quantifiée en prenant le massif centré à 2076-2084 cm<sup>-1</sup> (coefficient d'extinction molaire utilisé :  $\epsilon_{\text{CoMoS}(2060)\text{CUS}}=43\pm 12 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ [193]).

A partir de ces résultats, les concentrations des sites promus et non promus des différentes phases sulfures ont été estimées à l'aide de l'équation (1). Ces calculs ont été réalisés à Caen.

**Équation 1 :** 
$$C = \frac{A \times S}{\epsilon \times m}$$

où :

- $C$  : : concentration en sites (mmol g<sup>-1</sup>)
- $A$  : : aire de la bande considérée (cm<sup>-1</sup>)
- $S$  : : aire de la pastille (cm<sup>2</sup>)
- $\epsilon$  : : coefficient d'extinction molaire (cm mmol<sup>-1</sup>)
- $m$  : : masse de la pastille (g)

## II - PROCEDURE DE MODIFICATION DES CATALYSEURS PAR IMPREGNATION DE POTASSIUM ET DE FLUOR

L'alumine ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) fournie par Total en extrudés a été imprégnée soit par du potassium (1 % et 3 % pds.) soit par du fluor (1,5 % pds.). La technique utilisée est similaire à celle décrite par Le Page [194] (mouillage par aspersion).

Dans un premier temps, la quantité d'eau maximum pouvant être adsorbée par le support a été mesurée par analyse thermogravimétrique. Un volume de 0,8 mL g<sup>-1</sup> a été obtenu.

Le potassium (1 % et 3% pds.) a été imprégné sur 20 g d'alumine (utilisée sous forme d'extrudés), en utilisant 16 mL d'une solution contenant soit 0,356 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1% pds. K) soit 1,06 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3% pds. K). Le solide a été mis dans un bécher et l'imprégnation a été effectuée goutte à goutte en tournant constamment le solide à l'intérieur du bécher pour bien distribuer la solution d'imprégnation. Le solide ainsi obtenu a été laissé une nuit à l'étuve à 100°C et calciné pendant 10 heures à 500°C avec une rampe de 3,3°C/min sous air.

L'imprégnation du fluor a été réalisée au LCS à Caen selon la même procédure que celle décrite ci-dessus. Le fluor a été déposé sur 20 g d'alumine en utilisant 16 mL d'une solution

contenant 0,56 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  à partir d'une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{F}$ . L'imprégnation a été effectuée goutte à goutte et le catalyseur ainsi obtenu a été laissé une nuit à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  et calciné pendant 10 heures à  $500^\circ\text{C}$  (rampe de  $3,3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sous air.

### III - MESURE DES ACTIVITES CATALYTIQUES

#### III. 1 - Appareillage

La sulfuration du catalyseur et les mesures d'activités sont effectuées en réacteur dynamique à lit fixe (Schéma II.1).

Trois parties sont facilement identifiables : le réacteur et son système de chauffage, l'alimentation en hydrogène et en charge liquide réactionnelle et le système de prélèvement des échantillons.

Le réacteur<sup>(1)</sup> est constitué d'un tube en acier inoxydable avec les suivantes caractéristiques :

- longueur	:	40 cm
- diamètre extérieur	:	1,72 cm
- diamètre intérieur	:	1,26 cm
- pression d'essai	:	25 MPa.

L'extrémité inférieure du réacteur est équipée d'un puit thermométrique permettant de plonger un thermocouple au centre du lit catalytique afin de mesurer la température exacte au sein du catalyseur.

Le chauffage est assuré par trois coquilles SOTELEM. Sur chaque coquille est prévu un système de thermocouples permettant d'obtenir la température de la paroi du réacteur. Ces thermocouples sont reliés à des régulateurs électroniques qui gèrent la consigne et permettent de couper l'alimentation du montage en cas d'écarts trop importants. Elles ont une puissance de 500 W (sous 220 V) et une température maximale de  $600^\circ\text{C}$ .

L'alimentation en hydrogène<sup>(2)</sup> est réalisée par une bouteille comprimée à 20 MPa, par un détendeur (réglé à 1 MPa au-dessus de la pression de travail) et par un débitmètre de type Brooks 5850 TR (étalonné pour fonctionner avec des débits compris entre 0 et 30 NL/h).

Les charges réactionnelles<sup>(3)</sup> sont stockées dans des burettes réservoirs maintenues sous une légère pression d'air ( $< 50$  kPa). La charge est injectée dans le réacteur à l'aide d'une pompe HPLC Gilson (modèle 307, tête de pompe  $5\text{ cm}^3$ ) permettant de travailler sous de hautes pressions (jusqu'à 60 MPa).

En sortie de réacteur, les effluents sont recueillis dans un séparateur gaz / liquide<sup>(5)</sup> à double enveloppe refroidi par circulation d'eau. Les effluents liquides sont prélevés dans ce condenseur.

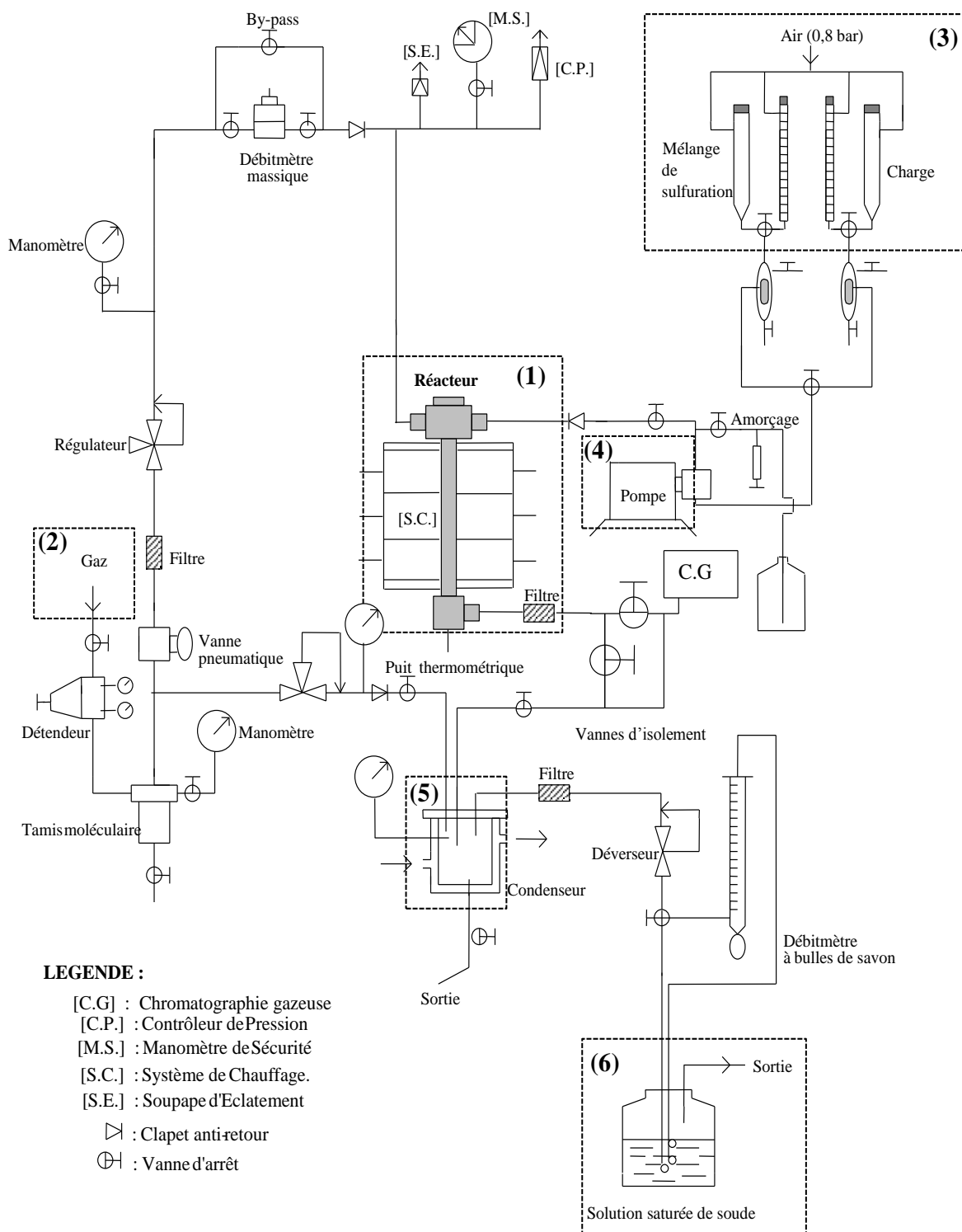


Schéma II.1 - Micro-pilote sous pression pour les mesures d'activité catalytique

A l'aval de ce condenseur, une vanne de purge permet de prélever des échantillons liquides. Les gaz, eux, sont détendus à pression atmosphérique avant barbotage dans une solution saturée de soude<sup>(6)</sup> (afin d'éliminer l'hydrogène sulfuré) puis évacués. Un débitmètre à bulle permet, lorsque cela est nécessaire, de contrôler le débit de gaz en sortie de réacteur.

Lors des prélèvements d'échantillons liquides, le condenseur est isolé et réajusté à la pression de travail avant d'être reconnecté au système expérimental. Ceci permet d'éviter de perturber le système par des chutes de pression. Ces prélèvements, effectués régulièrement, sont analysés par chromatographie en phase gaz pour l'identification et la quantification des produits.

### III. 2 - Conditions opératoires

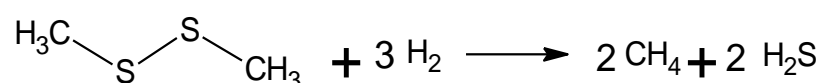
#### III. 2. 1 - Chargement du réacteur

Les catalyseurs utilisés sont sous forme d'extrudés de 1/16 de diamètre. Avant réaction ils ont été broyés puis tamisés dans une gamme de granulométrie comprise entre 250  $\mu\text{m}$  et 315  $\mu\text{m}$ . Le catalyseur broyé (de masse comprise entre 50 mg et 100 mg), est dilué dans du carborundum (inerte) de granulométrie supérieure à 0,5 mm pour maintenir un volume de lit catalytique constant (de 58 mm) quelle que soit la masse de catalyseur utilisée. Ceci permet de ne pas modifier l'écoulement du milieu réactionnel sur le lit catalytique. Il a été vérifié que le réacteur est de type piston puisque les relations suivantes sont vraies :  $D/d_p > 10$  et  $L/d_p > 50$ , où L est la hauteur du lit catalytique, D le diamètre du réacteur (12,6 mm) et  $d_p$  le diamètre des particules. Il a également été vérifié qu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles (interne et externe) [195,196].

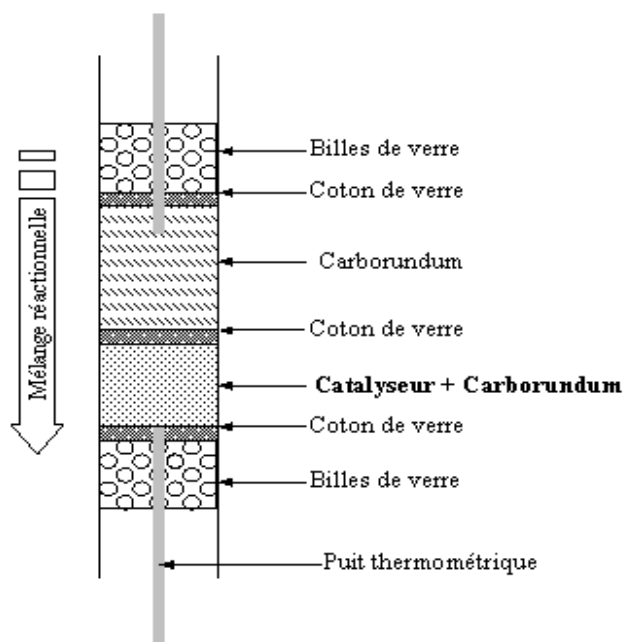
Ce lit repose entre des billes de verres pour éviter des chemins préférentiels à la charge réactionnelle, du coton de verre séparant chaque section (Schéma II.2). La flèche signale le sens de la charge réactionnelle.

#### III. 2. 2 - Sulfuration

Le catalyseur est préalablement sulfuré avant réaction. Ce prétraitement à 350°C en présence d'hydrogène consiste en une sulfuration *in situ* du catalyseur par le sulfure d'hydrogène provenant de la décomposition du diméthylsulfure (DMDS) selon la réaction :



La charge sulfurante est constituée d'un mélange de toluène et de DMDS (5,8 % pds.). Les débits de charge sulfurante et d'hydrogène sont respectivement de 8 mL h<sup>-1</sup> et de 4,7 NL h<sup>-1</sup> pour un rapport H<sub>2</sub>/charge de l'ordre de 587 NL/L.



**Schéma II.2** - Vue en coupe du réacteur chargé.

La charge sulfurante est injectée à 150°C et après 1 heure de sulfuration à 150°C la température est portée à 350°C avec une rampe de 5°C min<sup>-1</sup> puis maintenue pendant 14 heures. Après ce palier, la température est abaissée à la température de réaction (340°C). Les pressions partielles sont reportées dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1** - Pressions totales et partielles des différents réactifs lors de la sulfuration.

P <sub>totale</sub> (MPa)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (MPa)	P <sub>toluène</sub> (MPa)	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> (MPa)	P <sub>H<sub>2</sub>S</sub> (MPa)
4,00	2,60	1,16	0,12	0,12

### III. 2. 3 - Conditions de réaction

La transformation des différents composés oxygénés (2-éthylphénol, 4-éthylphénol et phénol) dilués dans le toluène a été étudiée à 340°C, sous une pression totale de 7 MPa et avec un rapport H<sub>2</sub>/HC constant et égal à 1137 NL/L sur le support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur des catalyseurs sulfures à base de molybdène.

Différentes études (effet de la pression partielle de H<sub>2</sub>S, de H<sub>2</sub>, de composé oxygéné, de l'eau et de la température) ont été réalisées, ce qui a nécessité des modifications de la composition de la charge, avec le souci de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois. Afin

d'étudier l'effet de la pression partielle d'un constituant sur la transformation du composé oxygéné, la pression partielle en solvant est ajustée pour maintenir constantes les pressions partielles des autres constituants. Par exemple, pour l'étude de l'effet du temps de contact sur la conversion du 2-éthylphénol (2-EtPh), une charge contenant 5,5 % pds. de 2-EtPh (49 kPa) et 2,1 % pds. de diméthylsulfure (49 kPa de H<sub>2</sub>S généré) diluées dans le toluène (1,10 MPa), a été utilisée.

Les conversions du 2-EtPh mesurées entre 10 et 70 % mol. ont été obtenus grâce à des expériences en créneaux en faisant varier le temps de contact entre 0,6 min et 15,6 min (par variation des débit de charge liquide et d'hydrogène).

Le temps de contact (en minute) est égal au rapport entre le volume de catalyseur et le débit volumique de réactif à l'état gazeux. Sa formule complète est la suivante :

$$\text{Équation 2 : } t_c = \frac{m_c \times P}{\rho_c \times F_{mol} \times R \times T}$$

- où
- $m_c$  : masse de catalyseur (en g)
  - $P$  : pression de réaction (en Pa)
  - $\rho_c$  : masse volumique du catalyseur (en g L<sup>-1</sup>)
  - $F_{mol}$  : débit molaire du composé oxygéné (en mol h<sup>-1</sup>)
  - $R$  : constante des gaz parfaits (en J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)
  - $T$  : température de réaction (en K)

Ainsi, pour obtenir un temps de contact de 2,3 min, en présence d'une masse de catalyseur de 100 mg, le débit de charge liquide est de 17,95 cm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> et celui d'hydrogène est de 20,4 NL h<sup>-1</sup>.

Pour l'étude de l'influence des différents paramètres de réaction, on a fait varier le temps de contact afin de toujours obtenir à une conversion en 2-éthylphénol proche de 20 % mol. Le Tableau II.2 récapitule les compositions limites des différentes charges liquides utilisées pendant ce travail ainsi que les pressions partielles générées pour chaque composant.

La charge liquide et l'eau n'étant miscible, l'eau a été injectée à l'aide d'une deuxième pompe lors de l'étude de son effet sur la transformation des composés oxygénés.

L'effet du groupe éthyle sur la transformation des composés phénoliques a également été étudié à 340°C sous 7 MPa de pression totale. La composition des charges utilisées et les pressions partielles générées pour cette partie du travail sont présentées dans le Tableau II.3.

**Tableau II.2** – Compositions limites des charges liquides et pressions partielles générées pour chaque composant pendant l'étude de la transformation du 2-EtPh sur catalyseurs sulfurés.

Paramètre à étudier	Composition des charges liquides (% pds.)			Pressions partielles générées dans le réacteur				
	2-EtPh	DMDS	Toluène	H <sub>2</sub> (MPa)	2-EtPh (kPa)	H <sub>2</sub> S (kPa)	Toluène (MPa)	H <sub>2</sub> O (kPa)
Effet P <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	5,1	0	94,9	5,75	49	0	1,20	-
	5,5	2,1	92,5				1,10	
Effet P <sub>H<sub>2</sub></sub>	12,3	2,9	84,8	5,75	49	30	0,45	-
	5,3	1,3	93,4				1,14	
Effet P <sub>2-EtPh</sub>	1,4	1,3	97,3	5,75	13	30	1,18	-
	10,7	1,3	88,0				1,09	
Effet P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	5,3	1,3	93,4	5,75	49	30	1,14	0
	13,9	3,3	82,8				0,39	732
Effet Température	5,2	0,4	94,4	5,75	49	10	1,18	-
Régénération de catalyseur	5,1	0	94,9	5,75	49	0	1,20	-
	5,2	0,4	94,4				1,18	

**Tableau II.3** - Composition des charges liquides et pressions partielles générées pour chaque composant pendant l'étude de la transformation du 4-EtPh et du phénol sur catalyseurs sulfure.

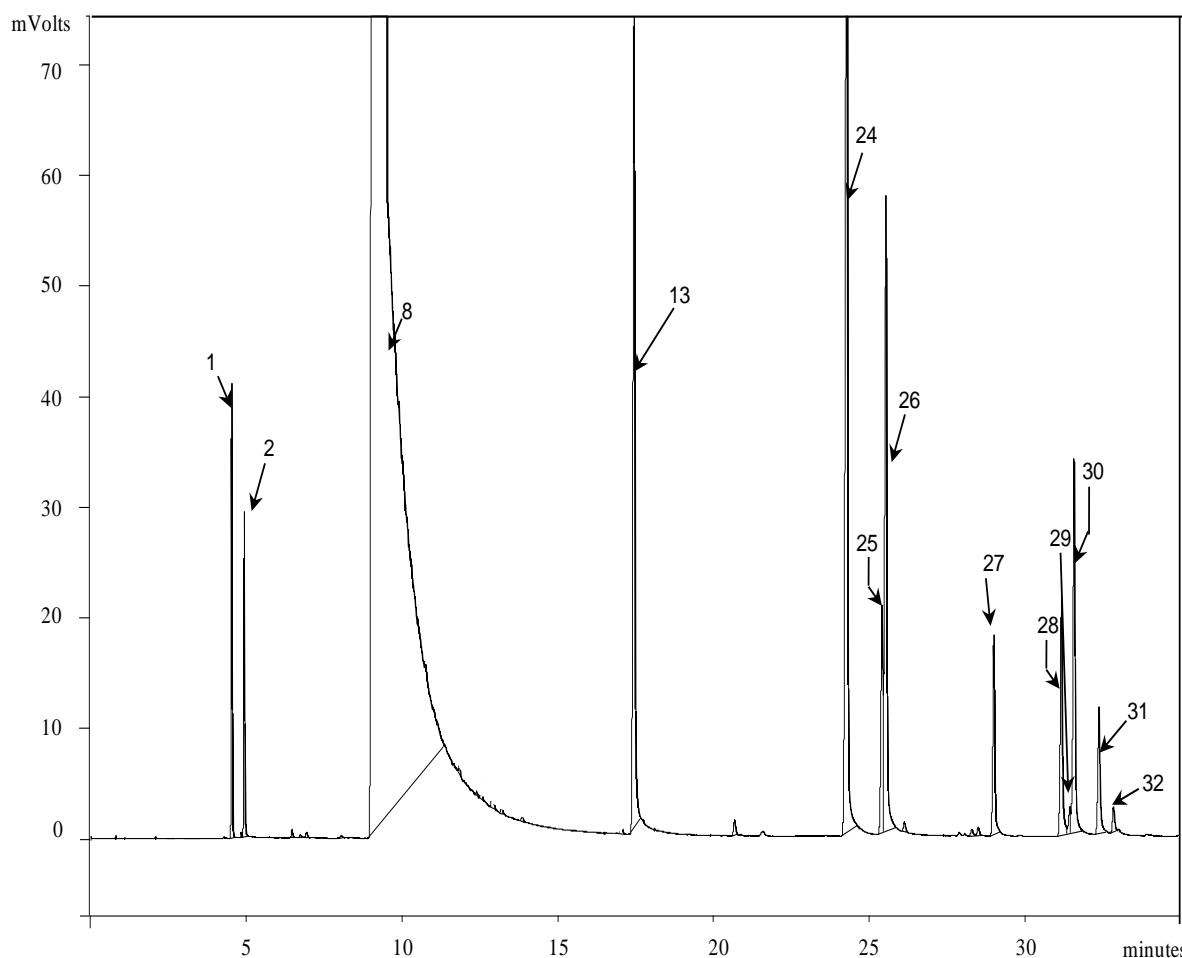
	Composition des charges liquides (% pds.)			Pression partielle générée dans le réacteur			
	Composé oxygéné	DMDS	Toluène	H <sub>2</sub> (MPa)	2-EtPh (kPa)	H <sub>2</sub> S (kPa)	Toluène (MPa)
4-EtPh	5,3	1,3	93,4	5,75	49	30	1,14
	5,5	2,1	92,5				1,10
Phénol	4,12	1,28	94,6	5,75	49	30	1,14
	4,23	2,12	93,7				1,10



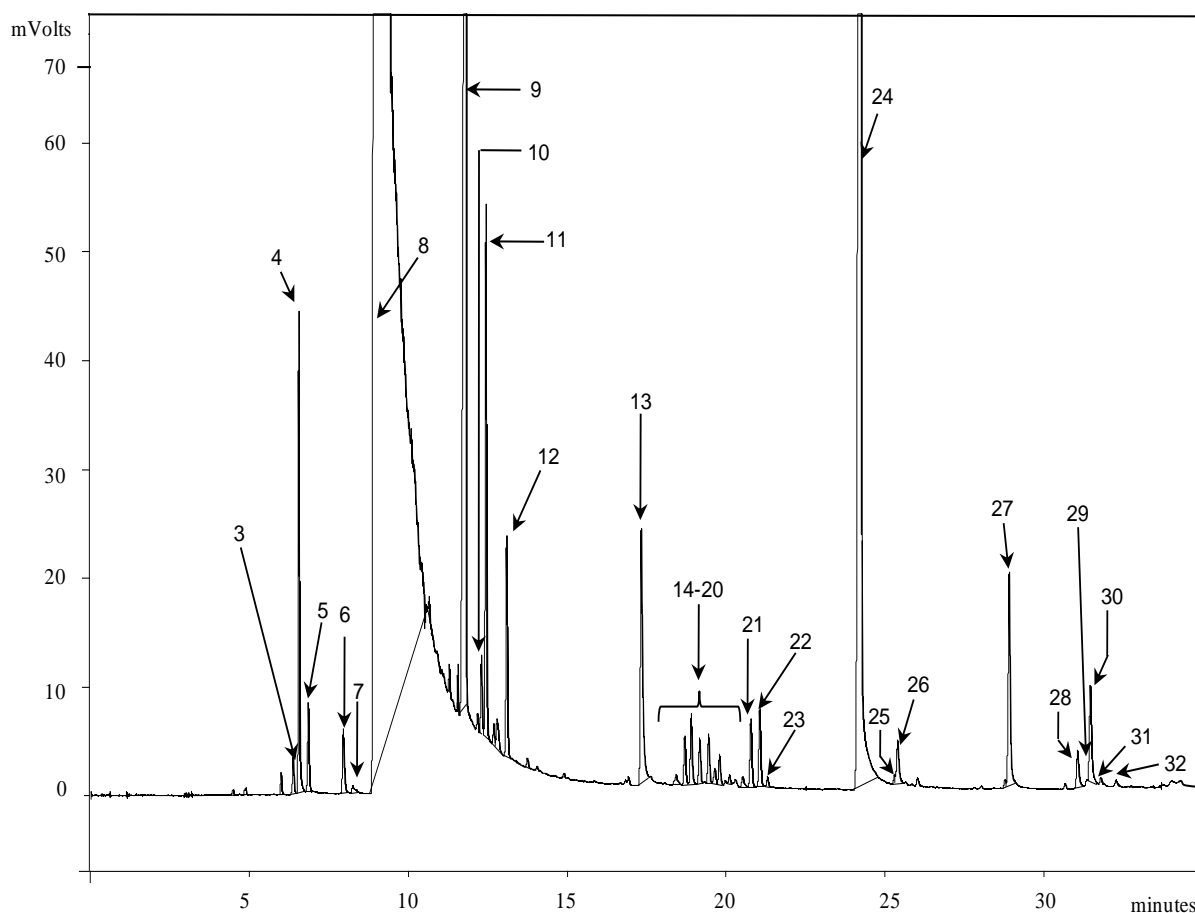
III. 2. 4 - Conditions d'analyses des produits de réaction

Les produits organiques issus de la transformation des composés oxygénés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (Varian 3300), équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Une séparation des différents produits de transformation des composés oxygénés a été obtenue avec une colonne capillaire de type DB 1 de 30 mètres de longueur, de diamètre intérieur 0,25mm et de 0,25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film dans les conditions de programmation suivant, c'est-à-dire après un pallier de 5 min à 55°C suivi d'une programmation en température de 4°C/min jusqu'à 175°C/5 min.

Les températures de l'injecteur et du détecteur ont été fixées à 250°C. Les échantillons prélevés au cours du temps sont injectés (0,8  $\mu\text{L}$ ) dans le chromatographe à l'aide d'une micro-seringue. Un exemple de chromatogramme obtenu lors de la transformation du 2-éthylphénol sur le support alumine et sur les catalyseurs sulfures sont respectivement reportés dans les Figure II.1 et Figure II.2.



**Figure II.1** – Exemple d'un chromatogramme d'un mélange obtenu après transformation du 2-éthylphénol en présence du support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figure II.2** – Exemple d'un chromatogramme d'un mélange réactionnel obtenu après transformation du 2-éthylphénol sur catalyseur sulfure ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Ces composés ont été identifiés soit par co-injection de produits commerciaux soit par couplage GC-MS (Finnigan INCOS 500). Il n'a pas été possible d'identifier les différents isomères du diéthylcyclohexane. Pour les diéthylphénols, seul 3 isomères ont pu être identifiés en comparant leur temps de rétention avec ceux des diméthylphénols, ces derniers étant commerciaux.

Les coefficients de réponse des principaux composés observés ont été déterminés soit par étalonnage soit déduit par rapport à leur nombre de carbone, en fixant celui du 2-EtPh arbitrairement égal à 1 (Tableau II.4).

Le méthylcyclohexane, obtenu par hydrogénation du toluène, a été observé en très faibles quantités : moins de 1 % molaire, quel que soit le temps de contact utilisé.

**Tableau II.4** – Transformation du 2-éthylphénol. Temps de rétentions et coefficients de réponse des différents composés observés.

Produits	Temps de rétention (min)	Coefficients de réponse
	DB1-30m-0,25 $\mu$ m	
1 : méthanethiol	4,5	-
2 : diméthyle sulfure	4,9	-
3 : benzène	6,4	0,81
4 : cyclohexane	6,6	0,81 <sup>(a)</sup>
5 : cyclohexène	6,9	0,81
6 : méthylcyclohexane	8,0	0,90
7 : diméthyle disulfure	8,3	-
8 : toluène	9,5	Solvant
9 : éthylcyclohexane	11,8	1,08 <sup>(a)</sup>
10 : 2-éthylcyclohexène	12,4	1,08
11 : éthylbenzène	12,5	1,05 <sup>(a)</sup>
12 : 1-éthylcyclohexène	13,1	1,08
13 : phénol	17,4	0,77 <sup>(a)</sup>
14 : diéthylcyclohexane_1	18,5	1,35
15 : diéthylcyclohexane_2	18,8	1,35
16 : diéthylcyclohexane_3	18,9	1,35
17 : diéthylcyclohexane_4	19,2	1,35
18 : diéthylcyclohexane_5	19,5	1,35
19 : diéthylcyclohexane_6	19,8	1,35
20 : diéthylcyclohexane_7	20,0	1,35
21 : 1,3-diéthylbenzène	20,8	1,31 <sup>(a)</sup>
22 : 1,4-diéthylbenzène	21,1	1,31 <sup>(a)</sup>
23 : 1,2-diéthylbenzène	21,3	1,31 <sup>(a)</sup>
24 : 2-éthylphénol	24,3	1 <sup>(b)</sup>
25 : 4-éthylphénol	25,3	1,00 <sup>(a)</sup>
26 : 3-éthylphénol	25,4	1,00 <sup>(a)</sup>
27 : 2,6-diéthylphénol	28,9	1,24
28 : 2,4-diéthylphénol	31,1	1,24
29 : diéthylphénol _3	31,3	1,24
30 : 2,5-diéthylphénol	31,5	1,24
31 : diéthylphénol _5	31,8	1,24
32 : diéthylphénol _6	32,3	1,24

(a): coefficient déterminé par étalonnage ; (b) : référence

### III. 3 - Exploitations des résultats

#### III. 3. 1 - Calcul de la conversion

La conversion  $X$  du composé oxygéné (exprimée en % molaire) est calculée à partir des chromatogrammes en phase vapeur (CPV), obtenus pour la transformation de la charge à l'aide de l'équation 3 :

$$\text{Équation 3 : } X = \left[ \frac{100 - A_{\text{comp.oxy}} / k_i}{\sum_i A_i + A_{\text{comp.oxy}} / k_i} \right] \times 100$$

où  $A_i$  désigne les aires des pics chromatographiques correspondant aux produits de transformation et  $A_{2\text{-EIPh}}$  l'aire du pic du composé oxygéné, corrigés par les coefficients d'étalonnage ( $k_i$ ). On ne considère pas les aires du Toluène (solvant de réaction) et du méthylcyclohexane (son produit d'hydrogénation) pour le calcul de la conversion.

Le rendement molaire  $Y_i$  (exprimé en % molaire) du produit  $i$  est donné par la relation :

$$\text{Équation 4 : } Y_i = \frac{A_i / k_i}{A_{\text{comp.oxy}} / k_i + \sum_i A_i / k_i} \times 100$$

#### III. 3. 2 - Calcul de l'activité et de la sélectivité catalytique

L'activité catalytique  $A$  (en  $\text{mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ) est calculée pour de faibles conversions du composé oxygéné (< 20 % mol.) en considérant un réacteur différentiel (équation 5).

$$\text{Équation 5 : } A = X_{\text{comp.oxy}} \times \frac{F_{\text{comp.oxy}}}{m}$$

avec  $X$  la conversion du composé oxygéné ;  $m$  : la masse du catalyseur ;  $F$  : le débit molaire du composé oxygéné.

La sélectivité  $S_i$  (exprimée en % molaire) du produit  $i$  est calculée à l'aide de l'équation 6.

$$\text{Équation 6 : } S_i = \frac{X_i}{\sum_i Y_i} \times 100$$

où  $Y_i$  est le rendement molaire du produit  $i$ .

### III. 4 - Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés sont reportés ci-dessous.

#### Solvant :

- Toluène (Sigma-Aldrich, pureté > 99%).

#### Réactifs :

- 2-éthylphénol (2-EtPh) (Aldrich, pureté > 99%) ;
- diméthylsulfure (DMDS) (Aldrich, pureté > 98%) ;
- 4-éthylphénol (4-EtPh) (Aldrich, pureté 99,0%) ;
- 3-éthylphénol (3-EtPh) (Fluka, pureté  $\geq$  95%) ;
- Phénol (Ph) (Prolabo, pureté 99,5%) ;
- 2-éthylcyclohexanol (2-EtCyHol) (Aldrich, pureté 99%) ;
- Carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ) (Sigma-Aldrich, pureté  $\geq$  99%) ;
- Fluorure d'ammonium ( $NH_4F$ ) (Sigma-Aldrich, pureté 98%).

#### Gaz :

- Hydrogène U (Air Liquide,  $O_2 < 5$  ppm ;  $H_2O < 5$  ppm;  $N_2 < 40$ ppm) ;
- Azote I (Air Liquide,  $H_2O + O_2 < 50$  ppm).



**CHAPITRE III : TRANSFORMATION DU  
2-ETHYLPHENOL SUR ALUMINE ET SUR  
CATALYSEURS SULFURES : MECANISMES  
REACTIONNELS ET EFFETS PROMOTEURS**





Dans ce chapitre, la transformation de différents composés phénoliques, principalement le 2-éthylphénol mais également le phénol et le 4-éthylphénol, a été étudiée sur des catalyseurs à base de molybdène supportés sur alumine préalablement sulfurés promus ou non par du nickel ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou du cobalt ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dans des conditions proches de celles typiquement utilisées dans les réactions d'hydrotraitement ( $340^\circ\text{C}$ , 7 MPa et en présence de  $\text{H}_2\text{S}$  dans la charge). Les performances du support seul ont aussi été évaluées car il est bien connu qu'il n'est pas inerte vis-à-vis des réactions d'hydrotraitement, notamment pour les réactions d'hydrodésoxygénation.

Tout d'abord, les caractéristiques de ces solides fournis (sous forme oxyde et sous forme sulfure) sont présentées, elles ont été obtenues à l'aide de différentes techniques (analyse élémentaire, diffraction des rayons X, adsorption d'azote, microscopie électronique en transmission et adsorption de molécules sondes comme la pyridine pour la caractérisation de l'acido-basicité de l'alumine et du CO pour celle des différentes phases sulfures obtenues).

L'influence du support sur la transformation du 2-éthylphénol, notamment de ses propriétés acido-basiques a ensuite été examiné. L'activité et la sélectivité d'un catalyseur sulfuré non promu ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ont été étudiées afin d'établir le schéma réactionnel des composés phénoliques et d'identifier les sites actifs et les mécanismes réactionnels impliqués en désoxygénation. Enfin, l'effet promoteur du cobalt et du nickel sur la désoxygénation de composés phénoliques a été chiffré. En effet, la comparaison des promoteurs a fait l'objet de nombreux travaux aussi bien en HDS qu'en HDN [45]. En revanche, ces effets promoteurs sont beaucoup moins connus pour la réaction d'HDO.

L'ensemble des résultats catalytiques ont été obtenus à Poitiers et font l'objet du travail de cette thèse. De manière à expliquer ces résultats, nous avons intégré dans ce chapitre les caractérisations par adsorption de CO et pyridine effectuées à Caen par A. POPOV et E. KONDRATYEVA sous la responsabilité de F. MAUGE (directrice de recherche au LCS à Caen) et les calculs DFT effectués à Lille par M. BADAWI sous la responsabilité de J.F. PAUL (Professeur à l'UCCS à Lille).

## I - CARACTERISATION DES CATALYSEURS FOURNIS PAR TOTAL

Les catalyseurs utilisés au cours de ce travail ont été fournis sous forme oxyde par la société Total sous forme d'extrudés de 1/16 de diamètre. Il s'agit du support seul ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), d'un catalyseur non-promu ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de deux catalyseurs promus soit par du cobalt ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), soit par du nickel ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

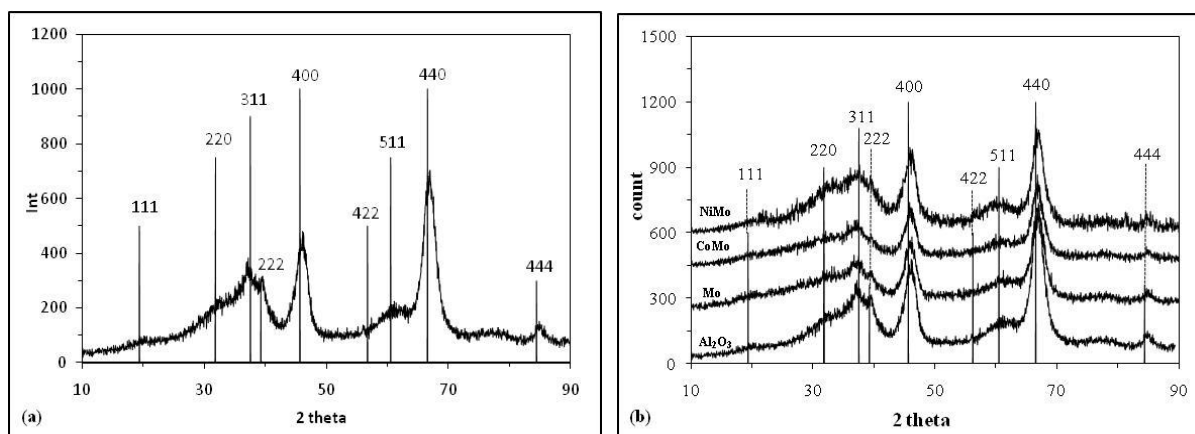
La composition chimique de ces catalyseurs (Tableau III.1) a également été donnée par la société Total. La teneur en molybdène a été déterminé par ICP et celle en cobalt et en nickel par XRF.

**Tableau III.1** - Composition chimique des catalyseurs.

Catalyseur	Mo (% pds.)	Promoteur (% pds.)	prom / (prom+Mo)
$\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	9,9	-	-
$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	9,3	3,9	0,41
$\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	9,2	4,2	0,43

### I. 1 - Diffraction des Rayons X

Le diffractogramme de l'alumine est reportée dans la Figure III.1.a, où sont également présentés les pics de diffraction correspondants aux plans cristallins de la fiche JCPDS 050-0741 de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , permettant d'indexer tous les pics observés sur ce diffractogramme.



**Figure III.1** – Diffractogrammes des catalyseurs sous forme oxyde. Support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a) ; catalyseurs frais :  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (b). Comparaison avec les diffractions relatives de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fichier JCPDS 050-0741.

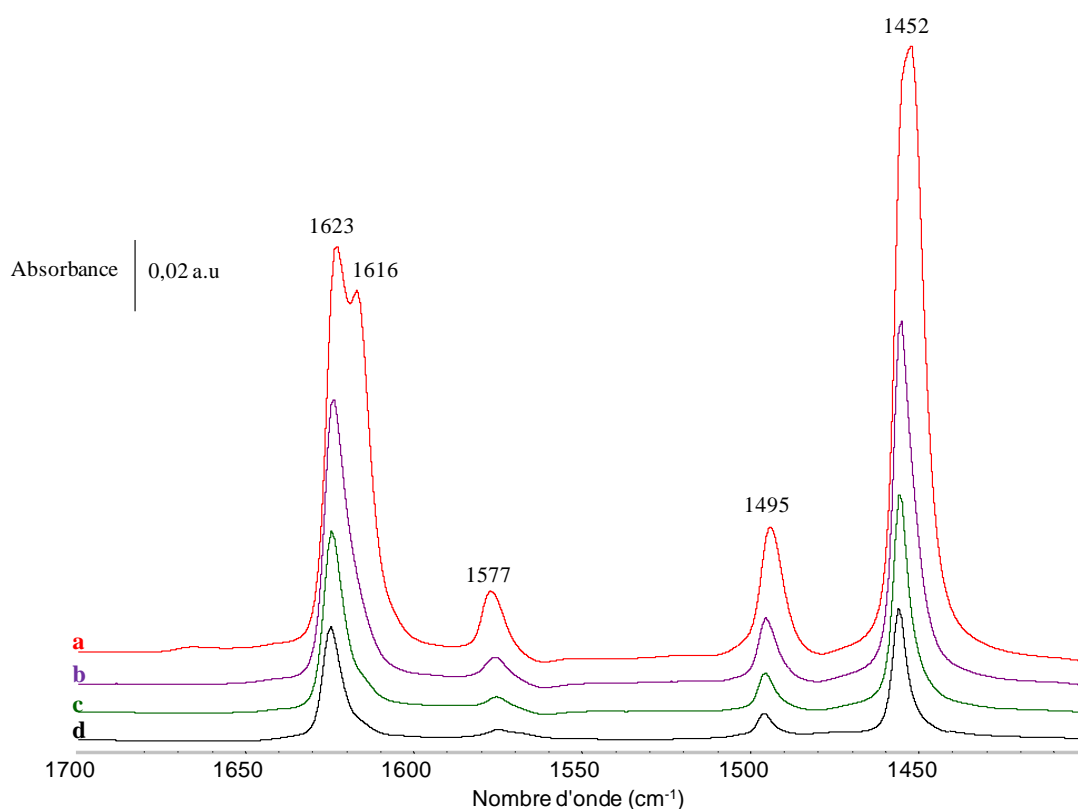
Si on compare les diffractogrammes de diffraction des rayons X du support et des catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frais (Figure III.1.b), seule la structure de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est observée. La présence des différentes phases oxydes n'est pas observable à l'aide de cette technique car ces particules doivent être de petites tailles.

Une diminution progressive de l'intensité des raies de diffraction en fonction de la quantité de métal ajouté est cependant observée. Une telle diminution semble être plus importante pour les plans cristallins de type (111).

## I. 2 - Acidité de l'alumine

La pyridine est une molécule sonde qui permet de caractériser les propriétés acides de solides. La différenciation entre la nature des espèces adsorbées sur l'alumine peut se faire en analysant les fréquences de vibration du cycle aromatique de la pyridine.

La Figure III.2 présente les spectres IR de la pyridine adsorbée sur l'alumine à différentes températures.



**Figure III.2** – Spectres IR obtenus par thermodésorption de pyridine sur le support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Thermodésorption à 150°C (a) ; à 250°C (b) ; à 350°C (c) ; à 450°C (d).

L'attribution des différentes bandes observées sur ces spectres est indiquée dans le Tableau III.2. Seules les bandes caractéristiques de la pyridine coordonnée sur des sites acides de

Lewis sont observées ( $1623\text{ cm}^{-1}$ ,  $1616\text{ cm}^{-1}$ ,  $1577\text{ cm}^{-1}$ ,  $1495\text{ cm}^{-1}$  et  $1452\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui indique, comme attendu, une très faible acidité de Brønsted de cette alumine.

De plus, la répartition des sites acides de Lewis selon leur force peut être étudiée par le suivi de la température de désorption de la pyridine. La bande à  $1616\text{ cm}^{-1}$  très intense sur le spectre pris à  $150^\circ\text{C}$  est peu visible sur celui pris à  $250^\circ\text{C}$ . En effet, il a été montré que les bandes à  $1623\text{ cm}^{-1}$  et  $1616\text{ cm}^{-1}$  résultent de la pyridine coordonnée, respectivement sur des sites acides de Lewis forts et faibles [197]. Ceci explique que la bande à  $1616\text{ cm}^{-1}$  caractérisant l'acidité faible de Lewis soit très faible à partir de  $250^\circ\text{C}$ .

La quantification de l'acidité de Lewis est reportée dans le Tableau III.3. La concentration en site de Lewis capable de retenir la pyridine à  $150^\circ\text{C}$  est de  $416\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$ .

**Tableau III.2** – Attribution des bandes d'adsorption IR de la pyridine (en  $\text{cm}^{-1}$ ) suivant le mode d'adsorption [198].

Modes de vibration	Pyridine physisorbée	Liaison hydrogène (PyH)	Coordination (PyL)	Protonation (PyH <sup>+</sup> )
$\nu_{8a}$	1579	1595	1628-1595	1640
$\nu_{8b}$			1575	1620
$\nu_{19a}$	1483	1490	1495	1490
$\nu_{19b}$	1438	1445	1450	1540

**Tableau III.3** – Propriétés acides de l'alumine fourni par Total. Résultats d'adsorption de pyridine suivie par IR.

Température d'évacuation ( $^\circ\text{C}$ )	Quantité de sites Lewis ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	Force Acide des sites
150	416	-
250	174	Faible
350	81	moyenne
450	48	fort

### I. 3 - Analyse texturale par adsorption d'azote

Les catalyseurs sous forme oxyde ont été caractérisés par leur surface BET ainsi que leur volume poreux (Tableau III.4). Il est connu que les catalyseurs utilisés en hydrotraitement ne sont actifs que sous leur forme sulfure.

**Tableau III.4** : Caractérisation des catalyseurs oxydes et sulfures par adsorption d'azote.

Forme	Catalyseur	$S_{BET}^1$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Volume poreux <sup>2</sup> ( $cm^3 g^{-1}$ )	Diamètre <sup>3</sup> moyen pores (Å)
Oxyde	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	252	0,85	38,2
	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	256	0,70	38,5
	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	254	0,66	38,5
	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	252	0,64	32,6
Sulfure	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	221	0,77	38,2
	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	258	0,70	38,3
	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	255	0,64	38,3
	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	243	0,61	38,3

<sup>1</sup> : déterminé à partir de  $(P/P_o)/V_a*(1-P/P_o)=f(P/P_o)$ , sur les points  $0,05 < P/P_o < 0,35$  ;

<sup>2</sup> : déterminé par la courbe d'adsorption d'azote sur le point  $P/P_o=0,99$  ;

<sup>3</sup> : déterminé par la courbe de désorption d'azote à partir de l'équation de Harkin-Jura.

La procédure de sulfuration (décrite précisément dans la partie expérimentale) est réalisée en présence de DMDS (diméthylsulfure), qui permet de générer H<sub>2</sub>S in situ, à 350°C et sous 4 MPa de pression totale. Les catalyseurs obtenus après cette procédure de sulfuration ont également été caractérisés.

Quel que soit le solide, la surface BET est proche de 250 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. En revanche, l'introduction de métal entraîne une diminution du volume poreux. Par exemple, le volume poreux de l'alumine est de 0,85 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> alors que celui du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est que de 0,64 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une perte de volume poreux d'environ 25 %.

Alors que l'étape de sulfuration n'entraîne pas de modification des propriétés texturales des catalyseurs à base de molybdène, il semble qu'elle a une influence sur celles de l'alumine. En effet, une diminution de l'aire spécifique de 12 % est observée après l'étape de sulfuration, puisque elle est respectivement de 252 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> avant et de 221 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> après sulfuration (Tableau III.4). Le volume poreux de l'alumine est également affecté par cette procédure.

#### I. 4 - Compositions élémentaires en carbone et en soufre

Les compositions élémentaires en carbone et en soufre du support et des catalyseurs obtenus après sulfuration, sont reportées dans le Tableau III.5.

**Tableau III.5** – Composition élémentaire (C, S) des catalyseurs après sulfuration.

Catalyseur sulfuré	C (% pds.)	S (% pds.)	S (% pds.) théorique
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7	0	0
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	5,3	6,6
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	7,9	7,6
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	7,4	8,2

En ce qui concerne la teneur en soufre, elle est plus élevée sur les catalyseurs promus par rapport au catalyseur non-promu (Tableau III.5). Il est en effet connu que la présence de promoteur permet une meilleure sulfuration de ce type de catalyseur [45,105,199-202]. Aucune différence n'est observée entre le CoMo et le NiMo.

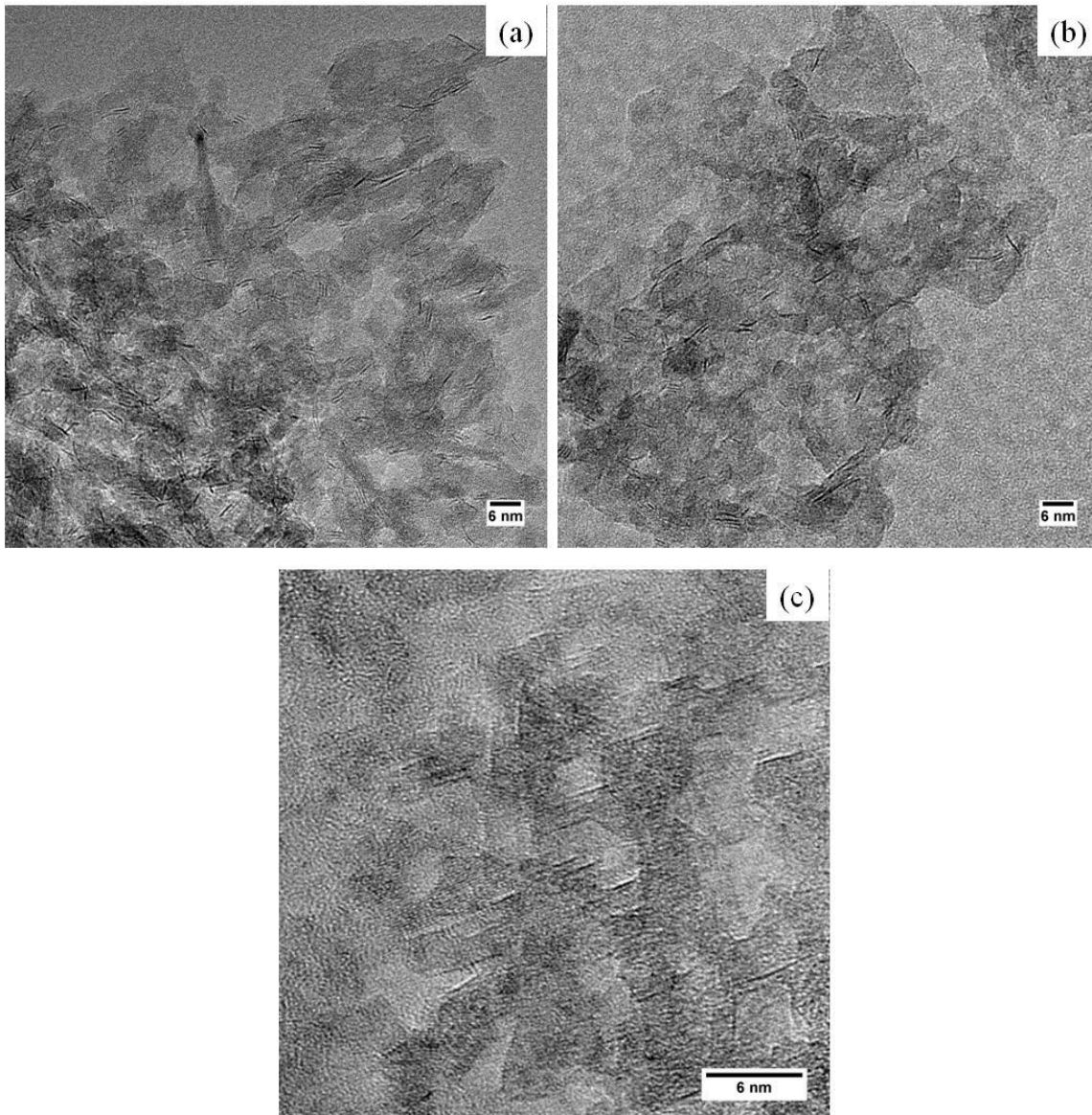
Le taux en soufre obtenu pour ces derniers est relativement proche de celui attendu pour ce type de catalyseurs (7,6 % pds. pour NiMo et 8,2 % pds. pour CoMo). La présence de soufre n'est pas observée sur l'alumine après la procédure de sulfuration.

Ces résultats sont en accord avec ceux d'Arrouvel et al. [203] qui ont montré que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne peut pas être sulfurée dans les conditions typiquement utilisées en hydrotraitement.

On remarque également la présence de carbone après sulfuration, comprise entre 0,4 et 1,3 % pds pour les trois catalyseurs à base de molybdène. La quantité de carbone déposée sur l'alumine seule après cette procédure, proche de 2,7 % pds, est la plus élevée. Elle peut expliquer la diminution du volume poreux observée quand l'alumine seule est mise en présence de DMDS (Tableau III.4).

#### I. 5 - Microscopie électronique en transmission

Ces catalyseurs ont également été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET). A titre d'exemple, nous présentons un cliché du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure III.3.a), du CoMo/Al<sub>2</sub>O (Figure III.3.b) et du NiMo/Al<sub>2</sub>O (Figure III.3.c).



**Figure III.3** – Image MET des catalyseurs sulfures : Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) ; CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) ; NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c).

Comme attendu, les phases sulfures présentent une structure lamellaire caractéristique sous forme d'un empilement de feuillets. L'empilement moyen pour ces trois catalyseurs ainsi que la longueur moyenne des feuillets (estimés par le comptage de 200 particules pour chaque catalyseur) sont reportés Tableau III.6.

La présence du promoteur conduit à une diminution de l'empilement moyen des feuillets. Les particules du catalyseur sulfure en présence du Ni sont environ 30% plus petites que celles du catalyseur non-promu. En revanche, le Co n'induit pas de changement important de la taille du feuillet. Sur l'ensemble des clichés nous n'avons jamais observé de particules de sulfure de cobalt, ni de sulfure de nickel.

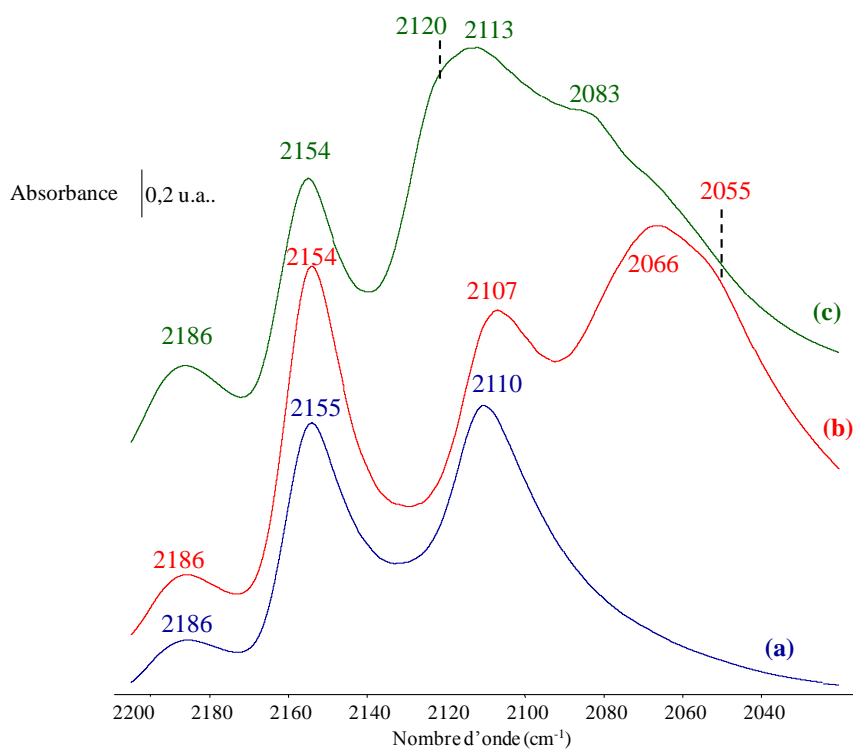
**Tableau III.6** – Taille et empilement moyens des catalyseurs sulfurés déterminés par microscopie électronique à transmission.

Catalyseur	Taille (nm)	Empilement
MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,3	2,0
CoMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1	1,6
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	1,2

### I. 6 - Adsorption de CO suivie par infrarouge (IR)

Les trois phases sulfures ont été caractérisées par adsorption de CO suivie par IR (Figure III.4). Cette étude a été effectuée au LCS à Caen.

Comme le montre la Figure III.4, l'addition du cobalt ou de nickel dans un sulfure de molybdène entraîne une modification des spectres obtenus après adsorption de CO, ce qui indique bien que les phases sulfures obtenues après addition de cobalt ou de nickel sont sensiblement différentes de la phase non-promu.



**Figure III.4** – Spectres IR du CO sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) sulfurés pour une pression d'équilibre de CO de 1 torr.



L'adsorption du CO sur ces catalyseurs conduit à l'apparition de deux bandes à  $2186\text{ cm}^{-1}$  et  $2155\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement à l'interaction du CO avec les sites acides de Lewis ( $\text{Al}^{3+}$ ) et avec des groupements de type  $\text{AlO-H}$  du support. Sur le catalyseur non-promu (Figure III.4. spectre a), une bande à  $2110\text{ cm}^{-1}$  est observée qui caractérise l'adsorption du CO sur un site molybdène insaturé (CUS) [204,205]. Sur le catalyseur CoMo (Figure III.4, spectre b), en plus de la bande observée à  $2107\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la présence d'une phase non promue, une bande à  $2066\text{ cm}^{-1}$  et un épaulement à  $2055\text{ cm}^{-1}$  sont observés.

Ces deux bandes sont attribuées à la formation de nouveaux sites coordinativement insaturés résultant de l'interaction entre le molybdène et le cobalt formant la phase promue dite CoMoS [193,206].

Par étude DFT [207], une attribution plus précise de ces deux bandes a été proposée : la bande à  $\sim 2070\text{ cm}^{-1}$  serait due à l'adsorption de CO soit sur un cobalt, soit sur un site Mo présentant une coordinance de 5 adjacent au cobalt. L'épaulement à  $\sim 2055\text{ cm}^{-1}$  serait, quant à elle, due à l'adsorption de CO sur un site Mo (coordinance 4) adjacent au cobalt. La concentration en sites non promus et en sites promus est respectivement de  $0,059\text{ mmol g}^{-1}$  et de  $0,031\text{ mmol g}^{-1}$ , ce qui correspond à un taux de promotion d'environ 34 %.

Le spectre correspondant à la phase NiMoS en interaction avec CO est plus difficile à interpréter (Figure III.4, spectre c). En effet, en plus de la bande à  $2113\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la présence d'une phase non promue, il a été rapporté trois bandes dues à la phase NiMoS ( $\sim 2120, 2083$  et  $2060\text{-}2045\text{ cm}^{-1}$ ) [207]. La bande à  $2120\text{ cm}^{-1}$  proche de celle du CO en interaction avec la phase non promue rend cette technique difficilement applicable pour déterminer le taux de promotion d'une telle phase. La différence observée sur les bandes associées aux sites promus du NiMoS par rapport à ceux du CoMo est compatible avec la différence de fréquence  $\nu(\text{CO})$  des complexes de Ni-carbonyle et de Co-carbonyle [207].

## II - TRANSFORMATION DU 2-ETHYLPHENOL SUR ALUMINE

La transformation du 2-éthylphénol (2-EtPh) a tout d'abord été étudiée sur l'alumine seule à  $340^\circ\text{C}$ , sous 7 MPa de pression totale afin de mesurer l'influence du support. La masse de catalyseur utilisée pour toutes les expériences est de 100 mg.

Comme les catalyseurs sulfures ont été testés en présence de DMDS dans la charge, nous avons examiné l'influence de la quantité de DMDS introduite dans la charge sur la réactivité du composé phénolique modèle choisi. L'activité et la sélectivité de cette alumine en transformation du 2-EtPh mesurées en présence de 2,07 % mol. de DMDS ajoutés dans la charge ont été plus spécifiquement présentés.

Enfin, pour mettre en évidence l'influence des propriétés acido-basiques de l'alumine sur la réactivité du 2-EtPh, l'activité et la sélectivité de l'alumine modifiée par ajout soit de potassium, soit de fluor ont été reportées.

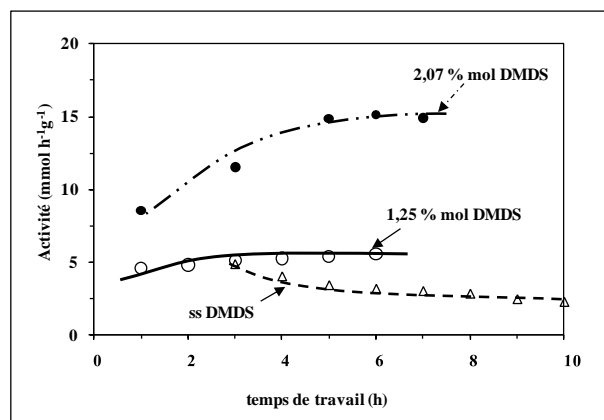
## II. 1 - Influence de la teneur en DMDS

Tout d'abord, la transformation du 2-EtPh a été étudiée en absence de DMDS dans la charge, et en présence de 1,25 et 2,07 % mol. en DMDS, correspondant respectivement à une pression partielle en H<sub>2</sub>S attendue de 30 et 49 kPa sur l'alumine seule

Dans ces conditions, contrairement à ce qui est observé pour les catalyseurs à base de molybdène, la décomposition du DMDS n'est pas totale puisque du méthanethiol et du diméthylsulfure sont détectés par chromatographie en phase gaz dans les différents mélanges réactionnels obtenus.

Nous n'avons pas quantifié la formation de ces 2 composés. Néanmoins, le méthanethiol semble toujours majoritaire par rapport au diméthylsulfure. Pour des temps de contact élevés, la quantité de diméthylsulfure augmente au détriment de celle du méthanethiol, ce qui confirme bien que le diméthylsulfure provient du méthanethiol. L'alumine permet donc, au moins en partie, la décomposition du DMDS en H<sub>2</sub>S. Cependant, nous n'avons jamais détecté la présence de soufre sur l'alumine après réaction.

La Figure III.5 montre l'évolution de l'activité pour la transformation du 2-EtPh en fonction du temps de travail pour les différentes conditions opératoires utilisées (pressions partielles en H<sub>2</sub>S attendues : 0, 30 et 49 kPa).



**Figure III.5** – Transformation du 2-éthylphénol sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 340°C sous 7 MPa de pression totale. Effet du temps de travail sur l'activité de l'alumine en présence et en absence de DMDS dans la charge.

Un effet promoteur de H<sub>2</sub>S sur l'activité de l'alumine pour la transformation du 2-EtPh est observé puisque son activité en présence de 2,07 % mol. de DMDS après 8h de réaction est 1,8 fois plus élevée que celle obtenue en présence 1,25 % mol. de DMDS. De plus, il semble que la présence de DMDS dans la charge entraîne une légère activation de l'alumine au cours de la réaction. En effet, quand 2,07 % mol. de DMDS sont ajoutés dans la charge, l'activité de l'alumine seule après 8 heures de temps de travail augmente d'environ 20% par rapport à celle mesurée initialement (après 1 heure de réaction).

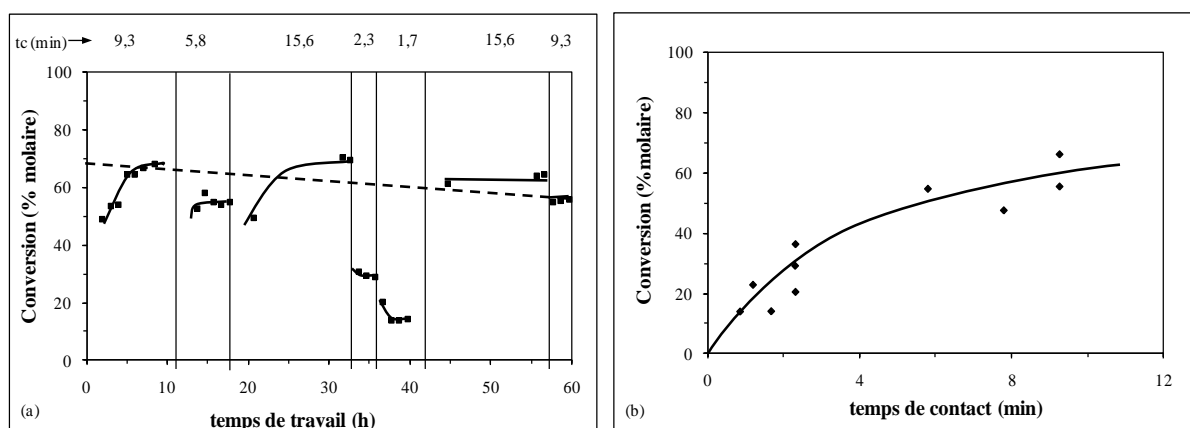
En revanche, en absence de DMDS dans la charge, une désactivation constante de l'alumine est observée, qui pourrait être expliquée par un dépôt de carbone plus important en absence de DMDS (8 % pds.) qu'en présence de 2,07 % mol. du DMDS (5 % pds.).

## II. 2 - Transformation du 2-EtPh en présence de DMDS

L'activité et la sélectivité de l'alumine en présence de 2,07 % mol. de DMDS dans la charge, ce qui devrait correspondre à 49 kPa de H<sub>2</sub>S généré si la décomposition du DMDS était totale, est examinée.

### II. 2. 1 - Activité catalytique

Afin de mesurer l'activité de l'alumine dans ces conditions, les conversions ont été obtenues à l'aide d'expériences réalisées en créneaux, par modification du temps de contact. Pour une même masse de catalyseur, les débits volumiques de la charge liquide et de l'hydrogène ont été modifiés, tout en conservant leur rapport constant (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L). En fin de réaction, nous revenons aux conditions initiales (point retour) afin d'estimer la désactivation de l'alumine. Un exemple de ce type d'expérience est montré sur la Figure III.6.a.



**Figure III.6** – Transformation du 2-EtPh sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 2,07 % mol. de DMDS. Expérience en créneaux (a) ; effet du temps de contact sur la conversion du 2-EtPh (b). (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L, masse catalyseur = 100 mg).

Pour cette expérience, le temps de contact a été varié successivement entre 1,7 min et 15,6 min, le premier palier et le point de retour correspondent à un temps de contact de 9,3 min (Figure III.6.a).

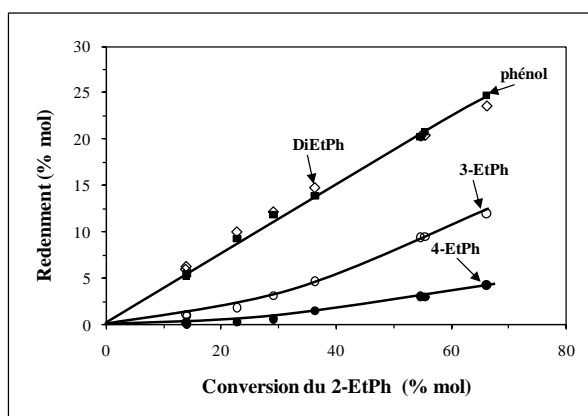
Pour un temps de contact de 9,3 min, la stabilisation du catalyseur est atteinte après 5 heures, comme observé sur la Figure III.6.a, après une période d'activation. On remarque une désactivation relativement importante de l'alumine, puisque la conversion lors du dernier créneau (temps de contact de 9,3 min identique à celui utilisé dans le premier créneau) est plus faible que celle observée dans le premier créneau, respectivement de 59 % mol. et 67 % mol., ce qui correspond à une désactivation de 11 % après environ 60 heures de travail.

Une telle désactivation doit être associée au dépôt de carbone sur la surface du catalyseur car les teneurs en carbone mesurées sur ces catalyseurs après lavage par le dichlorométhane sont comprises entre 6 et 8 % pds.

La Figure III.6.b montre les conversions obtenues pour chaque créneau en fonction du temps de contact pour les différentes expériences réalisées. La désactivation du catalyseur observée sur la Figure III.6.a permet d'expliquer la dispersion des points expérimentaux. Une augmentation linéaire de la conversion jusqu'à un temps de contact de 3 min est observée puis une inflexion de cette courbe pour des temps de contact plus élevés.

### II. 2. 2 - Distribution des produits

Sur l'alumine, le 2-EtPh se transforme principalement par dismutation et par isomérisation impliquant les propriétés acides du support (Figure III.7).



**Figure III.7** – Transformation du 2-EtPh sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 2,07 % mol. de DMDS dans la charge. Distribution des produits de réaction en fonction de la conversion du 2-EtPh.

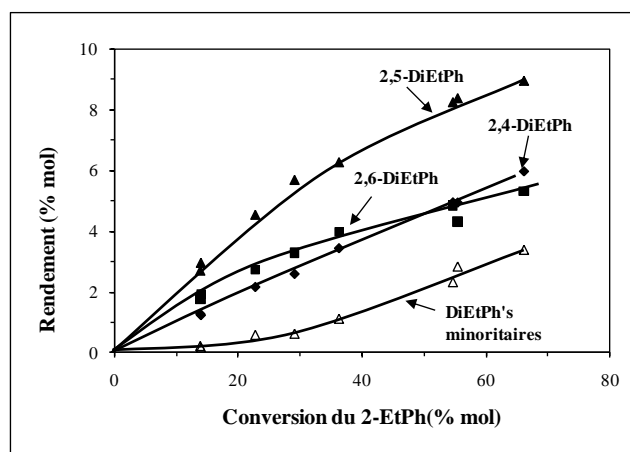
Les réactions de dismutation conduisent au phénol et à des diéthylphénols (DiEtPh), qui sont formés en quantités équimolaires et apparaissent comme des produits primaires.

Les 6 isomères diéthylphénols possibles sont observés. Des produits désoxygénés ont également été détectés mais pour des conversions élevées et en très faibles quantités puisqu'ils ne représentent au maximum que 2 % de l'ensemble des produits.

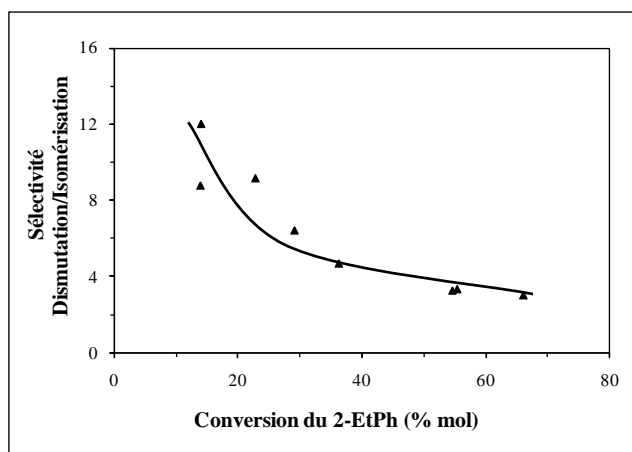
De plus, deux isomères du 2-EtPh (le 3-éthylphénol et le 4-éthylphénol) sont obtenus. L'allure des courbes de formation de ces isomères semble indiquer qu'ils sont des produits secondaires de réaction (Figure III.7). Quelle que soit la conversion du 2-EtPh, le 3-éthylphénol est toujours présent en plus grande quantité que le 4-éthylphénol. En effet, pour une conversion en 2-EtPh de 66 % mol., les rendements en 3-éthylphénol et en 4-éthylphénol sont respectivement de 12 % mol. et de 4 % mol. (Figure III.7).

La Figure III.8 montre que seuls les 2,4-diéthylphénol (2,4-DiEtPh), 2,5-diéthylphénol (2,5-DiEtPh) et 2,6-diéthylphénol (2,6-DiEtPh) apparaissent comme des produits primaires. Les autres diéthylphénols (2,3-diéthylphénol, 3,4-diéthylphénol et 3,5-diéthylphénol) sont des produits secondaires.

Une diminution de la sélectivité Dismutation/Isomérisation avec la conversion du 2-EtPh est observée (Figure III.9). Cette sélectivité, proche de 12 pour de faibles conversions, est inférieure à 3 pour des conversions élevées.



**Figure III.8** – Transformation du 2-EtPh sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 2,07 % mol. de DMDS dans la charge. Distribution des diéthylphénols en fonction de la conversion du 2-EtPh. 2,5-DiEtPh : 2,5-diéthylphénol ; 2,4-DiEtPh : 2,4-diéthylphénol ; 2,6-DiEtPh : 2,6-diéthylphénol ; DiEtPh's minoritaires : ensemble des diéthylphénols minoritaires : 2,3-diéthylphénol+ 3,4-diéthylphénol + 3,5-diéthylphénol.



**Figure III.9** – Transformation du 2-EtPh sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 2,07 % mol. de DMDS dans la charge. Sélectivité Dismutation/Isomérisation en fonction de la conversion du 2-EtPh.

### II. 3 - Modifications des propriétés acido-basiques du support

Afin de mettre en évidence que les réactions observées sur l'alumine sont essentiellement due à son acidité, nous avons modifié les propriétés acides de ce support par imprégnation soit de potassium (1,2 et 3,3 % pds.) soit de fluor (1,2 % pds.).

#### II. 3. 1 - Caractérisation

Les compositions chimiques en additifs ainsi que et les surfaces BET et les volumes poreux des catalyseurs modifiés sont reportés dans le Tableau III.7.

**Tableau III.7** – Composition chimique de l'alumine modifié avec du potassium et du fluor.

Catalyseur	additif <sup>1</sup> (% pds.)	$S_{\text{BET}}^2$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume poreux <sup>3</sup> ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	252	0,85
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1,2K}$	1,2	255	0,70
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3,3K}$	3,3	256	0,64
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1,2F}$	1,2	257	0,61

<sup>1</sup> : obtenu par analyses CNRS ;

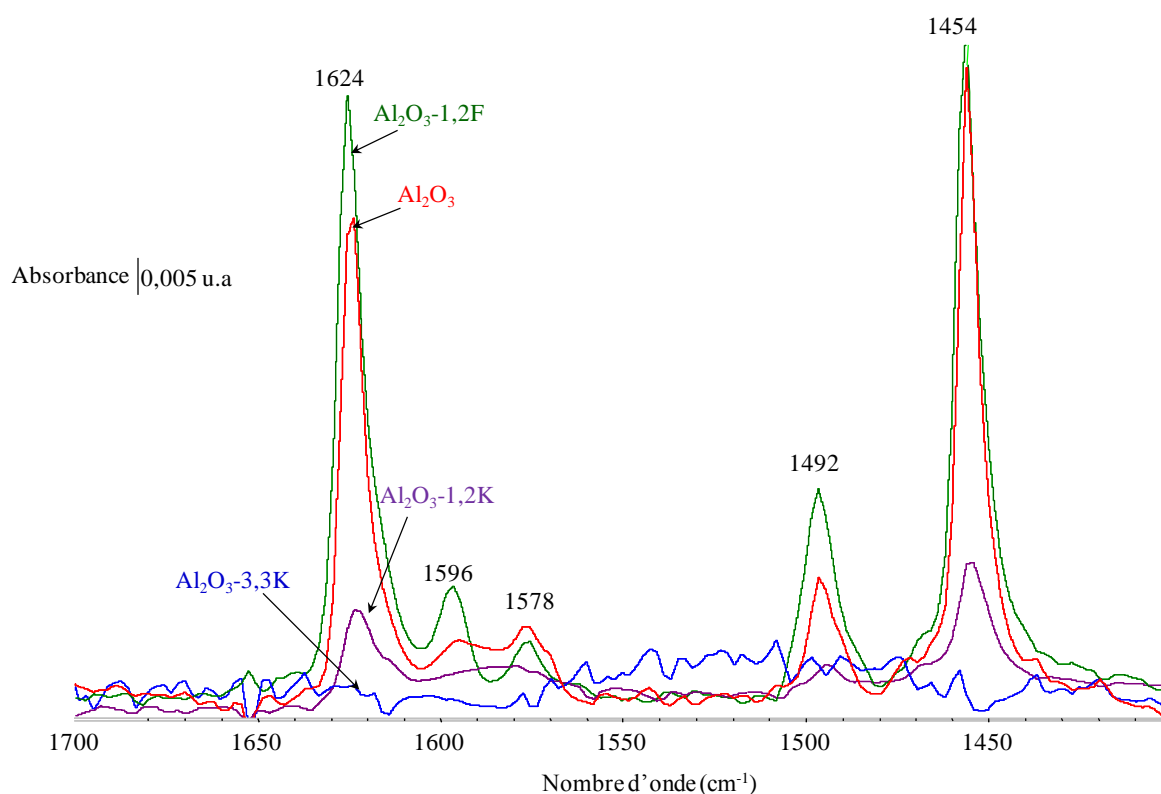
<sup>2</sup> : déterminé à partir de  $(P/P_o)/V_a*(1-P/P_o)] = f(P/P_o)$ , sur les points  $0,05 < P/P_o < 0,35$  ;

<sup>3</sup> : déterminé par la courbe d'adsorption d'azote sur le point  $P/P_o = 0,99$ .

Les teneurs en potassium et en fluor obtenues de 1,2 % pds. et 3,3 % pds. pour le potassium et de 1,17 % pds. pour le fluor sont proches de celles attendues, respectivement de 1 % et 3 % pds. pour le K et de 1 % pds. pour le F. L'incorporation de potassium ou de fluor n'entraîne pas de modification importante des propriétés texturales des catalyseurs puisque les surfaces BET des différentes aluminas (modifiées ou non) sont du même ordre de grandeur, cependant une diminution des volumes de poreux est observée (Tableau III.7).

Les modifications des propriétés acido-basiques du support par l'imprégnation de potassium ou fluor ont été mises en évidence par adsorption de pyridine suivie par IR. Ces spectres ont été réalisés au LCS à Caen.

Comme attendu, l'incorporation de fluor augmente l'acidité de Lewis du support puisque le spectre d'adsorption de la pyridine pris à 350°C montre que les intensités des bandes à 1624 cm<sup>-1</sup> et 1454 cm<sup>-1</sup> sont plus importantes sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1,2F que sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure III.10).



**Figure III.10** – Spectres IR obtenus par thermodésorption de pyridine à 350°C sur le support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Effet de l'addition du K et du F sur les propriétés acido-basiques du support.

Par ailleurs, une nouvelle bande à 1596 cm<sup>-1</sup> est observée, dont l'origine n'est pas encore établie. Il apparaît cependant que l'addition de 1,2 % pds. de fluor induit une diminution de 15 % de la quantité des sites acides de Lewis mesurées à 150°C mais une augmentation de leur force est observée.

En effet, pour des températures supérieures ou égales à 250°C, la quantité de sites acides de Lewis mesurés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1,2F est toujours plus élevée que celle mesurée sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau III.8). Il est à noter que la bande à 1541 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de l'ion pyridinium (acidité de Brønsted) n'a jamais été observée sur l'alumine modifiée par du fluor.

L'addition du potassium conduit à une diminution de l'acidité du support puisque une diminution de l'intensité de toutes les bandes caractéristiques de l'acidité de Lewis est observée. Cette diminution est d'autant plus importante que la quantité de K ajoutée est grande. En effet, l'addition de 1,2 % et de 3,3 % pds. de potassium entraîne respectivement une diminution de 50 % et de 82 % de l'acidité totale de Lewis mesurée à 150°C (Tableau III.8). De plus, cette addition conduit à une diminution de la force des sites puisque seulement 5 % de sites acides forts (capables de retenir la pyridine à une température de 350°C) sont présents sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3,3K.

**Tableau III.8** – Propriétés acides de l'alumine modifiée par du potassium ou par du fluor. Analyses par adsorption de pyridine suivie par IR réalisés au LCS à Caen. La quantification est effectuée par intégration de la bande à 1454 cm<sup>-1</sup> (Coefficient d'extinction utilisé = 1,5 cm  $\mu$ mol<sup>-1</sup>).

Catalyseur	Qte. additif (% pds.)	Quantité de sites Lewis ( $\mu$ mol g <sup>-1</sup> )				% Acidité forte <sup>(1)</sup>
		150°C	250°C	350°C	450°C	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	416	174	81	48	19
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,2K	1,2 % K	214	82	21	3	10
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3,3K	3,3 % K	67	4	3	0	5
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,2F	1,2 % F	355	185	92	51	26

<sup>(1)</sup> : quantité de pyridine restant adsorbée à 350°C par rapport à celle adsorbée à 150°C.

### II. 3. 2 - Activité catalytique

L'activité catalytique des aluminés modifiées pour la transformation du 2-EtPh a été mesurée en présence de 1,25 % mol. en DMDS (correspondant à 30 kPa en H<sub>2</sub>S) à 340°C sous 7 MPa de pression totale et un rapport constant (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L). La Figure III.11.a montre l'activité de l'alumine seule, celle imprégnée par le fluor (1,17 % pds) et celle imprégnée par le potassium (1,15 % pds). Etant donnée la faible activité de l'alumine dopée avec 1,2 % pds de K, celle dopée avec 3 % pds de K n'a été pas mesurée.

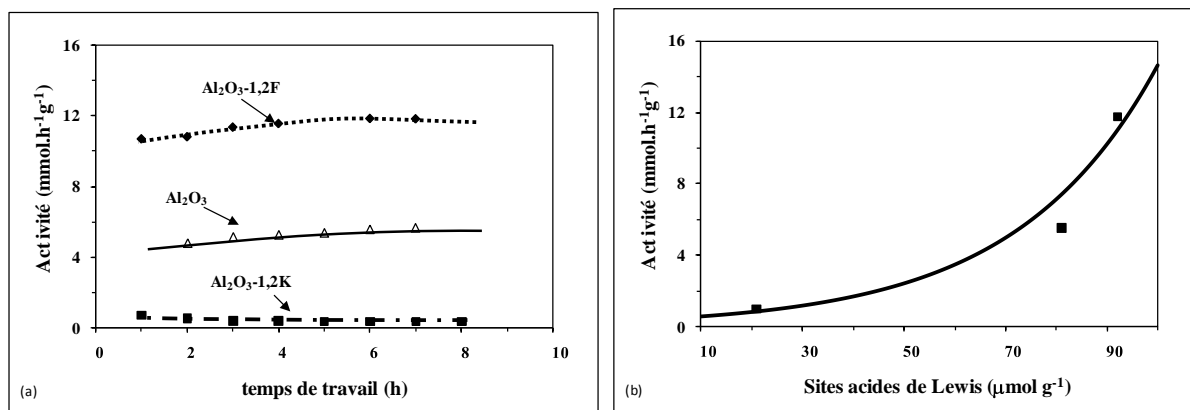


L'ordre d'activité observé est  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1,2F} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-1,2K}$ . La Figure III.11.b montre l'effet de la quantité des sites acides de Lewis retenant la pyridine à 350°C sur l'activité de l'alumine. On observe une augmentation exponentielle de l'activité avec cette acidité. L'effet de la quantité des sites acides de Lewis sur l'activité a été modélisé par la fonction exponentielle suivante :

$$A = 0.4e^{0.036} \quad \text{avec } R^2=0.98$$

Ces résultats semblent montrer que la transformation du 2-EtPh sur l'alumine est contrôlée au moins en partie par la quantité de sites acides de Lewis forts présents sur l'alumine modifiée ou non. Il est à noter que, comme indiqué précédemment, la présence de DMDS dans la charge peut modifier en partie l'acidité de ces aluminés.

Le dépôt de carbone à la surface du catalyseur n'a été pas atténué par la présence des différents additifs utilisés. En effet, les teneurs de carbone pour cette série de catalyseurs après réaction sont toujours comprises entre 7 et 8 % pds.



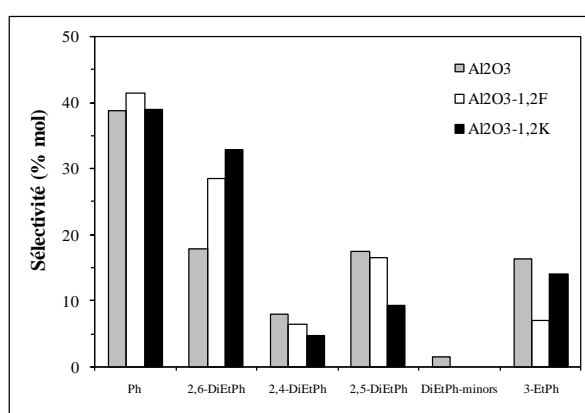
**Figure III.11** – Transformation du 2-EtPh sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sans et avec additifs (K et F), à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 1,25% mol. de DMDS dans la charge. Activité en fonction du temps de travail pour les différents additifs (a) ; effet de la quantité de sites acides de Lewis retenant la pyridine à 350°C sur l'activité de l'alumine (b) : points expérimentaux (■) ; modèle exponentiel (ligne).

### II. 3. 3 - Distribution des produits

Afin de mesurer l'effet de la présence d'additif (F et K) sur la sélectivité de l'alumine modifiée ou non, nous nous sommes placés à iso-conversion (conversion proche de 13 % mol.) pour l'alumine seule et celle modifiée par ajout de fluor. Cependant, comme l'alumine imprégnée par le potassium présente une activité très faible, sa sélectivité a été mesurée pour une conversion du 2-EtPh de 5 % mol.

La Figure III.12 montre les sélectivités de tous les produits de réaction, à savoir le phénol, les diéthylphénols (principalement le 2,6-DiEtPh, le 2,5-DiEtPh et le 2,4-DiEtPh) et le 3-EtPh. Les rapports DiEtPh/Ph pour les trois catalyseurs sont proches de 1,2. On observe que la sélectivité en phénol est pratiquement constante pour les trois catalyseurs (proche de 40 % mol.).

Les diéthylphénols, le 2,6-diéthylphénol (2,6-DiEtPh) et le 2,5-diéthylphénol (2,5-DiEtPh) sont formés en quantités équimolaires sur l'alumine non modifiée alors que sur les aluminés modifiées, le 2,6-DiEtPh est clairement favorisé par rapport aux autres isomères dialkylés. La sélectivité en 3-EtPh est comprise entre 7 et 16 % mol., et elle est la plus faible sur l'alumine modifiée par le fluor.



**Figure III.12** – Transformation du 2-EtPh sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 1,25 % mol. de DMDS dans la charge. Effet de l'addition du fluor et du potassium sur la distribution des produits.

## II. 4 - Discussion

### II. 4. 1 - Schéma et mécanisme réactionnel

La transformation du 2-EtPh sur l'alumine fait intervenir des réactions de dismutation (phénol et diéthylphénols) et d'isomérisation (3-EtPh et 4-EtPh), impliquant les propriétés acides du support (Schéma III.1). Il a été rapporté que ces réactions peuvent effectivement être catalysées par l'alumine [208]. Ces résultats confirment bien que l'acidité de l'alumine a une influence sur la réactivité des composés phénoliques comme cela a déjà été rapporté pour le guaiacol [138,147] et l'anisole [148].

Les isomères du 2-EtPh apparaissent comme des produits secondaires, ils ne sont donc pas obtenus directement à partir du 2-EtPh, mais plus vraisemblablement à partir des diéthylphénols, par des réactions de transalkylation.

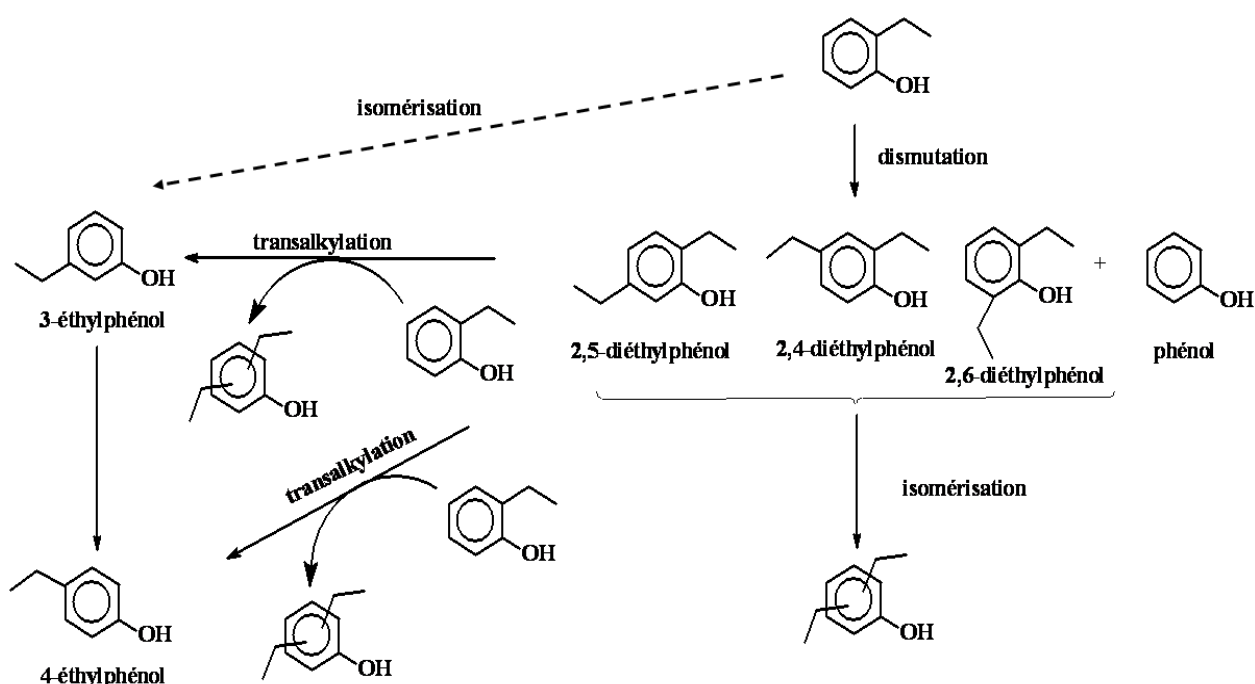
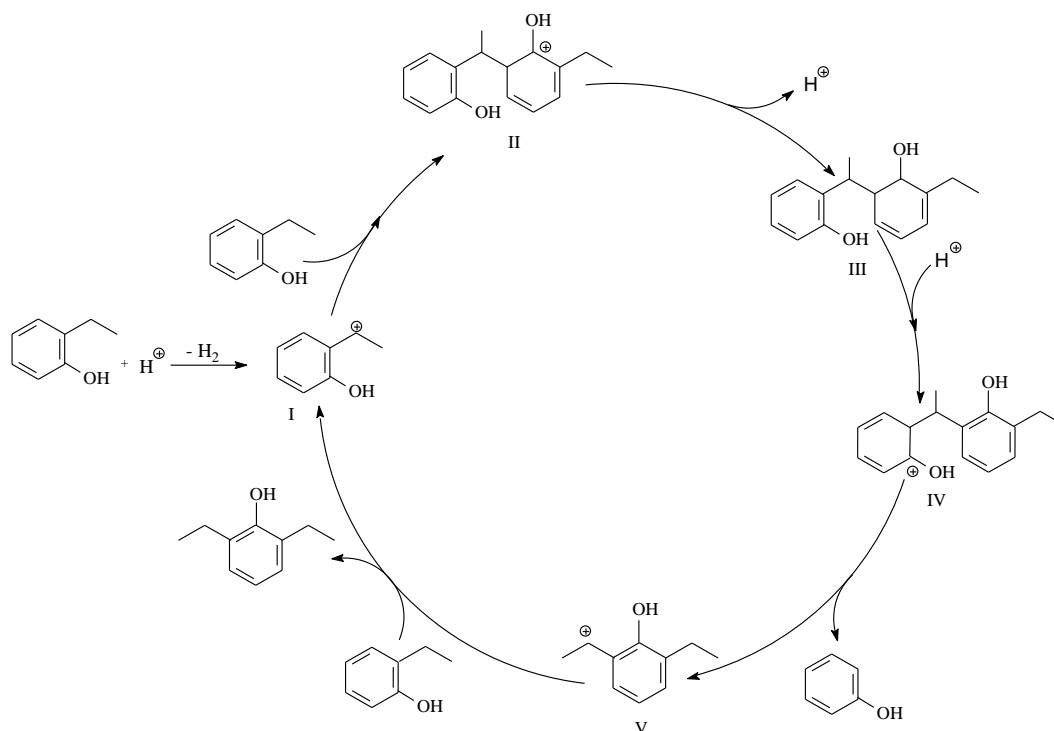


Schéma III.1 – Transformation du 2-EtPh sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Le mécanisme de dismutation du 2-EtPh est représenté dans le Schéma III.2. Par souci de simplification, le mécanisme décrit est limité à la formation du 2,6-diéthylphénol et du phénol. Ce mécanisme est en accord avec ceux rapportés pour la dismutation de composés soufrés [209,210] et de composés aromatiques comme le toluène et le m-xylène sur solides acides comme des zéolithes [211,212].

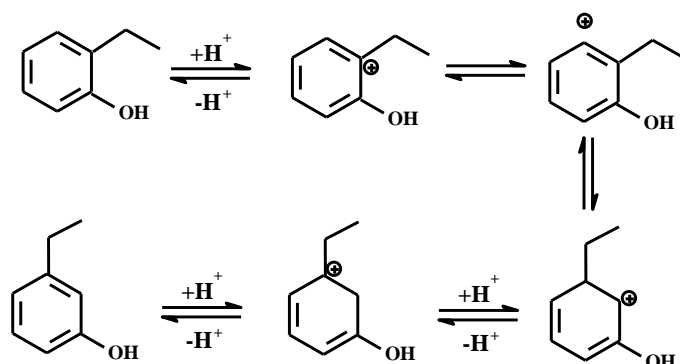
Dans l'étape initiale, une molécule adsorbée de 2-EtPh réagit avec un site acide de l'alumine pour former une molécule d'hydrogène et un carbocation de type benzylique I. Celui-ci peut réagir avec une autre molécule de 2-EtPh pour former un intermédiaire bimoléculaire chargé II. Après déprotonation le dimère III est formé, lequel par réadsorption et protonation du second noyau phénolique, donne l'espèce cationique IV. Après rupture de liaison, le phénol et l'ion V sont formés. Cet ion peut arracher un hydrure à une autre molécule de 2-EtPh et se désorber conduisant au 2,6-DiEtPh.

Les différences de distribution des isomères diéthylphénoliques observées dans la Figure III.8 pourraient être expliquées par une différence de stabilité des ions carbénium de type II, comme cela a été proposé pour expliquer les différences de distribution des diméthylthiophènes obtenues lors de la dismutation du 2- ou du 3-méthylthiophène [210]. La stabilité de ces différents ions n'a cependant pas été calculée.

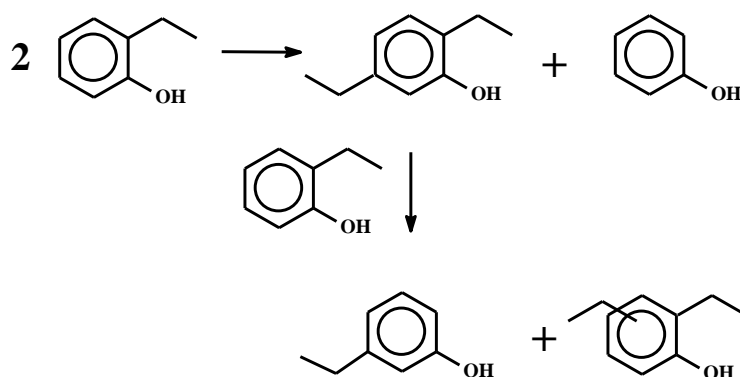


**Schéma III.2** – Mécanisme de formation du 2,6-diéthylphénol et du phénol par dismutation.

Deux mécanismes peuvent expliquer les produits d'isomérisation observés : soit une réaction intramoléculaire impliquant un saut 1,2 du groupe éthyle (Schéma III.3) ; soit un mécanisme intermoléculaire impliquant des réactions de dismutation et de transalkylation (Schéma III.4). L'isomérisation monomoléculaire implique une protonation directe du 2-EtPh conduisant à un ion carbénium. Cet ion peut alors subir une isomérisation faisant intervenir un saut d'hydrure suivi par un saut du groupe éthyle comme indiqué Schéma III.3. Cependant, comme les produits d'isomérisation (3-EtPh et 4-EtPh) sont clairement des produits secondaires de réaction (Figure III.7), ils ne sont vraisemblablement pas formés par ce type de mécanisme mais plutôt par le mécanisme bimoléculaire décrit Schéma III.4. En effet, il a été signalé que ce type de mécanisme devient prédominant par rapport au mécanisme monomoléculaire lorsque le catalyseur ne contient que des sites acides faibles [211,213].



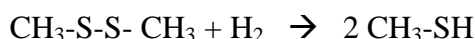
**Schéma III.3** – Mécanisme de formation du 3-EtPh par saut 1,2 du groupe éthyle.



**Schéma III.4** – Mécanisme de formation du 3-EtPh par réaction de transalkylation.

#### *II. 4. 2 - Influence de la modification des propriétés acido-basiques de l'alumine sur la réactivité du 2-EtPh*

Il est observé que l'alumine ne permet pas la décomposition totale du DMDS en  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{S}$  puisque du méthanethiol et du diméthylsulfure sont observés. En effet Texier et al. [214,215] ont proposé que le DMDS peut donner le méthanethiol par hydrogénéolyse selon :



Ce méthanethiol peut ensuite par condensation conduire à la formation de diméthylsulfure selon :



Bien que la décomposition du DMDS ne soit pas totale sur l'alumine, son introduction dans le mélange réactionnel permet une augmentation de l'activité de ce solide, qui peut être reliée à la présence de  $\text{H}_2\text{S}$  sur l'alumine. De même, il a été montré que d'autres réactions connues pour être catalysées par des acides, telles que le craquage de l'hexane [216], l'isomérisation du propylcyclohexène [217] et la dismutation de l'aniline sur catalyseurs sulfurés [71,218] ont été promues par l'addition de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Cette augmentation de l'activité de l'alumine peut donc être reliée à une augmentation de l'acidité de l'alumine due à la présence de  $\text{H}_2\text{S}$ . En effet, il a été montré que l'adsorption de  $\text{H}_2\text{S}$  à la surface de ce type de support est possible [87,203,219-222]. Par exemple, Travert et al. [219] ont rapporté que l'adsorption de  $\text{H}_2\text{S}$  sur de l'alumine conduit à un déplacement des bandes des  $\nu(\text{OH})$  perturbés à des fréquences plus faibles : la bande pour des OH perturbés est déplacée de  $3560 \text{ cm}^{-1}$  à  $3500 \text{ cm}^{-1}$  après le contact du support avec  $\text{H}_2\text{S}$  et à  $3530 \text{ cm}^{-1}$  après l'élimination de  $\text{H}_2\text{S}$  moléculaire.

Au cours de la même expérience il a été observé que pour de faibles taux de couverture en CO, la bande de vibration  $\nu(\text{CO})$  est déplacée de  $2165 \text{ cm}^{-1}$  à  $2160 \text{ cm}^{-1}$  en présence de  $\text{H}_2\text{S}$  moléculaire adsorbé et à  $2158 \text{ cm}^{-1}$  après l'élimination de  $\text{H}_2\text{S}$ . Ces résultats ont été interprétés comme une augmentation de l'acidité des groupes OH suite à l'adsorption de  $\text{H}_2\text{S}$ . Il a donc été proposé que l'adsorption moléculaire de  $\text{H}_2\text{S}$  conduit à une modification de l'acidité des groupes OH et à la génération d'une acidité de Brønsted induite. Ces sites auraient donc une force acide plus grande que les sites normalement présents à la surface des oxydes.

Une autre évidence de la formation des sites acides de Brønsted induits par l'adsorption moléculaire de  $\text{H}_2\text{S}$  a été obtenue par l'adsorption de la 2,6-diméthylpyridine (DMP) suivie par IR. En effet, cette molécule est plus basique que la pyridine et permet donc une caractérisation plus précise de l'acidité de Brønsted [219,223-225].

En présence de  $\text{H}_2\text{S}$ , Travert et al. [219] ont observé une augmentation de l'intensité des bandes entre  $1652 \text{ cm}^{-1}$  et  $1628 \text{ cm}^{-1}$ , ces bandes correspondent à l'ion  $\text{DMPH}^+$ . Une estimation quantitative des sites acides de Brønsted (SAB) a donné une valeur de  $0,4 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$  pour l'alumine seule,  $5,8 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$  en présence de  $\text{H}_2\text{S}$  et de  $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$  après l'évacuation de  $\text{H}_2\text{S}$  à 300 K.

En résumé, il est proposé que l'adsorption de  $\text{H}_2\text{S}$  sur alumine conduit à une diminution de la quantité de sites acides de Lewis, à une perturbation préférentielle des hydroxyles basiques et à la création de nouveaux hydroxyles acides [222]. Ces derniers sites pourraient être responsables de l'augmentation de l'activité de l'alumine en dismutation du 2-EtPh.

De même, nous avons clairement mis en évidence que les modifications des propriétés acido-basiques de l'alumine par ajout de fluor ou de potassium ont une influence importante sur la réactivité du 2-EtPh. L'ajout de fluor permet une augmentation de sa réactivité alors que celle de potassium entraîne une diminution de celle-ci.

Il est en effet connu que les propriétés acides de l'alumine peuvent être augmentées grâce à la présence de fluor. Il a par exemple été rapporté que l'introduction de fluor sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  conduit à une redistribution des groupes OH de surface, c'est à dire à l'élimination préférentielle des groupes OH présentant un caractère basique mais également à une réduction significative des groupes OH coordonnés par des H pontés [226]. Ainsi, la substitution des groupes OH de surface par le fluor entraîne une augmentation de l'électronégativité de la structure et par conséquent permet une augmentation de l'acidité de Brønsted [227,228]. Cette augmentation a pu être mesurée par la réaction de craquage du n-heptane [228].

Dans notre cas, nous n'avons pas pu mettre en évidence une augmentation de l'acidité de Brønsted après l'addition de fluor sur notre alumine. La pyridine n'est probablement pas la molécule sonde la mieux appropriée pour mettre en évidence ce type d'acidité, la 2,6-diméthylpyridine aurait sans doute donné une meilleure caractérisation [224].

Nous avons cependant bien mis en évidence que le fluor permet une augmentation de la proportion de sites acides de Lewis moyen-forts puisque ceux-ci passe de 19 % en absence de fluor à 26 % en présence de fluor. Cette augmentation peut sans doute expliquer en partie l'augmentation de l'activité de l'alumine fluorée par rapport à celle non fluorée.

L'alumine dopée avec le potassium est beaucoup moins active que celle non modifiée. Il est bien connu que le potassium a un effet inverse de celui du fluor, c'est-à-dire que sa présence entraîne une diminution de l'acidité du support. Par exemple Rombi et al. [229], par analyses de microcalorimétrie sur des catalyseurs  $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ont observé que l'ajout de potassium (entre 0 et 2 % pds.) conduit à une diminution progressive de la quantité d'ammoniac adsorbée. De même, Long et al. [230], par la méthode des indicateurs d'Hammett modifiés, ont observé une diminution de l'acidité d'une zéolithe HZSM-5 de haute surface externe avec l'addition progressive de potassium. Ils ont observé que les sites neutralisés en premier sont les plus forts.

D'autre part, Brunet et coll. [231,232] ont rapporté un effet bénéfique de la modification des propriétés acido-basiques, obtenues par addition de potassium sur un catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sur la diminution du taux d'hydrogénation d'oléfines dans le traitement des charges représentatives du naphta de FCC. En effet, ces auteurs ont observé une diminution de l'activité en hydrogénation d'oléfines sur le catalyseur avec potassium par rapport au catalyseur de référence lors de la transformation d'une charge contenant du 2,3-diméthylbut-2-ène et du 2-méthylthiophène. Ce résultat a été expliqué par une inhibition de l'isomérisation de la double liaison de l'oléfine par la neutralisation des sites acides du support grâce à la présence de potassium. Par analyse de l'adsorption de CO et de  $\text{CO}_2$  suivie par IR, ils ont observé que la présence de potassium conduit à une diminution de la force des SAL du support, spécialement des sites  $\text{Al}^{3+}$ , et à une augmentation des sites basiques, des  $\text{O}^{2-}$  et des groupes OH [232].

### II. 5 - Conclusion

La transformation du 2-EtPh par catalyse acide est possible sur le support alumine. En effet, des produits provenant des réactions de dismutation et d'isomérisation ont été observés. Par dismutation, le 2-EtPh est transformé en diéthylphénols et en phénol en proportions équimolaires.

Les six isomères possibles du diéthylphénol ont été observés, dont les majoritaires sont le 2,5-, le 2,6- et le 2,4-diéthylphénol. Le 3-EtPh et le 4-EtPh sont formés par isomérisation. Ces derniers apparaissent comme des produits secondaires de réaction ce qui suggère que le mécanisme d'isomérisation le plus probable est un mécanisme bimoléculaire faisant intervenir les réactions de dismutation suivies par les réactions de transalkylation.

L'effet promoteur du DMDS sur l'activité de l'alumine observé pourrait être expliqué par la création d'une acidité de Brønsted grâce à  $H_2S$  généré par décomposition du DMDS comme proposé dans la littérature.

L'ajout de fluor et de potassium sur l'alumine permet de modifier ses propriétés acido-basiques : son acidité est augmentée en présence de fluor et diminuée en présence de potassium. Comme l'addition de fluor entraîne une augmentation de l'activité de l'alumine alors que l'addition de potassium conduit à une diminution de celle-ci, ceci montre bien que la transformation du 2-EtPh sur l'alumine implique des sites acides (de Lewis ou de Brønsted) et que celle-ci est très sensible à la modification de la force de ces sites.

### **III - TRANSFORMATION DE COMPOSES PHENOLIQUES SUR $MoS_2/Al_2O_3$**

L'objectif de cette étude est d'identifier les sites actifs en désoxygénation des composés phénoliques ainsi que les mécanismes impliqués dans cette réaction. Pour ce faire, l'activité et la sélectivité d'un catalyseur  $Mo/Al_2O_3$  ont été déterminées en transformation de composés phénoliques, notamment celle du 2-éthylphénol. Ce catalyseur a préalablement été sulfuré en présence de DMDS puisque il est connu que ce type de catalyseur n'est actif en hydrodésoxygénation que sous sa forme sulfure. Dans la charge réactionnelle, du DMDS est toujours additionné afin de conserver constant l'état de sulfuration de ce catalyseur.

L'influence de la présence et de la position du groupe éthyle a également été examinée. Pour cela, la réactivité du phénol et celle du 4-éthylphénol (4-EtPh) ont été mesurées dans les mêmes conditions que celles utilisées en transformation du 2-EtPh, c'est-à-dire en présence de DMDS dans la charge, à 340°C et sous 7 MPa de pression totale.

#### **III. 1 - Transformation du 2-EtPh sur $Mo/Al_2O_3$**

L'activité et la sélectivité du catalyseur non promu sulfuré a été mesuré en présence de 2,07 % mol de DMDS dilué dans le toluène (1,1 MPa), correspondant à la formation de 49 kPa de  $H_2S$ , et sous 7 MPa de pression totale. La masse de catalyseur utilisée est de 100 mg et la température est de 340°C.



Le Tableau III.9 résume les pressions partielles utilisées. Contrairement à ce qui était observé quand l'alumine était utilisée seule, en présence de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le DMDS est pratiquement totalement transformé en H<sub>2</sub>S et en méthane puisque le méthanthiol et le diméthylsulfure n'ont été observés qu'à l'état de traces.

**Tableau III.9** - Pressions totales et partielles des différents réactifs utilisées pour l'étude de la transformation du 2-EtPh sur le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Pressions partielles				
	(MPa)			(kPa)	
P <sub>totale</sub>	H <sub>2</sub>	toluène	Composé oxygéné	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>
7,0	5,8	1,1	49	49	49

### III. 1. 1 - Activité de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

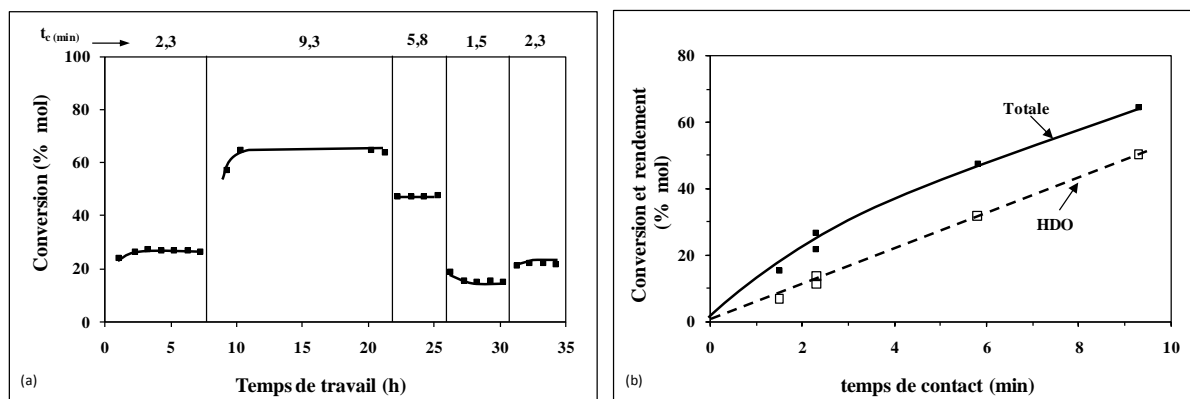
La transformation du 2-EtPh a été étudiée en effectuant des expériences en créneaux, pour des temps de contact compris entre 2,3 et 9,3 min, permettant d'obtenir différents taux de conversions (Figure III.13.a).

Ces temps de contact ont été obtenus en faisant varier les débits de charge et d'hydrogène tout en maintenant constant le rapport H<sub>2</sub>/HC égal à 1137 NL/L. Enfin, un point retour aux conditions expérimentales initiales (t<sub>c</sub>=2,3 min) a été réalisé afin de mettre en évidence la stabilité du catalyseur. Initialement, la stabilisation du catalyseur est très rapide, puisque la conversion évolue peu après 2 heures de réaction. De plus, la désactivation du catalyseur est faible : pour un temps de contact de 2,3 min, la conversion initiale du 2-EtPh est de 27 % mol. et elle est de 22 % mol. après 30 heures de réaction.

Après réaction, la teneur en S totale est de 5,1 % pds., qui est sensiblement la même valeur que celle obtenue sur ce catalyseur après sulfuration (5,3 % pds.). Ceci indique que l'ajout de H<sub>2</sub>S dans la charge permet de maintenir un état de sulfuration constant du catalyseur. Par contre, la teneur en carbone (3,9 % pds.) est 3 fois plus grande que celle observée après sulfuration (égale à 1,3 % pds.). Ce dépôt de carbone sur le catalyseur non promu pourrait être responsable de la légère désactivation observée.

La conversion du 2-EtPh ainsi que le rendement en produits désoxygénés (HDO) en fonction du temps de contact sont reportés dans la Figure III.13.b. Ces valeurs ont été mesurées sur catalyseur stabilisé. Une augmentation linéaire de la conversion jusqu'à un temps de contact de 3 min est observée, puis une légère inflexion est constatée.

En outre, une augmentation linéaire du taux d'HDO (correspondant à la somme des produits désoxygénés) avec le temps de contact est mise en évidence. Le rendement en désoxygénation atteint 50 % mol. pour un temps de contact d'environ 9 min.



**Figure III.13** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfure à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S. Expérience en créneaux (a) ; effet du temps de contact sur la conversion du 2-EtPh et sur le rendement en produits de désoxygénation (HDO) (b). (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L, masse de catalyseur = 100 mg).

Pour chaque voie de transformation du 2-EtPh (HYD, DOD et ACI), les activités de l'alumine et du catalyseur non promu sont calculées pour des conversions d'environ 20 % mol. (Tableau III.10).

L'activité totale du catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est proche de celle de l'alumine mais cette dernière n'est active qu'en dismutation et isomérisation du 2-EtPh, comme indiqué dans le paragraphe précédent.

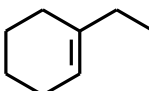
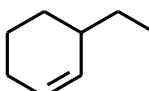
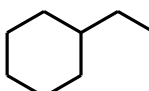
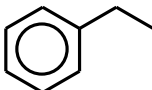
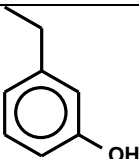
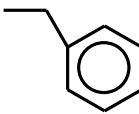
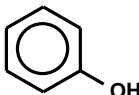
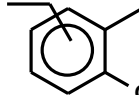



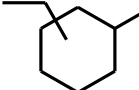

**Tableau III.10** – Activité de l'alumine et du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme sulfure dans la transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa de pression totale et en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S, mesurée sur catalyseur stabilisé.

	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Activité (mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )		
Totale	15,0	17,0
HDO		8,3
Voie HYD		5,7
Voie DOD		1,2
Voie ACI	15,0	10,1

Comme attendu, en plus les produits oxygénés obtenus en présence de l'alumine seule, des produits désoxygénés sont également observés sur le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, l'activité du catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en désoxygénation (HDO) représente environ 50 % de l'activité totale.

L'ensemble des produits formés peuvent être classés en trois familles suivant leur voie de formation comme indiqué dans le Tableau III.11. La voie notée ACI implique majoritairement les propriétés acides du catalyseur, notamment celles du support comme l'étude précédente l'a montré. Celle-ci regroupe les produits oxygénés (phénol, éthylphénols et diéthylphénols) et des produits désoxygénés (benzène, diéthylbenzènes, cyclohexane et diéthylcyclohexanes). Les deux autres voies ne conduisent qu'à la formation des produits désoxygénés. La voie notée HYD fait intervenir les propriétés hydrogénantes-désoxygénantes du catalyseur. Dans cette voie nous avons regroupé deux alcènes (le 1-éthylcyclohexène et le 3-éthylcyclohexène) et l'éthylcyclohexane.

**Tableau III.11** – Structure des produits de transformation du 2-éthylphénol sur catalyseur sulfure.

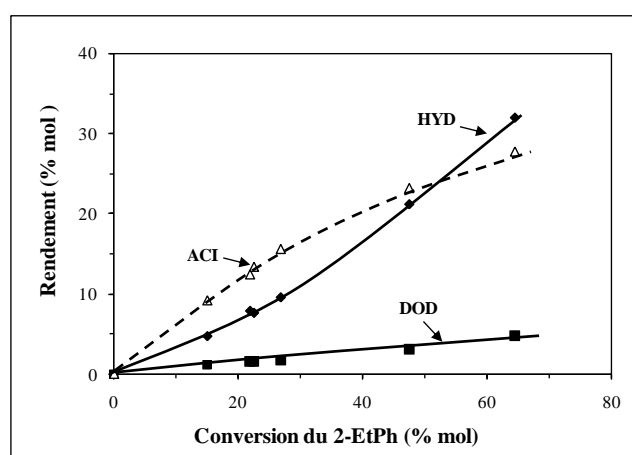
<b>Produits de la voie HYD</b>				
	1-EtCyHN	3-EtCyHN	EtCyH	
<b>Produit de la voie DOD</b>				
	EtBz			
<b>Produits de la voie ACI</b>				
	3-EtPh	4-EtPh	phénol	Di-EtPh
				
	CyHN	Bz	CyH	Di-EtCyH
				
				Di-EtBz

Enfin, l'éthylbenzène est également observé. Ce produit a été classé dans la voie dite DOD pour désoxygénation directe puisque elle fait intervenir une rupture directe de la liaison C-O. Le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est environ 4,7 fois plus actif selon la voie HYD par rapport à la voie DOD (Tableau III.10).

L'activité selon la voie ACI du catalyseur est légèrement inférieure à celle du support. Cela pourrait être expliqué par une perte des sites acides les plus actifs par la présence de la phase sulfure. En effet, il a été rapporté que l'imprégnation de métaux sur l'alumine conduit à l'élimination préférentielle des groupes hydroxyles les plus actifs [233-235].

### III. 1. 2 - Distribution des produits de réaction

Les rendements en produits de chaque voie de transformation du 2-EtPh sont reportés en fonction de la conversion du 2-EtPh (Figure III.14). En présence du catalyseur non promu et dans ces conditions de réaction la voie ACI est la plus importante pour des conversions en 2-EtPh inférieures à 50 % mol.

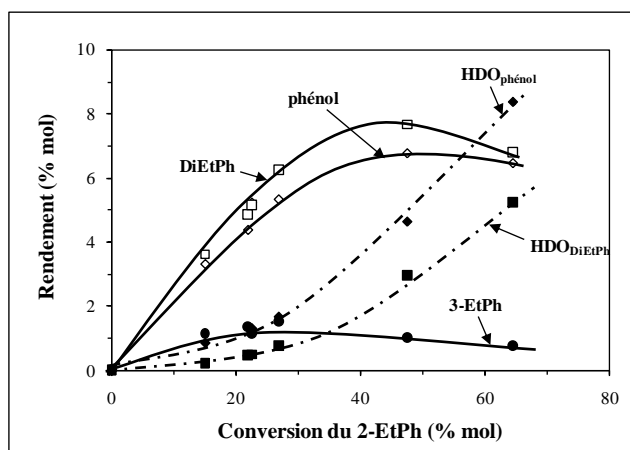


**Figure III.14** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfure à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S. Effet de la conversion du 2-EtPh sur la distribution des produits des trois voies de transformation. (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L, masse de catalyseur = 100 mg).

Pour une conversion du 2-EtPh inférieure à 30 % mol., les rendements en produits selon les trois voies présentent un comportement linéaire avec la conversion du 2-EtPh, ce qui signifie que ces produits primaires sont obtenus par des voies de transformation parallèles.

Sur le catalyseur non-promu, quelle que soit la conversion en 2-EtPh, la voie de désoxygénation directe (DOD) est toujours la plus faible (Figure III.14). L'éthylbenzène (EtBz) est le seul composé formé. Pour 22 % mol. de conversion du 2-EtPh, le rendement en EtBz est de seulement 1,6 % mol. Le rendement en EtBz augmente linéairement avec la conversion du 2-EtPh, ce qui indique que cet aromatique n'est pas hydrogéné en éthylcyclohexane dans la gamme de conversions utilisée. Nous avons par ailleurs effectué une expérience en utilisant l'éthylbenzène comme réactif dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour le 2-EtPh (340°C, 7 MPa), et nous n'avons observé de l'éthylcyclohexane qu'à l'état de traces.

Pour des conversions supérieures à 30 % mol., la perte de linéarité observée entre les voies HYD et ACI s'explique par la désoxygénation du 3-EtPh (produit de la voie ACI) majoritairement en produits de la voie HYD (les éthylcyclohexènes et l'éthylcyclohexane), le 3-EtPh conduit effectivement par désoxygénation aux mêmes produits que le 2-EtPh. En effet, la Figure III.15 montre bien que la concentration en 3-EtPh passe par un maximum pour une conversion du 2-EtPh d'environ 25 % mol.

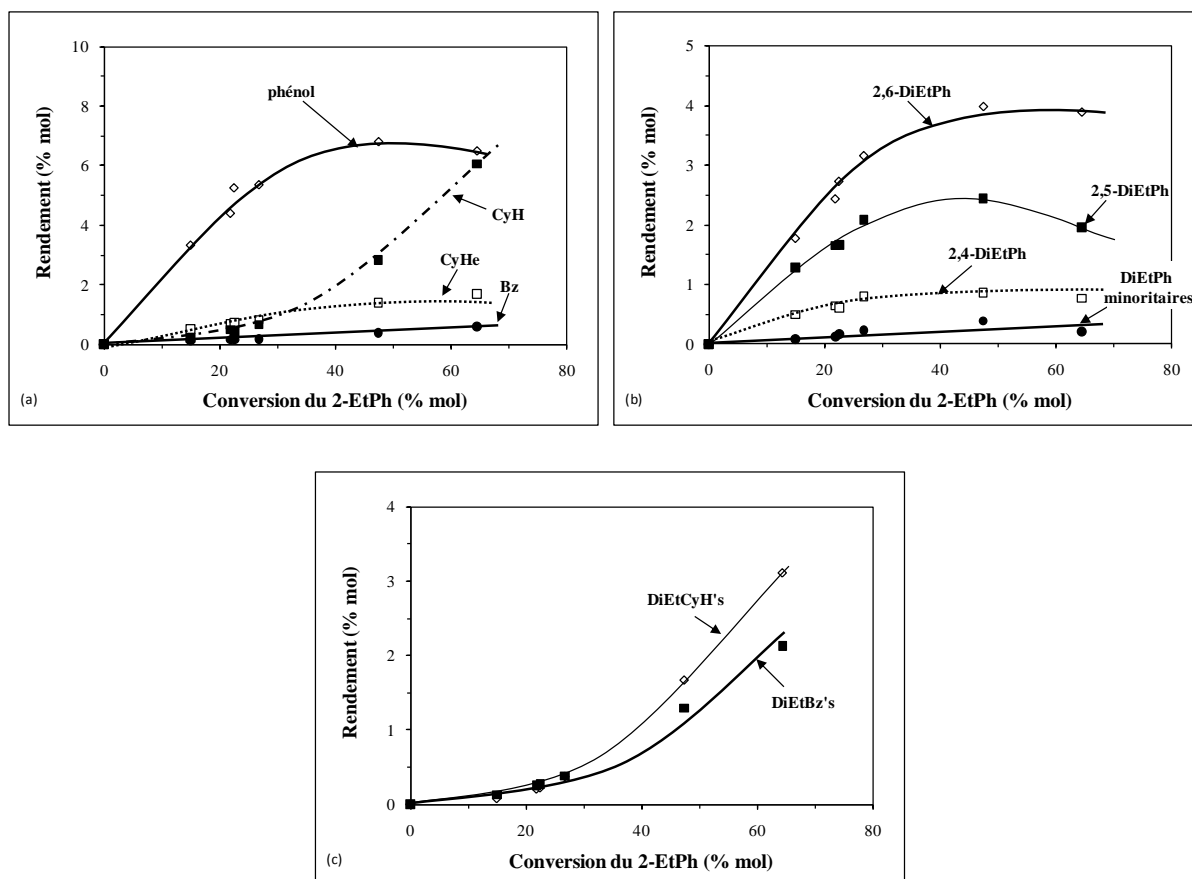


**Figure III.15** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S. Produits de la voie ACI en fonction de la conversion du 2-EtPh. (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L, masse de catalyseur = 100 mg). DiEtPh : diéthylphénols ; HDO<sub>DiEtPh</sub> : HDO<sub>phénol</sub> : produits désoxygénés provenant du phénol.

Les rendements des produits de la voie ACI en fonction de la conversion du 2-EtPh sont présentés dans la Figure III.15. Les produits oxygénés, formés principalement sur le support du catalyseur par des réactions de dismutation et d'isomérisation, sont primaires et sont ensuite désoxygénés en présence de la phase sulfure.

La désoxygénation de ces produits oxygénés suit les deux mêmes voies de désoxygénation (HYD et DOD) que celles du 2-EtPh. La désoxygénation du phénol conduit à la formation de cyclohexène (CyHe), de cyclohexane (CyH) et de benzène (Bz). Tous ces produits sont regroupés dans HDO<sub>phénol</sub> dans la Figure III.15. Le cyclohexane est le produit majoritaire de désoxygénation du phénol pour des conversions élevées en 2-EtPh, alors que le rendement en benzène n'excède jamais 1 % mol. (Figure III.16.a), dans la gamme de conversions considérées. D'autre part, l'ensemble des produits de désoxygénation des diéthylphénols, à savoir des diéthylcyclohexanes et des diéthylbenzènes, sont regroupés dans la famille HDO<sub>DiEtPh</sub> dans la même Figure III.15.

Il semble que le phénol soit plus réactif en désoxygénation que les diéthylphénols, puisque les produits désoxygénés du phénol (HDO<sub>phénol</sub>) sont toujours majoritaires par rapport à ceux obtenus à partir des diéthylphénols (HDO<sub>DiEtPh</sub>).

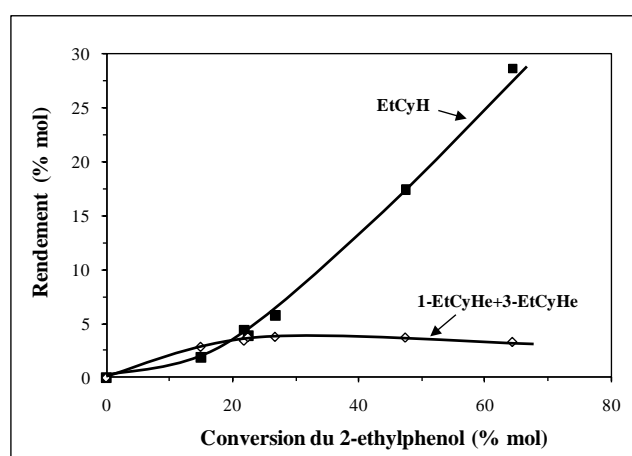


**Figure III.16** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfure à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S. Produits oxygénés et désoxygénés de la voie ACI en fonction de la conversion du 2-EtPh : répartition du phénol et de ces produits de désoxygénation (a) ; répartition des diéthylphénols (b) ; répartition des produits de désoxygénation de diéthylphénol (c). (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L, masse de catalyseur = 100 mg). CyH : cyclohexane ; CyHe : cyclohexène ; Bz : benzène ; DiEtCyH's : diéthylcyclohexanes ; DiEtBz's : diéthylbenzènes.

Bien que sur l'alumine seule le 2,5-DiEtPh soit l'isomère majoritaire (Figure III.8), sur le catalyseur non promu c'est le 2,6-DiEtPh qui est majoritaire (Figure III.16.b). Ceci suggère une gêne stérique due à la présence des groupes éthyyles en position  $\alpha$  du groupe OH lors de la désoxygénation du 2,6-DiEtPh, comme cela été déjà signalé lors de la désoxygénation de diméthylphénols [127,128]. Par désoxygénation des diéthylphénols les diéthylcyclohexanes sont obtenus par la voie HYD, et les 3 isomères diéthylbenzéniques (1,2-DiEtBz, 1,3-DiEtBz et 1,4-DiEtBz) par la voie DOD (Figure III.16.c). Ces composés sont formés en quantités comparables, au moins pour des conversions du 2-EtPh inférieures à 25 % mol.

Les isomères 1,3-DiEtBz et 1,4-DiEtBz sont formés respectivement par la désoxygénation directe du 2,4-DiEtPh et du 2,5-DiEtPh. Le 1,2-DiEtBz est toujours obtenu à l'état de traces puisque il doit provenir de la désoxygénation du 2,3-DiEtBz, isomère observé qu'en très faibles quantités sur l'alumine seule.

Les produits formés selon la voie HYD sont deux alcènes : le 1-éthylcyclohexène (1-EtCyHe) et le 3-éthylcyclohexène (3-EtCyHe), et un alcane l'éthylcyclohexane (EtCyH) qui est le produit majoritaire pour des conversions du 2-EtPh supérieures à 20 % mol. (Figure III.17). Les alcènes (éthylcyclohexènes) sont les produits primaires de réaction de la voie HYD et ils sont ensuite hydrogénés en EtCyH.

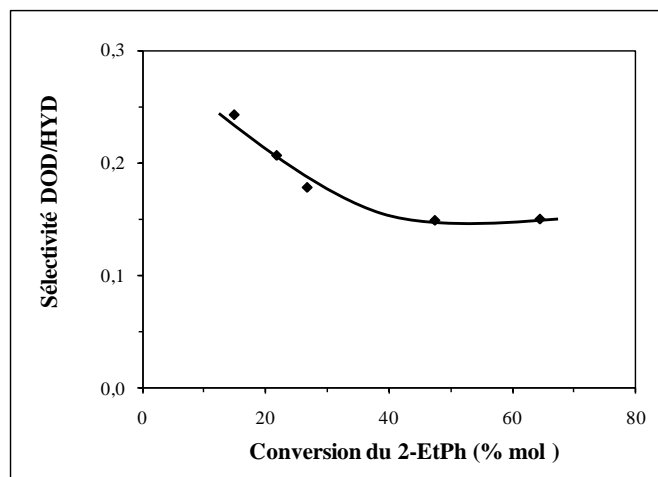


**Figure III.17** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S sur catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Effet de la conversion du 2-EtPh sur la distribution des produits de la voie HYD. (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L, masse catalyseur = 100 mg).

Les deux alcènes (1-EtCyHe et 3-EtCyHe) peuvent être formés après hydrogénation du cycle aromatique qui conduit au 2-éthylcyclohexanol (2-EtCyHol) et après déshydratation de ce dernier. Cependant, cet alcool n'a jamais été observé dans ces conditions expérimentales dû probablement à sa grande réactivité. En effet, la transformation du 2-EtCyHol a été étudiée sur l'alumine seule dans les mêmes conditions de réaction. Une conversion toujours supérieure à 99 % mol. est obtenue. Cet alcool conduit aux deux mêmes alcènes observés lors de la transformation du 2-EtPh : le 1-EtCyHe et le 3-EtCyHe. Le rapport 1-EtCyHe/3-EtCyHe obtenu lors de la transformation de l'éthylcyclohexanol (1-EtCyHe / 3-EtCyHe=3) est proche de celui observé lors de la transformation du 2-EtPh sur catalyseur non promu (1-EtCyHe/3-EtCyHe=2,8).

La sélectivité DOD/HYD sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans ces conditions expérimentales est toujours inférieure à 1 due à la plus grande activité hydrogénante de ce catalyseur par rapport à l'activité en rupture directe de la liaison C-O (Figure III.18).

Cette sélectivité diminue avec la conversion du 2-EtPh. Elle se stabilise à une valeur égale à 0,15 pour des conversions supérieures à 40 % mol., indiquant que le 2-EtPh se transforme par désoxygénation majoritairement en éthylcyclohexènes et en éthylcyclohexane (produits formés par la voie HYD).



**Figure III.18** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfure à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S. Effet de la conversion du 2-EtPh sur la sélectivité DOD/HYD. (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L, masse de catalyseur = 100 mg).

### III. 2 - Transformation du phénol et du 4-EtPh sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparaison avec le 2-EtPh

Afin de mesurer l'influence du groupe éthyle sur la réactivité de composés phénoliques, les réactivités du 4-EtPh et du phénol ont été étudiées et comparées à celle du 2-EtPh. Ces résultats ont été obtenus en présence de 1,25 % mol. et 2,07 % mol. de DMDS dans la charge, correspondant respectivement à 30 kPa et 49 kPa de H<sub>2</sub>S généré. La pression partielle du composé oxygéné est maintenue constante et égale à 49 kPa (Tableau III.12). Tous les tests catalytiques ont été effectués à 340°C sous 7 MPa de pression.

**Tableau III.12** - Pressions totales et partielles des différents réactifs utilisées pour l'étude de l'effet du groupe éthyle dans la transformation des composés phénoliques sur le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pressions partielles					
(MPa)			(kPa)		
P <sub>totale</sub>	H <sub>2</sub>	toluène	Composé oxygéné	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>
7,00	5,75	1,10-1,14	49	30-49	30-49



*III. 2. 1 - Distribution des produits de réaction lors de la transformation du phénol, du 2-EtPh et du 4-EtPh sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Nous allons tout d'abord examiner les différents produits de la transformation du phénol et du 4-EtPh sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S généré, et les comparer à ceux obtenus lors de la transformation du 2-EtPh. La distribution des différents produits obtenus pour une conversion proche de 20 % mol. pour le phénol et le 2-EtPh, et de 12 % mol. pour le 4-EtPh sont regroupés dans le Tableau III.13.

**Tableau III.13** - Transformation du phénol, du 2-EtPh et du 4-EtPh sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Distribution des produits obtenus en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S.

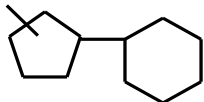
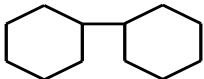
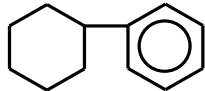
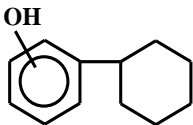
Composé oxygéné	phénol	2-EtPh	4-EtPh
temps de contact (min)	3,2	2,3	2,3
Conversion (% mol.)	20,5	22,0	12,4
Rendement en HDO (% mol.)	19,1	11,3	11,5
Sélectivité DOD/HYD	0,09	0,21	0,15
Distribution des produits (% mol.)			
éthylcyclohexane	-	20,4	43,6
1-éthylcyclohexène	-	11,5	18,5
3-éthylcyclohexène	-	4,1	17,5
Éthylbenzène	-	7,4	12,0
Composés oxygénés			
phénol	-	20,1	3,4
3-éthylphénol	-	6,2	< 0,1
2,6-diéthylphénol	-	11,1	-
2,4-diéthylphénol	-	2,9	3,8
2,5-diéthylphénol	-	7,6	-
diéthylphénol minoritaires	-	0,5	0,1
Composés désoxygénés			
1,3-diéthylbenzène	-	0,5	0,2
1,4-diéthylbenzène	-	0,6	-
diéthylcyclohexanes	-	1,0	0,2
cyclohexane	49,9	2,2	0,4
cyclohexène	35,4	3,2	0,2
benzène	7,7	0,7	0,1
autres	7,0	-	-

Comme cela a déjà été observé, le phénol conduit par la voie DOD au benzène et par la voie HYD au cyclohexène et au cyclohexane. La voie HYD est clairement la voie majoritaire de désoxygénation du phénol puisque la sélectivité DOD/HYD est de 0,09. Elle est plus faible que celle obtenue à partir du 2-EtPh (égale à 0,21) mesurée dans les mêmes conditions.

En plus de ces produits attendus, la transformation du phénol conduit à des dimères. Les structures de ces composés, notés « autres » sont présentées dans le Tableau III.14. Ils sont formés majoritairement par des réactions de couplage, probablement entre le phénol et le cyclohexène.

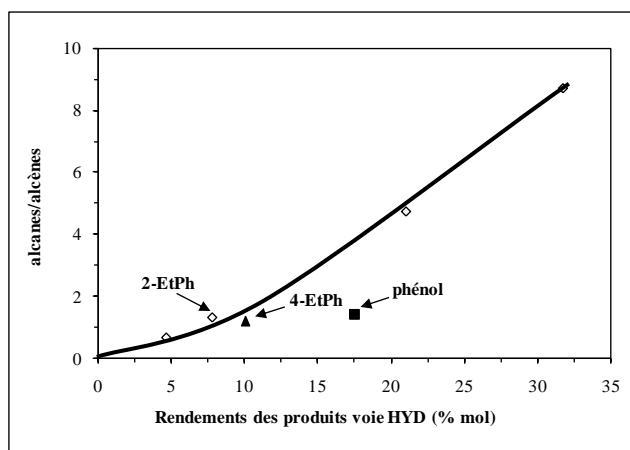
Le 4-EtPh conduit aux mêmes produits désoxygénés que le 2-EtPh. L'éthylbenzène est obtenu par la voie DOD. Selon la voie HYD, l'alcène majoritaire attendu est le 4-éthylcyclohexène qui provient de la déshydratation du 4-éthylcyclohexanol, non observé. Cependant, seul un mélange de 1-EtCyHe et de 3-EtCyHe est obtenu.

**Tableau III.14** – Transformation du phénol sur le catalyseur sulfure en présence de H<sub>2</sub>S. Identification des dimères formés.

Dimères désoxygénés			
Dimères oxygénés			

Dans ces conditions, à partir du 4-EtPh, le rapport 1-EtCyHe/3-EtCyHe est de 1,1, et il est plus faible que celui obtenu à partir du 2-EtPh (rapport égal à 2,8). Enfin, selon la voie ACI, le 4-EtPh conduit essentiellement à un mélange de 2,4-DiEtPh et de phénol. Des composés désoxygénés sont également observés, ils ne représentent que 13 % mol. de l'ensemble des produits formés selon cette voie (Tableau III.13).

Nous avons également voulu examiner si les différents alcènes formés (cyclohexène, 1-éthylcyclohexène et 3-éthylcyclohexène) présentent la même réactivité en hydrogénation. Pour cela, nous avons calculé le rapport alcanes/alcènes formés par la voie HYD du 2-EtPh pour différents rendements de cette voie (Figure III.19). Il apparaît clairement que ce rapport augmente avec le rendement de cette voie puisque les alcènes (1-éthylcyclohexène et 3-éthylcyclohexène) sont des produits primaires et sont ensuite hydrogénés en éthylcyclohexane. Le rapport obtenu lors de la transformation du 4-EtPh est identique à celui obtenu lors de la transformation du 2-EtPh, ce qui s'explique aisément par le fait que les deux alcènes sont dans les deux cas identiques, bien que leurs proportions soient différentes.



**Figure III.19** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfure à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S. Rapport des alcanes/alcènes en fonction des rendements des produits de la voie HYD. (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L, masse de catalyseur = 100 mg).

En effet, dans le cas du 2-EtPh, un rapport 1-EtCyHe/3-EtCyHe de 2,8 est obtenu, alors qu'il n'est que de 1,1 pour le 4-EtPh. Comme le rapport alcane/alcènes est identique à partir du 2-EtPh et du 4-EtPh, la réactivité en hydrogénation de ces alcènes doit donc être très proche.

Nous avons déjà constaté que ce rapport 1-EtCyHe/3-EtCyHe était identique sur alumine (égal à 3) et sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (égal à 2,8) indiquant que leur réactivité en hydrogénation est similaire.

En revanche, le rapport cyclohexane/cyclohexène (produits provenant de la voie HYD du phénol) est de l'ordre de 1,4, plus faible que le rapport éthylcyclohexane/éthylcyclohexènes attendu d'après la Figure III.19. Ces résultats semblent montrer que l'hydrogénation du cyclohexène sur une phase sulfure non promue est plus difficile que celle de éthylcyclohexènes.

### III. 2. 2 - Activité du catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la transformation du phénol, du 2-EtPh et du 4-EtPh

Les réactivités des trois composés phénoliques sont comparées en présence de deux pressions partielles en H<sub>2</sub>S (30 et 49 kPa) sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau III.15).

En présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S, le 2-EtPh est environ 2 fois plus réactif que les deux autres composés oxygénés (Tableau III.15). Cette différence de réactivité est due essentiellement à une transformation du 2-EtPh en produits ACI qui sont obtenus principalement par des réactions de dismutation du 2-EtPh ainsi que par désoxygénation de ces produits, comme indiqué précédemment.

En effet, l'activité selon la voie ACI pour le 2-EtPh est environ 9 fois plus importante que celle mesurée à partir du 4-EtPh. Dans le cas du phénol, ce type de réaction ne peut évidemment pas exister.

**Tableau III.15** – Transformation du phénol, du 2-EtPh et du 4-EtPh sur le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Activités Totale, en HDO et selon les voies HYD, DOD et ACI (mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>) à des pressions en H<sub>2</sub>S de 30 et 49 kPa mesurées sur catalyseur stabilisé après 8h de réaction.

P <sub>H<sub>2</sub>S</sub> (kPa)	réactif	Activité (mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )					
		Totale	HDO	HYD	DOD	ACI	autres
49	Ph	10,2	9,7	8,9	0,8	-	0,5
	2-EtPh	17,0	8,3	5,7	1,2	10,1	-
	4-EtPh	9,5	8,5	7,3	1,1	1,1	-
30	Ph	9,0	8,7	7,1	0,9	-	1,0
	2-EtPh	9,2	6,6	4,3	1,9	3,0	-
	4-EtPh	11,0	10,1	8,6	1,3	1,1	-

Une diminution de la pression partielle en H<sub>2</sub>S entraîne une diminution importante de la réactivité du 2-EtPh selon la voie ACI, comme déjà observé sur l'alumine (paragraphe II.1).

Ainsi, en présence de 30 kPa de H<sub>2</sub>S, les réactivités de ces trois composés oxygénés sont relativement proches (Tableau III.15). Le 2-EtPh est cependant le moins réactif en désoxygénation totale. On rappelle qu'une partie des produits classés dans la voie ACI du 2-EtPh et du 4-EtPh sont désoxygénés (principalement ceux provenant de la désoxygénation du phénol).

Quand la teneur en H<sub>2</sub>S augmente, le taux de désoxygénation (HDO) du 4-EtPh diminue alors que ceux du phénol et du 2-EtPh augmentent.

Le Tableau III.16 résume les ordres de réactivité selon les deux principales voies de désoxygénation (HYD et DOD) des différentes molécules étudiées selon la pression partielle en H<sub>2</sub>S. Quelle que soit la pression en H<sub>2</sub>S utilisée, le 2-EtPh est le moins réactif suivant la voie HYD alors qu'il est le plus réactif selon la voie DOD, notamment en présence de 30 kPa de H<sub>2</sub>S. De plus il apparaît que, quelles que soient les conditions utilisées, le phénol est le moins réactif selon la voie DOD. Notons toutefois que les activités mesurées sur ce catalyseur sont toujours relativement faibles, notamment celles mesurées sur la voie DOD.

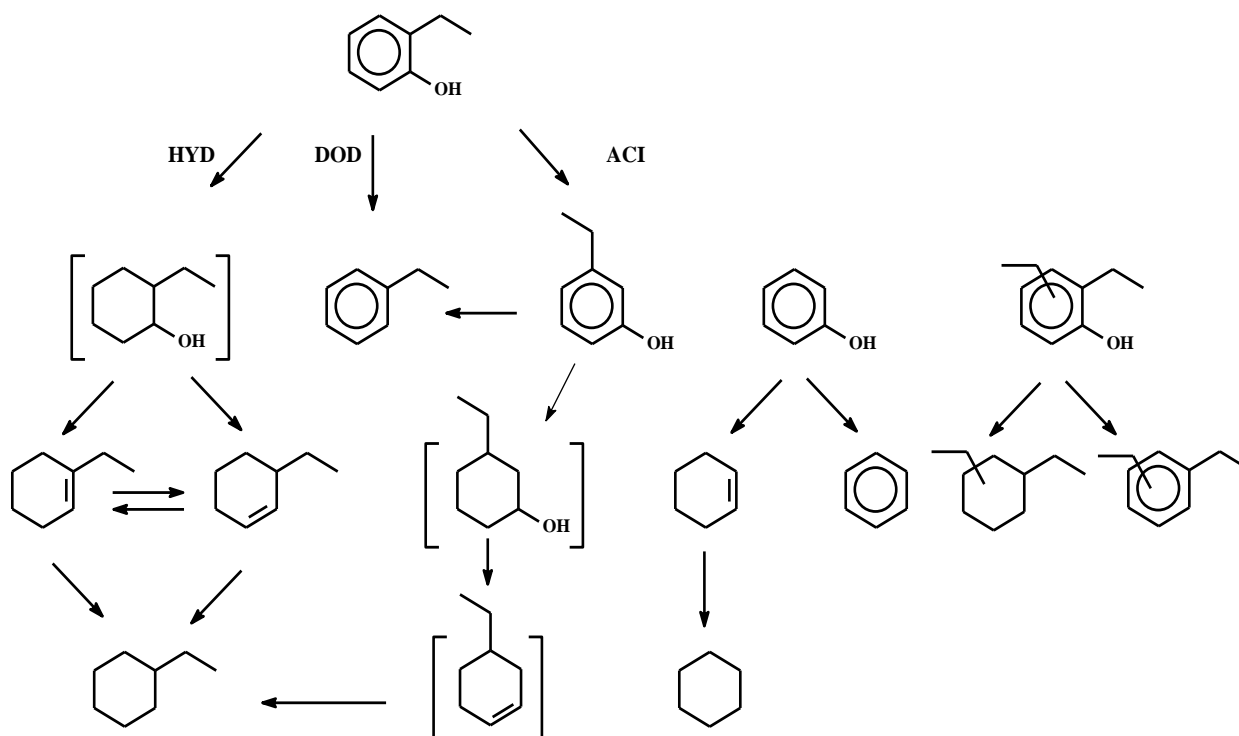
**Tableau III.16** – Transformation du composé oxygéné (du phénol, du 2-EtPh et du 4-EtPh) sur le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfure. Effet du groupe éthyle sur l'ordre de réactivité en désoxygénation des composés phénolique.

P <sub>H<sub>2</sub>S</sub> (kPa)	49	30
Voie HYD	phénol > 4-EtPh > 2-EtPh	4-EtPh > phénol >> 2-EtPh
Voie DOD	2-EtPh ≥ 4-EtPh > phénol	2-EtPh > 4-EtPh > phénol

### III. 3 - Discussion

#### III. 3. 1 - Schémas réactionnels des composés phénoliques

Le 2-EtPh sur le catalyseur sulfure Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est transformé selon trois voies (Schéma III.5). Ce schéma est en accord avec ceux rapportés dans la littérature puisque il est admis que les composés phénoliques se transforment selon deux voies parallèles et indépendantes : une voie dite de désoxygénation directe conduisant à des aromatiques par rupture directe de la liaison C-O et l'autre (voie dite hydrogénante) conduisant à des cycloalcanes [126,127,129-133,].



**Schéma III.5** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseur sulfure Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Une troisième voie, notée «voie ACI», est également observée qui fait intervenir à la fois les sites acides et désoxygénants du catalyseur. L'existence d'une telle voie a déjà été rapportée sur NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir du même composé oxygéné et dans conditions opératoires identiques [124]. Cette voie fait intervenir principalement les propriétés acides du support catalytique ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comme déjà indiqué (paragraphe II.4).

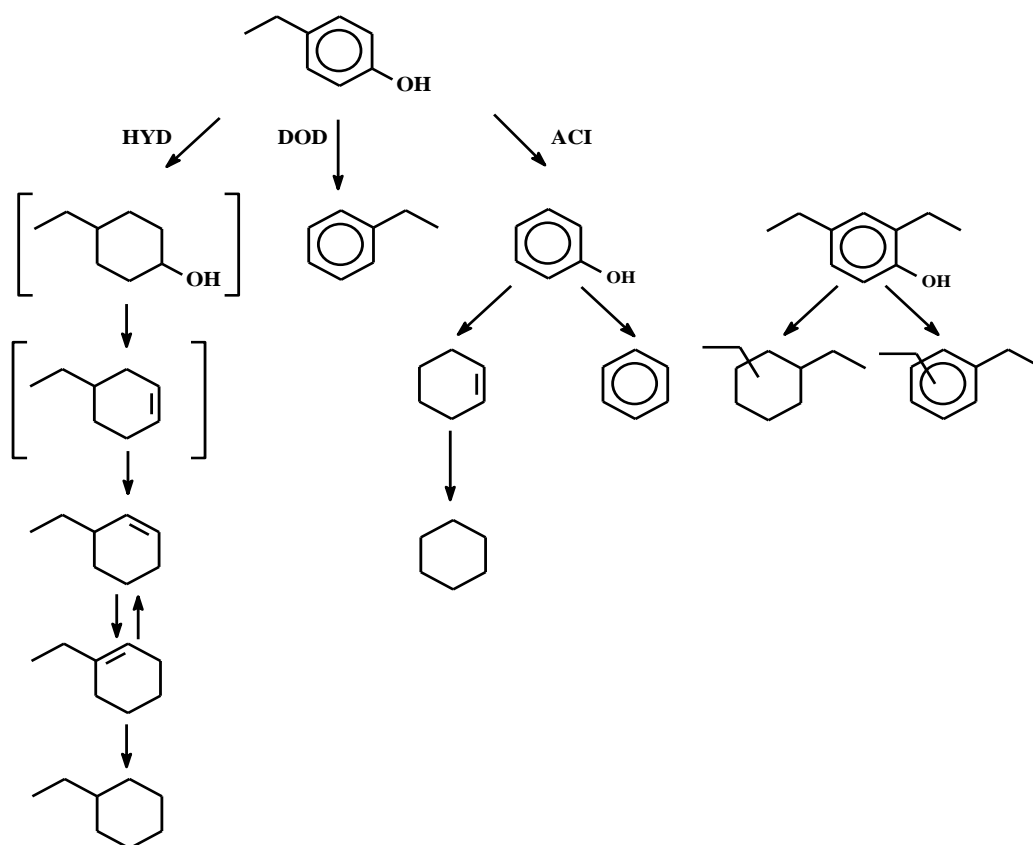
La voie d'hydrogénation-désoxygénation (HYD) nécessite d'abord l'hydrogénation totale du cycle aromatique pour former le 2-éthylcyclohexanol. Compte tenu de sa grande réactivité cet alcool n'est jamais observé dans ces conditions expérimentales. En effet, sa déshydratation en alcènes qui implique principalement l'acidité de l'alumine est très rapide. Toutefois, la contribution de l'acidité de la phase sulfure ne peut pas être exclue.

La déshydratation du 2-éthylcyclohexanol conduit à un mélange de deux alcènes le 1-éthylcyclohexène (1-EtCyHe) et le 3-éthylcyclohexène (3-EtCyHe). Sur le catalyseur non promu la quantité de 1-éthylcyclohexène formée est environ 3 fois plus grande que celle du 3-éthylcyclohexène. Ce rapport est sans doute imposé par la thermodynamique. En effet, le même rapport (1-EtCyHe/3-EtCyHe) a été obtenu en utilisant un catalyseur NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la désoxygénation du 2-EtPh [124] et lors de l'hydrodésazotation de l'indole sur des catalyseurs NiMo et CoMo [236]. De plus, comme le rapport des alcènes formés sur l'alumine est similaire à celui obtenu sur le catalyseur sulfure, cela semble indiquer que la réactivité en hydrogénation de ces deux alcènes en éthylcyclohexane est identique. L'hydrogénation de ces alcènes est très rapide car l'éthylcyclohexane est le produit principal quand la conversion de 2-EtPh est supérieure à 20 % mol.

La voie de désoxygénation directe (DOD) conduit seulement à l'éthylbenzène par une rupture directe de la liaison Csp<sup>2</sup>-O. Comme dans nos conditions opératoires, l'éthylbenzène ne s'hydrogène pas en éthylcyclohexane, on peut donc considérer que ces deux voies de désoxygénation (HYD et DOD) sont parallèles et indépendantes. A 340 ° C sous 7 MPa de pression totale, il a en effet été observé que le benzène est environ vingt fois moins réactif que le phénol en hydrogénation [134].

La transformation du 4-EtPh sur le catalyseur sulfure Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fait intervenir les mêmes voies que celles décrites pour le 2-EtPh (Schéma III.6). Selon la voie HYD, après hydrogénation totale du cycle aromatique, le 4-éthylcyclohexanol peut être obtenu. Cet alcool n'a jamais été observé puisque il doit présenter la même réactivité en déshydratation que le 2-éthylcyclohexanol. La déshydratation de cet alcool conduit à la formation du 4-éthylcyclohexène, qui n'a cependant pas été détecté. Nous proposons que celui-ci se transforme rapidement en 3-EtCyHe puis en 1-EtCyHe par isomérisation de la double liaison.

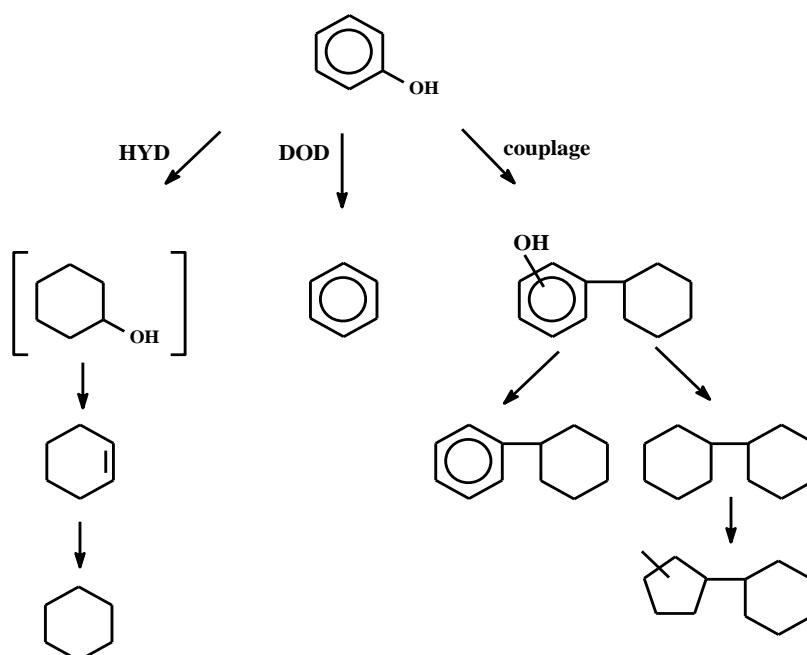
Toutefois, l'hydrogénation de ces deux alcènes est très rapide puisque le produit majoritaire de cette voie est l'éthylcyclohexane, comme observé lors de la transformation du 2-EtPh. Par la voie DOD, le 4-EtPh conduit seulement à l'éthylbenzène. Selon la voie ACI les produits majoritaires observés sont le phénol et le 2,4-DiEtPh en proportions équimolaires.



**Schéma III.6** – Transformation du 4-EtPh sur catalyseur sulfure Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le phénol se transforme également selon les voies de désoxygénation qui conduisent au cyclohexane (voie HYD) et au benzène (voie DOD) en accord avec les schémas proposés dans la littérature [129,131,132,140].

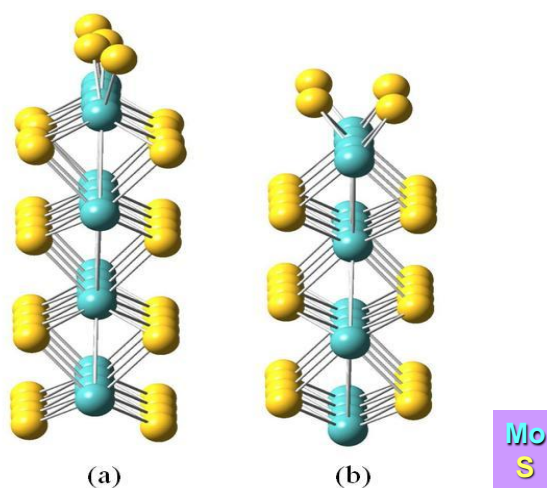
Pour ce composé oxygéné, la voie ACI n'est évidemment pas possible. En revanche, des produits issus probablement d'un couplage entre le phénol et le cyclohexène sont mis en évidence (Schéma III.7). Ces composés peuvent ensuite être désoxygénés suivant les deux mêmes voies déjà décrites. La présence de ce type de composé lors de la transformation du phénol sur catalyseur sulfure a déjà été décrit [129,132,140].



**Schéma III.7** – Transformation du phénol sur catalyseur sulfure Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III. 3. 2 - Sites actifs et modes d'adsorption du 2-EtPh

La phase active du catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une structure lamellaire qui expose deux types de bord : le bord métallique et le bord soufre [84]. Une représentation possible de ces deux bords est reportée sur la Figure III.20.

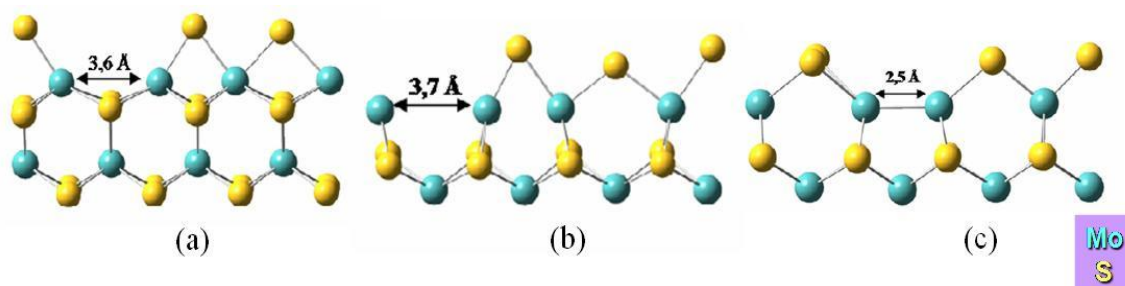


**Figure III.20** – Surface stable de MoS<sub>2</sub> (Mo<sub>32</sub>S<sub>64</sub>) dans les conditions d'hydrotraitement H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S >20 : bord métallique (a) ; bord soufré (b) [84].

Il est proposé, que dans nos conditions de sulfuration (H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S=21), le taux de couverture en soufre soit de 50 %. D'après ce modèle, la coordination du Mo est de 6 sur le bord métallique, alors qu'elle n'est que de 4 sur le bord soufre.



Il est généralement admis que les sites actifs des catalyseurs sulfurés sont des lacunes en soufre (coordinatively unsaturated sites : CUS) présents sur les bords des feuillets de MoS<sub>2</sub> [45]. Cette insaturation doit être créée en retirant un atome de soufre de la surface [84]. Cette réaction est endothermique et peut se produire par adsorption de H<sub>2</sub> sur un atome de soufre de la surface, conduisant au départ d'une molécule de H<sub>2</sub>S. D'après les calculs réalisés à Lille, la lacune formée sur le bord métallique nécessite une énergie de 52 kJ mol<sup>-1</sup> (Figure III.21.a). Sur le bord soufre, deux types de lacunes peuvent être formées : soit par élimination d'un atome de soufre de la surface (nécessitant une énergie de 155 kJ mol<sup>-1</sup>, Figure III.21.b), soit par isomérisation d'un atome de soufre de la surface (nécessitant 144 kJ mol<sup>-1</sup> Figure III.21.c).



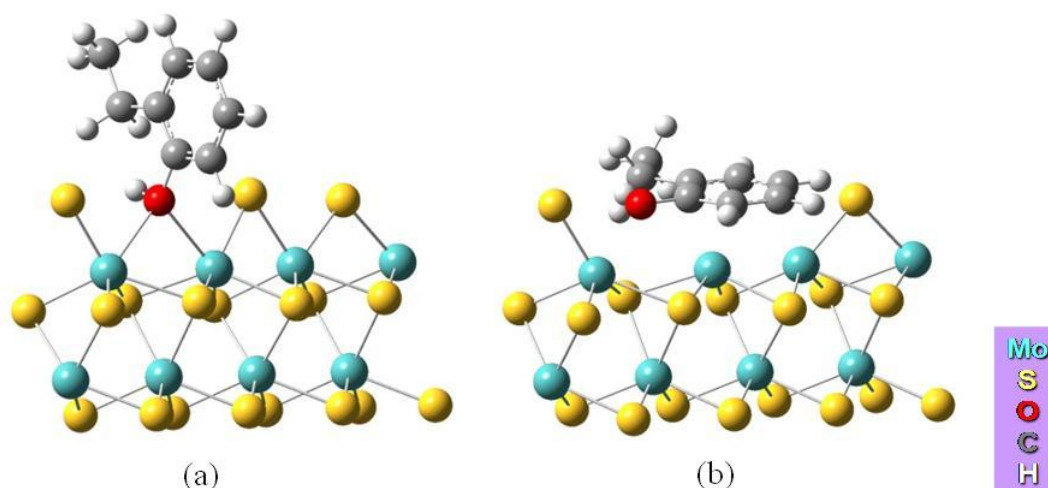
**Figure III.21** – Formation d'une lacune en soufre (CUS) : par retrait d'un atome de soufre sur le bord métallique (a) ; par retrait d'un atome de soufre sur le bord soufre (b) ; par isomérisation d'un atome de soufre de la surface (c) [84].

Au vu de ces calculs, la formation d'une lacune sur le bord métallique semble beaucoup plus probable que sur le bord soufre. De plus, dans les conditions de réaction utilisées en HDO, proches de celles typiques d'HDS, il est admis que la forme du cluster de MoS<sub>2</sub>, un hexagone tronqué, expose plus de bord métallique que de bord soufre [46-51].

Les sites actifs en désoxygénation de composés phénoliques sur MoS<sub>2</sub> pourraient ainsi être les lacunes localisées principalement sur le bord métallique du feuillet. Ces sites actifs seraient similaires pour les deux voies de désoxygénation : voies HYD et DOD. La principale différence entre ces deux routes est probablement le mode d'adsorption de la molécule oxygénée sur ce site actif.

Le mode d'adsorption le plus favorable pour expliquer la voie DOD est à priori l'adsorption par l'atome d'oxygène ( $\eta_1$ ) sur une insaturation d'un des atomes de molybdène présent sur le bord métallique (Figure III.22.a). En effet, ce mode d'adsorption augmente la coordination de l'atome d'oxygène et donc doit affaiblir la liaison C-O.

La voie HYD, quant à elle, nécessiterait une adsorption à plat par le cycle aromatique sur un site actif (adsorption de type  $\eta_5$ ). Pour ce faire, deux lacunes voisines sont probablement nécessaires comme indiqué sur la Figure III.22.b.



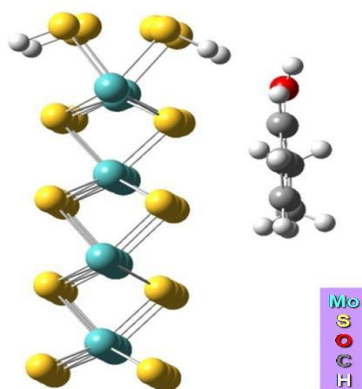
**Figure III.22** – Types d’adsorption du 2-EtPh sur les sites actifs du catalyseur sulfure. Adsorption de type  $\eta_1$  sur une lacune du bord métallique (a) ; adsorption de type  $\eta_5$  sur deux lacunes voisines du bord métallique (b) [présenté avec la permission de J.F. Paul, Lille].

Sur le catalyseur non promu, la sélectivité DOD/HYD est proche de 0,2, indiquant que la voie HYD est prédominante par rapport à la voie DOD. Si cette voie nécessite au moins deux lacunes voisines comme nous le proposons, et la voie DOD une seule et qu’il est souvent admis que le nombre de lacunes présent sur le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très faible [75], le 2-EtPh devrait donc être plus réactif selon la voie DOD que selon la voie HYD. Comme l’inverse est observé, les lacunes présentes sur les bords des feuillets du MoS<sub>2</sub> ne sont probablement pas les seuls sites actifs pour la voie HYD.

Récemment, il a été proposé que les bords métalliques entièrement sulfurés (dites « brim-sites ») localisés sur le plan de base des feuillets du MoS<sub>2</sub>, et qui ne contiennent pas de lacunes, pourraient être actifs en tant que sites d’hydrogénation impliqués dans la désulfuration du thiophène [46,65].

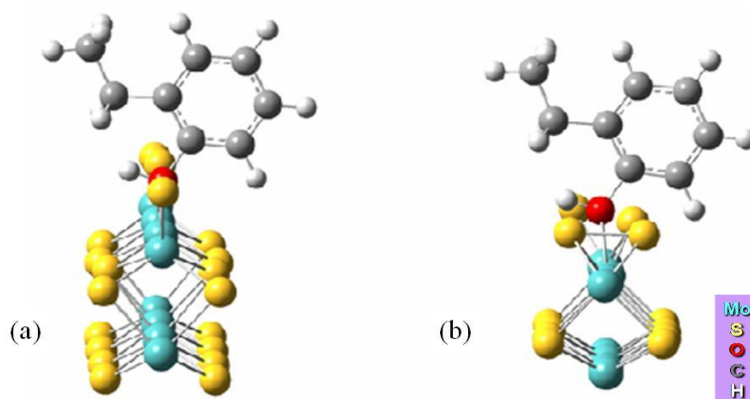
De plus, il a été calculé qu’une adsorption à plat de composés aromatiques sur ce type de site est possible grâce à des interactions de type van der Waals [237]. En conséquence, il paraît possible que ce type de sites puisse participer à l’hydrogénation du 2-EtPh. Un tel site est représenté sur la Figure III.23.

De plus, d’autres sites actifs peuvent également intervenir pour ces réactions d’hydrogénation, notamment ceux localisés aux coins du feuillet de MoS<sub>2</sub>. Il a, par exemple, été calculé que l’adsorption du benzène est plus favorable sur un site en coin du sulfure de tungstène non promu que sur les sites conventionnels présents sur les bords des feuillets [76]. Enfin, il a été proposé que la création des lacunes sur les coins serait plus favorable que sur les deux bords [48].



**Figure III.23** – Adsorption du 2-EtPh sur un « brim-site » sur le bord métallique d’une phase MoS<sub>2</sub> [présenté avec la permission de J.F. Paul, Lille].

Les calculs réalisés à Lille ont montré que l’adsorption du 2-EtPh est plus forte que celle du phénol (d’environ 10 kJ mol<sup>-1</sup>), indiquant que l’adsorption du 2-EtPh sur le bord métallique non promu n’est pas gêné par la présence du groupe éthyle en position adjacente au groupe OH (Figure III.24).



**Figure III.24** – Adsorption du composé phénolique sur une lacune du bord métallique : le 2-EtPh (a) ; le phénol (b) [présenté avec la permission de J.F. Paul, Lille].

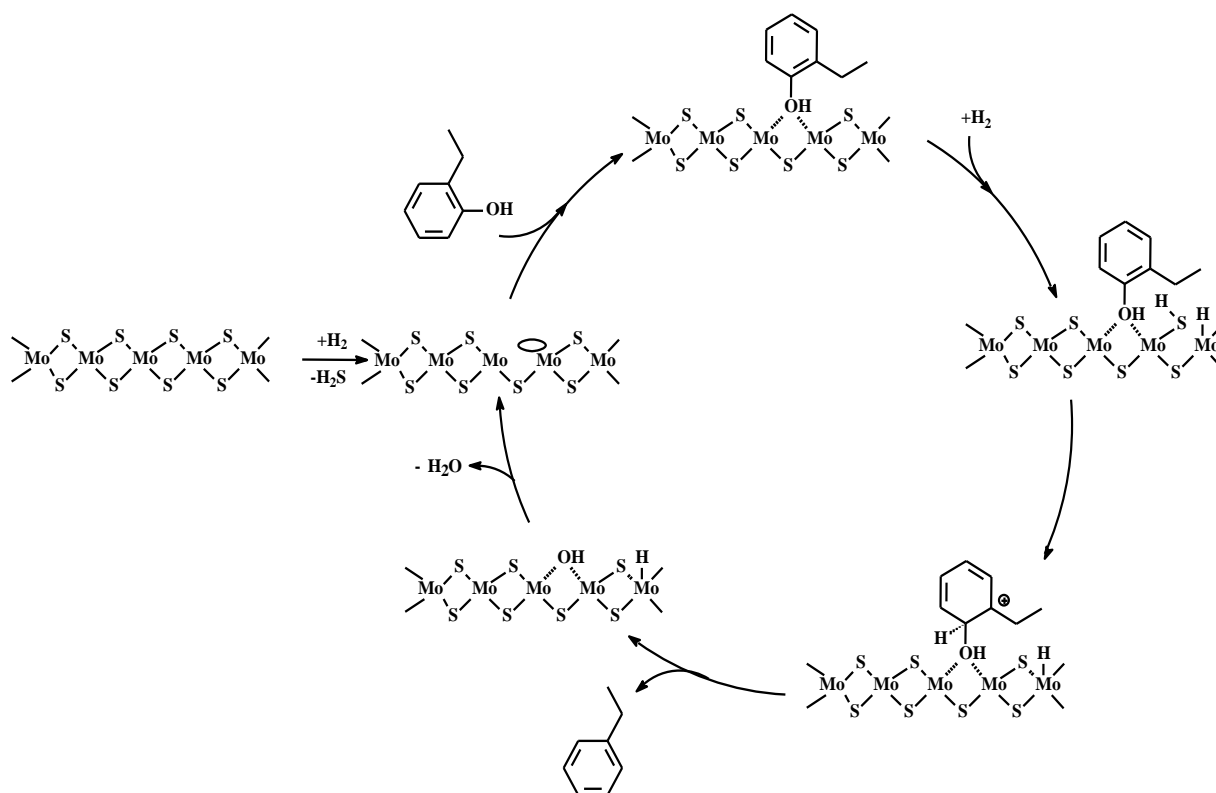
Le groupe éthyle (alkyles en général) en position ortho du carbone lié à l’oxygène a un effet inductif donneur, sa présence favoriserait donc l’adsorption du 2-EtPh par rapport à celle du phénol. Cette différence d’énergie d’adsorption peut expliquer en partie que le 2-EtPh soit plus réactif en DOD que le phénol.

En revanche, ce type de calcul n’a pas été effectué pour la voie HYD puisque les sites actifs impliqués dans cette voie sont vraisemblablement de différentes natures et ils ne sont pas encore bien définis. Cependant, il est probable que les sites impliqués en hydrogénation des alcènes soient différents de ceux impliqués en hydrogénation des composés phénoliques. En effet, les réactivités en hydrogénation du 1-éthylcyclohexène et du 3-éthylcyclohexène sont identiques et plus élevées que celle du cyclohexène, ce qui montre un effet bénéfique du

groupe éthyle sur la réactivité en hydrogénation des cyclohexènes, quelle que soit sa position. En revanche, l'hydrogénation du phénol est plus faible que celle du 2-EtPh. De même, un effet de la position du groupe éthyle sur cette voie HYD a été mis en évidence puisque la réactivité du 4-EtPh est toujours plus élevée que celle du 2-EtPh.

### III. 3. 3 - Mécanisme de désoxygénation du 2-EtPh

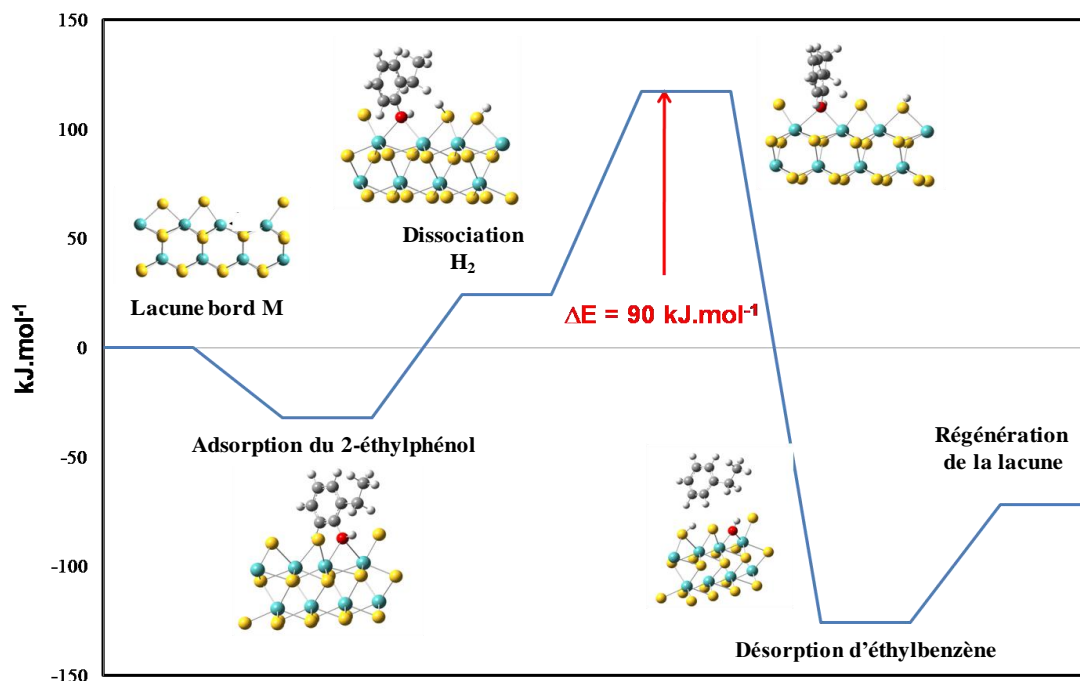
Le mécanisme proposé pour la voie de DOD est présenté dans le Schéma III.8. Comme indiqué précédemment le 2-EtPh pourrait être adsorbé par son atome d'oxygène sur une lacune de Mo localisé préférentiellement sur le bord métallique.



**Schéma III.8** – Cycle catalytique proposé pour la voie DOD de transformation du 2-EtPh sur catalyseur sulfure.

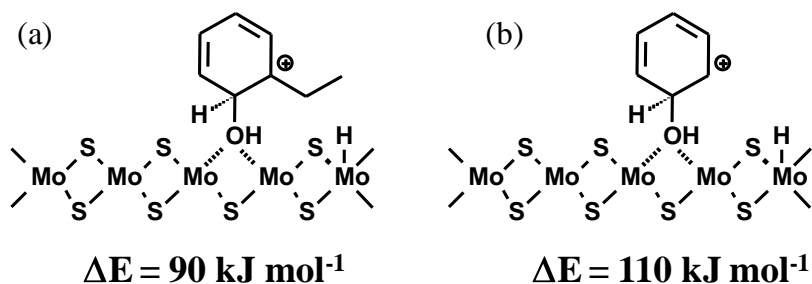
La dissociation hétérolytique de H<sub>2</sub> conduit à la formation d'un groupe SH et d'un groupe Mo-H, comme déjà proposé [75,238-240]. L'addition d'un proton à la molécule oxygénée adsorbée conduit à la formation d'un carbocation adsorbé (intermédiaire de Wheland). Cet intermédiaire peut directement subir une rupture directe de la liaison C-O conduisant à la désorption de l'éthylbenzène. La lacune est ensuite régénérée par élimination d'eau.

Le profil énergétique de ce mécanisme, déterminé à Lille, est présenté sur la Figure III.25. Il a été calculé à partir d'une lacune présente sur le bord métallique. D'après ce profil, l'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation (intermédiaire de Wheland), puisque elle nécessite environ  $90 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



**Figure III.25** – Profil énergétique de la désoxygénation directe du phénol sur une lacune du bord métallique. Les géométries des intermédiaires sont représentées. [présenté avec la permission de J.F. Paul].

La différence de réactivité observée en DOD entre le phénol et le 2-EtPh peut s'expliquer en partie par le fait que l'intermédiaire de Wheland impliqué dans la voie DOD du phénol est moins stable que celui impliqué dans la voie DOD du 2-EtPh (Figure III.26). En effet, le groupe éthyle, en position ortho du carbone lié à l'oxygène, par effet inductif donneur, stabilise la charge positive de l'intermédiaire formé à partir du 2-EtPh.

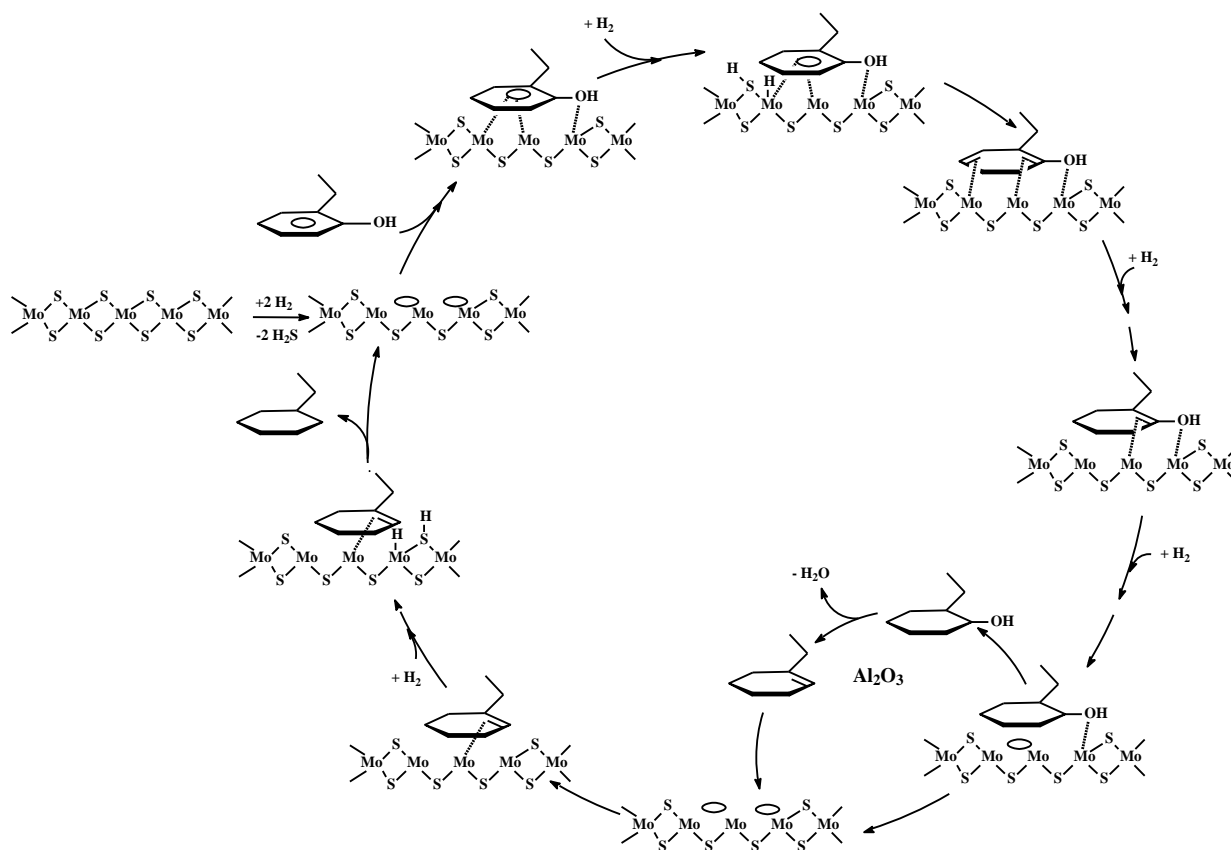


**Figure III.26** – Comparaison de la stabilité des carbocations impliqués dans la voie DOD (intermédiaire de Wheland). Adsorption de type  $\eta_1$  sur une lacune : 2-EtPh (a) ; phénol (b).

Le 4-EtPh présente une réactivité un peu plus faible mais proche de celle du 2-EtPh car le groupe éthyle a sensiblement le même effet quand il est en position ortho (2-EtPh) ou para (4-EtPh) du groupe OH.

D'une manière générale, cette étude thermodynamique montre que la transformation du 2-éthylphénol selon la voie DOD est plus facile que celle à partir du phénol sur un site lacunaire présent sur le bord métallique, ce qui est bien en accord avec les résultats expérimentaux.

Un mécanisme possible pour expliquer les produits formés par la voie HYD est indiqué dans le Schéma III.9. Le site actif proposé est deux lacunes en soufre voisines localisées préférentiellement sur le bord métallique. Le 2-EtPh peut ainsi être adsorbé par le cycle aromatique (de type  $\eta_5$ ).



**Schéma III.9** – Cycle catalytique de transformation du 2-EtPh sur catalyseur sulfure selon la voie HYD.

Comme ce type d'adsorption nécessite probablement plus d'espace que l'adsorption de type  $\eta_1$  proposé pour la voie DOD, on propose pour cette voie la participation d'au moins deux

lacunes voisins comme site actif. Par souci de simplicité, seule la formation du 1-éthylcyclohexène à partir du 2-éthylcyclohexanol est présentée sur le Schéma III.9.

Après dissociation hétérolytique de  $H_2$  et hydrogénations successives du noyau aromatique, le 2-éthylcyclohexanol est obtenu. Il peut se désorber pour être déshydraté sur les sites acides de l'alumine. Une déshydratation de cet alcool, grâce à la présence de groupes SH à la surface de la phase sulfure, est également possible. L'éthylcyclohexène peut ensuite être réadsorbé sur une lacune présente sur la phase sulfure et hydrogéné en éthylcyclohexane avec régénération de la lacune (comme cela est proposé Schéma III.9).

### III. 4 - Conclusion

Nous avons clairement mis en évidence que les composés phénoliques se désoxygènent sur un catalyseur sulfure  $Mo/Al_2O_3$  suivant deux voies : une voie dite HYD pour hydrogénante résultant en l'hydrogénation du cycle aromatique puis rupture de liaison C-O et conduisant majoritairement à des cycloalcanes, alors que la deuxième nommée voie DOD (pour désoxygénation directe) implique uniquement une rupture de liaison C-O conduisant à la formation d'aromatiques. En présence de  $H_2S$ , quel que soit le composé phénolique (phénol, 2-EtPh, 4-EtPh), la voie HYD est toujours la voie majoritaire de désoxygénation.

Les sites actifs de la voie DOD semblent être des lacunes en soufre (CUS) préférentiellement localisées sur les bords métalliques des feuillets de  $MoS_2$ . Cette voie nécessite une adsorption par l'atome d'oxygène (type  $\eta_1$ ), qui semble favorisée pour la transformation du 2-EtPh par rapport au phénol, le 2-EtPh étant plus réactif que le phénol.

Le mécanisme proposé pour cette voie implique la formation d'un carbocation (intermédiaire de Wheland). Les différences de réactivité observées entre le phénol et le 2-EtPh sont expliquées en partie par les différences de stabilité des carbocations impliqués.

Les sites actifs de la voie HYD ne sont pas clairement définis : ils pourraient être composés soit de deux lacunes voisines en soufre, soit des lacunes localisées au niveau des coins de feuillets de  $MoS_2$ , soit des bords totalement sulfurés ne présentant pas de lacunes. Pour les composés phénoliques, cette voie doit nécessiter une adsorption à plat (de type  $\eta_5$ ) par le cycle aromatique.

Enfin une voie ACI a été aussi bien mise en évidence, des produits oxygénés étant également observés. Ces composés sont formés majoritairement sur l'alumine par des réactions de dismutation et d'isomérisation à partir du 2-EtPh et du 4-EtPh. Ces produits ont été classés dans la voie ACI. Ces composés peuvent également se désoxygèner sur la phase sulfure suivant les mêmes voies de désoxygénation déjà décrites (HYD et DOD).

## IV - TRANSFORMATION DU 2-ETHYLPHENOL SUR CATALYSEURS PROMUS (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Il est connu que dans les réactions d'hydrotraitement les catalyseurs à base de molybdène promus par du cobalt ou par du nickel ont une activité supérieure à celle du catalyseur non-promu. L'effet de ces promoteurs pour la réaction d'hydrodésoxygénation du 2-EtPh en présence de DMDS dans la charge a donc été étudiée et notamment sur les deux voies de désoxygénation HYD et DOD.

Les réactivités des trois molécules phénoliques (phénol, 2-EtPh et 4-EtPh) ont été mesurées sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et comparées à celles obtenues sur le catalyseur non-promu (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Enfin, les modifications de la phase sulfure du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induites par la présence de fluor ou de potassium sur l'activité et la sélectivité pour la transformation du 2-EtPh ont été examinées.

### IV. 1 - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

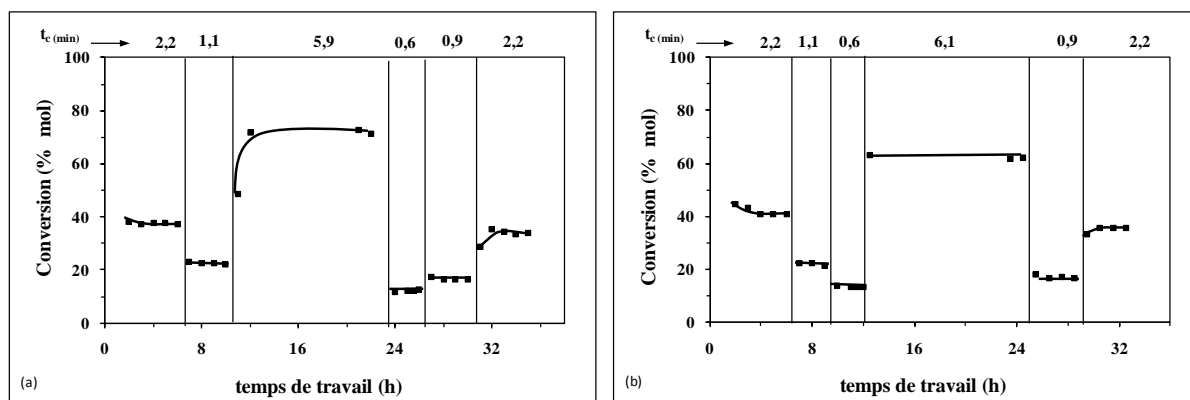
Tout d'abord, la transformation du 2-EtPh a été étudiée sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (340°C sous 7 MPa de pression totale) en présence de 2,07 % mol. de DMDS dans la charge permettant de générer 49 kPa de H<sub>2</sub>S (les pressions partielles générées sont identiques à celles montées dans le Tableau III.9). La masse de catalyseur utilisée ici est de 50 mg, l'activité de ces catalyseurs étant supérieure à celle du catalyseur non promu.

#### IV. 1. 1 - Activité catalytique du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La transformation du 2-EtPh a été étudiée en effectuant des expériences en créneaux, pour des temps de contact compris entre 2,2 et 6,1 min, tout en maintenant constant le rapport H<sub>2</sub>/HC (égal à 1137 NL/L). Pour finir, un point retour aux conditions expérimentales initiales (2,2 min) a été réalisé afin de mettre en évidence la stabilité de ces catalyseurs.

Les expériences en créneaux effectuées en présence des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont présentées respectivement sur la Figure III.27.a et la Figure III.27.b. La stabilisation du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très rapide, puisque la conversion évolue peu après 2 heures de travail. Une bonne stabilité du catalyseur est mise en évidence puisque une faible modification de la conversion entre le point initial (39 % mol.) et le point retour (36 % mol. obtenu dans le dernier créneau de l'expérience) est observée pour un même temps de contact. Cependant un dépôt de carbone de 3,3 % pds. a été mesuré.





**Figure III.27** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S sur catalyseur promu sulfure. Expérience en créneaux : CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) ; NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b). (H<sub>2</sub>/HC=1137 NL/L, masse de catalyseur = 50 mg).

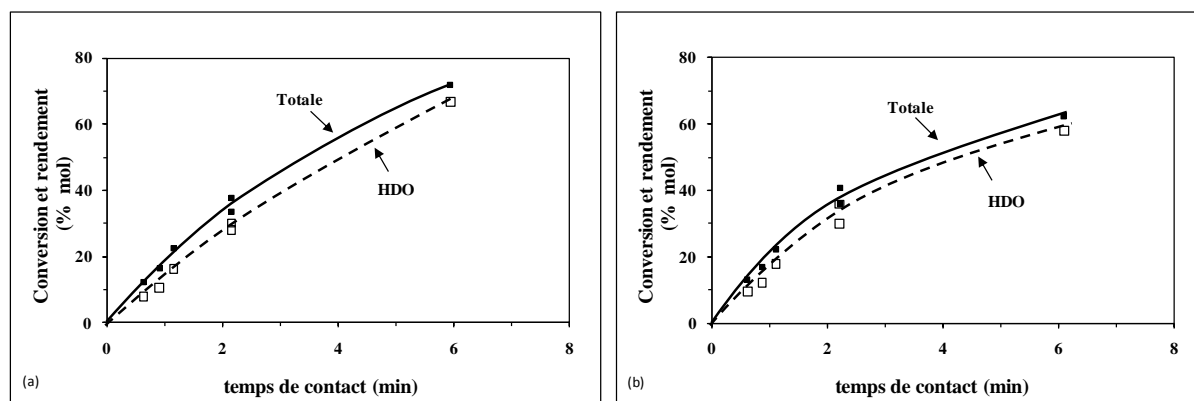
En revanche, il semble que le catalyseur promu par le nickel (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) soit moins stable que celui promu par le cobalt (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour la transformation du 2-EtPh. En effet sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, après 35 heures de travail, une conversion de 38 % mol. est observée, alors qu'initialement elle était proche de 45 % mol. La désactivation de ce catalyseur (de 16 %) est donc environ deux fois plus élevée que celle du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette désactivation n'est probablement pas due à une formation plus importante de coke sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puisque la teneur en carbone mesurée après réaction est du même ordre de grandeur que celle mesurée sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau III.17).

**Tableau III.17** – Composition chimique en carbone et en soufre mesurée sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après sulfuration et après transformation du 2-EtPh (340°C, 7 MPa de pression totale et en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S).

		C (% pds.)	S (% pds.)
Catalyseur après sulfuration	Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	5,3
	CoMo/γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	7,4
	NiMo/γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	7,9
Catalyseur après réaction <sup>(1)</sup>	Mo/γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	5,1
	CoMo/γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,3	7,2
	NiMo/γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	6,6

<sup>(1)</sup> : mesuré après environ 30 heures.

Cette désactivation pourrait, en revanche, être due à une perte de phase sulfure. En effet, le taux de soufre mesuré sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après réaction est plus faible que celui déterminé après sulfuration uniquement, alors que celui du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est beaucoup plus stable. La conversion du 2-EtPh ainsi que le rendement en produits désoxygénés (HDO) en fonction du temps de contact sont reportés sur la Figure III.28.a pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur la Figure III.28.b pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure III.28** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseur promu sulfure à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S. Effet du temps de contact sur la conversion du 2-EtPh et sur le rendement en produits de désoxygénation (HDO) : CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) ; NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b). (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L, masse de catalyseur = 50 mg).

Ces valeurs ont été déduites des figures précédentes. Une augmentation pratiquement linéaire de la conversion en fonction du temps de contact (pour des valeurs de celui-ci inférieures à 2 min), est observée pour les deux catalyseurs, puis une légère inflexion est remarquée, plus importante dans le cas du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Contrairement à ce qui était observé pour le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le 2-EtPh est pratiquement totalement converti en produits désoxygénés sur ces deux catalyseurs promus puisque le rendement en HDO est toujours très proche de la conversion du 2-EtPh, quelle que soit la valeur de cette dernière. En conséquence, les activités totales ne seront plus présentées. Les produits obtenus sur ces deux catalyseurs sont identiques à ceux observés sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le Tableau III.18 présente les activités calculées sur les deux catalyseurs promus pour des conversions inférieures à 20 % mol., et comparées à celles du catalyseur non promu. L'effet promoteur du cobalt ou du nickel pour chaque activité (en HDO et selon chaque voie de transformation du 2-EtPh) est aussi indiqué (valeurs entre parenthèses).

Comme attendu, on peut noter que la présence de nickel et de cobalt permet d'augmenter l'activité en désoxygénation. L'effet promoteur du nickel est plus important que celui du cobalt. En effet il est de 2,8 pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 2,3 pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Il apparaît que le type de promoteur n'a pas la même influence sur les voies de transformation du 2-EtPh selon les HYD et DOD. En effet, le nickel permet de multiplier par un facteur 3,4 l'activité selon la voie HYD, alors que cette voie n'est promue que d'un facteur 2 en présence de cobalt. En revanche, le nickel ne semble pas avoir d'effet promoteur sur la voie DOD, alors que celle-ci est largement promue (par un facteur 3,8) en présence du cobalt. Un léger effet promoteur de la voie ACI, identique pour les deux promoteurs, est observé.

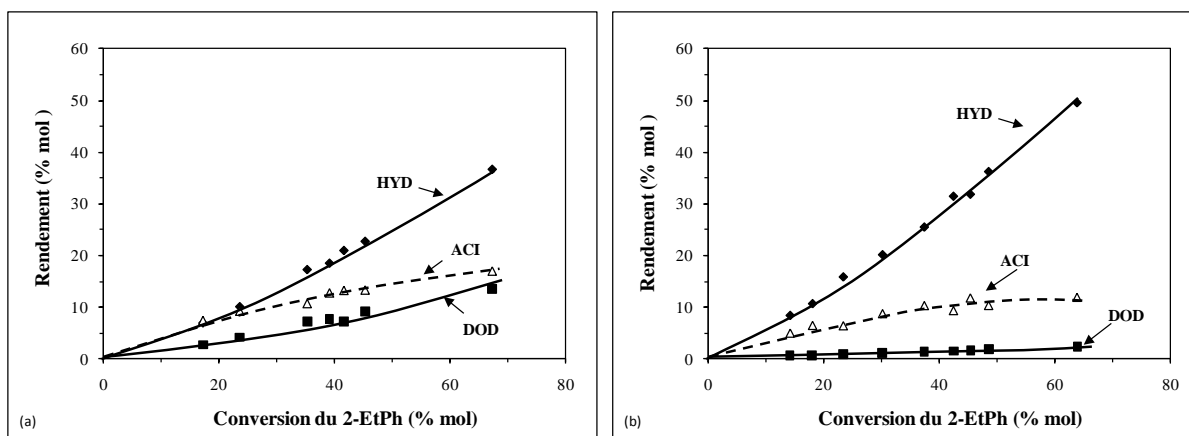
**Tableau III.18** – Activités des catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme sulfure en transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa de pression totale et en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S. Entre parenthèses l'effet promoteur est indiqué, calculé par le rapport entre l'activité du catalyseur promu et celle du catalyseur non promu.

	Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Activité (mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )			
HDO	8,3	19,0 (2,3)	23,1 (2,8)
Voie HYD	5,7	11,4 (2,0)	19,3 (3,4)
Voie DOD	1,2	4,6 (3,8)	1,4 (1,2)
Voie ACI	10,1	12,0 (1,2)	10,1 (1,0)

#### IV. 1. 2 - Distribution des produits

Nous avons également examiné l'influence de la nature du promoteur sur les rendements des différentes voies de transformation du 2-EtPh en fonction de sa conversion (Figure III.29). Comme déjà indiqué, les produits obtenus sur les deux catalyseurs promus (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont identiques à ceux observés sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En revanche, les rendements mesurés en fonction de la conversion du 2-EtPh dépendent du type de promoteur utilisé. Quelle que soit la conversion pour ces deux catalyseurs la voie HYD est majoritaire. Cette voie est plus favorisée en présence de nickel (Figure III.29.b) qu'en présence de cobalt (Figure III.29.a). Les rendements des produits des deux voies de désoxygénation augmentent avec la conversion du 2-EtPh. Sur les deux catalyseurs promus, la voie DOD est toujours minoritaire, mais elle est plus importante sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le rendement en EtBz (produit de la voie DOD) est de 14 % mol. pour 67 % mol. de conversion du 2-EtPh (Figure III.29.a), alors que sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> il n'est que de 2,3 % mol. pour une conversion du 2-EtPh de 64 % mol. (Figure III.29.b).

Les rendements selon la voie ACI diminuent à forte conversion du 2-EtPh, puisque le 3-EtPh formé par cette voie conduit aux mêmes produits de désoxygénation que le 2-EtPh, comme cela a déjà été indiqué précédemment.



**Figure III.29** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseur (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfure à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S. Effet de la conversion du 2-EtPh sur les rendements de la voie HYD, DOD et ACI : CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) ; NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b). (H<sub>2</sub>/HC=1137 NL/L, masse de catalyseur = 50 mg).

Le Tableau III.19 donne la distribution des produits obtenus pour une conversion du 2-EtPh proche de 20 % mol. pour les trois catalyseurs sulfures étudiés (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

L'éthylcyclohexane est le produit majoritaire de la voie HYD pour les trois catalyseurs. Le rapport des deux alcènes obtenus par cette voie (1-EtCyHe/3-EtCyHe) est proche de 2,8 pour les trois catalyseurs. Pour une conversion proche de 20 % mol. les produits de la voie HYD sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> représente 63 % du total des produits, alors que sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ces produits représentent environ 43 % de l'ensemble des produits (Tableau III.19).

La quantité d'EtBz (seul produit formé par la voie DOD) dépend du catalyseur utilisé : elle est plus élevée sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet pour une conversion du 2-EtPh proche de 20 % mol. l'éthylbenzène représente environ 18 % mol. de l'ensemble des produits formés sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contre seulement 4 % mol. de ceux formés sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau III.19).

La quantité des produits formés selon la voie ACI est plus importante sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40 % mol. de l'ensemble des produits) que sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (27 % mol. de l'ensemble des produits) (Tableau III.19).

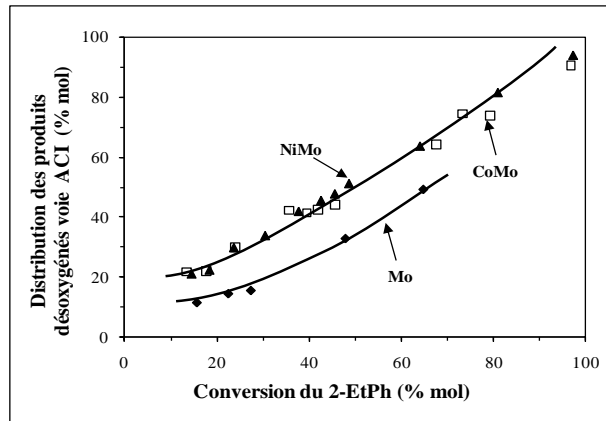
La proportion de ces produits sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les mêmes conditions est plus élevée (56 % mol.). La fraction des produits désoxygénés dans cette voie est 2 fois plus importante sur les catalyseurs promus que sur le catalyseur non promu (30 % mol. sur le catalyseur promu contre 15 % mol. sur le non promu), ce qui montre également un effet promoteur du

cobalt et du nickel sur le taux de désoxygénation des composés oxygénés formés par la voie ACI et ceci quelle que soit la conversion du 2-EtPh (Figure III.30).

**Tableau III.19** - Transformation du phénol, du 2-EtPh et du 4-EtPh sur (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Distribution des produits obtenus en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S.

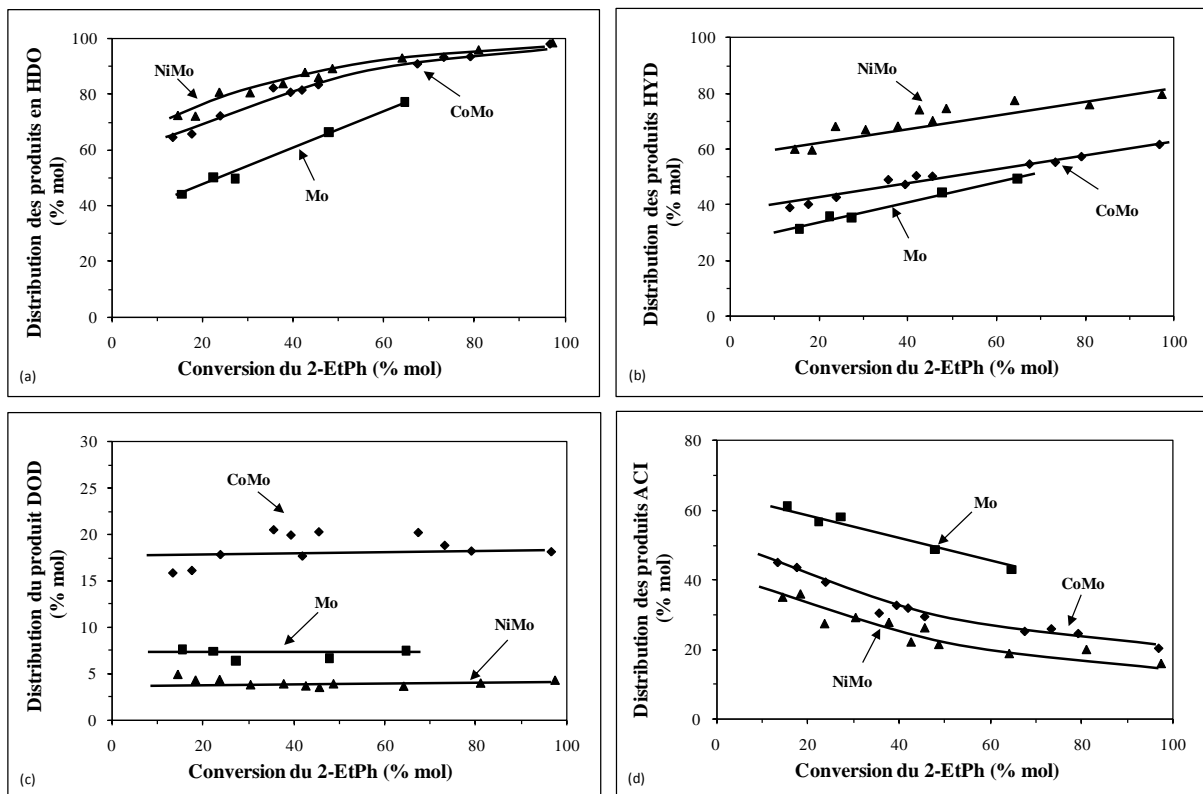
Composé oxygéné	Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
temps de contact (min)	2,30	1,15	1,11
Conversion (% mol.)	22,0	24,0	23,0
Rendement en HDO (% mol.)	11,3	17,0	18,8
Sélectivité DOD/HYD	0,21	0,40	0,06
Distribution des produits (% mol.)			
éthylcyclohexane	20,4	29,2	47,6
1-éthylcyclohexène	11,5	9,9	15,4
3-éthylcyclohexène	4,1	3,6	5,3
Éthylbenzène	7,4	17,7	4,4
Composés oxygénés			
phénol	20,1	11,0	7,2
3-éthylphénol	6,2	2,3	1,4
2,6-diéthylphénol	11,1	7,6	5,4
2,4-diéthylphénol	2,9	1,7	1,2
2,5-diéthylphénol	7,6	4,8	3,4
diéthylphénol minoritaires	0,5	0,3	0,5
Composés désoxygénés			
1,3-diéthylbenzène	0,5	1,1	0,2
1,4- diéthylbenzène	0,6	1,7	0,1
diéthylcyclohexanes	1,0	1,1	1,5
cyclohexane	2,2	3,5	3,5
cyclohexène	3,2	3,2	2,3
benzène	0,7	1,3	0,6

Dans tous le cas, le phénol est le produit oxygéné le plus important et l'isomère diéthylphénolique majoritaire est le 2,6-DiEtPh (Tableau III.19). De plus, le benzène et les diéthylbenzènes sont formés en quantités plus importantes sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui indique que les voies DOD du phénol et des diéthylphénols sont favorisées quand le cobalt est utilisé comme promoteur, comme observé lors de la transformation du 2-EtPh.



**Figure III.30** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S sur catalyseur (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfure. Distribution des produits désoxygénés de la voie ACI. (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L).

Les observations faites pour une conversion de 20 % mol. sont valables quelles que soient les conversions en 2-EtPh obtenues (Figure III.31).

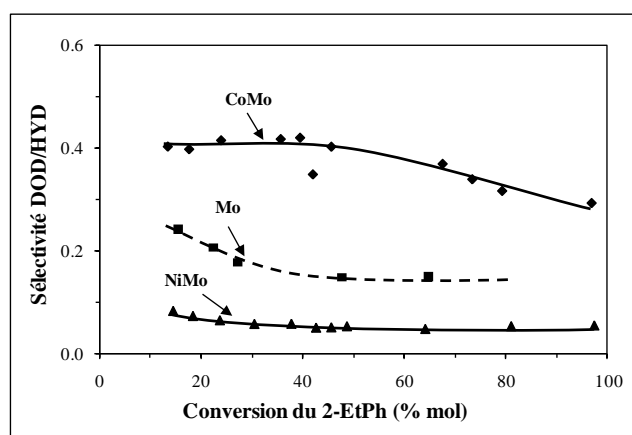


**Figure III.31** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfure à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S (H<sub>2</sub>/HC=1137 NL/L). Effet de la conversion du 2-EtPh sur le rendement : des produits désoxygénés (a) ; des produits de la voie HYD (b) ; du produit de la voie DOD ; (c) des produits de la voie ACI (d).

En effet, il apparaît que le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est légèrement plus sélectif en produits désoxygénés que le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le catalyseur non promu étant le moins sélectif en produits désoxygénés (Figure III.31.a). De plus, le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est toujours le plus sélectif en hydrogénation (Figure III.31.b), alors que le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le plus sélectif en éthylbenzène formé par désoxygénation directe (Figure III.31.c). La voie ACI est, quant à elle, clairement favorisée sur le catalyseur non promu (Figure III.31.d).

Pour les trois catalyseurs, quand la conversion du 2-EtPh augmente, on note une diminution de la sélectivité de la voie ACI et une augmentation de la sélectivité de la voie HYD. Ceci a déjà été expliqué par une désoxygénation du 3-EtPh, produit d'isomérisation du 2-EtPh, qui doit majoritairement s'effectuer selon la voie HYD.

La présence du promoteur change la contribution des deux voies principales de désoxygénation. En effet, la sélectivité DOD/HYD dépend du promoteur (Figure III.32). Elle est comprise entre 0,3 et 0,4 sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'environ 0,06 sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure III.32** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfure à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S. Effet de la conversion du 2-EtPh sur la sélectivité DOD/HYD (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L).

#### IV. 2 - Transformation du 4-EtPh et du phénol sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparaison avec le 2-EtPh

Afin de mettre en évidence le rôle possible du groupe éthyle sur la réactivité de composés phénoliques sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons étudié les transformations du 4-éthylphénol (4-EtPh) et du phénol qui ont été comparées à celle du 2-éthylphénol. Ces réactivités ont été mesurées dans les mêmes conditions (340°C sous 7 MPa de pression totale) (Tableau III.20).

**Tableau III.20** - Pressions totales et partielles des différents réactifs utilisées pour l'étude de l'effet du groupe éthyle dans la transformation des composés phénoliques sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Pressions partielles				
	(MPa)			(kPa)	
P <sub>totale</sub>	H <sub>2</sub>	toluène	Composé oxygéné	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>
7,0	5,8	1,14	49	30	30

Le Tableau III.21 présente les activités en HDO et selon chaque voie de transformation des composés oxygénés étudiés sur catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sur le catalyseur promu par le cobalt, les différences de réactivité en désoxygénation entre les trois composés phénoliques sont plus importantes que celles observées sur le catalyseur non promu. En effet, en présence du cobalt, le 4-EtPh est environ 2,4 fois plus réactif en désoxygénation que le 2-EtPh et 1,7 fois plus réactif que le phénol, alors que sur le catalyseur non promu, le 4-EtPh présente sensiblement la même réactivité que le phénol et est 1,5 fois plus réactif que le 2-EtPh.

L'effet promoteur du cobalt est calculé par le rapport de l'activité du catalyseur promu sur celle du catalyseur non promu et il est présenté pour chacune des voies dans le Tableau III.21. Cet effet semble dépendre de la molécule phénolique transformée. Il est toujours le plus élevé pour le 4-EtPh. Par exemple, en HDO, il est de 5,2 pour ce composé alors qu'il n'est que de 3,4 pour le 2-EtPh. Les variations de cet effet promoteur dépendent également de la voie de transformation considérée. Pour la voie HYD, par exemple, il est compris entre 2,2 (pour le 2-EtPh) et 3,2 (pour le 4-EtPh). Si on considère la voie DOD les écarts sont plus importants puisqu'il est de 6,3 pour le 2-EtPh et de 18,9 pour le 4-EtPh.

Suivant la voie de désoxygénation considérée (HYD et DOD) l'ordre de réactivité des trois molécules phénoliques mesurés sur les deux catalyseurs (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont résumés dans le Tableau III.22. Alors que l'ordre de réactivité selon la voie HYD sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est identique à celui déjà observé sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est clairement différent selon la voie DOD.

Sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le groupe éthyle en position adjacente au groupe OH semble entrainer une gêne stérique. En effet, sur ce catalyseur, le 4-EtPh est environ 2,1 fois plus réactif selon la voie DOD que le 2-EtPh (Tableau III.21), alors que sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> il est moins réactif que le 2-EtPh. Cette gêne stérique due à des groupements méthyles a déjà été rapportée dans la littérature lors de la transformation de diméthylphénols [126-128].



**Tableau III.21** – Transformation de composés phénoliques (phénol, 2-EtPh, et 4-EtPh) sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de 30 kPa de H<sub>2</sub>S. Activités en HDO et selon les voies HYD, DOD et ACI (mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>). Entre parenthèses : effet promoteur calculé par le rapport de l'activité du catalyseur promu sur l'activité du catalyseur non promu.

Catalyseur	Activité (mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Composé oxygéné		
		phénol	2-EtPh	4-EtPh
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HDO	31,9 (3,7)	22,3 (3,4)	52,8 (5,2)
	HYD	21,7 (3,1)	9,4 (2,2)	27,6 (3,2)
	DOD	7,5 (8,3)	12,0 (6,3)	24,6 (18,9)
	ACI	-	3,2 (1,1)	2,3 (2,1)
	autres	3,3	-	-
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HDO	8,7	6,6	10,1
	HYD	7,1	4,3	8,6
	DOD	0,9	1,9	1,3
	ACI	-	3,0	1,1
	autres	1,0	-	-

**Tableau III.22** – Transformation du composé oxygéné (du phénol, du 2-EtPh et du 4-EtPh) sur catalyseur (Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfure en présence de 30 kPa de H<sub>2</sub>S. Effet du groupe éthyle sur de réactivité en désoxygénation des composés phénoliques.

Catalyseur	Voie HYD	Voie DOD
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-EtPh > phénol >> 2-EtPh	2-EtPh > 4-EtPh > phénol
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-EtPh > phénol >> 2-EtPh	4-EtPh >> 2-EtPh > phénol

### IV. 3 - Influence de la modification des propriétés acido-basiques du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la réactivité du 2-EtPh

Afin d'optimiser les performances catalytiques vers la réaction de désoxygénation directe, les propriétés acido-basiques du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fourni par Total ont été modifiées par imprégnation soit de potassium (1,15 % pds.), soit de fluor (1,47 % pds.) en utilisant la même procédure que celle choisie pour modifier le support seul. Cette procédure a été déjà décrite dans la partie expérimentale.

On peut s'attendre à ce qu'une modification des propriétés acides (par la présence de fluor) ou basiques (par la présence de potassium) du support conduise à une modification des propriétés électroniques de la phase sulfure et par conséquent à une modification de ses propriétés hydrogénantes.

#### IV. 3. 1 - Caractérisation des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imprégnés par du potassium ou du fluor

Les propriétés texturales des différents catalyseurs après le dopage au K et au F sont présentées dans le Tableau III.23. Ces analyses ont été effectuées sur le solide sous forme d'extrudés. Les surfaces BET et les volumes poreux des catalyseurs non dopés (sans additif) et après imprégnation de K (1,1 % pds.) ou de F (1,5 % pds.) sont du même ordre de grandeur, ce qui montre que l'incorporation de potassium ou de fluor n'entraîne pas de modification texturale des catalyseurs, comme cela a déjà été observé lors de l'ajout de ces additifs sur l'alumine seule.

**Tableau III.23** - Composition chimique de l'alumine modifiée avec du potassium et du fluor.

Catalyseur	Additif <sup>1</sup> (% pds.)	S <sub>BET</sub> <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume poreux <sup>3</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
CoMo	-	252	0,64
CoMoK	1,1	257	0,65
CoMoF	1,5	256	0,66

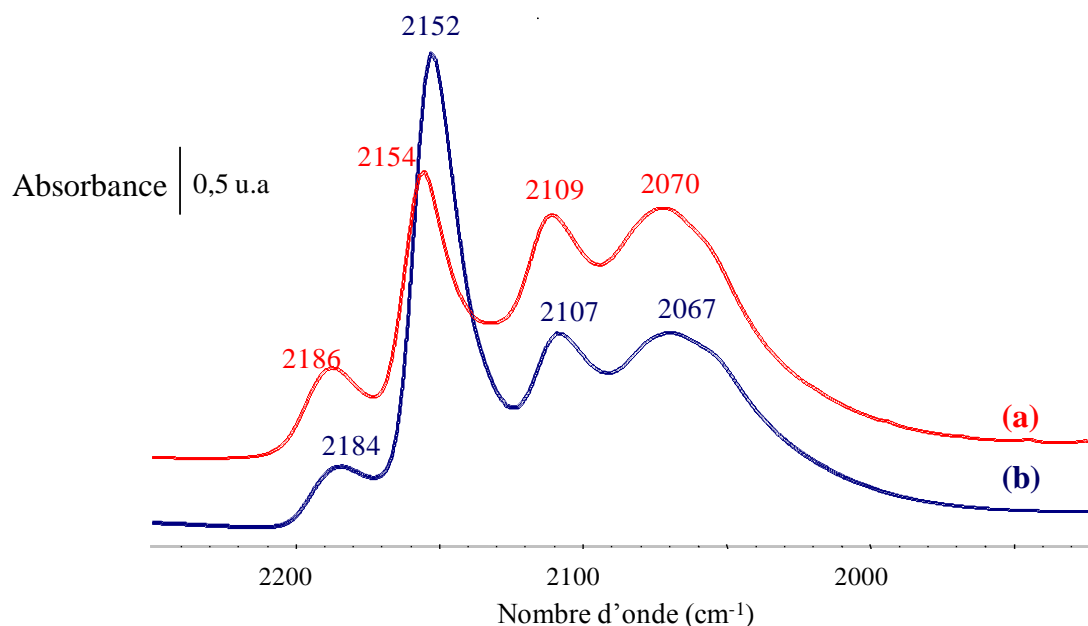
<sup>1</sup> : obtenu par analyses CNRS ;

<sup>2</sup> : déterminé à partir de  $(P/P_o)/V_a*(1-P/P_o)=f(P/P_o)$ , sur les points  $0,05 < P/P_o < 0,35$  ;

<sup>3</sup> : déterminé par la courbe d'adsorption d'azote sur le point  $P/P_o=0,99$ .

Les phases sulfures de ces catalyseurs obtenues après sulfuration sous un mélange réactionnel H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> ont également été caractérisées par adsorption de CO suivie par IR. Cette étude a été réalisée à Caen et les spectres obtenus sont présentés sur la Figure III.33 (pour CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMoK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et sur la Figure III.34 (pour CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMoF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

La présence de potassium conduit à un déplacement vers les nombres d'onde plus faibles des bandes caractéristiques de l'adsorption du CO sur les sites de Lewis (de  $2186\text{ cm}^{-1}$  à  $2184\text{ cm}^{-1}$ ) et sur les groupements OH de l'alumine (de  $2154\text{ cm}^{-1}$  à  $2152\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui confirme que l'on a bien une diminution de l'acidité du support en présence de potassium comme observé précédemment quand l'alumine était modifiée par du K (Figure III.33). Cependant, l'intensité plus importante de la bande centrée à  $2152\text{ cm}^{-1}$  sur  $\text{CoMoK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport à celle centrée à  $2154\text{ cm}^{-1}$  sur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  n'est pas expliquée.



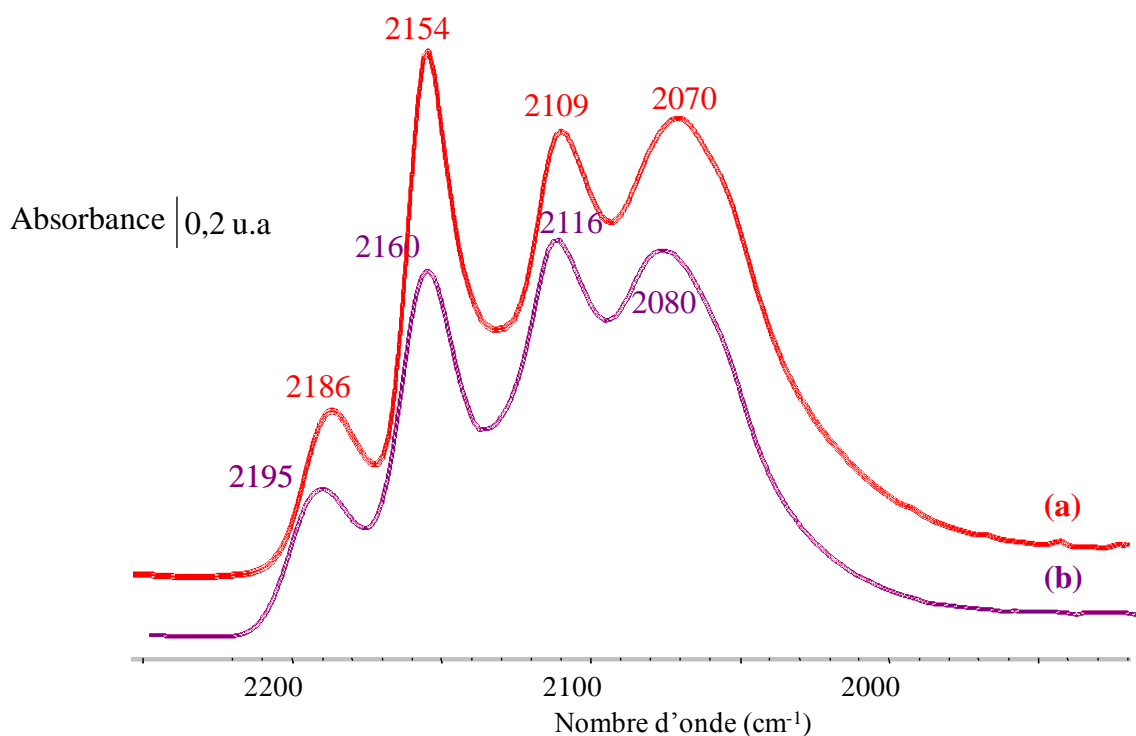
**Figure III.33** – Spectres IR du CO sur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) ;  $\text{CoMoK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (b), sulfures pour une pression d'équilibre de CO de 1 torr.

En ce qui concerne les bandes caractéristiques de l'adsorption du CO sur les sites Mo et CoMo de la phase sulfure (respectivement  $2109\text{ cm}^{-1}$  et  $2070\text{ cm}^{-1}$ ), leur nombre d'onde est aussi déplacé (CO/phase sulfure décalage entre  $-2$  à  $-3\text{ cm}^{-1}$ ) vers des valeurs plus faibles après l'ajout de potassium, ce qui semble indiquer que le potassium induit également une modification de la phase sulfure. Celle-ci pourrait être due à une augmentation de la densité électronique de cette phase. En effet, une fréquence de vibration plus faible du CO adsorbé indique une rétrodonation d'électrons de la phase sulfure vers l'orbitale  $2\pi^*$  du monoxyde de carbone.

Par contre, pour le catalyseur modifié par imprégnation de fluor (Figure III.34), les maxima d'absorption des différentes bandes observées sont toujours déplacés vers de plus grandes valeurs. Par exemple, le maximum de la bande correspondant au CO en interaction avec le site Al-OH de l'alumine croît de  $2154\text{ cm}^{-1}$  en absence de fluor à  $2160\text{ cm}^{-1}$  en présence de fluor, ce qui indique une augmentation de l'acidité de ces sites.

Le même phénomène est observé pour les sites acides de Lewis de l'alumine ( $2186\text{ cm}^{-1}$  en absence de F et  $2195\text{ cm}^{-1}$  en présence de F). Les différences entre l'aire de la bande centrée à  $2154\text{ cm}^{-1}$  (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par rapport à celle centrée à  $2160\text{ cm}^{-1}$  (CoMoF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ne sont pas expliquées.

Les propriétés électroniques de la phase sulfure sont également modifiées par la présence de fluor. Dans ce cas, une augmentation du nombre d'onde en présence de fluor de la phase non promue ( $2109\text{ cm}^{-1}$  à  $2116\text{ cm}^{-1}$ ) et de la phase promue ( $2070\text{ cm}^{-1}$  à  $2080\text{ cm}^{-1}$ ) est obtenue. Ceci peut s'expliquer par une diminution de la densité électronique de la phase sulfure.



**Figure III.34** – Spectres IR du CO sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) et CoMoF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) sulfures pour une pression d'équilibre de CO de 1 torr.

La concentration en sites Mo non promus diminue peu et de la même façon (entre 7 et 10 %) lors de l'ajout d'environ 1 % pds. soit de fluor ou soit de potassium (Tableau III.24).

La concentration des sites promus (CoMo) diminue faiblement (-7 %) lors de l'ajout de fluor, alors que cette diminution est plus marquée après l'addition de potassium (-29 %).

Il est à noter que même si la quantité massique de fluor ou de potassium est la même, comme la masse molaire du fluor est deux fois plus faible que celle du potassium, sa quantité molaire introduite est deux fois plus élevée.

**Tableau III.24** – Détermination de la quantité des sites promus (CoMo) et non promus (Mo) par adsorption de CO suivit par IR sur les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec et sans additif (K,F) ( $\epsilon_{\text{Mo}(2110)\text{CUS}}=16\pm 4 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{CoMoS}(2060)\text{CUS}}=43\pm 12 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ ).

Catalyseurs	Sites Mo <sup>1</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	Sites CoMo <sup>2</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	Variation des sites Mo <sup>3</sup> (%)	Variation des sites CoMo <sup>3</sup> (%)
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,059	0,031	-	-
CoMoK/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,055	0,022	-7	-29
CoMoF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,053	0,029	-10	-7

<sup>1</sup> : estimés pour la bande à 2110 cm<sup>-1</sup> ;

<sup>2</sup> : estimés pour la composante 1 pour la bande entre 2070-2084 cm<sup>-1</sup> ;

<sup>3</sup> : différence par rapport au catalyseur sans additif.

#### IV. 3. 2 - Activité catalytique des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMoK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMoF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'activité catalytique du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après modification avec le potassium ou le fluor a été mesurée en présence de 30 kPa de H<sub>2</sub>S (le Tableau III.20 montre les pressions partielles correspondantes). Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus sur le catalyseur sans modification.

Le Tableau III.25 montre les résultats d'activité globale, en HDO, et selon les différentes voies HYD, DOD, ACI, ainsi que la sélectivité mesurée par le rapport DOD/HYD obtenus lors de la transformation du 2-EtPh sur les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sans et avec additifs (K et F).

**Tableau III.25** - Transformation du 2-EtPh, à 340°C sous 7 MPa sur CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de 30 kPa de H<sub>2</sub>S. Influence du dopage avec du K ou du F sur l'activité et la sélectivité DOD/HYD. Activités en désoxygénation (HDO), et selon les voies HYD, DOD, et ACI (mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>).

Catalyseur	Activité (mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )				Sélectivité DOD/HYD
	HDO	HYD	DOD	ACI	
CoMo	22,3	9,4	12,0	3,2	1,28
CoMoK	14,0	6,8	6,5	1,0	0,96
CoMoF	20,2	8,2	10,2	7,7	1,24

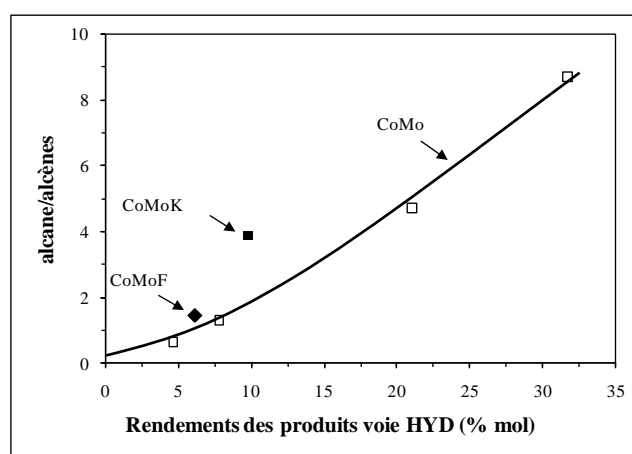
Une diminution importante de l'activité en désoxygénation est observée pour le catalyseur modifié par le potassium. En effet, l'addition de 1,1 % pds. de potassium divise environ par 2 l'activité en HDO du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le potassium a un effet inhibiteur plus important sur la voie DOD du 2-EtPh que sur sa voie HYD. En effet, la sélectivité DOD/HYD du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopé est de 1,28 alors que cette sélectivité est de 0,96 pour le catalyseur dopé par 1,1 % pds. de potassium.

De plus, comme observé lors de l'étude de l'effet du K sur le support seul, la présence de celui-ci diminue l'acidité du catalyseur puisque la voie ACI est réduite par un facteur 3.

L'effet du fluor est différent de celui observé pour le potassium puisque sa présence permet d'augmenter notablement l'activité selon la voie ACI. En effet celle-ci est pratiquement doublée en présence de F. Ce résultat est en accord avec l'étude de fluor réalisée sur alumine seule qui avait montré que sa présence permettrait de promouvoir l'acidité de l'alumine.

Cependant l'addition de fluor diminue de façon pratiquement identique les deux voies de désoxygénation du 2-EtPh : la sélectivité DOD/HYD de 1,24 obtenue sur CoMoF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est proche de celle mesurée sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (égale à 1,28) (Tableau III.25).

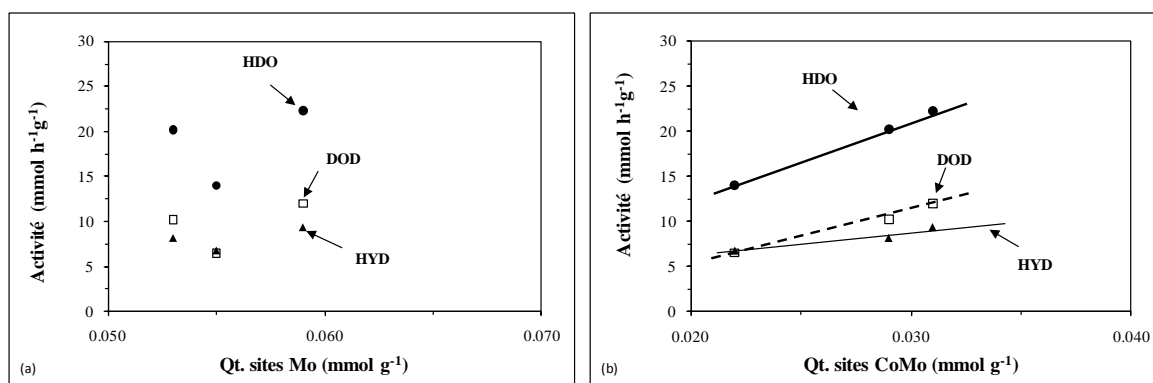
Par la voie HYD, nous obtenons deux alcènes (1-EtCyHe et 3-EtCyHe) et l'éthylcyclohexane (EtCyH). Ce dernier est toujours obtenu par hydrogénation de ces alcènes. Le rapport EtCyH/EtCyHN dépend donc du rendement selon la voie HYD (Figure III.35). Le rapport alcane/alcènes obtenu avec le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sans additif est proche de celui obtenu avec le catalyseur fluoré.



**Figure III.35** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs à base de cobalt sulfurés à 340°C sous 7 MPa de pression totale en présence de 30 kPa de H<sub>2</sub>S. Rapport alcane/alcènes en fonction du rendement de la voie HYD pour les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMoK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMoF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En revanche, pour un même rendement de la voie HYD, en présence de potassium ce rapport est plus grand, indiquant que la présence de potassium semble favoriser l'hydrogénation des alcènes en éthylcyclohexane.

Les activités mesurées en HDO et selon les deux voies principales de désoxygénation (HYD et DOD) ont été reportées en fonction de la concentration en sites non promus (Figure III.36.a) et en sites promus (Figure III.36.b).



**Figure III.36** – Corrélation entre l'activité en HDO et selon les deux voies de désoxygénation (HYD et DOD) du 2-EtPh mesurées sur catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMoK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMoF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, et la concentration des sites sulfures mesurée par adsorption de CO suivie par IR. Activité en fonction des sites Mo déterminés grâce à la bande 2110 cm<sup>-1</sup> (a); activité en fonction des sites CoMo déterminés grâce au massif entre 2076-2084 cm<sup>-1</sup> (b).

Alors qu'il ne semble pas y avoir de corrélation entre ces activités et la concentration en sites non promus, il apparaît clairement une relation linéaire entre l'activité et la concentration en sites promus par le cobalt. En effet, lorsque que cette concentration augmente, l'activité en HDO croit. De plus il apparaît que la voie DOD est plus sensible à cette augmentation de sites promus que la voie HYD puisque la pente de la droite  $A_{DOD} f(C_{sites\ CoMo})$  est 2,2 fois plus élevée que celle mesurée pour la voie HYD.

#### IV. 4 - Discussion

Il est bien connu que l'ajout de cobalt et de nickel dans une phase sulfure MoS<sub>2</sub> augmente considérablement son activité en hydrodésulfuration (HDS) et en hydrodésazotation (HDN) [45]. Les résultats obtenus dans cette étude montrent clairement le même type d'effet promoteur du cobalt et du nickel sur les réactions d'HDO de composés phénoliques, notamment sur la transformation du 2-EtPh.

Il est maintenant bien accepté que l'effet promoteur du nickel ou celui du cobalt est dû à une augmentation du nombre des lacunes en soufre (sites CUS pour Coordinatively

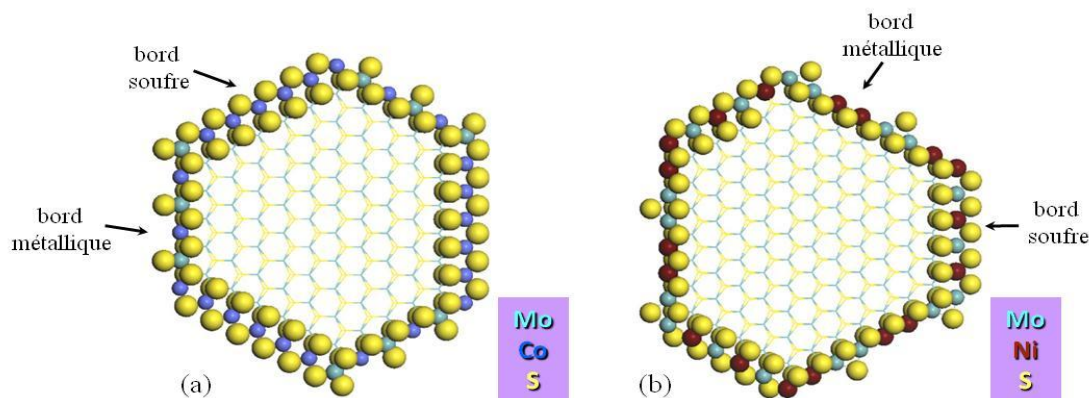
Unsaturated Site). Il est proposé que le promoteur (Ni ou Co) peut donner des électrons au molybdène et conduire à un affaiblissement de la liaison métal-soufre [88,89].

L'affaiblissement de cette liaison a été corrélée avec la quantité de soufre labile présent dans la phase active (en utilisant la méthode des traceurs de radio-isotope avec le  $^{35}\text{S}$ ) et l'ajout du promoteur augmente la mobilité du soufre [67,90,93,94]. Par conséquent, les atomes de soufre peuvent être éliminés plus facilement dans un catalyseur promu, conduisant à la création de nombreuses lacunes.

Par calculs DFT, il a été confirmé que la position la plus stable pour le promoteur (Ni ou Co) est en substitution des atomes de Mo sur les bords du catalyseur [51,52,64,75,92,241].

Bien qu'il soit très probable que ces atomes (Co ou Ni) soient localisés sur les deux bords, il est proposé que le cobalt a une affinité plus importante pour le bord soufre alors que celle du nickel serait plutôt en faveur du bord métallique. Ces affinités seraient dépendantes des conditions sulfo-réductrice (température et rapport moléculaire  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ) [51,64,75,84,241].

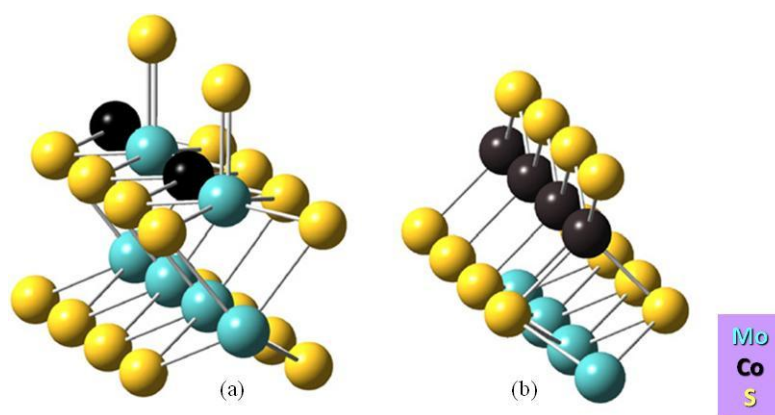
Ainsi, la morphologie de feuillets de la phase sulfure pourrait dépendre du promoteur utilisé : celle de nanocristaux du CoMoS est proche de celle d'une hexagone puisque la taille des bords métallique et soufre serait la même (Figure III.37.a), alors que celle des nanocristaux du NiMoS serait un hexagone déformé qui exposerait une quantité plus importante de bord métallique que de bord soufre (Figure III.37.b). Par conséquent, le rapport bord métallique/bord soufre serait plus élevé sur une phase NiMoS que sur une phase CoMoS.



**Figure III.37** – Morphologies possibles d'une phase CoMoS (a) et NiMoS (b). Phase CoMoS : bord soufre 100 % promu ; bord métallique partiellement promu (b). Phase NiMoS : bord soufre et bord métallique partiellement promus [242].

Dans nos conditions de sulfuration ( $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} = 0,046$  à  $350^\circ\text{C}$ ) d'après les travaux de la littérature [51,52,70,242], nous aurions une promotion totale du bord soufre par le cobalt (Figure III.38.b) alors que elle ne serait que partielle sur le bord métallique (Figure III.38.a).

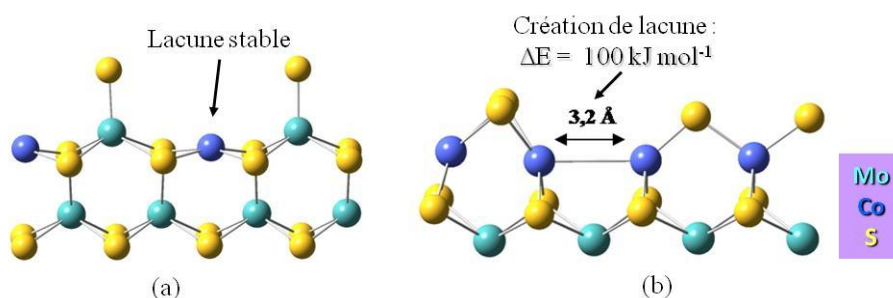




**Figure III.38** – Représentation de deux bords d'une phase CoMoS : bord métallique 50 % promu (a) ; bord soufre 100 % promu (b) [52].

Ces représentations sont en accord avec celles proposées par Raybaud et coll. [70,242]. Ainsi sur le bord métallique il existerait une lacune stable sur le cobalt puisqu'il présente un coordinance de 4 (Figure III.39.a). En revanche, un atome de soufre doit être isomérisé pour créer une lacune sur le bord soufre (Figure III.39.b).

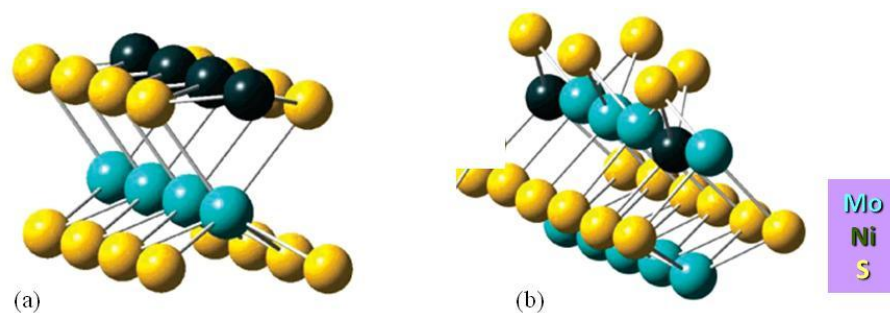
L'énergie calculée pour créer cette lacune est d'environ  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , alors qu'elle était de  $155 \text{ kJ mol}^{-1}$  sur le catalyseur non promu. Ceci montre bien que le nombre de lacunes doit être plus important sur une phase CoMoS par rapport à une phase  $\text{MoS}_2$ , et qu'elles devraient être présentes aussi bien sur le bord métallique que sur le bord soufre.



**Figure III.39** – Lacunes en soufre sur une phase CoMoS localisée sur le bord métallique (a) ; et sur le bord soufre (b) [présenté avec la permission de J.F. Paul, Lille].

En revanche, dans nos conditions opératoires, la substitution serait totale sur le bord métallique pour la phase NiMoS (Figure III.40.a) alors que le bord soufre ne serait que partiellement substitué (Figure III.40.b).

Ces représentations sont en accord avec les propositions faites par Raybaud et coll. [242] pour ce type de phase (Figure III.37). En effet, il a été calculé que la substitution de tous les atomes de molybdène par le nickel sur le bord métallique conduit à une surface stable où les atomes de nickel ont une coordination 4 dans un environnement plan carré [52,207].



**Figure III.40** – Représentation de deux bords d'une phase NiMoS : bord métallique 100 % promu (a) ; bord soufre 25 % promu (b) [207].

Ainsi, les lacunes sur le bord métallique d'une phase NiMoS seraient stables, alors que l'élimination d'un atome de soufre est requise pour former une lacune sur le bord soufre. Le calcul pour estimer le coût de la formation d'une telle lacune n'a pas été effectué à notre connaissance.

L'effet promoteur sur la voie HYD de désoxygénation du 2-EtPh, qui implique essentiellement des réactions d'hydrogénation, est 1,7 fois plus important en présence de nickel qu'en présence de cobalt. Ceci est en accord avec les résultats déjà rapportés dans la littérature : en effet le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus actif que le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon la voie HYD du phénol [133] et sur celle du 4-méthylphénol [130]. De plus, il est bien connu que les NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus actifs en hydrogénation que les CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que ce soit en HDS [196,243], en HDN [236] ou en hydrogénation des oléfines [244-246].

Selon la voie HYD du 2-EtPh les effets promoteurs du nickel et du cobalt (respectivement de 3,4 et de 2) sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus selon la voie HYD du dibenzothiophène (DBT) (compris entre 3 et 4) et celle du 4,6-diméthylthiophène (4,6-DMDBT) (compris entre 1,7 et 2,3) [196]. En effet, l'hydrodésulfuration du DBT et celle du 4,6-DMDBT s'effectue également selon deux voies parallèles : une voie de désulfuration directe (DSD) par rupture de la liaison C-S qui conduit à la formation des biphényles et une voie d'hydrogénation (HYD) conduisant aux cyclohexylbenzènes [196,243,247,248]. Ces deux voies peuvent être comparées aux deux routes de désoxygénation du 2-EtPh observées (DOD et HYD).

L'adsorption à plat du 2-EtPh requise pour la voie HYD pourrait être facilitée sur les sites métalliques nus (sans soufre adsorbé) qui existent sur le bord métallique 100 % promu par le nickel (Figure III.40.a), alors que ces sites seraient peu nombreux sur les bords métalliques des phases CoMoS (Figure III.38.a). De plus, la phase NiMoS présenterait une plus grande quantité de bords métalliques que la phase CoMoS.

La participation des « brim sites » qui peuvent être présents dans les catalyseurs promus comme proposé récemment par Moses et al. [77], ainsi que les sites localisés au niveau des coins, ne peuvent pas être exclus comme sites actifs pour les réactions d'hydrogénation des composés phénoliques.

Que ce soit sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le 2-EtPh apparaît moins réactif que le phénol et le 4-EtPh selon la voie HYD. Il a été rapporté dans la littérature que la réactivité en hydrogénation de composés aromatiques peut être corrélée à la présence de groupements électro-donneurs sur le noyau aromatique [134]. Ce type de groupement permet effectivement d'augmenter la densité électronique du noyau aromatique et donc favoriser son adsorption à plat sur le site actif, ce qui pourrait expliquer la plus grande réactivité du 4-EtPh par rapport à celle du phénol, mais cela n'explique pas le fait que le 2-EtPh soit le moins réactif.

De plus, cette réactivité du 2-EtPh est difficilement explicable par des problèmes de contrainte stérique due au groupement éthyle en position adjacente au groupe OH, puisque pour cette voie une adsorption à plat par le noyau aromatique est requise.

De plus, l'étude des catalyseurs modifiés par le potassium ou par le fluor confirme que les sites actifs en hydrogénation des alcènes (éthylcyclohexènes) sont probablement différents de ceux impliqués en hydrogénation des composés phénoliques puisque la voie HYD du CoMoK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est la plus faible alors que l'hydrogénation des alcènes en alcanes est favorisée sur ce catalyseur.

L'effet promoteur sur la voie DOD est important quand le cobalt est utilisé comme promoteur (égal à 3,8), alors qu'il est très faible en présence de nickel (égal à 1,2). En conséquence, la sélectivité DOD/HYD est plus élevée sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette sélectivité DOD/HYD semble également dépendre de la pression partielle en H<sub>2</sub>S : avec un mélange équimolaire 2-EtPh - H<sub>2</sub>S, la sélectivité (proche de 0,4) est plus faible que celle mesurée en défaut de H<sub>2</sub>S (égale à 1,3).

Nous avons également comparé les effets promoteurs du cobalt et du nickel sur la voie DOD du 2-EtPh à ceux obtenus sur la voie DSD de composés dibenzothiophéniques. Ces effets du Ni et du Co sont du même ordre de grandeur sur la voie DSD du DBT (compris entre 63 et 68) et plus faibles sur celle du 4,6-DMDBT (compris entre 4 et 6), l'effet promoteur du Ni étant toujours supérieur à celui du Co. Les effets promoteur plus faibles dans le cas du 4,6-DMDBT ont été expliqués par des contraintes stériques plus importantes dues à la présence des groupes méthyles en positions adjacentes à l'atome de soufre.

Dans notre cas, nous n'observons pratiquement pas d'effet promoteur du nickel sur la voie DOD du 2-EtPh. Ce résultat est surprenant puisque, si les sites impliqués dans la voie DOD sont similaires à ceux impliqués dans la voie DSD, les premiers devraient être également

promus par le nickel. Ainsi, la différence entre l'effet promoteur du nickel sur la voie de DOD du 2-EtPh par rapport à la voie DSD de composés benzothiophéniques, notamment le 4,6-DMDBT, pourrait s'expliquer en partie par la différence de la force entre la liaison C-O et la liaison C-S. En effet, l'énergie de la liaison C-O est environ 30 % plus élevée que celle de la liaison C-S [249].

Comme indiqué précédemment, la voie DOD nécessite une adsorption de type  $\eta_1$ , par l'atome d'oxygène, sur une lacune en soufre. Comme le cobalt, présent à la fois sur le bord métallique et sur le bord soufre, doit favoriser la création des lacunes sur les deux bords, ceci explique un effet promoteur relativement important du Co sur cette voie. Cet effet est plus important pour le 4-EtPh (proche de 20) que pour le 2-EtPh (proche de 6,3) en présence d'un défaut de  $H_2S$  dans le milieu réactionnel.

Cette influence de la position du groupe éthyle n'a pas été observée sur le catalyseur non promu puisque dans les mêmes conditions (30 kPa de  $H_2S$ ) le 2-EtPh était environ 1,5 fois plus réactif selon la voie DOD que le 4-EtPh.

Ainsi il semble que la position du groupe éthyle empêche l'accessibilité aux sites actifs en DOD du catalyseur  $CoMo/Al_2O_3$ . Ce problème de contrainte stérique au niveau du site actif a déjà été évoqué lors d'une étude sur l'hydrogénation d'oléfines par des catalyseurs sulfures [246]. De plus, il a déjà été observé en HDS du DBT et du 4,6-DMDBT que la présence des groupes méthyles induisant un gêne stérique lors de la désulfuration directe (voie DSD) entraînait une diminution de l'effet promoteur du cobalt, de 63 pour le DBT contre 4 pour le 4,6-DMDBT [196]. Odebumi et *al.* [126] ont également observé le même effet de gêne stérique dû à la présence du groupe méthyle en position ortho sur la désoxygénation des crésols sur catalyseur  $CoMo/Al_2O_3$ .

Sur la voie DOD des composés phénoliques, une gêne stérique liée à la présence d'un groupe éthyle en position adjacente au groupe OH est observée sur  $CoMo/Al_2O_3$  mais pas sur  $Mo/Al_2O_3$ . Il semble donc qu'une partie des lacunes créées grâce à la présence de cobalt soit moins accessible que celles présentés sur la phase non promue. Ces sites peu accessibles pourraient être localisés préférentiellement sur les bords soufres puisque ils semblent inactifs dans la phase  $MoS_2$  et actifs dans la phase  $CoMoS$ . Une autre explication possible est que les lacunes créées sur le bord métallique grâce à la présence de cobalt présenteraient des contraintes stériques importantes.

Même si l'addition de F ou de K n'a pas permis d'augmenter l'activité désoxygénante du  $CoMo/Al_2O_3$ , nous avons cependant mis en évidence que celle-ci est corrélée à la quantité des sites promus  $CoMoS$ , la voie DOD étant plus impactée par la présence de ces sites promus que la voie HYD.

En effet, nous avons mis en évidence qu'en plus de modifier les propriétés acido-basiques du support, par mesure de l'activité selon la voie ACI (augmentation dans le cas de CoMoF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diminution pour le CoMoK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la présence de F et de K permet également de modifier les propriétés électroniques de la phase sulfure conduisant à une quantité plus faible des sites promus.

Il a, par exemple, été rapporté lors de la transformation d'une charge représentative d'une essence de FCC (contenant du 2-méthylthiophène et une oléfine la 2,3-diméthylbut-2-ène sur catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que la présence de potassium a permis de modifier la sélectivité du catalyseur [232]. Globalement, une diminution de la conversion pour les molécules soufrées (HDS) et oléfiniques (HydO) a été mise en évidence. Néanmoins, l'effet est moins important pour la transformation du composé soufré. Ceci s'est traduit par un gain de sélectivité HDS/HydO.

Les caractérisations notamment par adsorption de molécules sondes (CO, CO<sub>2</sub>) suivie par IR ont mis en évidence une modification des propriétés électroniques de la phase sulfure et des propriétés acides. L'hydrogénation de l'oléfine 2,3-diméthylbut-2-ène qui fait intervenir tout d'abord son isomérisation en 2,3-diméthylbut-1-ène est alors ralentie. D'autre part, il a été rapporté qu'une balance adéquate des propriétés acido-basiques du catalyseur est requise pour permettre la transformation du tétrahydrothiophène en H<sub>2</sub>S et butadiène [250]. Enfin, Sarbak [251] a montré que l'incorporation du F sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> améliore son activité en HDS de thiophène dû à la présence des sites acides de Brønsted.

## V - CONCLUSION

Ces résultats ont permis de montrer que les produits de transformation du 2-EtPh sont les mêmes quel que soit le catalyseur sulfure (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La transformation du 2-EtPh est effectuée selon le même schéma réactionnel aussi bien pour les catalyseurs à base de molybdène promus ou non par le cobalt et par le nickel. Ainsi, nous avons mis en évidence trois voies de transformation : une voie conduisant majoritairement à l'éthylcyclohexane (voie HYD), une conduisant à l'éthylbenzène (voie DOD) et une conduisant à des produits oxygénés (majoritairement le phénol, et les diéthylphénols) ainsi qu'à leurs produits desoxygénés (benzène, cyclohexane, diéthylbenzènes et diéthylcyclohexanes). L'existence de cette dernière voie a bien mis en évidence le rôle de l'acidité de l'alumine sur la transformation du 2-éthylphénol. En effet, des produits oxygénés sont obtenus par dismutation et isomérisation. La réaction de dismutation ferait intervenir un mécanisme cationique. Les produits d'isomérisation sont obtenus par un mécanisme bimoléculaire : dismutation suivie par une transalkylation. En présence de phases sulfures, ces

produits oxygénés sont ensuite transformés par les deux voies de désoxygénation déjà décrites : la voie HYD et la voie DOD. En présence d'un mélange équimolaire  $H_2S - 2EtPh$ , quel que soit le catalyseur, la voie HYD est toujours la voie majoritaire de désoxygénation du 2-EtPh.

La présence de cobalt ou de nickel a permis d'augmenter considérablement la désoxygénation du 2-EtPh. Le nickel favorise l'hydrogénation (voie HYD), alors que le cobalt conduit à une augmentation de la désoxygénation par rupture directe de la liaison C-O (voie DOD), et ceci quel que soit le composé phénolique étudié (phénol, 2-EtPh ou 4-EtPh). Ainsi la plus grande sélectivité DOD/HYD a toujours été mesurée sur le  $CoMo/Al_2O_3$ . Ceci est très important dans la mesure où un des objectifs de cette étude est de limiter la consommation d'hydrogène dans le procédé d'hydrodésoxygénation. Le  $CoMo/Al_2O_3$  serait par conséquent le catalyseur de choix.

Ces effets promoteurs ont été expliqués par une augmentation du nombre de lacunes présentes sur les deux bords des feuillets de la phase sulfure (bord métallique et bord soufre). Les différences entre les effets du cobalt et du nickel résulteraient d'une différence de localisation des promoteurs : le nickel serait plutôt localisé sur le bord métallique alors que le cobalt plutôt sur le bord soufre.

La voie HYD implique tout d'abord une adsorption à plat par le cycle aromatique alors que la voie DOD exige tout d'abord une adsorption par l'atome d'oxygène. Ces deux types d'adsorptions pourraient se produire sur les lacunes en soufre, situées sur les deux bords d'un cluster sulfure promu, et probablement seulement sur les bords métalliques d'un cluster non promu. De plus, comme le nombre de lacunes est vraisemblablement limité sur le catalyseur non promu, les sites totalement sulfurés présentant un caractère métallique, dites « brim sites », localisés au niveau du plan basal des feuillets du  $MoS_2$ , pourraient être aussi actifs pour la voie HYD. Pour les catalyseurs promus, seul le bord métallique pourrait être actif dans la voie HYD alors que les deux bords (métallique et soufre) seraient responsables de la voie DOD.







## **CHAPITRE IV : ETUDE CINETIQUE DE TRANSFORMATION DU 2-ETHYLPHENOL**



Dans ce chapitre, nous présentons une étude de l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la réactivité du 2-EtPh, composé phénolique modèle, afin de déterminer les conditions opératoires optimales pour réaliser la désoxygénation d'une bio-huile.

Dans un premier temps, l'influence de la quantité de  $H_2S$  sur l'activité, la stabilité et la sélectivité des trois catalyseurs sulfurés fournis par Total ( $Mo/Al_2O_3$ ,  $CoMo/Al_2O_3$  et  $NiMo/Al_2O_3$ ) a été examinée. En effet, ces catalyseurs sulfures sont connus pour être très sensibles à la pression en  $H_2S$ , notamment en hydrodésulfuration.

L'activité de ces catalyseurs en absence de  $H_2S$  dans le milieu réactionnel a notamment été mesurée puisque il est connu que les bio-huiles à traiter dans un procédé d'HDO ont une teneur quasi nulle en soufre.

Une étude systématique des différents paramètres expérimentaux a ensuite été réalisée. Ainsi, l'influence de la pression partielle en hydrogène et en composé oxygéné ainsi que celle de la température sur la transformation du 2-EtPh ont été mesurées pour les trois catalyseurs sulfures, afin d'établir les conditions permettant notamment d'obtenir la meilleure sélectivité en désoxygénation directe (DOD), par rapport à la voie hydrogénante (HYD). En effet, afin de limiter la consommation d'hydrogène, paramètre important dans la mise en place d'un procédé d'hydrodésoxygénation, la désoxygénation de composés phénoliques doit être effectuée majoritairement par la voie DOD.

Comme l'élimination d'oxygène à partir de composés phénoliques conduit à la production d'eau, son effet sur l'activité et la stabilité des trois catalyseurs sulfures a également été chiffré.

### **I - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE EN $H_2S$**

Il est connu que la pression partielle en  $H_2S$  a un effet important sur l'activité des catalyseurs sulfures, que ce soit en HDS, en HDN ou en HDO, nous avons donc mesuré son influence à la fois sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des trois catalyseurs sulfures ( $Mo/Al_2O_3$ ,  $CoMo/Al_2O_3$  et  $NiMo/Al_2O_3$ ). Pour cela, la pression partielle en  $H_2S$  a été modifiée tout en maintenant constantes les pressions partielles des autres constituants du mélange réactionnel, ainsi que le rapport  $H_2/HC$  (Tableau IV.1). L'influence de  $H_2S$  n'a pas été mesurée par des expériences réalisées en créneaux, mais par des expériences indépendantes où pour une pression en  $H_2S$  donnée, l'activité des catalyseurs a été suivie pendant au moins 30 heures.

La transformation du 2-EtPh a été étudiée sur 100 mg de catalyseur non promu (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et sur 50 mg des catalyseurs promus (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Tableau IV.1** - Pressions totales et partielles des différents réactifs utilisées pour l'étude de l'influence de la pression partielle en H<sub>2</sub>S sur la transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés.

	Pressions partielles				
	(MPa)		(kPa)		
P <sub>totale</sub>	H <sub>2</sub>	toluène	Composé oxygéné	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>
7,00	5,75	1,10-1,20	49	0-49	0-49

### I. 1 - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en absence de H<sub>2</sub>S

#### I. 1. 1 - Influence du temps de travail

En absence de H<sub>2</sub>S dans la charge réactionnelle, l'évolution de l'activité en désoxygénation ainsi que celle mesurée selon les différentes voies de transformation (HYD, DOD, ACI) en fonction du temps de travail est présentée Figure IV.1. Une désactivation importante des deux catalyseurs promus est observée alors que le catalyseur non promu est stable. Après 40 heures de réaction, les trois catalyseurs présentent sensiblement les mêmes activités en désoxygénation (Figure IV.1.a).

La désactivation observée peut être modélisée en utilisant la fonction (1) qui permet de déterminer l'évolution de l'activité (A<sub>t</sub>) des catalyseurs sulfures en fonction du temps. Les courbes présentées sur la Figure IV.1 sont obtenues par cette modélisation.

$$f(A_t) = \frac{A_0}{(1+t)^n} \quad (1)$$

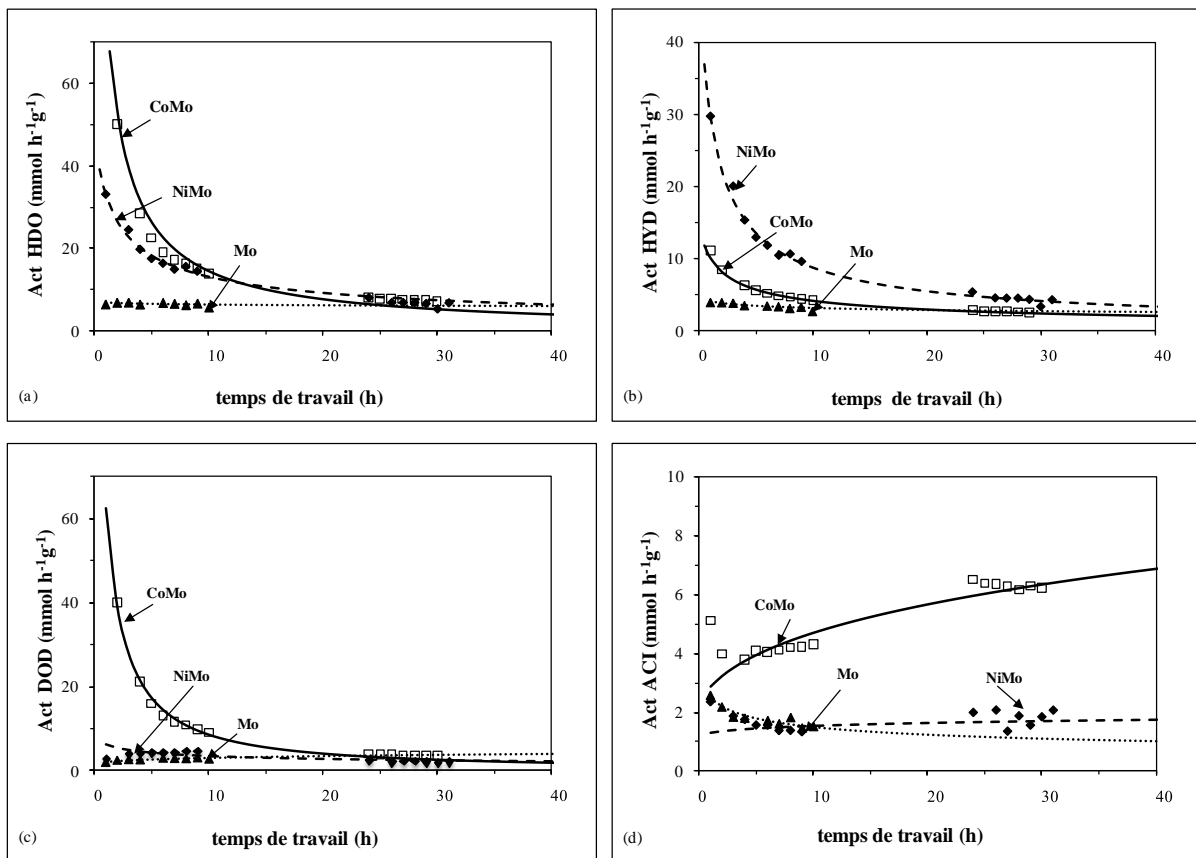
où A<sub>t</sub> : Activité à un temps t  
 A<sub>o</sub> : Activité initiale  
 t : temps de travail  
 n : facteur de désactivation

Cette loi permet d'estimer l'activité initiale A<sub>o</sub> des catalyseurs sulfures par extrapolation de l'activité pour un temps de travail proche de 0. Elle permet également de chiffrer la

désactivation par la valeur de  $n$ , c'est-à-dire que plus  $n$  est grand plus la désactivation est importante (Tableau IV.2).

La désactivation a également été chiffrée par la valeur de l'activité résiduelle ( $A_{\text{résiduelle}}$ ) correspondant au rapport entre l'activité obtenue après 30 heures ( $A_{30h}$ ) et celle estimée initialement ( $A_0$ ).

Le  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est initialement environ 3 fois plus actif en désoxygénation que le  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mais sa désactivation est beaucoup plus rapide puisque la valeur de  $n$  est de 0,99 pour  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 0,57 pour  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ce qui correspond respectivement à des activités résiduelles après 30 heures de 5 % et de 10 % (Tableau IV.2). En revanche, le  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  présente une stabilité remarquable en absence de  $\text{H}_2\text{S}$  avec une valeur de  $n$  de 0,04, correspondant à une activité résiduelle de 90 %. Après 30 heures de travail, les trois catalyseurs ont sensiblement les mêmes activités en désoxygénation (comprises entre 6 et 7,5  $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ).



**Figure IV.1** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés à 340°C en absence de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{H}_2/\text{HC} = 1137 \text{ NL/L}$ ). Evolution de l'activité en fonction du temps du travail : Activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b) ; voie DOD (c) ; voie ACI (d). Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles) et le modèle de désactivation (lignes).

Selon la voie HYD (Figure IV.1.b), le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le plus actif initialement mais il présente la désactivation la plus importante pour cette voie, l'activité résiduelle n'étant que de 10 %. Le catalyseur non promu montre la plus faible activité mais la meilleure stabilité selon cette voie (n égal à 0,15). Après 40 heures, les activités selon la voie HYD de ces trois catalyseurs sont du même ordre de grandeur (comprises entre 3 et 4 mmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>).

**Tableau IV.2** - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs à base de Mo sulfuré en absence de H<sub>2</sub>S. Mesure de l'activité initiale, du facteur n et de l'activité résiduelle après 30 heures.

	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	A <sub>0</sub> <sup>(1)</sup>	n <sup>(2)</sup>	A <sub>résiduelle</sub> <sup>(3)</sup>	A <sub>0</sub> <sup>(1)</sup>	n <sup>(2)</sup>	A <sub>résiduelle</sub> <sup>(3)</sup>	A <sub>0</sub> <sup>(1)</sup>	n <sup>(2)</sup>	A <sub>résiduelle</sub> <sup>(3)</sup>
HDO	7	0,04	0,9	155	0,99	0,05	59	0,57	0,1
Voie HYD	5	0,15	0,6	15	0,52	0,2	50	0,72	0,1
Voie DOD	2	~ 0	1,9	141	1,17	0,02	8	0,35	0,3
Voie ACI	3	0,30	0,4	2	-0,29	2,7	4	0,19	1,0

<sup>(1)</sup> : A<sub>0</sub> : activité initiale estimée par modélisation (mmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>);

<sup>(2)</sup> : n : facteur de désactivation ;

<sup>(3)</sup> : Activité résiduelle calculée par le rapport de l'activité mesurée après 30h et A<sub>0</sub>.

En DOD, le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est initialement le plus actif, mais une forte désactivation est également observée puisque son activité résiduelle est très faible, proche de 0 (Figure IV.1.c). Les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent une très faible activité selon cette voie mais sont relativement stables. Comme observé pour la voie HYD, après 30 heures, les activités en DOD pour les trois catalyseurs sont comparables (comprises entre 2,4 et 3,7 mmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>).

L'activité du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon la voie ACI est plus élevée que celle du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure IV.1.d). Pour cette voie, la perte d'activité la plus importante est observée sur le catalyseur non promu, alors qu'une légère activation est observée sur le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette voie devient même la voie majoritaire de transformation du 2-EtPh sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 30 heures de travail. Les deux autres catalyseurs présentent sensiblement les mêmes activités selon cette voie.

### I. 1. 2 - Caractérisation des catalyseurs après réaction

Afin de connaître l'origine de la désactivation des catalyseurs promus observée en absence de H<sub>2</sub>S, les teneurs en carbone et en soufre (après réaction) sur les trois catalyseurs ont été mesurées (Tableau IV.3). Elles sont comparées à celles observées après sulfuration et après transformation du 2-EtPh en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S.

En absence de H<sub>2</sub>S, les teneurs en carbone mesurées sont les plus importantes. Par exemple, pour les catalyseurs promus, la quantité de carbone est environ 2,7 fois plus élevée en absence de H<sub>2</sub>S dans la charge réactionnelle qu'en présence de 49 kPa de H<sub>2</sub>S. Cette augmentation est plus faible dans le cas du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Quelles que soient les conditions de réaction, la quantité de soufre sur le catalyseur non promu est stable (proche de 5 % pds.). Par contre une diminution importante de cette teneur sur les catalyseurs promus après transformation du 2-EtPh en absence de H<sub>2</sub>S est observée. En effet, une perte de phase sulfure d'environ 30 % est obtenue pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alors qu'elle est de 50 % pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau IV.3).

**Tableau IV.3** - Composition chimique en carbone et en soufre mesurée sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parés sulfuration et après réaction en transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa en absence de H<sub>2</sub>S.

	Après sulfuration		Après réaction 49 kPa H <sub>2</sub> S		Après réaction 0 kPa H <sub>2</sub> S	
	C	S	C	S	C	S
	(% pds.)	(% pds.)	(% pds.)	(% pds.)	(% pds.)	(% pds.)
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	5,3	3,9	5,1	5,1	5,0
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	7,4	3,3	7,2	9,0	5,0
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	7,9	3,0	6,6	8,0	3,8

La désactivation observée pour les deux catalyseurs promus pourrait être ainsi expliquée par deux phénomènes : perte de la phase sulfure et/ou dépôt de carbone.

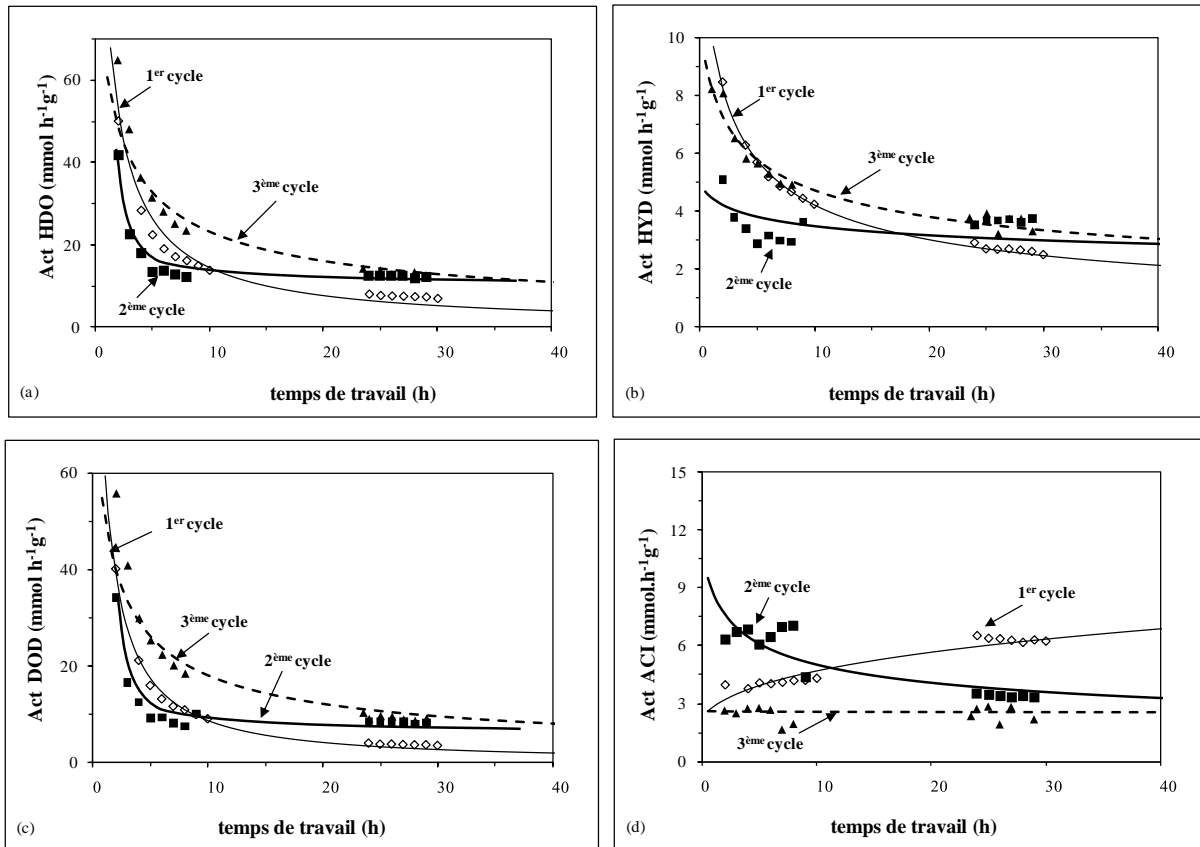
### *I. 1. 3 - Etude de procédés de régénération des catalyseurs promus (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en absence de H<sub>2</sub>S*

Afin de clarifier l'origine de la désactivation observée en absence de H<sub>2</sub>S, deux traitements de régénération ont été effectués sur les catalyseurs promus : un traitement par simple resulfuration et un traitement oxydant (injection d'oxygène dans l'hélium) suivi par une resulfuration.

#### *I. 1. 3. a - Procédures de régénération du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

La transformation du 2-EtPh a été suivie en absence de H<sub>2</sub>S à 340°C sous 7 MPa de pression totale pendant 30 heures (1<sup>er</sup> cycle). Le catalyseur est ensuite resulfuré pendant la nuit dans les mêmes conditions que celles utilisées classiquement.

La transformation du 2-EtPh est alors effectuée pendant environ 30h dans les mêmes conditions que celles utilisées dans la première étape (2<sup>ème</sup> cycle). Ensuite le catalyseur est soumis à un traitement oxydant à 350°C à pression atmosphérique sous mélange He + O<sub>2</sub> à 1 % en oxygène (débit de 9,8 NL h<sup>-1</sup>) pendant 4 heures. Ce traitement a pour but d'éliminer le coke déposé sur le catalyseur. Le catalyseur est ensuite resulfuré dans les conditions classiques, et testé en HDO du 2-EtPh (3<sup>ème</sup> cycle) (Figure IV.2).



**Figure IV.2** – Etude de la régénération par sulfuration et par traitement oxydant et resulfuration du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la transformation du 2-EtPh à 340°C en absence de H<sub>2</sub>S (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L). Effet sur l'activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b), voie DOD (c) ; voie ACI (d). Résultats expérimentaux (symboles) et le modèle de désactivation (lignes) (◇ : 1<sup>ère</sup> cycle ; ■ : 2<sup>ème</sup> cycle ; ▲ : 3<sup>ème</sup> cycle).

Les résultats obtenus montrent que la désactivation du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observée en absence de H<sub>2</sub>S n'est pas irréversible puisque un traitement oxydant suivi d'une resulfuration (3<sup>ème</sup> cycle) permet de restaurer l'activité désoxygénante de ce catalyseur (Figure IV.2.a).

L'activité mesurée après 30 heures selon la voie DOD, voie majoritaire de transformation du 2-EtPh sur ce catalyseur, est même plus élevée après ce traitement que celle mesurée lors du 1<sup>er</sup> cycle (Figure IV.2.c).

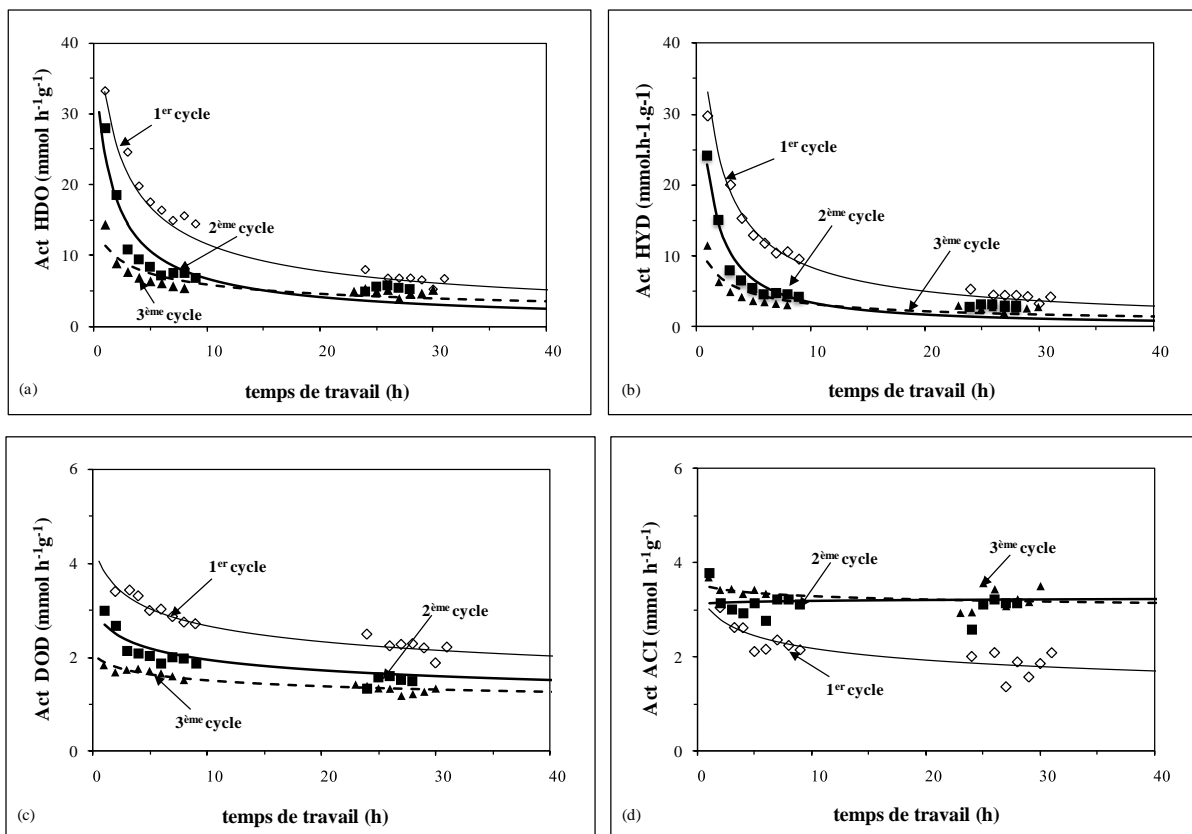


Le traitement par simple resulfuration (2<sup>ème</sup> cycle) ne permet pas de retrouver l'activité initiale en DOD mais aucune désactivation additionnelle n'est observée lors de ce cycle. En effet, l'activité mesurée en DOD après 30 heures pendant le 2<sup>ème</sup> cycle est supérieure à celle observée lors du 1<sup>er</sup> cycle et identique à celle du 3<sup>ème</sup> cycle pour le même temps de travail. Comme observé pour la voie DOD, le traitement oxydant-resulfuration permet de restaurer entièrement l'activité selon la voie HYD (Figure IV.2.b).

L'évolution de l'activité selon la voie ACI semble assez aléatoire dans ces conditions de réaction puisque une procédure de resulfuration semble augmenter l'activité selon cette voie, alors qu'après le traitement oxydant suivi d'une resulfuration, son activité est réduite (Figure IV.2.d).

I. 1. 3. b - Procédures de régénération du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il apparaît clairement que ces traitements ne permettent pas de retrouver les activités en HDO mesurées lors de 1<sup>er</sup> cycle (Figure IV.3.a).



**Figure IV.3** – Etude de la régénération par sulfuration et par traitement oxydant et resulfuration du catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la transformation du 2-EtPh à 340°C en absence de H<sub>2</sub>S (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L). Effet sur l'activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b), voie DOD (c) ; voie ACI (d). Résultats expérimentaux (symboles) et le modèle de désactivation (lignes) ( $\diamond$  : 1<sup>ère</sup> cycle ;  $\blacksquare$  : 2<sup>ème</sup> cycle ;  $\blacktriangle$  : 3<sup>ème</sup> cycle).

Sa désactivation est donc en partie irréversible, contrairement à ce qui était observé pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De plus, le traitement par simple resulfuration (2<sup>ème</sup> cycle) conduit à de meilleurs résultats que le traitement par oxydation-resulfuration (3<sup>ème</sup> cycle), que ce soit sur la voie HYD (Figure IV.3. b) ou sur la voie DOD (Figure IV.3.c). Seule l'activité selon la voie ACI est totalement récupérée et reste stable après le 2<sup>ème</sup> cycle (Figure IV.3.d).

Ces résultats semblent montrer que le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est moins stable que le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les conditions extrêmes d'un procédé d'HDO et qu'une évolution irréversible de la phase NiMoS semble se produire en absence de H<sub>2</sub>S.

### *I. 1. 4 - Caractérisations des catalyseurs promus après test de régénération*

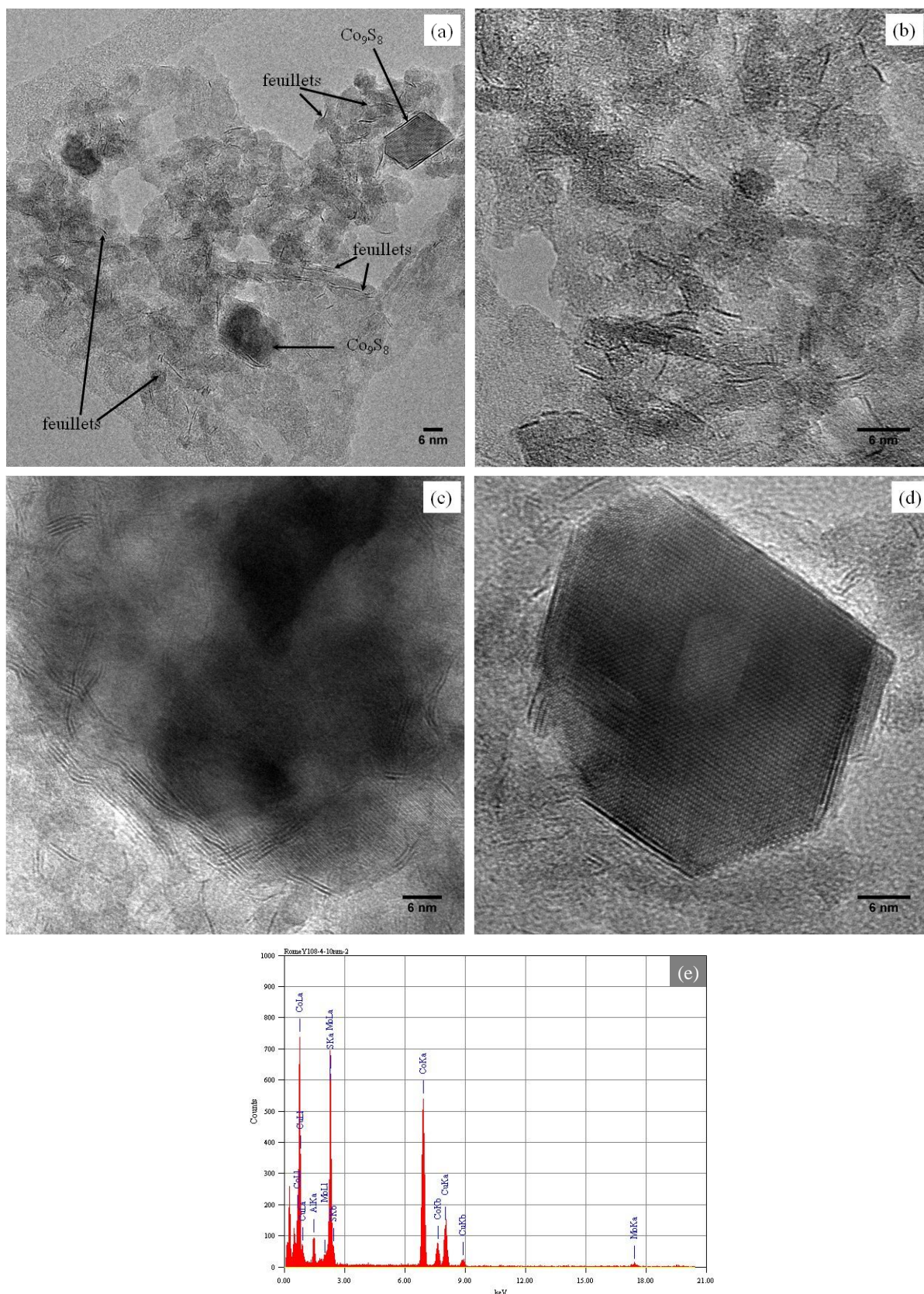
Afin de mettre en évidence l'origine de la désactivation des catalyseurs promus observées en absence de H<sub>2</sub>S, une caractérisation par MET de ces deux catalyseurs obtenus après le 3<sup>ème</sup> cycle a été effectuée.

L'analyse du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après réaction en absence de H<sub>2</sub>S montre bien la présence des structures lamellaires caractéristiques de feuillets de la phase sulfure (Figure IV.4.a et b).

De plus, on note la présence de grosses particules composées majoritairement de cobalt et de soufre (Figure IV.4 a et d), comme le montre l'analyse par EDX réalisée sur une de ces particules avec une taille de sonde de 10 nm (Figure IV.4.e). Le cliché de micro diffraction électronique d'une de ces particules (non montré ici) permet de l'associer à la phase du sulfure de cobalt Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.

Ces particules de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> ont une forme pseudo-rhombique avec une taille moyenne pour les plus petites d'environ 304 nm<sup>2</sup> et pour les plus grandes d'environ 2200 nm<sup>2</sup>.

Les feuillets observés sur ce catalyseur ont une taille moyenne de 2,9 nm et un empilement moyen de 1,6, similaires à ceux observés sur le catalyseur après sulfuration. Cependant, les feuillets présents à proximité des particules de sulfure de cobalt présentent une taille plus élevée (comprise entre 8 nm et 20 nm) avec un empilement moyen de 2.



**Figure IV.4** – Images MET du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après réaction en absence de H<sub>2</sub>S : feuilletts caractéristiques de phase sulfure et grandes particules de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (a) ; feuilletts de phase sulfure (b) ; détails des feuilletts autour d’une particule de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (c) ; détail d’une particule de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (d) ; analyse EDX d’une particule de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (e).

La présence de ces particules de sulfure de cobalt met en évidence la ségrégation du promoteur de la phase mixte due aux conditions très réductrices de réaction quand  $H_2S$  n'est pas présent dans le milieu réactionnel. En plus, ces résultats semblent indiquer que la ségrégation du promoteur conduit à une augmentation de la taille des feuillets de  $MoS_2$ .

Dans le cas du  $NiMo/Al_2O_3$ , les analyses par MET confirment la diminution du taux de soufre mesurée par analyses élémentaires (Tableau IV.3) puisque un nombre limité de feuillets est observé (Figure IV.5.a).

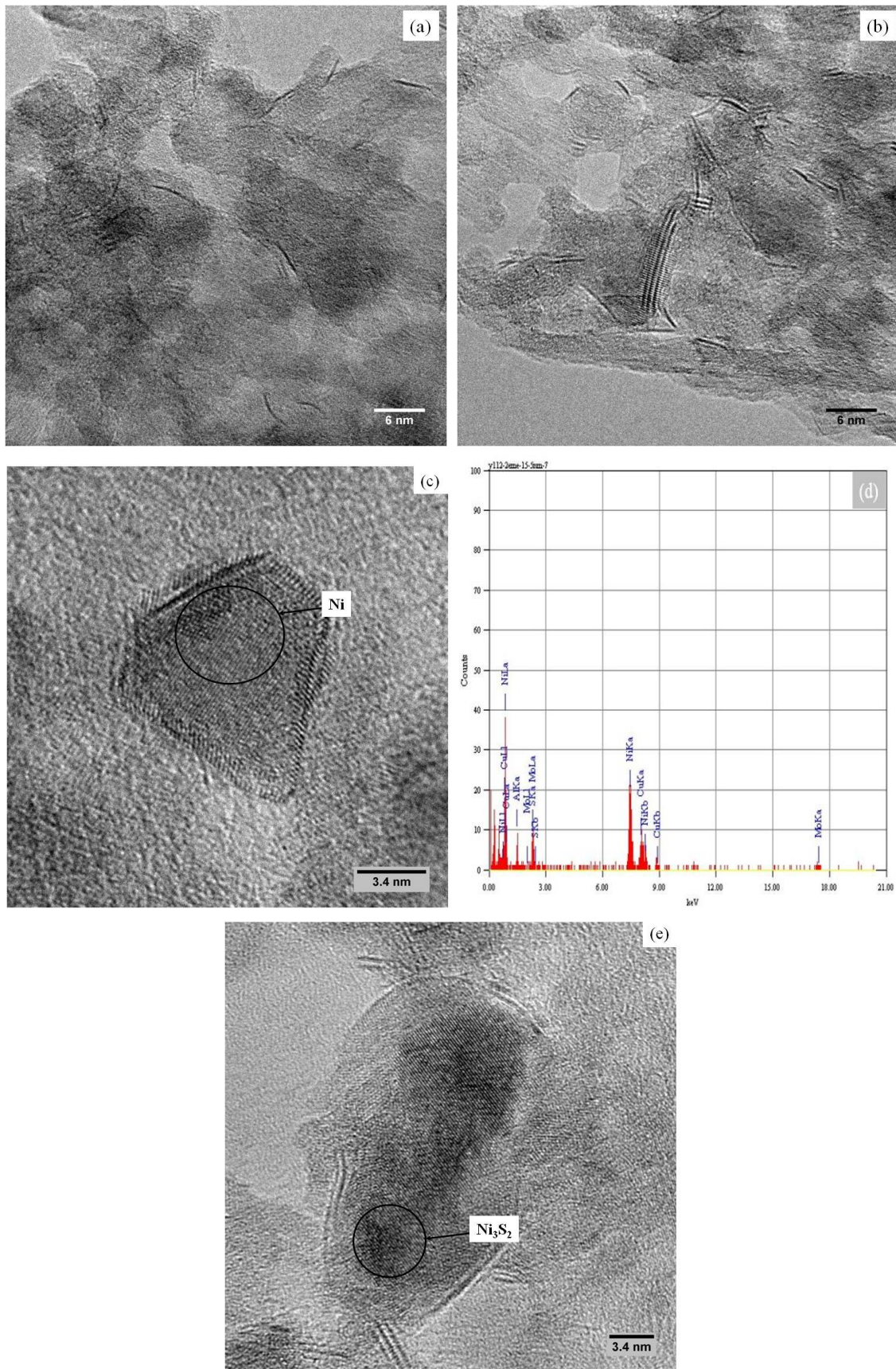
De plus, il semble que leur taille soit plus élevée après réaction qu'après une simple sulfuration (40 % d'augmentation environ), mais l'empilement moyen n'est que de 1.

Sur certaines régions, des feuillets beaucoup plus longs et courbés, entre 6 nm et 13 nm, avec un empilement compris entre 2 et 3, sont observés (Figure IV.5.b). Ces feuillets ressemblent à ceux présents sur le catalyseur non promu. Des particules de différentes formes et des tailles comprises entre  $75\text{ nm}^2$  pour les plus petites et de  $175\text{ nm}^2$  pour les plus grandes sont observées.

L'analyse de ces particules a montré la présence à la fois de  $Ni_3S_2$  et de nickel métallique. Par exemple, sur une particule de  $72\text{ nm}^2$  présentée sur la Figure IV.5.c, l'analyse par EDX réalisée avec une taille de sonde de 5 nm et reportée sur la Figure IV.5.d, montre une composition de 82 % pds. de nickel et de 18 % pds. de soufre. Cependant, l'analyse par micro diffraction d'électrons effectuée sur la zone signalée de la Figure IV.5.c, permet d'assigner la phase présente à du nickel sous forme métallique. Sur une autre particule (Figure IV.5.d), l'analyse par micro diffraction d'électrons permet d'associer la phase à du  $Ni_3S_2$ .

Il semble donc que la réaction en absence de  $H_2S$  conduit à la ségrégation du Ni sous la forme de  $Ni_3S_2$ , et qui évolue au cours du temps de travail en Ni métallique. Ceci pourrait expliquer la désactivation irréversible et continue observé sur ce catalyseur.

Ces résultats confirment que la démixion de la phase promue est une des causes de désactivation des catalyseurs sulfures en conditions extrêmes d'HDO.



**Figure IV.5** – Image MET de catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : feuillets caractéristiques de phase sulfure (a) ; feuillets courbes et grands (b) ; détail d’une particule de nickel métallique (c) ; analyse EDX de la particule c (d) ; détail d’une particule de sulfure de nickel Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (d).

## I. 2 - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de 10 kPa en H<sub>2</sub>S

La stabilité de ces trois catalyseurs a été également étudiée en présence d'une faible quantité de H<sub>2</sub>S dans la charge réactionnelle (10 kPa). Les expériences ont été réalisées à 340°C sous 7 MPa de pression totale, tout en gardant le rapport H<sub>2</sub>/HC et la pression en 2-EtPh constants.

### I. 2. 1 - Influence du temps de travail

L'addition dans la charge d'une faible quantité de H<sub>2</sub>S permet de limiter la désactivation en HDO des catalyseurs promus (Figure IV.6.a). En effet, en absence de H<sub>2</sub>S les catalyseurs promus présentaient sensiblement la même activité que le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 30 heures de réaction, alors qu'en présence de H<sub>2</sub>S, ils sont toujours plus actifs que le catalyseur non promu, le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant le plus actif en HDO. Après 30 heures de réaction les catalyseurs promus (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont respectivement 4,5 fois et 3 fois plus actifs que le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le catalyseur le moins stable puisque son activité résiduelle en HDO n'est que de 60 % (Tableau IV.4).

**Tableau IV.4** - Transformation du 2-EtPh sur catalyseur à base de Mo sulfuré en présence de 10 kPa de H<sub>2</sub>S. Mesure de l'activité initiale, du facteur n et de l'activité résiduelle après 30 heures.

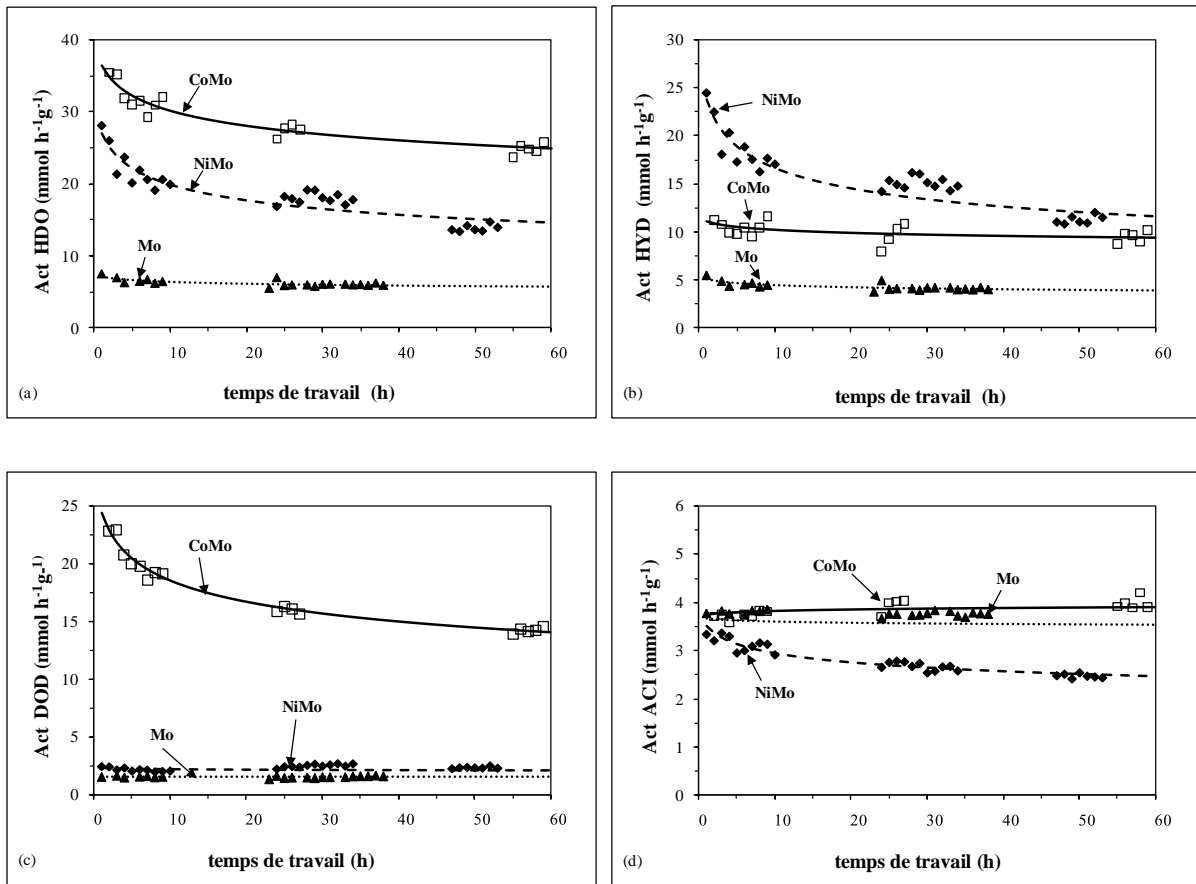
	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	A <sub>0</sub> <sup>(1)</sup>	n <sup>(2)</sup>	A <sub>résiduelle</sub> <sup>(3)</sup>	A <sub>0</sub> <sup>(1)</sup>	n <sup>(2)</sup>	A <sub>résiduelle</sub> <sup>(3)</sup>	A <sub>0</sub> <sup>(1)</sup>	n <sup>(2)</sup>	A <sub>résiduelle</sub> <sup>(3)</sup>
HDO	7	0,07	0,8	42	0,11	0,7	31	0,18	0,6
Voie HYD	5	0,08	0,8	12	0,05	0,9	28	0,21	0,5
Voie DOD	1	~0	1,0	27	0,16	0,6	2	0,04	1,0
Voie ACI	4	0,01	1,0	4	0,01	1,1	4	0,10	0,7

<sup>(1)</sup> : A<sub>0</sub> : activité initiale estimée par modélisation (mmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>);

<sup>(2)</sup> : n : facteur de désactivation ;

<sup>(3)</sup> : A<sub>résiduelle</sub> : Activité résiduelle calculée par le rapport de l'activité mesurée après 30h et A<sub>0</sub>.

Alors que les activités selon la voie HYD du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont relativement stables, celle du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue fortement avec le temps de travail (Figure IV.6.b). En effet, la valeur n, chiffrant la désactivation, est la plus élevée pour la voie HYD du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (égal à 0,21) alors qu'elles sont inférieures à 0,1 pour CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau IV.4).



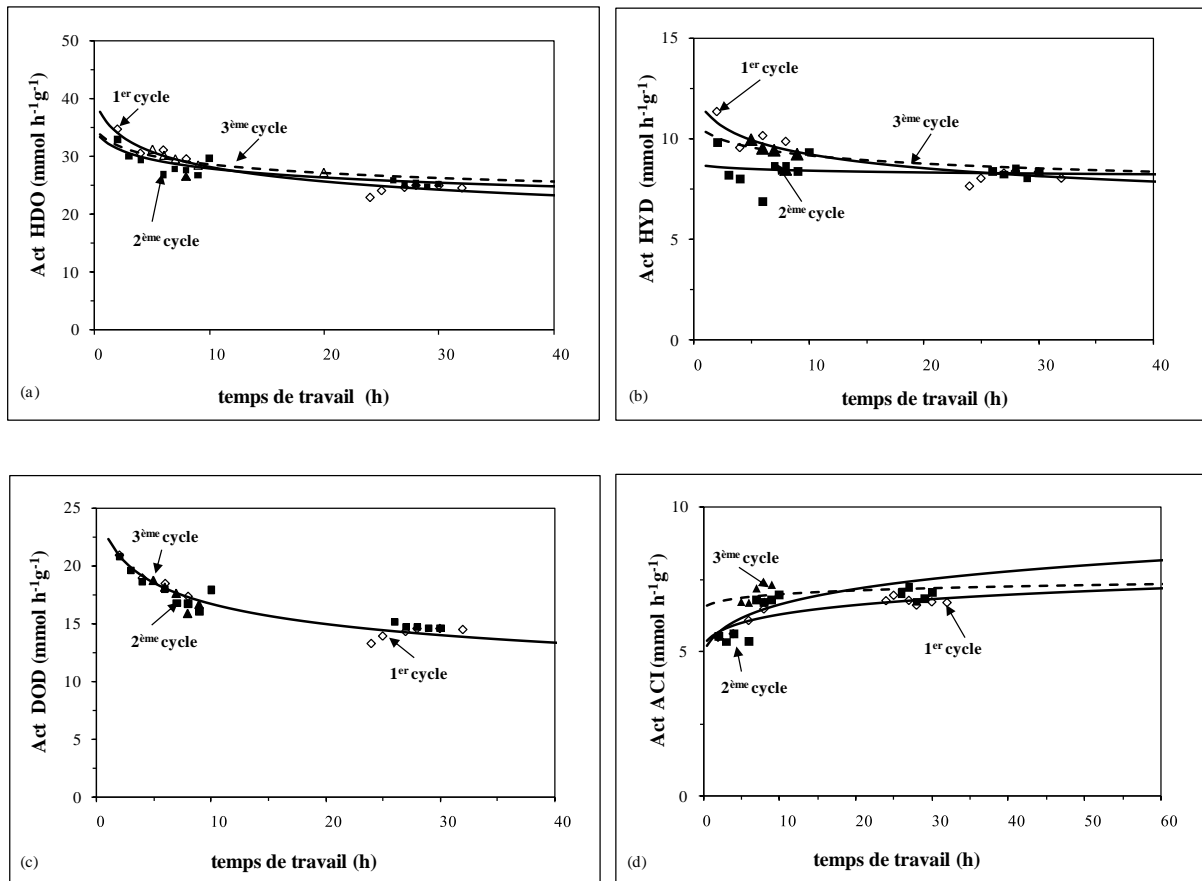
**Figure IV.6** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés à 340°C en présence de 10 kPa en H<sub>2</sub>S fonction du temps du travail (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L). Evolution de l'activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b) ; voie DOD (c) ; voie ACI (d). Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles) et le modèle de désactivation (lignes).

Comme observé en absence de H<sub>2</sub>S, le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est clairement le plus actif selon la voie DOD (Figure IV.6.c). Il est environ 13 fois plus actif initialement que le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cependant sa désactivation est relativement élevée ( $A_{\text{résiduelle}}$  de 60 %), alors que les deux autres catalyseurs sont très stables puisque les activités mesurées après 30 heures sont pratiquement identiques à celles mesurées initialement. De plus, le catalyseur non promu présente une activité en DOD proche de celle du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau IV.4).

Selon la voie ACI, les trois catalyseurs ont environ les mêmes activités initiales (Figure IV.6.d). Cependant, alors que le catalyseur promu par le cobalt et le non promu sont relativement stables ( $n=0,01$ ), le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une désactivation légèrement plus importante ( $n=0,1$ ).

I. 2. 2 - Etude de procédés de régénération du catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les deux traitements de régénération, déjà utilisés en absence de  $\text{H}_2\text{S}$ , ont seulement été testés sur le  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en présence de 10 kPa de  $\text{H}_2\text{S}$  à  $340^\circ\text{C}$  et sous 7 MPa de pression totale. Le 1<sup>er</sup> cycle représente l'évolution de l'activité du catalyseur neuf sulfuré, le 2<sup>ème</sup> cycle est obtenu après resulfuration du catalyseur après 30 heures de réaction et le 3<sup>ème</sup> cycle est obtenu après traitement oxydant (mélange  $\text{He}+\text{O}_2$  1 %) puis sulfuration du catalyseur après le 2<sup>ème</sup> cycle.



**Figure IV.7** – Etude de régénération par sulfuration et par traitement thermique et resulfuration du catalyseur  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour la transformation du 2-EtPh à  $340^\circ\text{C}$  en présence de 10 kPa de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{H}_2/\text{HC} = 1137 \text{ NL/L}$ ). Effet sur l'activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b) ; voie DOD (c) ; voie ACI (d). Résultats expérimentaux (symboles) et le modèle de désactivation (lignes) ( $\diamond$  : 1<sup>ère</sup> cycle ;  $\blacksquare$  : 2<sup>ème</sup> cycle ;  $\blacktriangle$  : 3<sup>ème</sup> cycle).

Il apparaît clairement que les deux procédures utilisées permettent la régénération de l'activité HDO du  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure IV.7.a et Tableau IV.5).



**Tableau IV.5** - Transformation du 2-EtPh sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, Effet des traitements de régénération sur la stabilité du catalyseur en présence de 10 kPa de H<sub>2</sub>S.

	1 <sup>er</sup> cycle (Stabilisation)		2 <sup>ème</sup> cycle (après resulfuration)		3 <sup>ème</sup> cycle (après traitement thermique puis resulfuration)	
	A <sub>0</sub> <sup>(1)</sup> (mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	n <sup>(2)</sup>	A <sub>0</sub> <sup>(1)</sup> (mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	n <sup>(2)</sup>	A <sub>0</sub> <sup>(1)</sup> (mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	n <sup>(2)</sup>
HDO	40	0,15	35	0,09	35	0,08
Voie HYD	12	0,12	9	0,02	11	0,07
Voie DOD	25	0,14	24	0,14	23	0,13
Voie ACI	5	-0,08	5	-0,12	7	~0

<sup>(1)</sup> : A<sub>0</sub> : activité initiale estimée par modélisation ;

<sup>(2)</sup> : n : facteur de désactivation.

Pour la voie HYD (Figure IV.7.b), on observe que l'étape de resulfuration ne permet pas de récupérer complètement l'activité (perte d'environ 30 %), mais la stabilité est nettement améliorée (n=0,02) (Tableau IV.5). En revanche, le deuxième traitement (mélange oxydant + resulfuration) permet d'obtenir sensiblement le même profil d'activité en HYD que celui obtenu lors du 1<sup>er</sup> cycle.

L'activité en DOD voie majoritaire de désoxygénation du 2-EtPh sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est entièrement restaurée par ces deux procédures puisque, quel que soit le cycle considéré, les activités selon cette voie sont pratiquement identiques (Figure IV.7.c).

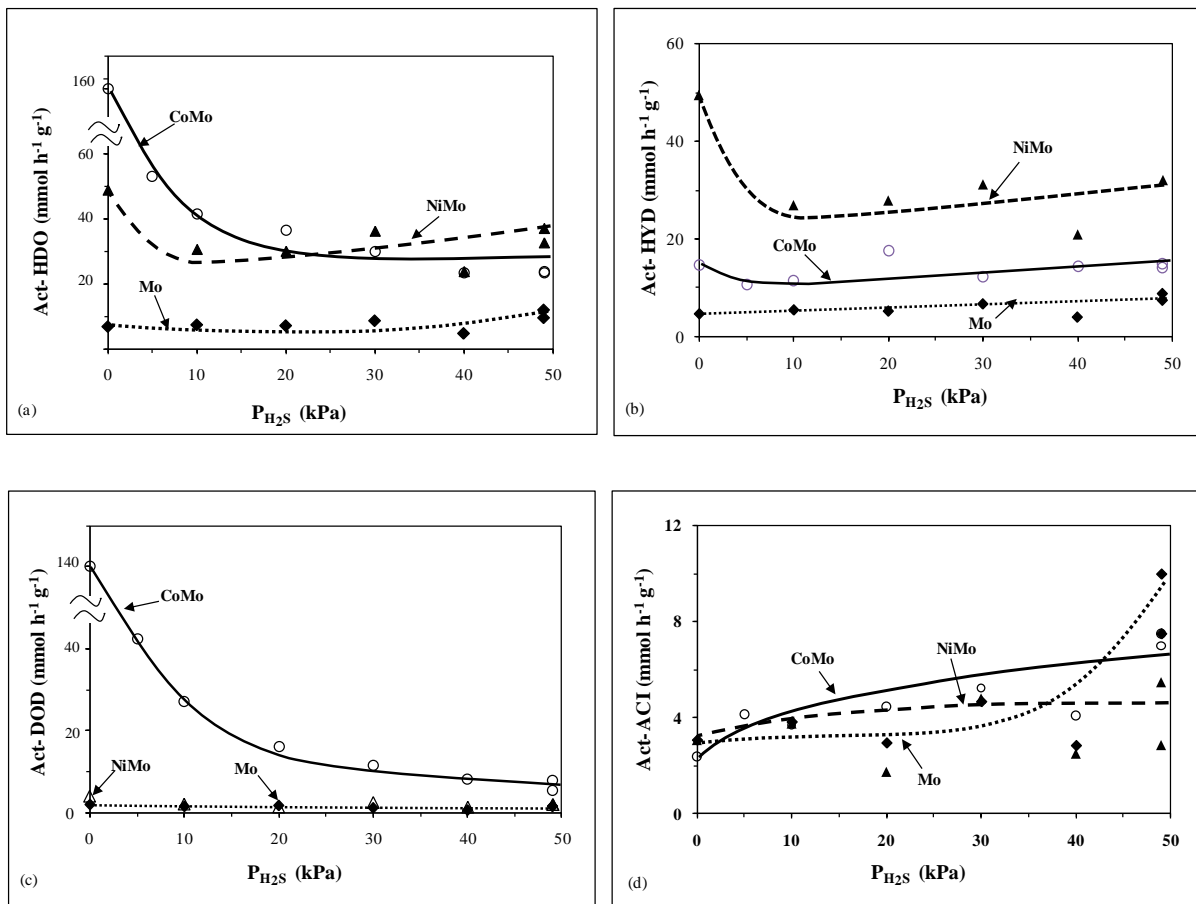
Comme observé pour la voie DOD, les activités selon la voie ACI mesurées pendant les trois cycles sont toujours du même ordre de grandeur (Figure IV.7.d).

### I. 3 - Mesure de l'influence de la pression partielle de H<sub>2</sub>S

Pour évaluer l'effet de la pression partielle en H<sub>2</sub>S sur l'HDO de la molécule oxygénée modèle, le 2-EtPh, différentes charges liquides ont été utilisées afin de générer les différentes pressions partielles en H<sub>2</sub>S requises dans le milieu réactionnel (0, 5, 10, 20, 30, 40 et 49 kPa en H<sub>2</sub>S), tout en maintenant constants les autres paramètres (pression partielle en H<sub>2</sub> de 5,75 MPa et en composé oxygéné de 49 kPa). Cette étude a été réalisée à l'aide d'expériences indépendantes à 340°C, sous 7 MPa de pression totale et avec un rapport H<sub>2</sub>/HC égale à 1137 NL/L.

I. 3. 1 - Influence de  $H_2S$  sur l'activité

L'impact de  $H_2S$  sur l'activité en HDO et sur les trois voies de transformation du 2-EtPh est mis en évidence (Figure IV.8). Ainsi, l'introduction de  $H_2S$  entraîne une diminution très importante de l'activité initiale en HDO du CoMo/ $Al_2O_3$  puisque l'introduction de 10 kPa de  $H_2S$  conduit à une perte d'activité initiale de 73 %. Au-delà de 10 kPa de  $H_2S$ , l'effet inhibiteur de  $H_2S$  est beaucoup moins marqué sur l'activité en HDO du CoMo/ $Al_2O_3$ . En effet la diminution de cette activité est de 40 % quand la pression en  $H_2S$  croit de 10 kPa à 49 kPa (Figure IV.8.a). Le NiMo/ $Al_2O_3$  est moins sensible à  $H_2S$  que le CoMo/ $Al_2O_3$ , l'introduction de 10 kPa de  $H_2S$  ne conduit qu'à une perte de 37 % de son activité initiale par rapport à celle mesurée en absence de  $H_2S$ . Sur le NiMo/ $Al_2O_3$  un effet promoteur de  $H_2S$  sur l'activité en HDO est ensuite observé.



**Figure IV.8** – Transformation du 2-EtPh sur (Co,Ni)Mo/ $Al_2O_3$  sulfurés à 340°C sous 7 MPa de pression totale ( $H_2/HC = 1137\ NL/L$ ) en fonction de la pression partielle en  $H_2S$ . Activité initiale en HDO (a) ; selon la voie HYD(b) ; voie DOD (c) et voie ACI (d).

Sur le catalyseur non promu un effet promoteur de  $H_2S$  est également observé sur l'activité en HDO : elle est pratiquement doublée entre 0 et 49 kPa de  $H_2S$ .

L'influence de H<sub>2</sub>S est clairement différente sur les deux voies de désoxygénation du 2-EtPh. En effet, l'introduction d'une faible quantité de H<sub>2</sub>S conduit à une diminution de l'activité initiale en HYD du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puis pour des pressions plus élevées de H<sub>2</sub>S, une augmentation de l'activité selon cette voie est obtenue (Figure IV.8.b). Le même phénomène est observé pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En revanche, H<sub>2</sub>S a un effet inhibiteur sur la voie DOD du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure IV.8.c). L'activité selon la voie DOD pour ce catalyseur diminue de 85 % avec l'ajout de 49 kPa, alors que son effet sur les autres deux catalyseurs est moins important.

La voie ACI semble promue par l'addition de H<sub>2</sub>S, mais des conclusions claires sont difficiles à tirer puisque une dispersion importante des points expérimentaux est observée (Figure IV.8.d).

### I. 3. 2 - Détermination des ordres apparents de réaction

Les modifications des comportements des trois catalyseurs (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en fonction de la pression en H<sub>2</sub>S ont été chiffrées. A partir des activités initiales estimées (en HDO, et selon les voies HYD, DOD et ACI) les ordres cinétiques apparents relatifs à H<sub>2</sub>S peuvent être déterminés. En effet, on peut considérer que l'expression générale de l'activité s'écrit sous la forme :

$$A = k P_{H_2S}^\alpha P_{2-EtPh}^\beta P_{H_2}^\gamma P_{H_2O}^\delta \quad (1)$$

- où
- A : Activité (en mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)
  - P<sub>i</sub> : pression partielle du composant (kPa)
  - k : constante cinétique apparente de la réaction
  - α : ordre partiel apparent en H<sub>2</sub>S
  - β : ordre partiel apparent en 2-EtPh
  - γ : ordre partiel apparent en H<sub>2</sub>
  - δ : ordre partiel apparent en H<sub>2</sub>O

Comme dans notre conditions d'étude, les pressions partielles en H<sub>2</sub> et en 2-EtPh et en H<sub>2</sub>O restent constantes, l'équation 1 se simplifie selon :

$$A = k_1 P_{H_2S}^\alpha \quad (2)$$

avec  $k_1 = k P_{2-EtPh}^\beta P_{H_2}^\gamma P_{H_2O}^\delta = \text{constante} \quad (3)$

En traçant le logarithme de l'activité initiale  $A_0$  (HDO, HYD, DOD, ACI) en fonction de celui de la pression partielle en  $H_2S$ , l'ordre apparent relatif à  $H_2S$  est obtenu par la pente de la droite (Tableau IV.6). Ces ordres ont été estimés en considérant les activités initiales comprises entre 10 kPa et 49 kPa de  $H_2S$ .

Les ordres en  $H_2S$  sont globalement positifs en désoxygénation du 2-EtPh pour le NiMo/ $Al_2O_3$  et pour le Mo/ $Al_2O_3$ , alors qu'un ordre négatif est reporté pour le CoMo/ $Al_2O_3$  qui traduit l'effet inhibiteur de  $H_2S$  sur la désoxygénation du 2-EtPh quand le cobalt est présent comme promoteur. De plus, il apparaît que l'ordre en  $H_2S$  est globalement positif pour les voies HYD et ACI alors qu'il est négatif pour la voie DOD, quel que soit le catalyseur utilisé.

**Tableau IV.6** - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/ $Al_2O_3$  sulfurés. Ordres de réaction apparents relatifs à  $H_2S$  calculés pour rapport aux activités initiales estimées par modélisation.

Catalyseur	Ordres apparents de réaction			
	HDO	Voie HYD	Voie DOD	Voie ACI
Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$	0,17	0,28	-0,04	0,60
CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$	-0,36	0,09	-0,90	0,22
NiMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$	0,14	0,12	-0,06	0,18

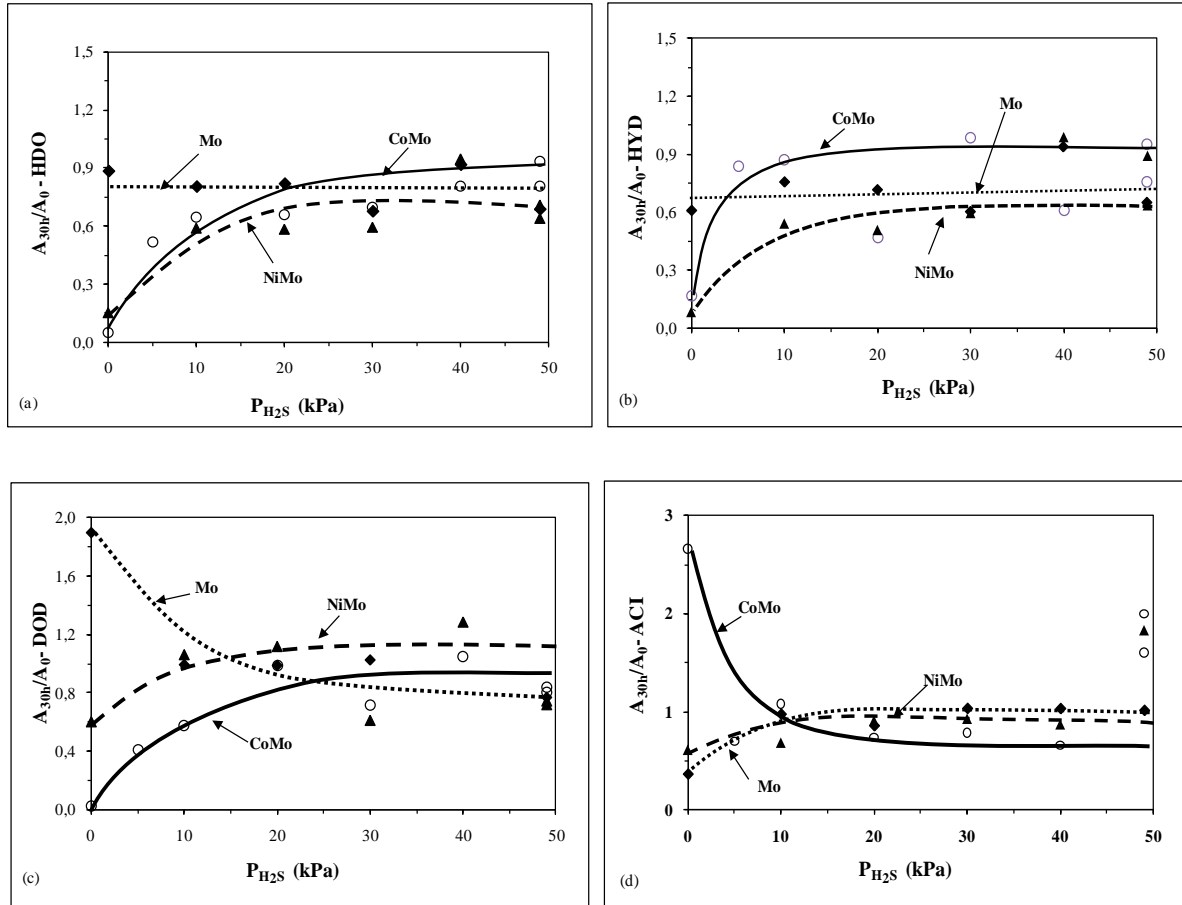
### I. 3. 3 - Stabilité des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/ $Al_2O_3$

Un effet bénéfique de l'introduction de  $H_2S$  sur la stabilité des catalyseurs promus est observé (Figure IV.9).

En effet, la désactivation des catalyseurs a été chiffrée par la mesure de l'activité résiduelle qui est le rapport entre l'activité après 30h de travail et celle mesurée initialement ( $A_{30h}/A_0$ ). Plus ce rapport est proche de 1, plus la désactivation est faible. En effet, sur les catalyseurs promus ce rapport atteint 0,9 pour les deux voies principales de désoxygénation (Figure IV.9.b et c).

Néanmoins, sur Mo/ $Al_2O_3$  une diminution de la stabilité est observée sur la voie DOD avec l'ajout de  $H_2S$ , cependant cette voie est toujours très faible pour ce catalyseur (Figure IV.9.c).

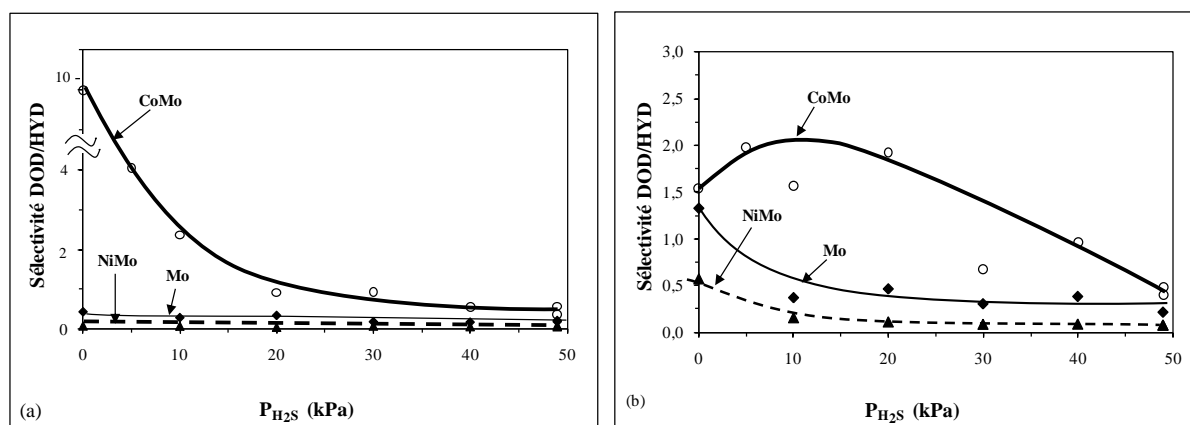
La stabilité de la voie ACI est aussi améliorée avec l'addition de  $H_2S$  (Figure IV.9.d). Seule une diminution de la stabilité du CoMo/ $Al_2O_3$  est notée.



**Figure IV.9** – Transformation du 2-EtPh sur (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés à 340°C sous 7 MPa de pression totale (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L). Stabilité des catalyseurs sulfurés mesurée par le rapport  $A_{30h}/A_0$  ( $A_{30h}$ =activité à 30h,  $A_0$ =activité initiale). Rapport de stabilité en HDO (a) ; selon la voie HYD(b) ; voie DOD (c) et voie ACI (d)(O : CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; ▲ : NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; ◆ : Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### I. 3. 4 - Sélectivité DOD/HYD des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La sélectivité DOD/HYD dépend du catalyseur utilisé, de la pression partielle en H<sub>2</sub>S introduite et du temps de réaction considéré (Figure IV.10). Elle est maximale en absence de H<sub>2</sub>S dans la charge pour les 3 catalyseurs étudiés, celle-ci étant la plus élevée pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la plus faible pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, le rapport DOD/HYD est de 9,3 pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de l'ordre de 0,4 pour le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 0,09 pour le NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en absence de H<sub>2</sub>S (Figure IV.10.a).



**Figure IV.10** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L). Effet de la pression partielle de H<sub>2</sub>S sur la sélectivité DOD/HYD : calculée initialement (a) ; calculée après 30 h (b) (○ : CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; ▲ : NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; ◆ : Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Ce rapport diminue fortement avec l'augmentation de la pression en H<sub>2</sub>S pour atteindre 0,4 pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2 pour le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour une pression partielle en H<sub>2</sub>S de 49 kPa. Le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est toujours le moins sélectif avec des valeurs DOD/HYD inférieures à 0,1.

Après 30h de travail cette sélectivité présente les valeurs les plus élevées pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (comprises entre 0,4 et 2) et les plus faibles pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure IV.10.b). Sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, elle est maximale pour des pressions en H<sub>2</sub>S comprises entre 5 et 20 kPa. Pour les deux autres catalyseurs, une diminution de cette sélectivité est constatée pour des faibles pressions en H<sub>2</sub>S puis une stabilisation est observée au-delà de 20 kPa en H<sub>2</sub>S. Pour une pression de H<sub>2</sub>S de 49 kPa, la sélectivité du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (égale à 0,4) est proche de celle du catalyseur non promu (égale à 0,2), le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant toujours le moins sélectif.

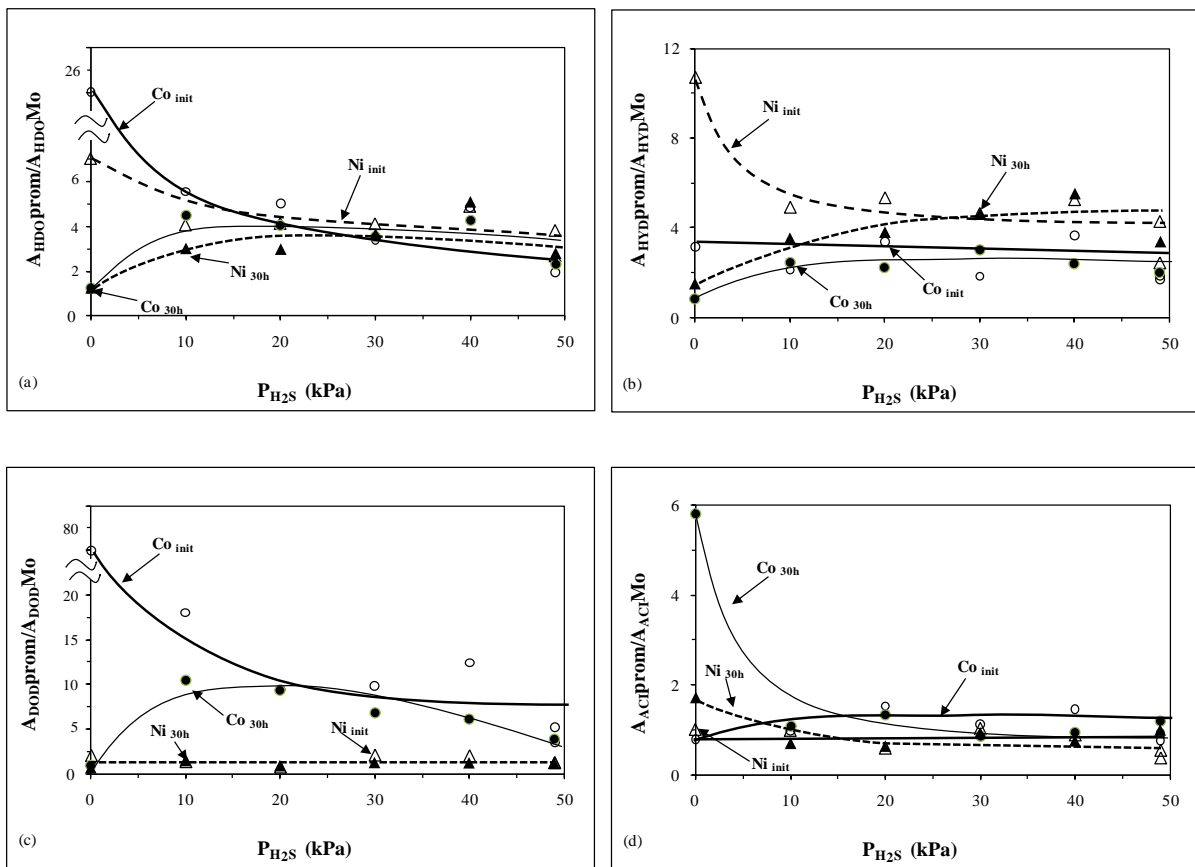
### I. 3. 5 - Effets promoteurs du Co et du Ni

Les effets promoteurs du cobalt et du nickel ont été chiffrés en calculant les rapports entre l'activité du catalyseur promu ( $A_{\text{promu}}$ ) et celle du catalyseur non promu ( $A_{\text{Mo}}$ ) pour les différentes pressions partielles de H<sub>2</sub>S utilisées. Afin de chiffrer l'influence du temps de travail l'effet promoteur a été estimé en considérant soit l'activité initiale, soit celle après 30h (Figure IV.11).

Hormis des différences entre les effets promoteurs calculés en absence de H<sub>2</sub>S dans la phase gaz, au-delà de 10 kPa, les effets promoteurs en HDO du Ni et du Co sont relativement proches, toujours compris entre 2 et 6 (Figure IV.11.a).

Le nickel a l'effet promoteur le plus important selon la voie HYD (Figure IV.11.b). De plus, il diminue avec la pression en H<sub>2</sub>S (valeurs comprises entre 10,7 et 4,3) pour l'activité initiale. Celui du cobalt semble peu dépendre de la pression partielle en H<sub>2</sub>S (compris entre 2 et 3). Après 30h de travail, il est le plus faible en absence de H<sub>2</sub>S pour les deux promoteurs.

Quelle que soit la pression en H<sub>2</sub>S, le nickel n'a pratiquement pas d'effet promoteur sur la voie DOD (Figure IV.11.c), alors que le taux de promotion du cobalt mesuré sur cette voie est proche de 70 en absence de H<sub>2</sub>S pour l'activité initiale mais diminue fortement avec la pression en H<sub>2</sub>S jusqu'à 4,4 pour une pression partielle en H<sub>2</sub>S égale à 49 kPa. Après 30h de travail, l'effet promoteur du Co présente un maximum pour des pressions en H<sub>2</sub>S comprises entre 10 et 20 kPa (Figure IV.11.c).



**Figure IV.11** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Influence de la pression partielle de H<sub>2</sub>S sur l'effet promoteur du Ni et du Co calculé pour l'activité initiale et mesuré par les rapports  $A_{\text{promu}}/A_{\text{Mo}}$ . Effet promoteur sur l'activité en HDO (a) ; sur l'activité selon la voie HYD (b) ; selon la voie DOD (c) et selon la voie ACI (d). Symboles vide : A<sub>0</sub>, pleins : A<sub>30h</sub> (O,● : Co ▲,△ : Ni).

La voie ACI est promue par le cobalt en absence de H<sub>2</sub>S, notamment après 30h de travail (effet promoteur de 5,8 pour le Co contre 1,7 pour le Ni). Cependant, cet effet promoteur diminue avec la pression en H<sub>2</sub>S. Dans ces conditions, il n'y a pratiquement plus d'effet promoteur du cobalt ou du nickel (Figure IV.11.d).

*I. 3. 6 - Estimation de la constante d'adsorption de H<sub>2</sub>S sur la voie DOD*

L'effet inhibiteur de H<sub>2</sub>S sur la voie DOD du 2-EtPh est probablement dû à une compétition à l'adsorption entre H<sub>2</sub>S et le composé phénolique qui peut être représenté par le modèle Langmuir-Hinshelwood [45,130]. D'après ce modèle, l'expression de vitesse selon la voie DOD peut s'écrire selon l'équation 4 où une compétition à l'adsorption entre le composé oxygéné et H<sub>2</sub>S sur un même type de site est considéré, alors que l'activation d'hydrogène a lieu sur un autre site :

$$r_{DOD} = k_{DOD} \frac{\lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh}}{1 + \lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh} + \lambda_{H_2S} P_{H_2S}} * f_{(P_{H_2})} \quad (4)$$

où  $k_{DOD}$  est la constante de vitesse de la réaction selon la voie DOD ;  $\lambda_i$ , les constantes d'équilibre d'adsorption du composé oxygéné et de H<sub>2</sub>S; et  $P_i$ , les pressions partielles en composé oxygéné et en H<sub>2</sub>S. De plus, dans nos conditions la pression en H<sub>2</sub> est fixée, donc  $f(H_2)$  peut être introduite dans  $k_{DOD}$ .

Si on considère que,  $\lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh} \ll 1$ , alors en absence de H<sub>2</sub>S l'équation 4 devient :

$$r_{DOD} = k_{DOD} \lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh} \quad (5)$$

En présence de H<sub>2</sub>S la vitesse selon la voie DOD peut s'écrire suivant l'équation 6 :

$$r'_{DOD} = k'_{DOD} \lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh} \quad (6)$$

où

$$k'_{DOD} = \frac{k_{DOD}}{1 + \lambda_{H_2S} P_{H_2S}} \quad (7)$$

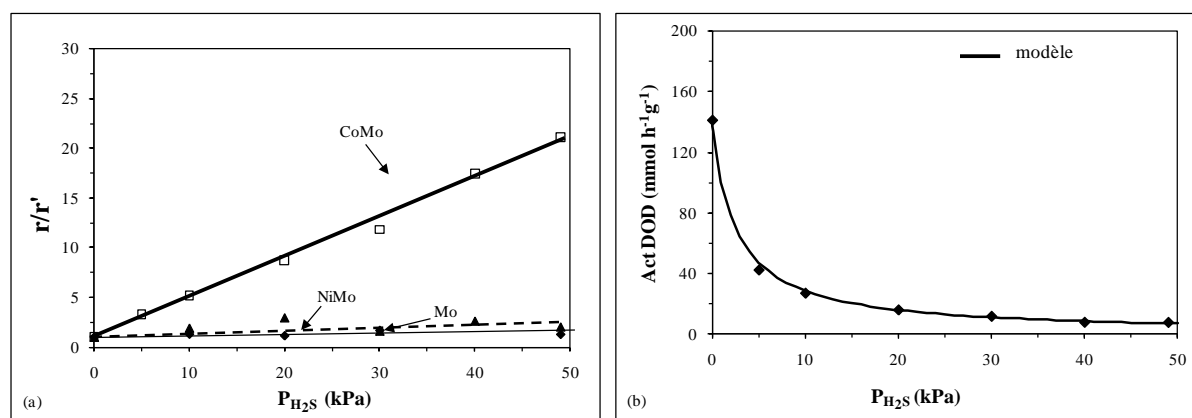
La constante d'adsorption peut donc être obtenue par le rapport entre la vitesse DOD mesurée en absence de H<sub>2</sub>S et celle mesurée en présence de H<sub>2</sub>S (équation 8).

$$\frac{r_{DOD}}{r'_{DOD}} = \frac{k_{DOD}}{k'_{DOD}} = 1 + \lambda_{H_2S} P_{H_2S} \quad (8)$$

Cette relation a déjà été utilisée pour mesurer différentes constantes d'adsorption d'inhibiteur en HDO [130].



En traçant le rapport de ces activités selon la voie DOD en fonction de la pression en H<sub>2</sub>S pour les trois catalyseurs, les pentes des droites conduisent aux constantes d'adsorption de H<sub>2</sub>S (Figure IV.12.a).



**Figure IV.12** – Transformation du 2-EtPh à 340°C. Estimation de constante d'adsorption de H<sub>2</sub>S sur la voie DOD par un modèle de type Langmuir-Hinshelwood. Modèle selon l'équation (9) (a) ; comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles) et le modèle simple de Langmuir Hinshelwood pour le catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré (lignes) (b).

Ces valeurs sont reportées dans le Tableau IV.7. La constante d'adsorption de H<sub>2</sub>S la plus élevée est mesurée sur les sites DOD du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est à noter que les constantes d'adsorption de H<sub>2</sub>S sur les sites DOD du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont peu précises puisque les activités selon cette voie sont très faibles pour ces deux catalyseurs (Figure IV.8.c).

Sur la Figure IV.12.b, nous avons décrit l'allure de l'inhibition due à la présence de H<sub>2</sub>S par utilisation du modèle Langmuir-Hinshelwood décrit selon l'équation 4. La constante d'adsorption du 2-EtPh ( $\lambda_{2\text{EtPh-DOD}}$ ) reportée dans le Tableau IV.7 est obtenue grâce à la résolution de l'équation 4 par l'utilisation du solveur Excel, la constante d'adsorption de H<sub>2</sub>S utilisée étant celle obtenue précédemment.

**Tableau IV.7** - Transformation du 2-EtPh sur catalyseur à base de Mo sulfuré. Constantes d'adsorption de H<sub>2</sub>S ( $\lambda_{H_2S}$ ) et du 2-EtPh sur les sites DOD ( $\lambda_{2\text{EtPh-DOD}}$ ) estimées par une modélisation du type Langmuir-Hinshelwood.

	Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\lambda_{H_2S} \times 10^3$ (kPa <sup>-1</sup> )	10	34	400
$\lambda_{2\text{-EtPh-DOD}} \times 10^3$ (kPa <sup>-1</sup> )	nd	nd	0,72

## II - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE EN H<sub>2</sub>

L'influence de la pression partielle en H<sub>2</sub> (entre 2,44 MPa et 5,75 MPa) sur la désoxygénation du 2-EtPh a été étudiée à l'aide d'expériences réalisées en créneaux pour les trois catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tout en maintenant constantes les pressions partielles en 2-EtPh (49 kPa) et en H<sub>2</sub>S (30 kPa). Après stabilisation de l'activité du catalyseur (après 20 heures de réaction à 340°C et en présence de 5,75 MPa en hydrogène) nous avons diminué successivement la pression partielle en hydrogène à 4,09 et à 2,44 MPa. En fin de réaction, un point retour aux conditions initiales (5,75 MPa en H<sub>2</sub>) a été réalisé.

Dans tous les cas, les activités mesurées au point retour sont sensiblement les mêmes que celles obtenues lors du premier créneau, montrant ainsi l'absence de désactivation du catalyseur. Les tests catalytiques ont été réalisés sur 100 mg pour le catalyseur non promu et sur 50 mg pour les catalyseurs promus afin de mesurer les activités à iso-conversion (de l'ordre de 20% molaire). Le Tableau IV.8 présente un résumé des pressions partielles utilisées dans cette partie.

**Tableau IV.8** - Pressions totales et partielles des différents réactifs utilisées pour l'étude de l'effet de la pression partielle en H<sub>2</sub> dans la transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés.

	Pressions partielles				
	(MPa)		(kPa)		
P <sub>totale</sub>	H <sub>2</sub>	toluène	Composé oxygéné	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>
3,00-7,00	2,44-5,75	0,45-1,14	49	30	30

### II. 1 - Activité des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

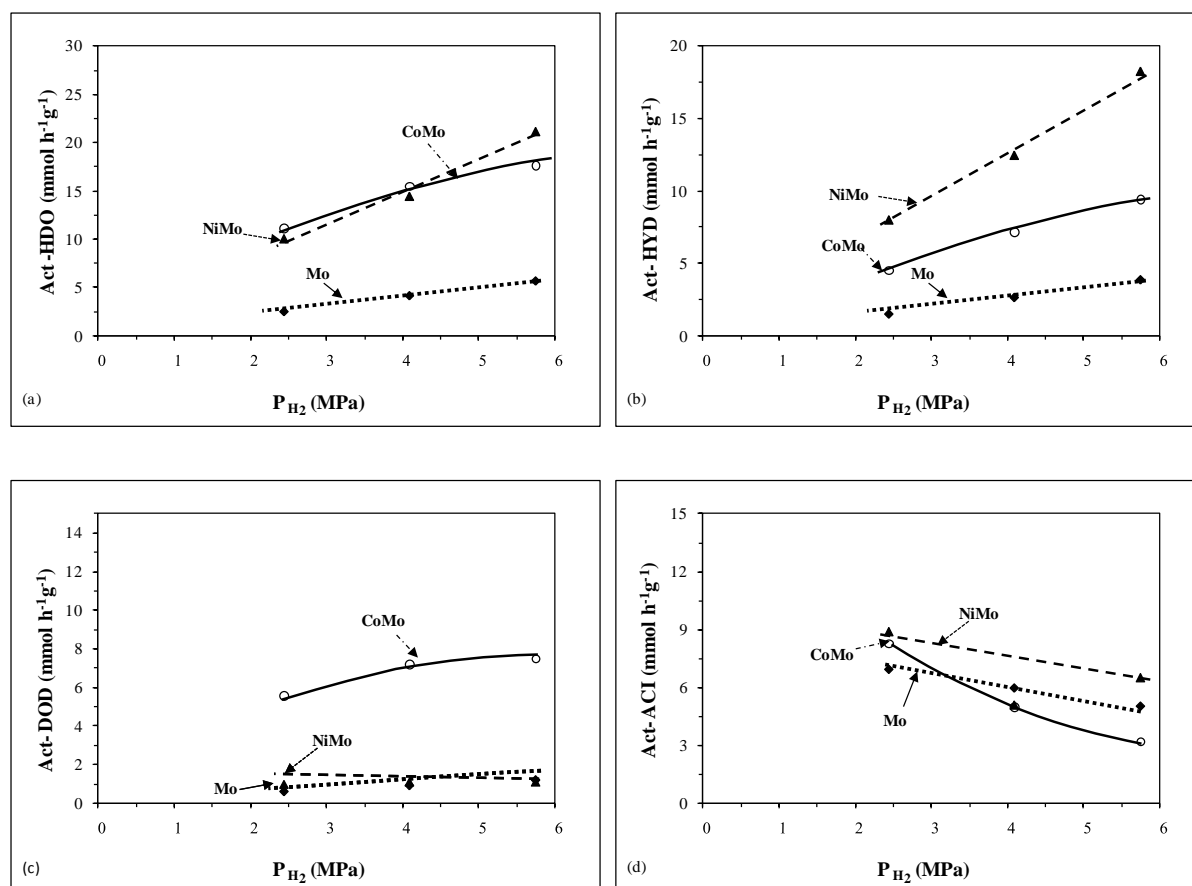
L'évolution de l'activité en HDO et selon les différentes voies pour chaque catalyseur sulfure en fonction de la pression partielle en hydrogène est présentée Figure IV.13. Un effet bénéfique de l'hydrogène sur l'activité en HDO est observé sur les trois catalyseurs (Figure IV.13.a) puisque l'activité en HDO augmente linéairement avec la pression en H<sub>2</sub>. Quelle que soit la pression en H<sub>2</sub>, les activités en HDO des catalyseurs promus sont très proches et plus élevées que celles du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'effet promoteur de H<sub>2</sub> est surtout visible sur la voie hydrogénante pour les trois catalyseurs (Figure IV.13.b).

En général, quand on double la pression en hydrogène l'activité selon la voie HYD est également doublée. Quelle que soit la pression en hydrogène utilisée, l'ordre d'activité selon cette voie est :



L'effet promoteur de H<sub>2</sub> sur la voie DOD est moins marqué (Figure IV.13.c). Le catalyseur promu par le cobalt est toujours le plus actif, quelle que soit la pression en H<sub>2</sub> utilisée.



**Figure IV.13** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés à 340°C en présence de 30 kPa H<sub>2</sub>S (H<sub>2</sub>/HC=1137 NL/L). Influence de la pression partielle en H<sub>2</sub> sur l'activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b) ; voie DOD (c) et voie ACI (d).

Un effet inhibiteur significatif de H<sub>2</sub> sur la voie ACI est constaté pour les trois catalyseurs étudiés (Figure IV.13.d). Cet effet inhibiteur est plus important sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur les deux autres catalyseurs.

Pour ces trois catalyseurs, nous avons reporté, dans le Tableau IV.9, les rendements selon la voie ACI ainsi que le rapport des produits désoxygénés (ACI<sub>HDO</sub>) et oxygénés (ACI<sub>OXY</sub>).

**Tableau IV.9** - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés à 340°C. Effet de la pression partielle en H<sub>2</sub> sur la distribution des produits de la voie ACI.

Catalyseur		Pression partielle en H <sub>2</sub> (MPa)		
		2,44	4,09	5,75
Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temps de contact (min)	1,10	1,87	2,30
	Rendement ACI (% molaire)	12,8	11,2	6,8
	Rapport ACI <sub>HDO</sub> / ACI <sub>OXY</sub>	0,06	0,12	0,17
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temps de contact (min)	0,44	1,08	1,04
	ACI (% molaire)	6,01	5,39	2,41
	Rapport ACI <sub>HDO</sub> / ACI <sub>OXY</sub>	0,14	0,29	0,36
NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temps de contact (min)	0,43	0,74	1,00
	ACI (% molaire)	6,5	3,8	4,74
	Rapport ACI <sub>HDO</sub> / ACI <sub>OXY</sub>	0,13	0,18	0,15

L'augmentation de la pression en hydrogène entraîne une diminution de la proportion des composés oxygénés de cette voie pour les trois catalyseurs, traduisant ainsi un effet bénéfique de H<sub>2</sub> sur leur désoxygénation. La diminution de l'activité observée selon cette voie avec l'augmentation de la pression en H<sub>2</sub> pourrait être due à une désoxygénation plus importante du 3-EtPh, dont ses produits désoxygénés sont identiques à ceux du 2-EtPh.

## II. 2 - Détermination des ordres apparents de réaction par rapport à H<sub>2</sub>

Les modifications de comportement des catalyseurs promus et du non-promu en fonction de la pression partielle en hydrogène ont été chiffrées. A partir des données obtenues on peut déterminer les ordres cinétiques apparents en H<sub>2</sub> sur les différents voies de transformation du 2-EtPh sur ces catalyseurs sulfures en traçant le logarithme de l'activité (en HDO et selon les voies HYD, DOD et ACI) en fonction de la pression en H<sub>2</sub> (Tableau IV.10).

Les valeurs positives d'ordres relatifs à H<sub>2</sub> mettent bien en évidence l'effet promoteur de H<sub>2</sub> sur l'HDO du 2-EtPh en présence des catalyseurs sulfures. Cependant, les performances en HDO des catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus améliorées par l'augmentation de la pression partielle de H<sub>2</sub> que celle du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En effet, l'ordre en HDO relatif à H<sub>2</sub> pour la transformation du 2-EtPh est proche de 1 sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alors qu'il n'est que de 0,55 pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, il apparaît que cet ordre est plus élevé selon la voie HYD (compris entre 0,86 et 1,26) que selon la voie DOD (compris entre 0,36 et 0,79).

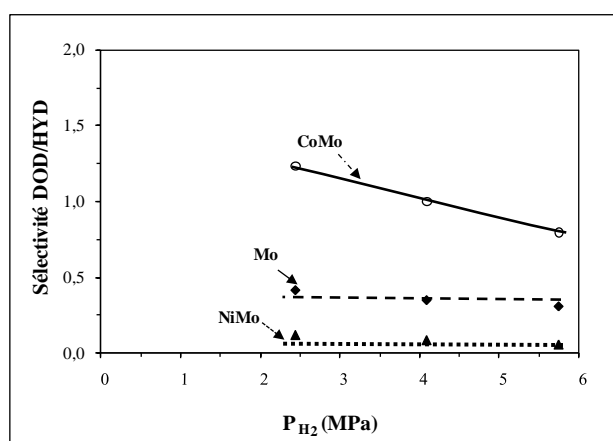
**Tableau IV.10** - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de 30 kPa en H<sub>2</sub>S. Ordres apparents de réaction par rapport à H<sub>2</sub>.

Activité	Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HDO	0,99	0,55	1,14
HYD	1,14	0,86	1,26
DOD	0,79	0,36	0,38
ACI	-0,41	-1,10	-0,28

L'ordre négatif calculé pour la voie ACI semble montrer un effet inhibiteur de H<sub>2</sub> sur cette voie. En fait, une augmentation de la pression en H<sub>2</sub> augmente probablement la désoxygénation des produits oxygénés de la voie ACI, notamment celle du 3-EtPh, ce produit conduisant aux mêmes produits de désoxygénation que le 2-EtPh.

### II. 3 - Sélectivité DOD/HYD des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

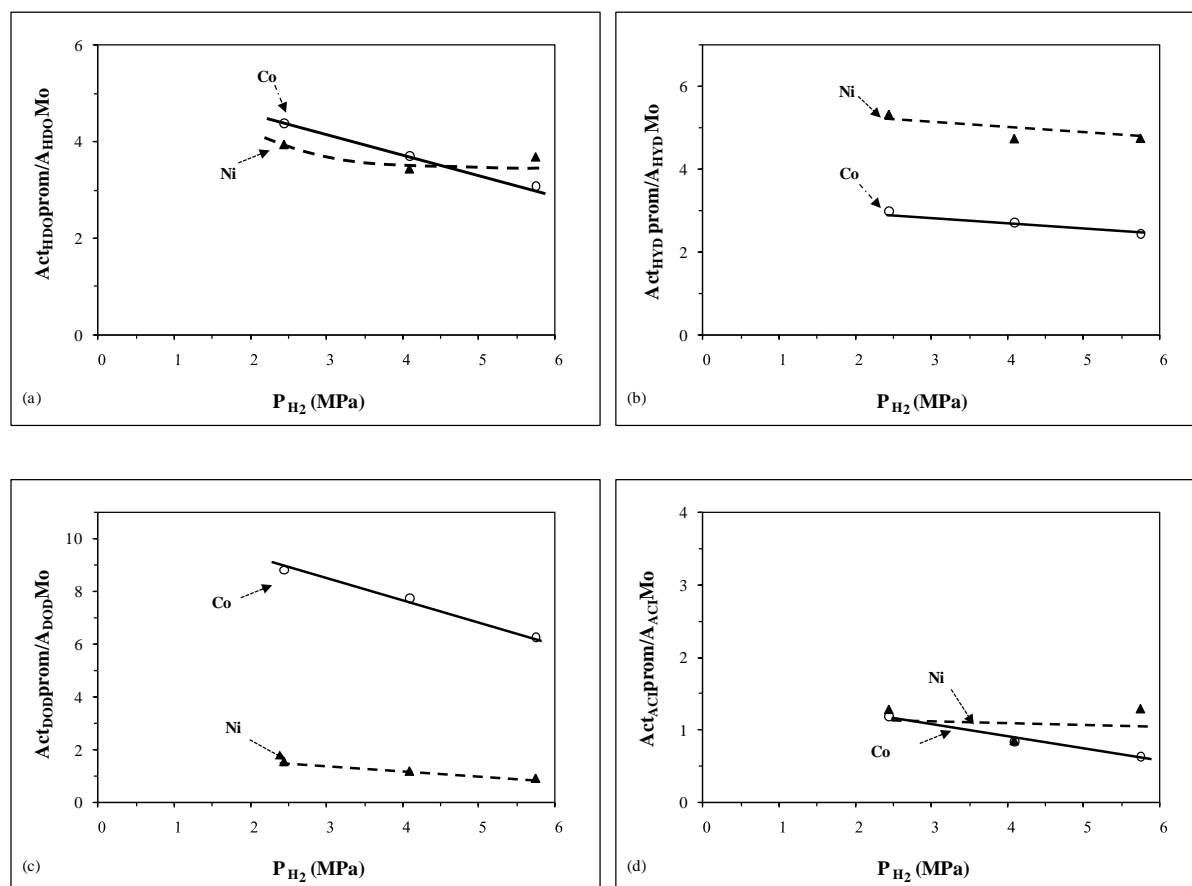
La sélectivité DOD/HYD dépend du catalyseur et de la pression de H<sub>2</sub> utilisés (Figure IV.14). Quelle que soit la pression de H<sub>2</sub> le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente la sélectivité la plus élevée mais une augmentation de la pression en H<sub>2</sub> entraîne une diminution de cette sélectivité. En effet, elle est de 1,2 pour 2,44 MPa en H<sub>2</sub> et de 0,8 pour 5,78 MPa en H<sub>2</sub>. En revanche, les sélectivités du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont peu influencées par la pression en H<sub>2</sub>, elle est environ de 0,4 pour le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 0,1 pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure IV.14** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L). Effet de la pression partielle de H<sub>2</sub> sur la sélectivité DOD/HYD.

## II. 4 - Effets promoteurs du Co et du Ni

Les effets promoteurs du cobalt et du nickel ont pu être chiffrés par le rapport entre l'activité du catalyseur promu sur celle du catalyseur non promu. En désoxygénation les effets promoteurs du cobalt et du nickel sont proches et compris entre 3,1 et 4,4. Ils sont en général plus élevés quand une faible pression en H<sub>2</sub> est utilisée (Figure IV.15.a).



**Figure IV.15** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Influence de la pression partielle de H<sub>2</sub> sur l'effet promoteur du Ni et du Co mesuré par les rapports  $A_{promu}/A_{Mo}$  sur l'activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b) et voie DOD (c), en fonction de la pression partielle de H<sub>2</sub>.

L'effet promoteur du nickel est toujours le plus important sur la voie HYD, il est environ 2 fois plus élevé que celui du cobalt, quelle que soit la pression en H<sub>2</sub> utilisée (Figure IV.15.b). Une influence négative de la pression en H<sub>2</sub> sur l'effet des deux promoteurs sur la voie HYD est observée, il décroît de 5,3 pour le Ni (3 pour le Co) pour une pression en H<sub>2</sub> de 2,44 MPa à 4,7 pour le Ni (2,4 pour le Co) pour 5,75 MPa de pression en H<sub>2</sub>.

Le cobalt a clairement un effet promoteur plus important que le nickel sur la voie DOD (Figure IV.15.c), mais une diminution de cet effet promoteur avec la pression en H<sub>2</sub> est

observée. Par exemple, l'effet promoteur du Co diminue de 8,8 à 6,3 quand la pression en H<sub>2</sub> augmente de 2,44 MPa à 5,78 MPa.

Sur la voie ACI l'effet promoteur du nickel est très faible (environ 1,3) et il est peu influencé pour la pression en H<sub>2</sub>. On n'observe aucun effet promoteur du cobalt sur cette voie (Figure IV.15.d).

### III - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE EN 2-ETPH

L'effet de la pression partielle en 2-éthylphénol (entre 13 et 100 kPa) sur l'activité en désoxygénation des catalyseurs sulfures a été étudié sur 100 mg pour le catalyseur non promu et sur 50 mg pour les catalyseurs promus, en présence de 30 kPa de H<sub>2</sub>S. Afin de maintenir les autres paramètres réactionnels constants, différentes charges liquides ont été utilisées. Le Tableau IV.11 présente un résumé des pressions partielles utilisées dans cette partie.

**Tableau IV.11** - Pressions totales et partielles des différents réactifs utilisées pour l'étude de l'effet de la pression partielle en réactif dans la transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés.

	Pressions partielles				
	(MPa)		(kPa)		
P <sub>totale</sub>	H <sub>2</sub>	toluène	Composé oxygéné	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>
7,0	5,8	1,09-1,18	13-100	30	30

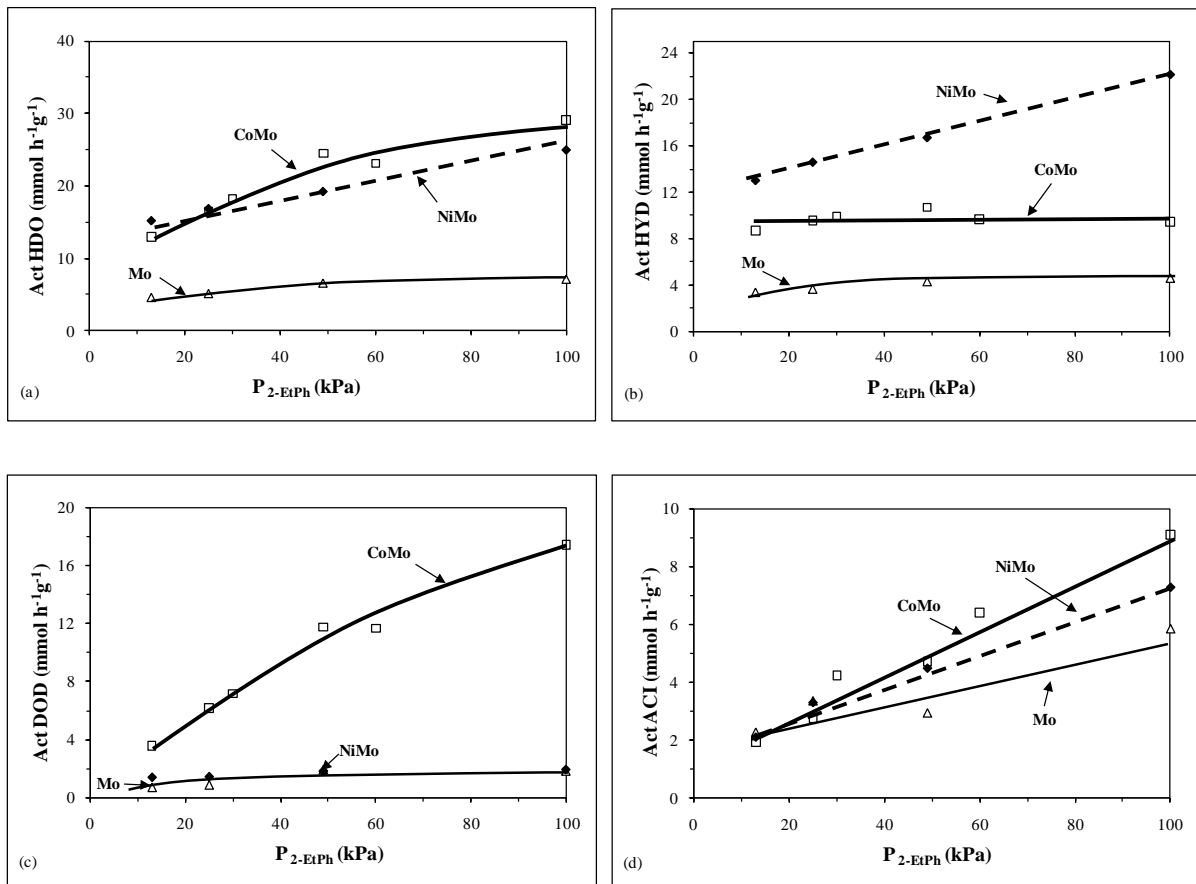
#### III. 1 - Activité des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Un effet bénéfique de la pression du 2-EtPh sur l'activité en désoxygénation est observé quel que soit le catalyseur utilisé (Figure IV.16.a). Cet effet semble s'atténuer pour de fortes pressions en 2-EtPh (supérieures à 60 kPa), notamment pour le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Quelle que soit la pression en 2-EtPh utilisée, le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est toujours le catalyseur le plus actif selon la voie HYD et une augmentation de la pression en 2-EtPh entraîne une augmentation de l'activité HYD de ce catalyseur. En revanche, la pression en 2-EtPh semble avoir peu d'effet sur la voie HYD du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure IV.16.b).

En ce qui concerne la voie DOD, le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est toujours le catalyseur le plus actif (Figure IV.16.c). Contrairement à ce qui est observé pour la voie HYD de ce catalyseur, une augmentation de la pression en 2-EtPh conduit à une augmentation importante de son activité

selon cette voie. L'effet sur la voie DOD du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est moins visible puisque les activités en DOD de ces deux catalyseurs sont très faibles.



**Figure IV.16** – Transformation du 2-EtPh à 340°C en présence de 30 kPa H<sub>2</sub>S sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (H<sub>2</sub>/HC=1137 NL/L). Influence de la pression partielle en composé oxygéné sur l'activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b) ; voie DOD (c) et voie ACI (d).

Pour des pressions comprises entre 10 et 49 kPa de 2-EtPh, l'activité selon la voie ACI des trois catalyseurs est relativement proche (Figure IV.16.d). En revanche, pour une pression de 100 kPa en 2-EtPh, l'ordre d'activité observée selon cette voie est :

$$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo/Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo/Al}_2\text{O}_3.$$

### III. 2 - Détermination des ordres apparents de réaction par rapport au 2-EtPh

A partir de ces résultats les ordres apparents de réaction par rapport au 2-EtPh ont été calculés en traçant le logarithme de l'activité (en HDO, selon la voie HYD, DOD et ACI) en fonction de celui de la pression en 2-EtPh (Tableau IV.12). Les coefficients de corrélations sont tous proches de 1.



L'ensemble des ordres déterminés sont positifs, montrant bien un effet bénéfique de la pression en 2-EtPh sur sa transformation. Les ordres les plus faibles sont ceux mesurés sur la voie HYD. Ils sont compris entre 0,06 (pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et 0,15 (pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

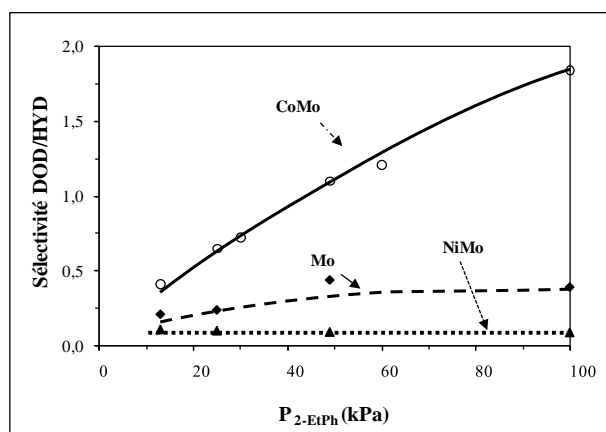
Sur la voie DOD, ils sont en général plus élevés. Par exemple, cet ordre est de 0,56 pour la voie DOD du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comme cette voie est très faible sur les deux autres catalyseurs, les ordres mesurés (0,53 pour Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 0,06 pour NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont très peu précis.

**Tableau IV.12** - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de 30 kPa de H<sub>2</sub>S. Ordres apparents de réaction par rapport au 2-EtPh.

Activité	Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HDO	0,23	0,23	0,14
HYD	0,15	0,06	0,15
DOD	0,53	0,56	0,06
ACI	0,40	0,37	0,59

### III. 3 - Sélectivité DOD/HYD des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La sélectivité DOD/HYD en fonction de la pression du 2-EtPh est la plus élevée pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la plus faible pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure IV.17). Sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une augmentation de la sélectivité est observée avec l'augmentation de la pression partielle en 2-EtPh. En effet, cette sélectivité de 0,4 pour 13 kPa en 2-EtPh passe à 1,8 pour 100 kPa en 2-EtPh.



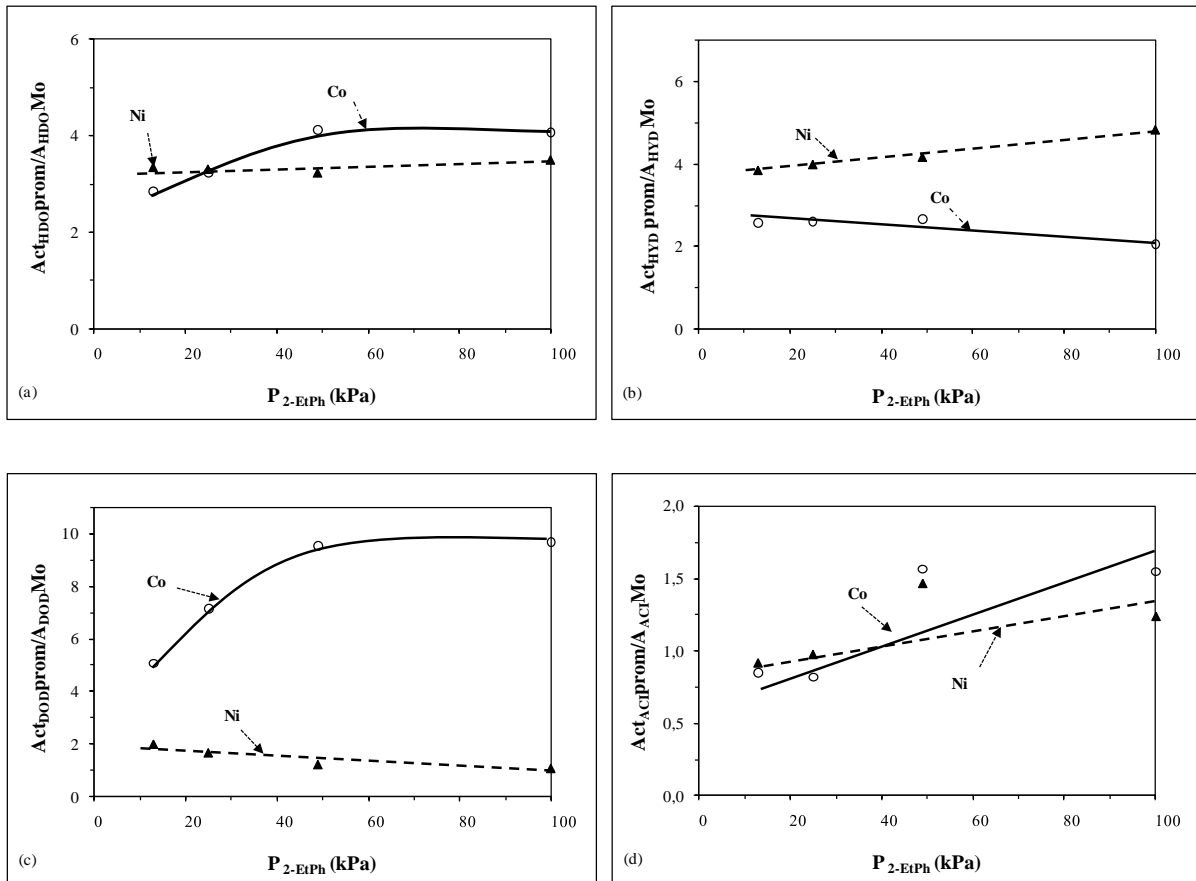
**Figure IV.17** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L). Effet de la pression partielle du 2-EtPh sur la sélectivité DOD/HYD.

Sur le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> une légère augmentation de la sélectivité DOD/HYD est également observée quand la pression en 2-EtPh augmente (comprises entre 0,2 et 0,4). Quelle que soit la pression partielle en 2-EtPh, la sélectivité DOD/HYD sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est toujours de 0,1.

### III. 4 - Effets promoteurs du Co et du Ni

Les effets promoteurs du nickel et du cobalt sont toujours du même ordre de grandeur en HDO (Figure IV.18.a). Néanmoins, il semble que l'effet promoteur du cobalt en HDO soit influencé par la pression en 2-EtPh puisque il passe de 2,8 à 4,1 quand la pression en 2-EtPh augmente de 13 à 100 kPa, alors que celui de nickel reste proche de 3,3 quelle que soit la pression en 2-EtPh utilisée.

L'effet promoteur du nickel est toujours plus élevé sur la voie HYD (compris entre 3,9 et 4,8) et il augmente avec la pression en 2-EtPh, alors que celui du cobalt est compris entre 2 et 2,6 et il diminue avec la pression en 2-EtPh (Figure IV.18.b).



**Figure IV.18** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Influence de la pression partielle du 2-EtPh sur l'effet promoteur du Ni et du Co mesuré par les rapports A<sub>promu</sub>/A<sub>Mo</sub> sur l'activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b) et voie DOD (c), en fonction de la pression partielle du 2-EtPh.

Par contre une augmentation importante de l'effet promoteur du cobalt sur la voie DOD avec la pression en 2-EtPh est observée (Figure IV.18.c). En effet, il augmente de 5,1 pour 13 kPa à 9,7 pour 100 kPa en 2-EtPh. Dans ces conditions, celui du nickel est beaucoup plus faible, il est proche de 2 pour de faibles pressions en 2-EtPh et nul pour des pressions plus élevées.

Sur la voie ACI les effets promoteurs du cobalt et du nickel sont faibles et similaires (Figure IV.18.d).

### III. 5 - Détermination des constantes d'adsorption du 2-EtPh

Selon les résultats obtenus précédemment, on peut considérer que la loi de vitesse de la voie HYD peut s'écrire selon l'équation 9, puisque un effet promoteur de H<sub>2</sub>S et de H<sub>2</sub> sur cette voie est observé :

$$r_{HYD} = k_{HYD} \frac{\lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh}}{1 + \lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh}} * f_{(P_{H_2})} f_{(P_{H_2S})} \quad (9)$$

En revanche, la vitesse de la voie DOD déjà décrite dans le paragraphe I.3.6 s'écrit selon l'équation 4 puisque un effet inhibiteur du H<sub>2</sub>S est observé sur cette voie,

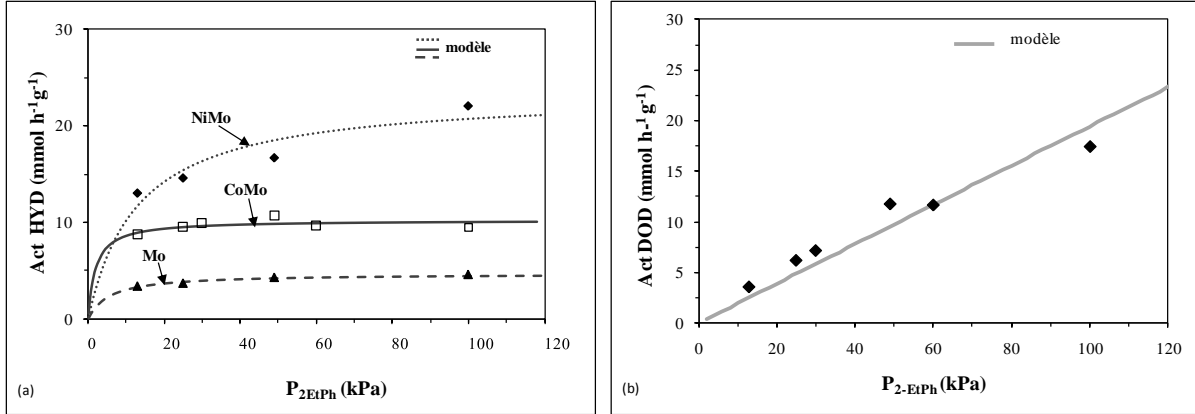
$$r_{DOD} = k_{DOD} \frac{\lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh}}{1 + \lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh} + \lambda_{H_2S} P_{H_2S}} * f_{(P_{H_2})} \quad (4)$$

A partir des données obtenues sur l'activité selon la voie HYD, les constantes d'adsorption du 2-EtPh sur cette voie ont été estimées pour les trois catalyseurs avec l'aide du solveur Excel en utilisant l'équation 9 (Tableau IV.13). Les courbes de la Figure IV.19.a obtenues par modélisation montrent bien que l'adsorption du 2-EtPh suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood proposé.

Pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la constante d'adsorption du 2-EtPh mesurée par rapport à la voie DOD est plus faible que celle de la voie HYD, ce qui est bien en accord avec des ordres en 2-EtPh plus élevés selon la voie DOD par rapport à ceux de la voie HYD (Tableau IV.12).

De plus, la constante d'adsorption du 2-EtPh est la plus faible sur les sites HYD du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et la plus élevée sur ceux du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui est bien en accord avec les différents ordres mesurés selon cette voie (Tableau IV.12).

La constante d'adsorption du 2-EtPh sur les sites DOD du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la pression partielle du 2-EtPh est également estimée par le solveur Excel (Figure IV.19.b). Elle est très proche de celle déterminée précédemment lors de l'étude de l'effet de H<sub>2</sub>S et reportée dans le Tableau IV.7 (de 0,72.10<sup>-3</sup> kPa<sup>-1</sup>).



**Figure IV.19** – Transformation du 2-EtPh à 340°C en présence de 30 kPa H<sub>2</sub>S sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (H<sub>2</sub>/HC=1137 NL/L). Détermination des constantes d'adsorption du 2-EtPh sur les voies HYD et DOD. Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles) et le modèle simple de Langmuir-Hinshelwood (lignes) sur l'activité selon la voie HYD des catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) et la voie DOD du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b).

**Tableau IV.13** - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Constantes de d'adsorption du 2-EtPh ( $\lambda_{2\text{-EtPh}}$ ) sur les voies de désoxygénation estimées par une modélisation de type Langmuir-Hinshelwood.

	Voie HYD	Voie DOD
	$\lambda_{2\text{-EtPh-HYD}} \times 10^3 \text{ (kPa}^{-1}\text{)}$	$\lambda_{2\text{-EtPh-DOD}} \times 10^3 \text{ (kPa}^{-1}\text{)}$
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	184	nd
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77	nd
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	527	0,68

Les valeurs de constante d'adsorption du 2-EtPh sur les sites DOD du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'ont pas été calculées puisque les activités de ces solides selon la voie DOD sont très faibles.

## IV - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE EN H<sub>2</sub>O

L'effet de la pression partielle en eau ajoutée (entre 250 kPa et 731 kPa) sur l'activité des trois catalyseurs sulfures a été mesuré à 340°C en présence de 30 kPa de H<sub>2</sub>S et sous 7 MPa de pression totale par des expériences réalisées en créneaux. Les tests catalytiques ont été réalisés sur 100 mg de catalyseur non promu et sur 50 mg de catalyseurs promus.

Il est à noter que les catalyseurs sont toujours comparés à iso conversion en 2-EtPh ( $\approx 20\%$  mol. de conversion globale), ce qui représente une quantité d'eau libérée comprise entre 7,8 et 9,8 kPa. Dans une même expérience après stabilisation de l'activité du catalyseur obtenue après environ 30 heures de réaction, l'eau est ensuite injectée à l'aide d'une deuxième pompe.

Différentes charges liquides ont été utilisées afin de maintenir constantes les pressions en 2-EtPh, en H<sub>2</sub>S et en hydrogène. La pression partielle d'eau a été diminuée successivement de 731 kPa, à 502 kPa et à 250 kPa, correspondant respectivement à des rapports H<sub>2</sub>O/2-EtPh de 15, 10 et 5. Après chaque pression partielle d'eau étudiée nous avons mesuré l'activité du catalyseur dans les mêmes conditions que celles utilisées initialement de manière à mettre en évidence une éventuelle modification du solide. Dans le Tableau IV.14 les pressions partielles utilisées pendant cette étude sont présentées.

**Tableau IV.14** - Pressions totales et partielles des différents réactifs utilisés pour l'étude de l'effet de la température de réaction dans la transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés.

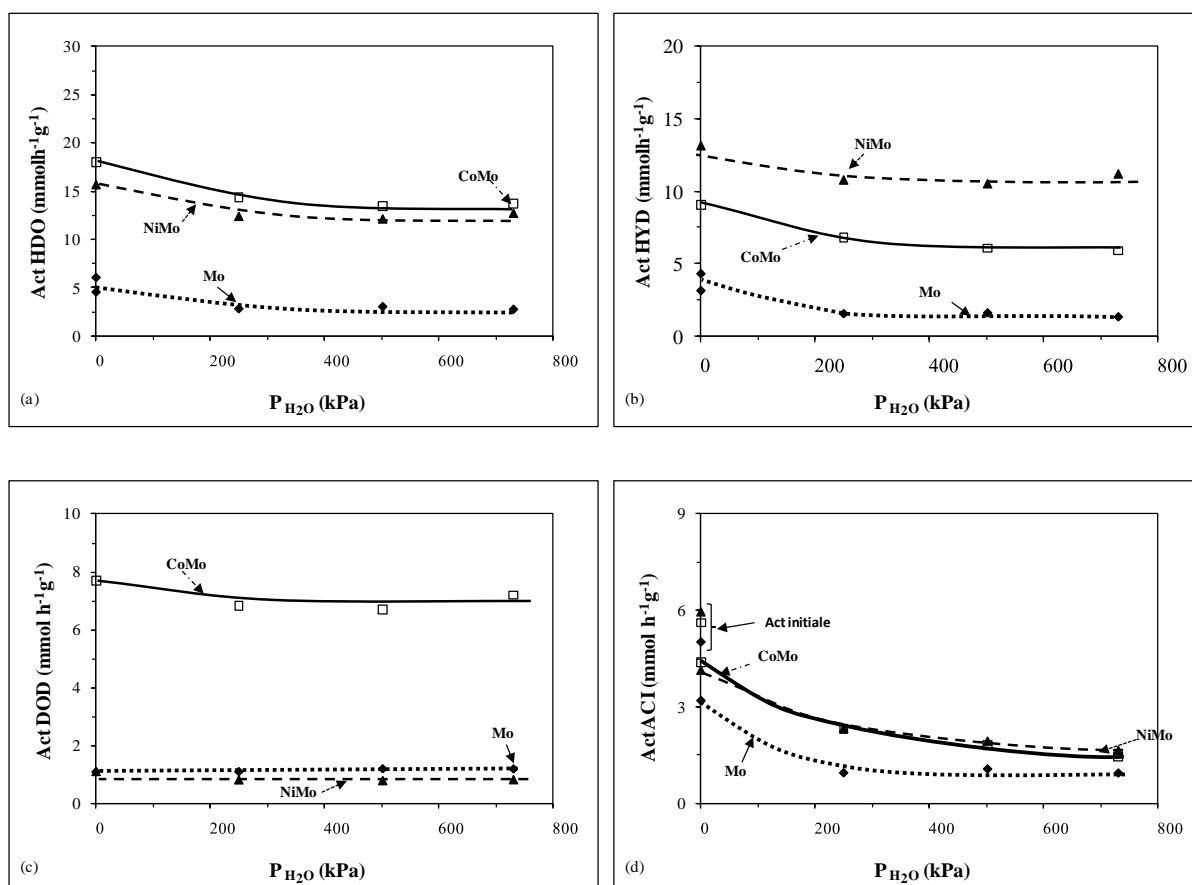
	Pressions partielles					
	(MPa)			(kPa)		
P <sub>totale</sub>	H <sub>2</sub>	toluène	Composé oxygéné	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O <sub>ajouté</sub>	CH <sub>4</sub>
7,00	5,75	0,39-1,14	49	30	250-731	30

### IV. 1 - Activité des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'addition d'eau a un effet inhibiteur sur les activités pour tous les catalyseurs (Figure IV.20). Il est à noter que nous nous sommes placés dans des conditions extrêmes puisque les rapports H<sub>2</sub>O/2-EtPh utilisés sont compris entre 5 et 15 et les rapports H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>S entre 8 et 24.

Les catalyseurs promus présentent toujours des activités en HDO similaires, quelle que soit la pression d'eau ajoutée et sont environ 3 fois plus actifs que le catalyseur non promu (Figure IV.20.a).

L'addition d'eau ne change pas le comportement général des catalyseurs, c'est -à dire, que dans ces conditions, le catalyseur le plus actif selon la voie HYD est toujours le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure IV.20.b), alors que le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le plus actif selon la voie DOD (Figure IV.20.c) quelle que soit la pression d'eau ajoutée. Un effet inhibiteur de l'eau a été observé sur l'activité hydrogénante (voie HYD), alors que la voie DOD des trois catalyseurs semble, quant à elle, être peu affectée par la présence d'eau. En revanche, un effet inhibiteur plus important et irréversible a été observé sur l'activité de la voie ACI pour tous les catalyseurs étudiés (Figure IV.20.d).



**Figure IV.20** – Transformation du 2-EtPh à 340°C en présence de 30 kPa H<sub>2</sub>S sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (H<sub>2</sub>/HC=1137 NL/L). Influence de la pression partielle en l'eau sur l'activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b) ; voie DOD (c) et voie ACI (d).

Le Tableau IV.15 présente le rapport ( $A_{PR}/A_i$ ) de l'activité au point retour final ( $A_{PR}$ ) sur l'activité obtenue lors du premier créneau ( $A_i$ ). Cette activité ( $A_i$ ) a été mesurée après environ 30 heures de travail avant addition d'eau. Les catalyseurs promus sont très stables après

addition d'eau puisque les activités au point retour sont sensiblement les mêmes que celles mesurés lors du premier créneau ( $A_i$ ), notamment sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui indique que l'eau n'entraîne pas de modification des phases promus NiMoS ou CoMoS. En revanche, le catalyseur non promu est le moins stable.

En effet l'activité mesurée au point retour pour ce catalyseur montre une diminution d'environ 25 % par rapport à celle mesurée lors du premier créneau. Cette désactivation plus importante du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est due en partie à une inhibition irréversible de la voie ACI. En effet, comme cela a été déjà indiqué dans le chapitre précédent, la contribution de cette voie est importante dans le cas du catalyseur non promu alors qu'elle est faible pour les catalyseurs promus. De plus, les sites HYD de ce catalyseur ont également été affectés par la présence d'eau, ce qui ne semble pas être le cas pour les sites HYD des catalyseurs promus.

**Tableau IV.15** - Transformation du 2-EtPh sur catalyseur à base de Mo sulfuré en présence de 30 kPa de H<sub>2</sub>S. Comparaison du rapport ( $A_{PR}/A_i$ ) des activités au point retour ( $A_{PR}$ ) et celles obtenues initialement ( $A_i$ ) pour les différentes expériences réalisées en créneaux pour l'étude de l'effet de la pression de l'eau.

	$A_{PR} / A_i$		
	Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HDO	0,75	0,91	0,96
HYD	0,73	0,90	0,97
DOD	0,91	0,92	0,96
ACI	0,64	0,78	0,69

#### IV. 2 - Détermination des ordres apparents de réaction par rapport à l'eau

Les ordres apparents de réaction par rapport à l'eau ajouté ont été calculés en traçant le logarithme de l'activité (en HDO, selon la voie HYD, DOD et ACI) en fonction de celui de la pression en l'eau, la pente de chaque droite obtenue donne l'ordre apparent de réaction (Tableau IV.16).

On observe en général des ordres partiels en eau sur la désoxygénation du 2-EtPh proches de 0 pour les 3 catalyseurs illustrant bien que l'eau a peu d'effet sur la désoxygénation du 2-EtPh. Il semble que l'eau a un effet inhibiteur plus important sur la voie HYD que sur la voie DOD des catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'effet de l'eau sur les deux voies de désoxygénation du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est sensiblement le même.

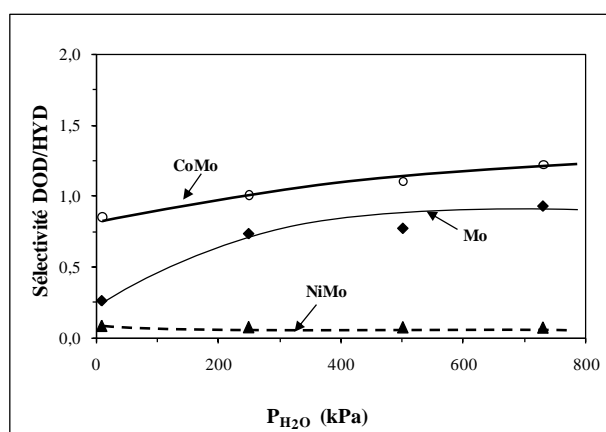
En revanche, l'eau a un effet inhibiteur marqué sur la voie ACI des trois catalyseurs où des ordres négatifs proches de -0,3 ont été calculés. Il semble donc que l'ajout d'eau entraîne des modifications superficielles du support catalytique où se déroulent principalement les réactions d'isomérisation et dismutation impliquées majoritairement dans la voie ACI.

**Tableau IV.16** - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés en présence de 30 kPa en H<sub>2</sub>S. Ordres apparents de réaction par rapport à l'eau.

Activité	Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HDO	-0,09	-0,07	-0,05
HYD	-0,15	-0,10	-0,04
DOD	0,03	-0,02	-0,07
ACI	-0,22	-0,29	-0,28

### IV. 3 - Sélectivité DOD/HYD des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La sélectivité DOD/HYD en fonction de la pression d'eau est la plus élevée pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la plus faible pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure IV.21). Une augmentation de la sélectivité est observée avec l'augmentation de la pression partielle d'eau pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de 0,8 à 1,2) et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de 0,3 à 0,9). Aucune influence de la pression d'eau n'est observée sur la sélectivité du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui est toujours la plus faible.



**Figure IV.21** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L). Effet de la pression partielle de l'eau sur la sélectivité DOD/HYD.



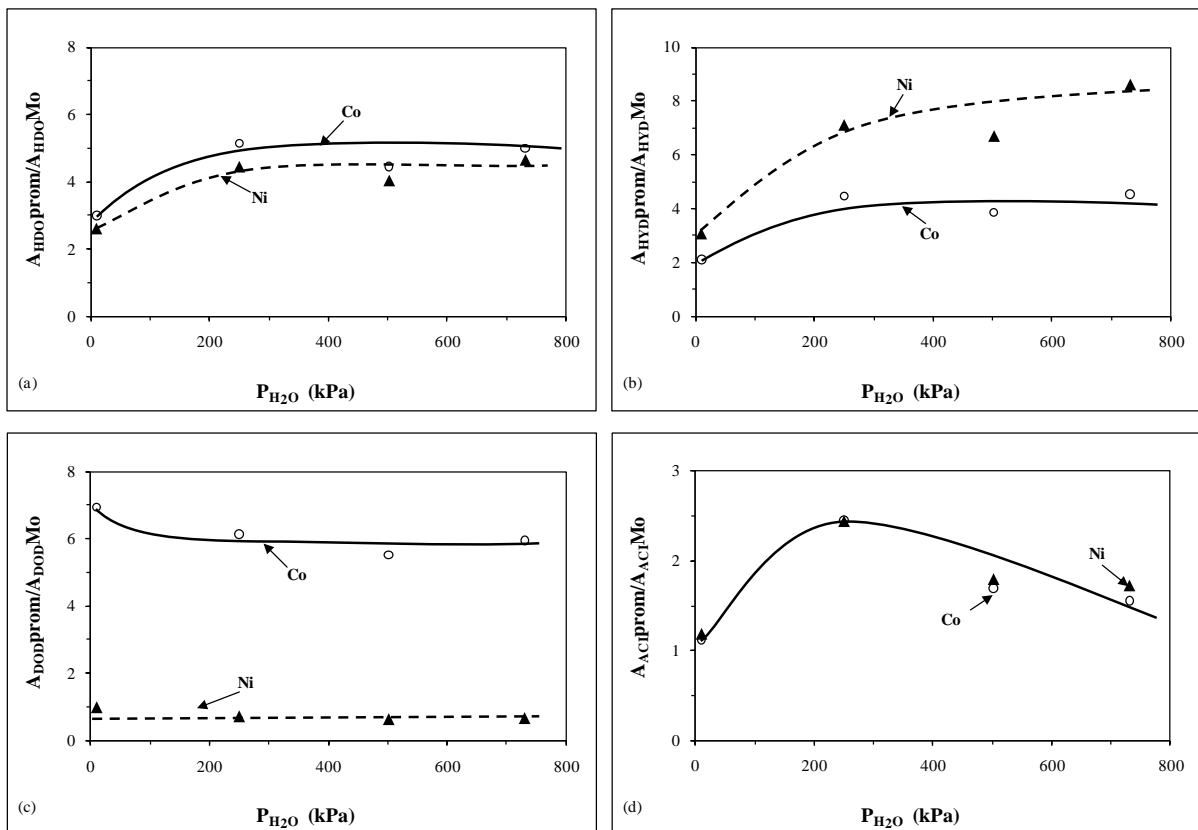
**IV. 4 - Effets promoteurs du Co et du Ni**

La pression partielle de l'eau a un effet similaire sur les deux promoteurs en HDO (Figure IV.22.a). Cet effet augmente de 3 en présence d'une faible quantité d'eau (9,8 kPa) à environ 5 pour 250 kPa d'eau ajoutée, ces effets promoteurs se stabilisent pour des pressions d'eau supérieures.

Une augmentation de l'effet promoteur en fonction de la pression d'eau est constatée sur la voie HYD, celui-ci étant le plus important pour le nickel (Figure IV.22.b). Pour 731 kPa d'eau, l'effet promoteur du nickel est environ deux fois plus élevé que celui du cobalt.

Sur la voie DOD, l'effet promoteur du cobalt est toujours proche de 6, alors que nous n'observons pas d'effet promoteur du Ni en présence d'eau, puisqu'il est toujours proche à 1 (Figure IV.22.c).

Les effets promoteurs de cobalt et de nickel sont identiques sur la voie ACI, ils présentent un maximum pour une pression en eau de 250 kPa, puis une diminution constante est observée (Figure IV.22.d).



**Figure IV.22** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Influence de la pression partielle d'eau sur l'effet promoteur du Ni et du Co mesuré par les rapports  $A_{promu}/A_{Mo}$  sur l'activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b) et voie DOD (c), en fonction de la pression partielle d'eau.

#### IV. 5 - Détermination des constantes d'adsorption de H<sub>2</sub>O

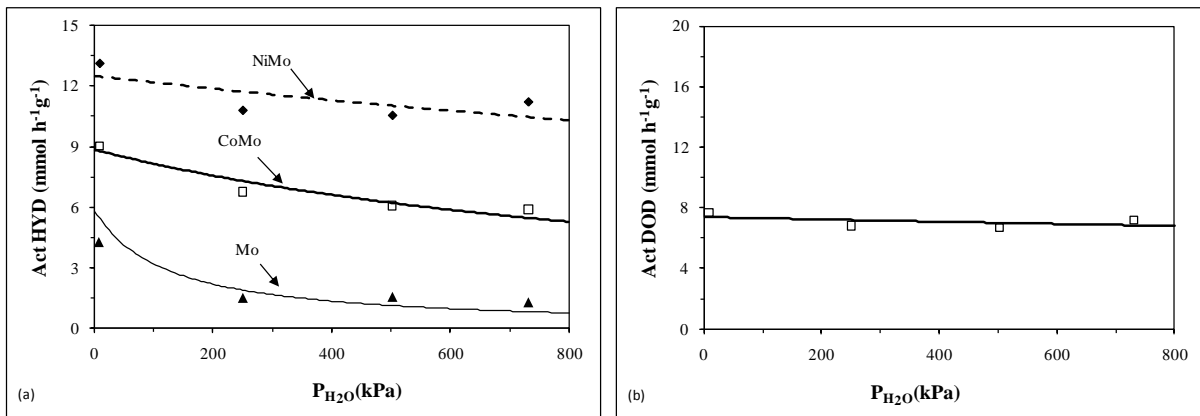
Afin de chiffrer les valeurs des constantes d'adsorption de l'eau dans les deux voies de désoxygénation du 2-EtPh, on peut considérer que la loi de vitesse de la voie HYD est de la forme suivante (équation 9), puisque il a été observé un effet promoteur de H<sub>2</sub>S et de H<sub>2</sub> et un léger effet inhibiteur de l'eau sur cette voie :

$$r_{HYD} = k_{HYD} \frac{\lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh}}{1 + \lambda_{H_2O} P_{H_2O} + \lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh}} * f_{(P_{H_2})} f_{(P_{H_2S})} \quad (9)$$

En revanche, la vitesse de la voie DOD s'écrit selon l'équation 10 puisque sur cette voie H<sub>2</sub>S et H<sub>2</sub>O ont un effet inhibiteur :

$$r_{DOD} = k_{DOD} \frac{\lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh}}{1 + \lambda_{H_2O} P_{H_2O} + \lambda_{H_2S} P_{H_2S} + \lambda_{2-EtPh} P_{2-EtPh}} * f_{(P_{H_2})} \quad (10)$$

A partir des données obtenues sur l'activité selon la voie HYD les constantes d'adsorption du 2-EtPh sur les sites responsables de cette voie ont été estimées avec l'aide du solveur Excel en utilisant l'équation (9) pour les trois catalyseurs. Par résolution de l'équation (10) la constante d'adsorption de H<sub>2</sub>O sur les sites DOD du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a également été mesurée. Les valeurs des constantes d'adsorption du 2-EtPh estimées dans le paragraphe III.5 ont été utilisées pour résoudre ces équations. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.17 et sur la Figure IV.23.



**Figure IV.23** – Transformation du 2-EtPh à 340°C en présence de 30 kPa H<sub>2</sub>S sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (H<sub>2</sub>/HC=1137 NL/L). Détermination de la constante d'adsorption de l'eau sur les voies HYD et DOD. Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles) et le modèle simple de Langmuir Hinshelwood (lignes) sur l'activité selon la voie HYD des catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) et la voie DOD du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b).

L'allure des courbes obtenues par modélisation (Figure IV.23.a) montre bien que l'inhibition due à l'eau suit le modèle proposé. La valeur de la constante d'adsorption de H<sub>2</sub>O la plus élevée est celle obtenue sur les sites HYD du catalyseur non promu. Par contre sur les catalyseurs promus les valeurs de ces constantes sont plus faibles, notamment sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui est le catalyseur le plus actif selon cette voie. Sur la voie DOD, la valeur estimée pour la constante d'adsorption est 6 fois plus faible que celle estimée pour le 2-EtPh, ce qui explique bien le faible effet de H<sub>2</sub>O observé sur cette voie (Figure IV.23.b).

En général, les valeurs des constantes d'adsorption de l'eau sont plus faibles que celles du 2-EtPh, ce qui est en accord avec l'absence de compétition entre l'eau et le 2-EtPh observé sur l'ensemble de catalyseurs.

**Tableau IV.17** - Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Constante de d'adsorption de l'eau ( $\lambda_{H_2O}$ ) sur les voies de désoxygénation estimées par une modélisation du type Langmuir-Hinshelwood.

	Voie HYD	Voie DOD
	$\lambda_{H_2O-HYD} \times 10^3 \text{ (kPa}^{-1}\text{)}$	$\lambda_{H_2O-DOD} \times 10^3 \text{ (kPa}^{-1}\text{)}$
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84	nd
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	nd
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	0,11

## V - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REACTION

L'influence de la température sur les trois catalyseurs sulfures a été étudiée en présence de 10 kPa de H<sub>2</sub>S. Pour cela, lors d'une même expérience, sur le catalyseur stabilisé obtenu après 50 heures de réaction à 340°C, la température de réaction a été fixée successivement à 300°C, 320°C et 360°C, les temps de contact ont été modifiés afin de conserver une conversion proche de 20 % mol. pour les trois catalyseurs.

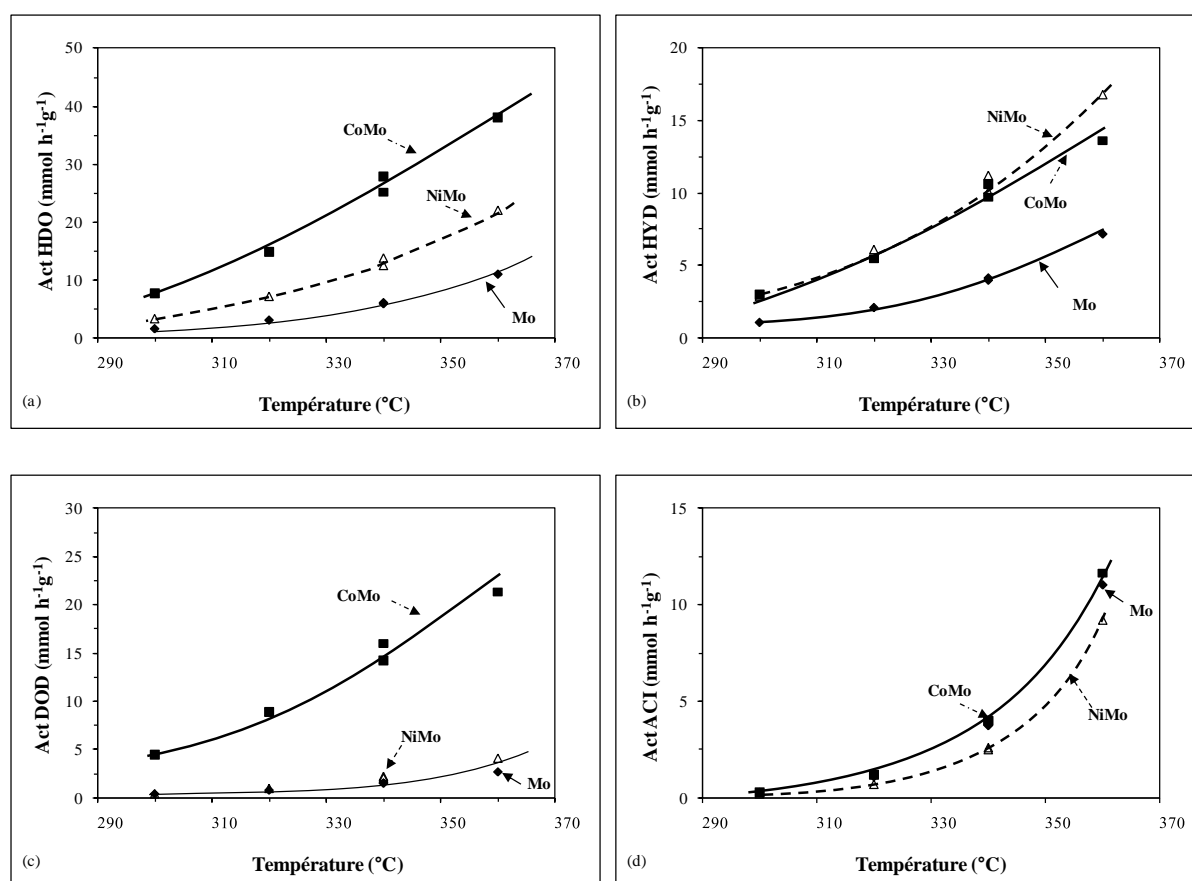
Un point retour aux conditions initiales (température et temps de contact) a permis de vérifier la stabilité du catalyseur. Le Tableau IV.18 résume les pressions partielles utilisées lors de cette étude.

**Tableau IV.18** - Pressions totales et partielles des différents réactifs utilisées pour l'étude de l'effet de la température de réaction dans la transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés.

Pressions partielles					
(MPa)			(kPa)		
P <sub>totale</sub>	H <sub>2</sub>	toluène	Composé oxygéné	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>
7,0	5,8	1,18	49	10	10

### V. 1 - Activité des catalyseurs sulfurés (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Quelle que soit la température utilisée, le catalyseur promu par le cobalt est toujours le plus actif en désoxygénation (Figure IV.24.a) et notamment selon la voie DOD (Figure IV.24.c).



**Figure IV.24** – Transformation du 2-EtPh sous 7 MPa de pression totale en présence de 10 kPa en H<sub>2</sub>S et 49 kPa en 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (H<sub>2</sub>/HC=1137 NL/L). Effet de la température de réaction sur l'activité, Activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b) ; voie DOD (c) ; voie ACI (d).

Le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devient plus actif selon la voie HYD que le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour des températures supérieures à 330°C (Figure IV.24.b). Pour des températures inférieures, ces deux catalyseurs présentent sensiblement les mêmes activités en HYD. En ce qui concerne la voie ACI (Figure IV.24.d), elle est toujours minoritaire dans ces conditions, mais elle est clairement favorisée par une augmentation de la température.

### V. 2 - Détermination de l'énergie d'activation des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les énergies d'activation peuvent être déduites des droites Ln(Act) en fonction de 1/T (Tableau IV.19). Les droites obtenues présentent des coefficients R<sup>2</sup> supérieurs à 0,99.

L'énergie d'activation de l'HDO mesurée sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus faible que celles mesurées sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ces énergies sont toujours comprises entre 83 kJ mol<sup>-1</sup> et 100 kJ mol<sup>-1</sup>. Une énergie d'activation du même ordre de grandeur (96 kJ mol<sup>-1</sup>) a été reportée lors de la désoxygénation du 2-méthylphénol sur un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [126].

Sur le catalyseur promu par le cobalt et le non promu, les énergies d'activation mesurées sur la voie HYD et sur la voie DOD sont du même ordre de grandeur, alors que pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'énergie d'activation de la voie HYD est plus faible que celle de la voie DOD (Tableau IV.19). La troisième voie (ACI) présente une énergie d'activation beaucoup plus élevée, de l'ordre de 190 kJ mol<sup>-1</sup>, quel que soit le catalyseur utilisé.

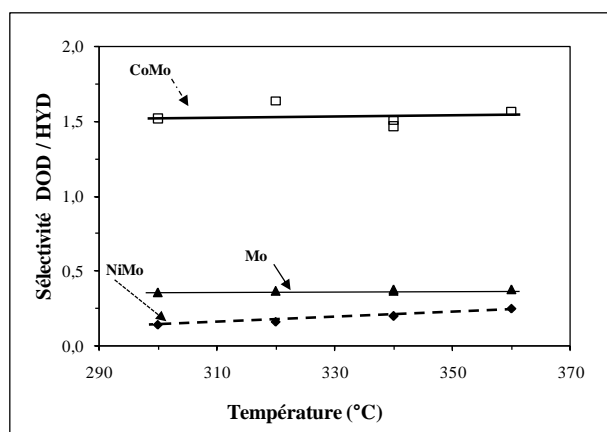
**Tableau IV.19** – Transformation du 2-EtPh sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Energie d'activation en présence de 10 kPa en H<sub>2</sub>S.

	Energies d'activation (kJ mol <sup>-1</sup> )			
	HDO	Voie HYD	Voie DOD	Voie ACI
Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	98	100	183
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	79	79	183
NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96	89	116	199

### V. 3 - Sélectivité DOD/HYD des catalyseurs sulfures (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La sélectivité DOD/HYD est maximale en présence de cobalt, quelle que soit la température étudiée (Figure IV.25).

Cette sélectivité dépend peu de la température pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puisque les énergies d'activation de ces deux voies sont proches pour ces deux catalyseurs (Tableau IV.19). En revanche, sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> une augmentation de la température favorise la voie DOD puisque son énergie d'activation est 1,4 fois plus importante que celle de la voie HYD.

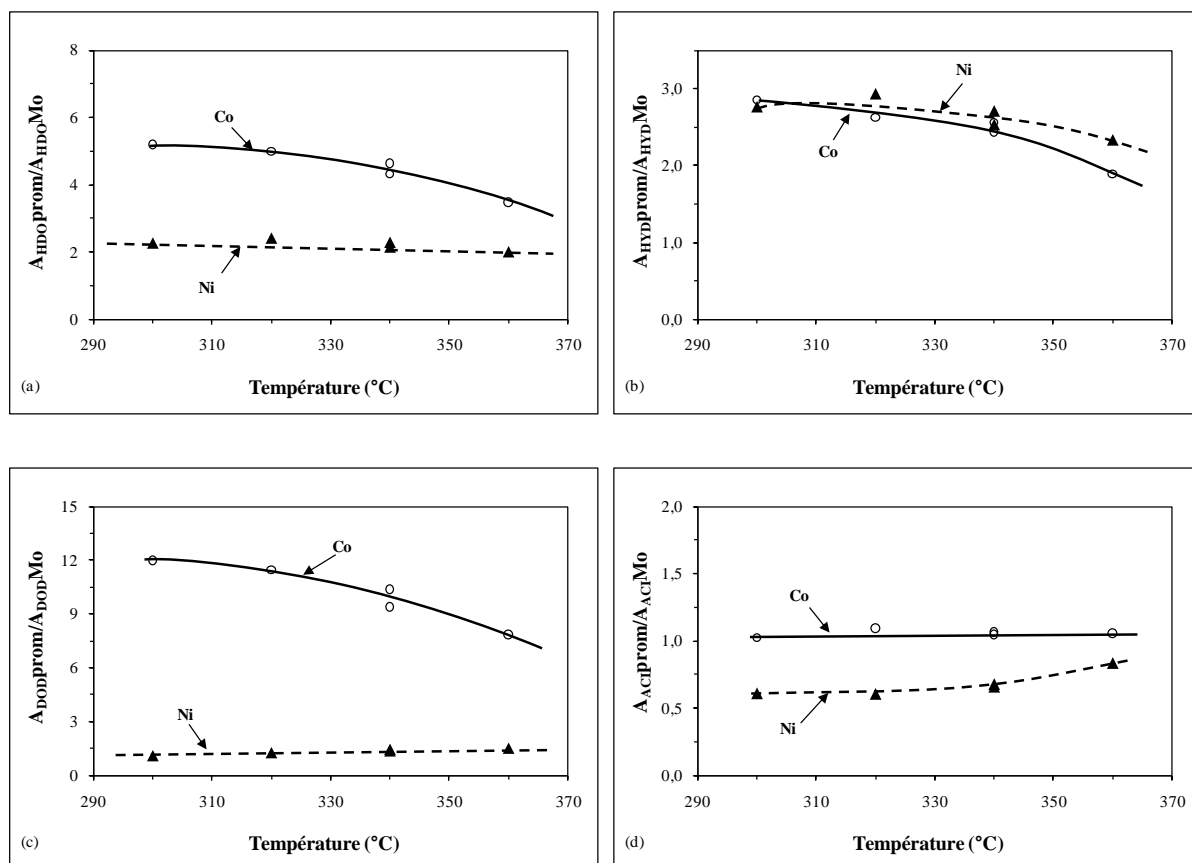


**Figure IV.25** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (H<sub>2</sub>/HC = 1137 NL/L). Effet de la température de réaction sur la sélectivité DOD/HYD.

### V. 4 - Effets promoteurs du Co et du Ni

La température a une influence négative sur l'effet promoteur du cobalt en HDO (Figure IV.26.a) et selon la voie DOD (Figure IV.26.c). En effet, il diminue de 5,2 à 3,5 pour l'HDO et de 12 à 7,8 selon la voie DOD pour des températures comprises entre 300°C et 360°C. En revanche, aucune influence de la température sur l'effet promoteur du nickel en HDO n'est observée (Figure IV.26.a).

Selon la voie HYD, l'influence de la température sur les effets promoteur du nickel et du cobalt sont identiques, c'est-à-dire qu'une augmentation de la température entraîne une faible diminution des effets promoteurs selon cette voie (Figure IV.26.b). Sur la voie ACI, aucune influence sur les effets promoteurs du nickel ou du cobalt n'a été mesurée (Figure IV.26.d).



**Figure IV.26** – Transformation du 2-EtPh à 340°C sous 7 MPa sur catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Influence de la température sur l'effet promoteur du Ni et du Co mesuré par les rapports  $A_{promu}/A_{Mo}$  sur l'activité en HDO (a) ; selon la voie HYD (b) et voie DOD (c), en fonction de la température.

## VI - DISCUSSION

Quelles que soient les conditions opératoires utilisées, le 2-EtPh se transforme toujours selon les trois voies déjà décrites précisément dans le chapitre précédent, à savoir une voie hydro-désoxygénante (HYD), une voie de désoxygénation directe (DOD) et une voie qui fait intervenir à la fois les propriétés acides du support et les propriétés désoxygénantes de la phase sulfure (ACI). Les résultats obtenus selon cette dernière voie ne seront pas discutés ici. En effet celle-ci a été discutée lors du précédent chapitre et les résultats obtenus dans ce chapitre ont montré qu'elle est en général assez peu influencée par les paramètres expérimentaux étudiés.

Nous avons mis en évidence que la contribution des voies (DOD et HYD) dépend à la fois des conditions expérimentales utilisées et du catalyseur choisi. Sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les deux voies HYD et DOD participent à la désoxygénation du 2-EtPh mais dans des proportions qui

dépendent clairement des conditions expérimentales. Par exemple, les sélectivités DOD/HYD mesurées sur ce catalyseur sont comprises entre 0,5 et 10, suivant les pressions partielles en  $H_2S$  présentes dans la charge réactionnelle. En revanche, sur  $NiMo/Al_2O_3$ , la voie HYD est toujours la voie majoritaire de désoxygénation du 2-EtPh, quelles que soient les conditions utilisées, puisque la sélectivité DOD/HYD est toujours inférieure à 1. Alors que les effets promoteurs du nickel et du cobalt en présence de  $H_2S$  sont toujours du même ordre de grandeur sur l'HDO globale, le cobalt permet une promotion sur les deux voies mais elle est toujours majoritaire sur la voie DOD (comprise entre 4 et 18 pour la voie DOD et entre 2 et 4 pour la voie HYD), alors que le nickel permet seulement une promotion de la voie HYD (comprise entre 3 et 10).

Il a clairement été mis en évidence que pour maintenir l'activité désoxygénante des catalyseurs sulfures promus par du cobalt ou du nickel,  $H_2S$  doit être introduit dans la charge réactionnelle. En revanche l'activité du catalyseur non promu est très peu sensible à la présence ou non de  $H_2S$ . La forte désactivation des deux catalyseurs promus observée lors de la transformation du 2-EtPh réalisée en absence de  $H_2S$  pourrait être due à une démixion de la phase promue, conduisant à la ségrégation du promoteur. En effet, des analyses par microscopie électronique en transmission réalisées sur ces catalyseurs après réaction ont montré la présence de particules de  $Co_9S_8$  (à partir du  $CoMo/Al_2O_3$ ) et du Ni métallique et du  $Ni_3S_2$  (à partir du  $NiMo/Al_2O_3$ ). Ces particules n'ont jamais été observées sur ces solides obtenus après sulfuration. Cette perte de phase promue explique que les activités en HDO des catalyseurs promus et du non promu sont identiques après 40 heures de réaction en absence de  $H_2S$ . En effet, il a été rapporté que l'existence des phases mixtes ( $CoMoS$  ou  $NiMoS$ ) dépend des conditions sulfo-réductrices de la phase gaz. De faibles pressions partielles en  $H_2S$  peuvent en effet provoquer la séparation complète du promoteur des bords des feuillets et conduire à une perte complète de la phase promue [49].

La quantité importante de carbone mesurée sur les catalyseurs après réaction en absence de  $H_2S$  peut également expliquer en partie leur désactivation. En plus de maintenir un état de sulfuration constant des catalyseurs, la présence de  $H_2S$  semble réduire la formation de coke sur ces solides.

Dans le cas du  $CoMo/Al_2O_3$ , nous avons mis en évidence que cette désactivation est réversible puisque un traitement qui permet à la fois d'éliminer le coke formé et de restaurer la phase promue (chauffage sous un mélange oxydant suivi d'une resulfuration) permet de retrouver l'activité de ce solide, sa désactivation semble même atténuée après ces traitements.

En revanche, la phase  $NiMoS$  semble plus fragile que la phase  $CoMoS$  puisque le même traitement ne conduit qu'à une régénération partielle de l'activité du  $NiMo/Al_2O_3$ .



Il semble que les sites actifs en DOD et en HYD sont de natures différentes puisque l'influence des pressions partielles en  $H_2S$ , en  $H_2$ , en  $H_2O$  et en composé phénolique est en général différente selon les voies impliquées. En effet, différents auteurs ont proposé l'implication de deux types de sites pour expliquer les deux voies principales de désoxygénation des composés phénoliques (DOD et HYD) [127-130,134,135].

Par exemple, une augmentation de la pression en  $H_2S$  entraîne une augmentation de l'activité en HDO du  $NiMo/Al_2O_3$  mais une diminution de celle du  $CoMo/Al_2O_3$ . Ces différences d'activités observées s'expliquent par un effet opposé de  $H_2S$  sur les deux principales voies de désoxygénation du 2-EtPh. En effet, sur  $NiMo/Al_2O_3$ , la voie HYD, la route majoritaire de désoxygénation du 2-EtPh, est favorisée en présence de  $H_2S$ . Au contraire, sur le catalyseur promu par le cobalt, la voie DOD, route majoritaire de désoxygénation du 2-EtPh, est inhibée par la présence de  $H_2S$ .

Nos résultats sont cohérents avec ce qui est généralement décrit dans la littérature, c'est-à-dire que  $H_2S$  a un effet inhibiteur sur la désoxygénation des composés phénoliques [122,124,126,130,131,133]. Cet effet inhibiteur est important sur la voie DOD alors que la voie HYD est en général moins affectée. Le même type d'effet inhibiteur de  $H_2S$  est rapporté pour la désulfuration de composés dibenzothiophéniques : la voie DSD est en général beaucoup plus affectée que la voie HYD [196,252-255].

Il apparaît que les sites DOD créés par la présence de cobalt sont beaucoup plus actifs et beaucoup plus sensibles à  $H_2S$  que les sites DOD présents sur les phases  $NiMoS$  et  $MoS_2$ , qui sont, quant à eux, très peu nombreux. La diminution de la voie DOD du  $CoMo/Al_2O_3$  en présence de  $H_2S$  pourrait s'expliquer par une compétition à l'adsorption entre  $H_2S$  et le composé phénolique sur les lacunes en soufre (CUS), proposées comme sites actifs pour cette voie. En effet, les constantes d'adsorption de ces deux molécules ont été estimées par modélisation de type Langmuir Hinshelwood, et il apparaît que  $H_2S$  serait au moins 500 fois plus fortement adsorbé que le 2-EtPh sur les sites DOD du  $CoMo/Al_2O_3$ . En revanche, les sites DOD du  $NiMo/Al_2O_3$  et du  $Mo/Al_2O_3$  sont très peu sensibles à la teneur en  $H_2S$  dans le milieu réactionnel. De plus, ces deux catalyseurs présentent toujours pratiquement les mêmes activités selon la voie DOD, quelles que soient les conditions opératoires utilisées. La nature des sites DOD est donc sensiblement identique sur ces deux catalyseurs, le nickel ne permettant pas la création de lacunes suffisamment « fortes » pour activer la rupture de la liaison C-O, indispensable pour permettre la formation d'éthylbenzène à partir du 2-EtPh.

La voie HYD des trois catalyseurs est beaucoup moins affectée par  $H_2S$  que la voie DOD, elle semble même légèrement promue par ajout de  $H_2S$ . Un tel effet promoteur de  $H_2S$  a déjà été observé sur la voie HYD de ce composé en présence de  $NiMoP/Al_2O_3$  dans les mêmes conditions opératoires [124], mais également sur celle du 4-méthylphénol sur  $CoMo/Al_2O_3$

[130]. Cet effet promoteur de H<sub>2</sub>S montre que si les sites HYD sont des lacunes en soufre, elles sont de natures différentes de celles impliquées en DOD. Nous avons déjà proposé que la voie HYD nécessiterait une adsorption à plat du 2-EtPh par le noyau aromatique pour permettre son hydrogénation, et que les sites actifs seraient localisés principalement sur les bords métalliques des catalyseurs promus, mais également au niveau des coins des feuillets. Ces sites ne présentent probablement pas de soufre à leur surface. Ce type de sites serait donc très peu sensible à la pression en H<sub>2</sub>S dans la charge réactionnelle. De plus la promotion de H<sub>2</sub>S sur la voie HYD pourrait être expliquée en partie par une conversion des sites DOD en sites HYD, comme déjà rapporté par différents auteurs [124,134,256]. Ces sites HYD créés par la présence de H<sub>2</sub>S ne seraient donc pas des lacunes en soufre, mais seraient totalement sulfurés. En effet, il a récemment été proposé par l'équipe de Topsøe [63-65,77-80] que, en plus des lacunes, des sites nommés « brim sites » situés sur le bord métallique du plan de base peuvent également être actifs en hydrogénation. Ces sites ont déjà été présentés dans la partie précédente.

Comme déjà indiqué, l'adsorption requise du 2-EtPh est différente suivant la voie de désoxygénation considérée : la voie HYD nécessitant une adsorption à plat alors que pour la voie DOD une adsorption via son atome d'oxygène est nécessaire. Il semblerait que l'adsorption du 2-EtPh sur les sites DOD soit beaucoup plus faible que celle sur les sites HYD. En effet, par la modélisation de Langmuir-Hinselwood, le 2-EtPh serait environ 800 fois plus fortement adsorbé sur les sites HYD que sur les sites DOD du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette différence de constantes d'adsorption est très importante, et elle doit être vérifiée à l'aide d'expériences complémentaires. Cependant, cette forte adsorption sur les sites HYD montrent clairement que ces sites actifs sur ce catalyseur promu par le cobalt ne sont pas uniquement les « brim sites » proposés par l'équipe de Topsøe, puisque l'adsorption sur ce type de sites ne se ferait que par des interactions de type van der Waals [237].

Les différences d'adsorption sur les sites DOD et HYD du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'ont pu être quantifiées, puisque la voie DOD est toujours très faible sur ce catalyseur. Néanmoins, il semble que l'adsorption du 2-EtPh sur les sites HYD du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est environ 3 fois plus faible que celle de ce composé phénolique sur les sites HYD du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette plus forte adsorption du 2-EtPh pourrait donc expliquer en partie la plus faible réactivité du 2-EtPh selon la voie HYD sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparée à celle sur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La force de ces sites HYD pourrait donc être différente pour ces deux catalyseurs.

L'étude de l'effet de la pression en hydrogène a permis de calculer des ordres proches de 1 pour la voie HYD pour les trois catalyseurs sulfures étudiés. En revanche, l'ordre mesuré en DOD, notamment pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est plus faible (proche de 0,4). Lors de la transformation de dibenzothiophènes (DBT et 4,6-DMDBT), l'ordre en H<sub>2</sub> obtenu sur leur voie HYD a toujours été plus élevé que celui obtenu sur leur voie DSD [196,252,254].

De plus, il a également été observé qu'une augmentation de la pression en  $H_2S$  avait peu d'effet sur l'ordre relatif à  $H_2$  sur la voie HYD des composés soufrés étudiés mais diminuait son ordre selon la voie DSD de ces composés soufrés [253]. Ces auteurs ont expliqué que l'inhibition plus importante de la voie DSD par  $H_2S$  pourrait conduire à une « inhibition » du rôle de  $H_2$  sur cette voie. En effet, comme proposé par Whitehurst et al. [257], l'adsorption de  $H_2$  peut être limitée par la présence de  $H_2S$ . Comme le calcul des ordres relatifs à  $H_2$  sur la transformation du 2-EtPh ont été fait en présence de  $H_2S$  et que nous avons déjà indiqué que  $H_2S$  n'a pas d'influence sur les sites HYD alors que sa présence conduit à une forte diminution de l'activité selon la voie DOD, nos résultats sont en accord avec ceux rapportés en HDS des composés dibenzothiophéniques et semblent montrés que les sites impliqués en HDO sont de même nature que ceux impliqués en HDS, comme cela a déjà été mentionné [45].

Nous avons également montré que la présence d'eau, même en large excès par rapport au composé phénolique à désoxygéner (rapport  $P_{H_2O}/P_{2-EtPh}$  allant jusqu'à 15), n'a qu'un effet très limité sur l'activité en HDO des deux catalyseurs promus ( $CoMo/Al_2O_3$  et  $NiMo/Al_2O_3$ ), puisque les ordres relatifs à  $H_2O$  sont toujours inférieures à -0,1. Il semblerait que la voie HYD soit un peu plus affectée que la voie DOD. En effet, la constante d'adsorption de  $H_2O$  est plus élevée sur les sites HYD que sur les sites DOD. Sur les catalyseurs promus, ces constantes d'adsorption sont toujours plus faibles que celles estimées pour le composé phénolique et pour  $H_2S$ . En revanche, pour le catalyseur non-promu, la constante d'adsorption estimée de l'eau est plus grande sur la voie HYD que celle de  $H_2S$  sur cette voie, indiquant un effet inhibiteur plus important de  $H_2O$  que de  $H_2S$  sur ce catalyseur. De plus, nous avons montré que l'eau ne semble pas conduire à des modifications des catalyseurs promus, puisque nous n'avons pas mesuré de désactivation de ces catalyseurs après traitement par l'eau. En revanche, l'eau a un effet plus marqué sur le catalyseur non promu, puisque après traitement par l'eau, seule 75 % de son activité désoxygénante est restaurée.

Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'équipe de Caen et de Lille. En effet, il a été montré par adsorption de CO suivie par IR que la phase non promue  $MoS_2$  est plus sensible à la présence d'eau que la phase  $CoMoS$  [258]. En effet, ces auteurs ont observé une réduction de 62 % des sites Mo (correspondant à l'aire de la bande à  $2110\text{ cm}^{-1}$ ) et de 23 % des sites  $CoMo$  (correspondant à de la bande à  $2072\text{ cm}^{-1}$ ) après le traitement avec des vapeurs d'eau à  $350^\circ\text{C}$  (0,6 kPa à l'équilibre). De plus, ces auteurs ont également observé qu'après traitement par  $H_2O$  suivi d'une sulfuration, la phase  $CoMoS$  est entièrement régénérée alors que la phase non promue ne l'est que partiellement, indiquant bien que la présence de promoteur, ici le cobalt, permet d'améliorer la stabilité des catalyseurs sulfures vis-à-vis de l'eau. Par analyses HREM, une diminution de la taille des feuillets après le

traitement avec l'eau a également été observé, cette diminution étant plus importante sur le catalyseur non promu.

Ces résultats ont été confirmés par une étude DFT, qui a montré que l'échange S-O est plus facile sur une phase non promue que sur une phase promue par du cobalt [259]. En effet, ces auteurs ont montré que sur le Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le bord métallique est stable en présence d'eau, alors que sur le bord soufre l'échange S-O est possible à partir d'un rapport P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> inférieur à 2,5.10<sup>-2</sup>. De même, sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ces auteurs ont calculé que le bord soufre 100 % promu serait stable en présence d'eau, alors que le bord métallique présentant un taux de promotion de 50 % permettrait l'échange S-O à partir d'un rapport de P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> inférieur à 0,1. Cependant, cet échange ne change pas la coordination de l'atome de Co qui peut rester actif pour l'adsorption du réactif.

De plus, il a été rapporté par Yoshimura et al. [152] dans la réaction d'HDN d'une charge réelle (coal-derived oil) sur catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que l'effet inhibiteur de différents composés oxygénés sur la réaction suit la relation suivante :



Sur la base des diagrammes de phases thermodynamiques ils ont trouvé que l'affinité pour l'oxygène est plus grande pour le Mo que pour le Ni.

La phase promue serait donc moins sensible à une oxydation par l'eau que la phase non promue, ce qui est également en accord avec les différents résultats obtenus au cours de ce travail.

Laurent et Delmon [130] ont étudié l'effet inhibiteur de différentes molécules (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> et 2-EtPh) sur la désoxygénation du 4-méthylphénol sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ils ont observé que l'eau présente le plus faible effet inhibiteur.

L'énergie d'activation de l'hydrodésoxygénation du 2-EtPh a également été mesurée pour les trois catalyseurs, elle est sensiblement du même ordre de grandeur (comprise entre 80 et 100 kJ mol<sup>-1</sup>), et dépend assez peu des voies considérées à l'exception du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> où elle est clairement plus élevée sur la voie DOD que sur la voie HYD. Une augmentation de température n'entraîne donc pas une modification notable de la sélectivité DOD/HYD. Gevert et al. [128] ont également étudié l'influence de la température sur la désoxygénation du 2,6-diméthylphénol et du 3,5-diméthylphénol, mais en réacteur fermé entre 240°C et 330 °C en présence d'un catalyseur promu par du cobalt et déposé sur de l'alumine. Sur ces deux réactifs, ils ont mesuré la même énergie d'activation sur la voie DOD (123 kJ mol<sup>-1</sup>), alors que l'énergie d'activation de la voie HYD du 2,6-diméthylphénol est plus élevée que celle du 3,5-diméthylphénol, respectivement de 100 kJ mol<sup>-1</sup> et 42 kJ mol<sup>-1</sup>.

A l'exception de la valeur obtenue sur la voie HYD du 3,5-diméthylphénol, les valeurs rapportées par Gevert et al. [128] sont relativement proches de celles obtenues dans notre étude.

La différence entre la valeur d'énergie d'activation reportée pour la voie HYD dans la désoxygénation du 3,5-diméthylphénol et celle obtenue pour le 2-EtPh peut être due à la position du groupe éthyle. La position ortho du groupe alkyl par rapport au groupe OH semble augmenter l'énergie d'activation selon la voie hydrogénante.

## VII - CONCLUSION

Ce travail a permis de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires sur l'activité, la stabilité et la sélectivité des catalyseurs (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés sur la transformation du 2-EtPh, notamment sur ses deux voies de désoxygénation : la voie hydro-désoxygénante (HYD) conduisant majoritairement à l'éthylcyclohexane et la voie de désoxygénation directe (DOD) donnant, quant à elle, que de l'éthylbenzène. Ainsi, il semble que le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit le catalyseur de choix afin de réaliser la désoxygénation de composés phénoliques tout en limitant la consommation d'hydrogène, puisque la voie DOD est toujours la plus importante sur ce solide, et ceci quelles que soient les conditions opératoires utilisées. En outre, l'eau générée lors d'une désoxygénation totale ne semble pas modifier les propriétés de ce catalyseur.

En revanche, la présence de H<sub>2</sub>S dans la charge réactionnelle est indispensable pour maintenir l'activité des catalyseurs promus soit par le nickel (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) soit par le cobalt (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En effet, la perte d'activité de ces deux catalyseurs observée au cours du temps de travail en absence de H<sub>2</sub>S a pu être reliée à la perte des phases promues due à la démixion des deux promoteurs. Cette désactivation est réversible pour le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et partiellement irréversible pour le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci semble montrer que la phase active de ce dernier est moins stable dans les conditions extrêmes d'HDO.

En outre, la présence de H<sub>2</sub>S a un effet différent sur les voies HYD et DOD selon le promoteur utilisé (Ni ou Co). Ainsi l'activité selon la voie HYD pour le catalyseur promu par le nickel est augmentée, alors que celle de la voie DOD pour le catalyseur promu par le cobalt est inhibée. Ces observations pourraient être expliquées par la modification des propriétés des bords métalliques et soufre selon le promoteur en fonction de la pression partielle en H<sub>2</sub>S.

L'effet inhibiteur de H<sub>2</sub>S sur la voie DOD a été modélisé par une compétition à l'adsorption de type Langmuir-Hinshelwood entre celui-ci et différents composés oxygénés susceptibles d'être présents dans la charge réactionnelle (2-EtPh et H<sub>2</sub>O), l'adsorption de H<sub>2</sub>S

étant plus forte sur les sites DOD du CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur ceux du NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En revanche, la voie HYD est peu affectée par H<sub>2</sub>S, indiquant que la nature des sites impliqués dans ces deux voies est probablement, au moins en partie, différente. Les lacunes en soufre (CUS) seraient plutôt les sites actifs impliqués dans la voie DOD, dont le nombre pourrait être réduit par la présence de H<sub>2</sub>S. Ceux responsables de la voie HYD, moins sensibles à la pression partielle en H<sub>2</sub>S, pourraient être associés aux bords métalliques totalement promus, notamment par le nickel, mais également à des sites saturés en soufre.

Quel que soit le catalyseur étudié, l'effet positif de l'hydrogène est plus important sur la voie HYD, alors que celui du 2-EtPh est plus important sur la voie DOD. De plus, l'effet inhibiteur de l'eau, quoique relativement faible comparé à celui de H<sub>2</sub>S, est plus important sur la voie HYD que sur la voie DOD. Ces différences de comportement selon ces deux voies semblent confirmer l'existence d'au moins deux types de sites différents actifs en désoxygénation des composés phénoliques.







## **CONCLUSION GENERALE**



La valorisation de la biomasse lignocellulosique comme source alternative pour la production de carburants liquides impose le développement de procédés spécifiques pour les traitements des bio-huiles issues de sa transformation. Pour atteindre les nouvelles directives européennes sur l'utilisation de ces nouveaux types de biocarburants, il est nécessaire de retirer l'oxygène de ces bio-huiles, cette élimination pouvant être effectuée par un procédé d'hydrodésoxygénation en présence de catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement, (Co,Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. Les objectifs de ce travail étaient donc d'une part d'approfondir les connaissances sur les mécanismes réactionnels impliqués en hydrodésoxygénation et d'identifier les sites actifs responsables de cette réaction, et d'autre part de déterminer les conditions opératoires optimales du procédé d'HDO.

Les performances de trois catalyseurs sulfures (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sur la transformation de composés phénoliques (phénol, 2-éthylphénol et 4-éthylphénol) choisies comme molécules oxygénées modèles représentatives de celles susceptibles d'être présentes dans les bio-huiles ont été étudiées dans des conditions proches de celles utilisées dans les procédés d'hydrotraitement industriels (340°C sous 7 MPa de pression totale).

Trois voies de transformation du 2-éthylphénol ont été mises en évidence : une voie qui implique les propriétés hydro-désoxygénantes du catalyseur conduisant majoritairement à la formation d'éthylcyclohexane (voie HYD), une voie de désoxygénation directe et conduisant exclusivement à l'éthylbenzène (voie DOD), et une troisième voie qui fait intervenir à la fois les propriétés acides et désoxygénantes du catalyseur (voie ACI), voie pour laquelle l'acidité de l'alumine joue un rôle important. Cette dernière voie est cependant toujours minoritaire sur les trois catalyseurs sulfures étudiés.

Un effet promoteur dû à la présence de cobalt ou de nickel a été observé. Cet effet dépend du type de promoteur utilisé : le nickel ne favorise que la voie HYD, alors que le cobalt permet une augmentation des deux voies, la voie DOD étant généralement plus promue que la voie HYD. Ainsi, la sélectivité DOD/HYD est toujours plus élevée sur le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et ceci quelles que soient les conditions expérimentales utilisées. En conséquence, le catalyseur promu par le cobalt semble le plus intéressant puisque la consommation d'hydrogène doit être limitée lors d'un tel procédé d'hydrodésoxygénation.

Les sites actifs proposés pour la réaction d'HDO sont au moins en partie des lacunes en soufre susceptibles d'être présentes sur les deux bords des feuilletts de la phase sulfure (bord métallique et bord soufre), la présence de promoteur (cobalt ou nickel) permettant d'augmenter leur nombre. Une différence de localisation du cobalt et du nickel pourrait expliquer en partie les effets promoteurs différents de ces derniers. Le nickel serait localisé plutôt sur le bord métallique, alors que le cobalt serait localisé plutôt sur le bord soufre.

Un paramètre à prendre également en considération pour expliquer ces différences de sélectivité DOD/HYD observées entre les différents catalyseurs sulfures est le mode d'adsorption du composé phénolique à la surface du catalyseur. En effet, initialement la voie HYD implique probablement une adsorption à plat par le cycle aromatique du composé phénolique (type  $\eta_5$ ) alors que la voie DOD nécessiterait une adsorption via l'atome d'oxygène (type  $\eta_1$ ), afin d'activer la rupture de la liaison C-O. Ces deux types d'adsorption peuvent se faire sur les lacunes en soufre proposées comme sites actifs. Cependant l'adsorption du composé phénolique conduisant à la voie HYD nécessite probablement au moins deux lacunes voisines alors que celle conduisant à la voie DOD ne nécessiterait qu'une seule lacune.

La présence de  $H_2S$  est aussi un paramètre important à prendre en compte dans le procédé d'HDO réalisé en présence de catalyseurs sulfures. En effet ce composé soufré a un effet inhibiteur très important sur la voie DOD alors qu'il aurait plutôt un effet promoteur sur la voie HYD, quel que soit le catalyseur utilisé. Ceci confirme que la nature des sites impliqués selon ces deux voies est, au moins en partie, différente. Il est clair que les lacunes en soufre, très sensibles à  $H_2S$ , sont les sites responsables de la voie DOD alors que les sites responsables de la voie HYD sont plus difficiles à définir.

De plus, nous avons clairement mis en évidence que l'utilisation de catalyseurs sulfures promus ( $NiMo/Al_2O_3$  ou  $CoMo/Al_2O_3$ ) en hydrodésoxygénation nécessite l'incorporation d'un agent sulfurant dans la charge. En effet, la désactivation de ces catalyseurs est très importante en absence de  $H_2S$ , celle-ci étant due à la perte de la phase promue suite à une démixion du promoteur. De plus, il semble que la phase  $NiMoS$  soit plus sensible que la phase  $CoMoS$ .

Enfin, l'eau formée au cours d'un tel procédé ne devrait pas avoir une influence importante sur les performances des catalyseurs sulfures promus, seul le catalyseur non promu semble être sensible à la présence importante d'eau dans le milieu réactionnel. De plus, une augmentation de la pression en hydrogène favorise plus la voie HYD que la voie DOD, quel que soit le catalyseur utilisé. La température ne modifie pas de façon significative la sélectivité des catalyseurs sulfures.

De nombreuses perspectives s'ouvrent à ce travail. En effet, il serait important d'étudier la transformation d'autres molécules oxygénées modèles présentant d'autres fonctions (ester, acides,...) seules et en mélange afin de reconstituer une charge modèle de type bio-huile, et ainsi dévaluer leur impact sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs sulfures. Enfin, il sera important de rechercher des catalyseurs spécifiques au procédé d'hydrodésoxygénation, les charges initiales étant exemptes de soufre.





## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**





- [1] S. Türe, D. Uzun, I.E. Türe, *Energy* 22-1 (1997) 17.
- [2] T.N. Veziroglu, S. Sahin, *Energy Convers. Manage.* 49 (2008) 1820.
- [3] US Energy Information Administration, [http : http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo). (accédé février 2010).
- [4] A. Sayigh, *Appl. Energy* 64 (1999) 15.
- [5] P.C. Zengras, *Energy Policy* 35 (2007) 5136.
- [6] United Nations Framework Convention on Climate Change, [http : //www.unfccc.int](http://www.unfccc.int). (accédé février 2010).
- [7] Programme National de Recherche sur les Bioénergies, [http : //www.pnrp.net](http://www.pnrp.net). (accédé février 2010).
- [8] Z. Wadud, R.B. Noland, D.J. Grahamc, *Environ. Sci. Policy* II(2008) 533.
- [9] A. Adahl, S. Harvey, T. Berntsson, *Energy Policy* 34 (2006) 2330.
- [10] A. Demirbas, *Prog. Energy Combust. Sci.* 33 (2007) 1.
- [11] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044.
- [12] Official Journal of European Union L 123/42 (2003). DIRECTIVE 2003/30/EC.
- [13] K. Bendz, EU-25 Oilseeds and Products Biofuels Situation in the European Union 2005; GAIN Report No. E35058; USDA Foreign Agricultural Service: Washington, DC, 2005.
- [14] Le Baromètre des Biocarburants, [http : //www.energies-renouvelable.org/observ-er/stat\\_baro/observ/baro179\\_b.pdf](http://www.energies-renouvelable.org/observ-er/stat_baro/observ/baro179_b.pdf) (accessé février 2010).
- [15] V. Coupard, Bio/Agroressources pour le transport et la chimie. Conference d'introduction au thème 3: Bioressources (énergie, transports, chimie...), 40ème réunion GECat-DivCat-mai 2008. [www.gecat.fr/IMG/pdf/Vincent\\_Coupard.pdf](http://www.gecat.fr/IMG/pdf/Vincent_Coupard.pdf).
- [16] D. Meier, O. Faix, *Bioresour. Technol.* 68 (1999) 71.
- [17] J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* 110 (2010) 3552.
- [18] A. Demirbas, *Energy Convers. Manage.* 41 (2000) 1601.
- [19] Y-C. Lin, G.W. Huber, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 68.
- [20] A. Demirbas, *Prog. Energy Combust. Sci.* 31 (2005) 171.
- [21] M. Maroño, J.M. Sánchez, E. Ruiz, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 37.
- [22] Z. Wang, W. Wang, G. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 151.

- [23] W. Deng, J. De Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal., A* 291 (2005) 126.
- [24] J.G. Brammer, A.V. Bridgwater, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 3 (1999) 243.
- [25] D. Mohan, C.U. Pittman, Jr., P.H. Steele, *Energy Fuels* 20 (2006) 848.
- [26] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 4 (2000) 1.
- [27] D. Elliot, *Energy Fuels* 21-3 (2007) 1792.
- [28] D. Maldas, N. Shiraishi, *Biomass Bioenergy* 12-4 (1997) 273.
- [29] B. Zhang, M. von Keitz, K. Valentas, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 84 (2009) 18.
- [30] A.B. Ross, P. Biller, M.L. Kubacki, H. Li, A. Lea-Langton, J.M. Jones, *Fuel* 89 (2010) 2234.
- [31] S. Xiu, A. Shahbazi, V. Shirley, D. Cheng, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 88 (2010) 73.
- [32] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Appl. Catal., B* 56 (2005) 171.
- [33] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Appl. Catal., B* 43 (2003) 13.
- [34] E. Huber, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7184.
- [35] E. Laurent, P. Grance, B. Delmon, *Proc. 6th EC conf. Biomass for Energy, Ind. And Env.* (1992) 672.
- [36] M. Garcia-Perez, A. Chala, H. Pakdel, D. Kretschmer, C. Roy, *Biomass Bioenergy* 31 (2007) 222.
- [37] S.H. Lee, M.S. Eoma, K.S. Yoo, N.Ch. Kim, J.K. Jeon, Y.K. Park, B.H. Song, S.H. Lee, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 83 (2008) 110.
- [38] E. Pütün, F. Ates, A. E. Pütün, *Fuel* 87 (2008) 815.
- [39] J.H. Marsman, J. Wildschut, F. Mahfud, H.J. Heeres, *J. Chromatogr. A* 1150 (2007) 21.
- [40] J.H. Marsman, J. Wildschut, P. Evers, S. de Koning, H.J. Heeres, *J. Chromatogr. A* 1188 (2008) 17.
- [41] O. Senneca, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 87.
- [42] Official Journal of European Union L140/88 (2009). DIRECTIVE 2009/30/EC.
- [43] R. French, S. Czernik, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 25.
- [44] R. Maggi, B. Delmon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 106 (1997) 99.
- [45] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, vol. 11, Springer Verlag, 1996.

- [46] J. V. Lauritsen, M.V. Bollinger, E. Lægsgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 221 (2004) 510.
- [47] S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 84-5 (2000) 951.
- [48] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* 207 (2002) 76.
- [49] P. Raybaud, *Appl. Catal.*, A 322 (2007) 76.
- [50] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 189 (2000) 129.
- [51] E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud, *Catal. Today* 130 (2008) 160.
- [52] J.F. Paul, S. Cristol, E. Payen, *Catal. Today* 130 (2008) 139.
- [53] G.C Schuit, B.C Gates, *AIChE J.* 19 (1973) 417.
- [54] R.J.H Voorhoeve, J.C.M. Stuiiver, *J. Catal.* 23 (1971) 228.
- [55] A.L.Farragher, P. Cossee, *Proc. 5th Int. Cong. Catal*, Hightower JW (ed) North Holland, Amsterdam, (1973) 1301.
- [56] M. Karroua, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.* 50 (1989) L5.
- [57] P. Ratnasamy, S. Sivasanker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22-3 (1980) 401.
- [58] N-Y Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* 84 (1983) 386.
- [59] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, *J. Catal.* 68 (1981) 433.
- [60] O. Sorensen, B. S. Clausen, R. Candia, H. Topsøe, *Appl. Catal.* 13-2 (1985) 363.
- [61] H. Topsøe, B.S. Clausen, *Appl. Cata.* 25 (1986) 273.
- [62] J. V. Lauritsen, M.V. Bollinger, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 197 (2001) 1.
- [63] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* 224 (2004) 94.
- [64] F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *Catal. Today* 130 (2008) 86.
- [65] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J.K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* 249 (2007) 220.
- [66] M. Brorson, A. Carlsson, H. Topsøe, *Catal. Today* 123 (2007) 31.
- [67] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 190 (2000) 128.
- [68] H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.* 212 (2002) 33.
- [69] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* 207 (2002) 76.

- [70] A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today* 130 (2008) 149.
- [71] J. van Gestel, C. Dujardin, F. Maugé, J.C. Duchet, *J. Catal.*, 202 (2001) 78.
- [72] V. M. Kogan, G. V. Isaguliants, *Catal. Today* 130 (2008) 243.
- [73] F. Dumeignil, J.F Paul, E. Veilly, E. W. Qian, A. Ishihara, E. Payen, T. Kabe, *Appl. Catal.*, A 289 (2005) 51.
- [74] A. Travert, H. Nakamura, R.A. van Saten, S. Cristol, J.F Paul, E. Payen, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7084.
- [75] J.F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem.*, B 107 (2003) 4057.
- [76] R. Koide, E.J.M. Hensen, J.F. Paul, S. Cristol, E. Payen, H. Nakamura, R.A. van Santen, *Catal. Today* 130 (2008) 178.
- [77] P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 268 (2009) 201.
- [78] P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 248 (2007) 188.
- [79] A. Logadottir, P.G. Moses, B. Hinnemann, N.Y. Topsøe, K.G. Knudsen, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *Catal. Today* 111 (2006) 44.
- [80] H. Topsøe, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 49-2 (2004) 568.
- [81] M. Daage, R.R Chianelli, *J. Catal.* 149 (1994) 414.
- [82] S. Eijsbouts, *Appl. Catal.*, A 158 (1997) 53.
- [83] S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Clemendot, *J. Catal.* 224 (2004) 138.
- [84] M. Badawi, S. Cristol, J.F Paul, E. Payen, *C. R. Chimie* 12 (2009) 754.
- [85] E. Krebs, B. Silvi, A. Daudin, P. Raybaud, *J. Catal.* 260 (2008) 276.
- [86] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.* 13-1 (1984) 127.
- [87] T. Homma, M. Echard, J. Leglise, *Catal. Today* 106 (2005) 238.
- [88] S. Harris, R. Chianelli, *J. Catal.* 98 (1986) 17.
- [89] R.R. Chianelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 361.
- [90] V. M. Kogan, A. A. Greish, G. V. Isaguliants, *Catal. Lett.* 6 (1990) 157.
- [91] V.M. Kogan, P.A. Nikulshin, *Catal. Today* 149 (2010) 224.
- [92] V. M. Kogan, N. N Rozhdestvenskaya, I. K. Korshevets, *Appl. Catal.*, A 234 (2002) 207.
- [93] W. Qian, Y. Hachiya, D. Wang, K. Hirabayashi, A. Ishihara, T. Kabe, H. Okazaki, M. Adachi, *App. Catal.*, A 227 (2002) 19.

- [94] E.W. Qian, Y. Hachiya, K. Hirabayashi, A. Ishihara, T. Kabe, K. Hayasaka, S. Hatanaka, H. Okazaki, *Appl. Catal.*, A 244 (2003) 283.
- [95] A. Ishihara, F. Dumeignil, D. Wang, X. Li, H. Arakawa, E.W. Qian, S. Inoue, A. Muto, T. Kabe, *Appl. Catal.*, A 292 (2005) 50.
- [96] L.S. Byskov, M. Bollinger, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 163 (2000) 117.
- [97] G. Berhault, M. Lacroix, M. Breysse, F. Maugé, J.C. Lavalley, H. Nie, L. Qu, *J. Catal.* 178 (1998) 555.
- [98] M. Breysse, G. Berhault, S. Kasztelan, M. Lacroix, F. Maugé, G. Perot, *Catal. Today* 66 (2001) 15.
- [99] A. Daudin, S. Brunet, G. Perot, P. Raybaud, C. Bouchy, *J. Catal.* 248 (2007) 111.
- [100] A. Daudin, A.F. Lamic, G. Perot, S. Brunet, P. Raybaud, C. Bouchy, *Catal. Today* 130 (2008) 221.
- [101] R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, *Appl. Catal.*, A 227 (2002) 83.
- [102] L.S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 187 (1999) 109.
- [103] C. Thomazeau, C. Geantet, M. Lacroix, M. Danot, V. Harlé, P. Raybaud, *Appl. Catal.*, A 322 (2007) 92.
- [104] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and J. W. Niemantsverdrie, *J. Catal.* 197, (2001) 26.
- [105] A.F.H. Sanders, A.M. de Jong, V.H.J. de Beer, J.A.R van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Surf. Sci.* 144–145 (1999) 380.
- [106] G. Kishan, L. Coulier, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* 200 (2001) 194.
- [107] M.A. Lélias, P.J. Kooyman, L. Mariey, L. Oliviero, A. Travert, J. van Gestel, J.A.R. van Veen, F. Maugé, *J. Catal.* 267 (2009) 14.
- [108] A.V. Pashigreva, G.A. Bukhtiyarova, O.V. Klimov, Yu.A. Chesalov, G.S. Litvak, A.S. Noskov, *Catal. Today* 149 (2010) 19.
- [109] Y. Okamoto, S. Ishihara, M. Kawano, M. Satoh, T. Kubota, *J. Catal.* (2003) 12.
- [110] L. Medici, R. Prins, *J. Catal.* 163 (1996) 38.
- [111] B.M. Vogelaar, N. Kagami, T.F. van der Zijden, A.D. van Langeveld, S. Eijssbouts, J.A. Moulijn, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 309 (2009) 79.

- [112] C. Roukoss, D. Laurenti, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, M. Vrinat, C. R. Chimie 12 (2009) 683.
- [113] F. Audibert, Les huiles : usagées, raffinage et valorisation énergétique. Ed. Technip. (2003) 76.
- [114] E. Furimsky, Appl. Catal., A 199 (2000) 147.
- [115] S.B. Alpert, S.C. Shuman, Canadian Patent 851709 (1970)
- [116] E. Furimsky, Appl. Catal. 6 (1983) 159.
- [117] E. Furimsky, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22-1 (1983) 31.
- [118] L. Rollman, J. Catal. 46 (1977) 243.
- [119] C.L. Lee, D.F. Ollis, J. Catal. 87 (1984) 325.
- [120] C.N. Satterfield, S.H. Yang, J. Cata. 81 (1983) 335.
- [121] M.C. Edelman, M.K. Maholland, R.M. Baldwin, S.W. Cowley, J. Cat. 111 (1988) 243.
- [122] A.Y. Bunch, U.S. Ozkan, J. Cat. 206 (2002) 177.
- [123] A.Y. Bunch, U.S. Ozkan, J. of Mol. Catal. A 270 (2007) 264.
- [124] Y. Romero, F. Richard, Y. Reneme, S. Brunet, Appl. Catal., A 353 (2009) 46.
- [125] S.K. Maity, G.A. Flores, J. Ancheyta, M.S. Rana, Catal. Today, 130 (2008) 374.
- [126] E.O. Odebumi, D.F. Ollis, J. Cat. 80 (1983) 56.
- [127] B.S. Gevert, J-E. Otterstedt, F.E. Massoth, Appl. Catal. 31 (1987) 119.
- [128] B.S. Gevert, M. Eriksson, P. Eriksson, F.E. Massoth, Appl. Catal., A 117 (1994) 151.
- [129] C. Aubert, R. Durand, P. Geneste, C. Moreau, J. Catal. 112 (1988) 12.
- [130] E. Laurent, B. Delmon, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 2516.
- [131] T.R. Viljava, R.S. Komulainem, A.O.I. Krause, Catal. Today 60 (2000) 83.
- [132] F.E. Massoth, P. Politzer, M.C. Concha, J.S. Murray, J. Jakowski, J. Simons, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 14283.
- [133] O.I. Senol, E.M. Ryymin, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, J. Mol. Catal. A: Chem. 277 (2007) 107.
- [134] C. Moreau, C. Aubert, R. Durand, N. Zmimita, P. Geneste, Catal. Today 4 (1988) 117.
- [135] C. Moreau, J. Joffre, C. Saenez, J. Catal. 122 (1990) 448.
- [136] S. J. Hurff, M. T. Klein, Ind. Eng. Chem. Fundam. 22 (1983) 426.
- [137] R.K.M.R. Kallury, W.M. Restivo, T.T. Tidwell, D.G.B. Crimi, J. Douglas, J. Catal. 96 (1985) 535.
- [138] E. Laurent, B. Delmon, Appl. Catal., A 109 (1994) 77.

- [139] V.N. Bui, G. Toussaint, D. Laurenti, C. Mirodatos, C. Geantet, *Catal. Today* 143 (2009) 172.
- [140] M. Philipe, F. Richard, D. Hudebine, S. Brunet, *Appl. Catal.*, A 383 (2010) 14.
- [141] O.I. Senol, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, *Catal. Today* 100 (2005) 331.
- [142] O.I. Senol, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, *Catal. Today* 106 (2005) 186.
- [143] O.I. Senol, E.M. Ryymin, T-R. Viljava, A.O.I. Krause, *J. Mol. Catal. A : Chem* 268 (2007) 1.
- [144] O.I. Senol, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, *Appl. Catal.*, A 326 (2007) 236.
- [145] E.M. Ryymin, M.L. Honkela, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, *Appl. Catal.*, A 358 (2009) 42.
- [146] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 86 (2003) 5.
- [147] E. Laurent, B. Delmon, *Appl. Catal.*, A 109 (1994) 97.
- [148] M. Huuska, J. Rintala, *J. Catal.* 94 (1985) 230.
- [149] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, *J. Catal.* 154 (1995) 288.
- [150] M. Ferrari, B. Delmon, P. Grange, *Carbon* 40 (2002) 497.
- [151] Y. Yang, A. Gilbert, Ch. Xu, *Appl. Catal.*, A 360 (2009) 242.
- [152] Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, A. Nishijima, *Appl. Catal.* 73 (1991) 55.
- [153] E. Laurent, B. Delmon, *J. Catal.* 146 (1994) 281.
- [154] G. Pérot, *Catal. Today*, 10 (1991) 447-472.
- [155] Ch.L. Lee, D.F. Ollis, *J. Catal.* 87 (1984) 332.
- [156] A. Pinheiro, D. Hudebine, N. Dupassieux, C. Geantet, *Energy Fuels* 23-2 (2009) 1007.
- [157] F. Pelardy, C. Dupond, C. Fontaine, E. Devers, A. Daudin, F. Bertoncini, P. Raybaud, S. Brunet, *Appl. Catal.*, B 97 (2010) 323.
- [158] V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Berhault, G. Pérot, F. Diehl, *Appl. Catal.*, A 267 (2004) 17.
- [159] B. Temel, A.K. Tuxen, J. Kibsgaard, N-Yu Topsøe, B. Hinnemann, K.G. Knudsen, H. Topsøe, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, *J. Catal.* 271 (2010) 280.
- [160] J. Yang, F.E. Massoth, *Appl. Catal.* 34 (1987) 215.
- [161] D.C. Elliott, T.R. Hart, *Energy Fuels*, 23 (2009) 631.
- [162] D. Elliott, *Energy Fuels*, 21(3) (2007) 1792.

- [163] C. Zhao, Y. Kou, A.A. Lemonidou, X. Lia, J.A. Lercher, *ChemComm. Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 3987.
- [164] C. Zhao, Y. Kou, A.A. Lemonidou, X. Lia, J.A. Lercher, *ChemComm.* 46 (2010) 412.
- [165] D.Y. Hong, S.J. Miller, P.K. Agrawala, C.W. Jones, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 1038.
- [166] A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, *Catal. Today*, 147 (2009) 239.
- [167] J. Filley, C. Roth, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 139 (1999) 245.
- [168] V.A. Yakovlev, S.A. Khromova, O.V. Sherstyuk, V.O. Dundich, D.Yu. Ermakov, V.M. Novopashina, *Catal. Today* 44 (2009) 362.
- [169] U. Gennari, R. Kramer, H.L. Gruber, *Appl. Catal.* 11 (1984) 341.
- [170] K. Kreuzer, R. Kramer, *J. Catal.* 167 (1997) 391.
- [171] T.T. Pham, L.L. Lobban, D.E. Resasco, R.G. Mallinson, *J. Catal.* 226 (2009) 9.
- [172] B. Dhandapani, T. St. Clair, S.T. Oyama, *Appl. Catal., A* 168 (1998) 219.
- [173] S.T. Oyama, X. Wang, Y. K. Lee, W. J. Chun, *J. Mol. Catal.* 221 (2004) 263.
- [174] BP Oil Int, EP 1911734 (2006-10-06).
- [175] E. Brevoord, R.G. Leliveld, S. Janbroers, WO 2007/141293 (2007-12-13).
- [176] E. Koivusalmi, J. Jakkula, WO 2007/068798 (2007-06-21).
- [177] W. Craig, D. Soveran, US 4,992,605 (1991-02-12).
- [178] W.L. Roberts, H.H. Lamb, L.F. Leather, T.L. Turner, WO 2008/103204 (2008-08-28).
- [179] F. Joensen, B. Voss, J. Nerlov, US 2008/0228021 (2008-09-18).
- [180] J. Shabati, W. Zmierczak, E. Chornet, WO 99/10450 (1999-03-04).
- [181] Ch. Cantrell, N. Chong, US 5,180,868 (1993-01-19).
- [182] E. Baker, D. Elliot, US 5,186,722 (1993-02-16).
- [183] J. Myllyoja, J. Jakkula, P. Aalto, E. Koivusalmi, J-F. Selin, J. Moilanen, US 2007/0161832 (2007-07-12).
- [184] D. Randy, US 2008/0300435 (2008-12-04).
- [185] P. O'Connors, D. Stamires, E.J. Laheij, EP 1719811 (2005-05-04).
- [186] D. Elliot, J Hu, T.R. Hart, G.G. Neuenschwander, US 7,425,657 (2008-09-16).
- [187] D.Y. Murzin, I. Kubickova, M. Snare, P. Maki-Arvela, J. Myllyoja, US 2006/0161032 (2006-07-20).
- [188] J. Myllyoja, P. Aalto, E. Harlin, EP 1741767 (2005-07-04).



- [189] C.A. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, S.A. Lewis, *Appl. Catal.*, A 358 (2009) 150.
- [190] M.J. McCall, R.J. Allen, D.E. Mackowiak, WO 2008/157165 (2008-12-24).
- [191] D. Srinivas, R. Srivastava, P. Ratnasamy, US 7,482,780 (2009-01-27).
- [192] P. O'Connors, D. Stamires, A. Corma, WO 2008/020048 (2008-02-21).
- [193] F. Maugé, J.C. Lavalley, *J. Catal.* 137 (1992) 69.
- [194] J.F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.-P. Frank, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landeghem, *Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*, Ed. Technip, Paris 1978, pp 136.
- [195] P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Pérot, *Appl. Catal.*, A 169 (1998) 343.
- [196] F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409.
- [197] C. Morterra G. Magnacca *Catal. Today* 27 (1996) 497.
- [198] A. Travert, A. Vimont, J.C. Lavalley, F.R Sarria, M. Gaillard, F. Maugé, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7-8 (2005) 1861.
- [199] T.I. Koranyi, Z. Paal, *Appl. Surf. Sci.* 52 (1991) 141.
- [200] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, C. Lancelot, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J.P. Dath, *Catal. Today* 130 (2008) 32.
- [201] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J.P. Dath, *Catal. Today* 130 (2008) 272.
- [202] J. Mérida-Robles, E. Rodriguez-Castellòn, A. Jiménez-Lòpez, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 145 (1999) 169.
- [203] C. Arrouvel, H. Toulhoat, M. Breysse, P. Raybaud, *J. Catal.* 226 (2004) 260.
- [204] J.B. Peri, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1615.
- [205] B. Muller, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.* 97-35 (1993) 9028.
- [206] J. Bachelier, M.J. Tilliette, M. Cornac, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 743.
- [207] A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1261.
- [208] M. Jayamani, C.N. Pillai, *J. Catal.* 82 (1983) 485.
- [209] T. Boita, M. Moreau, F. Richard, G. Pérot, *Appl. Catal. A.*, 305 (2006) 90.

- [210] F. Richard, T. Boita, M. Moreau, C. Bachmann, G. Pérot, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 237 (2007) 48.
- [211] M. Guisnet, N.S. Gnep, S. Morin, *Microporous Mesoporous Mater.* 35-36 (2000) 47.
- [212] L.A. Clark, M. Sierka, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2136.
- [213] F. E. Imbert, M. Guisnet, S. Gnep, *J. Catal.* 195 (2000) 279.
- [214] S. Texier, Thèse de Doctorat (2004) Université de Poitiers.
- [215] S. Texier, G. Berhault, G. Pérot, F. Diehl, *Appl. Catal., A* 293 (2005) 105.
- [216] R. Ramachandran, F. E. Massoth, *J. Catal.* 67 (1981) 248.
- [217] S.H. Yang, C.N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23 (1984) 20.
- [218] J. van Gestel, J. Leglise, J.-C. Duchet, *Appl. Catal., A* 92 (1992) 143.
- [219] A. Travert, O.V. Manoilova, A.A. Tsyganenko, F. Maugé, J.C. Lavalley, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1350.
- [220] A. Travert, F. Maugé, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 127 (1999) 269.
- [221] A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougear, *Catal. Today* 70 (2001) 255.
- [222] A. Travert, Thèse de Doctorat (1999) Université de Caen.
- [223] C. Lahousse, A. Aboulayt, F. Maugé, J. Bachelier, J.C Lavalley, *J. Mol. Catal.* 84 (1993) 283.
- [224] L. Oliviero, A. Vimont, J.C. Lavalley, F. Romero Sarria, M. Gaillard, F. Maugé, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 1861.
- [225] T.L. Slager, H. Amberg, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3416.
- [226] J.M. Saniger, N.A. Sanchez, J.O. Flores, *J. Fluorine Chem.* 88 (1998) 117.
- [227] E.R.A. Matulewicz, F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, H.J. Reitsma, *J. Colloid Interface Sci.* 77 (1980) 110.
- [228] A. Corma, V. Fornés, F. Melo, *Appl. Catal.* 61 (1990) 175.
- [229] E. Rombi, D. Gazzoli, M.G. Cutrufello, S. De Rossi, I. Ferino, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5576.
- [230] H. Long, X. Wang, W. Sun, G. Xiong, K. Wang, *Fuel* 87 (2008) 3660.
- [231] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl, *Appl. Catal.* 278 (2005) 143.
- [232] D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl, *J. Catal.* 227 (2004) 436.
- [233] M.A. Domínguez-Crespo, A.M. Torres-Huerta, L. Díaz-García, E.M. Arce-Estrada, E. Ramírez-Meneses, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 788.

- [234] R. Cuevas, J. Ramirez, G. Busca, *J. Fluorine Chem.* 122 (2003) 151.
- [235] F. Barath, M. Turki, V. Keller, G. Maire, *J. Catal.* 185 (1999) 1.
- [236] S.C. Kim, F.E. Massoth, *J. Catal.* 189 (2000) 70.
- [237] P.G. Moses, J.J. Mortensen, B.I. Lundqvist, J.K. Norskov, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 104709.
- [238] S. Kasztelan, D. Guillaume, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 203.
- [239] C. Thomas, L. Vivier, J.L. Lemberon, S. Kasztelan, G. Pérot, *J. Catal.* 167 (1997) 1.
- [240] S. Blanchin, P. Galtier, S. Kasztelan, S. Kressmann, H. Penet, G. Pérot, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 10860.
- [241] M. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye, *J. Catal.* 226 (2004) 32.
- [242] B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Denvers, C. Legens, P. Raybaud, *Catal. Today* 130 (2008) 97.
- [243] M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 225 (2004) 417.
- [244] A.F. Lamic, A. Daudin, S. Brunet, C. Legens, C. Bouchy, E. Devers, *Appl. Catal., A* 344 (2008) 198.
- [245] M. Brémaud, L. Vivier, G. Pérot, V. Harlé, C. Bouchy, *Appl. Catal., A* 289 (2005) 44.
- [246] M. Badawi, L. Vivier, G. Pérot, D. Duprez, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 293 (2008) 53.
- [247] M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, *AIChE J.* 24 (1978) 1015.
- [248] G.H. Singhal, R.L. Espino, J.E. Sobel, G.A. Huff, *J. Catal.* 67 (1981) 457.
- [249] M.B. Smith, J. March, , *Advanced Organic Chemistry*, Eds. John Wiley & Sons, sixth ed., New Jersey, 2007, p. 29.
- [250] F. Can, A. Travert, V. Ruaux, J-P. Gilson, F. Maugé, R. Hu, R.F. Wormsbecher, *J. Catal.* 249 (2007) 79.
- [251] Z. Sarbak, *Appl. Catal., A* 164 (1997) 13.
- [252] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.* 170 (1997) 29.
- [253] V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl, *Appl. Catal., A* 306 (2006) 34.
- [254] F. Bataille, J.L. Lemberon, G. Pérot, P. Leyrit, T. Cseri, N. Marchal, S. Kasztelan, *Appl. Catal., A* 220 (2001) 191.
- [255] Y. Sun, R. Prins, *J. Catal.* 267 (2009) 193.
- [256] J. Van Gestel, L. Finot, J. Leglise, J.C. Duchet, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104(4/5) (1995) 189-195.

[257] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida. *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.

[258] X. Portier, A. Popov, E. Kondratieva, J.M. Goupil, J.P. Gilson, L. Mariey, A. Travert,  
F. Maugé, travaux non publiés.

[259] M. Badawi, J.F. Paul, S. Cristol, E. Payen, travaux non publiés.