Thèse

Préparée à

L'Université de Lille – Faculté Sciences et Technologies

Par

**Julien Dupont**

Soutenue le 12/05/2023, pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Lille**

En

**Chimie des Matériaux**

# Sulfuration de catalyseurs d'hydrotraitement : étude des agents d'activation

| | | |
|---|---|---|
| Mme Elodie Devers | Rapporteur | Ingénieure de recherche, IFPEN |
| M. Pascal Fongarland | Rapporteur | Professeur des universités – Université de Lyon 1 |
| Mme Valérie Briois | Examinatrice | Directrice de recherche CNRS – Synchrotron SOLEIL |
| M. Alain Rives | Examinateur et président du jury | Professeur des universités – Université de Lille |
| Mme Delphine Minoux | Examinatrice | Ingénieure de recherche – TotalEnergies |
| Mme Carole Lamonier | Directrice de thèse | Professeure des universités – Université de Lille |
| M. Pascal Blanchard | Encadrant de thèse | Maître de Conférences, Université de Lille |
| Mme Christine Lancelot | Encadrante de thèse | Maîtresse de Conférences, Université de Lille |
| M. Svetan Kolitcheff | Référent industriel | Ingénieur de recherche – Arkema |
| M. Georges Frémy | Référent industriel | Ingénieur de recherche – Arkema |

# Table des matières

**Remerciements** ..... **9**

**Introduction générale** ..... **13**

**Chapitre I : Etude bibliographique** ..... **19**

I. L'hydrotraitement : procédé ..... 21

I.1. Le raffinage du pétrole et les procédés d'hydrotraitement ..... 21

I.2. L'hydrodésulfuration ..... 22

II. Les catalyseurs d'hydrotraitement ..... 25

II.1. Précurseur oxyde : préparation ..... 25

II.2. La phase active d'un catalyseur d'hydrotraitement ..... 26

II.2.1. Morphologie du feuillet de $MoS_2$ ..... 26

II.2.2. Promotion du feuillet et phase active. ..... 29

III. La sulfuration des catalyseurs d'hydrotraitement ..... 31

III.1. Activation d'un catalyseur d'hydrotraitement ..... 31

III.1.1. Procédé de sulfuration in situ ..... 31

III.1.1.a. Procédé de sulfuration en phase gaz ..... 32

III.1.1.b. Procédé de sulfuration utilisant la charge pour la sulfuration ..... 33

III.1.1.c. Procédé de sulfuration utilisant un agent sulfurant (phase liquide) ..... 33

III.1.2. Procédé de sulfuration ex situ ..... 34

III.1.2.a. Catalyseurs présulfurés ..... 34

III.1.2.b. Catalyseurs préactivés ..... 36

III.2. Identification des espèces intermédiaires formées lors de la sulfuration ..... 37

III.2.1. Etude du mécanisme en phase gaz ..... 37

III.2.2. Etude du mécanisme en phase liquide ..... 42

III.3. Effet sur la sulfuration de l'ajout d'additifs organiques lors de la synthèse des catalyseurs ..... 43

III.4. Agents sulfurants des catalyseurs d'hydrotraitement ..... 47

III.4.1. Décomposition de sulfures de type R-$S_{(n)}$-R ..... 48

III.4.2. Décomposition d'autres molécules soufrées ..... 50

Conclusion et introduction au sujet de thèse ..... 51

Références bibliographiques ..... 52

**Chapitre II : Préparation des précurseurs oxydes, description des caractérisations physico-chimiques et protocoles d'activation et de test catalytique .....57**

Introduction ..... 59

I. Protocole de préparation d'un précurseur oxyde ..... 59

I.1. Support industriel ..... 59

I.2. Préparation de la solution d'imprégnation ..... 59

I.3. Imprégnation, maturation et traitement thermique ..... 60

II. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs ..... 60

II.1. Diffraction des rayons X ..... 60

II.2. Spectroscopie UV-Visible ..... 61

II.3. Spectroscopie RAMAN ..... 62

II.4. Surface spécifique et porosité ..... 62

II.5. Microscopie électronique ..... 62

II.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) ..... 63

II.6.1. Décomposition des spectres SPX du $S_{2p}$ puis du $Mo_{3d}$ ..... 64

II.6.1.a. Décomposition des spectres SPX du S2p ..... 64

II.6.1.b. Décomposition des spectres SPX du Mo3d ..... 65

II.6.2. Décomposition des spectres SPX du Co2p ..... 67

III. Descriptions du pilote d'HDS et des procédures d'activation et de tests catalytiques ... 70

III.1. Pilote HDS ..... 70

III.1.1. Description du pilote HDS ..... 70

III.1.2. Circuit d'alimentation en gaz et en liquide ..... 71

III.1.3. Réacteur et système de chauffage ..... 71

III.1.4. Prélèvement des échantillons liquides et régulation de pression ..... 73

III.2. Test en HDS ..... 74

III.2.1. Protocole ..... 74

III.2.1.a. Chargement du réacteur ..... 74

III.2.1.b. Stripage du catalyseur ..... 75

III.2.1.c. Mouillage du lit catalytique ..... 75
III.2.1.d. Sulfuration ..... 76
III.2.1.e. Test de performances et prélèvements ..... 76
III.2.2. Collecte du catalyseur en cours de sulfuration ou après-test ..... 76
III.2.3. Analyse du soufre dans les effluents liquides ..... 76
III.2.4. Constantes de vitesse ..... 77
III.2.4.a. Détermination de la loi de vitesse de la réaction ..... 77
III.3. Sulfuration ..... 78
III.3.1. Mise au point du protocole de sulfuration ..... 79
III.3.1.a. Choix de la montée en température ..... 79
III.3.1.b. Ajustement du dopage en agent sulfurant ..... 82
III.3.1.c. Protocole final retenu ..... 82
III.3.2. Choix des agents sulfurants ..... 83
III.3.2.a. Le diméthyldisulfure (DMDS) ..... 83
III.3.2.b. Le diméthylsulfure (DMS) ..... 84
III.3.2.c. Le tert butyl polysulfure (TBPS 54) ..... 85
III.3.2.d. Le 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane (DMDO) ..... 86
III.3.3. Suivi des effluents par micro GC lors de la sulfuration ..... 87
Références bibliographiques ..... 89

**Chapitre III : Formulation de précurseurs oxydes optimaux, sélection et caractérisation ..... 91**

Introduction ..... 93
I. Formulations de précurseurs oxydes ..... 93
II. Modification des teneurs en Mo, Co et P ..... 95
II.1. Etude de l'influence de la teneur en molybdène ..... 95
II.2. Etude de l'influence de la teneur en cobalt ..... 97
II.3. Etude de l'influence de la teneur en phosphore ..... 98
II.4. Etude de l'influence de l'ajout d'un agent dispersant, l'acide citrique ..... 99
III. Etude des précurseurs oxydes CoMoP et CoMoP AC ..... 102
III.1. Analyse élémentaire ..... 102
III.2. Etude des propriétés texturales des précurseurs oxydes ..... 103
III.3. Etude de la nature des espèces à base de Mo et de Co ..... 104

III.4. Etude de la dispersion des espèces en SPX ..... 107
III.4.1. Cas du CoMoP ..... 108
III.4.2. Comparaison CoMoP – CoMoP AC ..... 108
Conclusion ..... 110
Références bibliographiques ..... 111
**Chapitre IV : Etude de l'impact du choix de l'agent sulfurant sur la sulfuration et les performances du CoMoP ..... 115**
Introduction ..... 117
I. Etude de la sulfuration en phase liquide du CoMoP ..... 117
I.1. Etude de la sulfuration au DMDS ..... 117
I.1.1. Décomposition de l'agent sulfurant au cours de la sulfuration ..... 118
I.1.1.a. Suivi des effluents gazeux pendant la sulfuration ..... 118
I.1.1.b. Bilan massique sur le soufre en fin de sulfuration ..... 120
I.1.1.b.i. Débit de soufre en entrée du réacteur ..... 121
I.1.1.b.ii. Débit de soufre en sortie du réacteur ..... 121
I.1.1.c. Etude de la teneur en eau dans la phase gaz ..... 122
I.1.2. Caractérisation du catalyseur pendant la sulfuration ..... 123
I.2. Etude de la sulfuration au DMS ..... 129
I.2.1. Décomposition de l'agent sulfurant au cours de la sulfuration ..... 129
I.2.2. Caractérisation du catalyseur par SPX pendant la sulfuration ..... 131
I.3. Etude de la sulfuration au TBPS 54 ..... 134
I.3.1. Décomposition de l'agent sulfurant au cours de la sulfuration ..... 134
I.3.2. Caractérisation du catalyseur pendant la sulfuration ..... 135
I.4. Etude de la sulfuration au DMDO ..... 138
I.4.1. Décomposition de l'agent sulfurant au cours de la sulfuration ..... 138
I.4.2. Caractérisation du catalyseur pendant la sulfuration ..... 140
I.5. Etude de la sulfuration sans agent sulfurant ..... 142
II. Discussion sur la nature des espèces impliquées dans la sulfuration ..... 143
II.1. Espèces impliquées dans la sulfuration en phase gaz ..... 144
II.2. Espèces impliquées dans la sulfuration en phase liquide ..... 148
II.3. Comparaison avec la sulfuration du CoMoP au DMDS ..... 148

III. Bilans massiques sur le soufre pendant toute la durée de la sulfuration ..... 149
III.1. Définitions ..... 150
III.2. Bilan massique sur le soufre pendant la sulfuration au DMDS ..... 151
III.2.1. Hypothèses ..... 151
III.2.2. Soufre en entrée ..... 151
III.2.3. Soufre en sortie ..... 152
III.2.3.a. Calcul de $S_{ls}$ ..... 152
III.2.3.b. Calcul de $S_{gs}$ ..... 152
Vérification de la méthode de détermination de $S_{gs}$ : ..... 153
III.2.4. Tracé des débits de soufre ..... 153
III.3. Bilan massique sur le soufre pendant la sulfuration au DMS ..... 156
III.3.1. Hypothèses ..... 156
III.3.2. Soufre en entrée ..... 156
III.3.3. Soufre en sortie ..... 156
III.3.4. Tracé des débits de soufre ..... 156
III.4. Corrélation entre le soufre détecté par SPX et le soufre consommé par le catalyseur en fin de sulfuration ..... 158
III.4.1. Quantité totale de molybdène et de cobalt dans le réacteur ..... 158
III.4.2. Corrélation entre la quantité de soufre détectée par SPX et la quantité de soufre accumulée pendant les sulfurations complètes au DMDS et au DMS ..... 159
III.4.3. Corrélation entre la quantité de soufre détectée par SPX et la quantité de soufre accumulée à chaque point de collecte des sulfurations au DMDS et au DMS ..... 160
III.5. Conclusion sur les bilans massiques ..... 162
IV. Comparaison des sulfurations du CoMoP avec les quatre agents sulfurants ..... 163
IV.1. Comparaison des suivis chromatographiques ..... 163
IV.1.1. Apparition d'$H_2S$ dans le réacteur ..... 163
IV.1.2. Consommation de l'$H_2S$ par le catalyseur ..... 163
IV.1.3. Comparaison de l'évolution des espèces pendant la sulfuration ..... 165
IV.1.3.a. Evolution des espèces Mo pendant la sulfuration ..... 165
IV.1.3.b. Evolution des espèces Co pendant la sulfuration ..... 166
IV.1.3.c. Evolution des phases $MoS_2$ et CoMoS pendant la sulfuration ..... 167
IV.2. Influence de l'agent sulfurant sur les performances catalytiques ..... 168
Conclusion ..... 170
Références bibliographiques ..... 172

**Chapitre V : Etude de l'impact du choix de l'agent sulfurant sur la sulfuration et les performances du CoMoP AC .....175**

Introduction ..... 177

I. Etude de l'effet de l'acide citrique sur les sulfurations en phase liquide ..... 177

I.1. Décomposition de l'acide citrique au cours de la sulfuration ..... 177

I.2. Décomposition des agents sulfurants au cours de la sulfuration ..... 179

II. Influence de l'agent sulfurant et du traitement à l'acide citrique sur les performances catalytiques ..... 183

Conclusion ..... 185

Références bibliographiques ..... 186

**Chapitre VI : CoMoP / CoMoP AC : compréhension et analyse des performances catalytiques .....187**

Introduction ..... 189

I. Evolution des catalyseurs pendant la sulfuration – Rappel ..... 189

I.1. Catalyseurs CoMoP ..... 189

I.2. Catalyseurs CoMoP AC ..... 190

II. Etude des espèces sur les catalyseurs sulfurés ..... 190

II.1. Etude de la dispersion des espèces sur les catalyseurs sulfurés ..... 190

II.1.1. Collecte après sulfuration et collecte après test ..... 191

II.1.2. Sulfuration des catalyseurs CoMoP ..... 191

II.1.3. Sulfuration des catalyseurs CoMoP AC AT ..... 192

II.2. Morphologie de la phase active ..... 192

II.2.1. Morphologie des catalyseurs CoMoP AS ..... 192

II.2.2. Morphologie des catalyseurs CoMoP AC AT ..... 195

II.3. Estimation du nombre de sites actifs et du taux de substitution ..... 197

II.3.1. Nombre de sites actifs et taux de substitution des CoMoP AS ..... 198

II.3.2. Nombre de sites actifs et taux de substitution des CoMoP AC AT ..... 200

III. Corrélations entre les performances catalytiques et la phase active ..... 202

III.1. Corrélations nombre de sites actifs/performances catalytiques ..... 203

IV. Rôle de l'acide citrique sur les performances catalytiques ..... 205
IV.1. Etat de l'art ..... 205
IV.2. Rôle de l'acide citrique sur le CoMoP ..... 205
V. Rôle des agents sulfurants sur les performances catalytiques ..... 207
Conclusion ..... 212
Références bibliographiques ..... 213
**Chapitre VII : Prise en compte de problématiques industrielles 217**
Introduction ..... 219
I. Modifications de la rampe de température ..... 220
I.1. Etude de l'impact de la réduction de la durée de sulfuration ..... 220
I.1.1. Suivis des effluents gazeux lors de la sulfuration ..... 221
I.1.2. Performances des catalyseurs sulfurés avec la procédure accélérée en HDS d'un SRGO ..... 223
I.1.3. Corrélation nombre de sites actifs/performances ..... 224
I.2. Etude de l'impact d'un ajout de palier intermédiaire spécifique à l'agent sulfurant 226
I.2.1. Choix de la température des paliers intermédiaires pour chaque sulfuration ..... 226
I.2.2. Suivis de sulfuration ..... 227
I.2.3. Taux de sulfuration du molybdène en fin de palier ..... 228
I.2.4. Performances des catalyseurs sulfurés avec palier intermédiaire en HDS d'un SRGO . 230
II. Utilisation d'une charge de sulfuration contenant un mélange d'agents sulfurants ..... 232
II.1. Suivi de sulfuration ..... 233
II.2. Performances en HDS d'un SRGO ..... 234
III. Mise en évidence d'un marqueur de la sulfuration d'un catalyseur additivé : le $CO_2$ . 234
Conclusion ..... 238
Références bibliographiques ..... 241
**Conclusion générale ..... 243**
**Annexes ..... 249**
Annexe 1 : PID du pilote d'HDS ..... 251
Annexe 2 : Etalonnage et profil en température ..... 252

I. Etalonnage du débitmètre ..... 252
II. Profil en température du réacteur ..... 252
Annexe 3 : Tests de répétabilité et effet de l'ajout du palier final de 5 heures ..... 253
I. Tests de répétabilité ..... 253
II. Effet de l'ajout du palier final ..... 254
Annexe 4 : Position des pics principaux en SPX ..... 255
I. Sulfuration du CoMoP au DMDS ..... 255
II. Sulfuration du CoMoP au DMS ..... 256
III. Sulfuration du CoMoP au TBPS 54 ..... 257
IV. Sulfuration du CoMoP au DMDO ..... 258
Annexe 5 : Incertitudes liées à la mesure SPX ..... 259
Annexe 6 : Spectre RAMAN du DMDO pur ..... 261

# Remerciements

# Remerciements

Tout d'abord je souhaite remercier Franck DUMEIGNIL, directeur de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) ainsi que son successeur, Véronique RATAJ, qui m'ont permis d'effectuer mes recherches au sein de leur unité.

Je remercie également la société ARKEMA pour son appui scientifique et financier qui a permis la réalisation de ces études

Je remercie Elodie DEVERS, Ingénieure de recherche à l'IFPEN et Pascal FONGERLAND, Professeur à l'Université de Lyon 1 qui ont acceptés de rapporter en détail ce manuscrit de thèse ainsi que les autres membres du jury, Delphine Minoux, Ingénieure de recherche chez TotalEnergies, Valérie Briois, Directrice de recherche CNRS au Synchrotron SOLEIL et Alain RIVES, Professeur à l'Université de Lille pour nos discussions passionnantes lors de la défense de thèse.

Je tiens à remercier Carole LAMONIER, ma directrice de thèse et Professeure à l'Université de Lille, pour ses conseils toujours avisés, son soutien précieux et ces connaissances approfondies du sujet qui ont comptés énormément pour moi. Je remercie aussi Christine LANCELOT, Maîtresse de Conférence à l'Université de Lille pour sa bienveillance, nos discussions très intéressantes et son souci du détail qui a grandement contribué à l'amélioration de mes capacités de rédaction. Je remercie Pascal BLANCHARD, Maitre de conférences à l'Université de Lille pour son aide capitale dans la prise en main du pilote, sa bonne humeur constante et son énergie sans limite. Travailler avec cette équipe d'encadrement à Lille a été pour moi un plaisir tout au long de ces années de doctorat.

Je remercie chaleureusement Georges FREMY, Ingénieur de recherche chez Arkema pour ses conseils et remarques toujours très pertinentes. Merci à Svetan KOLITCHEFF, Ingénieur de recherche chez Arkema, pour avoir suivi et aiguillé ma thèse depuis Lacq tant sur l'aspect scientifique que personnel. Ses conseils m'ont été extrêmement précieux.

Merci également à Stéphane CHAMBRAY, responsable du Hall Pilote de catalyse pour sa disponibilité et sa gentillesse et Martine TRANTESAUX et Pardis SIMON pour les nombreuses analyses SPX effectuées. Merci encore à toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer et échanger pendant ces quelques années au C3, Barbara, David, Sandrine, Mélanie, Olivier, Michael, Alain…

Je voudrais aussi remercier mes compagnons et amis que j’ai eu la chance de côtoyer, au bureau 116, Balsam, Wafa, Alexandr, Lei, Nabil, Mohamad, Teddy et Bertha. Merci aux autres doctorants et post-docs Nelly, Soukaina, Orfeas, Maeva, Pauline, Amandine, Ibrahim, Victor, Julie, Iro, et tant d’autres pour tous ces moments que je n’oublierai jamais.

Merci à Nicolas, co-camarade de thèse durant ces trois années parfois difficiles pour l’entraide, le soutien moral et la découverte de cette belle ville de Lille.

Merci à Despoina, ma compagne, que ce doctorat aura mis sur ma route. Son soutien au quotidien, sa patience, ses conseils et ses immenses qualités humaines m’ont été indispensables pour traverser ses années qui resteront un si bon souvenir en grande partie grâce à elle.

Enfin, merci à mes parents, ma famille, pour leur soutien sans faille.

# Introduction générale

# Introduction générale

En 2016, les états membres de l'union européenne se sont engagés à réduire leurs émissions de $SO_x$ d'en moyenne 50 % à l'horizon 2030[1]. Le soufre présent dans le gazole ou l'essence conduit en effet par combustion à la formation d'oxyde de soufre $SO_x$, qui, en plus d'être nocif et à l'origine des pluies acides, empoisonne les catalyseurs des pots catalytiques dont sont équipés certains véhicules, qui ne peuvent plus réduire les $NO_x$, autres gaz réglementés pour leur rôle dans l'eutrophisation des sols.

Dans le même temps, les croissances économique et démographique mondiales sont telles que les besoins en hydrocarbures n'ont jamais été aussi élevés et cette énergie fossile va continuer à être la source principale d'énergie pour les années à venir[2]. C'est dans ce contexte, et poussée par le durcissement des normes anti-pollution à la fin des années 2000 et notamment le passage de la teneur en soufre dans les gazoles et essences de 50 à 10 ppm (EURO 5), que la recherche dans ce domaine s'est accrue. Aujourd'hui, la concentration croissante en hétéroatomes (N, O, S) dans le pétrole brut oblige également les raffineries à adapter leurs procédés d'hydrotraitement (HDT) afin de répondre aux normes environnementales. Le procédé d'HDT spécifique à l'atome de soufre, l'hydrodésulfuration (HDS) est un procédé catalytique qui nécessite une pression en hydrogène variant de 20 à 200 bar et des températures variant de 250 °C à 400 °C, ces conditions dépendant de la coupe pétrolière à désulfurer.

Si l'état de l'art est très fourni en matière d'HDS, il se concentre principalement sur le catalyseur, sa formulation et son fonctionnement pour améliorer ses performances. Ce catalyseur, pour être actif dans le procédé d'HDS industriel, est préalablement activé par un agent sulfurant (mélangé à la charge) dans des conditions de pression et de température spécifiques et dictées par le fabricant du catalyseur. Ces conditions de sulfuration sont très peu étudiées et sont un levier pour optimiser les performances catalytiques pendant le procédé. L'agent sulfurant le plus utilisé aujourd'hui est le diméthyldisulfure (DMDS). Cependant, les produits intermédiaires de décomposition peuvent entrainer des émissions de SOx lors de l'activation, c'est pourquoi il existe des alternatives.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'étudier l'impact du choix de l'agent sulfurant sur un catalyseur d'hydrotraitement en prenant en compte diverses problématiques industrielles. Quatre agents sulfurants ont été sélectionnés pour ces études afin d'activer deux précurseurs

oxydes à base de molybdène, de cobalt et de phosphore supportés sur alumine. Ce manuscrit est organisé en sept chapitres.

Le premier chapitre bibliographique présente le principe de l'HDT et plus particulièrement le procédé d'HDS. Il décrit également les catalyseurs d'hydrotraitement, leurs voies de préparation ainsi que la phase active en HDS de coupes pétrolières. Ensuite l'état de l'art se focalise sur l'étape de sulfuration des catalyseurs avec une présentation des différents modes d'activation, des espèces intermédiaires formées pendant la procédure de sulfuration, de l'effet de l'ajout de molécules organiques dans les formulations sur la sulfuration et finalement de la possibilité de l'utilisation de certains agents sulfurants.

Dans le deuxième chapitre, le protocole de préparation des précurseurs oxydes est d'abord détaillé. Les différentes techniques de caractérisations utilisées au cours de ses travaux sont présentées brièvement à l'exception des analyses par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) où le protocole de décomposition des spectres obtenus est décrit en détail. Enfin, le pilote HDS utilisé pour effectuer les sulfurations et les tests catalytiques est décrit puis les protocoles de test catalytique et de sulfuration sont détaillés. Enfin, les agents sulfurants retenus pour cette étude sont présentés.

Le chapitre III présente les formulations de précurseurs oxydes réalisées dans le but d'obtenir les deux précurseurs qui seront activés puis utilisés en HDS dans les chapitres suivants, un premier à base de molybdène, de cobalt et de phosphore, supportés sur alumine (CoMoP) et un deuxième correspondant au CoMoP additivé avec de l'acide citrique (CoMoP AC). Une caractérisation complète de ces solides sera menée de façon à évaluer la nature et la dispersion des espèces métalliques à la surface du support.

Le chapitre IV se concentre sur l'étude de l'impact du choix de l'agent sulfurant sur la sulfuration et les performances du CoMoP. Le suivi de chaque sulfuration permet d'obtenir le profil de décomposition de chaque agent sulfurant. La sulfuration des espèces du catalyseur au cours de la montée en température est évaluée par SPX. L'effet sur les performances en HDS d'un « straight run gas oil » (SRGO) est également présenté.

Le chapitre V contient une étude similaire réalisée sur le précurseur oxyde CoMoP AC. Chaque sulfuration est suivie selon le même protocole qu'au chapitre précédent pour observer l'effet de l'ajout d'acide citrique sur la décomposition de chaque agent sulfurant. Enfin, les performances en HDS du SRGO du catalyseur CoMoP AC sulfuré par les quatre agents sulfurants sont comparées.

Le chapitre VI permet de comparer et d'analyser l'ensemble des résultats sur le CoMoP et le CoMoP AC.

Le dernier chapitre permet de recentrer les études réalisées dans un contexte industriel. Des modifications de la procédure de sulfuration permettant d'apporter des éléments de réponse à certaines problématiques sont réalisées afin d'observer les effets sur la sulfuration pour chaque agent sulfurant et sur les performances catalytiques du CoMoP AC en HDS d'un SRGO.

[1] *Directive (EU) 2016/2284 du Parlement européen et du Conseil du 14 décembre 2016 concernant la réduction des émissions nationales de certains polluants atmosphériques, modifiant la directive 2003/35/CE et abrogeant la directive 2001/81/CE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)*, **2016**.

[2] *Oil_2021 Analysis and forecast to 2026 IEA.org https://iea.blob.core.windows.net/assets/1fa45234-bac5-4d89-a532-768960f99d07/Oil_2021-PDF.pdf*, **22/03/2023**

# Chapitre I :

# Etude bibliographique

# Chapitre I : Etude bibliographique

## I. L'hydrotraitement : procédé

### I.1. Le raffinage du pétrole et les procédés d'hydrotraitement

Le pétrole brut se compose principalement d'un mélange d'hydrocarbures comme des paraffines, des aromatiques et des naphtènes. Il comporte également des composés organiques avec des hétéroatomes (comme le soufre, l'azote et l'oxygène), des métaux (principalement du vanadium et du nickel), de l'eau et des composés inorganiques tels que le soufre élémentaire et des sels lorsque ce dernier est extrait des plateformes offshores[1]. Dans une raffinerie, le pétrole brut est d'abord traité à l'aide d'un dessaleur pour éliminer les sels, l'eau et les sédiments (provenant du puits de pétrole ou d'une contamination par l'eau de mer lors du transport). Ensuite, les différentes coupes sont séparées en fonction de leur point d'ébullition via la colonne de distillation atmosphérique : les gaz et l'essence, le kérosène, le gazole et le résidu atmosphérique. Ce résidu est ensuite distillé sous vide pour obtenir un distillat et un résidu sous vide[2].

L'origine du pétrole brut a une incidence sur le rendement de la distillation. Les raffineurs mélangent différents pétroles bruts pour maximiser l'utilisation de leur unité. Ensuite, ils adaptent au marché ces différents pétroles via les procédés de craquage et d'amélioration. Le raffinage vise ainsi à adapter les fractions brutes issues des différentes distillations aux normes imposées comme par exemple la teneur en hétéroatomes ou aux propriétés physiques recherchées.

Parmi les différents procédés du raffinage, l'hydrotraitement (HDT) est l'un des plus importants. C'est par définition un traitement catalytique en présence d'hydrogène permettant d'extraire de la charge les hétéroatomes ou métaux non désirés tels que le soufre ou l'azote. Selon le composé à extraire, l'étape d'hydrotraitement peut consister en un procédé d'hydrodésulfuration (HDS) mais aussi d'hydrodéazotation (HDN), d'hydrodémétallation (HDM) ou d'hydrodéoxygénation (HDO). Les molécules insaturées peuvent aussi être partiellement hydrogénées (HYD) en fonction des conditions opératoires. Ces procédés ont deux objectifs :

- Enlever les hétéroéléments pour répondre aux spécifications comme par exemple les normes EURO et éviter l'empoisonnement des catalyseurs utilisés dans les unités en aval comme celles de reformage.
- Commencer à hydrogéner les molécules aromatiques pour qu'elles soient plus réactives lors de leur passage dans les unités de craquage catalytique.

## I.2. L'hydrodésulfuration

L'HDS est un procédé primordial en raffinerie dont le rôle est de réduire la teneur en soufre d'un gazole ou d'une essence. Il met en œuvre un catalyseur à travers lequel on fait passer la charge à désulfurer sous pression d'hydrogène (20-200 bars) et à des températures pouvant atteindre 425 °C. Le soufre, éliminé sous forme de sulfure d'hydrogène, est présent dans différentes molécules plus ou moins réfractaires à la désulfuration, suivant l'encombrement stérique autour de cet atome de soufre. Pour les recherches portant sur l'HDS de différentes coupes pétrolières, des molécules modèles adaptées sont le plus souvent utilisées. Deux paramètres sont généralement pris en compte pour le choix de la molécule modèle, la coupe pétrolière étudiée et la problématique choisie.

Par exemple, pour l'HDS sélective des essences, l'objectif est d'enlever le soufre de molécules relativement légères tout en conservant un nombre d'octane élevé (molécules aromatiques, naphténique, etc). La molécule étudiée doit être relativement légère, appartenant au pool essence, mais assez réfractaire pour que les conditions soient suffisamment défavorables[3] pour aussi effectuer de l'HYD de doubles liaisons des hydrocarbures présents. La molécule choisie est donc le thiophène.

Pour obtenir un diesel à 10 ppm de soufre, des molécules de type alkyldibenzothiophène comme par exemple le 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6 DMDBT) présenté Figure 1, très réfractaire à l'HDS[3], sont utilisées. A l'inverse, si l'étude porte plutôt sur le transfert de matière, des molécules faciles à convertir sont préconisées pour que les limitations soient dues à l'activité chimique du catalyseur.

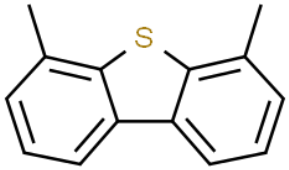



*Figure 1 Schéma de la molécule de 4,6-DMDBT*

Les deux problématiques principales étudiées étant l'HDS sélective des essences et l'HDS du diesel, les molécules étudiées généralement sont le thiophène et le 4,6-DMDBT. Le schéma réactionnel de désulfuration de cette dernière est présenté sur la Figure 2. Deux voies possibles ont été mises en avant : la voie hydrogénante (HYD) où une hydrogénation d'une des doubles liaisons a lieu avant la rupture de la liaison C-S et la voie de désulfuration directe (DDS) où il y a directement rupture de la liaison C-S[4].

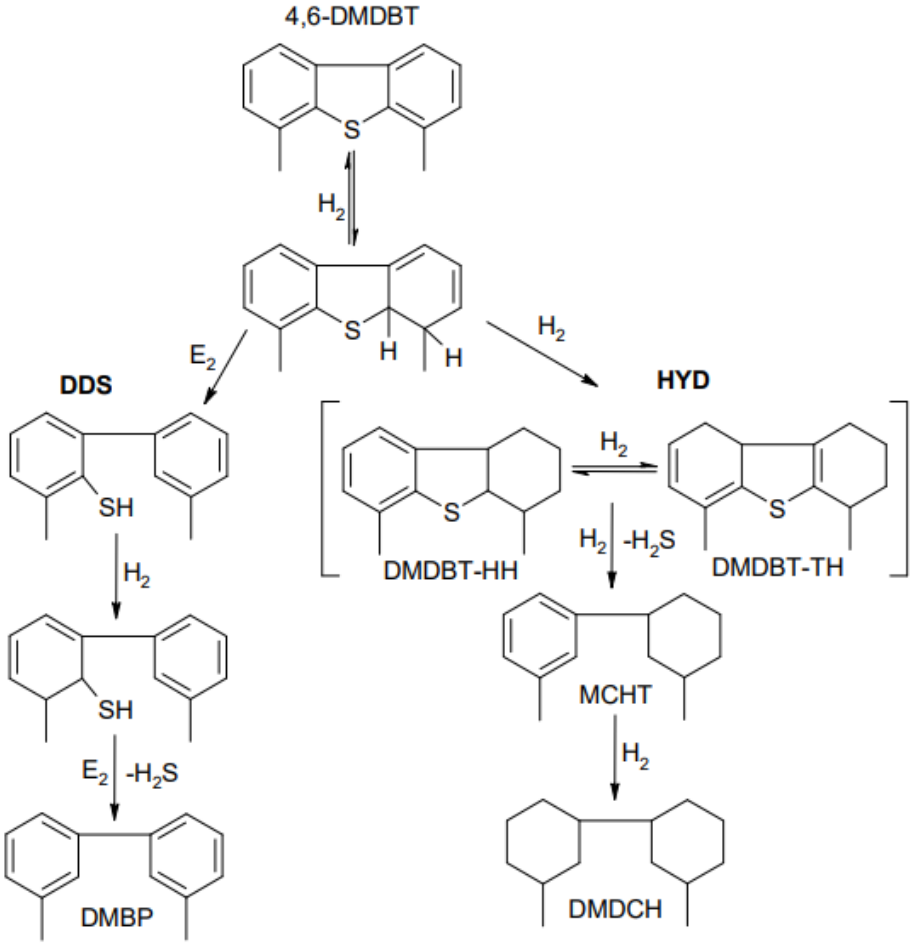



*Figure 2 Schéma réactionnel simplifié de l'HDS du 4,6-DMDBT présentant les deux voies de désulfuration possibles ainsi que les différents intermédiaires obtenus.[4]*

Les molécules de DBT et de thiophène sont aussi très souvent utilisées comme molécules modèles en laboratoire car elles sont plus simples à désulfurer que les alkyldibenzothiophènes. Les schémas simplifiés d'HDS des molécules de thiophène et DBT sont présentés Figure 3.

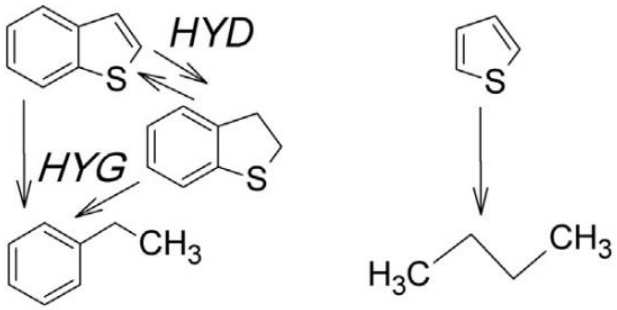



*Figure 3 Schéma simplifié de l'HDS du 1-benzothiophène et du thiophène. HYD : hydrogénation du 1-benzothiophène en dihydrobenzothiophène. HYG : hydrogénolyse du benzothiophène en éthylbenzène.*

Nag *et al.*[5] ont étudié la réactivité en HDS de différentes molécules soufrées en présence d'un catalyseur $CoMo/Al_2O_3$ en fonction de leur nombre de cycles aromatiques. L'HDS a lieu à 400 °C pendant 2 heures sous 71 bar d'un flux d'$H_2/H_2S$ (90/10). Les différentes constantes de vitesse de désulfuration des réactifs (ordre 1) sont présentées dans le Tableau 1. Le DBT reste la molécule la plus dure à désulfurer en raison des deux cycles aromatiques.

| **Réactif** | **Constante de vitesse apparente k ($cm^3.h^{-1}.g^{-1}$)** |
|---|---|
| **Thiophène** | 4980 ± 360 |
| **Benzothiophène** | 2920 ± 500 |
| **Dibenzothiophène** | 220 ± 10 |
| **Benzo[b]naphto[2,3-d]-thiophène** | 580 ± 75 |
| **7,8,9,10-tetrahydrobenzo[b]naphto[2,3-d]-thiophène** | 280 ± 10 |

*Tableau 1 Réactivité de différents composés soufrés au contact d'un catalyseur sulfuré CoMo/Al2O3 à 300 °C et 71 bars en hydrogène*

# II. Les catalyseurs d'hydrotraitement

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont préparés par dépôt d'oxydes métalliques sur un support. Les métaux déposés sont généralement du molybdène (Mo) ou du tungstène (W), promus par du cobalt (Co) ou du nickel (Ni). Différentes combinaisons métal/promoteur sont utilisées en industrie en fonction du type de coupe pétrolière à désulfurer. A titre d'exemple, un CoMo sera utilisé pour une désulfuration basse pression et un NiMo pour les désulfurations haute pression ou les désazotations. Le support est généralement une alumine gamma qui est utilisée du fait de son faible coût, de sa stabilité thermique et de ses propriétés mécaniques, acido-basiques et texturales.

## II.1. Précurseur oxyde : préparation

Les précurseurs oxyde sont préparés par imprégnation de l'alumine par une solution contenant les sels dissous des précurseurs métalliques. Pour la préparation de catalyseurs CoMo sur alumine, il existe différents types de solutions d'imprégnation. Classiquement, en laboratoire, cette solution est une solution aqueuse à base d'heptamolybdate d'ammonium (HMA) et de nitrate de cobalt. Elle a pour avantage d'utiliser des sels très solubles dans l'eau et donc de pouvoir imprégner de grandes quantités de métaux sur le support. Cette solution d'imprégnation peut aussi s'obtenir par dissolution en milieu acide de trioxyde de molybdène ($MoO_3$) et de carbonate de cobalt ($CoCO_3$). Cette voie de synthèse a pour principal avantage d'éviter la présence de contre ions dans la solution mais la solubilisation du $MoO_3$ étant plus difficile, la teneur en molybdène que l'on peut possiblement imprégner est limitée.

L'imprégnation du support peut se faire selon deux méthodes :

- Par imprégnation humide (ou en excès). Le support est plongé dans une grande quantité de solvant tout en maintenant une agitation élevée pour améliorer les coefficients de transfert liquide/solide. Par diffusion, les espèces se retrouvent alors dans les pores jusqu'à établissement d'un équilibre entre les concentrations des espèces dans la solution et dans les pores de l'alumine. Si cette technique est simple à mettre en œuvre, on ne connait pas la quantité exacte de métaux déposés sur le support et il faut aussi réaliser une étape de séparation solide/liquide.
- Par imprégnation à sec. Le support est mouillé avec un volume de solution égal à son volume poreux à l'eau. Cette solution contient précisément la quantité voulue de métaux ce qui permet d'éviter l'étape de séparation.

L'étape d'imprégnation est suivie d'une étape de maturation de quelques heures qui permet la diffusion de la solution dans les pores. Le solvant en excès est ensuite éliminé par séchage et les éventuels contre-ions et le solvant restant sont finalement éliminés grâce à l'étape de calcination. Le précurseur oxyde est ainsi obtenu.

## II.2. La phase active d'un catalyseur d'hydrotraitement

En laboratoire, la sulfuration de ces précurseurs se fait par un mélange de sulfure d'hydrogène ($H_2S$) et d'hydrogène. Elle va permettre de former la phase active, qui se compose de feuillets de disulfure de molybdène ($MoS_2$)[6]. Ces feuillets mesurent quelques nanomètres (3 à 4 nm généralement) et peuvent être empilés. Ils ont une structure lamellaire et sont dispersés à la surface de l'alumine. Les atomes de molybdène se situent entre deux plans d'atomes de soufre et les sites actifs correspondent aux zones des feuillets où le métal promoteur (Co ou Ni) s'est fixé sur le bord. Cette phase active est communément appelée phase CoMoS[7]. Afin d'obtenir un catalyseur performant, il est nécessaire de maximiser la quantité de cette phase sur le catalyseur. Pour ce faire, le catalyseur doit contenir la plus grande quantité possible de précurseur métallique bien dispersé qui se sulfurera mieux mais celle-ci est limitée par l'apparition d'espèces cristallines massiques telles que $MoO_3$ ou $CoMoO_4$ qui sont plus difficiles à sulfurer et qui ne formeront que peu de phase active.

### II.2.1. Morphologie du feuillet de $MoS_2$

Les premières descriptions des positions des atomes dans le feuillet en fonction de la forme de ce dernier ont été proposées par Kasztelan *et al.*[8]. Ils mettent en évidence une optimisation possible de la proportion d'atomes de molybdène sur les bords des feuillets sur atomes de molybdène totaux lorsque les feuillets sont de forme triangulaire ou hexagonale en fonction du nombre d'atomes de Mo dans le feuillet comme illustré sur la Figure 4. Pour un feuillet hexagonal, ce maximum est atteint pour des feuillets d'une vingtaine d'atomes de molybdène avec un peu plus de 30 % d'atomes de molybdène de bord.

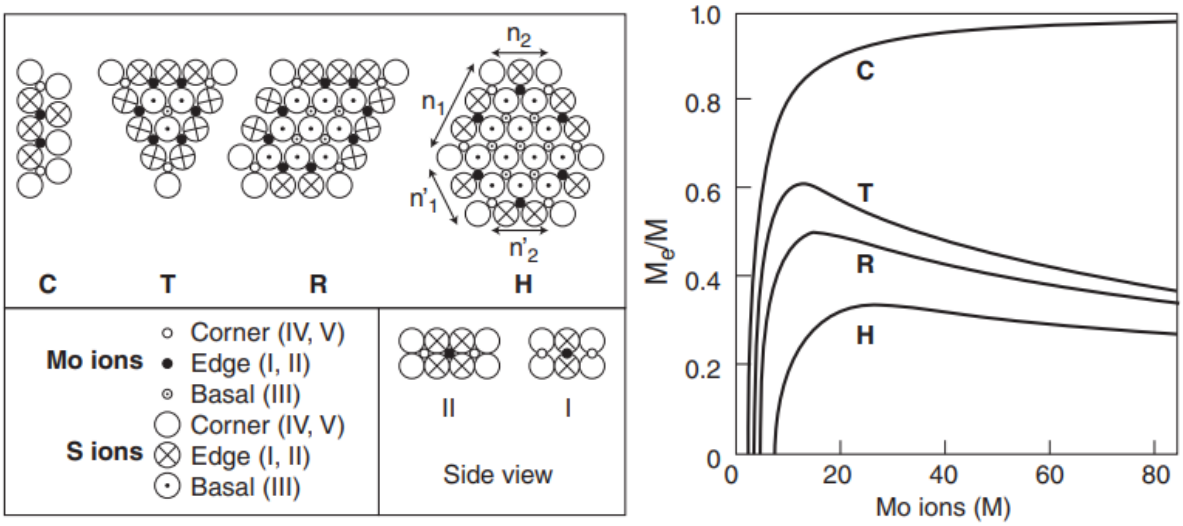



*Figure 4 Effet de la forme et de la taille des feuillets sur le ratio d'atomes de Mo de bord sur le nombre total d'atomes de Mo. (C : chaine, T : triangle, R : rhomboèdre, H : hexagonal)*

Quelques années plus tard avec les progrès des simulations par DFT, il a été démontré que la proportion en $H_2S$ dans le milieu réactionnel influe sur la forme du feuillet de $MoS_2$. A 100 % en $H_2S$, on obtient des feuillets triangulaires alors que pour des conditions proches de l'HDS ($P_{H_2S}/P_{H_2}$ = 0,05) les feuillets sont de forme hexagonale[9]. La Figure 5 présente les différentes formes prédominantes de feuillet en fonction du ratio d'$H_2S/H_2$ utilisé lors de la sulfuration en phase gaz. Ces feuillets présentent deux types d'arêtes, toutes les deux stables énergétiquement, l'une étant appelé le bord molybdène ou M et l'autre étant le bord soufre ou S. Pour un feuillet hexagonal, 50 % des bords sont soufrés et 50 % des bords contiennent du molybdène.

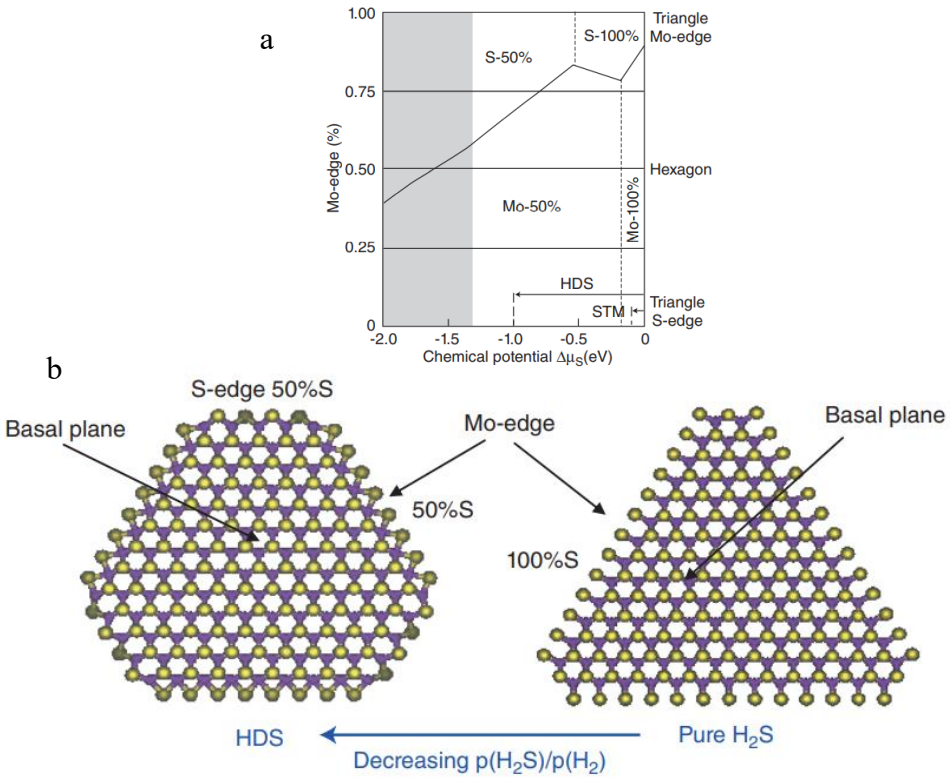



*Figure 5 a) Diagramme d'équilibre de la forme des feuillets de $MoS_2$ non promus en fonction du potentiel chimique en soufre b) Forme et configuration de bord de ces feuillets calculés par DFT en fonction des conditions de pression partielle en soufre*[9]

En complément à ces observations, l'empilement des feuillets a aussi été étudié et Daage et Chianelli[10] ont proposé un modèle : le « Rim-Edge model » dans lequel ils différencient les feuillets aux extrémités (bord haut et bord bas) et les feuillets de cœur d'un empilement de phase active comme décrit sur la Figure 6. Ils relient l'empilement des feuillets de $MoS_2$ et la sélectivité en HDS de différents DBT pour lesquels la gêne stérique joue un rôle important. Les feuillets aux extrémités sont actifs en HDS du DBT dans les deux voies du mécanisme HYD ou DDS (voir I-2) alors que les feuillets de cœur ne sont actifs que pour la voie DDS. Quand l'empilement est plus important, le ratio du nombre de feuillets d'extrémité par rapport au nombre de feuillets de cœur diminue de fait et la maitrise de la croissance de l'empilement des feuillets permettrait donc de jouer sur la sélectivité HYD ou HDS du catalyseur. Cependant, si l'empilement peut aller jusqu'à 6 feuillets[11] il est en moyenne de 1 ou 2 feuillets.

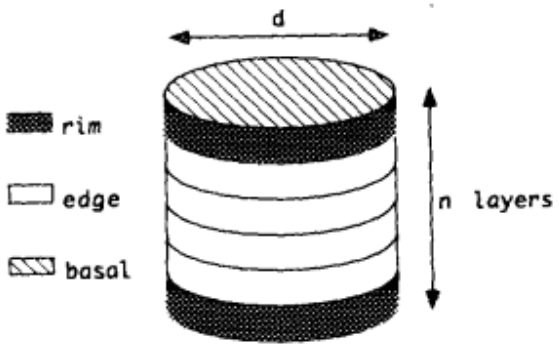



*Figure 6 Modèle "Rim-Edge" d'un feuillet de MoS2*[10]

L'effet de la morphologie des feuillets sur les performances catalytiques a aussi été étudié par Hensen *et al.*[12]. Ils montrent qu'un empilement plus élevé des feuillets favorise l'HDS de grosses molécules comme le DBT mais n'a pas d'impact sur l'HDS de plus petites molécules (thiophène par exemple). Le modèle « Rim-Edge » s'applique donc bien mais plutôt pour des molécules présentant une forte gêne stérique. Ces différentes études montrent en tous cas l'importance du contrôle de la morphologie des feuillets que ce soit la taille ou l'empilement, sur l'activité catalytique.

### II.2.2. Promotion du feuillet et phase active.

Concernant la phase active et la promotion des feuillets de $MoS_2$, de nombreux modèles structuraux ont été développés comme le modèle de la monocouche[13], le modèle de l'intercalation[14], le modèle de synergie par contact[15] et le modèle de la phase mixte CoMoS[7]. C'est ce dernier qui est le plus largement accepté aujourd'hui et il est présenté sur la Figure 7 suivante avec les différentes espèces présentes sur le support.

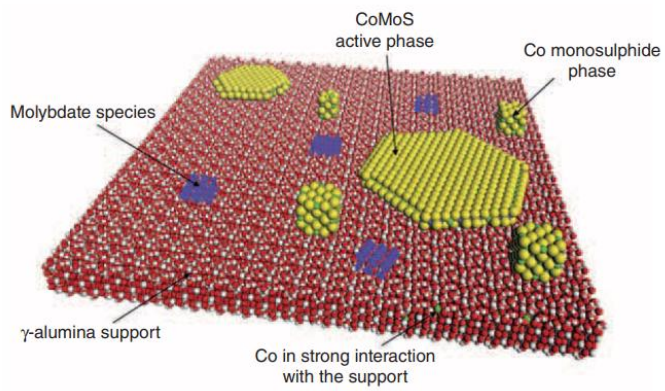



*Figure 7 Différentes phases et espèces présentes dans le modèle de la phase active mixte CoMoS*[6]

Il met en avant la formation d'une phase Co-Mo-S où les atomes de cobalt viennent se lier aux feuillets de $MoS_2$ dans le plan des atomes de molybdène. Le cobalt va venir décorer

préférentiellement le bord S du feuillet pour former des liaisons Co-S-Mo. Il est également possible que le cobalt vienne décorer le bord M pour former des liaisons Co-Mo mais la décoration sera dans ce cas partielle. Là encore, des calculs DFT ont permis d'identifier différentes configurations possibles de décoration des feuillets en fonction des conditions utilisées en HDS[6]. Celles-ci sont présentées en Figure 8. Le pourcentage en bord M du feuillet hexagonal est indiqué par la ligne bleue et les conditions représentant une HDS standard sont matérialisées par la zone grisée sur le diagramme.

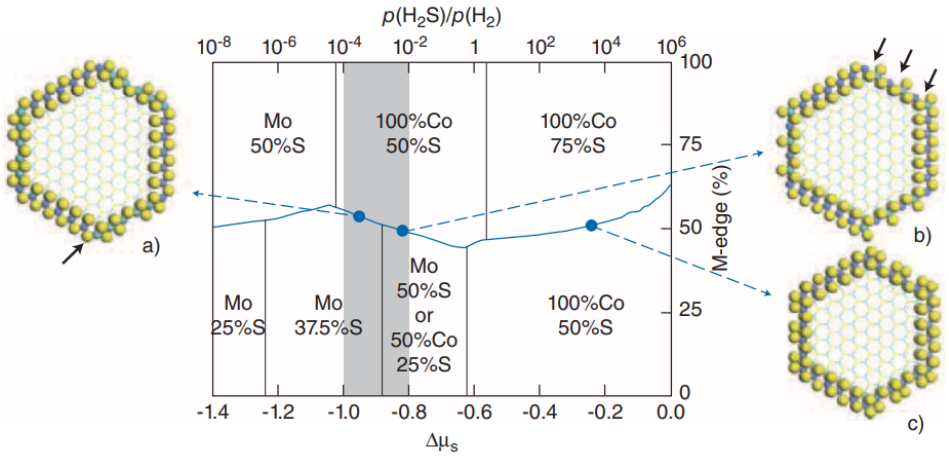



*Figure 8 Diagramme de la morphologie des feuillets de CoMoS en fonction du potentiel en soufre et du ratio $p(H_2S)/p(H_2)$*[16]

L'interaction entre la phase CoMoS et le support a également été étudiée. On peut distinguer une phase CoMoS présentant des liaisons Mo-O-Al avec le support et n'étant donc que partiellement sulfurée, appelée CoMoS type I et une phase CoMoS entièrement sulfurée ne présentant que des interactions faibles de type Van der Walls avec le support, la phase CoMoS type II. Candia *et al.*[17] ont démontré que la formation de ces deux phases dépend de la température de la sulfuration. En poussant celle-ci jusqu'à 600 °C, on favorise la formation de la phase de type II. En complément à cela, l'étude DFT de Hinneman *et al.*[18] comparant les différences entre les deux types de feuillets de CoMoS, a montré que les liaisons Mo-O-Al de la phase CoMoS de type I sont majoritairement présentes sur les atomes de molybdène des bords S du feuillet. Ces liaisons, qui favorisent aussi un positionnement du feuillet à plat sur le support, entrent en compétition avec le promoteur du feuillet (Co ou Ni). Par conséquent, si l'on met suffisamment de promoteur (jusqu'à l'apparition de $Co_9S_8$), on augmente la quantité de phase de type II, plus simple à sulfurer entièrement. Van Haandel *et al.*[19] ont plus récemment étudié ces deux phases en EXAFS et en XPS, ils proposent une structure pour un catalyseur de type I présentée en Figure 9. Pour eux, la différenciation des catalyseurs en fonction du type de phase n'est pas la meilleure. En effet, ils n'observent pas de différence d'activité entre les types

I et II et il faudrait plutôt utiliser le degré de promotion du cobalt pour étudier la performance d'un catalyseur.

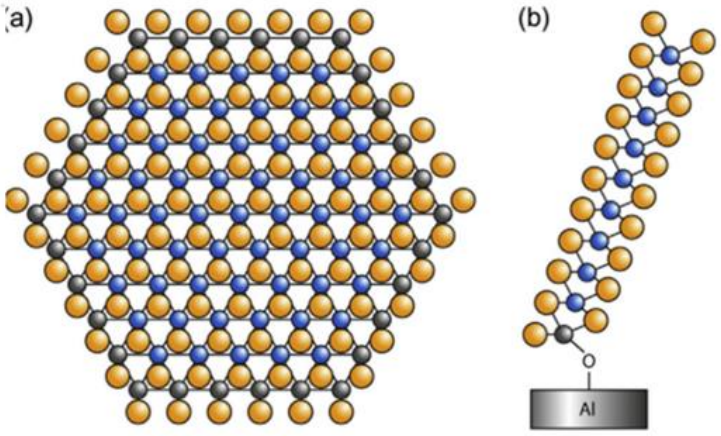



*Figure 9 Représentation des structures possibles de phase de type I. (a) Représentation du feuillet à plat sur le support lié par les atomes de molybdène de bord (gris). (b) Vue de profil d'un feuillet coordiné perpendiculairement au support.* [19]

# III. La sulfuration des catalyseurs d'hydrotraitement

## III.1. Activation d'un catalyseur d'hydrotraitement

L'étape d'obtention de la phase CoMoS à partir des oxydes est appelée activation des catalyseurs. Elle consiste en la mise en contact du précurseur avec du sulfure d'hydrogène en milieu réducteur. Celui-ci peut être apporté directement sous forme gazeuse ou issu de la décomposition d'une molécule organique présentant un taux de soufre important, l'agent sulfurant. La sulfuration peut également se faire soit directement dans l'unité d'HDS, on l'appellera alors sulfuration *in situ* soit en amont par le fabricant de catalyseur, on l'appellera alors sulfuration *ex situ*, mais cette sulfuration nécessite des précautions supplémentaires lors du chargement du catalyseur dans l'unité ou bien un enrobage particulier, car les catalyseurs d'hydrotraitement activés sont pyrophoriques.

### III.1.1. Procédé de sulfuration in situ

Les procédés de sulfuration *in situ* regroupent tous les procédés pour lesquels le catalyseur est chargé dans l'unité d'hydrotraitement sous sa forme oxyde puis est activé au sein de l'unité. Ces sulfurations peuvent être effectuées sous flux d'une phase gaz, un mélange d'$H_2/H_2S$, ou en alimentant l'unité avec une phase liquide, soit en utilisant directement la charge à désulfurer, soit en utilisant un agent sulfurant miscible avec les hydrocarbures qui fournira le soufre nécessaire à la sulfuration.

### III.1.1.a. Procédé de sulfuration en phase gaz

Le procédé de sulfuration en phase gaz est le plus utilisé dans les laboratoires de recherche. La sulfuration est généralement effectuée sous flux d'$H_2/H_2S$ à pression atmosphérique. Le profil de température est aussi souvent le même, à savoir une montée rapide jusqu'à la température de sulfuration puis un palier de quelques heures. Il est généralement couplé à un test de performance utilisant une molécule modèle. Ce procédé est le plus simple à mettre en œuvre, d'où son utilisation en laboratoire, mais c'est aussi le moins représentatif de ce qui peut être fait dans le milieu industriel d'une part par l'utilisation de molécules modèles et d'autre part en raison des conditions de sulfuration incompatibles avec une utilisation en raffinerie. La montée en température est rapide et ne tient pas compte de l'exothermicité de la réaction de l'$H_2S$ avec le catalyseur oxyde, de plus $H_2S$ est un gaz hautement toxique et corrosif, difficile à manipuler en raffinerie. Différents paramètres de sulfuration rencontrés dans l'état de l'art sont regroupés dans le Tableau 2, ceux-ci sont très similaires quelle que soit l'étude réalisée.

*Tableau 2 Conditions de sulfuration en phase gaz dans l'état de l'art*

| **Conditions de sulfuration** | | | | **Molécule de référence du test de performance** | **Référence** |
|---|---|---|---|---|---|
| Température (°C) | Rampe de température (°/h) | Temps (h) | Ratio $H_2/H_2S$ | | |
| 350 | 360 | 3 | 90/10 | thiophène | [20] |
| 400 | 600 | 2 | 10/1 | 1-benzothiophène et thiophène | [21] |
| 450 | 600 | 5 | 90/10 | thiophène | [22] |
| 350 | n.c | 3 | 90/10 | thiophène | [23] |
| 300 | 120 | 4 | n.c | SRGO | [24] |

### III.1.1.b. Procédé de sulfuration utilisant la charge pour la sulfuration

Dans ce procédé, le précurseur oxyde est chargé directement dans l'unité et certaines molécules de la charge vont se décomposer en libérant l'$H_2S$ qui va réaliser la sulfuration. Sous flux d'$H_2$, on chauffe le catalyseur jusqu'à une température d'environ 300 °C. Cependant l'apport en soufre dépend directement de la composition de la charge et certains composés se décomposent difficilement. Il est alors difficile de contrôler la quantité d'$H_2S$ présente au cours de la sulfuration et le précurseur oxyde risque d'être réduit si la température augmente trop vite et que le taux d'$H_2S$ est trop bas[6,25].

### III.1.1.c. Procédé de sulfuration utilisant un agent sulfurant (phase liquide)

Une solution possible afin d'assurer une quantité adéquate d'$H_2S$ tout au long de la sulfuration est d'ajouter une molécule soufrée en quantité suffisante dans la charge pendant la sulfuration. Celle-ci va se décomposer à plus basse température et va fournir la quantité d'$H_2S$ nécessaire à la sulfuration avant une possible réduction du précurseur oxyde par l'hydrogène. Aujourd'hui, l'agent sulfurant utilisé dans l'immense majorité des cas est le diméthyldisulfure (DMDS), en raison de sa faible tension de vapeur saturante, sa teneur en soufre élevée (68 % massique) et sa décomposition à basse température.

Ce procédé est effectué sous pression d'$H_2$ entre 20 et 200 bars et suit un profil de température standardisé. Une première montée en température est effectuée généralement jusqu'à 220-240 °C avec une rampe de température assez faible (15 à 25 °C par heure). Un palier en température est alors respecté. Il permet d'éviter un trop fort exotherme lors de la décomposition de l'agent sulfurant et ainsi d'augmenter la quantité d'$H_2S$ dans l'unité avant une possible réduction du catalyseur par $H_2$. Sa durée est variable en fonction des préconisations des fournisseurs de catalyseur industriel. Une seconde rampe de température s'effectue jusqu'à 350 °C suivie d'un palier pour terminer la sulfuration. Si ces protocoles sont détaillés par les fabricants de catalyseurs dans le milieu industriel, leur influence sur la sulfuration est très peu étudiée dans la communauté scientifique et les protocoles suivis sont rarement discutés dans les études académiques. Le Tableau 3 regroupe différents paramètres de sulfuration en phase liquide rencontrés dans l'état de l'art académique.

*Tableau 3 Conditions de sulfuration en phase liquide dans l'état de l'art*

| Palier de température (°C) | Rampe de température (°/h) | Ratio $H_2$/gazole (NL/L) | Pression (bar) | Agent sulfurant | VVH ($h^{-1}$) | Référence |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 h à 220 °C<br>11 h à 350 °C | 30 | 250 | 35 | DMDS (2 %) | 2 | [26], [27] |
| 8 h à 250 °C<br>5 h à 320 °C | 30 jusqu'à 250 °C. 20 jusqu'à 320 °C. | 200 | 30 | DMDS | 3 | [24] |
| 8 h à 350 °C | 25 jusqu'à 190 °C et 12 jusqu'à 350 °C | 244 | 30 | DMDS (4 %) | 1 | [28] |
| n.c | n.c | n.c | 20 | TNPS ditertiono-nylpolysul-fures | n.c | [29] |

## III.1.2. Procédé de sulfuration ex situ

Les fabricants de catalyseurs ont mis en œuvre différents protocoles permettant de faciliter l'étape d'activation du catalyseur en raffinerie. Certains procédés incluent même une activation *ex situ* qui permet d'utiliser le catalyseur sans traitement préalable.

### III.1.2.a. Catalyseurs présulfurés

Le soufre nécessaire à l'activation du catalyseur peut être imprégné en amont par le fabricant de catalyseur. C'est le cas de la société Eurecat (qui appartient à Axens et Albemarle) qui a développé en 1984 un procédé de sulfuration *ex situ* nommé SULFICAT®. Il consiste en la charge d'un catalyseur CoMo ou NiMo avec un produit soufré de type R-$S_{(n)}$-R de masse molaire élevée, par adsorption dans la porosité. Les agents utilisés sont principalement des ditertiododécylpolysulfures (composant principal du TPS 44 où 44 est le pourcentage massique en soufre) ou des ditertiononylpolysulfures (TNPS). Le catalyseur subit par la suite un séchage

à 100 °C et possède un pourcentage en soufre de l'ordre de 8 %. L'activation se fait ensuite *in situ* en plaçant le catalyseur sous hydrogène à 150 °C.[30] Le détail de la rampe d'activation n'est pas renseigné. Une étude XPS de catalyseurs activés par cette procédure réalisée par Dufresne *et al*.[31],[32] a montré la capacité de tels promoteurs de soufre (TNPS ou TPS) à former une phase active CoMoS bien dispersée. La réalisation de tests de performance en HDS du thiophène a aussi montré une augmentation des performances comparées à celles issues de la procédure de sulfuration classique en phase gaz ($H_2/H_2S$). Van Gestel *et al.*[33] ont également étudié l'impact de l'utilisation de ces molécules sur la sulfuration et les performances d'un $CoMo/Al_2O_3$ en HDS et en hydrogénation. Cependant, ici le catalyseur est imprégné de TPS ou TNPS puis il est sulfuré en phase gaz ($H_2/H_2S$) ou en phase liquide ($H_2$/DMDS). On utilise donc ces molécules pour booster la sulfuration et pas seulement comme génératrices de soufre. L'activité en HDS du thiophène et en hydrogénation du cyclohexène est supérieure pour les catalyseurs ainsi « boostés ».

En 1997, Shell a déposé une invention du même type pour l'imprégnation de catalyseurs NiMo et NiW supportés sur alumine par une solution de polysulfures inorganiques préparée à partir de soufre élémentaire versé sur du sulfure d'ammonium. Le catalyseur présulfuré ainsi obtenu est chauffé à 120 °C puis à 260 °C et possède un pourcentage massique en soufre de 9,3 %. Pour la phase d'activation, le catalyseur est placé sous atmosphère réductrice d'$H_2$ puis chauffé à 95 °C. L'activation se fait alors jusqu'à 332 °C avec une rampe de 30 °C/h où un palier de 60 heures est réalisé. Le même catalyseur non présulfuré est sulfuré *in situ* en phase gaz par un mélange $H_2/H_2S$ (95/5). La rampe en température est la suivante, 30 °C/h jusqu'à 204 °C où un palier de 2 heures est observé puis 30 °C/h jusqu'à 371 °C où un palier de 1 heure est effectué. Ce catalyseur possède alors 8,8 % massique en soufre. Les performances de ces deux catalyseurs sont comparées et si le catalyseur sulfuré *in situ* est presque 30 % plus actif, la température nécessaire à sa sulfuration est néanmoins bien supérieure à la température d'activation du catalyseur présulfuré (371 °C contre 332 °C) ce qui est un point important à prendre en compte d'un point de vue industriel.[34],[35]

En 1995, Shell a également mis au point le procédé actiCAT® dans lequel les catalyseurs sont présulfurés par imprégnation de soufre massique dans les pores du précurseur oxyde puis dilués dans une oléfine à haute température[36] : l'imprégnation du soufre se fait à 107 °C pendant 1 heure pour obtenir environ 10 % massique en soufre dans le catalyseur puis le catalyseur ainsi sulfuré est plongé dans des hydrocarbures et chauffé à environ 200 °C pendant 3 heures. L'activation de ce catalyseur se fait *in situ* en phase liquide sous flux d'hydrogène (8

NL/h) et de diesel (VVH= 1,5 $h^{-1}$). La rampe de température présente une montée rapide jusqu'à 121 °C, suivie d'une rampe de 27,8 °C/h jusqu'à 343 °C où un palier de 30 minutes est effectué. Le tout est ensuite refroidi à 149 °C et laissé sous diesel une nuit. Une activation en phase gaz est aussi réalisée sous flux d'hydrogène (8 NL/h), avec une montée en température à 121 °C à 27,8 °C/h puis à 204 °C en 1 heure avec ajout d'$H_2S$ pendant cette période. Un palier d'une heure est alors respecté puis du diesel est injecté (VVH=1,5 $h^{-1}$). La température est ensuite augmentée à 260 °C à 27,8 °C/h puis le tout est refroidi à 149 °C et laissé sous diesel une nuit. Un catalyseur industriel non présulfuré est aussi activé sous flux d'$H_2/H_2S$ (95/5) à 45 NL/h. La rampe de température est la suivante : température ambiante à 121 °C à 336 °C/h puis de 121 °C à 204 °C à 33,6 °C/h suivi d'un palier à 204 °C pendant 90 minutes, ensuite montée à 371 °C à 66 °C/h puis palier à 371 °C pendant 1 heure. Enfin le tout est refroidi et maintenu à 149 °C. Des tests d'activité sont effectués sur chacun des catalyseurs en utilisant le catalyseur industriel comme référence. Les catalyseurs présulfurés montrent des performances similaires en HDS et une augmentation d'environ 15 % en HDN.

Tous ces procédés ont pour avantage de réduire considérablement la durée de l'étape d'activation dans les unités d'HDS en comparaison à une activation en phase liquide classique. De plus, les catalyseurs contiennent déjà le soufre nécessaire à leur activation ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'un agent sulfurant malodorant, toxique ou corrosif comme l'$H_2S$, le DMS, le DMDS ou les TPS dans les raffineries.

Cependant, lors de la sulfuration, il est plus difficile de contrôler l'énergie produite au sein du réacteur par l'exothermicité de la sulfuration car le soufre est présent en totalité dans le réacteur et seule la température peut être modulée. Dans un cas de sulfuration classique avec un dopage de la charge, il est possible de contrôler la teneur en $H_2S$ dans le réacteur en contrôlant le débit d'injection de l'agent sulfurant ce qui limite le risque d'emballement thermique.

#### III.1.2.b. Catalyseurs préactivés

Le procédé TOTSUCAT® développé par la société Eurecat (Axens et Albemarle ou Ketjen corporation) permet d'obtenir des catalyseurs préactivés.[37] Des précurseurs oxydes peuvent être directement activés *ex situ* en phase gaz par un flux d'$H_2/H_2S$ ou en phase liquide par du DMDS ou bien ces mêmes précurseurs peuvent être présulfurés avec du soufre élémentaire puis activés par un flux d'hydrogène toujours *ex situ*. Dans tous les cas, lorsqu'il est introduit dans l'unité en raffinerie, la phase active est déjà formée. Cependant, un tel procédé

est difficile à mettre en œuvre en raffinerie. La phase active étant très sensible à l'oxygène de l'air, elle peut réagir lors du chargement dans l'unité d'hydrotraitement de façon très exothermique. Afin de pallier ce problème, la société Tricat a développé le procédé XpresS® qui consiste à passiver le catalyseur préactivé. De cette façon, il est protégé lors du chargement[38]. La passivation est effectuée après la sulfuration du catalyseur en le plongeant dans des hydrocarbures, une fois chargé en hydrocarbures, le catalyseur est placé sous flux d'azote/oxygène avec une très faible proportion en oxygène. La passivation est terminée à la fin de l'exotherme.

En 2005, l'Institut Français du Pétrole (IFP) a publié un brevet[39] dans lequel est réalisée la sulfuration *ex situ* de catalyseurs d'hydrotraitement en phase gaz $H_2S/H_2/N_2$ avec des quantités élevées en $H_2S$ (ratio $H_2S/H_2 > 4$). La rampe en température suivie lors de la sulfuration est la suivante, montée à 230 °C à 180 °C/h puis palier pendant 1 heure, puis reprise de la même rampe jusqu'à 350 °C où un palier de 2 heures est effectué, l'injection d'$H_2S$ ayant lieu à partir de 100 °C. Le catalyseur est ensuite passivé sous flux d'$O_2/N_2$ jusqu'à disparition de l'effet exotherme. Les tests d'activité montrent une activité en HDS d'un SRGO de 143 % relativement à l'activité d'un catalyseur sulfuré à la charge et une activité similaire à celle d'un catalyseur sulfuré *in situ*. De même le taux de sulfuration du catalyseur activé *ex situ* est similaire à celui des catalyseurs sulfurés *in situ*.

## III.2. Identification des espèces intermédiaires formées lors de la sulfuration

Lors de la sulfuration, les espèces polymolybdates oxydes dispersées contenant du $Mo^{VI}$ sont transformées en feuillets de $MoS_2$ où l'on retrouve du $Mo^{IV}$. La compréhension du passage des espèces oxydes aux espèces sulfurées et l'identification des différentes espèces intermédiaires formées sont primordiales dans l'optique d'une amélioration du procédé.

### III.2.1. Etude du mécanisme en phase gaz

Schrader et Cheng[40] (1983) ont étudié le mécanisme de sulfuration en phase gaz d'un catalyseur non promu $Mo/Al_2O_3$ en s'appuyant sur la spectroscopie Raman *in situ* pour la caractérisation. Si des variations existent dans les bandes observées en fonction de la quantité de molybdène présente dans le catalyseur, on observe toujours une sulfuration progressive de la phase oxyde (les isomolybdates) avec l'augmentation de la température pour donner des oxy-

sulfures par des échanges oxygène-soufre. Par la suite, quand la température augmente encore, on obtient les feuillets de $MoS_2$.

Arnoldy *et al.*[41] (1985) ont de leur côté étudié la sulfuration d'un catalyseur $Mo/Al_2O_3$ par sulfuration programmée en température en phase gaz. Ils proposent un mécanisme contenant 5 intermédiaires, des molécules de type oxysulfures - c'est-à-dire un molybdène lié à la fois à de l'oxygène et du soufre - et passant par plusieurs chemins réactionnels comme décrits sur la Figure 10.

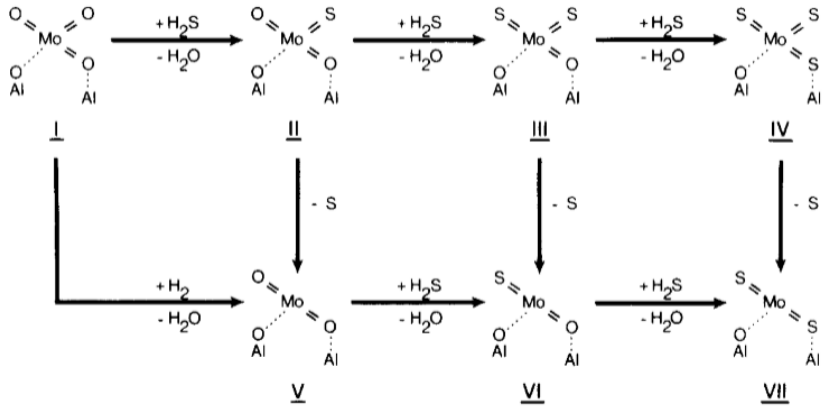



*Figure 10 Mécanisme de sulfuration proposé par Arnoldy et al.*[41]

L'échange O-S peut se faire soit en suivant le chemin **I→II→III→IV→VII** sur Mo(VI) soit par le chemin **I→V→VI→VII** sur Mo(IV). Cependant, la sulfuration de l'intermédiaire V ne se faisant qu'à haute température, c'est la première route qui est favorisée. Si les passages **III→IV** ou **III→VI** sont équivalents d'après les analyses TPS, la prise en compte de la gêne stérique favorise le second choix pour un mécanisme principal final, le plus probable étant finalement **I→II→III→VI→VII** mettant donc en avant trois intermédiaires oxysulfures.

Ce mécanisme est remis en cause quelques années plus tard par Payen *et al.*[42] (1989) qui étudient la sulfuration d'un catalyseur $Mo/Al_2O_3$ à l'aide de spectroscopie Raman et de microscopie électronique haute résolution (HRTEM), le tout en phase gaz. En plus de la formation d'oxysulfures, ils caractérisent également des composés $MoS_3$ ou $MoS_x$ et identifient la réduction du Mo(VI) en Mo(V) puis en Mo(IV). Le mécanisme proposé est décrit sur la Figure 11.

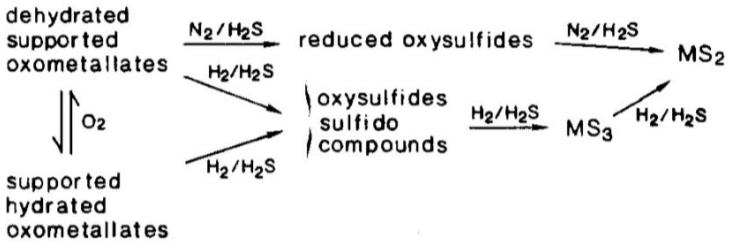



*Figure 11 Nouveau mécanisme de sulfuration proposé par Payen et al. mettant en avant la présence de Mo(V)*

L'observation de ce Mo(V) vient confirmer les travaux effectués par Oliver *et al.*[43] (1988) sur l'étude de la sulfuration en phase gaz d'un catalyseur $Mo/ZrO_2$ par résonance de spin électronique (ESR). En effet, ces derniers ont observé la formation d'espèces Mo(V) dès la mise en contact du catalyseur avec le sulfure d'hydrogène.

Quelques années plus tard, Leliveld *et al.*[44] (1997) ont travaillé sur la sulfuration d'un catalyseur $Mo/Al_2O_3$ en phase gaz. A l'aide d'analyses TPS et EXAFS, ils proposent un mécanisme en 4 étapes où les changements de structure impliquant le molybdène sont directement corrélés à la température de sulfuration. A 25 °C, la température est trop faible pour que la sulfuration puisse débuter et l'on a uniquement des formes oxydes de molybdène. Entre 25 et 175 °C, les premiers échanges O-S ont lieu en suivant la réaction chimique suivante : $Mo^{VI}O_y + xH_2S \rightarrow Mo^{VI}O_{y-x}S_x + xH_2O$. Ces échanges sont suivis d'une réduction du Mo(VI) en Mo(IV). Entre 175 et 250 °C, du soufre est relâché pour obtenir le $MoS_2$ puis, après 250 °C, c'est l'étape finale de croissance des feuillets. Le mécanisme proposé et les espèces impliquées sont décrits dans la Figure 12.

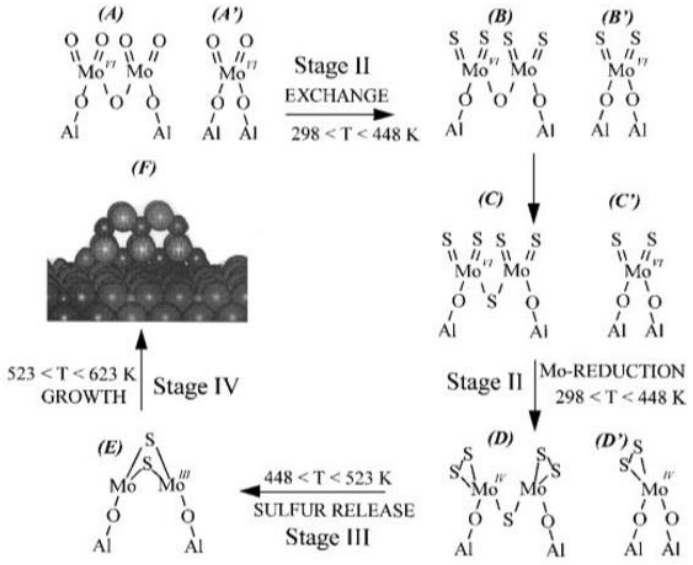



*Figure 12 Mécanisme de sulfuration obtenu à l'aide des différentes mesures EXAFS et TPS.*

Par ailleurs, au-delà de 175 °C aucune espèce correspondant à du Mo(V) n'est observée. Leliveld *et al.* concluent ainsi que la formation de ces espèces est très rare et non significative. Ils décrivent aussi la formation d'espèces de type $MoS_x$ comme hautement improbable.

Cependant, la réduction du Mo(VI) en Mo(V) avant d'obtenir le Mo(IV) final a encore été mise en évidence par Gandubert *et al.*[45] (2008) qui ont étudié la sulfuration en phase gaz de catalyseurs $CoMoP/Al_2O_3$ à l'aide d'XPS, de TEM et de calculs DFT. Grâce à l'XPS, ils identifient trois degrés d'oxydation du molybdène (VI), (V) et (IV) qui sont respectivement associés aux phases oxydes, oxysulfures et sulfures. La présence de ligands $S_2^{2-}$ pontant ou de liaisons S-H est aussi constatée, ceux-ci pouvant être associés à la présence d'espèces de Mo(V) dans les oxysulfures $MoO_xS_y$.

Plus récemment, Rochet *et al.*[46] (2016) ont effectué un suivi *in situ* de la sulfuration d'un catalyseur $Mo/Al_2O_3$ et $CoMoP/Al_2O_3$ par XAS. La comparaison de ces deux sulfurations a permis d'observer un mécanisme en trois étapes pour le catalyseur promu avec un passage de l'oxyde au $MoS_x$ directement puis au $MoS_2$ contre un mécanisme en quatre étapes pour le catalyseur non promu avec un passage par des oxysulfures avant les espèces $MoS_x$. Aucune conclusion n'est tirée sur la forme de ces intermédiaires à cause du manque d'information sur les ligands soufre.

Ces conclusions ont été confirmées par Haandel *et al.*[47](2019) qui, après l'étude de la sulfuration en phase gaz de catalyseurs $Mo/Al_2O_3$ et $CoMo/Al_2O_3$ en XAS *in situ* combinée

avec des analyses SAXS, ont identifié trois étapes pour la sulfuration du molybdène de ces catalyseurs. Ces derniers fournissent des informations supplémentaires sur la nature des intermédiaires réactionnels au cours de la montée en température.

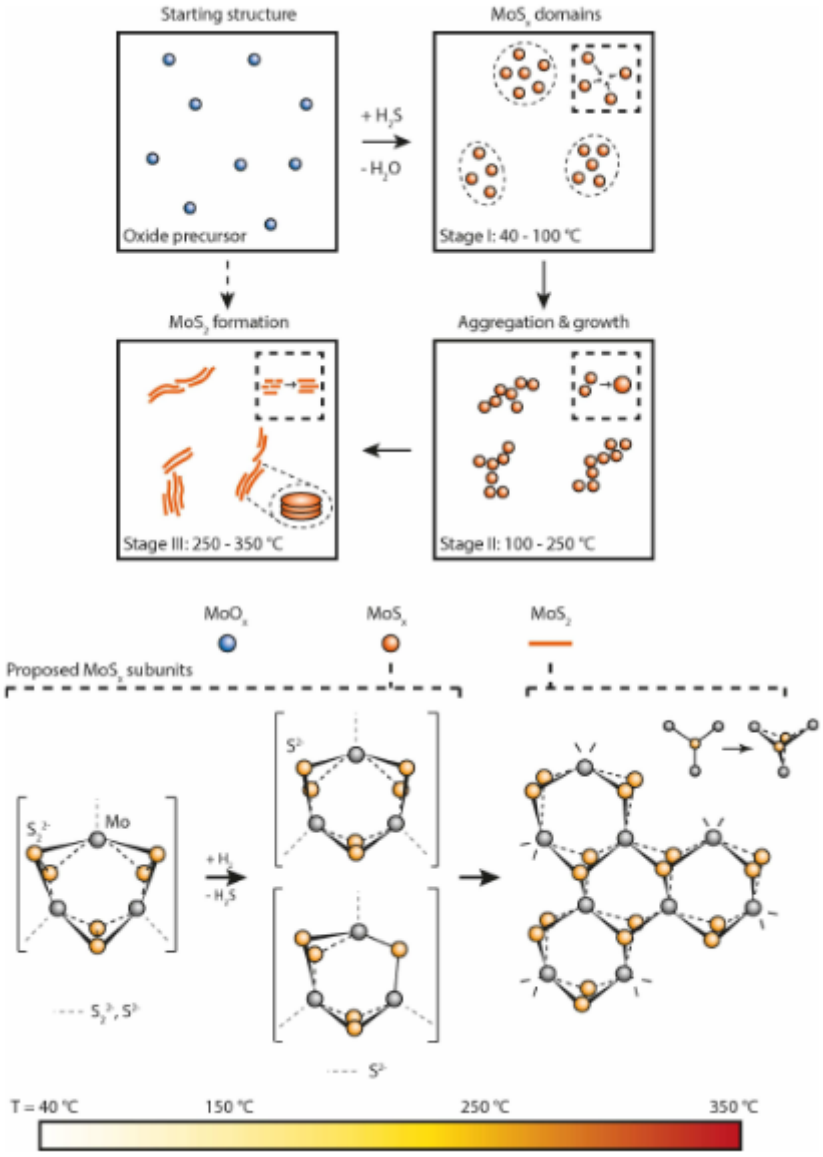



*Figure 13 Représentation de la formation du $MoS_2$ pour des catalyseurs d'HDS activés en phase gaz ou en phase liquide*[29]

Les espèces oxydes se sulfurent rapidement jusqu'à 75 °C, on obtient alors des atomes de molybdène avec un nombre de coordination de la liaison Mo-S de 6. Le soufre est à cet instant sous forme de ligands disulfures $S_2^{2-}$. Le nombre de coordination de la liaison Mo-Mo est quant à lui proche de 1, ce qui indique que les espèces $MoS_x$ obtenues sont très dispersées. Les $MoS_x$ obtenus sont cependant peu stables et lorsque la température augmente encore (150 °C), le nombre de coordination de la liaison Mo-S diminue et des $MoS_x$ plus stables se forment avec des ligands sulfures $S^{2-}$. A cette étape, une interaction du promoteur cobalt avec les $MoS_x$ est mise en évidence. Au-delà de 250 °C, les $MoS_x$ se réarrangent en phase plus ordonnée pour

former les feuillets de $MoS_2$. Les différentes étapes et les espèces mises en jeu sont décrites dans la Figure 13.

Tous ces travaux posent les bases de la compréhension des mécanismes réactionnels qui ont lieu lors de la sulfuration d'un catalyseur d'hydrotraitement. Cependant, elles ont toutes été réalisées en phase gaz. Les températures associées aux différentes étapes seront probablement différentes en phase liquide puisque dans le cas du DMDS, on n'observe pas de libération d'$H_2S$ avant environ 200 °C.

### III.2.2. Etude du mécanisme en phase liquide

L'enjeu majeur que représente la prise en compte des conditions industrielles est de plus en plus présent dans les derniers travaux scientifiques traitant de l'étude du mécanisme de la sulfuration.

Lesage *et al.*[48] ont mené une étude XAS in situ pour étudier la sulfuration de catalyseurs $CoMoP/Al_2O_3$ à la fois en phase gaz et en phase liquide. Pour la sulfuration en phase liquide, l'agent sulfurant utilisé est le DMDS. Ils identifient d'abord une modification de la phase oxyde initiale composée d'hétéropolyanions et de polymolybdates. Ces changements ont lieu entre 80 °C et 230 °C et pourraient être attribués à une déshydratation ou une dépolymérisation des polyanions. Un second intermédiaire commence à apparaitre lentement vers 100 °C et plus fortement à partir de 230 °C et correspond à des espèces Mo(V) marquant le début de la sulfuration. Cet intermédiaire est un oxysulfure de type MoOxSy et sa structure est proposée dans la Figure 14. Cette espèce serait un dimère de molybdène comportant à la fois un ligand pontant oxygène et un ligand pontant sulfure et présentant aussi des atomes terminaux d'oxygène et de soufre. Il est à noter qu'elle est encore ancrée au support malgré l'étape de polymérisation menant au premier intermédiaire. Au-delà de 240 °C, un troisième intermédiaire est identifié avant d'être converti après 255 °C en l'espèce finale $MoS_2$. Cet intermédiaire est attribué à un $MoS_x$. La sulfuration se poursuit et est complétée seulement à la fin du plateau à 350 °C.

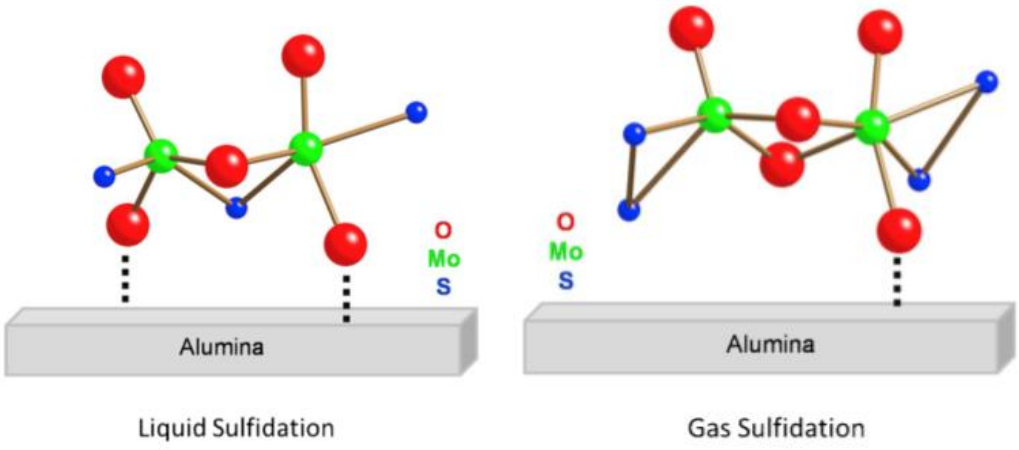



*Figure 14 Structure de l'intermédiaire oxysulfure en fonction du type de sulfuration*

Pour la sulfuration en phase gaz, l'$H_2S$ est présent à température ambiante. Les premières espèces oxysulfures sont identifiées dès 25 °C avec la présence d'une espèce de Mo(V) dont la structure est présentée Figure 14. Cette espèce, un dimère de molybdène, présente des ligands pontant oxygène uniquement et des ligands terminaux oxygène et disulfure. Elle est ancrée sur le support. Le second intermédiaire apparait vers 85 °C et correspond à du $MoS_3$. Par la suite, ce $MoS_3$ donne du $MoS_2$ et est formé à partir de l'intermédiaire 1 dans des proportions équivalentes entre 160 °C et 230 °C.

## III.3. Effet sur la sulfuration de l'ajout d'additifs organiques lors de la synthèse des catalyseurs

Afin d'améliorer les performances des catalyseurs d'hydrotraitement, de nombreuses recherches ont été menées sur l'utilisation d'additifs organiques au cours de leur synthèse. Ces additifs peuvent être ajoutés à chacune des étapes de la synthèse en fonction du rôle que l'on veut leur donner. Cela peut aller de la synthèse du support à la redistribution ou la chélation des espèces une fois que le catalyseur est calciné en passant par l'interaction de ces agents avec les espèces métalliques présentes sur le support lors de l'imprégnation.[6] Par exemple, un additif ajouté avant la calcination du catalyseur sera détruit lors de cette dernière et aura uniquement un rôle sur la dispersion des espèces mais pas directement sur la sulfuration. On peut en somme distinguer deux familles d'additifs, ceux pour lesquels les effets sur le catalyseur se prolongent au cours de la sulfuration et qui jouent par conséquent un rôle sur l'étape d'activation, les additifs chélatants (ou complexants), et ceux pour lesquels les interactions ont lieu sur le précurseur et n'ont que peu ou pas d'impact sur l'étape d'activation, les additifs dispersants ou solvatants. Cependant, il est important de garder à l'esprit que la limite entre ces deux catégories

est fine. Pour cette étude, nous nous concentrons sur les additifs ayant un effet sur l'étape de sulfuration des catalyseurs à savoir les agents chélatants. L'ajout de ces derniers se fait généralement soit après la calcination du précurseur oxyde, afin de modifier la nature des espèces supportées soit directement lors de l'imprégnation mais dans ce cas le catalyseur est uniquement séché afin de ne pas endommager l'additif. Ces agents forment donc des complexes avec les précurseurs oxydes qui, en fonction de l'agent chélatant, de la stabilité et de la force du complexe formé, peuvent changer. Le pH est également un facteur déterminant dans la formation de ces complexes.[49]

Les premières utilisations d'agents complexants sur des catalyseurs d'hydrotraitement remontent au milieu des années 80. Un brevet de la Shell Company®[50] traite de l'utilisation d'acide nitrilotriacétique (NTA) sur des catalyseurs NiMo et CoMo supporté sur silice. Les différentes activités reportées en HDS, HYD et HDN sont de 2 à 5 fois supérieures à celle d'un catalyseur non traité. Par la suite, de nombreux autres agents ont été testés et principalement des agents complexant « forts », comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide 1,2-cyclohexamediamine-N,N,N',N'-tetraacétique (CyDTA). Les premières études menées par Van Veen *et al.*[51] montrent un doublement de l'activité catalytique d'un $CoMo/Al_2O_3$ présulfuré en phase gaz pour l'HDS du thiophène. Le même type d'amélioration d'activité catalytique est constaté sur des catalyseurs CoW et NiW[52],[53]. Pour tous ces catalyseurs, la quantité de phase active CoMoS de type II est supérieure à celle du même catalyseur non additivé. Le rôle de l'additif est ici de retarder la sulfuration du promoteur (Co ou Ni) afin de favoriser une sulfuration simultanée des espèces. Ceci entraine une croissance optimale pour la formation de phase active. Des études XPS montrent le retard entrainé par la présence de l'agent en passant d'une sulfuration du promoteur entre 50 °C et 150 °C à une sulfuration commençant autour de 200 °C, ce qui est même supérieur à la température de sulfuration du molybdène (fin de sulfuration autour de 150 °C). De ces différentes études, il est conclu qu'il est préférable de retarder au maximum la sulfuration du promoteur afin de permettre la formation du $MoS_2$ en totalité puis de venir décorer les feuillets obtenus avec les promoteurs, d'où l'intérêt d'utiliser des agents organiques formant des complexes très stables.

Frizi *et al.*[54] ont étudié la sulfuration en phase liquide (DMDS) de catalyseurs d'HDS $CoMo/Al_2O_3$ modifiés avec de l'acide thiogycolique (ATG) comme agent chélatant sur le précurseur oxyde et les ont caractérisés par XPS, par spectroscopie Raman et par microscopie

électronique haute résolution (HRTEM). Ils démontrent ainsi que l'ajout d'ATG augmente les performances du catalyseur (Figure 15).

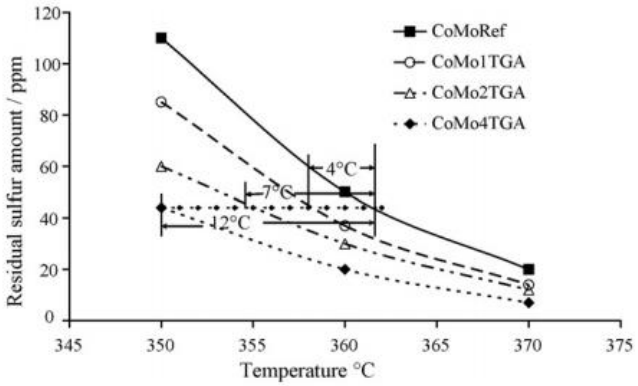



*Figure 15 Gain de performance en HDS de catalyseurs traités à l'ATG.*

Ceci pourrait s'expliquer par une modification de la phase active CoMoS. En effet, la longueur des feuillets de $MoS_2$ est plus faible donc le nombre de sites actifs du catalyseur augmente. Cette observation est corrélée à l'augmentation du taux de sulfuration du promoteur cobalt qui, grâce à la présence de l'agent chélatant, a moins d'interactions avec le support. Cependant, une sulfuration du cobalt plus importante ne garantit pas toujours une promotion plus importante puisque du $Co_9S_8$ pourrait s'être formé.

L'ajout de l'agent chélatant impacte également l'étape d'activation du catalyseur et en particulier la température de début de sulfuration des différents métaux. Sur un catalyseur classique, les métaux commencent tous les deux à se sulfurer vers 160 °C mais le cobalt termine sa sulfuration plus vite que le molybdène. Ceci entraine une cristallisation du cobalt pour donner du $Co_9S_8$ indésirable pour l'HDS. Avec le catalyseur imprégné à l'ATG, la sulfuration des deux métaux ne commence qu'à partir de 220 °C. La disponibilité du cobalt est donc améliorée pour se fixer sur les feuillets de $MoS_2$ et la formation de $Co_9S_8$ est quant à elle inhibée. Cette meilleure interaction explique également la diminution de la taille des feuillets car le cobalt bloque la croissance du $MoS_2$ en s'y fixant. Une dernière observation est la présence d'empilement de feuillets du fait de l'utilisation de l'ATG. Cet empilement pourrait aussi expliquer l'augmentation de l'activité catalytique, cependant d'autres études[55] ont montré qu'il n'était pas nécessaire pour obtenir de très bonnes performances.

La même équipe a également étudié la sulfuration en phase gaz[56] de ces mêmes catalyseurs. Là encore la performance de ces catalyseurs est augmentée par rapport à celle du

même catalyseur non imprégné d'ATG. Ils tirent les mêmes conclusions sur l'effet de l'agent chélatant sur le catalyseur pour une sulfuration en phase liquide ou en phase gaz.

Haandel *et al.*[57] ont réalisé une étude sur la sulfuration de catalyseurs $CoMo/Al_2O_3$ et $Mo/Al_2O_3$ en phase gaz à 1 et 20 bars. L'effet de l'ajout de nombreux additifs organiques et d'acide phosphorique est étudié à la fois sur le précurseur oxyde et sur la formation de la phase active. Lors de la synthèse des catalyseurs, ceux auxquels on ajoute l'additif organique sont simplement séchés à 110 °C, alors que ceux présentant uniquement de l'acide phosphorique ou aucun additif sont calcinés à 450 °C. Si la sulfuration est fortement influencée par la pression en $H_2/H_2S$, elle l'est également par la stabilité des groupes chélatants formés avec les métaux. Les acides hydroxycarboxyliques (acide citrique (CA), acide tartrique (TA) et acide gluconique (GA)) forment des complexes faibles qui se décomposent très vite et la sulfuration qui s'ensuit a lieu plus tôt alors que les acides aminopolycarboxyliques (EDTA) et acide nitrilotriacétique (NTA) chélatent fortement le cobalt pour former des complexes très stables. La pression n'influence alors que très peu la sulfuration du catalyseur imprégné d'EDTA. L'activité de chaque catalyseur est étudiée en HDS du thiophène en phase gaz (1 bar) et du dibenzothiophène en phase liquide (20 bars). Les catalyseurs sulfurés sont aussi caractérisés grâce à des analyses XPS, TEM, EXAFS et les précurseurs oxydes sont caractérisés par UV-vis DRS. En comparant les activités relatives obtenues pour chaque catalyseur, une première conclusion est que l'ajout d'un additif a un effet plus important sur les catalyseurs promus que sur les catalyseurs non promus. L'ajout d'un agent organique améliore donc l'interaction Co-Mo pour mener à une meilleure activité. L'activité normalisée des différents catalyseurs CoMo étudiés avec le test DBT est présentée dans la Figure 16.

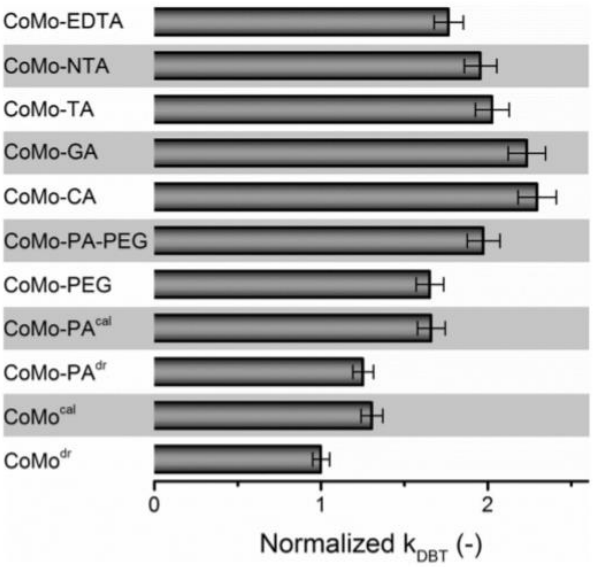



*Figure 16 Activité normalisée des catalyseurs synthétisés avec les différents agents organiques*

Les catalyseurs présentant les meilleures activités sont ceux préparés avec des agents faiblement chélatants (CA, TA, GA). Ceux-ci diminuent les interactions entre les espèces métalliques supportées et l'alumine et en retardant la sulfuration du cobalt.

L'atout principal de l'utilisation d'agents chélatants est donc le retard qu'ils induisent dans la sulfuration du promoteur et qui permet une sulfuration conjointe du molybdène et du cobalt (dans le cas d'un catalyseur CoMo). Les métaux sont en effet chélatés par l'agent et tant que ce dernier ne se décompose pas, ni le cobalt ni le molybdène ne peuvent réagir au contact de l'$H_2S$ présent dans le milieu. On peut considérer ce même effet de retard de sulfuration lorsque qu'on passe d'une sulfuration par phase gaz à une sulfuration par phase liquide puisque c'est cette fois l'$H_2S$ n'est relâché dans le milieu qu'à la décomposition de l'agent sulfurant.

## III.4. Agents sulfurants des catalyseurs d'hydrotraitement

A l'image des agents chélatants, le choix d'un agent sulfurant pourrait avoir un impact significatif sur la sulfuration d'un catalyseur en libérant l'$H_2S$ à des températures bien définies. Cependant, ce paramètre n'est que très peu pris en compte. Dans l'immense majorité des cas, pour les études récentes, c'est le DMDS qui est utilisé. On retrouve aussi le di-*tert* butyl polysulfure (noté TPS X où X est le pourcentage massique en soufre) dans certains brevets (voir III.1.2) Pour choisir un agent sulfurant, plusieurs critères sont à considérer comme le pourcentage massique en soufre, les produits de décomposition ou les caractéristiques HSE de l'agent en question mais le paramètre le plus important reste sa température de décomposition ou lorsqu'il commence à libérer le sulfure d'hydrogène dans le procédé. La décomposition de

l'agent sulfurant est catalytique et va par conséquent dépendre du catalyseur utilisé et des conditions de la réaction comme la VVH ou la pression. Les mécanismes de décomposition de molécules déjà utilisées comme agent sulfurant ou potentiellement utilisables dans des conditions d'HDS sont rares.

### III.4.1. Décomposition de sulfures de type R-$S_{(n)}$-R

Les décompositions du DMDS et du DMS dans le contexte d'une HDS ont été étudiées par Texier *et al.*[58] et sont présentées dans la Figure 17 ci-dessous. Ils suivent par GC en ligne les teneurs en composés carbonés dans les effluents gazeux.

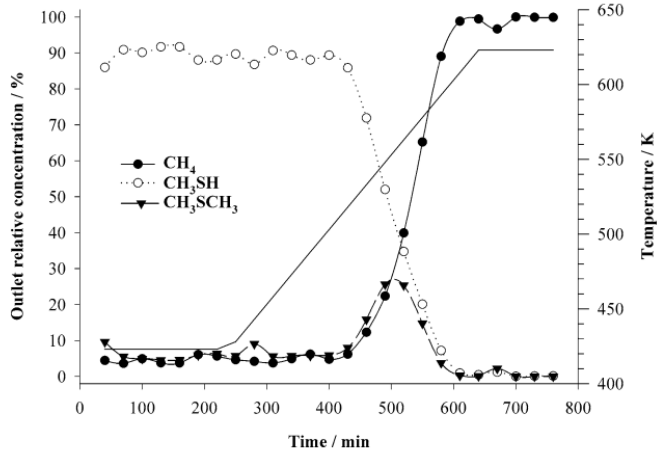



*Figure 17 Evolution des concentrations relatives des différents produits issus de la décomposition du DMDS. Conditions de conversion : agent sulfurant dilué dans l'heptane sous 40 bar d'$H_2$.*

Le DMDS se convertit d'abord en méthanethiol (MeSH) et en DMS et $CH_4$ respectivement dans un ratio 90/5/5. En augmentant encore la température, la concentration en MeSH diminue en même temps que celle en méthane augmente et la concentration en DMS, après avoir augmenté jusqu'à un maximum de 30 %, diminue à son tour. Au-delà, seul du $CH_4$ est observé. Le schéma réactionnel suivant est alors proposé (Figure 18).

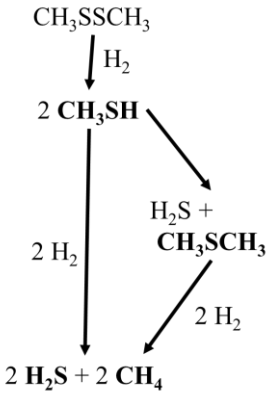



*Figure 18 Schéma réactionnel de la conversion du DMDS (et par extension du DMS correspondant à une étape de la décomposition du DMDS) lors d'une sulfuration en phase liquide. (d'après [58]).*

Pour le DMS, la réaction d'hydrogénolyse est très peu observée et à haute température, on observe uniquement sa conversion en $CH_4$ et donc $H_2S$. Ces observations expérimentales sont également confirmées par l'étude DFT de la thermolyse du DMDS réalisée par Vandeputte *et al.*[59] qui met en évidence une vitesse de la scission de la liaison S-S 10 fois plus rapide que pour la scission d'une liaison C-S ou encore d'une liaison C-H ($k_{S-S} = 5,5*10^8$ contre $2,1*10^7$ pour $k_{C-S}$ – même unité, $s^{-1}$ ou $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ selon la méthode utilisée).

L'autre famille de sulfures utilisée pour effectuer des activations de catalyseur est celle des TPS X à savoir des di-tert-butyl polysulfures contenant X % de soufre. Ces derniers se présentent sous la forme de $R'-S_{(n)}-R'$ avec $R'$ un groupement tertio butyle et n pouvant aller de 2 à 3, 4 ou 5 (molécules de moins en moins stables). La thermolyse de certains de ces composés (n=1 ou 2) a été étudiées par Martin et Barroeta [60],[61]. Les différents produits de décomposition sont identifiés par chromatographie liquide ou gaz. Pour n = 1, la stœchiométrie obtenue pour une conversion de 50 % du réactif à 380 °C est la suivante :

$$t\text{-}C_4H_9\text{-}S\text{-}t\text{-}C_4H_9 = 1,72\ i\text{-}C_4H_8 + 0,88\ H_2S + 0,29\ i\text{-}C_4H_{10} + 0,11\ t\text{-}C_4H_9SH + 0,04^*\ S_2$$

*La quantité de soufre $S_2$ est estimée afin d'équilibrer le ratio C/S pour les produits obtenus.

Le produit de décomposition majoritaire est donc l'isobutène suivi par le tertio butyl thiol et l'$H_2S$. Le schéma réactionnel présentant les différentes étapes de la conversion de cette molécule est présenté dans la Figure 19.

(1) $t\text{-}C_4H_9\text{-}S\text{-}t\text{-}C_4H_9 \rightarrow t\text{-}C_4H_9S^{\cdot} + t\text{-}C_4H_9^{\cdot}$

(2) $t\text{-}C_4H_9S^{\cdot} + t\text{-}C_4H_9^{\cdot} \rightarrow t\text{-}C_4H_9SH + i\text{-}C_4H_8$

(3) $t\text{-}C_4H_9S^{\cdot} + t\text{-}C_4H_9SH \rightarrow t\text{-}C_4H_9SH + (CH_3)_2(CH_2^{\cdot})CSH$

(4) $t\text{-}C_4H_9 + t\text{-}C_4H_9SH \rightarrow i\text{-}C_4H_{10} + (CH_3)_2(CH_2^{\cdot})CSH$

(5) $(CH_3)_2(CH_2^{\cdot})CSH \rightarrow i\text{-}C_4H_8 + HS^{\cdot}$

(6) $HS^{\cdot} + t\text{-}C_4H_9SH \rightarrow H_2S + (CH_3)_2(CH_2^{\cdot})CSH$

(7) $2\ HS^{\cdot} \rightarrow H_2S + S$

*Figure 19 Schéma réactionnel de la conversion du di-tertbutylsulfure*[61]

Pour n = 2, le produit largement majoritaire est l'isobutène accompagné de $H_2S_2$ qui se décompose ensuite en $H_2S$ et en soufre. L'isobutane n'est que très peu formé dans ces conditions qui sont néanmoins éloignées de la sulfuration sous atmosphère réductrice qui favorise la production d'isobutane. Ces travaux ont également été confirmés par les analyses en spectroscopie photo électronique de Bock *et al*.[62] Le schéma de conversion des sulfures étudié est similaire à celui présenté Figure 19.

### III.4.2. Décomposition d'autres molécules soufrées

Dans le contexte de l'HDS, la conversion d'un thiol, l'éthanethiol (EtSH) a été étudiée par Texier *et al*.[58]. On constate la formation d'éthylène et d'éthane avec le premier comme produit majoritaire, puis ce dernier diminue progressivement pour n'obtenir que de l'éthane à plus haute température. Hormis cette étude, on ne trouve pas d'étude traitant de la décomposition de molécules soufrées un peu plus complexes comme par exemple l'acide thioglycolique (ATG) ou d'autres di-thiol. Les molécules étudiées sont presque toujours des polysulfures symétriques ou non.

# Conclusion et introduction au sujet de thèse

Si les mécanismes impliqués dans la sulfuration du catalyseur ont été étudiés depuis de nombreuses années, la prise en compte des conditions réelles utilisées dans les raffineries et le développement de méthodes d'analyse *in situ* ont permis plus récemment d'identifier les structures intermédiaires de la phase active et de valider par exemple l'existence des espèces Mo (V) et de l'intermédiaire de $MoS_3$. A l'image de l'amélioration des performances obtenues par l'ajout d'agents chélatants qui ralentissent la sulfuration du cobalt et permettent une sulfuration conjointe du molybdène et de son promoteur, l'utilisation de différents agents sulfurants pourrait permettre de jouer sur la libération d'$H_2S$ dans le milieu et donc sur les performances. Plus généralement, l'étude des mécanismes de décomposition des agents et l'identification de températures clés pour chaque sulfuration fournira des informations importantes lors d'une mise en application en raffinerie par exemple. De plus, ce type d'étude est peu présent dans l'état de l'art ce qui laisse un champ d'exploration très large.

Dans un premier temps, un catalyseur $CoMoP/Al_2O_3$ présentant une bonne dispersion a été synthétisé sur un support alumine fourni. Bien que l'étude du catalyseur ne soit pas au cœur du sujet de cette thèse, une optimisation de la préparation doit être réalisée pour obtenir un catalyseur performant, cette préparation doit être reproductible pour disposer d'une grande quantité de catalyseur. Ce précurseur oxyde a également été additivé avec de l'acide citrique pour obtenir un second précurseur plus proche de catalyseurs industriels. Dans un second temps, il s'agit de comparer l'utilisation de différents agents de sulfuration pour les précurseurs oxydes. Cette étude, qui couple le suivi des effluents gazeux pendant la sulfuration aux tests de performances permettra d'évaluer l'impact des agents sulfurants sélectionnés sur l'activité catalytique en HDS d'un SRGO ainsi que de comparer les deux précurseurs entre eux. La collecte de catalyseurs à différents moments de la sulfuration permettra également de suivre la formation la phase active du catalyseur non additivé. Ensuite, toutes les performances obtenues en HDS seront comparées et une explication de ces différences sera proposé en s'aidant des analyses SPX et MET des catalyseurs collectés. Enfin, la procédure de sulfuration sera modifiée pour tenter de répondre à des problématiques industrielles telles que le rejet de $SO_x$ pendant l'activation des catalyseurs ou la nécessité d'utiliser un palier intermédiaire adapté pour chaque agent sulfurant pour absorber l'exotherme induit par la sulfuration.

# Références bibliographiques


[1] R. Mutiara, K. Kolmetz, *CRUDE OIL PROPERTIES, Kolmetz Handbook Of Process Equipment Design*, **2016**.

[2] American Fuel & Petrochemical Manufacturers, "How Refineries Work," can be found under https://www.afpm.org/industries/operations/how-refineries-work, **n.d.**

[3] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2021–2058.

[4] F. Bataille, J.-L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.* **2000**, *191*, 409–422.

[5] N. Nag, *J. Catal.* **1979**, *57*, 509–512.

[6] R. Pascal, T. Hervé, *Catalysis by Transition Metal Sulphides: From Molecular Theory to Industrial Application*, Editions TECHNIP, **2013**.

[7] J. R. Anderson, M. Boudart, Eds., *Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1996**.

[8] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.* **1984**, *13*, 127–159.

[9] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *207*, 76–87.

[10] M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.* **1994**, *149*, 414–427.

[11] K. C. Pratt, J. V. Sanders, V. Christov, *J. Catal.* **1990**, *124*, 416–432.

[12] E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen, *J. Catal.* **2001**, *199*, 224–235.

[13] G. C. A. Schuit, B. C. Gates, *AIChE J.* **1973**, *19*, 417–438.

[14] R. J. H. Voorhoeve, *J. Catal.* **1971**, *23*, 236–242.

[15] B. Delmon, *Bull. Sociétés Chim. Belg.* **1979**, *88*, 979–987.

[16] E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud, *Catal. Today* **2008**, *130*, 160–169.

[17] R. Candia, O. Sørensen, Jør. Villadsen, N.-Y. Topsøe, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Sociétés Chim. Belg.* **1984**, *93*, 763–774.

[18] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, H. Topsøe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2245–2253.

[19] L. van Haandel, G. M. Bremmer, E. J. M. Hensen, Th. Weber, *J. Catal.* **2016**, *342*, 27–39.

[20] P. Blanchard, N. Frizi, S. Mary, P. Baranek, C. Lancelot, C. Lamonier, E. Payen, *Comptes Rendus Chim.* **2016**, *19*, 1286–1302.

[21] R. Palcheva, L. Kaluža, L. Dimitrov, G. Tyuliev, G. Avdeev, K. Jirátová, A. Spojakina, *Appl. Catal. Gen.* **2016**, *520*, 24–34.

[22] M. al Samarai, C. H. M. van Oversteeg, M. U. Delgado-Jaime, T.-C. Weng, D. Sokaras, B. Liu, M. van der Linden, A. M. J. van der Eerden, E. T. C. Vogt, B. M. Weckhuysen, F. M. F. de Groot, *J. Synchrotron Radiat.* **2019**, *26*, 811–818.

[23] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J. Dath, *Catal. Today* **2008**, *130*, 272–282.

[24] S. Eijsbouts, L. Vandenoetelaar, R. Vanpuijenbroek, *J. Catal.* **2005**, *229*, 352–364.

[25] Jean-Luc Dubois, Nouveaux Catalyseurs d'hydrodésulfuration Préparation, Caractérisation et Évaluation, Université de Lille 1, **2000**.

[26] S. Herry, O. Chassard, P. Blanchard, N. Frizi, P. Baranek, C. Lancelot, E. Payen, S. van Donk, J. P. Dath, M. Rebeilleau, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, **2010**, pp. 567–570.

[27] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, C. Lancelot, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J. P. Dath, *Catal. Today* **2008**, *130*, 32–40.

[28] C. Lesage, E. Devers, C. Legens, G. Fernandes, O. Roudenko, V. Briois, *Catal. Today* **2019**, *336*, 63–73.

[29] L. van Haandel, A. Longo, W. Bras, E. J. M. Hensen, T. Weber, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5013–5017.

[30] H. Toulhoat, G. Berrebi, *Procédé de présulfuration de catalyseur de traitement d'hydrocarbures*, **1988**, EP0181254B1.

[31] P. Dufresne, N. Brahma, F. Labruyère, M. Lacroix, M. Breysse, *Catal. Today* **1996**, *29*, 251–254.

[32] F. Labruyère, P. Dufresne, M. Lacroix, M. Breysse, *Catal. Today* **1998**, 6.

[33] J. Vangestel, J. Leglise, J. C. Duchet, *J. Catal.* **1994**, *145*, 429–436.

[34] J. R. Lockemeyer, *A Process for Presulphiding Hydrocarbon Conversion Catalysts*, **1997**, WO1997048489A1.

[35] J. R. Lockemeyer, *A Process for Presulphiding Hydrocarbon Conversion Catalysts*, **1997**, WO1997048488A1.

[36] J. D. Seamans, C. T. Adams, W. B. Dominguez, A. A.-J. Chen, *Process of Hydrotreating and/or Hydrocracking Hydrocarbon Streams or Tail Gas Treating Sulfur-Containing Gas Streams*, **1995**, US5468372A.

[37] P. Dufresne, N. Brahma, J. Darcissac, F. Labruyere, *Process for Incorporating Sulfur into the Pores of a Hydrocarbon Treatment Catalyst*, **2000**, US6100216A.

[38] D. J. Neuman, G. K. Semper, T. Creager, *Method of Presulfiding and Passivating a Hydrocarbon Conversion Catalyst*, **2000**, EP0968052A1.

[39] D. Guillaume, S. Lopez, T. Cseri, *Procédé de sulfuration de catalyseurs d'hydrotraitement*, **2012**, EP1634939B1.

[40] G. L. Schrader, C. P. Cheng, *J. Catal.* **1983**, *80*, 369–385.

[41] P. Arnoldy, J. A. M. van den Heijkant, G. D. de Bok, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **1985**, *92*, 35–55.

[42] E. Payen, S. Kasztelan, S. Houssenbay, R. Szymanski, J. Grimblot, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6501–6506.

[43] S. W. Oliver, T. D. Smith, J. R. Pilbrow, K. C. Pratt, V. Christov, *J. Catal.* **1988**, *111*, 88–93.

[44] R. G. Leliveld, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **1997**, *171*, 115–129.

[45] A. D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today* **2008**, *130*, 149–159.

[46] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, C. Pichon, V. Briois, *Comptes Rendus Chim.* **2016**, *19*, 1337–1351.

[47] L. Haandel, A. Longo, W. Bras, E. J. M. Hensen, T. Weber, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5013–5017.

[48] C. Lesage, E. Devers, C. Legens, G. Fernandes, O. Roudenko, V. Briois, *Catal. Today* **2019**, *336*, 63–73.

[49] D. N. Hume, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, C77–C78.

[50] M. S. Thompson, *Preparation of High Activity Silica-Supported Hydrotreating Catalysts and Catalysts Thus Prepared*, **1990**, EP0181035B1.

[51] J. A. R. van Veen, E. Gerkema, A. M. van der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1684–1686.

[52] G. Kishan, L. Coulier, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* **2001**, *200*, 194–196.

[53] G. Kishan, L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *Chem. Commun.* **2000**, 1103–1104.

[54] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, C. Lancelot, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J. P. Dath, *Catal. Today* **2008**, *130*, 32–40.

[55] S. Eijsbouts, L. Vandenoetelaar, R. Vanpuijenbroek, *J. Catal.* **2005**, *229*, 352–364.

[56] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J. Dath, *Catal. Today* **2008**, *130*, 272–282.

[57] L. van Haandel, G. M. Bremmer, E. J. M. Hensen, Th. Weber, *J. Catal.* **2017**, *351*, 95–106.

[58] S. Texier, *J. Catal.* **2004**, *223*, 404–418.

[59] A. G. Vandeputte, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10531–10549.

[60] G. Martin, N. Barroeta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1421–1424.

[61] G. Martin, N. Barroeta, *Int. J. Chem. Kinet.* **1980**, *12*, 699–716.

[62] H. Bock, S. Mohmand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 104–105.

# Chapitre II :

# Préparation des précurseurs oxydes, description des caractérisations physico-chimiques et protocoles d'activation et de test catalytique

# Chapitre II : Préparation des précurseurs oxydes, description des caractérisations physico-chimiques et protocoles d'activation et de test catalytique

## Introduction

Ce chapitre présente d'abord les protocoles de préparation des précurseurs oxydes de type $CoMoP/Al_2O_3$, suivis des différentes techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées pour les caractériser avant, pendant et après leur activation. Une attention particulière est mise sur la décomposition des spectres SPX.

Après description du pilote HDS utilisé pour effectuer les sulfurations, la procédure de test en HDS du gazole est présentée. Cette procédure comprend notamment le protocole à suivre en amont du test (mise en place du catalyseur dans le réacteur), le protocole de sulfuration en phase liquide, le choix des différents agents sulfurants utilisés lors de ces travaux et le suivi des effluents gazeux en ligne, la collecte du catalyseur sulfuré (ou testé) et l'analyse des échantillons liquides prélevés et le traitement des données obtenues.

## I. Protocole de préparation d'un précurseur oxyde

Pour cette étude, un précurseur oxyde de type CoMoP sur alumine est préparé. Ce précurseur est préparé par imprégnation à sec d'une alumine industrielle avec une solution aqueuse contenant les sels métalliques.

### I.1. Support industriel

Le support utilisé pour l'ensemble des synthèses est une alumine γ industrielle extrudée sous forme de quadrilobes. Son volume poreux mesuré à l'eau est $V_p = 1$ $cm^3/g$ et sa surface spécifique mesurée à l'aide de la méthode BET est de 230 $m^2/g$. Il contient 2 % massique de bore.

### I.2. Préparation de la solution d'imprégnation

La solution d'imprégnation est préparée sans contre-ions $NH_4^+$ ou $NO_3^-$ à partir de trioxyde de molybdène (VI) $MoO_3$, d'acide phosphorique $H_3PO_4$ à 85 %, de carbonate de cobalt $CoCO_3$ et dans certains cas d'acide citrique monohydraté. Les concentrations en Mo, Co et P

dans cette solution dépendent des teneurs désirées sur le précurseur oxyde final. $MoO_3$ étant insoluble dans l'eau à température ambiante, la solution d'imprégnation se fait dans un montage à reflux. La solution est préparée de la façon suivante : un volume d'eau d'environ 2/3 du volume final de solution voulue contenant l'$H_3PO_4$ et l'acide citrique le cas échéant est ajouté dans un ballon bicol et porté à 90 °C sous agitation magnétique. Le $MoO_3$ est alors ajouté en une seule fois et le tout est laissé sous agitation jusqu'à dissolution complète (environ 16 heures nécessaires en fonction de la teneur en $MoO_3$ voulue). La solution obtenue est de coloration verte. Le $CoCO_3$ est ensuite ajouté à chaud par petites quantités à cause du dégazement de dioxyde de carbone entrainé par sa dissolution. La solution se colore alors en rouge brique. Le tout est ensuite refroidi puis le volume de solution est ajusté dans une fiole jaugée avec de l'eau distillée.

## I.3. Imprégnation, maturation et traitement thermique

Les précurseurs oxydes sont préparés par imprégnation à sec de cette solution sur une masse donnée d'alumine placée dans un erlenmeyer. Une burette graduée est utilisée pour effectuer une addition au goutte-à-goutte sous agitation manuelle. L'imprégnation étant exothermique, il est important d'être assez rapide afin d'éviter une évaporation importante de l'eau avant de couvrir l'erlenmeyer avec du Parafilm® pour réaliser une étape de maturation de 2 heures qui va permettre à la solution d'imprégnation de bien pénétrer dans la porosité sous atmosphère humide. Les extrudés sont ensuite séchés dans une étuve à 100 °C pendant une nuit puis calcinés dans des creusets en quartz à 450 °C dans un four de calcination sous air pendant 4 heures, la rampe de température pour la calcination étant de 50 °C/h.

La nomenclature des solides obtenus est de type $Co_xMo_yP_z(AC)_u/Al_2O_3$ avec x = ratio molaire $\frac{Co}{Mo}$, y = % massique en $MoO_3$, z = ratio molaire $\frac{P}{Mo}$ et u = ratio molaire $\frac{Acide\ citrique}{Co+Mo}$.

# II. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

Les précurseurs oxydes préparés au cours de la thèse ainsi que les catalyseurs collectés pendant la sulfuration ou après test ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques d'analyses.

## II.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation permettant de mettre en évidence les composés cristallisés dans un matériau. En appliquant un faisceau de

rayons X sur l'échantillon, les rayons sont déviés (diffractés) par les plans d'atomes et interfèrent entre eux, ce qui conduit à la captation d'un signal intense sur des zones précises de l'espace. Le tracé de ce signal en fonction de l'angle de diffraction produit les diffractogrammes. Le traitement de ces diffractogrammes est effectué en utilisant la loi empirique de Bragg reliant les angles des pics 2θ aux distances interréticulaires d :

**Loi de Bragg : $2d.\sin(\theta) = n.\lambda$**

avec n, l'ordre de diffraction et λ, la longueur d'onde des rayons X.

Les diffractogrammes de cette étude ont été obtenus à température ambiante sur un diffractomètre Bruker D8 Advance selon le mode Bragg-Brentano θ-θ utilisant une anode en cuivre produisant une radiation Cu K-α de longueur d'onde 1,5406 Å et un détecteur Lynxeye. Les échantillons (sous forme de poudre) sont placés sur des porte-échantillons en verre classiques. Les diffractogrammes sont mesurés entre 10 ° et 90 ° avec un pas de 0,02 ° et 2 s par point pour chaque mesure.

## II.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse non destructive d'échantillons liquides ou solides. Un rayonnement dans la gamme de longueur d'onde (UV ou visible) voulue est appliqué sur un échantillon et l'intensité du rayonnement transmis ou réfléchi par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde est mesurée. Les données sont ensuite traitées pour obtenir un spectre montrant l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Les spectres sont enregistrés avec un spectromètre PerkinElmer Lambda 650 équipé d'une sphère d'intégration fixe de 150 mm. Deux sources lumineuses, une lampe au deutérium et une lampe tungstène-halogène, permettent des mesures sur une gamme pouvant aller de 190 à 900 nm. Ce spectromètre permet d'analyser des liquides en transmission et des solides en réflexion diffuse[1].

Les spectres de nos échantillons solides ont été enregistrés entre 200 et 870 nm avec un pas de 2 nm. Les spectres recueillis en pourcentage de réflectance ont été traités en appliquant aux données brutes la fonction de Kubelka-Munk :

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

## II.3. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie RAMAN est une technique d'analyse non destructive permettant de caractériser la structure externe et la composition moléculaire d'un matériau ou d'une solution. Lors d'une analyse, l'échantillon est placé sous une lumière monochromatique focalisée à l'aide de lentilles optiques. La lumière diffusée après le contact sur l'échantillon va être analysée par un monochromateur.

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un microscope confocal Raman Xplora de Horiba Jobin Yvon. Un laser à diode de 532 nm a été utilisé pour exciter les échantillons et la lumière diffusée a été guidée à travers une fente de 150 µm, dispersée et collectée en utilisant une CCD (Charged Couple Device) refroidie thermoélectriquement (module Peltier). La puissance du laser a été réduite à l'aide de filtres de densité afin d'éviter l'altération des échantillons. Les solides sont caractérisés sous forme de poudre et le microscope permet de sélectionner plusieurs grains de tailles variées et ainsi de vérifier l'homogénéité de l'échantillon.

Les échantillons solides ont été analysés en diminuant la puissance à 1 % pendant 600 s. La gamme étudiée va de 200 à 1200 $cm^{-1}$ (zone dans laquelle sont observés les modes de vibrations des liaisons Métal-Oxygène ou Métal-Soufre). Les échantillons liquides ont été analysés sur le même laser à 10 % en puissance pendant 60 s de 200 à 1200 $cm^{-1}$.

## II.4. Surface spécifique et porosité

La surface spécifique, le volume et la taille des pores des différents solides ont été mesurés par physisorption d'azote à 77 K sur un analyseur Micromeritics ASAP 2020. La surface spécifique a été obtenue en utilisant la méthode BET pour des pressions partielles relatives allant de 0,05 à 0,3.

## II.5. Microscopie électronique

Les clichés de microscopie électronique en transmission (MET) ont été obtenus sur un microscope Tecnai F20 de tension 200 kV équipé d'un cristal de $LaB_6$. Le grandissement utilisé pour la prise des clichés est de 240 000.

Les catalyseurs sulfurés sont réduits en poudre dans du pentane puis une goutte de cette solution est versée sur une grille recouverte d'un film de carbone à trous qui est disposée en

quelques secondes dans le Tecnai à l'aide du porte-objet afin d'éviter toute contamination par l'oxygène de l'air.

Le comptage des feuillets pour réaliser les études statistiques sur les clichés a été réalisé sur le logiciel Visilog. Entre 500 et 600 feuillets ont été comptabilisés pour chaque échantillon.

## II.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) est une technique d'analyse de surface des matériaux. La SPX consiste en l'éjection d'un électron d'un des niveaux d'énergie de cœur d'un atome après irradiation par un rayon X d'énergie hν. L'énergie cinétique du photoélectron ($E_c$) ainsi émis est déterminée dans le spectromètre, ce qui permet d'en déduire son énergie de liaison ($E_l$) via la formule suivante :

$$E_l = h\nu - E_c - T$$

Où T est une fonction de travail propre à chaque analyseur.

Le nombre de coups en fonction de $E_l$ est en réalité donné directement par l'analyseur.[2] Cette méthode d'analyse est semi-quantitative par la mesure de l'aire sous les pics obtenus dans les spectres.

Les caractérisations SPX ont été réalisées avec un spectromètre Kratos AXIS Ultra DLD en utilisant une source de rayons X Al Kα monochromatisée (1486,6 eV) fonctionnant à une puissance de 180 W (12 mA, 15 kV). La pression dans l'enceinte d'analyse est inférieure à $5{,}0.10^{-9}$ torr pendant les analyses.

La fonction d'extraction du spectromètre a été calibrée pour obtenir une énergie de liaison (BE) du pic Au $4f_{7/2}$ d'une feuille d'or métallique égale à 83,96 eV. La dispersion du spectromètre a été calibrée pour obtenir une BE du pic Cu $2p_{3/2}$ d'une feuille de cuivre métallique égale à 932,62 eV.

Pour chaque échantillon, un spectre général (spectre de survol ou survey) a été acquis sur une gamme de 1200 à -5 eV, avec une énergie de passage de 160 eV, un pas de 1 eV et un temps d'acquisition par pas de 1 s. Les spectres des niveaux de cœur ont été obtenus en utilisant une énergie de passage de 20 eV, un pas de 50 meV et un temps d'acquisition par pas variant de 150 à 300 ms selon les éléments. Lors des analyses, le système de compensation de la charge

de surface Kratos a été employé. L'analyse a été réalisée pour chaque échantillon sur une zone ovale de 700*300 µm.

Le photopic de l'$Al_{2p}$, dont l'énergie de liaison est fixée à 74,6 eV, est utilisé comme référence pour recaler les énergies de liaison des éléments analysés (effet de charge). Le traitement des spectres SPX a été réalisé systématiquement suivant la méthodologie suivante :

- Calibration en énergie de liaison de tous les pics par rapport au pic de l'$Al_{2p}$ positionné à 74,6 eV.
- Utilisation d'une ligne de base de type Shirley sauf pour le niveau $P_{2p}$ où la ligne de base utilisée est de type linéaire.
- Décomposition des spectres à l'aide d'une fonction mixte gaussienne-lorentzienne (G/L=30 %).

## II.6.1. Décomposition des spectres SPX du $S_{2p}$ puis du $Mo_{3d}$

Le premier métal d'intérêt dans le contexte de ces études est le molybdène et son niveau d'énergie 3d. Cependant, le spectre du $Mo_{3d}$ comprend également le niveau d'énergie 2s de l'atome de soufre. Il faut donc décomposer le spectre du $Mo_{3d}$-$S_{2s}$ pour obtenir une bonne estimation de la répartition des espèces de molybdène. Pour déterminer la signature spectrale du $S_{2s}$, il faut dans un premier temps décomposer le spectre du niveau $S_{2p}$ dont les différents paramètres (intensité, largeur et position) sont liés à ceux du $S_{2s}$ correspondant pour une espèce donnée. Ces liens ont été préalablement déterminés par analyse de références et de divers catalyseurs sulfurés.

### II.6.1.a. Décomposition des spectres SPX du S2p

Pour décomposer le spectre du soufre, 2 espèces sont considérées, $S^-$ et $S^{2-}$. Le $S^-$ correspond au soufre des espèces intermédiaires impliquées dans la sulfuration (oxysulfures de $Mo^V$ et $MoS_x$) et le $S^{2-}$ correspond au soufre dans les feuillets de phase active Co-$MoS_2$. Pour le niveau 2p, chaque espèce est donc représentée par un doublet de pics ($S_{2p1/2}$ et $S_{2p3/2}$) soit au total 4 composantes. Ces composantes sont liées par des contraintes provenant d'analyses de référence ou de la littérature. Si l'on nomme les 4 composantes du soufre $S^{2-}_{2p3/2}$, $S^{2-}_{2p1/2}$, $S^{-}_{2p3/2}$ et $S^{-}_{2p1/2}$, les relations suivantes s'appliquent :

- $\frac{I(S_{2p3/2})}{I(S_{2p1/2})} = 2$, avec I = l'aire du pic
- $E_l(S_{2p3/2})$ -$E_l(S_{2p1/2})$ = 1,2 eV

Les contraintes à respecter pour la décomposition du spectre du $S_{2p}$ sont présentées Tableau 1.

*Tableau 1 Paramètres utilisés pour la décomposition du niveau 2p de l'atome de soufre en SPX*

| Contribution | Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM) | Contrainte intensité | Contrainte position /eV |
|---|---|---|---|
| $S_{2p_{3/2}}^{2-}$ (A) | A = $FWHM_{Al2p}$ × 0,71 (±0,2 eV)[1] | | [162,2 ; 161,3] |
| $S_{2p_{1/2}}^{2-}$ (A') | A × 1,1 | A × 0,5 | A + 1,2 |
| $S_{2p_{3/2}}^{-}$ (B) | A × 1 | | [163,3 ; 162,6] |
| $S_{2p_{1/2}}^{-}$ (B') | B × 1,1 | B × 0.5 | B + 1,2 |

[1]*La largeur à mi-hauteur du pic A ($S^{2-}{}_{2p3/2}$), et donc de tous les pics du S, est dans tous les cas déduite de celle de l'$Al_{2p}$, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.*

Un exemple de décomposition du niveau $S_{2p}$ réalisé sur un catalyseur sulfuré avec le logiciel CasaXPS est présenté Figure 1. La zone entre 168 et 178 eV est volontairement montrée afin de mettre en évidence l'absence d'autres espèces de soufre telles que des sulfates.

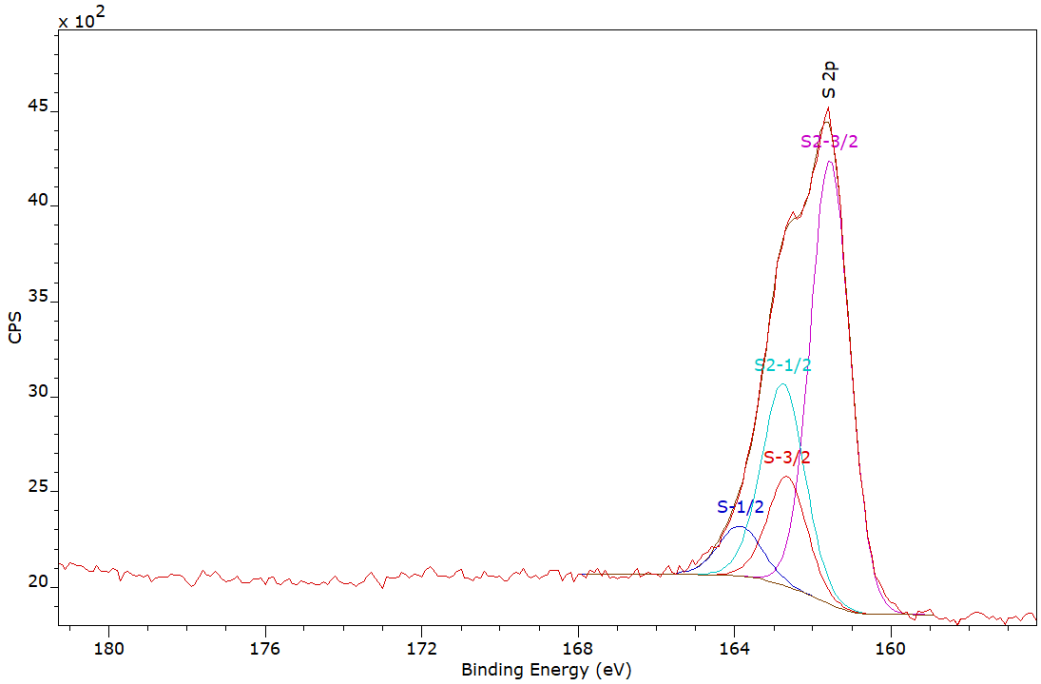



*Figure 1 Exemple d'une décomposition du niveau $S_{2p}$ sur le logiciel CasaXPS*

### II.6.1.b. Décomposition des spectres SPX du Mo3d

Pour décomposer le molybdène, 3 espèces de Mo sont considérées en fonction de leur degré d'oxydation, le Mo oxyde ($Mo^{VI}$), les espèces de Mo intermédiaires ($Mo^{V}$) et le $MoS_2$ ($Mo^{IV}$). Pour le niveau $Mo_{3d}$, pour chaque espèce, deux composantes $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ sont prises en compte auxquelles s'ajoutent les 2 composantes provenant du niveau 2s du soufre pour $S^{2-}$

et $S^-$ soit un total de 8 pics. Si l'on nomme les 8 composantes $Mo^{6+}_{3d5/2}$, $Mo^{6+}_{3d3/2}$, $Mo^{5+}_{3d5/2}$, $Mo^{5+}_{3d3/2}$, $Mo^{4+}_{3d5/2}$, $Mo^{4+}_{3d3/2}$, $S^{2-}_{2s}$ et $S^{-}_{2s}$ les relations suivantes s'appliquent :

- $E_l\,(Mo_{3d5/2}) - E_l\,(Mo_{3d3/2}) = 3{,}15$ eV
- $I\,(Mo_{3d5/2}) = 1{,}5 \times I\,(Mo_{3d3/2})$
- $E_l\,(S^{2-}_{2s}) - E_l\,(S^{-}_{2s}) = E_l\,(S^{2-}_{2p3/2}) - E_l\,(S^{-}_{2p3/2})$
- $I\,(S^{2-}_{2s}) = I\,(S^{2-}_{2p3/2}) \pm 20\ \%$
- $\frac{I(S^{2-}_{2p3/2})}{I(S^{-}_{2p3/2})} = \frac{I(S^{2-}_{2s})}{I(S^{-}_{2s})}$

Les contraintes à respecter pour la décomposition du spectre du $Mo_{3d}$ sont présentées dans le Tableau 2.

*Tableau 2 Paramètres utilisés pour la décomposition du niveau 3d de l'atome de molybdène en SPX*

| Contribution | Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM) | Contrainte intensité | Contrainte position /eV |
|---|---|---|---|
| $S_{2s}^{2-}$ **(C)** | C = A × 1,8 (± 0,2 eV)[1] | A ± 20 % | [226,9 ; 225,9] |
| $S_{2s}^{-}$ | C × 1 | C × (B/A) | C + (B - A) |
| $Mo_{3d_{5/2}}^{4+}$ **(D)** | D = $FWHM_{Al2p}$ × 0,8 (± 0,2 eV)[2] | | [229,2 ; 228,4] |
| $Mo_{3d_{3/2}}^{4+}$ | D × 1 | D × 0,67 | D + 3.15 |
| $Mo_{3d_{5/2}}^{5+}$ **(E)** | E = $FWHM_{Al2p}$ × 1 (± 0,2 eV)[2] | | [231,5 ; 230,1] |
| $Mo_{3d_{3/2}}^{5+}$ | E × 1 | E × 0.67 | E + 3.15 |
| $Mo_{3d_{5/2}}^{6+}$ **(F)** | F = $FWHM_{Al2p}$ × 1,15 (± 0,2 eV)[2] | | [233,5 ; 232,1] |
| $Mo_{3d_{3/2}}^{6+}$ | F × 1 | F × 0.67 | F + 3.15 |

*[1] La largeur à mi-hauteur du pic $S_{2s}$ est déduite de celle du pic $S_{2p3/2}$, (contrainte issue d'analyses d'échantillons de référence).*
*[2] La largeur à mi-hauteur des pics du Mo est, dans tous les cas, déduite de celle de l'$Al_{2p}$, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.*

Un exemple de décomposition du niveau $Mo_{3d}$ réalisé sur un catalyseur sulfuré avec le logiciel CasaXPS est présenté Figure 2.

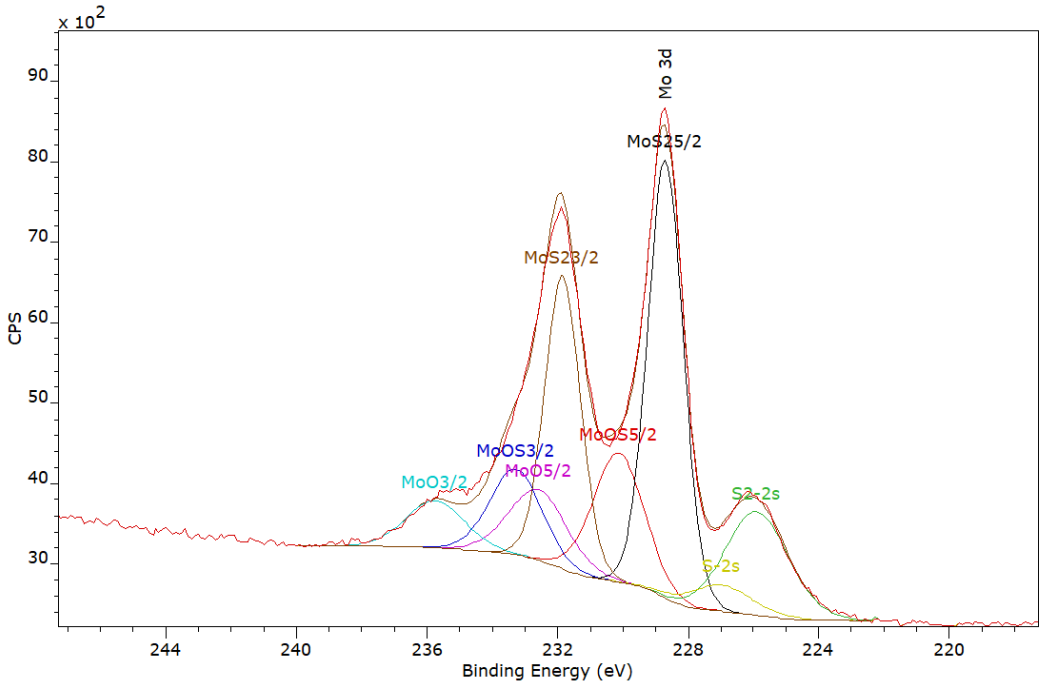



*Figure 2 Exemple d'une décomposition du niveau $Mo_{3d}$ sur le logiciel CasaXPS*

## II.6.2. Décomposition des spectres SPX du Co2p

Le spectre du niveau 2p du cobalt présente un intérêt particulier car il permet de quantifier la quantité de Co impliqué dans la phase active CoMoS. Pour une espèce donnée, ce spectre se présente sous la forme d'un doublet, associé aux composantes $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ mais comporte également des structures satellites (dont l'intensité dépend de la nature de l'espèce considérée) et des pics Auger qui complexifient sa décomposition. L'idée ici a été de recréer l'enveloppe de chaque espèce de cobalt présente en la simulant à l'aide de plusieurs composantes (pics) afin d'évaluer par la suite les quantités relatives de chaque enveloppe dans les échantillons. Trois enveloppes ont été modélisées :

- Le Co oxyde
- Le Co sulfuré sous forme de $Co_9S_8$
- Le Co sulfuré sous forme de CoMoS

Afin de modéliser chaque enveloppe, des échantillons de référence ont été synthétisés pour tenir compte de l'influence de l'environnement du Co (support, absence ou non de Mo). Un $CoP/Al_2O_3$ a été synthétisé puis sulfuré en phase gaz sous hydrogène à 450 °C pendant 4 heures (rampe de 6 °C/min) afin d'isoler l'enveloppe du Co en environnement oxyde (CoO) en absence de Mo puis celle du sulfure de Co (que l'on considère ici comme étant du $Co_9S_8$).

L'analyse d'un précurseur oxyde $CoMoP/Al_2O_3$ a permis d'obtenir l'enveloppe du CoO en présence de Mo. Enfin ces deux enveloppes sont injectées dans le spectre des catalyseurs CoMoP sulfurés, ce qui permet d'en déduire celle du Co dans la phase CoMoS (Figure 3).

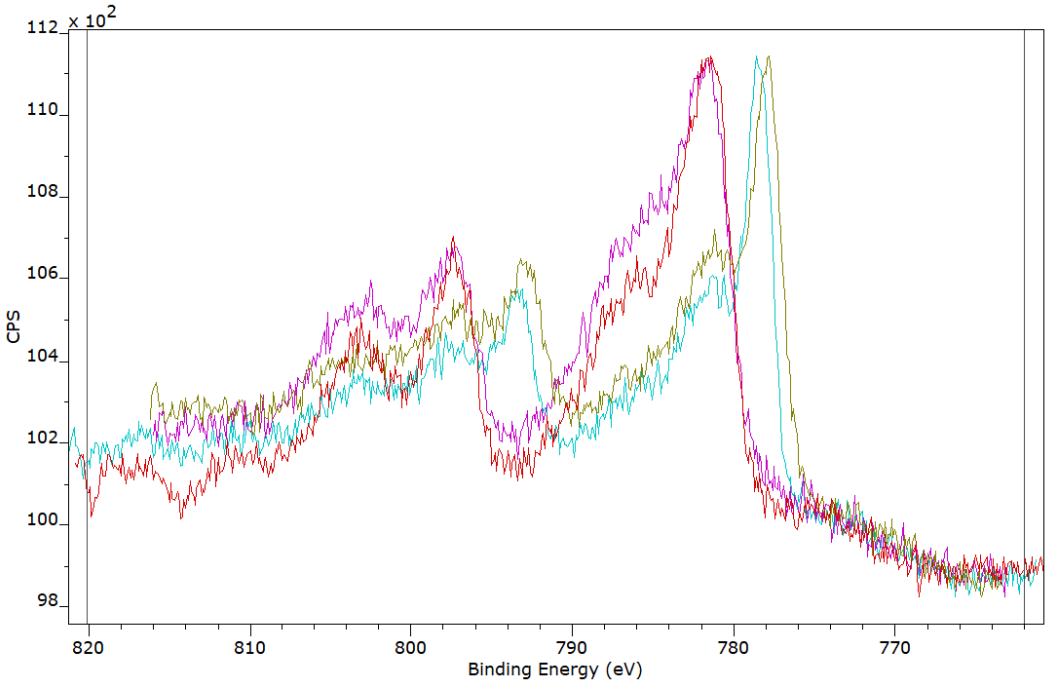



*Figure 3 Comparaison des spectres SPX du niveau Co2p des références CoP oxyde (en violet), CoP sulfuré (en vert), CoMoP oxyde (en rouge) et CoMoP sulfuré (en bleu clair). Capture du logiciel CasaXPS.*

Le pic principal de la phase CoMoS est situé vers 778,9 eV contre 778,2 eV pour le pic principal du $Co_9S_8$ soit un écart entre les deux phases d'environ 0,7 eV.

Le Tableau 3 suivant présente les paramètres appliqués pour la décomposition du niveau $Co_{2p}$ pour l'ensemble des catalyseurs analysés.

*Tableau 3 Paramètres utilisés pour la décomposition du niveau 2p de l'atome de cobalt en SPX*

| Contribution Co oxyde | Contrainte intensité | Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM) | Contrainte position (eV) |
|---|---|---|---|
| **$CoO_{3/2}$ (A)** | A | A = $FWHM_{Al2p}$ × 1,57 (±0,1 eV)[1] | 782 ; 781,4 |
| **$CoO_{1/2}$** | A × 0,572 | A × 1,009 | A + 15,83 |
| **SatO1** | A × 0,675 | A × 1,602 | A + 2,52 |
| **SatO2** | A × 0,88 | A × 2,15 | A + 6,17 |
| **SatO3** | A × 0,543 | A × 1,628 | A + 21,67 |
| **SatO4** | A × 0,086 | A × 0,793 | A + 17,93 |
| **AO** | A × 0,528 | A × 3,489 | A – 5,41 |

*[1] La largeur à mi-hauteur du pic A (pic principal du niveau $Co2p_{3/2}$ dans l'enveloppe du CoO) est, dans tous les cas, déduite de celle de l'$Al_{2p}$, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.*

| Contribution $Co_9S_8$ | Contrainte intensité | Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM) | Contrainte position (eV) |
|---|---|---|---|
| **$CoS_{3/2}$ (H)** | H | H = $FWHM_{Al2p}$ × 1,04 (±0,1 eV)[1] | 778,3 ; 778,1 |
| **$CoS_{1/2}$** | H × 0,461 | H × 1,177 | H + 14,95 |
| **SatS1** | H × 0,411 | H × 1,214 | H + 2,31 |
| **SatS2** | H × 0,3 | H × 1,546 | H + 17,41 |
| **SatS3** | H × 0,176 | H × 2,368 | H + 22,09 |
| **SatS4** | H × 0,128 | H × 1,549 | H + 5,59 |
| **AS** | H × 0,381 | H × 3,69 | H – 5,03 |

*[1] La largeur à mi-hauteur du pic H (pic principal du niveau $Co2p_{3/2}$ dans l'enveloppe du $Co_9S_8$) est, dans tous les cas, déduite de celle de l'$Al_{2p}$, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.*

| Contribution CoMoS | Contrainte intensité | Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM) | Contrainte position (eV) |
|---|---|---|---|
| **$CM_{3/2}$ (O)** | O | O = $FWHM_{Al2p}$ × 0,95 (±0,1 eV)[1] | 779 ; 778.7 |
| **$CM_{1/2}$** | O × 0,585 | O × 1,516 | O + 14,99 |
| **SatCM1** | O × 0,277 | O × 1,497 | O + 1,5 |
| **SatCM2** | O × 0,265 | O × 3,186 | O + 6,05 |
| **SatCM3** | O × 0,183 | O × 1,807 | O + 17,25 |
| **SatCM4** | O × 0,239 | O × 2,61 | O + 22,19 |
| **SatCM5** | O × 0,115 | O × 2,3 | O + 28,6 |
| **ACM** | O × 0,413 | O × 4,845 | O - 5 |

*[1] La largeur à mi-hauteur du pic O (pic principal du niveau $Co2p_{3/2}$ dans l'enveloppe du Co de la phase CoMoS) est, dans tous les cas, déduite de celle de l'$Al_{2p}$, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.*

Un exemple de décomposition du niveau $Co_{2p}$ réalisée sur un catalyseur CoMoP sulfuré avec le logiciel CasaXPS est présenté Figure 4.

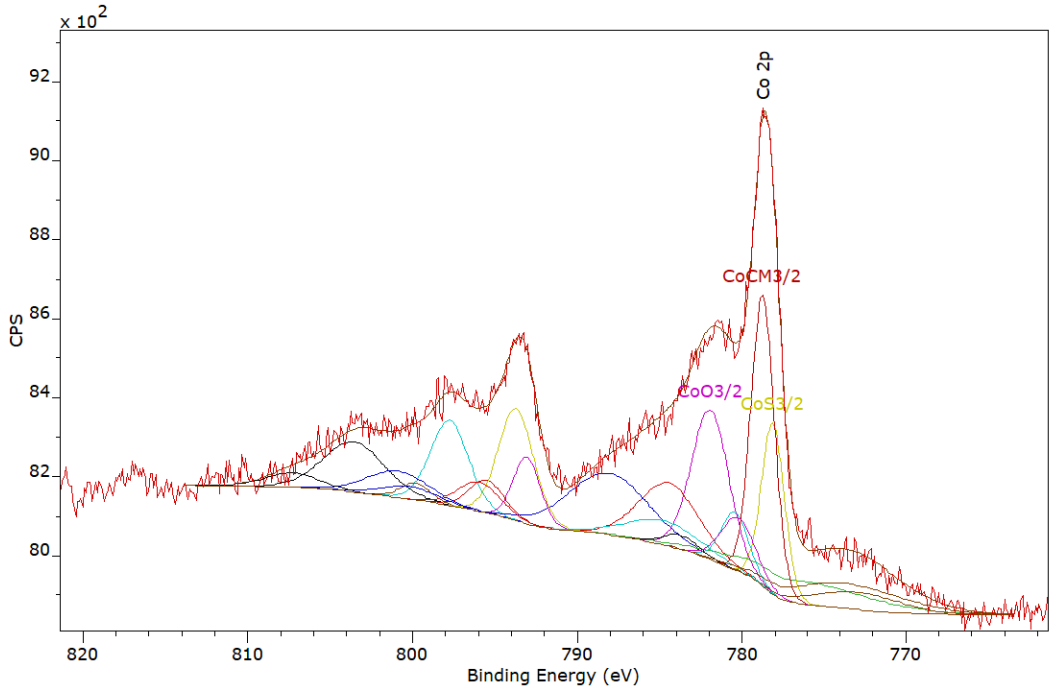



*Figure 4 Exemple d'une décomposition du niveau $Co_{2p}$ sur le logiciel CasaXPS*

# III. Descriptions du pilote d'HDS et des procédures d'activation et de tests catalytiques

L'ensemble des tests catalytiques a été réalisé sur le pilote HDS situé dans le Hall Pilote de catalyse de l'UCCS à Lille. Ce pilote est conçu pour évaluer entre 10 et 20 mL de catalyseur sous forme d'extrudés identiques à ceux chargés dans les unités industrielles. Pour notre étude la quantité de catalyseur choisie est toujours 10 mL, ce qui correspond à environ 1000 extrudés, aussi l'échantillonnage est représentatif d'un lot de catalyseur important[3].

## III.1. Pilote HDS

### III.1.1. Description du pilote HDS

Le pilote peut se décomposer en trois parties : le circuit d'alimentation en gaz et liquide (charge de Straight Run Gas Oil (SRGO) dopée ou non), le réacteur muni d'un système de chauffage et de régulation de pression et un système de prélèvement des échantillons. Il est contrôlé par ordinateur à l'aide d'un logiciel fourni par Top Industrie. Le schéma PID du pilote est disponible en Annexe 1.

### III.1.2. Circuit d'alimentation en gaz et en liquide

Le pilote est alimenté en gaz à la fois en azote et en hydrogène haute pression (60 bars) afin d'effectuer les différents « stripping » et tests de fuite sous azote ou de fournir l'hydrogène nécessaire pendant l'activation du précurseur puis pendant le test catalytique. Un second circuit d'alimentation en azote est aussi disponible pour effectuer le « stripping » des échantillons liquides récoltés. Pour contrôler le débit d'hydrogène pendant les tests, un débitmètre massique Brooks est utilisé. Les charges, gazole dopé ou non, sont stockées dans des réservoirs en acier inoxydable et une pompe HPLC Gilson 305 équipée d'une tête de pompe 5SC permet l'injection du liquide dans le pilote au débit voulu (Figure 5).

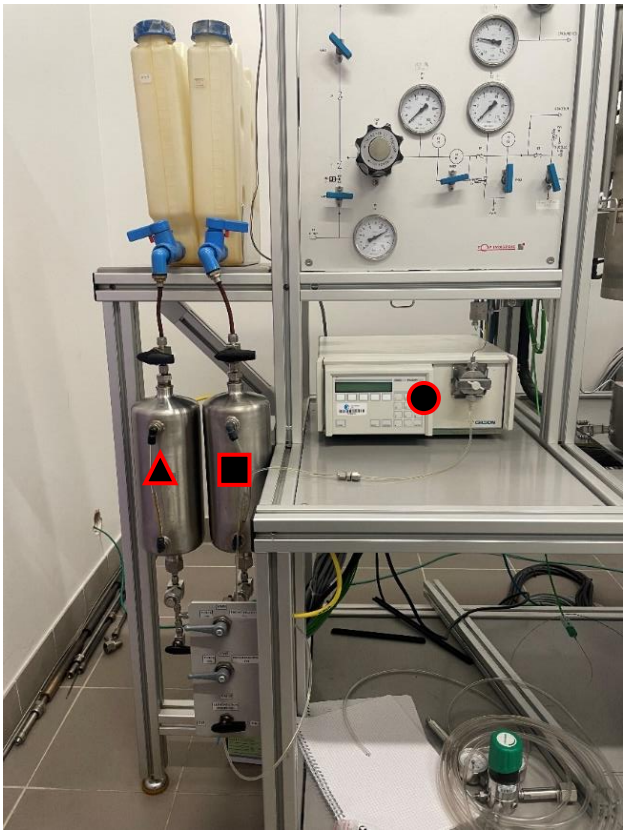


*Figure 5 Photographie du circuit d'alimentation en liquide du pilote (▲ : réservoir d'alimentation en SRGO seul, ■ : réservoir d'alimentation en SRGO dopé avec un agent sulfurant, ● : pompe GILSON + tête de pompe injectant le liquide dans le pilote)*

Un étalonnage du débitmètre massique a été effectué et est disponible en Annexe 2.

### III.1.3. Réacteur et système de chauffage

Le choix du réacteur et son remplissage sont des paramètres à prendre en compte afin de représenter de la façon la plus fiable et la plus reproductible possible les procédés d'hydrotraitement en milieu industriel. Le réacteur utilisé est un réacteur à lit fixe à écoulement

piston. Les VVH représentatives des unités d'hydrotraitement sont de l'ordre de 1 à 4 $h^{-1}$, cependant, dans ces conditions, la vitesse linéaire dans un réacteur pilote est faible et il y a un risque de déviation à l'écoulement piston idéal. Pour augmenter la vitesse linéaire, la solution est de diminuer le diamètre ou d'augmenter la longueur du réacteur mais ceci entraine des effets de parois. En effet le positionnement du catalyseur près des parois est différent de celui au centre ce qui peut entrainer la formation de chemins préférentiels dans le réacteur. Pour limiter cet effet, la relation $d_{réacteur} > 25 \times d_{particules}$ doit être respectée[4] (d pour diamètre). De plus, pour définir la longueur du réacteur, un critère de Mears et Gierman[5,6] est utilisé pour lequel la longueur L du réacteur doit respecter $\frac{L}{d(particule)} > 8 * n * \frac{\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)}{Bo}$ avec $B_0$ = 0,04 (nombre de Bodenstein) pour un réacteur expérimental, x = taux de conversion recherché et n = ordre de la réaction (1,5 à 2,5)[7].

Avec des extrudés d'environ 4 mm de long et 1 mm de diamètre, la longueur du réacteur devrait être d'environ 10 mètres (!) et le diamètre supérieur à 2,5 cm jusqu'à 20 cm. Ces dimensions étant incompatibles avec une expérimentation en laboratoire, la solution est de diluer le catalyseur avec du SiC de petite taille (0,25 mm). Ceci induit alors un diamètre de réacteur $d_{réacteur} > 6,25$ mm et pour une conversion de 99,9 % une longueur de lit catalytique L > 43 cm. Le réacteur du pilote mesure ici 98,3 cm avec une zone isotherme (lit catalytique) de 40 cm pour 8 mm de diamètre interne ce qui satisfait à tous les critères. Les réacteurs en inox utilisés ont été passivés au soufre avant utilisation en conditions de test.

Le système de chauffage est équipé de quatre coquilles de chauffe. Ces dernières sont commandées directement par l'ordinateur gérant le pilote grâce à des thermocouples (4 thermocouples de régulation + 4 thermocouples de contrôle). Le contact entre les coquilles et le réacteur est assuré par des gaines en laiton qui coulissent le long du réacteur (Figure 6). Il est également possible d'insérer un thermocouple au sein même du catalyseur afin de faire un profil de température du lit catalytique.



*Figure 6 Photographie du système de chauffage du micro-pilote montrant les quatre coques chauffantes et la gaine contenant le réacteur et les gaines lors des activations/tests*

Des profils en température du réacteur ont été réalisés à 220 °C, 350 °C, 360 °C et 370 °C afin de vérifier que l'isotherme soit bien respectée sur les 40 cm du lit catalytique aux différentes températures de fonctionnement. Ils sont disponibles en Annexe 2.

### III.1.4. Prélèvement des échantillons liquides et régulation de pression

En sortie de réacteur, deux vannes « flip-flop » permettent de réguler la pression dans le procédé. Ce système fonctionne de la façon suivante : deux vannes A et B sont séparées d'un volume d'environ 1 mL, la vanne A est sous pression de réaction et s'ouvre lorsque la pression de consigne est dépassée dans le réacteur. Elle se referme et la vanne B s'ouvre alors pour évacuer le mélange réactionnel vers le système de prélèvement. Ce phénomène se répète dès que la pression de consigne est à nouveau dépassée (15 secondes en moyenne). En aval de ce système, un flacon permet la récupération des fractions liquides et le ciel gazeux est dirigé soit à l'évent soit vers un chromatographe rapide (micro GC) pour un suivi en temps réel des effluents gazeux lors de l'activation (Figure 7).

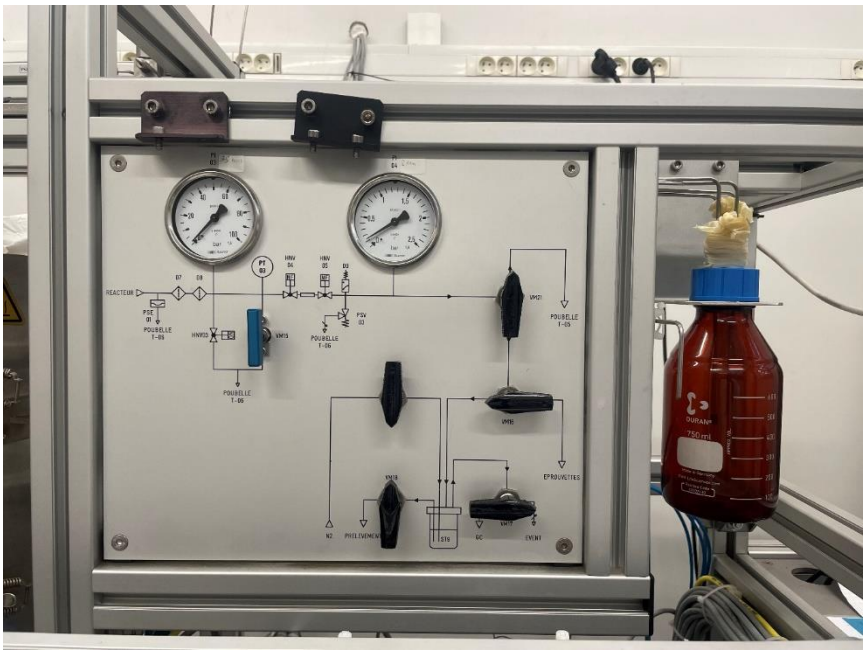


*Figure 7 Photographie du système de régulation de pression et du prélèvement des échantillons liquides*

# III.2. Test en HDS

## III.2.1. Protocole

Pour effectuer les tests catalytiques, deux SRGO similaires ont été mélangés pour obtenir une unique composition pour l'ensemble des tests. Ce gazole ainsi préparé contient 10397 ppm de soufre. Il est soit utilisé directement comme charge à désulfurer soit dopé avec 1 % massique de DMDS (ou équivalent en soufre avec un autre agent sulfurant) pour effectuer la sulfuration en phase liquide.

Le déroulement d'un test catalytique se fait en plusieurs étapes :

- Chargement du réacteur
- « Stripping » du catalyseur
- Mouillage du lit catalytique
- Sulfuration
- Tests de performances à plusieurs températures
- Collecte éventuelle du catalyseur

### III.2.1.a. Chargement du réacteur

Pour remplir le réacteur, les extrudés ne doivent pas dépasser 4 mm de longueur afin qu'ils se positionnent horizontalement dans le réacteur lors du chargement. Ils sont donc

découpés manuellement au préalable. 10 mL de catalyseur sont dilués dans du SiC de faible diamètre 0,25 mm (±13 mL) pour remplir les 40 cm de la zone isotherme (environ 20 mL de zone isotherme). Le reste du réacteur est rempli avec du SiC de 0,5 et 1,19 mm de diamètre selon le schéma présenté Figure 8 pour placer le catalyseur dans la zone isotherme. Augmenter le diamètre des particules de SiC vers les extrémités du réacteur permet d'éviter la migration des plus petites particules vers l'extérieur. Une pige en inox sur laquelle des repères ont été tracés marquant l'isotherme ainsi que chaque changement de taille de SiC permet d'obtenir un remplissage du réacteur identique à chaque test.

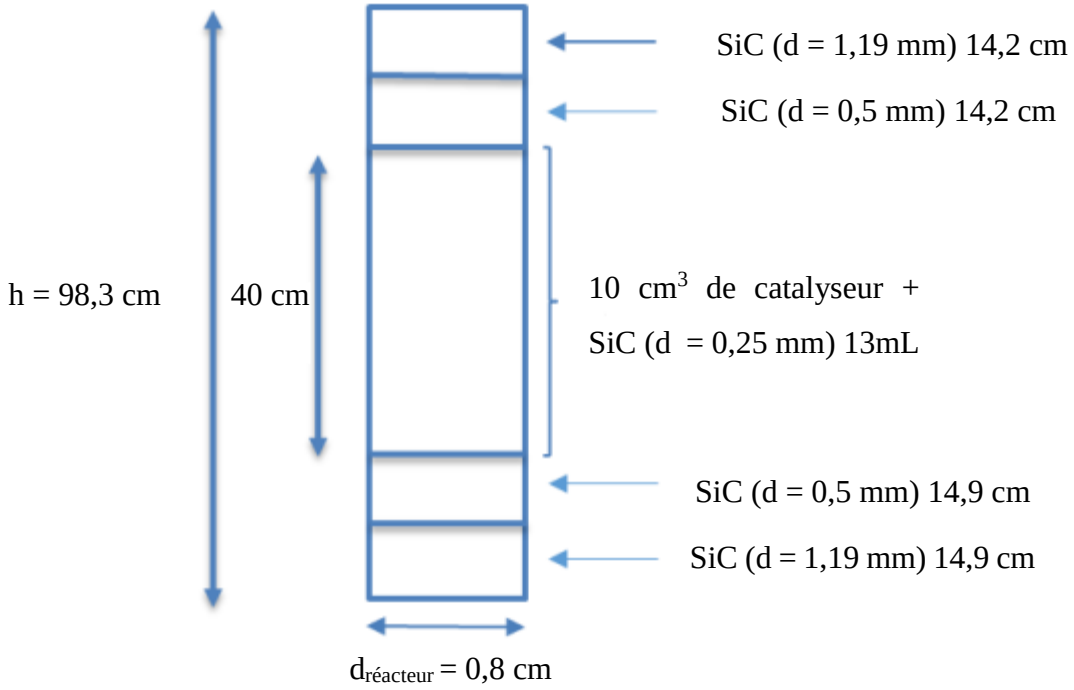



*Figure 8 Profil type du réacteur rempli*

### III.2.1.b. Stripage du catalyseur

Une fois le réacteur rempli, il est monté sur le pilote et après un test de fuite à l'azote à 35 bar, il est strippé à pression atmosphérique sous azote (90 $mL.min^{-1}$) à 30 °C pendant 60 heures afin d'évacuer toute trace d'hydrogène résiduel, d'oxygène ou d'$H_2S$.

### III.2.1.c. Mouillage du lit catalytique

Au début de la sulfuration, le catalyseur est mouillé avec la charge dopée à l'agent sulfurant à VVH = 10 $h^{-1}$ sous pression et flux d'hydrogène à 35 bar et 5 $NL.h^{-1}$. La VVH est

ici élevée pour optimiser le mouillage de tous les extrudés et ainsi ne pas créer de passage préférentiel.

#### III.2.1.d. Sulfuration

La sulfuration du catalyseur s'effectue selon un protocole détaillé dans la partie III.3.

#### III.2.1.e. Test de performances et prélèvements

Lorsque la sulfuration est terminée, l'apport en agent sulfurant est coupé et des tests de performance s'effectuent à 3 températures, 350 °C, 360 °C et 370 °C (montée en température de 20 °C.h$^{-1}$). Pour chacune des températures, après une nuit de stabilisation, deux prélèvements sont effectués en collectant le liquide pendant 2 heures. Le temps entre les deux prélèvements est aussi de 2 heures. Chaque prélèvement est débarrassé de son $H_2S$ résiduel par bullage à l'azote pendant 2 heures avant que sa teneur en soufre résiduelle soit mesurée.

### III.2.2. Collecte du catalyseur en cours de sulfuration ou après-test

En cours de sulfuration ou à la fin du protocole complet de test, le contenu du réacteur peut être collecté sous atmosphère inerte. Pour une collecte de catalyseur après-test, le protocole est le suivant : la température est coupée en fin de test et le four est ouvert. De l'air comprimé est appliqué sur le réacteur afin de refroidir rapidement le lit catalytique à température ambiante. Après refroidissement, les apports d'hydrogène et de SRGO sont coupés et la pression redescendue à 1 bar. Le réacteur est rapidement isolé du reste du pilote en fermant les extrémités avec des bouchons en acier inoxydable. A ce stade le réacteur est donc encore rempli de SRGO, ce qui évite une remise à l'air du catalyseur. Une des extrémités est ouverte et plongée directement dans un flacon contenant du toluène tandis que l'autre est connectée à un flux d'azote. Le contenu du réacteur est recueilli dans le toluène puis placé en boîte à gant sous atmosphère inerte d'argon.

### III.2.3. Analyse du soufre dans les effluents liquides

L'analyse du soufre dans les liquides prélevés est effectuée par un appareil ANTEK 9000S dont le dosage est basé sur la pyrofluorescence$^{TM[8]}$, une méthode brevetée. L'échantillon soufré est injecté dans un four en quartz où sa combustion entraine la formation de dioxyde de soufre qui est ensuite quantifié par fluorescence UV. Le signal issu est amplifié par un photomultiplicateur de sorte que l'on peut analyser des échantillons allant de 500 ppb à 40 % massique en soufre en jouant sur les paramètres de gain et de voltage. Le mécanisme mis en jeu est le suivant :

$$R\text{-}S + O_2 \rightarrow SO_2 + \text{autres oxydes (1050 °C)}$$

$$SO_2 + h\upsilon \rightarrow SO_2^* \rightarrow SO_2 + h\upsilon'$$

Le gain et le voltage de la lampe ont été réglés afin de déterminer la teneur en soufre des échantillons liquides de 0 à 300 ppm. Un étalonnage est réalisé à partir d'étalons commerciaux préparés dans l'isooctane. Un contrôle de cet étalonnage est effectué à chaque utilisation de l'appareil en passant au hasard un étalon de la gamme. En cas de déviation de 3 ppm de la valeur obtenue par rapport à la valeur certifiée, un nouvel étalonnage est réalisé. Selon leur teneur, les échantillons analysés peuvent être dilués jusqu'à une centaine de fois afin d'entrer dans la gamme étalonnée. L'ensemble des caractéristiques techniques et des réglages de l'appareil est présenté dans le Tableau 4.

*Tableau 4 Méthode et conditions opératoires de l'analyseur de soufre sulf-UV pour les mesures de soufre résiduel*

| | | |
|---|---|---|
| **Injecteur automatique** | ***Plateau*** | 100 emplacements |
| | ***Solvant*** | dodécane ou toluène |
| | ***Volume injecté*** | 10 µL |
| **Echantillon** | ***Solvant*** | dodécane ou toluène |
| | ***Dilution*** | 1/1 à 1/100 |
| **Paramètres SULF UV** | $T_{four\ pyrolyse}$ | 1050 °C |
| | $Q_{O2\ entrée}$ | 25 $mL.min^{-1}$ |
| | $Q_{O2\ pyrolyse}$ | 450 $mL.min^{-1}$ |
| | $Q_{He}$ | 140 $mL.min^{-1}$ |
| | ***Gain de la lampe*** | *5 |

## III.2.4. Constantes de vitesse

Les performances catalytiques sont représentées en traçant la teneur en soufre résiduel (ppm de S) en fonction de la température de test. Ces performances peuvent être également traduites en constantes de vitesse. La méthode employée pour déterminer les constantes de vitesse est la suivante.

### III.2.4.a. Détermination de la loi de vitesse de la réaction

Malgré la présence d'un grand nombre d'espèces soufrés différentes dans la charge, il est possible d'établir une loi de vitesse pour la réaction d'HDS. En considérant notre réacteur comme un réacteur piston en régime permanent, on peut réaliser un bilan matière sur le soufre

dans une tranche de volume dV du lit catalytique. On a donc, en considérant une température et une composition uniforme dans la tranche,

$$F_s + \nu_s.r.dV = (F_s + dF_s)$$

où $F_s$ est le flux molaire en soufre en $mol.h^{-1}$, ν le coefficient stœchiométrique en soufre et r la vitesse de réaction.

D'où

$$r = -dF_s/dV$$

Si l'on considère le débit volumique Q qui traverse cette tranche constante, alors on obtient en exprimant $F_s = Q*S$ avec S la quantité de soufre en $mol.m^{-3}$ :

$$r = -QdS/dV$$

Or par définition d'une loi cinétique d'ordre n on a également :

$$r = kS^n$$

D'où :

$$kdV = -QdS/S^n$$

Puis en intégrant :

$$kV = \frac{Q}{n-1}\left(\frac{1}{S_o^{n-1}} - \frac{1}{S^{n-1}}\right)$$

Donc à la fin :

$$k = \frac{VVH}{n-1}\left(\frac{1}{S_o^{n-1}} - \frac{1}{S^{n-1}}\right)$$

Avec k = constante de vitesse apparente en $h^{-1}$, VVH = 2 $h^{-1}$, $S_0$ = la teneur en soufre de la charge, S = la teneur en soufre obtenue dans un échantillon donné exprimée en ppm et n l'ordre global par rapport au soufre (n>1). Cet ordre global est généralement compris entre 1,2 et 2,5.

## III.3. Sulfuration

La sulfuration (étape d'activation du catalyseur) est une étape majeure dans la mise en place du procédé d'hydrodésulfuration puisque c'est lors de cette étape que le précurseur oxyde contenant les métaux va acquérir sa capacité à désulfurer la charge hydrocarbonée.

## III.3.1. Mise au point du protocole de sulfuration

La sulfuration des précurseurs oxydes s'effectue en phase liquide en mettant en contact sous pression d'hydrogène les extrudés du précurseur oxyde et le SRGO dopé (ou non) par l'agent sulfurant choisi pour l'étude. La sulfuration s'effectue à 35 bar avec un débit de charge liquide $Q_{SRGO}$ = 20 mL.h$^{-1}$ (VVH = 2 h$^{-1}$) sous flux d'hydrogène (débit de $H_2$ : $Q_{H2}$ = 5 NL.h$^{-1}$ correspondant à un ratio $Q_{H2}$ / $Q_{SRGO}$ = 250 NL.L$^{-1}$).

Parmi les paramètres expérimentaux d'une procédure d'activation, la montée en température et la quantité de soufre apporté pendant cette étape clé sont particulièrement importants. Ainsi dans un 1$^{er}$ temps il a fallu définir la procédure la plus judicieuse pour cette étude.

### III.3.1.a. Choix de la montée en température

Pour divers agents sulfurants, des rampes de température sont disponibles dans l'état de l'art et sur certains sites internet d'industriels de la sulfuration[9] (Figure 9). Toutefois le but de notre étude est de comparer le rôle de plusieurs agents. Il est donc important de choisir une montée en température adaptée à nos catalyseurs et à l'étude de ces différents agents sulfurants.

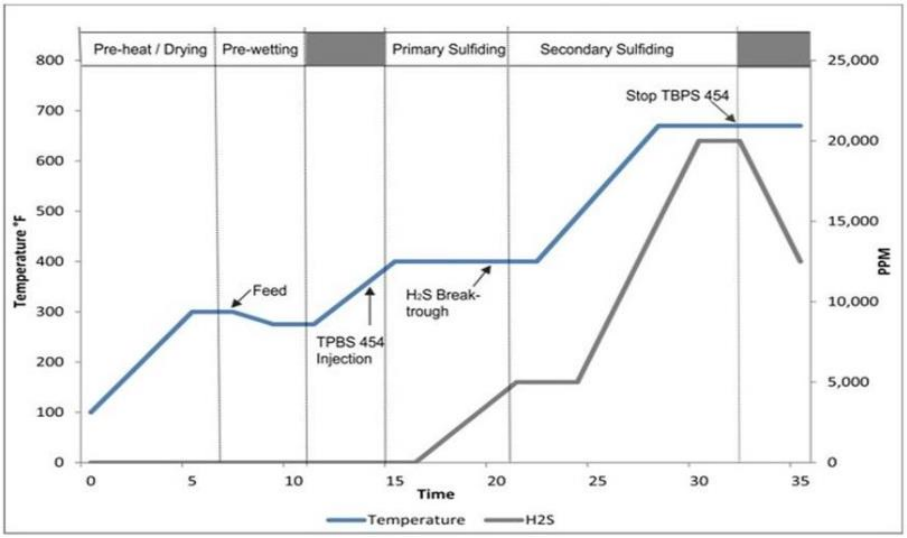



*Figure 9 Exemple de procédure de sulfuration adaptée au tert butylpolysulfure 54 (Capture d'écran)[9]. La courbe bleue représente la rampe de température et la courbe grise la quantité d'$H_2S$ détectée. Le TBPS 54 est ici appelé par un autre nom commercial, le TBPS 454.*

La procédure de montée en température que nous avons utilisée se base sur la procédure de sulfuration en phase liquide réalisée dans la thèse d'O. Chassard[10] qui a utilisé une charge SRGO dopée à 2% massique en DMDS avec :

- Une température de départ de 30 °C,

- Une rampe de 30 °C/h jusqu'à 220 °C suivie d'un palier de 3 heures à 220 °C,
- Une 2ème rampe de 30 °C/h jusqu'à 350 °C suivie d'un palier de 11 heures à 350 °C.

Il a donc été nécessaire de revisiter ces paramètres afin d'obtenir une procédure d'activation plus proche des procédures industrielles et permettant une comparaison de divers agents dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi :

- En premier lieu, la rampe de température est abaissée de 30 °C/h à 20 °C/h en accord avec les procédures de sulfuration utilisée en raffinerie.
- Ensuite, concernant le premier palier intermédiaire, celui-ci est utilisé en industrie pour gérer l'exothermicité de la réaction de sulfuration qui peut s'emballer. Ce palier est donc effectué lorsque l'agent sulfurant se décompose. Dans l'étude de Chassard, la température de palier a été fixée à 220 °C car elle correspond à la température de décomposition du DMDS telle que déterminée dans ses conditions expérimentales. Dans notre cas, il s'agit de comparer plusieurs agents de sulfuration dont on peut présupposer qu'ils se décomposeront à des températures différentes. Ainsi afin de comparer au mieux ces différents agents, ce palier intermédiaire a dans un premier temps été retiré. L'intérêt d'enlever ce palier est également de pouvoir déterminer dans les mêmes conditions expérimentales les températures de décompositions des différents agents sulfurants. D'un point de vue sécurité, ou durée de vie du catalyseur (exotherme violent lors de l'activation) aucun problème n'est à attendre dans la mesure où d'une part le réacteur ne contient que 10 mL de catalyseur et où d'autre part le catalyseur est ici dilué dans du SiC dont la conductivité thermique élevée permet d'évacuer l'excès de chaleur (la conductivité thermique du SiC est de 490 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à température ambiante[11] contre 35 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à température ambiante pour une alumine gamma[12]) et donc de diminuer le risque d'un exotherme important. La présence du SRGO liquide dans les conditions de test permet aussi de réduire les risques d'exotherme. La réduction du catalyseur sous l'effet de la température en l'absence d'$H_2S$ est en autre problème à prendre en compte mais le risque dans nos conditions d'analyses est faible pour les mêmes raisons que la limitation de l'exotherme.
- Enfin pour limiter la durée totale de l'activation, la durée du palier final à 350 °C a été diminuée.

Trois tests catalytiques sur un catalyseur de référence ont été réalisés afin d'évaluer l'impact de ces modifications sur les performances catalytiques en HDS d'un SRGO. La figure

9 présente les 3 procédures de montée en température utilisées (pour les 3 tests, la charge utilisée pour l'activation est un SRGO dopé par 2 % de DMDS et la rampe de température est de 20 °C/h). La première procédure est basée sur les travaux de Chassard (palier à 220 °C et palier à 350 °C pendant 11 h). Pour la deuxième procédure, le palier intermédiaire a été supprimé. Pour la troisième, le palier intermédiaire a été supprimé et le palier final raccourci à 1 h (Figure 10b). La Figure 10a présente les résultats de ces tests catalytiques. Le taux de soufre résiduel obtenu (ppm de S dans la charge désulfurée) pour 3 températures de test (350, 360 et 370 °C) y est reporté.

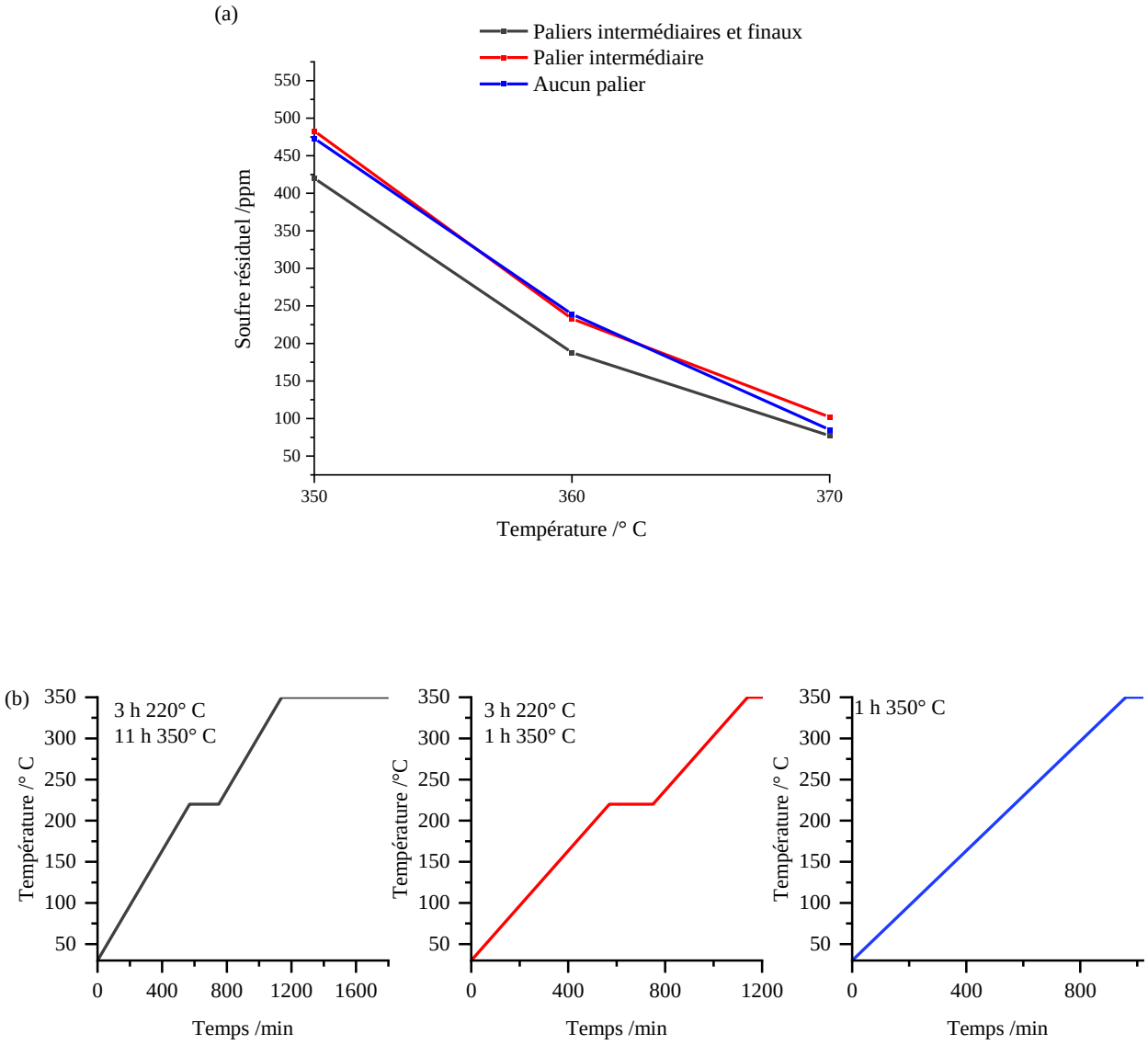



*Figure 10 (a) Evolution de la teneur en soufre résiduel en fonction de la température mesurée lors du retrait des paliers dans la procédure de sulfuration (b) Procédures de montée en température associées*

Une diminution des performances, correspondant à une augmentation de la quantité de soufre résiduel de 60 ppm à 350 °C, 45 ppm à 360 °C et 35 ppm à 370 °C, est observée lors du retrait du palier final. Le retrait du palier intermédiaire n'a pas d'impact sur la performance en HDS du catalyseur.

### III.3.1.b. Ajustement du dopage en agent sulfurant

Lors d'une sulfuration industrielle, la quantité d'agent sulfurant injectée pendant la procédure de sulfuration varie. Sur le micro pilote, il est impossible de modifier la teneur en agent sulfurant dans la charge en cours de sulfuration. La teneur utilisée dans les études précédentes au laboratoire (2 % massique en DMDS) ne correspond plus aux sulfurations actuelles. Une teneur de 1 % se rapproche plus des conditions réelles. L'effet de cette modification sur les performances a donc été étudié. Deux tests catalytiques ont été réalisés en HDS d'un SRGO. Le catalyseur a été activé par une charge dopée soit à 2 % en DMDS soit à 1 %. Les teneurs en soufre résiduel obtenues pendant ces 2 tests sont présentées Figure 11.

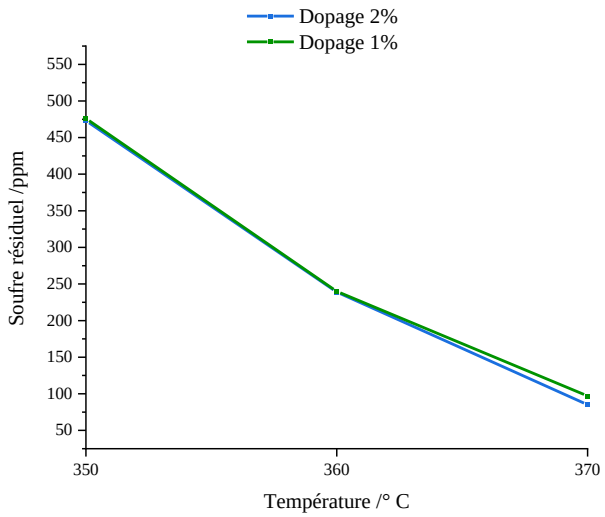



*Figure 11 Evolution de la teneur en soufre résiduel en fonction de la température mesurée en changeant la teneur en agent sulfurant dans la charge*

La baisse du dopage de la charge en agent sulfurant de 2 à 1 % en masse pendant l'activation n'a aucun impact sur le taux de soufre résiduel ce qui montre qu'un dopage à 1 % est suffisant pour activer le catalyseur.

### III.3.1.c. Protocole final retenu

Pour l'activation, le dopage du SRGO par les différents agents sulfurants qui a été retenu est réalisé à iso quantité de soufre et correspond à un dopage équivalent à 1 % massique en DMDS.

La température de départ retenue est de 30 °C avec une rampe de 20 °C/h jusqu'à 350 °C suivi d'un palier de 5 heures. La durée du palier final a été choisie car elle permet de vérifier si les teneurs en effluents gazeux en sortie d'unité sont stables à ce stade de la sulfuration. De plus cette durée conduit à une sulfuration de 21 heures, ce qui permet de débuter le test catalytique le lendemain matin et ainsi d'évaluer les performances du catalyseur pour 3 températures sur la semaine. La répétabilité du procédé de sulfuration a été validée et les courbes de performances obtenues sont disponibles en Annexe 3.

## III.3.2. Choix des agents sulfurants

Les différents agents organiques utilisés pour doper la charge lors de la sulfuration en phase liquide ont tous été fournis par Arkema. Il a été décidé d'utiliser quatre agents sulfurants proposant une diversité dans les molécules étudiées tout en permettant l'étude complète de ces agents compte tenu de la longueur du protocole de test catalytique. Ces agents doivent rester cohérents quant à leur utilisation potentielle pour une sulfuration de catalyseur. En effet, ils doivent d'abord être miscibles avec la charge à désulfurer mais aussi ne pas être trop complexes car leur rôle est de fournir le soufre lors de l'activation et donc des produits à trop haute valeur ajoutée ne sont pas à considérer. Parmi ces quatre molécules, trois sont ou ont été utilisées lors de sulfurations industrielles et sont des sulfures. La dernière est une molécule un peu différente qui pourrait être qualifiée d'exotique et comporte deux fonctions thiol. Ces agents sulfurants sont le diméthyldisulfure (DMDS), le diméthylsulfure (DMS), le *tert*-butyl polysulfure 54 (TBPS 54) et le 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane (DMDO).

### III.3.2.a. Le diméthyldisulfure (DMDS)

Le diméthyldisulfure est l'agent de sulfuration le plus couramment utilisé lors des sulfurations industrielles et également lors des sulfurations en phase liquide rencontrées dans l'état de l'art. Le DMDS utilisé est synthétisé par Arkema. Sa formule semi-développée est présentée Figure 12.

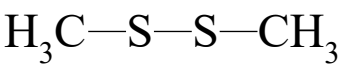


*Figure 12 Formule semi-développée du DMDS*

Le Tableau 5 regroupe quelques caractéristiques du DMDS issues de documents internes :

*Tableau 5 Caractéristiques diverses du DMDS utilisé lors des sulfurations*

| **Agent sulfurant** | **DMDS** |
|---|---|
| **Pureté /%** | 99,5 |
| **Quantité de soufre /%massique** | 68 |
| **Densité à 20 °C** | 1,06 |
| **T° ébullition* /°C** | 109,2 |
| **T° fusion* /°C** | -84,7 |
| **T° décomposition thermique* /°C** | 390 |
| **Point éclair /°C** | 16 |
| **Pression de vapeur à 25 °C /hPa** | 38 |
| **Lim. Inf. explosivité en volume d'air /%** | 1,1 |
| **Lim. Sup explosivité en volume d'air /%** | 16,1 |
| **Solubilité dans l'eau à 20 °C /ppm** | 2500 |

*à pression atmosphérique

### III.3.2.b. Le diméthylsulfure (DMS)

Le diméthylsulfure a été longtemps utilisé en tant qu'agent de sulfuration industrielle. Aujourd'hui, il est moins courant de le retrouver dans les raffineries mais c'est tout de même un agent de sulfuration connu, par ailleurs très peu étudié dans l'état de l'art. Ce produit est synthétisé par Arkema. Sa formule semi-développée est présentée Figure 13.

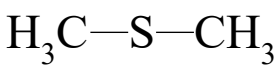


*Figure 13 Formule semi-développée du DMS*

Quelques caractéristiques du DMS sont présentées dans le Tableau 6.

*Tableau 6 Caractéristiques diverses du DMS utilisé lors des sulfurations*

| **Agent sulfurant** | **DMS** |
|---|---|
| **Pureté /%** | 99 |
| **Quantité de soufre /%massique** | 52 |
| **Viscosité /mPa.s** | 0,7 |
| **Densité à 20 °C** | 0,85 |
| **T° ébullition* / °C** | 37,3 |
| **T° fusion* /°C** | -98 |
| **T° décomposition thermique* /°C** | 450 |
| **Point éclair /°C** | -48 |
| **Pression de vapeur à 25 °C /hPa** | 559 |
| **Lim. Inf. explosivité en volume d'air /%** | 2,2 |
| **Lim. Sup explosivité en volume d'air /%** | 19,7 |
| **Température d'auto-inflammation /°C** | 220 |
| **Solubilité dans l'eau à 25 °C /ppm** | 20 000 |

*à pression atmosphérique

### III.3.2.c. Le tert butyl polysulfure (TBPS 54)

Le TBPS 54 est un agent utilisé aujourd'hui dans les sulfurations industrielles. Il est en réalité composé d'un mélange de polysulfures qui atteint un total de 54 % massique en soufre. Il est assez difficile de connaitre le détail de la composition du TBPS 54. La molécule de TBPS 54 est schématisée Figure 14. Ce composé n'est plus produit par Arkema.

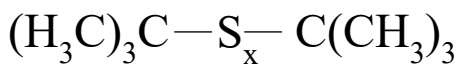


*Figure 14 Molécule type de TBPS 54 (x allant principalement de 3 à 5)*

Les caractéristiques du TBPS 54 sont détaillées dans le Tableau 7.

*Tableau 7 Caractéristiques diverses du TBPS 54 utilisé lors des sulfurations*

| **Agent sulfurant** | **TBPS 54** |
|---|---|
| **Quantité de soufre /%massique** | 54 |
| **Viscosité /mPa.s** | 12,79 |
| **Densité à 20 °C** | 1,0822 |
| **T° ébullition* /°C** | > 170 |
| **T° fusion* /°C** | < -30 |
| **T° décomposition thermique* /°C** | 170 |
| **Point éclair /°C** | 110 |
| **Pression de vapeur à 20 °C /hPa** | < 0,1 |
| **Solubilité dans l'eau à 25 °C /ppm** | Insoluble |

*à pression atmosphérique

### III.3.2.d. Le 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane (DMDO)

Le DMDO est un di-thiol utilisé en tant qu'agent de transfert de chaines dans les synthèses de polymères ou comme additif dans les résines époxy. Il n'est pas utilisé dans les sulfurations principalement à cause de son coût et de sa faible teneur en soufre en comparaison avec des sulfures. Son intérêt principal réside en sa capacité à chélater grâce à ses fonctions thiol. Le DMDO utilisé est synthétisé par Arkema. Sa formule semi-développée est représentée Figure 15.

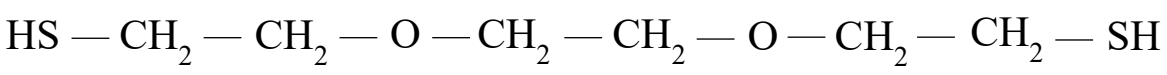


*Figure 15 Formule semi-développée du DMDO*

Les caractéristiques du DMDO sont présentées dans le Tableau 8.

*Tableau 8 Caractéristiques du DMDO utilisé lors des sulfurations*

| **Agent sulfurant** | **DMDO** |
|---|---|
| **Pureté** | > 97 |
| **Quantité de soufre /%massique** | 35 |
| **Densité à 25 °C** | 1,14 |
| **T° ébullition* /°C** | 225 |
| **Point éclair /°C** | 129 |
| **Pression de vapeur à 20 °C /hPa** | 0,00032 |
| **Solubilité dans l'eau à 25 °C /ppm** | 15 000 à 20 000 ppm |

*à pression atmosphérique

### III.3.3. Suivi des effluents par micro GC lors de la sulfuration

L'analyse des effluents gazeux est primordiale lors de l'activation en phase liquide des catalyseurs d'HDS par un mélange SRGO-$H_2$-agent sulfurant. En effet elle permet de suivre les différents produits issus de la décomposition de l'agent sulfurant ainsi que les différentes étapes de la sulfuration. Elle permet également de mesurer la quantité d'$H_2S$ présente tout le long de la sulfuration. Cette analyse est effectuée à l'aide d'un micro-GC Fusion® d'Inficon installé en aval du système d'échantillonnage du pilote. Cet appareil possède une rapidité d'analyse qui permet d'effectuer quasiment une analyse par degré pour assurer un suivi complet de la sulfuration.

Le chromatographe est muni de trois modules analytiques comportant chacun un micro-injecteur, une colonne et un détecteur TCD :

- L'un destiné aux gaz permanents tels que $H_2$, $O_2$ ou $N_2$ et au CO et $CH_4$.
- Un second destiné à l'analyse des hydrocarbures légers saturés ($C_1$ à $C_3$), à l'$H_2S$ et l'eau, au $CO_2$ et au MeSH.
- Le dernier module est dédié essentiellement aux hydrocarbures supérieurs à $C_3$ jusqu'à $C_6$ ainsi qu'à l'agent sulfurant et à ses produits de décompositions. Par exemple le DMDS et le DMS.

Les effluents gazeux sont captés en aval du régulateur de pression du pilote à pression constante (P ~ Patm). Le régulateur de pression du pilote (vannes flip-flop) éjecte le mélange gazole + gaz qui après détente est séparé dans un flacon Schott® de volume suffisant pour capter l'intégralité du liquide éjecté par le pilote au cours d'une sulfuration. Une purge du flacon au cours de la sulfuration entrainerait en effet une ouverture de la ligne à l'air et perturberait donc

le ciel gazeux. Les gaz sont quant à eux envoyés au micro GC à débit constant et analysés. Il a également été vérifié qu'il n'y a peu de décalage temporel entre les phénomènes physicochimiques se produisant à un instant t dans le lit catalytique et les gaz détectés en aval du pilote par le chromatographe rapide.

Les conditions d'analyse mises au point pour chacun des modules sont résumées Tableau 9.

*Tableau 9 Conditions d'analyse du micro-GC lors du suivi des effluents du pilote pendant les sulfurations*

| **Caractéristiques et consignes** | **Colonne 1** | **Colonne 2** | **Colonne 3** |
|---|---|---|---|
| ***Type de colonne*** | Tamis moléculaire | RTU | RX1MS |
| ***Gaz vecteur*** | Argon | Hélium | Hélium |
| ***Température d'entrée échantillon /°C*** | 70 | 70 | 70 |
| ***Température d'injecteur /°C*** | 70 | 70 | 70 |
| ***Température de la colonne /°C (palier /s)*** | 50 (10) à 90 (110) | 70 (20) à 180 (70) | 70 (60) à 145 (50) |
| ***Température du TCD*** | 70 | 70 | 70 |
| ***Rampe de température /°C.s$^{-1}$*** | 1 | 1,5 | 1,5 |
| ***Pression de la colonne /psi*** | 30 | 25 | 25 |
| ***Temps d'injection /ms*** | 50 | 50 | 50 |
| ***Durée d'analyse /s*** | 160 | 163,33 | 160 |

# Références bibliographiques

[1] *Inside the PerkinElmer LAMBDA™ 950/850/650 Series.*

[2] In *Introd. Surf. Anal. XPS AES*, John Wiley & Sons, Ltd, **2003**, pp. 1–15.

[3] Jean-Luc Dubois, Nouveaux Catalyseurs d'hydrodésulfuration Préparation, Caractérisation et Évaluation, Université de Lille 1, **2000**.

[4] S. T. Sie, *Rev. Inst. Fr. Pétrole* **1991**, *46*, 501–515.

[5] D. E. Mears, *Chem. Eng. Sci.* **1971**, *26*, 1361–1366.

[6] H. Gierman, *Appl. Catal.* **1988**, *43*, 277–286.

[7] J. Ancheyta, M. J. Angeles, M. J. Macías, G. Marroquín, R. Morales, *Energy Fuels* **2002**, *16*, 189–193.

[8] "ElemeNtS NS | AlyTech," https://www.alytech.fr/elements, **15/03/2023**

[9] Chevron Philips Chemical, "Di-tert-butyl Polysulfide (TBPS 454)," can be found under https://www.cpchem.com/what-we-do/solutions/specialty-chemicals/products/di-tert-butyl-polysulfide-tbps-454, **15/03/2023**

[10] O. Chassard, Etude de la génèse de précurseurs oxydes modifiés : influence de prétraitement sur leurs performances en HDS des gazoles, Université de Lille 1, **2010**.

[11] G. A. Slack, *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 3460–3466.

[12] M. Vasheghani, E. Marzbanrad, C. Zamani, M. Aminy, B. Raissi, T. Ebadzadeh, H. Barzegar-Bafrooei, *Heat Mass Transf.* **2011**, *47*, 1401–1405.

# Chapitre III :

# Formulation de précurseurs oxydes optimaux, sélection et caractérisation

# Chapitre III : Formulation de précurseurs oxydes optimaux, sélection et caractérisation

## Introduction

Pour étudier en détail l'étape d'activation des catalyseurs d'HDS, deux types de précurseurs oxydes ont été choisis. Le premier devra correspondre aux formulations catalytiques classiques de type $CoMoP/Al_2O_3$. Le second système se rapprochera plus des formulations récentes pour lesquelles un précurseur oxyde est additivé par un agent organique (appelé booster d'activité) avant sulfuration. Ainsi pour obtenir ce second solide, le précurseur oxyde classique choisi sera imprégné par l'acide citrique dont le choix sera discuté ci-après.

Pour cette étude il est nécessaire dans un premier temps de synthétiser le premier précurseur oxyde (classique) en grande quantité. Les espèces métalliques à la surface de ce précurseur doivent être bien dispersées et leur teneur suffisante pour correspondre aux catalyseurs d'hydrotraitement utilisés en conditions industrielles. Ce chapitre présente donc les différentes études réalisées sur la formulation de ce précurseur oxyde respectant les critères présentés ci-dessus. L'influence de plusieurs paramètres (teneur en métaux, ajout d'un agent dispersant dans la solution d'imprégnation…) va être étudiée pour trouver la formulation adéquate correspondant aux critères précédents pour le premier précurseur oxyde. L'influence de l'ajout d'acide citrique sur ce précurseur oxyde pour obtenir le catalyseur additivé sera ensuite étudiée.

## I. Formulations de précurseurs oxydes

Différents $CoMoP/Al_2O_3$ ont donc été préparés selon le protocole décrit dans le chapitre II en faisant varier les teneurs en Mo, Co et P puis en ajoutant de l'acide citrique, un agent connu pour sa capacité à chélater les espèces métalliques, dans la solution d'imprégnation. Pour rappel, l'objectif est l'obtention d'un précurseur calciné contenant le moins possible de phases cristallines. L'ensemble des précurseurs oxydes synthétisés est décrit dans le Tableau 1 ci-dessous :

*Tableau 1 Détail de la composition des précurseurs oxydes préparés*

| | Nomenclature | %massique $MoO_3$ | Ratio molaire $\frac{Co}{Mo}$ | Ratio molaire $\frac{P}{Mo}$ | Ratio molaire $\frac{AC}{Co+Mo}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **Teneur en Mo** | $Co_{0,4}Mo_{12}P_{0,7}$ | 12 | 0,4 | 0,7 | - |
| | $Co_{0,4}Mo_{14}P_{0,7}$ | 14 | 0,4 | 0,7 | - |
| | $Co_{0,4}Mo_{16}P_{0,7}$ | 16 | 0,4 | 0,7 | - |
| | $Co_{0,4}Mo_{18}P_{0,7}$ | 18 | 0,4 | 0,7 | - |
| | $Co_{0,4}Mo_{20}P_{0,7}$ | 20 | 0,4 | 0,7 | - |
| **Ratio Co/Mo** | $Co_{0,2}Mo_{16}P_{0,7}$ | 16 | 0,2 | 0,7 | - |
| | $Co_{0,25}Mo_{16}P_{0,7}$ | 16 | 0,25 | 0,7 | - |
| | $Co_{0,3}Mo_{16}P_{0,7}$ | 16 | 0,3 | 0,7 | - |
| | $Co_{0,35}Mo_{16}P_{0,7}$ | 16 | 0,35 | 0,7 | - |
| | $Co_{0,4}Mo_{16}P_{0,7}$ | 16 | 0,4 | 0,7 | - |
| **P/Mo** | $Co_{0,4}Mo_{16}P_{0,5}$ | 16 | 0,4 | 0,5 | - |
| | $Co_{0,4}Mo_{16}P_{0,7}$ | 16 | 0,4 | 0,7 | - |
| **Ajout acide citrique dans la préparation** | $Co_{0,4}Mo_{16}P_{0,7}$ | 16 | 0,4 | 0,7 | - |
| | $Co_{0,4}Mo_{16}P_{0,7}AC_{0,2}$ | 16 | 0,4 | 0,7 | 0,2 |
| | $Co_{0,4}Mo_{18}P_{0,7}$ | 18 | 0,4 | 0,7 | - |
| | $Co_{0,4}Mo_{18}P_{0,7}AC_{0,2}$ | 18 | 0,4 | 0,7 | 0,2 |
| | $Co_{0,4}Mo_{18}P_{0,7}AC_{1}$ | 18 | 0,4 | 0,7 | 1 |
| | $Co_{0,4}Mo_{20}P_{0,7}$ | 20 | 0,4 | 0,7 | - |
| | $Co_{0,4}Mo_{20}P_{0,7}AC_{0,2}$ | 20 | 0,4 | 0,7 | 0,2 |
| | $Co_{0,4}Mo_{20}P_{0,7}AC_{0,5}$ | 20 | 0,4 | 0,7 | 0,5 |
| | $Co_{0,4}Mo_{20}P_{0,7}AC_{0,8}$ | 20 | 0,4 | 0,7 | 0,8 |

# II. Modification des teneurs en Mo, Co et P

## II.1. Etude de l'influence de la teneur en molybdène

La quantité de molybdène imprégnée lors de la préparation est primordiale. En effet, c'est l'élément principal des feuillets de phase active, il est donc nécessaire d'en imprégner le plus possible. Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en Mo entraîne également l'augmentation de la quantité de tous les autres éléments imprégnés sur le précurseur et rend donc une bonne dispersion plus difficile. Des précurseurs oxydes avec des teneurs en $MoO_3$ de 12 à 20 % ont été synthétisés. Pour ces solides, les ratios molaires Co/Mo et P/Mo sont respectivement de 0,4 et 0,7, valeurs de base déterminées dans des études précédents comme optimales pour obtenir un précurseur oxyde dispersé.[1] Tout d'abord, les solutions d'imprégnation de ces précurseurs ont été étudiées en Raman (Figure 1).

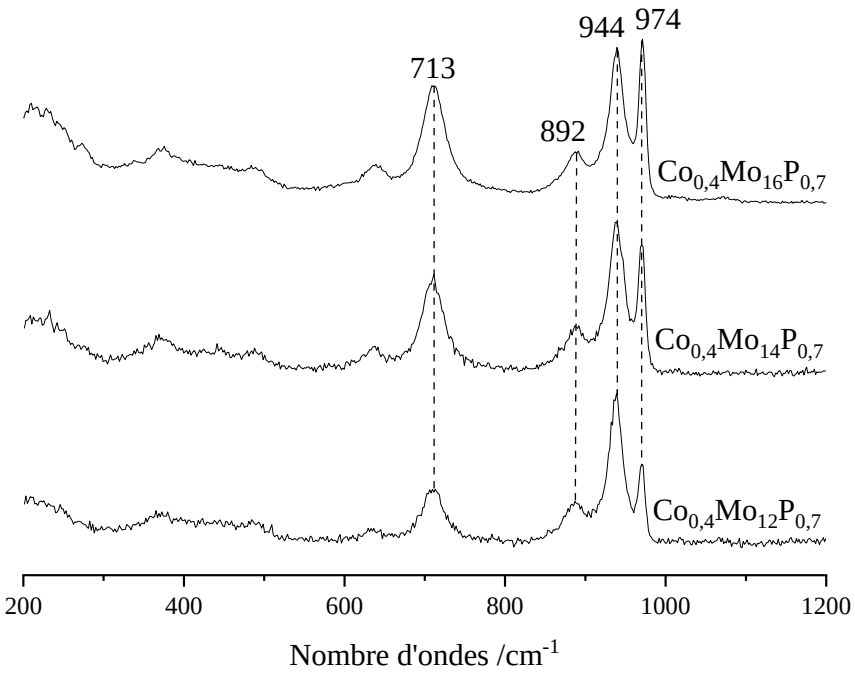



*Figure 1 Spectre Raman de différentes solutions d'imprégnations préparées pour l'étude de l'influence de la teneur en molybdène*

Sur ces spectres, les raies à 944 et 892 $cm^{-1}$ mettent en évidence la présence d'ions $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ [2–5] et les raies à 974 et 713 $cm^{-1}$ caractérisent la présence d'ions $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ [2,5]. D'un point de vue qualitatif, les solutions d'imprégnation sont similaires quelle que soit la teneur en Mo, seules les quantités relatives de ces deux ions varient. Pour l'ensemble des études réalisées, elles contiennent par ailleurs ces mêmes ions, les spectres correspondants ne seront donc pas présentés à nouveau.

Les précurseurs calcinés ont eux aussi été étudiés en Raman ainsi qu'en DRX (Figures 2a et 2b). Plusieurs espèces sont mises en évidence.

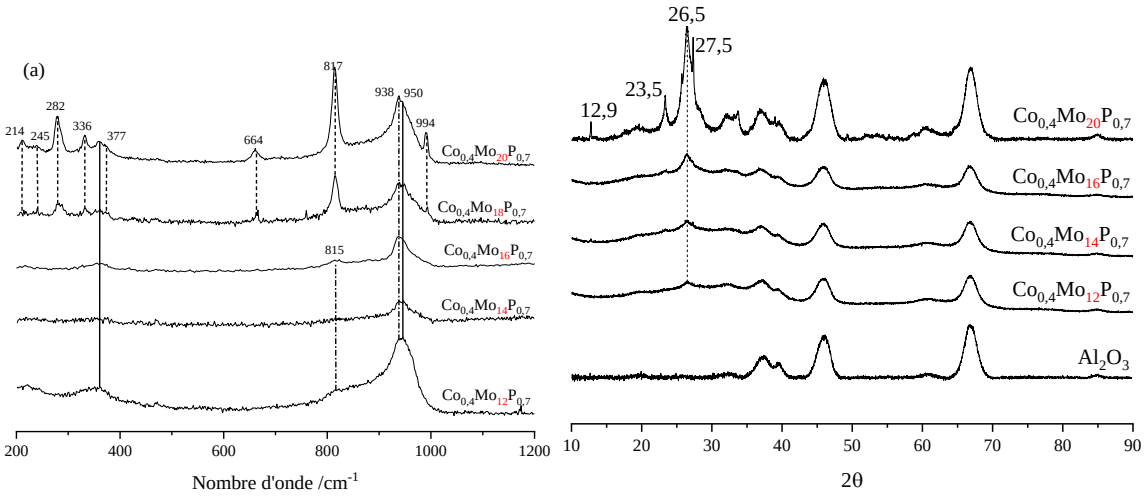



*Figure 2 Spectres Raman (a) et diffractogrammes (b) des différents précurseurs obtenus lors de l'étude de l'influence de la teneur en molybdène*

Sur le spectre Raman du $CoMo_{12}P$, un massif large entre 800 et 950 $cm^{-1}$ ainsi qu'une raie autour de 350 $cm^{-1}$ sont observés. D'après la littérature, ces raies mettent en évidence des polymolybdates dispersés. La nature de ces polymolybdates n'est cependant pas clairement définie. En effet, ces raies ne correspondent pas aux espèces classiquement proposées dans la littérature sur ce type de précurseurs oxydes, à savoir les ions $AlMo_6O_{24}H_6^{3-}$ $(AlMo_6)$[6], $H_2P_2Mo_5O_{23}^{4-}$[7] ou $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$. Ce résultat est cohérent avec certaines études[8] qui ont montré que les phosphomolybdates présents dans la solution d'imprégnation CoMoP (avec un rapport P/Mo=0,7) étaient dégradés lors de la préparation du précurseur oxyde selon un mécanisme en trois étapes :

1. Dégradation du phosphomolybdate imprégné en $Mo_7O_{24}^{6-}$ et en phosphates.
2. Condensation entre des $Al^{3+}$ extraits du support et $Mo_7O_{24}^{6-}$ pour donner l'ion $AlMo_6$.
3. Décomposition de $AlMo_6$ en polymolybdates non identifiés après calcination.

De plus, l'allure des spectres au-delà de 800 $cm^{-1}$ (présence d'un « plateau » et un épaulement autour de 820 $cm^{-1}$ couplé à une raie à 938 $cm^{-1}$ (en réalité un doublet à 938 et 950 $cm^{-1}$) (lignes tirets non continus + points sur la Figure 2a) permet d'identifier la présence de β-$CoMoO_4$[9] sur tous les solides. La mise en évidence de ce composé indique qu'une partie du Mo (mais également du Co) est mal dispersée à la surface de l'alumine[2]. L'intensité relative de la raie à 938 $cm^{-1}$ augmente avec la teneur en Mo ce qui indique que sa quantité est plus importante aux hautes teneurs en Mo. Les diffractogrammes sont en accord avec ce résultat puisqu'à toutes les teneurs, outre les pics entre 30 et 70° dus à l'alumine gamma, un pic à 26,5°,

dont l'intensité augmente avec la teneur, confirme la quantité croissante de β-$CoMoO_4$ avec la teneur en métaux.

Lorsque la teneur en $MoO_3$ dépasse 16 %, l'oxyde massique α-$MoO_3$ est détecté sur certains grains du précurseur synthétisé (Lignes tirets à 214, 245, 282, 336, 377, 664, 817 et 994 $cm^{-1}$ sur la Figure 2a). La présence de ce composé indique aux hautes teneurs une chute importante de dispersion du Mo. Cet oxyde est également détecté sur les diffractogrammes avec des pics à 12,9°, 23,5° et 27,5° caractéristiques du $MoO_3$.

Contrairement à ce qui a été obtenu dans de précédents travaux, il n'a donc pas été possible de préparer sur le lot d'alumine dont nous disposons un catalyseur avec 16 % de $MoO_3$ bien dispersé, possiblement en raison de la présence d'additifs à la surface du support. En particulier, l'alumine de cette étude contient 2 % massique de bore, et il a été proposé que l'introduction de bore pourrait entraîner une modification de la répartition des espèces cobalt à la surface[10]. Baisser la quantité de Mo a eu une influence positive sur la présence de la phase β-$CoMoO_4$ mais une teneur trop faible en Mo n'est pas représentative des catalyseurs utilisés industriellement, dont les performances seraient insuffisantes. Il est donc apparu préférable de conserver une teneur de 16 % en $MoO_3$ en essayant de disperser au mieux les espèces molybdène et cobalt présentes sur le précurseur oxyde, en particulier en modifiant les teneurs en cobalt et phosphore.

## II.2. Etude de l'influence de la teneur en cobalt

Il est donc important de déterminer le ratio molaire Co/Mo optimal sur le support utilisé dans ce travail. Les différents ratios étudiés vont de 0,2 à 0,4. Le taux de $MoO_3$ choisi est de 16 % afin de maintenir une teneur représentative des catalyseurs industriels tout en évitant la formation de $MoO_3$ massique et un ratio P/Mo de 0,7 est conservé.

Les diffractogrammes et les spectres Raman sont présentés Figures 3a et 3b.

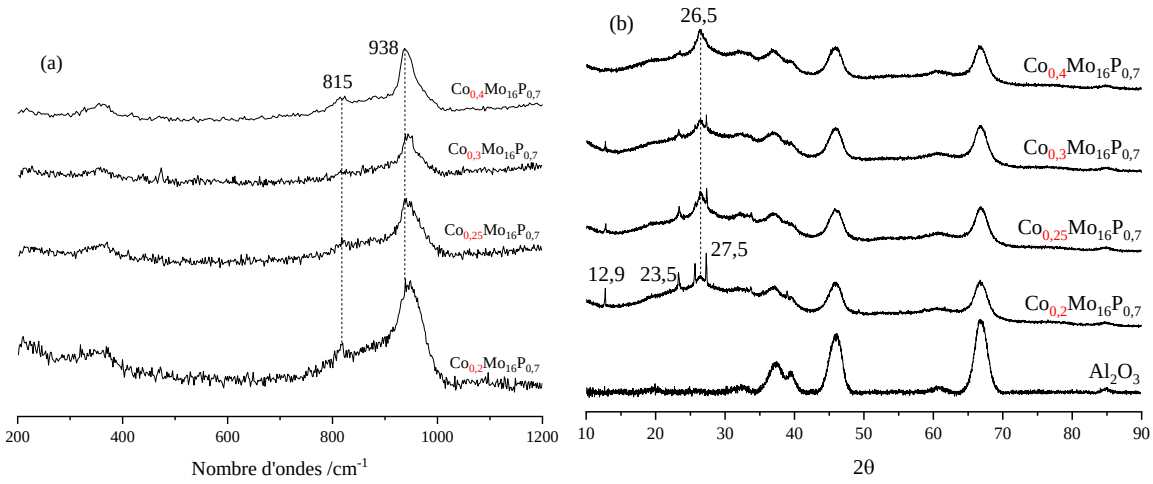



*Figure 3 Spectres Raman (a) et diffractogrammes (b) des différents précurseurs oxydes obtenus lors de l'étude de l'influence de la teneur en cobalt*

L'allure globale des spectres Raman (raies à 815 et 940-950 $cm^{-1}$ + plateau entre 800 et 900 $cm^{-1}$) et les diffractogrammes mettent en évidence la présence de β-$CoMoO_4$ sur l'ensemble des précurseurs synthétisés. Baisser la teneur en cobalt, à 16 % en masse en $MoO_3$, n'entraine donc pas la disparition de cette phase β-$CoMoO_4$. Les diffractogrammes des précurseurs $Co_{0,3}Mo_{16}P_{0,7}$, $Co_{0,25}Mo_{16}P_{0,7}$ et $Co_{0,2}Mo_{16}P_{0,7}$ montrent aussi l'apparition de la phase $MoO_3$ (pics à 12,9°, 23,5° et 27,5°). Cet oxyde n'est pas observé sur les grains étudiés en Raman, ce qui montre que les échantillons sont hétérogènes. Baisser la teneur en cobalt n'est donc pas une bonne solution pour obtenir un catalyseur à 16 % en $MoO_3$ tout en maintenant une bonne dispersion des métaux sur le précurseur oxyde.

## II.3. Etude de l'influence de la teneur en phosphore

Il est désormais admis que l'ajout du phosphore dans la solution d'imprégnation augmente l'activité des catalyseurs en HDS en favorisant grandement la dispersion du molybdène par formation d'hétéropolyanions dont les sels sont nettement plus solubles que les sels d'isopolymolybdates [2,11–13]. Cependant, la teneur optimale en phosphore peut varier d'une formulation à l'autre et le ratio P/Mo = 0,7, issu d'une optimisation réalisée sur une autre alumine[1] peut ne pas être idéal. Dans d'autres études, le ratio P/Mo optimal indiqué est inférieur, de l'ordre de 0,4 à 0,5[14]. Un précurseur oxyde de ratio P/Mo = 0,5 a donc été préparé et comparé au ratio de 0,7 précédemment obtenu. Le pourcentage de $MoO_3$ reste à 16 % et le ratio Co/Mo à 0,4. Les spectres Raman et les diffractogrammes des précurseurs calcinés sont présentés ci-dessous (Figure 4a et 4b).

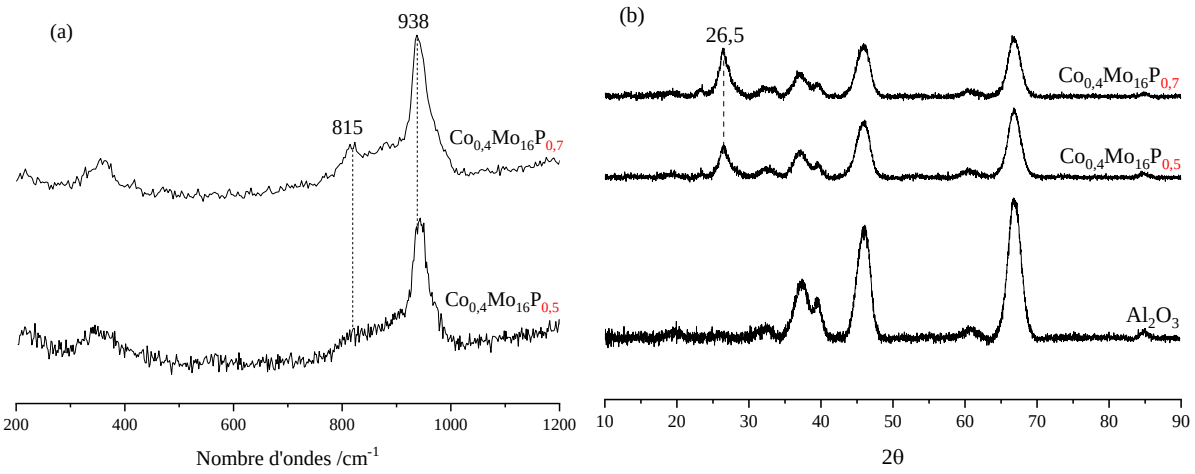



*Figure 4 Spectres Raman (a) et diffractogrammes (b) des différents précurseurs oxydes obtenus lors de l'étude de l'influence de la teneur en phosphore*

Sur les spectres Raman, la raie à 815 $cm^{-1}$ et le doublet à 940 et 950 $cm^{-1}$ sont observés pour les deux teneurs en phosphore et mettent en évidence la phase β-$CoMoO_4$. Le pic à 26,5° observé sur les deux diffractogrammes confirme que baisser la teneur en phosphore n'influe pas sur la présence de cette phase β-$CoMoO_4$. Le ratio P/Mo = 0,7 est donc conservé pour la suite des études.

## II.4. Etude de l'influence de l'ajout d'un agent dispersant, l'acide citrique

D'après les résultats précédents, il est possible de déduire qu'il est nécessaire, sur le support utilisé dans cette étude, de diminuer la teneur en molybdène pour limiter la présence d'oxydes massiques de type $MoO_3$ ou β-$CoMoO_4$ sur le précurseur oxyde final. Cependant, les catalyseurs industriels commercialisés aujourd'hui ont plutôt des teneurs en $MoO_3$ très élevées (au minimum 20 % massique). Baisser la teneur en Mo ne permettrait donc pas d'avoir un catalyseur représentatif de ceux utilisés en raffinerie. L'utilisation d'un agent organique afin de prévenir la formation de phase cristalline a donc été envisagée et étudiée. L'agent organique choisi est l'acide citrique, connu par exemple pour sa capacité à redisperser les espèces massiques telles que $CoMoO_4$, par exemple pour permettre de réutiliser des catalyseurs d'HDS usés[15–17].

Un précurseur oxyde $Co_{0,4}Mo_{16}P_{0,7}AC_{0,2}$ est préparé en ajoutant de l'acide citrique directement dans la solution d'imprégnation comme détaillé dans le chapitre II. Le ratio molaire AC/(Mo+Co) est choisi égal à 0,2[18]. Après imprégnation de la solution Co+Mo+P+AC sur l'alumine, le solide est séché à 120 °C pendant 12 heures puis calciné dans les conditions

classiques à 450 °C avant caractérisation. Les spectres Raman et les diffractogrammes de ce précurseur oxyde et de son homologue préparé sans acide citrique ($Co_{0,4}Mo_{16}P_{0,7}$) sont présentés ci-après Figure 5.

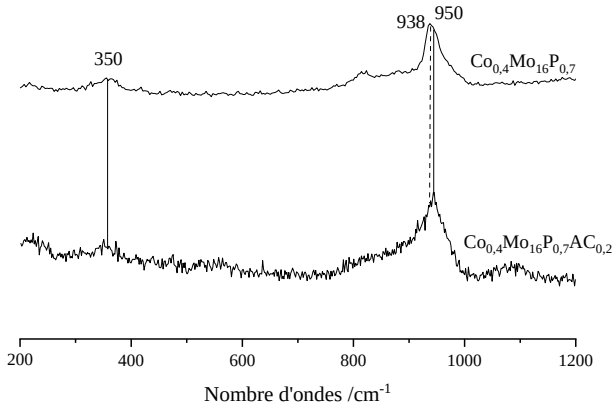



*Figure 5 Spectres Raman montrant l'effet de l'ajout d'acide citrique sur le précurseur*

Le spectre Raman du solide $Co_{0,4}Mo_{16}P_{0,7}AC_{0,2}$ présente une raie large à 350 $cm^{-1}$ et un massif dont le maximum est à 950 $cm^{-1}$. Bien que l'allure de ce massif, avec un épaulement vers 815 $cm^{-1}$ et un plateau légèrement marqué, mette en évidence du β-$CoMoO_4$, il apparaît que sa quantité relative est moins importante que sur le solide CoMoP de référence (maximum à 950 $cm^{-1}$, raie à 938 $cm^{-1}$ quasiment absente et plateau très peu marqué).

Par conséquent, l'effet dispersant de cet agent organique étant confirmé sur nos solides, des précurseurs comprenant 18 et 20 % en poids en $MoO_3$ ont été formulés avec différents ratios molaires AC/(Mo+Co) afin d'optimiser la quantité de l'agent organique à hautes teneurs en métaux. Les précurseurs oxydes sont séchés puis calcinés après imprégnation de la solution Co+Mo+P+AC. Les spectres Raman obtenus pour ces catalyseurs sont présentés Figure 6a et 6b.

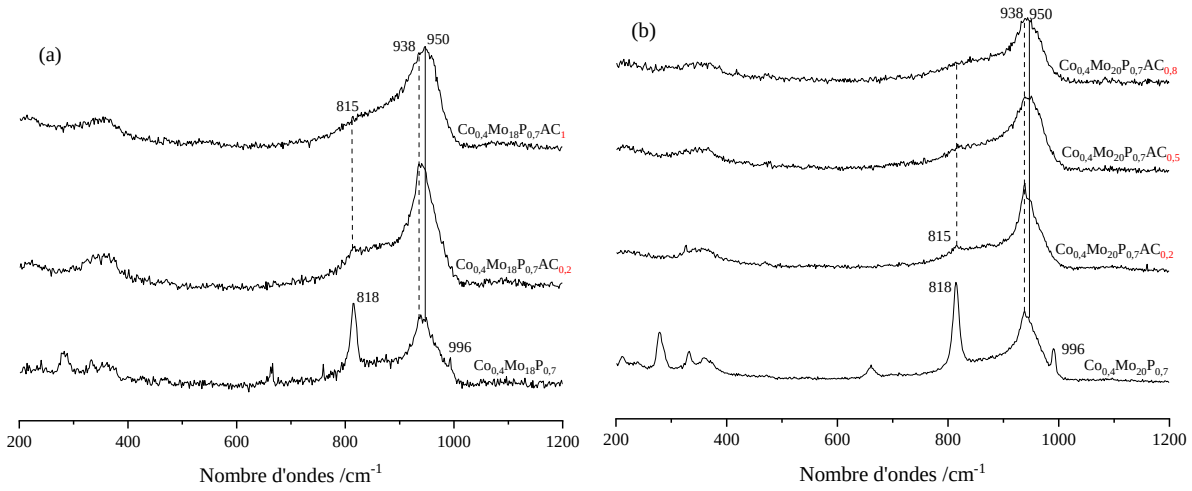



*Figure 6 Spectres Raman des précurseurs synthétisés pour l'étude de l'effet de l'ajout de l'acide citrique dans la solution d'imprégnation (a : 18 % massique en $MoO_3$ ; b : 20 % massique en $MoO_3$)*

Pour les deux teneurs en molybdène, quelle que soit la quantité d'acide citrique, les raies caractéristiques du $MoO_3$ à 818 et 996 $cm^{-1}$ ne sont plus visibles. De plus, avec l'augmentation de la teneur en acide citrique l'épaulement à 815 $cm^{-1}$ et la raie à 938 $cm^{-1}$ caractéristiques du β-$CoMoO_4$ sont de moins en moins intenses. Pour le solide à 20 % en $MoO_3$, la signature du β-$CoMoO_4$ est cependant encore observée jusqu'aux plus hauts ratios molaires AC/(Mo+Co) (raie principale à 940 $cm^{-1}$). Concernant les solides à 18 %, le spectre Raman du $Co_{0,4}Mo_{18}P_{0,7}AC_1$ met en évidence principalement des polymolybdates dispersés (massif large centré sur 950 $cm^{-1}$). Une contribution à 938 $cm^{-1}$ est toutefois observée ainsi qu'un léger épaulement à 815 $cm^{-1}$ qui indiquent qu'une petite quantité de $CoMoO_4$ doit toujours être présente sur ce précurseur oxyde. Cette observation est en accord avec le diffractogramme de cet échantillon (Figure 9b) qui présente un pic à 26,5°.

Ainsi sur le lot d'alumine utilisée dans cette étude il n'a pas été possible de préparer un précurseur oxyde à teneur élevée en métaux et parfaitement dispersé, c'est-à-dire sans former du $MoO_3$ ou du β-$CoMoO_4$. L'ajout d'acide citrique dans la solution d'imprégnation permet cependant d'obtenir un précurseur oxyde à 18 % en $MoO_3$ tout en limitant nettement la formation de ces oxydes massiques indésirables. C'est donc le précurseur de composition $Co_{0,4}Mo_{18}P_{0,7}AC_1$ qui est choisi car il remplit quasiment tous les critères requis pour cette étude, à savoir une teneur assez élevée en métaux et une dispersion des espèces supportées acceptable. 500 grammes de support sont imprégnés (maturés, séchés et calcinés) en dix lots de 50 grammes selon le protocole décrit dans le chapitre II et l'acide citrique utilisé lors de sa formulation est complètement décomposé lors de l'étape de calcination. Ce précurseur oxyde sera dorénavant nommé CoMoP.

# III. Etude des précurseurs oxydes CoMoP et CoMoP AC

Il a été décidé de préparer un second précurseur oxyde dont la formulation serait proche des catalyseurs industriels contenant des additifs organiques. Le choix s'est porté sur l'ajout d'acide citrique directement sur le CoMoP. L'acide citrique étant connu pour former des complexes citrate à la fois avec le molybdène et le cobalt[3,15,19–23], il est intéressant d'étudier le comportement d'une telle molécule lorsque le protocole de sulfuration est amené à être modifié (agent sulfurant, rampe de température). Récemment, il a par ailleurs été démontré que le retraitement à l'acide citrique d'un solide $CoMo/Al_2O_3$ après calcination présente un intérêt par rapport à l'ajout de l'acide citrique lors de l'étape d'imprégnation suivie d'un simple séchage à 100 °C menant à une activité supérieure pour la désulfuration du thiophène[24].

Une partie du précurseur oxyde CoMoP déjà préparé a donc été retraitée par une solution aqueuse d'acide citrique. Après une mesure du volume poreux à l'eau du CoMoP ($V_p$(CoMoP) = 0,8 mL/g), une imprégnation à sec avec la solution aqueuse d'AC a été réalisée. Le ratio molaire AC/(Co+Mo) utilisé est de 1. Le solide ainsi obtenu a été maturé 2 heures puis séché à 100 °C pendant une nuit. Ce précurseur ainsi obtenu sera nommé dans la suite CoMoP AC.

Les précurseurs oxydes CoMoP et CoMoP AC sont les 2 solides sélectionnés pour l'étude de l'activation. Ils ont donc été caractérisés plus complètement afin d'obtenir des informations sur leur composition, leur porosité et la nature et dispersion des espèces supportées.

## III.1. Analyse élémentaire

Pour confirmer la composition du précurseur oxyde CoMoP, ce dernier a été analysé par ICP. Seul ce précurseur est analysé puisque le CoMoP AC découle directement du CoMoP. Les résultats obtenus (Tableau 2) confirment que les teneurs en éléments sont proches des valeurs théoriques utilisées lors de la synthèse.

*Tableau 2 Composition du catalyseur CoMoP synthétisé comparée à la composition théorique*

| **Elément chimique** | | **Mo** | **Co** | **P** |
|---|---|---|---|---|
| **%massique** | Th. | 12 | 2,9 | 2,7 |
| | Exp. | 12,8 | 2,7 | 2,9 |

# III.2. Etude des propriétés texturales des précurseurs oxydes

Les isothermes obtenues sont présentées Figure 7a, 7b et 7c et les distributions en taille pores Figures 8a, 8b et 8c.

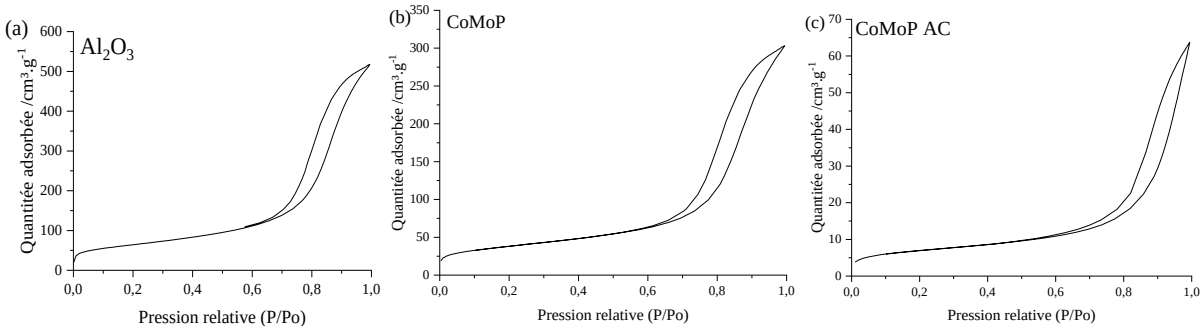



*Figure 7 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (a) du support alumine utilisé, (b) du précurseur oxyde CoMoP et (c) du précurseur oxyde CoMoP AC*

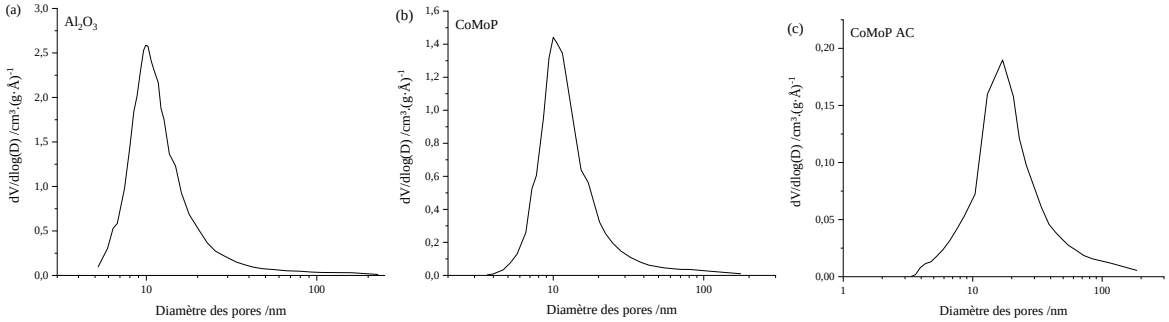



*Figure 8 Distribution en taille des pores BJH à la désorption (a) du support alumine utilisé, (b) du précurseur oxyde CoMoP et (c) du précurseur oxyde CoMoP AC*

Les isothermes obtenues sont toutes de type IV selon la classification IUPAC[25] avec des hystérèses de type H1. L'isotherme obtenue sur la figure 8c marque caractérisant un remplissage dans le cas du solide réimprégné à l'acide citrique. Comme pour le support alumine, la distribution en taille des pores montre une large distribution des pores centrée autour de 10 nm sur le CoMoP. Cette distribution est centrée autour de 15 nm pour le CoMoP AC.

Les propriétés texturales des deux précurseurs oxydes (surfaces spécifiques par gramme de support, taille des pores et volumes poreux) sont reportées dans le Tableau 3 et comparées à celle du support.

*Tableau 3 Surface spécifique et volume et taille moyenne des pores dans le support et dans les deux précurseurs oxydes CoMoP et CoMoP AC*

| **Précurseur oxyde** | **Surface spécifique / $m^2.g(Al_2O_3)^{-1}$** | **Volume poreux / $cm^3.g(Al_2O_3)^{-1}$** | **Taille moyenne des pores / nm** |
|---|---|---|---|
| **$Al_2O_3$** | 230 | 0,85 | 11 |
| **CoMoP** | 194 | 0,69 | 11 |
| **CoMoP AC** | 47 | 0,1 | 15 |

Une légère diminution de la surface spécifique et du volume poreux est observée lors de la synthèse du CoMoP mais la taille des pores reste identique indiquant une bonne dispersion des espèces dans la porosité. Les valeurs obtenues pour le CoMoP AC sont beaucoup plus faibles (volume poreux et surface) et montrent que l'acide citrique, qui est introduit en quantité importante (5 g d'acide citrique pour 14 g de CoMoP) induit donc un bouchage d'une grande partie de la porosité. Ces résultats confirment également que tout ou une partie de l'acide citrique imprégné sur ce solide est encore présent après séchage à 100 °C pendant 12h.

## III.3. Etude de la nature des espèces à base de Mo et de Co

Visuellement, les 2 solides CoMoP et CoMoP AC sont très différents : le précurseur CoMoP est bleu et le CoMoP AC est rose pâle. Leurs spectres Raman et UV-Visible (retraités par la fonction de Kubelka-Munk) et leurs diffractogrammes sont présentés Figures 9a, 9b et 9c.

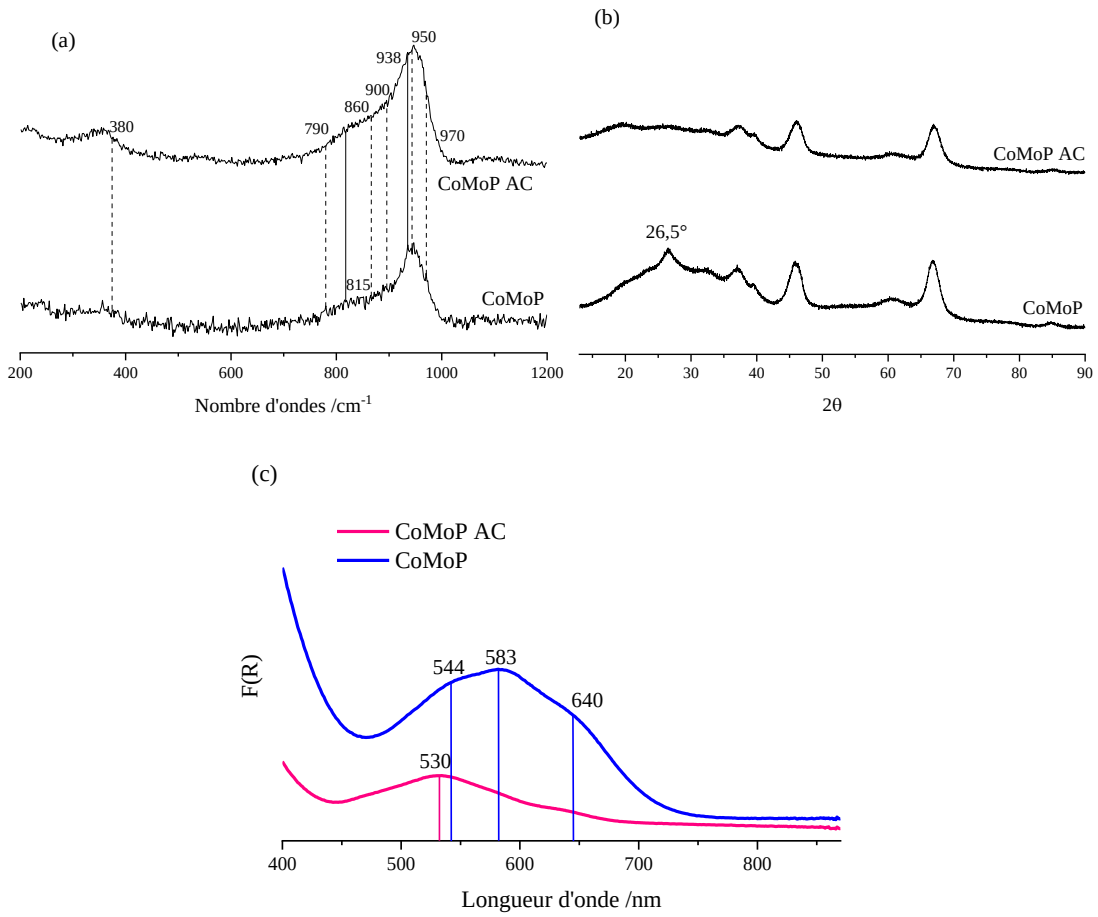



*Figure 9 Spectres Raman (a), diffractogrammes (b) et Spectres UV-visible (c) des CoMoP AC et CoMoP*

Comme discuté plus haut, le spectre Raman du CoMoP montre que le Mo est majoritairement dispersé. Son diffractogramme met cependant en évidence du $CoMoO_4$ (en quantité probablement peu élevée puisque quasiment pas détecté par Raman), ce qui indique une certaine hétérogénéité de l'échantillon. La taille des particules de $CoMoO_4$ a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic RX à 26,5°. Une taille moyenne de 4,4 nm est obtenue. Son spectre UV présente un triplet de bandes à 544/588/640 nm qui est attribué au cobalt dans les sites tétraédriques du support. Cette espèce est supposée réfractaire à la sulfuration car localisée sous la surface du support[26–29]. Ce spectre UV est également en accord avec une faible quantité de $CoMoO_4$ car lorsque ce composé est présent en grande quantité, des bandes à 530 et 590 nm sont observées et modifient fortement l'allure globale du spectre[30].

En accord avec la littérature[15], le diffractogramme du CoMoP AC montre que l'ajout en seconde imprégnation de l'acide citrique induit une dissolution et redispersion du $CoMoO_4$, le pic à 26,5° caractéristique de cette espèce n'étant plus observé.

Sur le spectre UV-Visible du CoMoP AC, le triplet de bandes à 544/588/640 nm attribué au cobalt dans les sites tétraédriques est beaucoup moins intense. On observe de plus une bande à 530 nm avec un épaulement vers 450-500 nm. Cette bande est attribuée dans la littérature à un complexe $[Co(citr)(H_2O)_3]^{2-}$ formé lors de l'ajout d'acide citrique sur le précurseur oxyde CoMoP[31]. Ainsi ces spectres UV-Visible montrent que, outre l'effet redispersant de l'AC par dissolution du β-$CoMoO_4$, le retraitement à l'acide citrique après calcination induit une extraction d'une partie du cobalt des sites tétraédriques du support. Un tel effet a déjà été observé pour plusieurs types d'agents organiques, dont l'acide citrique[8,15].

Le spectre Raman du CoMoP AC présente des raies à 380, 860, 900 et 950 $cm^{-1}$. D'après la littérature[3] ces raies semblent correspondre à un complexe de type $Mo_2O_5(OH)(5H_2O)(citrH)^{2-}$. Lesage[19] a étudié la spéciation des espèces molybdéniques sur des précurseurs oxydes de type CoMoP/$Al_2O_3$ en présence d'acide citrique. Il a proposé en effet qu'une partie du Mo soit sous la forme de ce complexe. Par conséquent ces résultats semblent montrer que sur ce précurseur oxyde coexistent les complexes $[Mo_2O_5(OH)(5H_2O)(citrH)]^{2-}$ et $[Co(citr)(H_2O)_3]^{2-}$. Toutefois Sénécal[15] a montré à partir d'une étude exhaustive de solutions aqueuses (Raman et UV) que les deux complexes $[Mo_2O_5(OH)(5H_2O)(citrH)]^{2-}$ et $[Co(citr)(H_2O)_3]^{2-}$ étaient stables dans des gammes de pH très différentes. Ce complexe de Mo est stable entre pH 2 et pH 4 alors que le complexe de Co est stable entre pH 7 et pH 13. Le pH de la solution d'acide citrique imprégnée pour préparer le CoMoP AC est d'environ 1. On pourrait donc expliquer la formation de ce complexe en considérant que lors de l'ajout de la solution d'acide sur le CoMoP, le Mo se solubilise et se complexe en solution dans la porosité. Néanmoins le pH de stabilité du complexe $[Co(citr)(H_2O)_3]^{2-}$ correspond plutôt au point isoélectrique du support ($Al_2O_3$+B) qui devrait se situer autour de 7 d'après la littérature[10], ce qui n'est pas en faveur de la stabilisation du complexe $[Mo_2O_5(OH)(5H_2O)(citrH)]^{2-}$.

Il existe cependant trois autres possibilités pour interpréter ces résultats UV et Raman.

- *Coexistence des complexes $[MoO_2(OH)citr]^{3-}$ et $[Co(citr)(H_2O)_3]^{2-}$* : en effet, le Mo peut aussi se trouver sous la forme d'un complexe de type $[MoO_2(OH)citr]^{3-}$ dont le pH de stabilité est d'après Sénécal compris entre pH 3 et pH 6, avec par conséquent une coexistence possible avec le $[Co(citr)(H_2O)_3]^{2-}$. Le spectre Raman d'un tel complexe présente quasiment les mêmes raies que le complexe $[Mo_2O_5(OH)(5H_2O)(citrH)]^{2-}$, la seule différence étant le mode de vibration $Mo{=}O_{terminal}$ qui est observé à 944 $cm^{-1}$ pour le $[Mo_2O_5(OH)(5H_2O)(citrH)]^{2-}$ et 934 $cm^{-1}$ pour le $[MoO_2(OH)citr]^{3-}$. Or d'après l'allure du spectre Raman du CoMoP AC,

on ne peut pas exclure la présence d'une contribution vers 930-940 $cm^{-1}$ et donc la présence de ce complexe sur ce solide.

- *Coexistence des complexes $Mo_2O_5(OH)(5H_2O)(citrH)]^{2-}$et $[Co(citrH)(H_2O)_3]^-$* : en effet, le cobalt peut aussi former un complexe $[Co(citrH)(H_2O)_3]^-$ stable entre pH 3 et pH 6, et donc en coexistence possible avec le complexe $[Mo_2O_5(OH)(5H_2O)(citrH)]^{2-}$. Le spectre UV-Visible de ce complexe $[Co(citrH)(H_2O)_3]^-$ présente une bande principale à 513 nm (contre 534 pour le $[Co(citr)(H_2O)_3]^{2-}$). Bien que le maximum observé sur le spectre UV du CoMoP AC soit à 530 nm, il faut garder en tête que la signature du complexe Co-AC est superposée avec le triplet de bandes à 544/588/640 nm (Co tétra), ce qui rend difficile l'interprétation de cette position. Une décomposition de ce spectre UV-Visible serait donc nécessaire pour déterminer la position exacte de la bande à 530 nm.
- *Coexistence des complexes $[MoO_2(OH)citr]^{3-}$et $[Co(citrH)(H_2O)_3]^-$* : Ce sont les deux espèces dont les pH de stabilité sont similaires et le plus en adéquation avec le point isoélectrique du support.

Ainsi, bien qu'une étude plus poussée soit nécessaire pour déterminer la nature exacte des espèces à base de Mo-AC et de Co-AC, ces résultats tendent à montrer que l'acide citrique complexe tout ou partie des deux métaux sur le CoMoP AC. L'acide citrique permet de plus d'obtenir un précurseur oxyde ne contenant pas de $MoO_3$ ou de $CoMoO_4$ tout en maintenant une teneur élevée en métaux.

## III.4. Etude de la dispersion des espèces en SPX

Pour compléter la compréhension de l'impact de la modification par l'acide citrique du CoMoP, des analyses SPX du CoMoP et du CoMoP AC ont été réalisées. Ces analyses serviront aussi de références pour les prochaines analyses lors de l'étude de la sulfuration.

Les rapports molaires théoriques (Th.), calculés à partir de la composition du précurseur oxyde CoMoP, les rapports molaires calculés (SPX) à partir des rapports d'intensité des pics SPX Mo3d/Al2p, Co2p/Al2p et P2p/Al2p du CoMoP et du CoMoP AC ainsi que la position des pics pour le Mo, le Co et le P sont présentés dans le Tableau 4.

*Tableau 4 Valeurs des différents rapports molaires théoriques et calculés à partir des spectres SPX du Mo, Co ou P sur Al et position des pics en SPX pour le CoMoP et le CoMoP AC*

| **Précurseur oxyde** | **El $Mo_{3d5/2}$ /eV** | **$n_{Mo}/n_{Al}$** | | **El $Co_{2p3/2}$ /eV** | **$n_{Co}/n_{Al}$** | | **El $P_{2p}$ /eV** | **$n_P/n_{Al}$** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Th. | SPX. | | Th. | SPX. | | Th. | SPX. |
| **CoMoP** | 232,7 | 0,088 | 0,084 | 781,4 | 0,035 | 0,028 | 134,3 | 0,062 | 0,068 |
| **CoMoP AC** | 232,6 | 0,088 | 0,063 | 781,5 | 0,035 | 0,026 | 134,0 | 0,062 | 0,062 |

### III.4.1. Cas du CoMoP

Le rapport atomique $(n_{Mo}/n_{Al})_{SPX}$ est quasiment identique au rapport théorique. La taille des particules d'alumine déterminée par DRX sur les pics à 2θ = 46° et 67° est de 4 nm. Cette taille est supérieure au libre parcours moyen des électrons du niveau $Al_{2p}$ dans l'alumine (3,3 nm). Par conséquent, l'ensemble de l'aluminium n'est pas détecté par XPS. Sur le même type de précurseur oxyde, il a été montré par Sénécal que lorsque le Mo est bien dispersé à la surface de l'alumine, la totalité de cet élément est détecté par SPX et le ratio $(n_{Mo}/n_{Al})_{SPX}$ est supérieur au rapport théorique[15]. Dans le cas du CoMoP, du $CoMoO_4$ est mis en évidence. Or le libre parcours moyen des électrons du niveau $Mo_{3d}$ dans $CoMoO_4$ est environ égal à 2,2 nm. Ainsi cet oxyde étant présent sous forme de particules de taille supérieure à cette valeur (4,4 nm), la totalité du Mo ne sera pas détectée par SPX et le ratio $(n_{Mo}/n_{Al})_{SPX}$ peut être similaire au rapport théorique. Un tel résultat a également été mis en évidence par Sénécal.

Le rapport $(n_{Co}/n_{Al})_{SPX}$ est inférieur au rapport théorique. Ce résultat peut être d'une part attribué à la localisation du Co dans les sites tétraédriques du support situés sous la surface. En effet, le libre parcours moyen des électrons du $Co_{2p}$ dans l'alumine est de 2 nm (contre 3,3 nm pour $Al_{2p}$), ce qui peut expliquer la baisse du rapport $(n_{Co}/n_{Al})_{SPX}$. D'autre part, le libre parcours moyen des électrons du $Co_{2p}$ dans le $CoMoO_4$ étant de 1,5 nm, la présence du $CoMoO_4$ impacte également ce rapport.

Dans le cas du phosphore, si on considère qu'il est bien dispersé en surface on s'attendrait donc à un rapport $(n_P/n_{Al})_{SPX}$ légèrement supérieur au théorique. Ces 2 rapports étant identiques, ceci pourrait indiquer une agglomération d'une partie du P. Une étude complémentaire est nécessaire pour valider ce point (RMN du $^{31}P$…).

### III.4.2. Comparaison CoMoP – CoMoP AC

Bien que l'oxyde $CoMoO_4$ ne soit plus détecté, le rapport atomique $(n_{Mo}/n_{Al})_{SPX}$ diminue après ajout d'acide citrique sur le CoMoP. Ce résultat est tout à fait en accord avec l'étude de

Sénécal[15] qui a observé le même phénomène sur des catalyseurs similaires. Cet auteur a attribué cette baisse à la formation d'espèces massiques, mises en évidence par Raman, après ajout de l'acide (et séchage). Dans notre cas, le spectre Raman du CoMoP AC présente en réalité un massif autour de 950 $cm^{-1}$ relativement bien défini comparativement au massif large observé pour des polymolybdates dispersés. La raie principale à 950 $cm^{-1}$ est en effet relativement fine et pourrait caractériser un complexe Mo-AC massique (mais probablement amorphe car non détecté par DRX), d'où une dispersion du Mo en baisse.

Sénécal a montré que le rapport $(n_{Co}/n_{Al})_{SPX}$ augmente significativement après ajout d'un mélange acide citrique + PEG sur un précurseur oxyde de type $CoMoP/Al_2O_3$ bien dispersé. Il a attribué cette augmentation principalement à l'extraction du Co tétraédrique. Dans notre cas, une telle extraction a également été observée, à laquelle s'ajoute une redispersion du $CoMoO_4$. Cependant le rapport $(n_{Co}/n_{Al})_{SPX}$ reste constant. La principale différence avec l'étude de Sénécal est ici à nouveau la mise en évidence d'un complexe Co-AC. Cet auteur n'observe pas la formation d'un tel complexe, probablement en raison de la quantité faible d'acide (et de PEG) introduite. Par conséquent on peut supposer que, comme pour le Mo, le complexe Co-AC n'est pas bien dispersé à la surface du support.

Le rapport $(n_P/n_{Al})_{SPX}$ n'évolue pas non plus sur le CoMoP AC. L'introduction de l'agent organique ne modifie donc pas la répartition du phosphore à la surface du support.

# Conclusion

Dans un premier temps, différentes formulations de précurseurs oxydes ont été présentées. Après avoir étudié l'influence des différentes teneurs en Mo, Co et P sur la dispersion des espèces en Raman et en DRX, l'ajout d'acide citrique dans la solution d'imprégnation a permis d'obtenir le premier précurseur oxyde à préparer en grandes quantités pour la suite de la thèse, le CoMoP ($Co_{0,4}Mo_{18}P_{0,7}AC_1$). 500 grammes de support ont été imprégnés pour une préparation de presque 700 grammes de précurseur CoMoP. Ce précurseur présente une teneur élevée en métaux (18 % $MoO_3$) mais n'est pas parfaitement dispersé même si l'ajout d'acide citrique dans la solution d'imprégnation limite fortement la formation d'oxydes massiques tels que le β-$CoMoO_4$.

Afin de pouvoir disposer d'un précurseur plus proche des précurseurs utilisés en industrie, un second solide a été préparé par imprégnation d'une solution d'acide citrique sur le CoMoP suivie d'un simple séchage pour obtenir le CoMoP AC. L'absence de cristallites de $CoMoO_4$ a été vérifiée. Une complexation des métaux par l'acide citrique a été mise en évidence et certains complexes ont été proposés même s'il est difficile de conclure sur leur composition exacte. La présence de ces complexes, potentiellement massiques, sur le CoMoP AC permet d'expliquer l'évolution des ratio Co/Al et Mo/Al de surface sur ce solide.

Les deux précurseurs oxydes précédemment décrits et répondant aux critères posés en début de chapitre sont donc disponibles pour le suivi de leur sulfuration par différents agents : le CoMoP et le CoMoP AC.

# Références bibliographiques

[1] Roukaya HAMIYE, Désulfuration Profonde Des Gazoles Par Couplage Des Procédés d'oxydésulfuration et d'hydrosulfuration, Université de Lille 1, **2017**.

[2] P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen, *Appl. Catal. Gen.* **2007**, *322*, 33–45.

[3] J. A. Bergwerff, Université d'Utrecht, **2007**.

[4] J. A. Bergwerff, T. Visser, G. Leliveld, B. D. Rossenaar, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14548–14556.

[5] L. Pettersson, I. Andersson, L. O. Oehman, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4726–4733.

[6] L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot, E. Payen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 937.

[7] Bergwerff, J.A., Spatially Resolved Spectroscopy on the Preparation of CoMo/Al2O3 Hydrodesulphurization Catalysts, Utrecht University, **2007**.

[8] O. Chassard, **2010**, 242.

[9] E. Payen, M. C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *Appl. Spectrosc.* **1982**, *36*, 30–37.

[10] J. Ramírez, P. Castillo, L. Ceden˜o, R. Cuevas, M. Castillo, J. Palacios, A. López-Agudo, *Appl. Catal. Gen.* **1995**, *132*, 317–334.

[11] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, in *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds.: G.F. Froment, B. Delmon, P. Grange), Elsevier, **1997**, pp. 181–194.

[12] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, *Catal. Today* **1998**, *45*, 277–283.

[13] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 1259–1260.

[14] P. Atanasova, T. Halachev, J. Uchytil, M. Kraus, *Appl. Catal.* **1988**, *38*, 235–240.

[15] Pierre SENECAL, Caractérisation Du Cycle Régénération-Réjuvénation de Catalyseurs d'hydrotraitement Additivés, Université de Lille 1, **2013**.

[16] Y. Zhang, W. Han, X. Long, H. Nie, *Catal. Commun.* **2016**, *82*, 20–23.

[17] S. V. Budukva, O. V. Klimov, D. D. Uvarkina, Yu. A. Chesalov, I. P. Prosvirin, T. V. Larina, A. S. Noskov, *Catal. Today* **2019**, *329*, 35–43.

[18] L. Catita, A.-A. Quoineaud, M. Moreaud, D. Espinat, C. Pichon, O. Delpoux, *Top. Catal.* **2018**, *61*, 1474–1484.

[19] C. Lesage, Caractérisation par Quick-XAS operando du rôle de l'additif organique sur le mécanisme de sulfuration en phase liquide des catalyseurs d'hydrotraitement, Université Paris-Saclay, **2019**.

[20] Z.-H. Zhou, H.-L. Wan, K.-R. Tsai, *Polyhedron* **1997**, *16*, 75–79.

[21] Z.-H. Zhou, H.-L. Wan, K.-R. Tsai, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, *0*, 4289–4290.

[22] Z.-H. Zhou, H.-L. Wan, K.-R. Tsai, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 59–64.

[23] Z.-H. Zhou, Y.-F. Deng, H.-L. Wan, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1109–1117.

[24] N. Rinaldi, *J. Sains Materi Indones.* **2019**, *13*, 1–10.

[25] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.

[26] M. Lojacono, *J. Catal.* **1973**, *29*, 463–474.

[27] A. Lycourghiotis, in *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds.: G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs), Elsevier, **1983**, pp. 343–357.

[28] J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Langmuir* **2002**, *18*, 417–422.

[29] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal. Gen.* **2000**, *197*, 79–86.

[30] P. Blanchard, Synthèse de Catalyseurs CoMo/Al2O3 Par Ajout d'un Agent Complexant. Amélioration de Leurs Performances Catalytiques En Hydrodésulfuration de Gazoles Lourds Par Ajout de Dopants, These de doctorat, Lille 1, **1995**.

[31] J. A. Bergwerff, A. A. Lysova, L. Espinosa-Alonso, I. V. Koptyug, B. M. Weckhuysen, *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 2363–2374.

# Chapitre IV :

# Etude de l’impact du choix de l’agent sulfurant sur la sulfuration et les performances du CoMoP

# Chapitre IV : Etude de l'impact du choix de l'agent sulfurant sur la sulfuration et les performances du CoMoP

## Introduction

Dans ce chapitre, la sulfuration en phase liquide du catalyseur CoMoP est étudiée pour chacun des agents sulfurants choisis, le DMDS, le DMS, le TPBS 54 et le DMDO et sans agent sulfurant. Chaque sulfuration est d'abord traitée séparément en suivant l'évolution des produits de décomposition émis lors de la sulfuration, en particulier l'$H_2S$, produit d'intérêt principal de ces décompositions. Parallèlement la genèse de la phase active du catalyseur d'hydrotraitement est étudiée par analyse des catalyseurs collectés pendant les sulfurations par SPX et MET.

Afin de relier les observations réalisées lors des suivis chromatographiques à l'évolution des espèces présentes sur le catalyseur au cours de la procédure d'activation, un état de l'art sur la nature des espèces impliquées dans la sulfuration est réalisé ainsi qu'un bilan massique sur le soufre pour les sulfurations au DMDS et au DMS, permettant de confronter les résultats obtenus à l'état de l'art.

Les différentes informations extraites sont ensuite discutées afin de comparer les sulfurations et d'établir les points communs et les différences induites par le changement d'agent sulfurant. Les performances du catalyseur sulfuré avec les quatre agents sulfurants en HDS d'un SRGO seront également reliées à cette étude.

## I. Etude de la sulfuration en phase liquide du CoMoP

### I.1. Etude de la sulfuration au DMDS

Afin d'effectuer la sulfuration au DMDS, le SRGO est dopé avec 1 % massique de DMDS, soit 8,4 g pour 1 L de SRGO. Le mélange est ensuite injecté dans le réacteur et la procédure de sulfuration décrite dans le chapitre II est appliquée.

### I.1.1. Décomposition de l'agent sulfurant au cours de la sulfuration

La décomposition du DMDS a déjà été étudiée dans la littérature par exemple par le suivi du MeSH puis du DMS et enfin du $CH_4$ et de l'$H_2S$ au cours de la sulfuration par Texier *et al.*[1] La première étape de la décomposition du DMDS est l'hydrogénolyse de la molécule en MeSH qui peut à son tour s'hydrogénolyser en $H_2S$ + $CH_4$ ou se condenser en DMS + $H_2S$ pour donner le schéma de décomposition présenté Figure 1. La condensation en DMS + $H_2S$ est un équilibre thermodynamique[2,3] mais compte tenu de la consommation très rapide de l'$H_2S$ par les précurseurs oxydes, la réaction inverse DMS + $H_2S$ → MeSH n'est pas observée (le MeSH n'étant plus stable lorsque l'$H_2S$ est présent en quantité suffisante dans le réacteur.

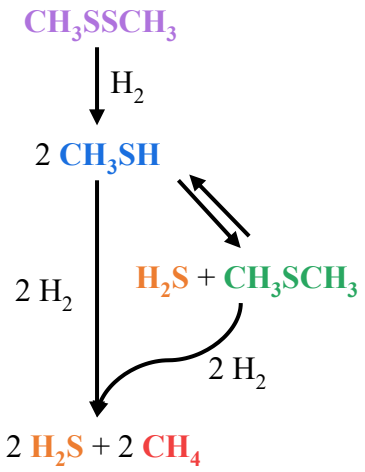



*Figure 1 Schéma de décomposition du DMDS*[1]

D'autres travaux, réalisés par Chassard[4] dans sa thèse ont permis d'établir les températures d'apparition et de maximum de chacun de ces produits lors de l'utilisation d'un précurseur oxyde similaire à celui utilisé pour nos différentes études. Dans le cas de l'$H_2S$, la percée à 1000 ppm volumique est considérée plutôt que le maximum car sa teneur augmente tout au long de la sulfuration.

#### I.1.1.a. Suivi des effluents gazeux pendant la sulfuration

L'évolution des différents effluents produits lors de la sulfuration est présentée dans la Figure 2 ci-dessous en traçant le pourcentage molaire de chaque espèce identifiée dans la phase gaz en fonction du temps. L'hydrogène, composé majoritaire de la phase gaz, n'est pas représenté ici et ce pour l'ensemble des suivis qui seront décrits. La rampe de température utilisée est également exposée.

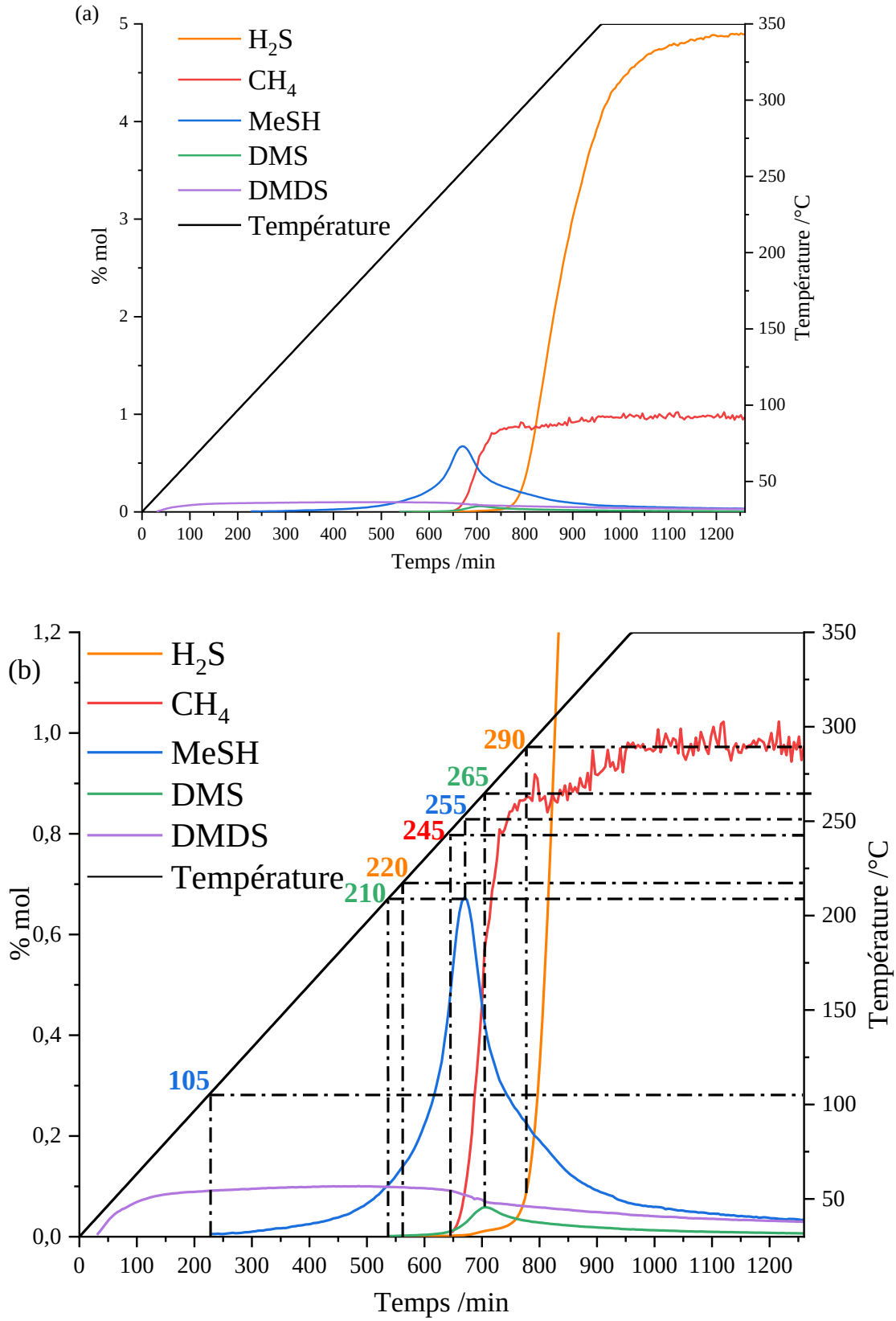



*Figure 2 Suivi des effluents gazeux par micro-GC pendant la sulfuration du CoMoP au DMDS. (a) Suivi complet obtenu (b) Zoom de la zone 0-1,2 %mol*

Du MeSH est détecté rapidement dès 105 °C puis la quantité détectée commence à augmenter plus fortement aux alentours de 170 °C jusqu'à un maximum à 255 °C. Ce maximum coïncide avec l'apparition du $CH_4$ à 245 °C dont la quantité va augmenter jusqu'à la fin pour se stabiliser pendant le palier. En parallèle, du DMS apparait à 210 °C avec un maximum atteint à 265 °C. L'$H_2S$, apparait vers 220 °C en sortie du réacteur mais sa quantité n'augmente réellement que vers 290 °C quand sa teneur en phase gaz dépasse les 1000 ppm. Les percées 1000 ppm du $CH_4$ (255 °C) et de l'$H_2S$ sont espacées de 45 °C environ. Cet écart correspond à une forte consommation de soufre dans cette gamme de température et coïncide avec le début du processus de sulfuration du précurseur oxyde. Le récapitulatif des températures obtenues lors de notre étude est présenté dans le Tableau 1 et comparé aux résultats obtenus par Chassard.

*Tableau 1 Températures d'apparition et de maximum des différents produits de décompostion du DMDS lors de la sulfuration du CoMoP*

| | **CoMoP** | | **Référence CoMoP (Chassard)[4]** | |
|---|---|---|---|---|
| | Apparition | Maximum | Apparition | Maximum |
| **MeSH** | 105 °C | 255 °C | 170 °C | 220 °C |
| **DMS** | 210 °C | 265 °C | 210 °C | 230 °C |
| **$CH_4$** | 245 °C | 255 °C* | 220 °C | 275 °C |
| **$H_2S$** | 220 °C | 290 °C* | 220 °C | 220 °C (+ 3 h)* |
| | | *Percée 1000 ppm | (Palier de 3 heures à 220 °C) | |

Ces différentes observations confirment le schéma de décomposition proposé dans l'état de l'art[1,4,5]. On remarque cependant que les températures pointées sont sensiblement différentes de celles obtenues par Chassard *et al*. Ceci n'est pas dû à la nature et composition des précurseurs oxydes, similaires dans ces deux études, mais aux différences de procédures d'activation. En effet dans l'étude de Chassard, la rampe de température est de 30 °C/h alors qu'elle n'est que de 20 °C/h dans notre cas et un palier intermédiaire à 220 °C pendant 3h a été appliqué. Ces résultats confirment que la température d'apparition de $H_2S$ dépend de la procédure d'activation en phase liquide.

### I.1.1.b. Bilan massique sur le soufre en fin de sulfuration

Le maximum en $H_2S$, représentant 4,5 à 5 % en volume de la phase gaz, est atteint pendant le palier à 350 °C. La démonstration suivante va permettre de vérifier la provenance de

cet $H_2S$. En fin de sulfuration, en partant du principe que le régime permanent est atteint, le catalyseur ne consomme plus de soufre. Le schéma présenté Figure 3 s'applique donc.

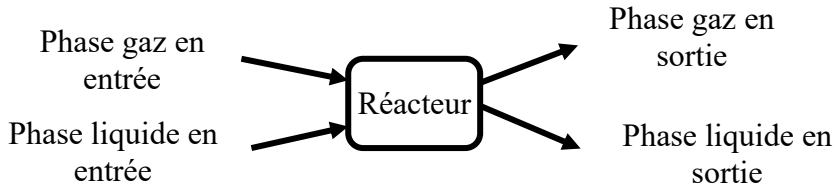



*Figure 3 Schéma simplifié du bilan massique sur le soufre en régime permanent à la fin de la sulfuration*

Le débit de soufre dans la phase gaz en entrée en $g.min^{-1}$ est noté $S_{ge}$ et $S_{le}$ le débit de soufre dans la phase liquide en entrée en $g.min^{-1}$, $S_{le}$. De même, $S_{gs}$ et $S_{ls}$ sont les débits de soufre en $g.min^{-1}$ en sortie du réacteur dans les phases gaz et liquide après détente à pression atmosphérique du mélange SRGO-gaz. Vérifier le bilan massique sur le soufre en fin de sulfuration revient donc à vérifier que $S_{le} + S_{ge} = S_{gs} + S_{ls}$.

#### I.1.1.b.i. Débit de soufre en entrée du réacteur

Le gaz en entrée ne contient pas de soufre donc $\underline{S_{ge} = 0\ g.min^{-1}}$.

Le SRGO contenant initialement environ 10400 ppm massique de soufre est dopé avec 1 % massique de DMDS contenant 68,1 % massique de soufre soit environ 681 000 ppm massique. La charge de sulfuration contient 99 % de SRGO et 1 % de DMDS en masse (8,4 g de DMDS dans 840 g de SRGO). Il y a donc environ 0,99×10400+0,01×681 000 <u>= 171 000 ppm massique (1,71 %)</u> de soufre dans le liquide de sulfuration. Le débit d'injection en entrée étant de $0,33\ mL.min^{-1}$ (VVH = $2\ h^{-1}$ et 10 mL de catalyseur) et la masse volumique du liquide obtenu étant de $0,842\ g.mL^{-1}$, le débit de soufre est de $\underline{S_{le} = 4,75.10^{-3}\ g.min^{-1}}$.

#### I.1.1.b.ii. Débit de soufre en sortie du réacteur

La teneur en soufre en ppm massique dans la phase liquide mesurée en fin de sulfuration est de 550 ppm, soit $\underline{S_{ls} = 0,15\ g.min^{-1}}$.

Il est possible d'obtenir $S_{gs}$ à partir du suivi des effluents réalisé au microGC. Pour cela, plusieurs hypothèses sont posées :

- Le débit de gaz de sortie est égal au débit de gaz en entrée.
- Le soufre présent dans la phase gaz en fin de sulfuration est exclusivement sous forme d'$H_2S$.
- Le gaz en sortie n'est composé que d'hydrogène, d'$H_2S$ et de $CH_4$.

Le débit de gaz en sortie est de 5 $NL.h^{-1}$ = 83,33 $NmL.min^{-1}$. Le volume molaire d'un gaz dans les conditions normales de pression et de température (P = 1 atm et T = 0 °C) obtenu à partir de la loi des gaz parfaits étant de 22,414 $L.mol^{-1}$, avec un mélange de gaz contenant 4,5 % d'$H_2S$, 1 % de $CH_4$ et 94,5 % d'hydrogène, le débit d'$H_2S$ est de $1{,}68.10^{-4}$ $mol.min^{-1}$ soit, avec M(S) = 32 $g.mol^{-1}$, $\underline{S_{gs} = 4{,}90.10^{-3}\ g.min^{-1}}$.

Les deux valeurs $S_{le}$ et ($S_{gs}$ + $S_{ls}$) sont proches indiquant que :

- Le bilan massique sur le soufre boucle de manière très satisfaisante, on peut donc bien considérer que le régime permanent est quasiment atteint.
- La teneur en $H_2S$ dans la phase gaz (4,5 % mol) est en accord avec la quantité de soufre issue de la décomposition totale du DMDS et de la charge qui se désulfure en majeure partie (2,6 % molaire atteint sans agent sulfurant).

### I.1.1.c. Etude de la teneur en eau dans la phase gaz

Lorsque l'$H_2S$ entre en contact avec le précurseur oxyde et que la sulfuration débute, un échange a lieu entre le soufre et l'oxygène lié aux métaux. Le début de la sulfuration du Co et/ou du Mo devrait donc se traduire par la formation d'eau dans le réacteur suivi d'une diminution de cette quantité une fois le catalyseur sulfuré. La Figure 4 présente l'évolution de l'eau dans la phase gaz en fonction du temps pendant la sulfuration.

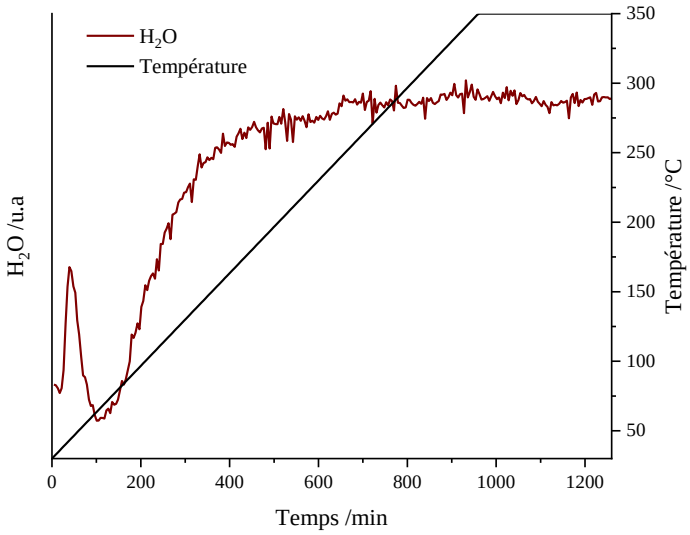



*Figure 4 Suivi de la quantité d'eau en fonction du temps pendant la sulfuration du catalyseur CoMoP au DMDS*

De l'eau est détectée dès les plus basses températures. Le premier pic d'eau est observé avec un maximum à 45 °C et correspond à l'élimination de l'humidité résiduelle présente sur les parois des différents éléments du pilote. La quantité d'eau dans la phase gaz augmente

ensuite régulièrement pour atteindre un plateau à 195 °C. Cette augmentation est due à l'élimination progressive, en phase gaz, de l'eau contenue initialement dans le SRGO sous l'effet de l'augmentation de la température. On ne distingue pas d'évolution particulière de l'eau qui pourrait être liée au début de sulfuration du catalyseur. Il est donc impossible d'utiliser le suivi de l'eau dans ces conditions de test pour étudier la sulfuration du catalyseur et ce suivi ne sera donc pas présenté pour les autres agents sulfurants étudiés.

### I.1.2. Caractérisation du catalyseur pendant la sulfuration

Le suivi des effluents en phase gaz a permis d'établir des températures d'intérêt pour effectuer des collectes de catalyseur pendant la sulfuration. Ces collectes ont été effectuées aux différents moments clés de la sulfuration en suivant le protocole défini dans le chapitre précédent. Les températures choisies pour étudier la sulfuration du catalyseur CoMoP au DMDS sont les suivantes :

- 210 °C : apparition du DMS – c'est donc à partir de cette température que de l'$H_2S$ commence à être formé dans le réacteur.
- 250 °C : le $CH_4$ apparaît à 245 °C et sa concentration dans la phase gaz augmente très fortement dès 250 °C – c'est donc à partir de cette température que l'$H_2S$ est généré en quantité importante.
- 290 °C : percée 1000 ppm en $H_2S$.
- 350 °C : correspond à la fin de la montée en température, cette température ne dépend pas des observations propres à la sulfuration au DMDS.
- 350 °C – 5h : correspond à la fin de sulfuration, cette température ne dépend pas des observations propres à la sulfuration au DMDS.

Les différents catalyseurs collectés ont été analysés par microscopie électronique en transmission afin d'observer la formation des feuillets ainsi que leur croissance. La Figure 5 ci-dessous présente des clichés du catalyseur CoMoP collecté à différentes températures de la sulfuration au DMDS.

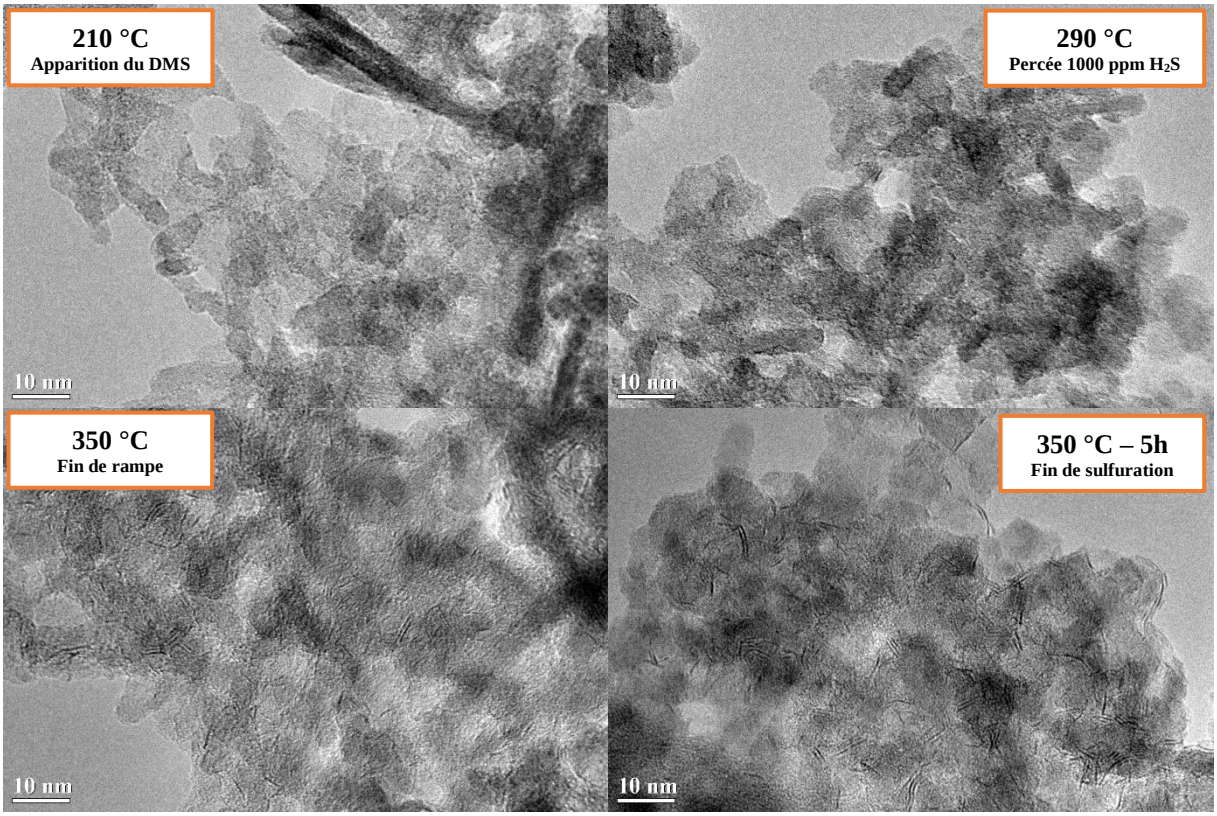



*Figure 5 Images des catalyseurs CoMoP collectés à différentes étapes de la sulfuration au DMDS obtenues au TEM*

Avant 290 °C (250 °C non présenté), aucun feuillet n'est observé. Au-delà de cette température, des feuillets, visibles sous forme de traits plus sombres, sont clairement identifiables. Ils sont de plus en plus nombreux au fil de la sulfuration. Les clichés du catalyseur collecté en fin de sulfuration (350 °C – 5h) sont utilisés afin de réaliser les distributions statistiques des feuillets de $MoS_2$ en longueur et en empilement qui seront présentées plus tard dans le chapitre VI.

Chaque catalyseur collecté a aussi été analysé par SPX afin d'étudier plus précisément l'évolution de l'environnement des métaux au cours de la sulfuration. La Figure 6 présente les spectres SPX des niveaux S2p, Mo3d et Co2p pour chaque température clé choisie. Les composantes issues des décompositions de ces spectres et mettant en évidence l'évolution des différentes espèces présentes au cours de l'activation sont également représentées.

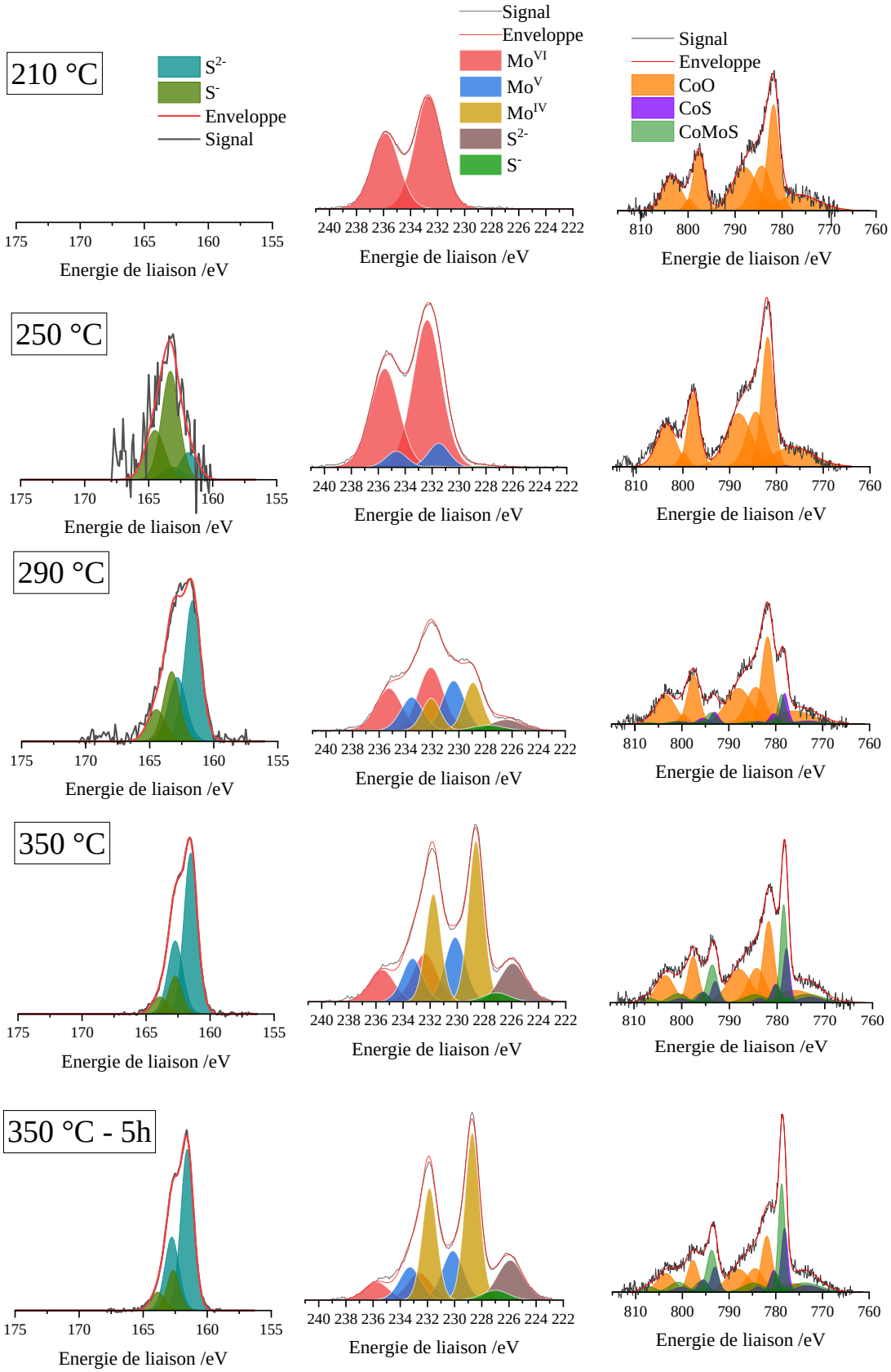



*Figure 6 Spectres SPX des niveaux $S_{2p}$ (à gauche), Mo3d et S2s (au centre) et $Co_{2p}$ des catalyseurs CoMoP collectés sulfurés au DMDS à différentes températures.*

À 210 °C, le soufre n'est pas détecté sur le catalyseur et les deux métaux sont présents sous leur forme oxyde uniquement, le $Mo^{VI}$-O (El $Mo3d_{5/2}$ = 231,7 eV) et le Co-O (El du pic principal $Co2p_{3/2}$ = 781,8 eV). Ceci est attendu du fait de l'absence de l'$H_2S$ dans le réacteur avant cette température.

À partir de 210 °C, du MeSH se condense en DMS entrainant la formation d'$H_2S$. Par conséquent la sulfuration peut débuter. Il a cependant été montré que la réaction MeSH → $CH_4$ + $H_2S$ était la voie majoritaire de production du $H_2S$ sur des catalyseurs de type CoMoP[6]. Cette réaction est en effet catalysée en présence d'un catalyseur hydrogénant alors que la réaction 2 MeSH → DMS + $H_2S$ nécessite plutôt des sites acides. Les proportions de $CH_4$ (très élevée) et de DMS (très faible) dans la phase gaz, malgré la solubilité plus élevée du DMS dans le SRGO, sont en accord avec cette étude et confirment que la source principale de $H_2S$ est bien la réaction MeSH + $H_2$ → $CH_4$ + $H_2S$. Sur le solide collecté à 250 °C, le rapport signal sur bruit du spectre SPX du S2p indique que la quantité de soufre présente sur le catalyseur est faible. Cette observation est en accord avec la très petite quantité de DMS détectée dans la phase gaz, et donc de $H_2S$ produit, entre 210 et 250 °C. Les spectres SPX du Mo3d et du Co2p montrent en effet que les métaux sont peu ou pas sulfurés à 250 °C. La sulfuration du molybdène débute à peine avec l'apparition en faible quantité d'espèces oxysulfures de $Mo^{V}$ (El $Mo3d_{5/2}$ = 231,5 eV)[7], la majeure partie du Mo restant donc sous forme de $Mo^{VI}$-O (El $Mo3d_{5/2}$ = 231,7 eV). Le spectre du soufre confirme cette observation puisqu'il met principalement en évidence un doublet dû à l'espèce $S_2^{2-}$ (El $S2p_{3/2}$ = 163,3 eV) qui correspond aux intermédiaires de sulfuration mis en évidence pour le Mo. Le cobalt reste quant à lui totalement en environnement oxyde (El du pic principal $Co2p_{3/2}$ = 781,9 eV).

Entre 245 °C et 290 °C, la quantité de méthane détecté en sortie de réacteur passe de 0 à son maximum (palier en $CH_4$ atteint à 290 °C), indiquant l'hydrogénolyse du MeSH et par conséquent la libération d'une grande quantité d'$H_2S$ dans le milieu réactionnel en un temps relativement court (environ 150 min). L'$H_2S$ n'étant quasiment pas détecté dans la phase gaz pendant cette période, il est donc consommé par le catalyseur dont la sulfuration progresse fortement. En effet, pour le catalyseur collecté à 290 °C, l'intensité du pic du S2p, et par conséquent la quantité de soufre détectée par SPX, augmente fortement. L'espèce $S^{2-}$ (El $S2p_{3/2}$ = 161,6 eV) devient majoritaire. La décomposition du spectre du niveau Mo3d met en évidence 3 doublets attribués aux différentes espèces à base de Mo rencontrées pendant la sulfuration, à savoir du $Mo^{VI}$-O, du $Mo^{IV}$ en environnement soufre (El $Mo3d_{5/2}$ = 228,9 eV) qui correspond à la phase $MoS_2$, et des oxysulfures de $Mo^{V}$. Concernant le $Mo^{V}$, on remarque que l'énergie de

liaison du $Mo3d_{5/2}$ passe de 231,5 à 230,1 eV. Cette diminution a déjà été observée dans d'autres travaux[4,5] et pourrait être attribuée à une évolution de l'environnement du $Mo^{V}$, compatible avec le remplacement progressif d'atomes d'oxygène par des atomes de soufre[8]. Les intensités de ces trois doublets liés au $Mo^{VI}$, $Mo^{V}$ et $Mo^{IV}$ sont proches, ce qui indique que les proportions relatives de ces trois espèces sont du même ordre de grandeur. Le spectre du Co2p évolue avec apparition de nouvelles composantes à des énergies de liaison plus basses dues à la formation de cobalt sulfuré. Deux nouvelles contributions sont mises en évidence. La première avec un pic principal d'énergie de liaison El $Co2p_{3/2}$ = 778,7 eV est attribuée à la présence de phase CoMoS. La seconde avec un pic principal d'énergie de liaison El $Co2p_{3/2}$ = 778,1 eV caractérise le sulfure de cobalt $Co_9S_8$.

Au-delà de 290 °C, le $CH_4$ atteint un plateau tandis que les % molaires des autres gaz (hormis $H_2S$) deviennent très faibles, ce qui indique que le DMDS se décompose totalement dès cette température. Parallèlement, la quantité d'$H_2S$ présente dans le réacteur passe de 0,1 à 4,1 % entre 290 et 350 °C (durée d'environ 180 min). La teneur en $H_2S$ continue à augmenter très légèrement pendant le palier à 350 °C pour se stabiliser à environ 4,6 % après 5h à cette température. Ceci semble donc indiquer que le catalyseur continue à consommer de l'$H_2S$ pendant ce palier mais de manière fortement atténuée. Les spectres SPX du S2p, Mo3d et Co2p du solide collecté à 350 °C évoluent nettement. Les intensités relatives des contributions du $S^{2-}$ (S2p), du $MoS_2$ (Mo3d) et du Co sulfuré CoMoS et $Co_9S_8$) augmentent tandis que celles des phases oxydes diminuent. Pendant le palier, les spectres du Mo3d et Co2p continuent à évoluer avec des contributions des $Mo^{VI}$-O et Co-O dont l'intensité diminue au profit de celles des phases sulfures confirmant que le catalyseur poursuit sa sulfuration durant le palier.

Les évolutions des quantités relatives de chaque espèce de soufre, de molybdène et de cobalt, issues des décompositions des spectres du S2p, du Mo3d et du Co2p (voir chapitre II) en fonction de la température sont respectivement présentées Figure 7, 8 et 9. Sur la Figure 7, l'évolution du ratio molaire S/Al, calculé à partir des aires des pics des niveaux S2p et Al2p, est également tracée. Les ratios molaires Mo/Al et Co/Al (disponibles Annexe 4) ne varient pas au cours de la sulfuration, ce qui indique qu'il n'y a pas d'agrégation forte de ces métaux pendant cette étape. Un phénomène d'agrégation se serait en effet traduit par la diminution du ratio Mo/Al.[9,10]

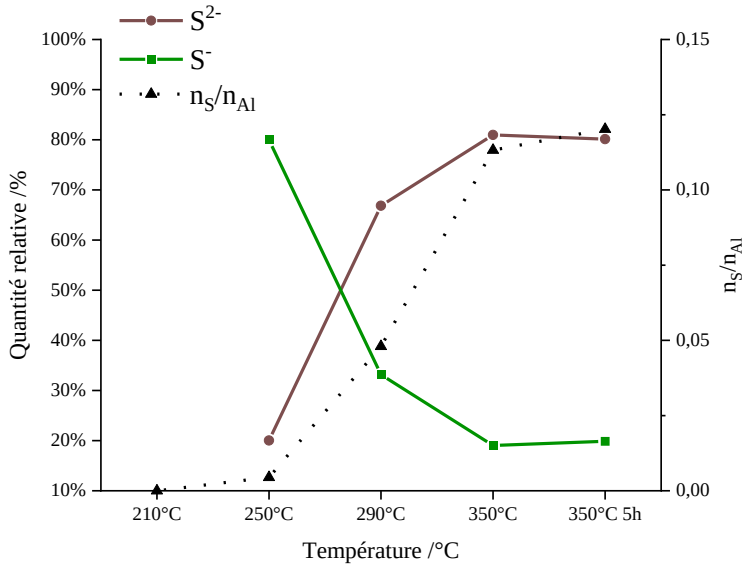



*Figure 7 Evolution des espèces soufrées et du rapport molaire S/Al sur le catalyseur CoMoP au cours de la sulfuration au DMDS*

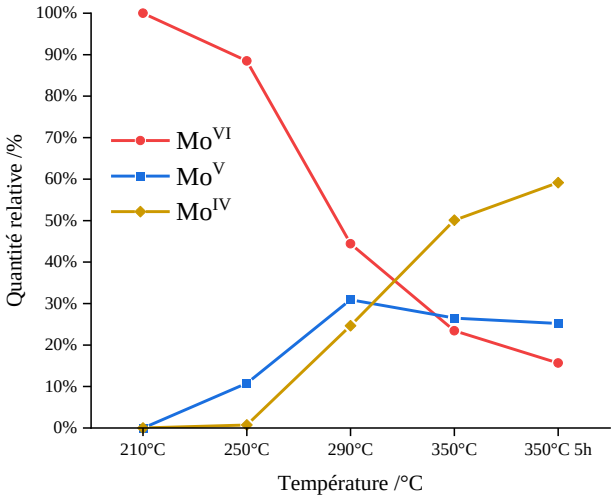



*Figure 8 Evolution des espèces de molybdène sur le catalyseur au cours de la sulfuration au DMDS*

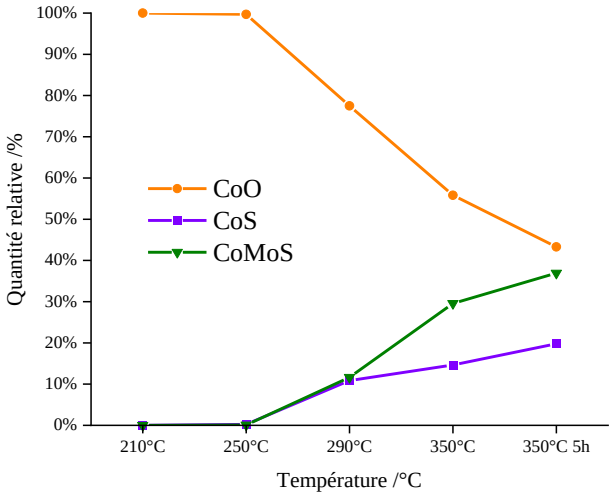



*Figure 9 Evolution des espèces de cobalt sur le catalyseur au cours de la sulfuration au DMDS*

Ces figures montrent bien l'absence de sulfuration avant 210 °C pour le molybdène et avant 250 °C pour le cobalt. Entre 210 °C et 250 °C, 12 % du molybdène se sulfure sous forme d'oxysulfures. Entre 250 °C et 290 °C, segment correspondant à la consommation massive d'$H_2S$, plus de 40 % du molybdène se sulfure en deux heures. Pendant cette période, les espèces oxysulfures se forment à la même vitesse que le $MoS_2$. Au-delà de 290 °C, le DMDS se décompose totalement, la quantité de $Mo^{IV}$ augmente régulièrement, y compris pendant le palier tandis que la quantité de $Mo^{V}$ reste quasi constante. Cette observation montre que la quantité de $Mo^{VI}$ qui se transforme en $Mo^{V}$ est proche de la quantité de $Mo^{V}$ se transformant en $Mo^{IV}$ après 290 °C.

Entre 250 et 290 °C, le cobalt se sulfure de façon équitable entre le $Co_9S_8$ et la phase CoMoS. Au-delà, la quantité de phase CoMoS est toujours majoritaire pour atteindre 37 % en fin de sulfuration.

L'évolution du soufre est cohérente avec ces observations, à 250 °C, l'espèce $S^-$ présente dans les oxysulfures est largement majoritaire puis le rapport s'inverse en accord avec la quantité croissante de $MoS_2$ et de Co en phases sulfures. Le ratio molaire S/Al augmente logiquement pendant la sulfuration avec la température.

## I.2. Etude de la sulfuration au DMS

Pour faire la sulfuration au DMS, le SRGO utilisé est dopé avec une teneur en soufre équivalente à celle du dopage à 1 % massique de DMDS (8,4 g/L). Le DMDS contient 68 % de soufre contre 52 % pour le DMS, ce qui conduit à un dopage de 11,08 g/L de DMS dans le SRGO.

### I.2.1. Décomposition de l'agent sulfurant au cours de la sulfuration

Le DMS étant un des produits de décomposition du DMDS, sa décomposition a donc été étudiée auparavant[1]. Réaction présentée lors de la décomposition du DMDS, l'équilibre MeSH = DMS + $H_2S$[2] ne va pas dans le sens indirect du fait de l'absence d'$H_2S$ à basse température, puis n'est pas visible quand de l'$H_2S$ apparait parce que le MeSH formé se décompose immédiatement sous l'effet de la température. Le DMS est donc considéré comme se décomposant directement en $CH_4$ et en $H_2S$ (Figure 10).

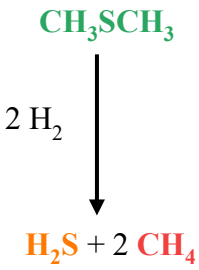



*Figure 10 Schéma de décomposition du DMS découlant du schéma de décomposition du DMDS[1]*

L'évolution des différents effluents est présentée dans la Figure 11 ci-dessous en présentant le pourcentage molaire de chaque espèce identifiée dans la phase gaz en fonction du temps. La rampe de température appliquée en fonction du temps est également présentée. L'absence de MeSH a été vérifiée lors de ce suivi.

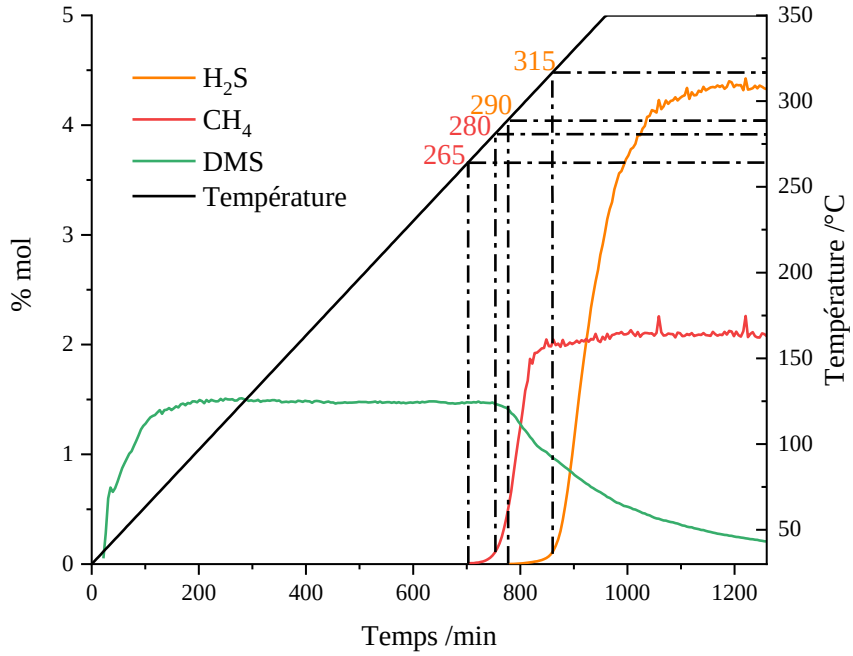



*Figure 11 Suivi des effluents gazeux par micro-GC pendant la sulfuration du CoMoP au DMS*

Le méthane est observé à partir de 265 °C avec une percée à 1000 ppm à 280 °C puis une augmentation abrupte jusqu'au palier à 350 °C pour atteindre environ 2 % molaire. L'$H_2S$ apparait vers 290 °C pour percer à 315 °C et atteindre un maximum de 4,5 % molaire pendant le palier final, soit un écart de 35 °C entre les percées de $CH_4$ et $H_2S$ correspondant à la consommation en soufre du catalyseur (Tableau 2). La quantité d'$H_2S$ qui atteint un maximum de 4,5 % molaire pendant le palier final contre 2 % molaire pour la quantité de méthane est due à la désulfuration de la charge gazole. Le taux en méthane observé (2 %) qui est deux fois supérieur à celui mesuré lors de la sulfuration au DMDS (1 %) à iso-teneur en soufre est en accord avec le schéma de décomposition proposé, le DMS délivrant deux fois plus de méthane que d'$H_2S$ alors que le DMDS fournit autant de méthane que d'$H_2S$.

*Tableau 2 Températures d'apparition et de maximum des différents produits de décomposition du DMS pendant la sulfuration du catalyseur CoMoP*

| | **CoMoP/$Al_2O_3$** | |
|---|---|---|
| | Apparition | Percée 1000 ppm |
| **$CH_4$** | 265 °C | 280 °C |
| **$H_2S$** | 290 °C | 315 °C |

## I.2.2. Caractérisation du catalyseur par SPX pendant la sulfuration

De la même façon que pour la sulfuration au DMDS, des catalyseurs ont été collectés à différentes températures pendant la sulfuration :

- 270 °C : Le $CH_4$ apparait à 265 °C – c'est à partir de cette température que de l'$H_2S$ commence à être formé dans le réacteur.
- 320 °C : percée 1000 ppm en $H_2S$ en sortie de réacteur
- 350 °C et 350 °C – 5h : solides collectés en fin de rampe et fin de sulfuration

Les catalyseurs ainsi collectés ont été analysés par SPX. Les décompositions des spectres SPX à chacune de ces étapes permettent d'évaluer l'évolution de la sulfuration (Figure 12). Les énergies de liaisons des différents pics principaux pour tous les spectres SPX sont disponibles Annexe 4.

A 270 °C, seule la sulfuration du molybdène a débuté avec l'observation de $Mo^V$ oxysulfure en faible quantité, en accord avec la présence unique de $S_2^{2-}$. Le cobalt n'est pas sulfuré à cette température malgré la présence d'$H_2S$ dans le réacteur. Comme dans le cas du DMDS, lorsque l'agent commence à se décomposer pour donner l'$H_2S$, le molybdène est le premier métal impacté. A la percée d'$H_2S$, 2,5 heures ou 50 °C plus tard (320 °C), la sulfuration du catalyseur est bien plus avancée avec la présence des phases sulfures base de molybdène et de cobalt, conformément à la présence majoritaire de soufre sous la forme $S^{2-}$. Les spectres des solides collectés en fin de rampe puis en fin de palier montrent bien que la sulfuration des métaux se poursuit jusqu'à la fin de l'activation.

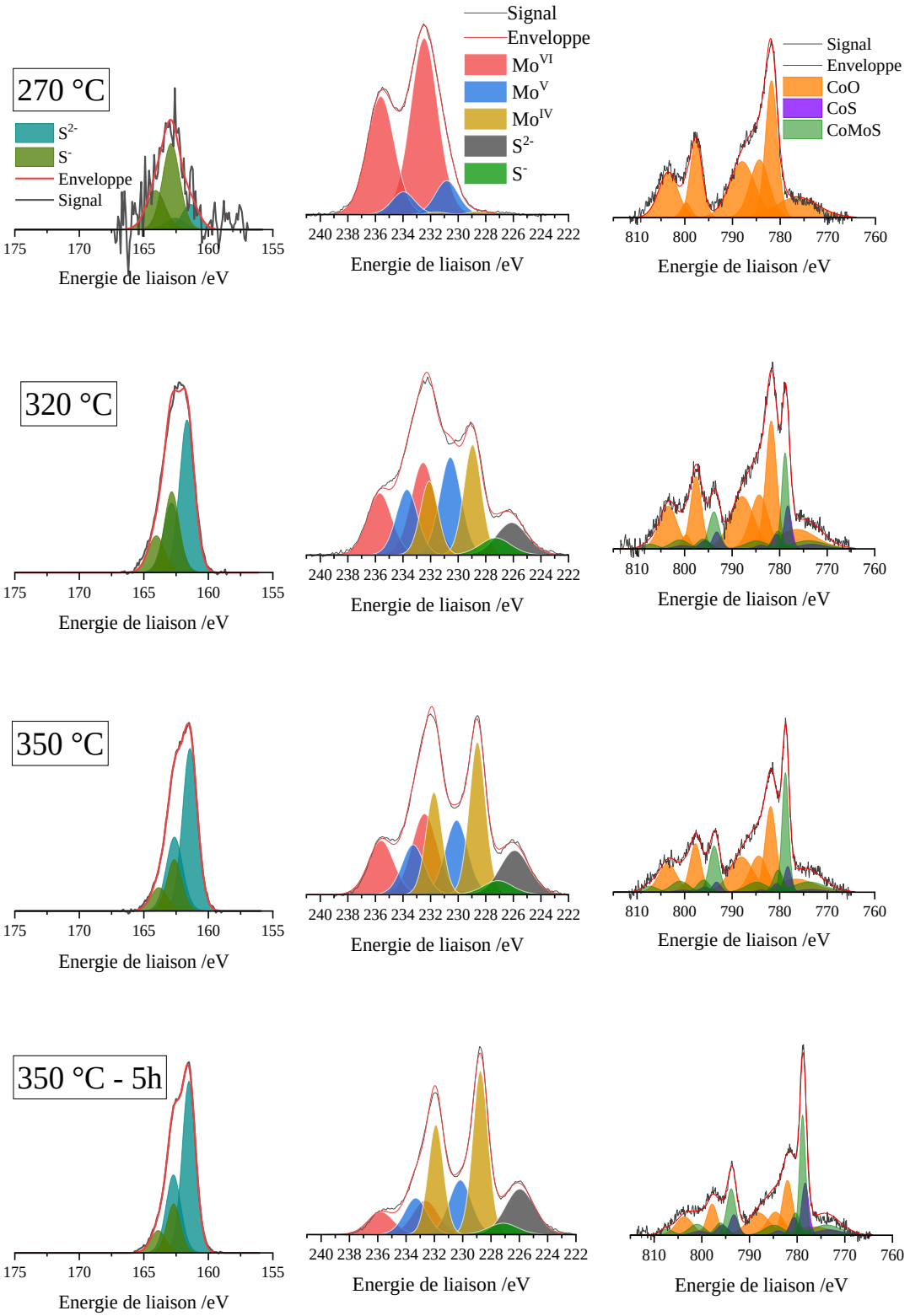



*Figure 12 Spectres SPX des niveaux $S_{2p}$ (à gauche), Mo3d et S2s (au centre) et $Co_{2p}$ des catalyseurs CoMoP collectés sulfurés au DMS à différentes températures.*

L'évolution des espèces en fonction de la température (Figures 13, 14 et 15) permet de rendre compte quantitativement des observations réalisées sur les spectres SPX.

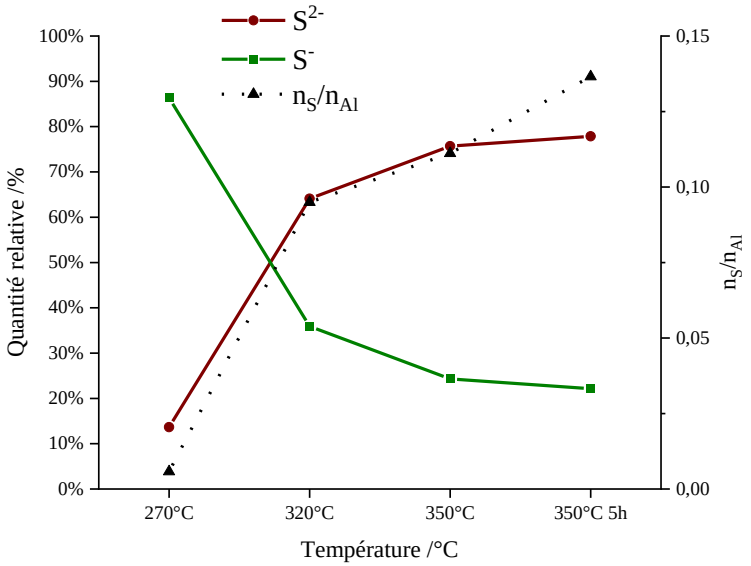



*Figure 13 Evolution des espèces soufrées et du rapport molaire S/Al sur le catalyseur CoMoP au cours de la sulfuration au DMS*

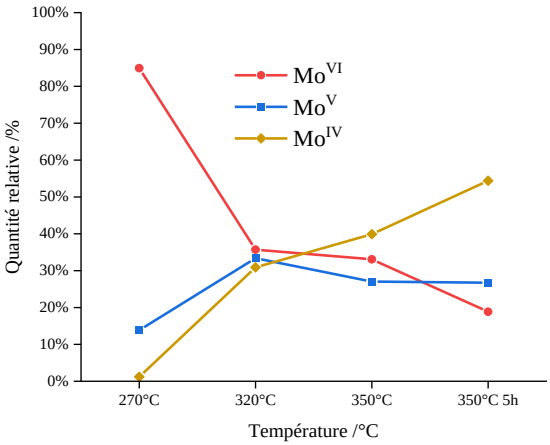



*Figure 14 Evolution des espèces de molybdène sur le catalyseur au cours de la sulfuration au DMS*

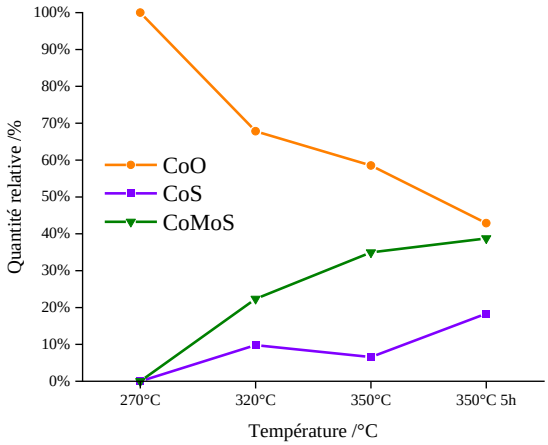



*Figure 15 Evolution des espèces de cobalt sur le catalyseur au cours de la sulfuration au DMS*

A 270 °C, 15 % du molybdène est sous forme d'oxysulfures, l'$H_2S$ étant produit en quantité très faible (décomposition du DMS à partir de 265 °C). La sulfuration du cobalt n'a pas débuté. Entre 270 et 320 °C, correspondant à l'apparition massive d'$H_2S$, soit en 2 heures 30, presque 50 % du molybdène oxyde disparait avec 30 % du molybdène sous forme de $Mo^{IV}$ à 320 °C. Le cobalt se sulfure aussi rapidement et la formation de Co en phase CoMoS est favorisée par rapport à la formation de $Co_9S_8$. Entre 320 °C et la fin de sulfuration, la quantité de phase oxysulfure se stabilise autour de 30 % indiquant que comme pour le DMDS, la vitesse

de sulfuration du $Mo^{VI}$ en $Mo^{V}$ est identique à celle de la sulfuration du $Mo^{V}$ en $Mo^{IV}$. Les quantités de $Co_9S_8$ et de phase CoMoS augmentent de façon conjointe pendant cette période.

De même que les pourcentages en phases $MoS_2$ et CoMoS, le ratio S/Al continue à augmenter jusqu'à la fin du palier final, ce qui pourrait indiquer que la sulfuration du catalyseur n'est pas encore terminée à la fin de la procédure. Les deux autres ratios métal/Al sont stables (Annexe 4).

## I.3. Etude de la sulfuration au TBPS 54

Afin d'effectuer la sulfuration au TBPS 54, le SRGO est dopé avec 10,59 g/L de TBPS 54 dans le SRGO pour correspondre à un dopage iso-soufre de 1 % en DMDS puis est injecté dans le réacteur.

### I.3.1. Décomposition de l'agent sulfurant au cours de la sulfuration

Le TBPS ne peut être détecté dans la phase gaz par le microGC utilisé ici. Pour étudier la décomposition du TBPS, seuls les composés issus de la décomposition de cet agent sulfurant ont pu être suivis. Deux composés principaux, le *tert*-Butylthiol et l'isobutane (et/ou isobutène) ont été proposés comme issus de la décomposition du TBPS par Chevron[11]. Le schéma représentant le mécanisme de décomposition proposé est présenté Figure 16.

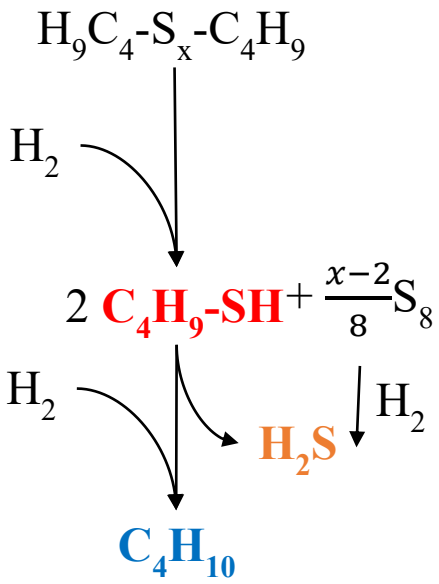



*Figure 16 Schéma de décomposition du TBPS 54*

Nos différents chromatogrammes sont en accord avec la formation de ces composés, l'isobutane ne pouvant être distingué de l'isobutène dans nos conditions d'analyse. Leur suivi (leurs quantités étant exprimées en unités arbitraires) ainsi que celui du pourcentage molaire d'$H_2S$ en fonction du temps sont présentés dans la Figure 17 ci-dessous.

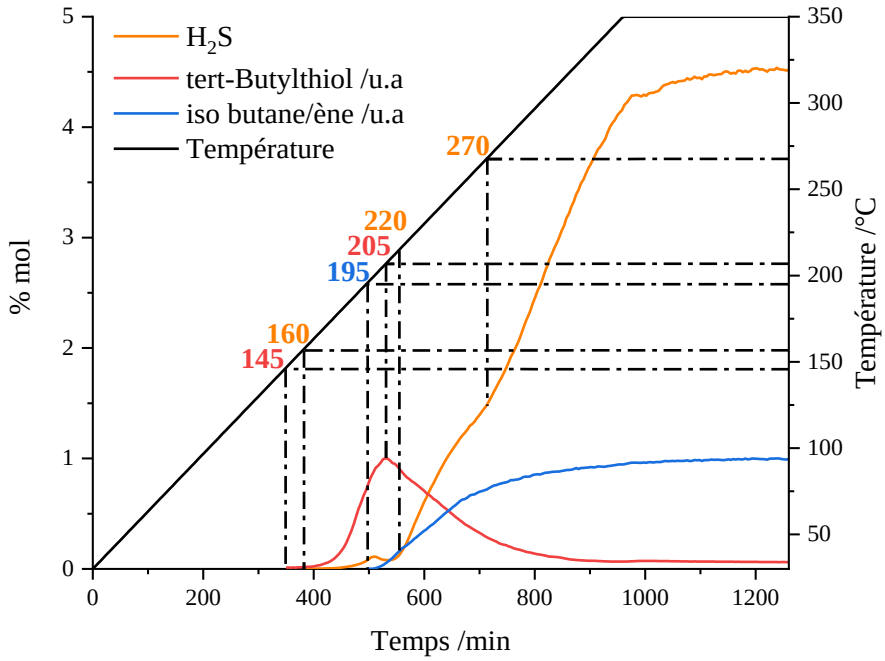



*Figure 17 Suivi des effluents gazeux par micro-GC pendant la sulfuration du CoMoP au TBPS 54*

Le TBPS se décompose d'abord en *tert*-Butylthiol détecté à partir de 145 °C et atteint un maximum à 205 °C. Du soufre est alors libéré dans le réacteur et compte-tenu de la présence d'$H_2$, de l'$H_2S$ est formé (détecté à 160 °C). Ensuite, à partir de 195 °C, le thiol va lui-même se décomposer en isobutane avec une quantité croissante en fonction du temps - dans le même temps, la quantité d'$H_2S$ augmente considérablement - avant que sa vitesse de formation ne décroisse pour se stabiliser durant le palier de sulfuration.

Une diminution de la teneur en $H_2S$ peu après son apparition vers 200 °C est également observée (obtention d'un creux au niveau du suivi). Enfin, une rupture de pente (jamais observée auparavant) aux alentours de 270 °C est constatée dans le suivi d'$H_2S$ et correspond à la stabilisation de la vitesse de formation de l'isobutane.

## I.3.2. Caractérisation du catalyseur pendant la sulfuration

De la même façon que pour les sulfurations précédentes, des collectes de catalyseur ont été faites à différentes températures pendant la sulfuration. Les températures choisies dépendent des observations sur l'évolution des différents produits de décompositions et sont les suivantes :

- 190 °C : l'iso butane apparait à 195 °C mais de l'$H_2S$ est déjà observé à 160 °C. Le but est de vérifier un éventuel début de sulfuration des métaux
- 220 °C : percée 1000 ppm en $H_2S$ en sortie de réacteur
- 270 °C : rupture de pente de la teneur en $H_2S$, permet également d'obtenir un point intermédiaire pendant la sulfuration
- 350 °C et 350 °C – 5h : solides collectées en fin de rampe et fin de sulfuration.

Les spectres SPX décomposés des niveaux $S_{2p}$, $Mo_{3d}/S_{2s}$ et $Co_{2p}$ des solides collectés sont disponibles Figure 18. Les Figures 19, 20 et 21 présentent l'évolution des quantités relatives des espèces à base de métaux et/ou de soufre.

A 190 °C, il y a de l'$H_2S$ dans le réacteur a minima depuis 1h30 ($H_2S$ est détecté à partir de 160 °C et le *tert*-butylthiol à 145 °C). Les spectres SPX confirment que la sulfuration du catalyseur a effectivement débuté. Le soufre $S^{2-}$ est déjà majoritaire et toutes les phases du cobalt et du molybdène sont présentes à la surface du catalyseur. Cependant, leurs quantités sont relativement faibles (~10 % $MoS_2$ et $Mo^V$ ; < 10 % CoMoS et sulfure de Co) à cette température la sulfuration se produit donc plus lentement (comparativement au DMS et DMDS) soit en raison de la température plus basse à laquelle elle débute, soit en raison d'une quantité d'$H_2S$ peu élevée. La quantité d'$H_2S$ produite entre 145 et 190 °C est en effet impossible à estimer puisque celle-ci est obtenue à partir du $S_8$ formé simultanément au *tert*-butylthiol qui n'est pas quantifié.

Les quantités de $Mo^V$ et $Mo^{IV}$ augmentent de façon similaire jusqu'à 220 °C. Le $Mo^V$ atteint ensuite un plateau entre 25 % et 30 %. Après 220 °C, les oxysulfures se convertissent autant qu'ils sont formés à partir du Mo oxyde. La sulfuration du Co oxyde est régulière pendant toute la procédure et le cobalt se sulfure équitablement entre la CoMoS et la phase $Co_9S_8$ (Figures 19, 20 et 21). En fin de sulfuration, 63 % du molybdène est sous forme de $MoS_2$ et 60 % du cobalt est sulfuré équitablement entre les phases CoMoS et $Co_9S_8$.

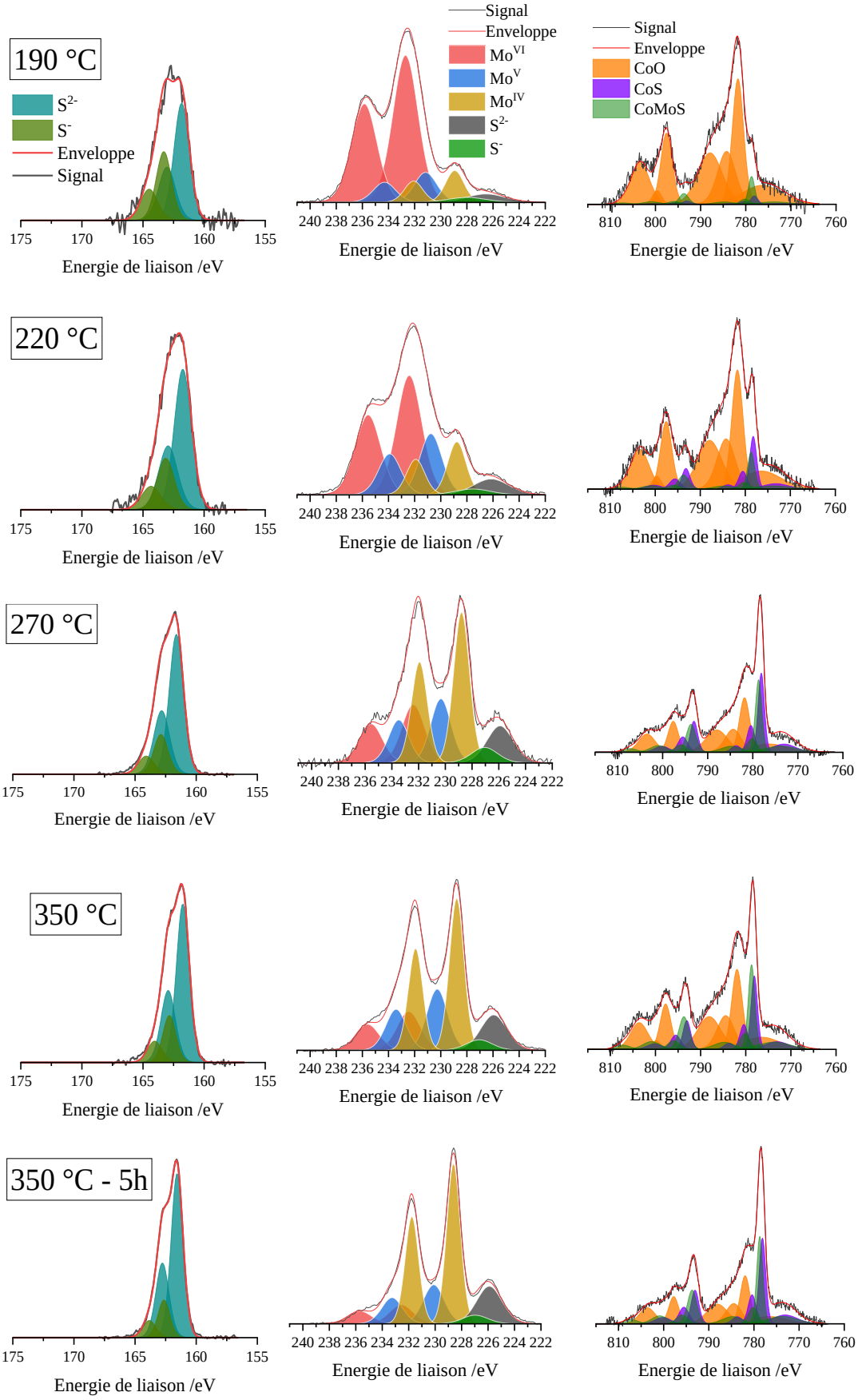



*Figure 18 Spectres SPX des niveaux $S_{2p}$ (à gauche), Mo3d et S2s (au centre) et $Co_{2p}$ des catalyseurs CoMoP collectés sulfurés au TBPS 54 à différentes températures*

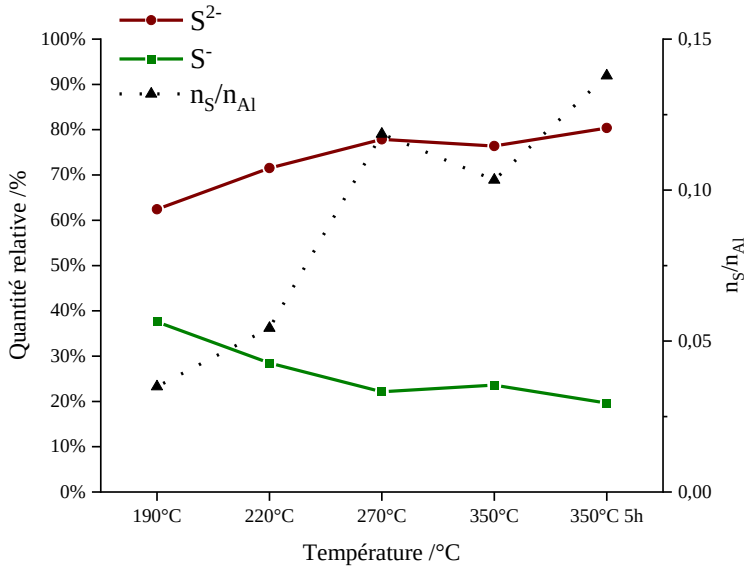



*Figure 19 Evolution des espèces soufrées et du rapport molaire S/Al sur le catalyseur CoMoP au cours de la sulfuration au TBPS 54*

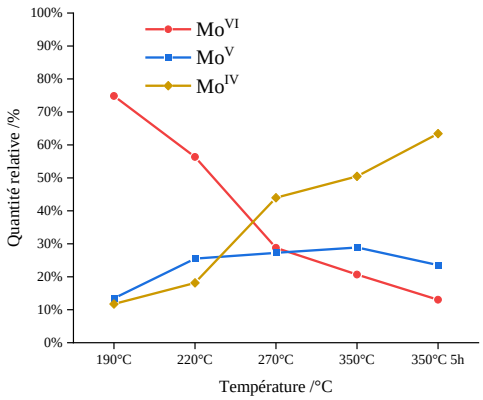



*Figure 20 Evolution des espèces de molybdène sur le catalyseur au cours de la sulfuration au TBPS 54*

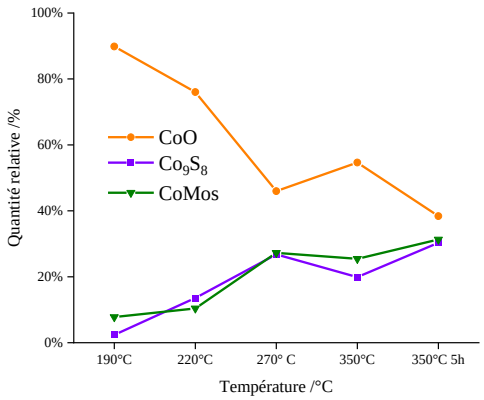



*Figure 21 Evolution des espèces de cobalt sur le catalyseur CoMoP au cours de la sulfuration au TBPS 54*

# I.4. Etude de la sulfuration au DMDO

Pour la sulfuration au DMDO, le SRGO utilisé est dopé avec 16,25 g/L de DMDO puis injecté.

## I.4.1. Décomposition de l'agent sulfurant au cours de la sulfuration

Comme l'agent précédent, le DMDO n'est pas détecté au niveau de l'analyseur dans la phase gaz. On s'intéresse donc aux deux composés principaux identifiés comme issus de la décomposition du DMDO sur les différents chromatogrammes. La complexité de la molécule

de DMDO ne permet pas d'établir la nature de ces produits de décomposition. Le suivi de ces composés (leurs quantités étant exprimées en unités arbitraires) ainsi que celui du pourcentage molaire d'$H_2S$ en fonction du temps sont présentés dans la Figure 22 ci-dessous avec la rampe de température appliquée.

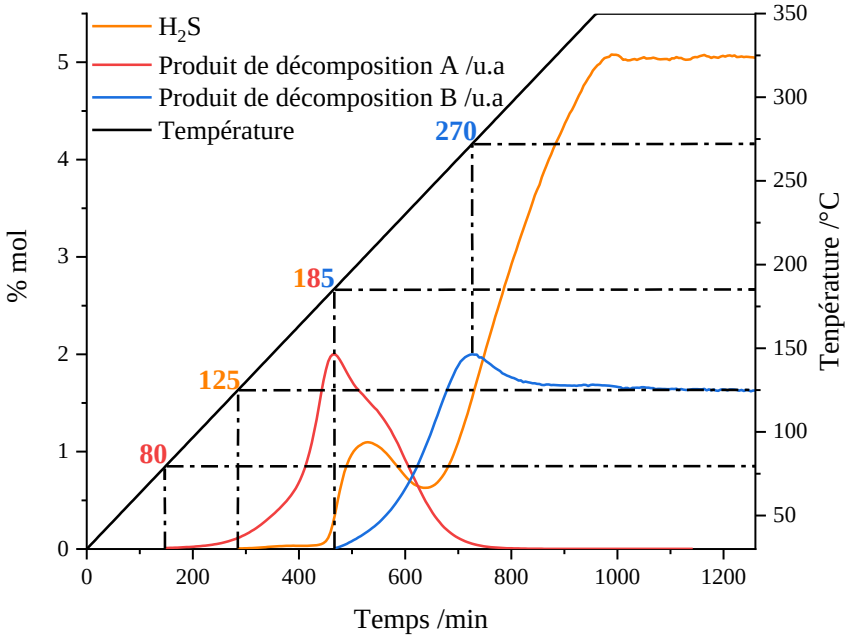



*Figure 22 Suivi des effluents gazeux par micro-GC pendant la sulfuration du CoMoP au DMDO*

Le premier produit de décomposition (A) est détecté à partir de 80 °C et atteint son maximum à 185 °C. Il décroit ensuite et à la même température, le second produit (B) apparait pour atteindre son maximum à 270 °C puis se stabiliser jusqu'à la fin de la sulfuration. Le second produit semble donc directement issu de la décomposition du premier (comme cela a pu être observé aussi pour la sulfuration au TBPS). L'$H_2S$ apparaît dès 125 °C, bien avant l'apparition du produit (B) de décomposition, mais il perce à l'apparition de ce composé pour atteindre un premier pic à 205 °C. Un creux est ensuite observé dans la concentration en $H_2S$ à 245 °C puis, lorsque le produit (A) se décompose, la teneur en $H_2S$ réaugmente pour atteindre son maximum pendant le palier à 350 °C. Compte tenu des observations réalisées, l'$H_2S$ ne provient pas seulement de la décomposition du produit (A) en (B). Une partie de cet $H_2S$ peut provenir de la décomposition du DMDO en ce produit (A) au moins en début de sulfuration, ou d'une autre réaction indiquant la présence d'autres sous-produits de décomposition non observés ici.

## I.4.2. Caractérisation du catalyseur pendant la sulfuration

De la même façon que pour les sulfurations précédentes, des collectes de catalyseur ont été faites à différentes températures pendant la sulfuration, selon l'évolution des différents produits de décompositions :

- 180 °C : température de percée d'$H_2S$ à 1000 ppm
- 230 °C : température intermédiaire entre les deux augmentations significatives de la teneur en $H_2S$
- 260 °C : à partir de 250 °C, une ré-augmentation de la teneur en $H_2S$ dans le réacteur est observée. Le point de collecte à 260 °C permet d'avoir une vision du catalyseur avant la montée finale de la teneur en $H_2S$
- 350 °C et 350 °C – 5h : fin de rampe et fin de sulfuration

Les catalyseurs ainsi collectés ont été analysés afin d'évaluer l'évolution de la sulfuration à chaque étape. Les Figures 23 à 26 présentent les spectres SPX décomposés et les quantifications qui en résultent.

A 180 °C, comme attendu d'après le suivi en chromatographie, du soufre est déjà présent sur le catalyseur. Du $Mo^{IV}$ est déjà détecté et la sulfuration du Co a également démarré. L'évolution des espèces (Figures 24, 25 et 26) en fonction de la température montre une sulfuration de 20 % du Mo oxyde et du Co oxyde à cette température. En montant à 230 °C, une grande partie du Mo se sulfure et la phase $MoS_2$ se forme déjà préférentiellement. Au-delà de cette température, la phase Mo oxysulfure se stabilise autour de 20 % indiquant qu'autant de Mo oxyde se sulfure en $Mo^V$ que de $Mo^V$ se sulfure en $Mo^{IV}$. Le cobalt se sulfure plutôt régulièrement en CoMoS et $Co_9S_8$, en faveur de la phase mixte. En fin de sulfuration, la répartition des espèces de Mo détectées est d'environ 18 % d'oxyde, 20 % de Mo intermédiaire et 62 % de Mo complétement sulfuré et 67 % du cobalt est sulfuré et réparti dans les 22 % de $Co_9S_8$ et 45 % de phase CoMoS.

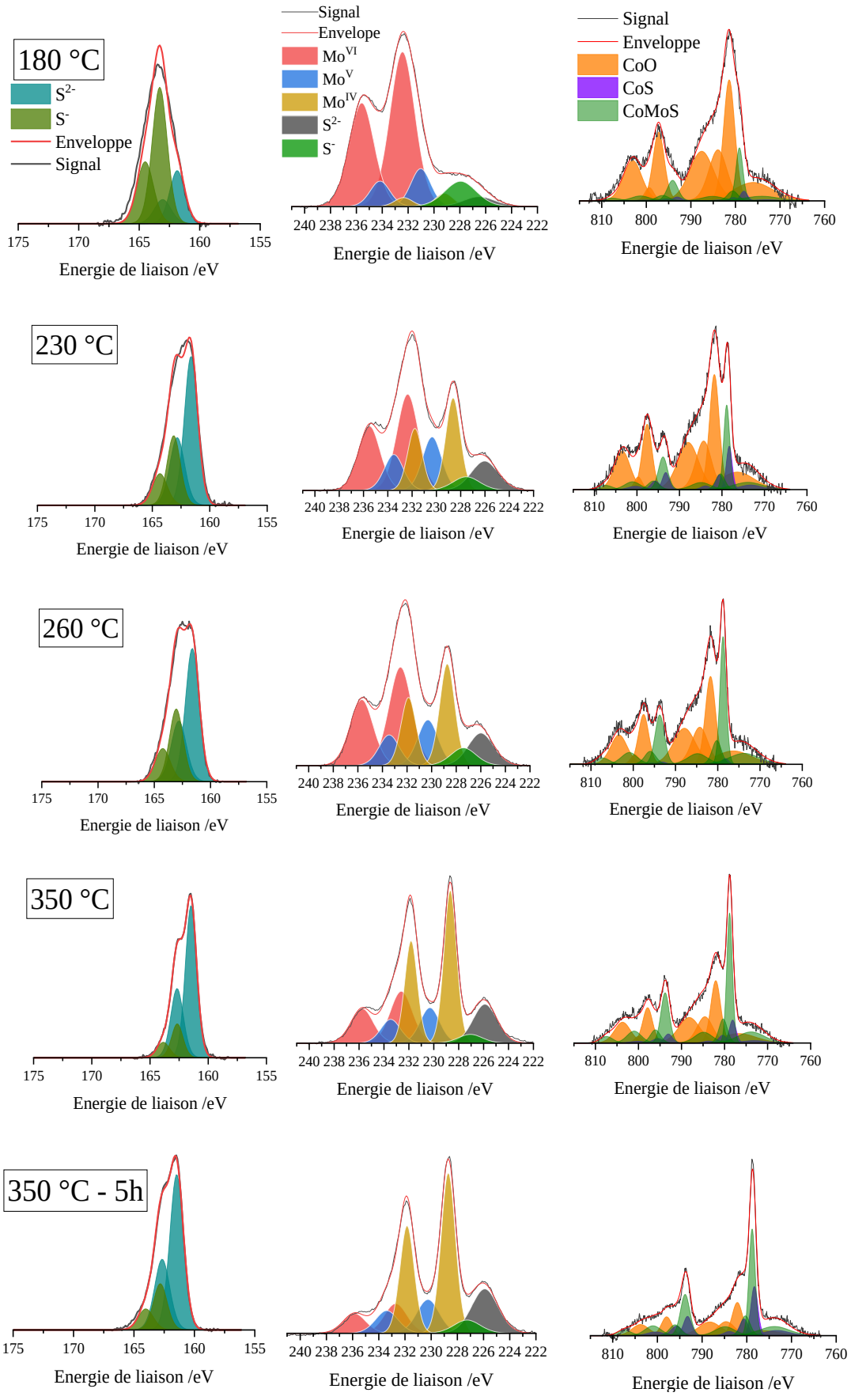



*Figure 23 Spectres SPX des niveaux S2p (à gauche), Mo3d et S2s (au centre) et Co2p des catalyseurs CoMoP collectés sulfurés au DMDO à différentes températures*

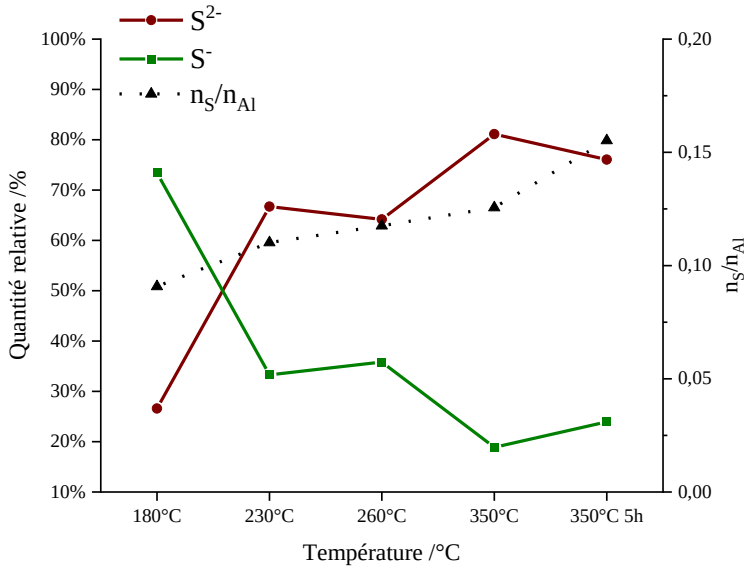



*Figure 24 Evolution des espèces soufrées et du rapport molaire S/Al sur le catalyseur CoMoP au cours de la sulfuration au DMDO*

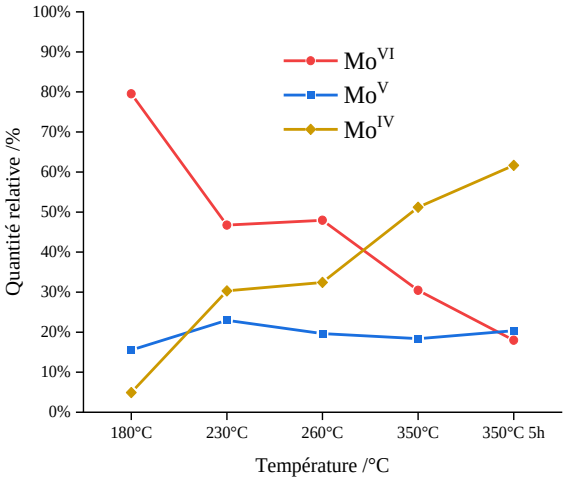



*Figure 25 Evolution des espèces de molybdène sur le catalyseur CoMoP au cours de la sulfuration au DMDO*

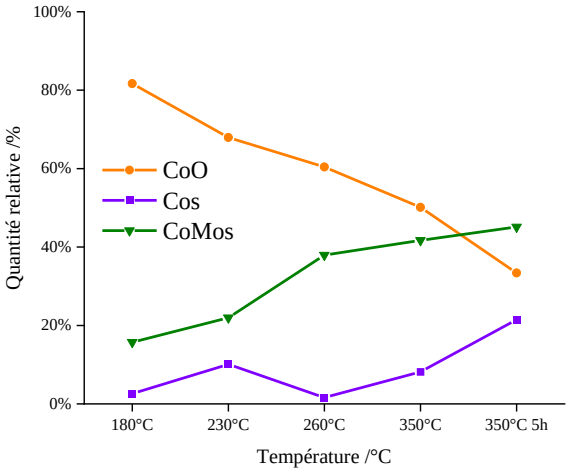



*Figure 26 Evolution des espèces de cobalt sur le catalyseur CoMoP au cours de la sulfuration au DMDO*

## I.5. Etude de la sulfuration sans agent sulfurant

La sulfuration du catalyseur sans agent sulfurant a été réalisée afin d'isoler l'effet de la charge vis-à-vis de la sulfuration du catalyseur CoMoP. Le protocole de sulfuration décrit au chapitre précédent est appliqué sans doper la charge qui contient environ 10400 ppm de soufre. Le SRGO étant composé d'une multitude de molécules soufrées, il n'est pas pertinent d'essayer de suivre ses produits de décomposition donc seule l'évolution de la quantité d'$H_2S$ en fonction du temps est présentée Figure 27.

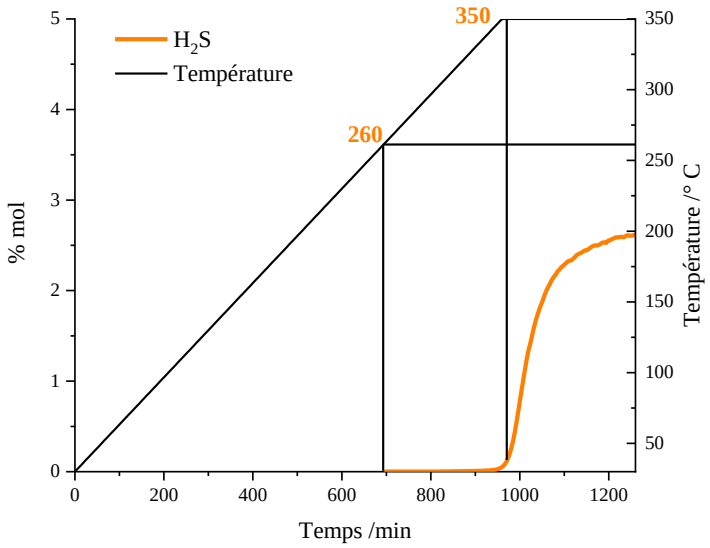



*Figure 27 Suivi de la production d'$H_2S$ pendant la sulfuration sans agent sulfurant du CoMoP*

De l'$H_2S$ est détecté par l'analyseur dès 260 °C, cependant la percée 1000 ppm a lieu beaucoup plus tard lors de la sulfuration, un peu après le début du palier à 350 °C. De la même façon que pour un agent sulfurant, les molécules soufrées les plus légères du SRGO se décomposent grâce à l'action du catalyseur couplée à la montée en température et l'$H_2S$ libéré déclenche le processus de sulfuration. L'écart de 90 °C entre la détection et la percée en $H_2S$ s'explique par la sulfuration du catalyseur qui consomme l'$H_2S$ libéré dans le réacteur mais également par l'éventuelle décomposition thermique d'une petite partie des molécules soufrées de la charge à 260 °C. Par conséquent, en présence d'un agent sulfurant, le rôle du soufre contenu dans la charge peut être négligé dans les processus qui initient le début de la sulfuration des métaux puisque ces agents commencent à libérer de l'$H_2S$ à des températures plus basses. La décomposition de la charge n'interfère donc pas avec les décompositions des agents et donc sur les observations réalisées précédemment. A l'inverse, lors de l'utilisation d'un agent sulfurant, le catalyseur est déjà sulfuré en partie ce qui permet à la charge de participer à la sulfuration. La teneur maximale en soufre atteinte est de 2,6 % molaire. Cette valeur concorde avec la valeur de 4,5 % molaire atteinte lors du dopage avec l'agent sulfurant.

# II. Discussion sur la nature des espèces impliquées dans la sulfuration

L'état de l'art sur la sulfuration en phase liquide est peu fourni. A l'inverse on peut trouver beaucoup plus d'études se concentrant sur la nature des espèces formées au cours de la sulfuration en phase gaz. Même si les deux types d'activation sont différents il est intéressant

de se pencher sur les études en phase gaz car elles permettent d'avoir une vision assez large des différents mécanismes de sulfuration pouvant exister. On s'intéressera ici aux études récentes menées par Quick-EXAFS *in-situ* sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL qui ont permis de proposer des mécanismes de sulfuration pour différents types de catalyseurs d'hydrotraitement.

## II.1. Espèces impliquées dans la sulfuration en phase gaz

Ces travaux, menés tout d'abord par Rochet *et al.* sur des catalyseurs $Mo/Al_2O_3$,$CoMo/Al_2O_3$[12] et $NiMo/Al_2O_3$[13] ont mis en évidence le passage du molybdène par un intermédiaire $MoS_3$ avant sa transformation en $MoS_2$ lors de la sulfuration en phase gaz des précurseurs oxydes. Cet intermédiaire avait déjà été proposé par Nicosia[14] il y a quelques années. De nombreuses équipes ont tenté de comprendre et de caractériser la structure du $MoS_3$ et aujourd'hui, un consensus existe sur la formule de ce composé de $MoS_3$ : $Mo^{IV}(S_2^{2-})(S^{2-})$[15,16]. En fonction du précurseur utilisé (Mo, CoMo ou NiMo) le nombre d'espèces intermédiaires de molybdène identifiées diffère. Ainsi, aucun intermédiaire oxysulfure n'est identifié lors de la sulfuration du CoMo alors que deux intermédiaires oxysulfures sont mis en évidence lors de la sulfuration du NiMo. Concernant la nature des espèces de promoteur identifiées, la phase finale CoMoS ou NiMoS n'a pas été isolée mais le promoteur est dans les deux cas sulfurés à plus de 80 % en fin de sulfuration.

Plais, dans ses travaux de thèse, a repris les résultats avancés par Rochet et a étudié la sulfuration *in situ* de cinq composés modèles au molybdène[17]. Ces composés, formés de $Mo^{VI}$, $Mo^{V}$ ou $Mo^{IV}$ initialement, passent dans 4 cas sur 5 par l'intermédiaire $MoS_3$ avant la formation finale de la phase $MoS_2$ confirmant la présence de cette espèce dans le mécanisme de sulfuration. La sulfuration de ces composés se fait en phase gaz entre 25 °C et 400 °C avec une rampe de 3 °C.min$^{-1}$ sous un débit de gaz $H_2/H_2S$ (90/10) de 15 mL.min$^{-1}$. Dans les quatre cas où elle est identifiée, la phase $MoS_3$ se forme dans une gamme de température assez large entre 140 °C et 310 °C et est maximale entre 225 °C et 280 °C.

En ajoutant un promoteur, lors de la sulfuration de différents $CoMo/Al_2O_3$, certains préparés à partir du dimère d'Anderson $Co_2Co_3Mo_{10}/Al_2O_3$ séché, calciné ou déshydraté et un autre par voie standard (HMA + nitrate de cobalt) $Co_{0,5}Mo/Al_2O_3$, la phase $MoS_3$ est également observée mais des intermédiaires oxysulfures se forment en amont, ce qui n'avait pas été observé initialement par Rochet[12]. Plusieurs structures d'intermédiaires oxysulfures sont identifiées, toutes différentes en fonction du précurseur oxyde de départ. Le modèle structural

proposé pour l'intermédiaire oxysulfure observé lors de la sulfuration du $Co_{0,5}Mo/Al_2O_3$, le précurseur le plus proche de ceux utilisés dans nos travaux, est présenté Figure 28. Il se base sur un fragment de $Mo_3S_7$ dans lequel le molybdène est déjà au degré d'oxydation +IV.

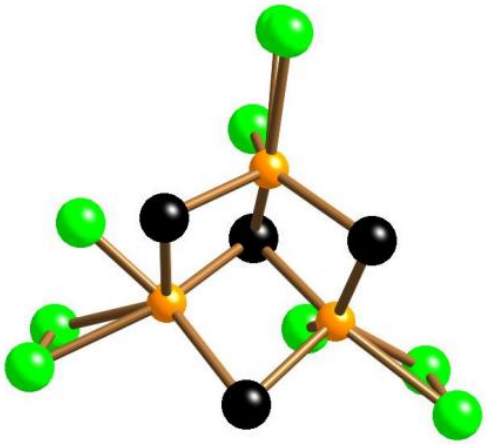


*Figure 28 Modèle structural de l'intermédiaire oxysulfure obtenu pour le catalyseur Co/Mo par Plais[17]. En vert : les soufres terminaux, en orange : les atomes de Mo et en noir les atomes de soufre pontant.*

Cet intermédiaire se forme directement à partir du Mo oxyde dès le début de la sulfuration et se transforme en $MoS_3$ entre 150 °C et 200 °C. Le $MoS_3$ commence à se convertir en $MoS_2$ dès 200 °C quasiment jusqu'à 400 °C (Figures 29 et 30). Lors de la sulfuration des autres précurseurs à base de dimère d'Anderson, plus le catalyseur a subi un traitement thermique important, plus le Mo oxyde commence à se sulfurer tard (Figure 29).

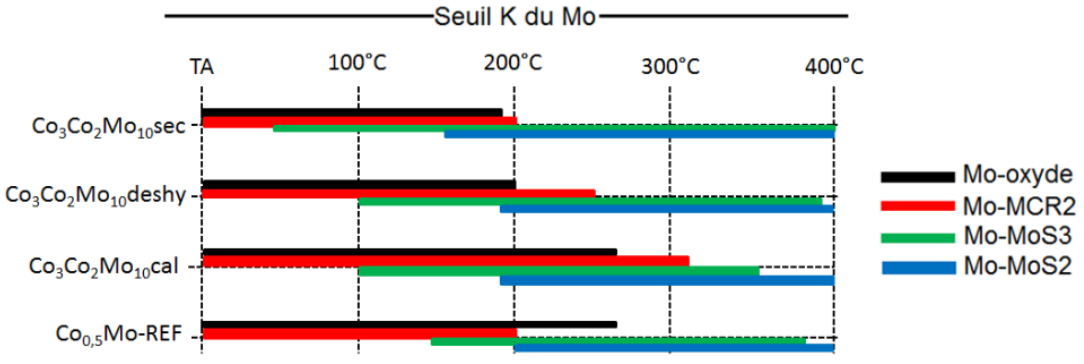



*Figure 29 Gammes de température des espèces rencontrées durant la sulfuration du molybdène des différents précurseurs utilisés par Plais[17]*

Plais a également étudié l'évolution des espèces de cobalt impliquées dans la sulfuration[17,18] en caractérisant puis en quantifiant ces espèces lors de la sulfuration. Sur une référence $Co/Al_2O_3$, deux espèces de cobalt sulfuré ont été identifiées, le $CoS_2$ et le $Co_9S_8$. Pendant la sulfuration en phase gaz de ce précurseur oxyde, le Co-O se transforme jusqu'à 200

°C en $CoS_2$ puis l'intégralité de cette espèce est convertie en $Co_9S_8$ à partir de 230 °C (80 % de conversion du $CoS_2$ en $Co_9S_8$ atteint à 270 °C). Lors de l'analyse de la sulfuration de précurseurs contenant du molybdène, la soustraction des deux espèces présentées ci-dessus a permis l'extraction d'une espèce supplémentaire de cobalt apparaissant même aux basses températures, attribuable à un motif CoMoS montrant l'interaction Co-S-Mo dès la formation de $MoS_2$ dans le système.

La sulfuration en phase gaz d'un $CoMo/Al_2O_3$, se traduit donc par la présence de Co oxyde initialement qui se convertit en $CoS_2$ et en « CoMoS » dès le début de la sulfuration et finalement en $Co_9S_8$ à partir du $CoS_2$ lors de l'augmentation de la température (à partir de 170 °C pour le $Co_{0,5}Mo/Al_2O_3$). En fin de sulfuration, le cobalt est présent sous forme d'oxyde non sulfuré, en phase CoMoS et dans une phase de $Co_9S_8$. (Figure 30). Il est important de noter que cette dernière phase n'est pas stable à basse température et revient à l'état de $CoS_2$ lors du refroidissement du catalyseur par exemple.

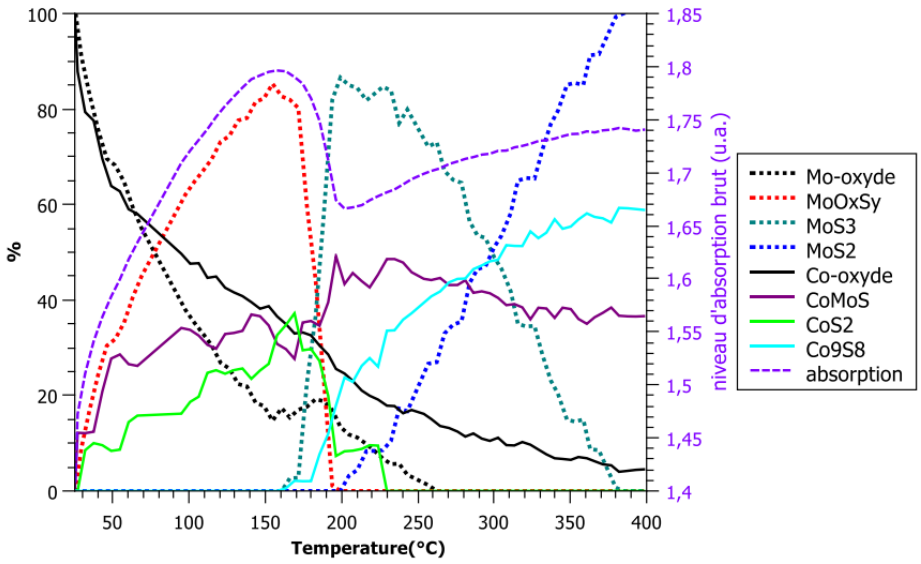



*Figure 30 Profil de concentration des espèces observées pendant la sulfuration obtenu par MCR-ALS aux seuils K du Co et du Mo pour le catalyseur $Co_{0,5}Mo/Al_2O_3$*[17]

Par la suite, Lesage a étudié la sulfuration par Quick-XAS *in situ* d'un $CoMoP/Al_2O_3$ séché en phase gaz[19]. Un intermédiaire oxysulfure est identifié dès l'ajout d'$H_2S$ dans le réacteur à basse température (25 °C à 31 °C). A partir de 85 °C, le $MoS_3$, second intermédiaire de sulfuration, est identifié et à 150 °C la phase finale $MoS_2$ apparait. Entre 160 °C et 230 °C, la quantité de $MoS_3$ se stabilise indiquant que la transformation $MoS_3 \rightarrow MoS_2$ a lieu à la même vitesse que la transformation Oxysulfure $\rightarrow MoS_3$ (Figure 31). Ces températures correspondent à celles de la sulfuration du solide $Co_3Co_2Mo_{10}$ séché sulfuré dans la thèse de Plais[17]. Lesage

propose un intermédiaire oxysulfure de molybdène pour la sulfuration qui ne sera pas présenté ici.

En suivant la sulfuration du cobalt, sans distinguer les phases de cobalt sulfurés finales ($Co_9S_8$ et CoMoS), Lesage[19] a également montré la présence d'une phase de cobalt intermédiaire de Co sulfuré (G-Co-C2 dans la Figure 31) entre le Co oxyde et le cobalt sous sa forme finale lors de la sulfuration en phase gaz. Cet intermédiaire est également attribué au $CoS_2$. Les températures de maximum de ces phases sont identiques à celles de l'étude de Plais même si la sulfuration ne se termine qu'à 400 °C, du $CoS_2$ étant détecté jusque-là.

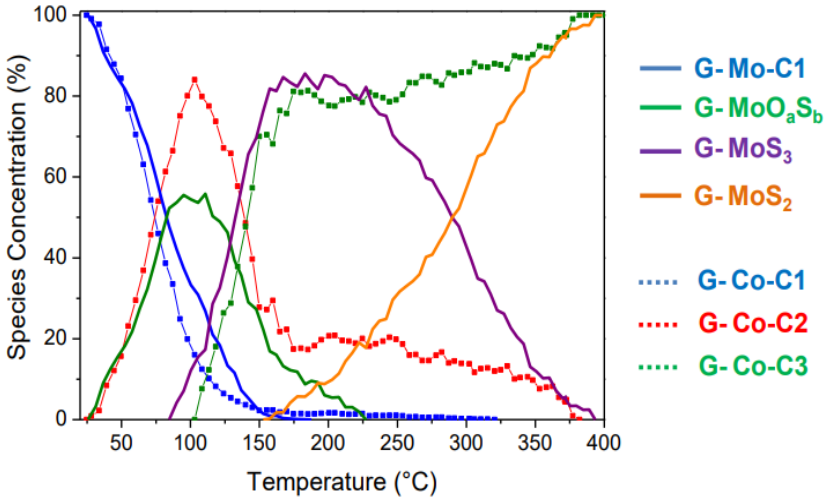



*Figure 31 Profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Co et du Mo pour un catalyseur CoMoP/$Al_2O_3$ séché*[19]

La genèse de la phase active d'autres catalyseurs d'hydrotraitement formulés à partir d'HPA bimétalliques MoW et leurs références Mo et W a également été étudiée par Nikulshina[20] puis par Kokliukhin[21]. Même si la nature des intermédiaires est différente de ceux observés lors des sulfurations présentées avant, quatre intermédiaires de molybdène sont identifiés dans tous les cas. Le premier composé Mo-oxyde, se transforme rapidement en oxysulfure de $Mo^V$ qui passe également par une phase $MoS_x$ avant sa transformation finale en $MoS_2$.

Toutes ces études mettent donc en évidence différentes espèces de Mo et de Co en fonction du précurseur oxyde utilisé mais ont pour point commun la présence systématique de l'espèce $MoS_3$. Aussi, la sulfuration des métaux commence dès l'ajout d'$H_2S$ dans le milieu à basse température et les taux de sulfuration estimés par MCR-ALS sont presque de 100 % pour

les deux métaux utilisés peu importe la performance catalytique associée. Ces valeurs sont très éloignées de ce que nous obtenons par SPX.

## II.2. Espèces impliquées dans la sulfuration en phase liquide

Lesage a également étudié le mécanisme de sulfuration des métaux du CoMoP en phase liquide[19]. L'agent sulfurant utilisé est le DMDS. Du fait de l'absence d'$H_2S$ aux basses températures, la sulfuration des espèces ne peut pas commencer et un premier intermédiaire oxyde est formé, attribué à une déshydratation ou une dépolymérisation de l'oxyde initial. Cet oxyde se convertit en intermédiaire oxysulfure de $Mo^V$ progressivement entre 90 °C et 230 °C indiquant la présence d'$H_2S$. Le $MoS_3$ se forme ensuite à 240 °C et se convertit en $MoS_2$ assez vite dès 255 °C. Sa concentration diminue progressivement jusqu'à la fin de la sulfuration à 350 °C (Figure 32).

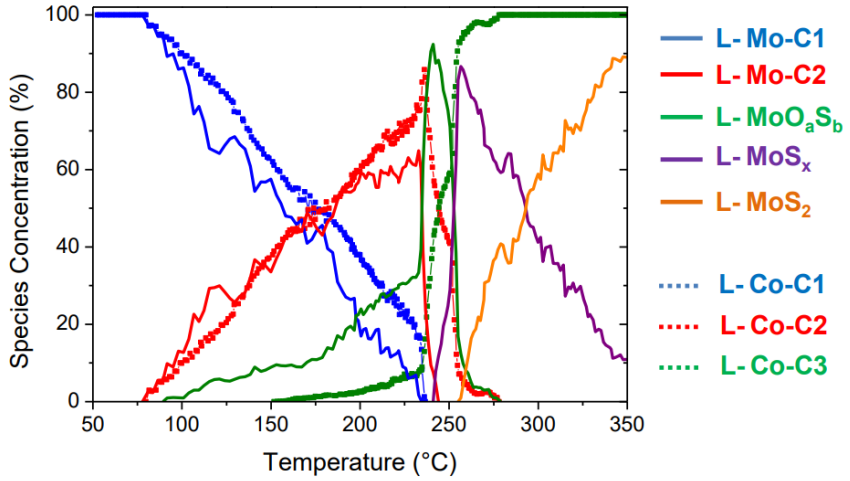



*Figure 32 Profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Co et du Mo pour un catalyseur CoMoP/$Al_2O_3$ séché sulfuré en phase liquide au DMDS*[19]

Lors de la sulfuration en phase liquide, la présence de $CoS_2$ n'est pas détectée, l'intermédiaire de sulfuration du Co étant sous forme de cobalt oxyde tétraédrique. Cet intermédiaire, formé entre 70 °C et 230 °C, se convertit très rapidement en l'espèce finale de cobalt entre 230 °C et 265 °C (Figure 32).

## II.3. Comparaison avec la sulfuration du CoMoP au DMDS

Pendant la sulfuration en phase liquide de Lesage[19,22], un oxysulfure de $Mo^V$ contenant du soufre est détecté dès 90 °C. Le méthane apparait beaucoup plus tard, à 226 °C et l'$H_2S$ à 274 °C. A l'apparition du méthane, Lesage met en évidence les espèces métalliques principales suivantes : Co oxyde, Mo oxyde et environ 30% de $Mo^V$ (Figure 32). Ces résultats sont en

accord qualitativement avec les observations réalisées par SPX pour le CoMoP collecté à 250 °C où seul 10 % du Mo est sulfuré sous forme d'intermédiaire $Mo^{V}$. Le dopage bien supérieur de la charge (4 % vs 1 % en DMDS) pourrait expliquer les différences quantitatives avec une sulfuration plus forte du $Mo^{VI}$ en $Mo^{V}$ (30 % contre 10 %). Au-delà de 274 °C pour Lesage, tout le cobalt est sulfuré et le molybdène est à quasiment 100 % sous forme de $Mo^{IV}$ ($MoS_3$ + $MoS_2$). Le cobalt est par ailleurs sulfuré à plus de 80 % avant l'apparition de l'espèce $MoS_2$ indiquant que le cobalt est placé dans son environnement final avant la formation des feuillets.

Si l'analyse SPX ne nous permet pas de séparer les différentes espèces de $Mo^{IV}$, l'espèce finale de cobalt se forme bien uniquement à l'apparition de molybdène à ce degré d'oxydation. Pendant l'intervalle 290 °C – 350 °C, le cobalt se sulfure préférentiellement en phase CoMoS par rapport au $Co_9S_8$, ce qui n'est pas le cas pour le reste de la sulfuration (avant 290 °C ou pendant le palier final). Ceci pourrait indiquer que la présence de l'espèce $MoS_3$ favorise la sulfuration du cobalt en environnement CoMoS puisque sur tous les autres intervalles le cobalt semble se sulfurer équitablement entre les deux phases sulfurées.

En revanche, les taux de sulfuration déterminés à l'aide du MCR-ALS sont loin de ceux observés par SPX quels que soient les catalyseurs étudiés[4–6]. Les valeurs obtenues « classiquement » sont d'ailleurs retrouvées par Lesage lors du passage de ces solides par SPX. Les analyses SPX montrent également que la sulfuration n'est pas terminée à 290 °C puisque les quantités de $Mo^{IV}$ et de Co sulfuré (CoMoS ou $Co_9S_8$) continuent de croitre jusqu'à la fin de la procédure de sulfuration.

S'il est donc possible de comparer les analyses SPX avec les analyses XAS de façon qualitative, il existe une grande différence sur les quantités de phases sulfurées observées par ces deux méthodes.

# III. Bilans massiques sur le soufre pendant toute la durée de la sulfuration

Afin d'essayer d'étudier quantitativement la consommation de soufre de notre catalyseur au cours d'une sulfuration, un bilan massique a été réalisé pour les sulfurations du CoMoP au DMDS et au DMS. Seules ces deux sulfurations ont été étudiées car il était possible de connaitre avec précision la composition de la phase gaz pour ces deux agents contrairement aux sulfurations au TBPS 54 et au DMDO.

## III.1. Définitions

En reprenant les termes définis lors du bilan massique rapide effectué en fin de sulfuration du CoMoP au DMDS, le débit de soufre dans la phase gaz en entrée en $g.min^{-1}$ est noté $S_{ge}$, le débit de soufre dans la phase liquide en entrée en $g.min^{-1}$ est noté $S_{le}$. De même, $S_{gs}$ et $S_{ls}$ sont les débits de soufre en $g.min^{-1}$ en sortie du réacteur dans les phases gaz et liquide après détente à pression atmosphérique du mélange SRGO-gaz. Il faut ici définir un nouveau terme représentant l'accumulation de soufre dans le réacteur pendant la sulfuration (adsorption, formation de phase active) : $S_{acc}$ exprimé en $g.min^{-1}$.

Vérifier le bilan massique sur le soufre revient donc à vérifier que $S_{le} + S_{ge} = S_{gs} + S_{ls} + S_{acc}$ à tout moment de la sulfuration. (Figure 33)

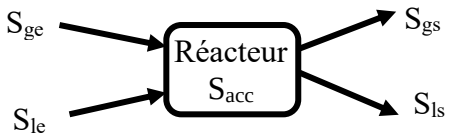



*Figure 33 Schéma de principe du bilan massique en soufre sur toute la durée de la sulfuration*

En entrée du réacteur, la phase gaz contient uniquement de l'hydrogène dont le débit est de 83,33 NL/min. Il n'y a donc pas de soufre donc $\underline{S_{ge} = 0\ g.min^{-1}}$ pendant toute la sulfuration. La phase liquide est quant à elle composée du SRGO dopé avec l'agent sulfurant. Afin d'être le plus précis possible, pour chaque bilan massique réalisé, quelques mL du liquide injecté pendant la sulfuration ont été prélevés et la teneur en soufre résiduelle a été mesurée par fluorescence UV selon la méthode décrite dans le chapitre II. En sortie du réacteur, la composition de la phase gaz est connue grâce à l'analyse en ligne effectuée par microGC. La teneur en soufre dans la phase liquide a été évaluée grâce à des prélèvements réguliers effectués tout au long des sulfurations. A la différence des prélèvements effectués après-test, ces derniers ne sont pas placés sous bullage d'azote pendant 2 heures afin de conserver au maximum le soufre dissout en phase liquide. Le soufre accumulé sera l'inconnue de ce bilan massique et nous essayerons d'évaluer sa quantité afin de la comparer aux quantités de soufre impliquées dans la formation de phase active.

# III.2. Bilan massique sur le soufre pendant la sulfuration au DMDS

## III.2.1. Hypothèses

Afin de réaliser le bilan massique sur le soufre pendant la sulfuration au DMDS, certaines hypothèses ont été faites afin de simplifier les calculs :

- Le débit de liquide en sortie en $mg.min^{-1}$ est considéré constant et égal au débit d'entrée.
- Les seules molécules soufrées dans la phase gaz en sortie sont le MeSH, le DMS, le DMDS et l'$H_2S$. La composition de la phase gaz est donc la suivante : $H_2$, $CH_4$ et les molécules soufrées listées plus haut.
- Lors du suivi en phase gaz de la sulfuration, le liquide émis est collecté dans un flacon tel que décrit dans le chapitre II. Ce flacon n'est pas purgé au cours de la sulfuration afin de ne pas perturber le ciel gazeux. Par conséquent, un reliquat de l'agent sulfurant ainsi que de ces produits de décomposition est observé tout au long de la sulfuration même si ces produits ne sont plus présents dans le réacteur à partir d'une certaine température. Ainsi, lorsque le MeSH atteint un maximum sur le suivi, le DMDS est considéré comme entièrement décomposé et n'est plus pris en compte dans le bilan. De la même façon, lorsque l'$H_2S$ perce à 1000 ppm et que le méthane atteint son plateau, la seule molécule soufrée considérée est l'$H_2S$.
- L'$H_2$ n'est pas dissout dans le SRGO lors de l'analyse du ciel gazeux qui se fait à pression atmosphérique et à température ambiante et ne s'accumule pas dans le réacteur. Cette hypothèse permettra de mesurer le débit de gaz de sortie au cours de la sulfuration.

## III.2.2. Soufre en entrée

L'analyse du soufre présent dans le mélange de SRGO dopé à 1 % en DMDS par fluorescence donne 16100 ppm (mg/kg) de soufre résiduel. Le débit de liquide injecté étant de 0,333 $mL.min^{-1}$ et sa densité étant de 0,842 $mg.L^{-1}$, le débit de soufre injecté $S_{le}$ est égal à $\underline{S_{le} = 4{,}52\ mg.min^{-1}}$ pendant la sulfuration. Ce débit est constant et représenté en bleu sur la Figure 34.

## III.2.3. Soufre en sortie

### III.2.3.a. Calcul de $S_{ls}$

L'analyse des différents prélèvements au cours de la sulfuration permet d'obtenir le soufre résiduel collecté en mg/kg sur un intervalle de temps donné. De la même façon que pour calculer $S_{le}$ il est possible d'utiliser le débit de liquide en $mg.min^{-1}$ pour obtenir le débit de soufre en $mg.min^{-1}$. Ce débit est calculé en considérant le soufre résiduel moyen sur l'intervalle de prélèvement. Par conséquent, pour tracer la courbe de $S_{ls}$ en fonction du temps, le débit obtenu sur un intervalle de temps donné est associé au temps au milieu de cet intervalle.

Pour chaque sulfuration, le liquide a été prélevé en continu sur toute la durée de la sulfuration (excepté la première heure) sur des intervalles de 1 heure ou sur des intervalles de 30 minutes, lorsque les variations de concentrations sont les plus marquées. Au total, cela représente 27 prélèvements pour la sulfuration au DMDS. Le tracé de $S_{ls} = f(t)$ est représenté en jaune sur la Figure 34.

### III.2.3.b. Calcul de $S_{gs}$

Le suivi par microGC permet une analyse plus fine de la quantité de soufre en phase gaz avec une analyse tous les 1,5 degrés. L'analyse donne un pourcentage molaire des composés d'intérêt dans la phase gaz en aval du pilote. Le débit de gaz en sortie n'est pas mesuré au cours de la sulfuration car il n'était pas possible de faire ces mesures. Cependant, il est possible de l'obtenir à partir des hypothèses émises, de la quantité détectée d'hydrogène (non étalonnée) et de la composition restante de la phase gaz.

Le débit d'entrée en $H_2$ est de 83,33 $NmL.min^{-1}$. Pendant les premières minutes de la sulfuration, l'$H_2$ est l'unique molécule présente en phase gaz en sortie et une aire $A_{H2}$ correspondante à ce débit est obtenue. Cette aire représente alors 100 % de la phase gaz.

L'aire obtenue évolue ensuite au cours de la sulfuration quand les autres produits de décomposition apparaissent. Ces produits représentent un pourcentage molaire et donc volumique de la phase gaz. En faisant la somme des pourcentages de ces autres produits ($\%_{effluents}$), il est possible de déduire le pourcentage d'$H_2$ dans la phase gaz pour chaque analyse ($\%_{H2} = 100 - \%_{effluents}$). Or, ce pourcentage correspond à une aire $A'_{H2}$. Par proportionnalité, il est possible de connaitre le débit réel de $H_2$ associé à cette aire $A'$ et faisant $83,33 \times A'_{H2} / A_{H2}$. Ceci est faisable car le détecteur TCD a une réponse linéaire. Lors des sulfurations, on obtient généralement $A'/A = 0,9$ en fin de sulfuration.

Ce débit ainsi obtenu correspond à un pourcentage donné de la phase gaz totale et il est donc possible d'estimer de cette façon le débit réel de gaz.

Vérification de la méthode de détermination de $S_{gs}$ :

Afin de valider nos hypothèses, on peut considérer les espèces soufrées dans le SRGO comme des molécules de thiophène. Cette molécule se décompose selon la réaction suivante :

$$C_4H_4S + 4\ H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$$

Avec 10 400 ppm de soufre dans le SRGO et un débit de SRGO de %massique(SRGO)*débit*densité(SRGO) = 0,99*20*0,84 = 16,6 $g.h^{-1}$ , on obtient un débit de soufre dans le SRGO de 0,173 $g.h^{-1}$. Soit 5,4 $mmol.h^{-1}$ de soufre et donc autant de thiophène. On consomme 4 fois cette quantité de matière en $H_2$ soit 21,6 $mmol.h^{-1}$ et avec un volume molaire de 22,414 L.mol, un débit de $H_2$ consommé total de 0,5 $L.h^{-1}$ soit 10% de l'hydrogène ce qui valide nos hypothèses.

En connaissant le débit de la phase gaz en sortie en $NmL.min^{-1}$ et sa composition en pourcentage, le débit de chaque effluent considéré peut être calculé en $NmL.min^{-1}$ puis ramené en $mol.min^{-1}$ en utilisant le volume molaire d'un gaz en conditions normales de pression et de température. Ces débits en $mol.min^{-1}$ sont ensuite transformés en $mg(S).min^{-1}$ en utilisant la masse molaire du soufre et le nombre d'atome de soufre par composé. La somme de ces débits représente $S_{gs}$ et est tracée en rouge en fonction du temps dans la Figure 34.

### III.2.4. Tracé des débits de soufre

La somme $S_{ls}$ + $S_{gs}$ en fonction du temps est tracé en orange Figure 34. La rampe de température appliquée est également présentée.

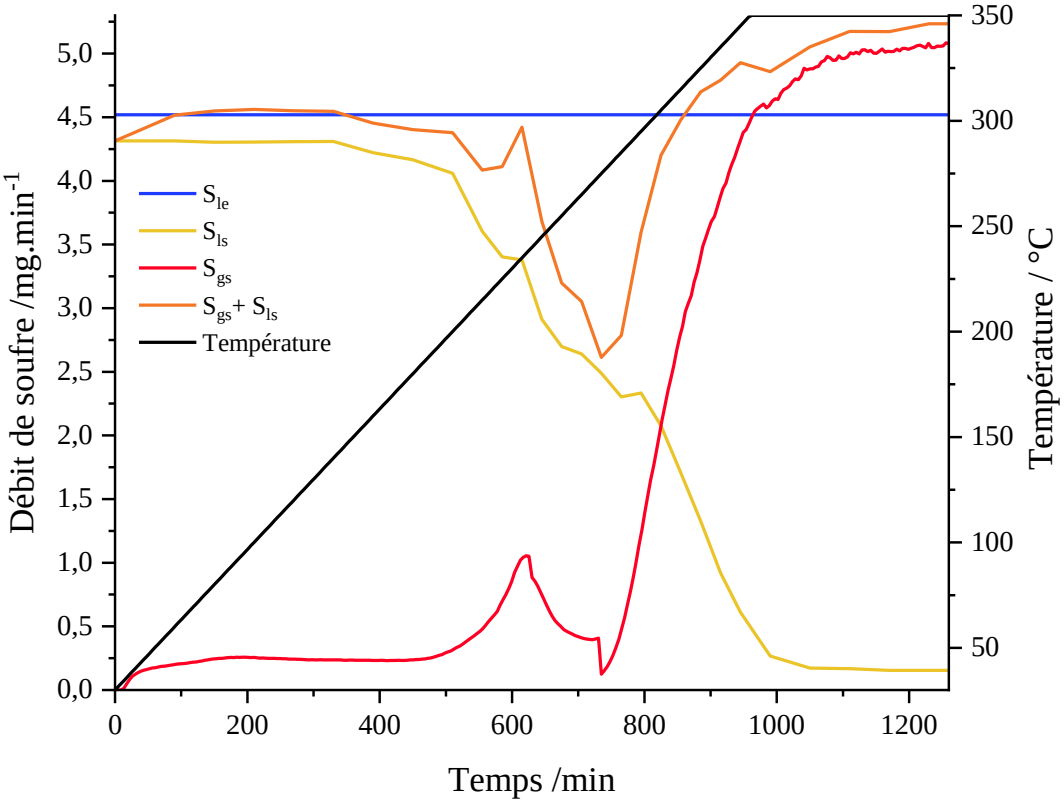



*Figure 34 Bilan massique sur le soufre lors de la sulfuration du CoMoP au DMDS*

Tout d'abord, lors des 330 premières minutes de sulfuration (jusqu'à 140 °C), la quantité totale de soufre détectée en sortie correspond bien à la quantité de soufre injectée. Ceci est en accord avec les observations réalisées lors du suivi des effluents qui ne montre pas de décomposition de l'agent sulfurant jusqu'à cette température.

Une diminution de la quantité totale de soufre en sortie est constatée à partir de 140 °C impliquant donc une consommation de soufre par le système catalytique. A cette température, le MeSH est déjà présent dans le réacteur (détecté dès 105 °C). Il est possible qu'une partie de ce thiol s'adsorbe sur le catalyseur. La quantité de soufre en sortie diminue ensuite pour atteindre un minimum de soufre à la percée 1000 ppm en $H_2S$ observée lors du suivi microGC. En début de palier à 350 °C une consommation de soufre plus légère est également constatée.

En fin de sulfuration, le débit de soufre en sortie est de 5,2 $mg.min^{-1}$ pour un débit en entrée de 4,52 $mg.min^{-1}$ soit un écart de 15 %. Compte-tenu des hypothèses réalisées cet écart est très satisfaisant pour notre bilan massique. Afin de quantifier tout le soufre accumulé, il faut intégrer l'aire correspondant à la différence entre le soufre en entrée et le soufre en sortie. Pour cela, compte-tenu de l'écart entre le soufre en entrée et en sortie en fin de sulfuration, nous avons décidé de modéliser une ligne de base avec un coefficient progressif permettant de

prendre en compte au mieux des incertitudes de mesures du fait de la variation de nombreux paramètres en régime transitoire.

Cette ligne de base a donc été modélisée à l'aide d'Origin® et l'aire représentée par un motif de remplissage en lignes parallèles, représentant l'intégrale de $S_{acc}$ sur toute la sulfuration (Figure 35), a été quantifiée.

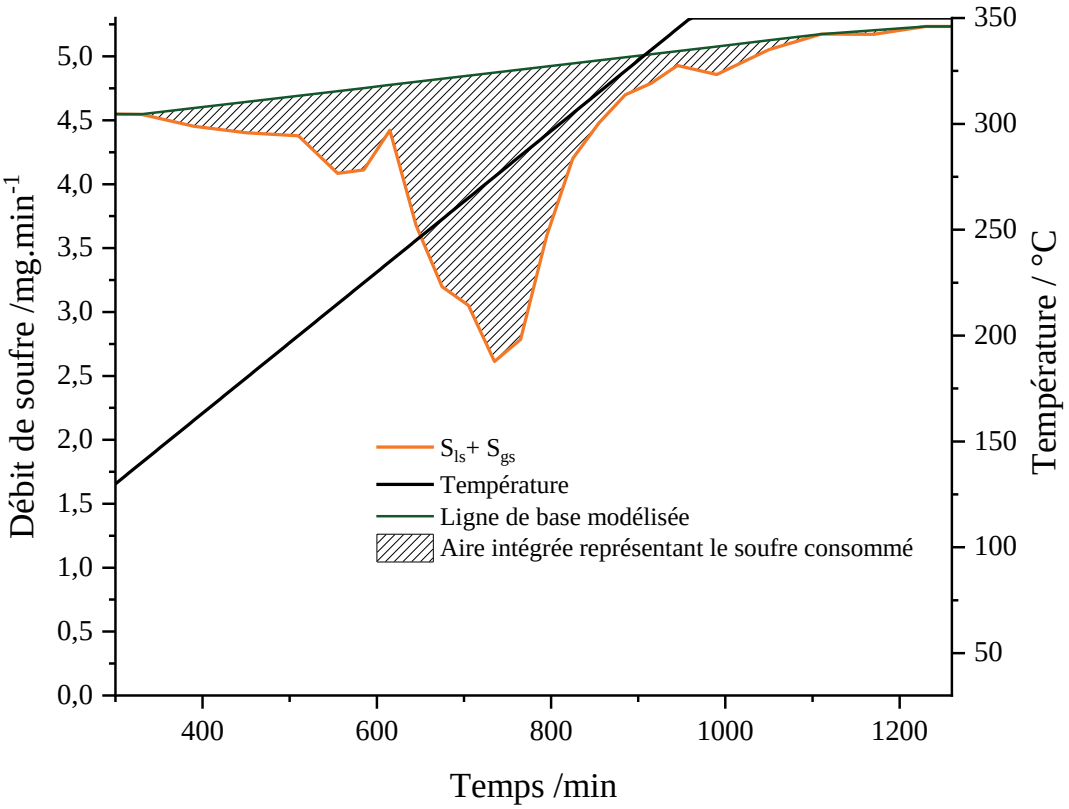



*Figure 35 Quantité de soufre consommée par le catalyseur lors de la sulfuration du CoMoP au DMDS*

La quantité de soufre consommée calculée par cette méthode est de $S_{acc}$(DMDS) = 474 mg de soufre. Cette masse correspond à un nombre d'atomes de soufre consommé par le système pendant la sulfuration : $N_S$(bilan DMDS) = $8{,}92.10^{21}$ atomes. Cette quantité sera utilisée plus loin dans cette partie afin de la lier aux analyses effectuées par SPX sur les catalyseurs collectés pendant la sulfuration.

# III.3. Bilan massique sur le soufre pendant la sulfuration au DMS

## III.3.1. Hypothèses

De la même manière que pour le bilan massique réalisé pendant la sulfuration au DMDS, des hypothèses ont été faites afin de simplifier les calculs :

- Le débit de liquide en sortie en $mg.min^{-1}$ est considéré constant et égal au débit d'entrée.
- Les seules molécules soufrées dans la phase gaz en sortie sont le DMS et l'$H_2S$. La composition de la phase gaz est donc la suivante : $H_2$, $CH_4$ et les molécules soufrées.
- Le DMS est considéré comme complètement décomposé à la percée 1000 ppm en $H_2S$ (315 °C).
- L'$H_2$ n'est pas dissout dans la phase liquide après détente des gaz en sortie de pilote et ne s'adsorbe pas dans le réacteur.

De la même façon que pour le bilan au DMDS, les différents débits de soufre ont été calculés à partir des analyses effectuées pendant la sulfuration.

## III.3.2. Soufre en entrée

Le mélange SRGO+DMS utilisé pour les sulfurations a été analysé au Sulf-UV et donne 16600 ppm de soufre. Le débit de liquide injecté étant de 0,333 $mL.min^{-1}$ et sa densité étant de 0,842 $mg.L^{-1}$, le débit de soufre injecté $S_{le}$ est égal à $\underline{S_{le} = 4,67\ mg.min^{-1}}$ pendant la sulfuration. Ce débit est constant pendant la sulfuration (en bleu Figure 36).

## III.3.3. Soufre en sortie

Une méthodologie similaire à celle appliquée pour le bilan massique au DMDS a été utilisée ici. Elle ne sera pas détaillée à nouveau. Pour la mesure de $S_{ls}$, 26 prélèvements au total ont été effectués.

## III.3.4. Tracé des débits de soufre

Le débit $S_{ls}$ est représenté en jaune Figure 36 et le débit $S_{gs}$ en rouge. Les tracés de $S_{le}$, $S_{ls}$, $S_{gs}$ et $S_{ls} + S_{gs}$ en fonction du temps sont donc présentés Figure 36.

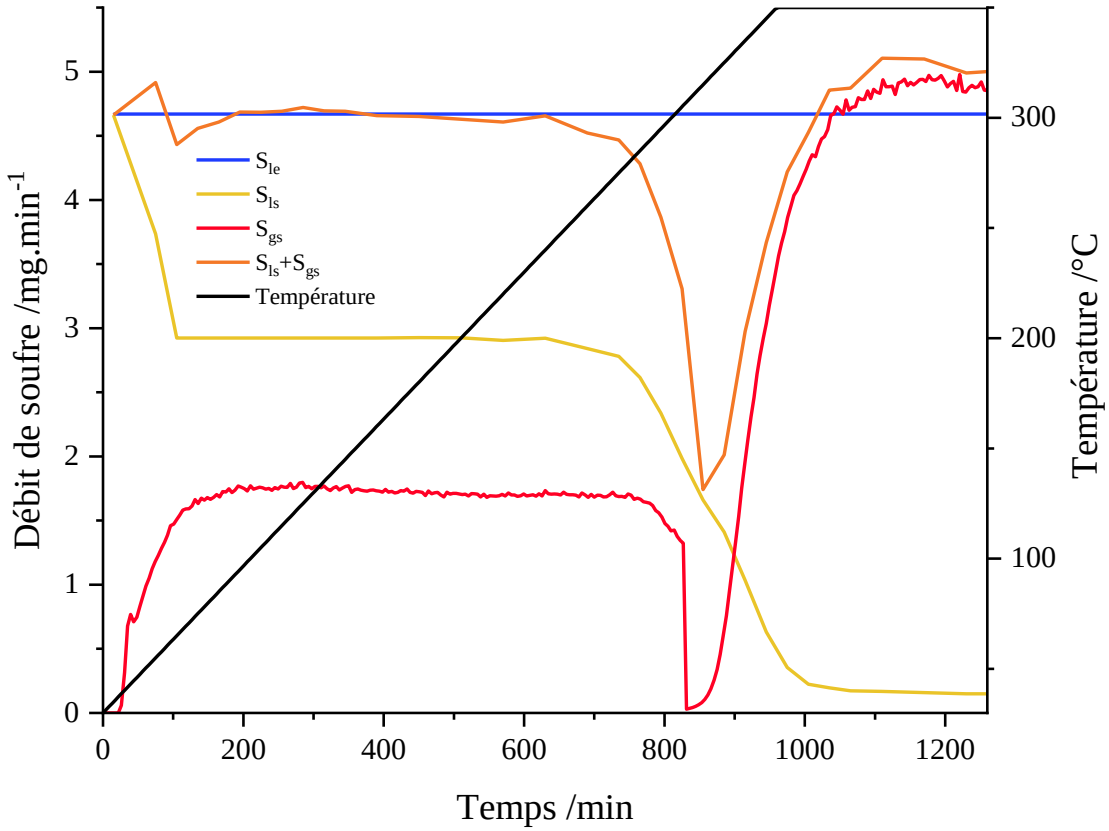



*Figure 36 Bilan massique sur le soufre lors de la sulfuration du CoMoP au DMS*

Tout d'abord, le premier élément marquant est la diminution importante du soufre en phase liquide pour cette sulfuration. Ceci est dû au DMS qui se retrouve en grande partie dans la phase gaz lors de la détente à la sortie du réacteur. Ce phénomène était beaucoup moins marqué lors de la sulfuration au DMDS qui possède une tension de vapeur 15 fois plus faible que le DMS (38 hPa contre 559 hPa à 25 °C – voir chapitre II).

Jusqu'à 240 °C, le soufre mesuré en sortie correspond au soufre injecté en entrée. Ceci est en accord avec les observations réalisées lors du suivi GC qui ne montrent pas d'$H_2S$ ou de décomposition du DMS avant 265 °C et l'apparition du $CH_4$ au niveau de l'analyseur. Une consommation de soufre par le catalyseur est observée ensuite avec un maximum lors de la percée 1000 ppm d'$H_2S$. En fin de sulfuration, la quantité de soufre quantifiée en sortie est supérieure à la quantité de soufre en entrée comme ce qui a été observé pour le bilan massique précédent.

La quantification du soufre consommé pendant la sulfuration a été réalisée selon la même méthodologie que pour le premier bilan massique et l'aire quantifiée ainsi que la ligne de base modélisée pour réaliser cette quantification sont présentées Figure 37.

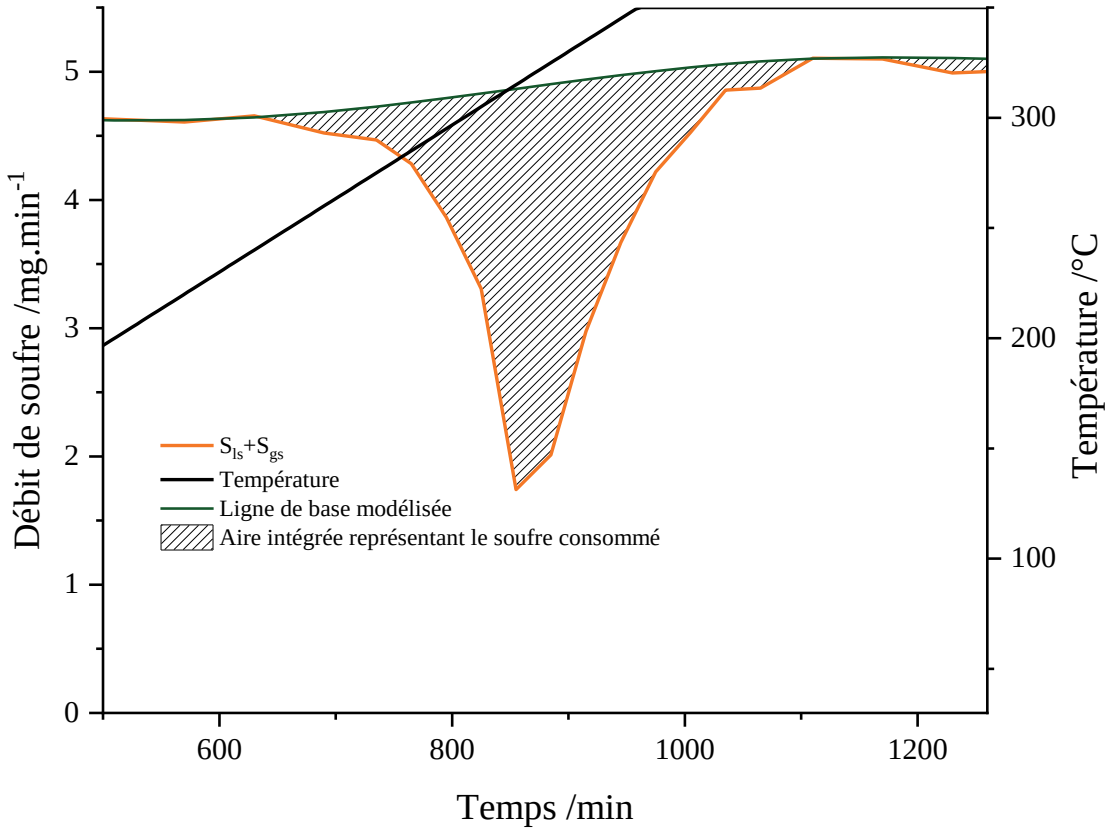



*Figure 37 Quantité de soufre consommée par le catalyseur lors de la sulfuration du CoMoP au DMS*

La quantité de soufre consommée calculée par cette méthode est de $S_{acc}$(DMS) = 444 mg de soufre. Ce qui représente : $N_S$(bilan DMS) = $8{,}36.10^{21}$ atomes de soufre.

## III.4. Corrélation entre le soufre détecté par SPX et le soufre consommé par le catalyseur en fin de sulfuration

### III.4.1. Quantité totale de molybdène et de cobalt dans le réacteur

En connaissant la masse de catalyseur CoMoP insérée dans le réacteur, il est possible de connaitre le nombre d'atomes de Mo et de Co dans le réacteur pour chaque sulfuration. Pour 10 mL de catalyseur CoMoP, la masse chargée dans le réacteur correspond à 6,47 g de solide. Ce catalyseur contenant 12 % massique de Mo (18 % $MoO_3$), avec un ratio molaire Co/Mo de 0,4, il contient théoriquement $N_{Mo}$ = $4{,}87.10^{21}$ atomes de Mo et $N_{Co}$ = $1{,}95.10^{21}$ atomes de cobalt.

### III.4.2. Corrélation entre la quantité de soufre détectée par SPX et la quantité de soufre accumulée pendant les sulfurations complètes au DMDS et au DMS

Lors des sulfurations du CoMoP au DMDS et au DMS, des catalyseurs ont été collectés à différentes températures. L'analyse SPX du molybdène ainsi que du cobalt sur ses solides a permis d'estimer la proportion de $Mo^{VI}$ (Mo-O), $Mo^{V}$ ($MoO_xS_y$) et $Mo^{IV}$ ($MoS_2$ ou $MoS_3$) et de Co-O, Co dans CoMoS et de $Co_9S_8$. Pour la suite de cette partie, on considère que chaque Co dans $Co_9S_8$ ou CoMoS est lié à un atome de soufre dans les deux cas (nommé Co dans CoS).

Le Tableau 3 rappelle les proportions de chaque phase sulfurée (Mo dans $Mo^{V}$, Mo dans $Mo^{IV}$ et Co dans CoS) sur chaque solide prélevé lors des sulfurations au DMDS et au DMS.

*Tableau 3 Proportions de Mo dans $Mo^{V}$, Mo dans $Mo^{IV}$ et Co dans CoS après décomposition des SPX des solides CoMoP prélevés pendant les sulfurations au DMDS et au DMS*

| Agent sulfurant | Point de collecte | $Mo^{V}$ /% | $Mo^{IV}$ /% | CoS /% |
|---|---|---|---|---|
| DMDS | 210 °C | 0 | 0 | 0 |
| | 250 °C | 11 | 0 | 0 |
| | 290 °C | 31 | 25 | 23 |
| | 350 °C | 26 | 50 | 44 |
| | 350 °C – 5h | 25 | 59 | 57 |
| DMS | 270 °C | 14 | 0 | 0 |
| | 320 °C | 33 | 31 | 32 |
| | 350 °C | 27 | 40 | 41 |
| | 350 °C – 5h | 27 | 54 | 57 |

Connaissant la quantité totale de chaque métal dans le réacteur et les proportions de chaque phase, on peut déduire le nombre d'atome de Mo ou de Co dans chaque phase. Aussi, chaque atome de Co dans CoS est lié à un atome de soufre, chaque atome de Mo dans $MoS_2$ est lié à deux atomes de soufre et Lesage, dans ses travaux[19] a proposé un intermédiaire de $Mo^{V}$ pour la sulfuration d'un CoMoP par du DMDS dans des conditions similaires aux nôtres pour lequel un atome de Mo est lié à 1,5 atomes de soufre. Par conséquent, il est possible de connaitre le nombre d'atomes de soufre dans la phase active en fin de sulfuration en suivant le calcul $N_S(SPX) = 1*\%_{Co\ dans\ CoS}*N_{Co} + (2*\%_{Mo\ dans\ MoIV} + 1{,}5*\%_{Mo\ dans\ MoV})*N_{Mo}$. Le Tableau 4

regroupe les quantités de soufre calculées selon cette méthode et la quantité de soufre consommée par le catalyseur calculée d'après le bilan massique.

*Tableau 4 Quantité de soufre présente sur chaque catalyseur prélevé pendant les sulfurations au DMDS et au DMS du CoMoP et comparaison avec la quantité de soufre consommée calculée lors du bilan massique*

| Agent sulfurant | Point de collecte | $N_S$(SPX) (*$10^{21}$) | $N_s$(bilan) (*$10^{21}$) |
|---|---|---|---|
| DMDS | 210 °C | 0 | - |
| | 250 °C | 0,864 | - |
| | 290 °C | 5,09 | - |
| | 350 °C | 7,67 | - |
| | 350 °C – 5h | 8,71 | 8,92 |
| DMS | 270 °C | 1,13 | - |
| | 320 °C | 6,08 | - |
| | 350 °C | 6,67 | - |
| | 350 °C – 5h | 8,36 | 8,36 |

Les quantités de soufre obtenues par SPX en fin de sulfuration correspondent donc à la quantité de soufre consommé par le catalyseur qui est calculée d'après le bilan massique pour les deux sulfurations. Ainsi cela confirme que l'intégralité du soufre accumulé pendant la sulfuration est bien impliquée dans la formation soit de phase active soit de $Co_9S_8$. De plus, les taux de sulfuration issus des décompositions SPX, de l'ordre de 75 % pour le molybdène ($Mo^V$ + $Mo^{IV}$) et 55 % pour le cobalt (CoMoS + $Co_9S_8$) sont compatibles avec le bilan massique réalisé. A titre d'information, 100 % de conversion du Mo en $MoS_2$ et du Co en CoS reviendrait à consommer $11{,}69*10^{21}$ atomes de soufre soit 621 mg. Une telle quantité de soufre supplémentaire par rapport à celle déterminée ici devrait être observable sur le bilan massique puisqu'elle représente une augmentation de l'aire totale de soufre accumulé de plus de 30 %.

### III.4.3. Corrélation entre la quantité de soufre détectée par SPX et la quantité de soufre accumulée à chaque point de collecte des sulfurations au DMDS et au DMS

Il est également possible d'intégrer l'aire du soufre consommé par le catalyseur à chaque température correspondant à un point de collecte du catalyseur pour les deux sulfurations. Par exemple, d'arrêter l'intégration à 960 min, à 780 min, à 660 min et 540 min pour la sulfuration

au DMDS et de convertir les quantités de soufres obtenues en atomes de soufre. La Figure 38 présente la comparaison de la quantité de soufre observée en SPX (en distinguant la part du soufre issue de $MoS_2$, CoS ou $Mo^V$) avec la quantité de soufre consommée par le système catalytique pour chaque catalyseur collecté.

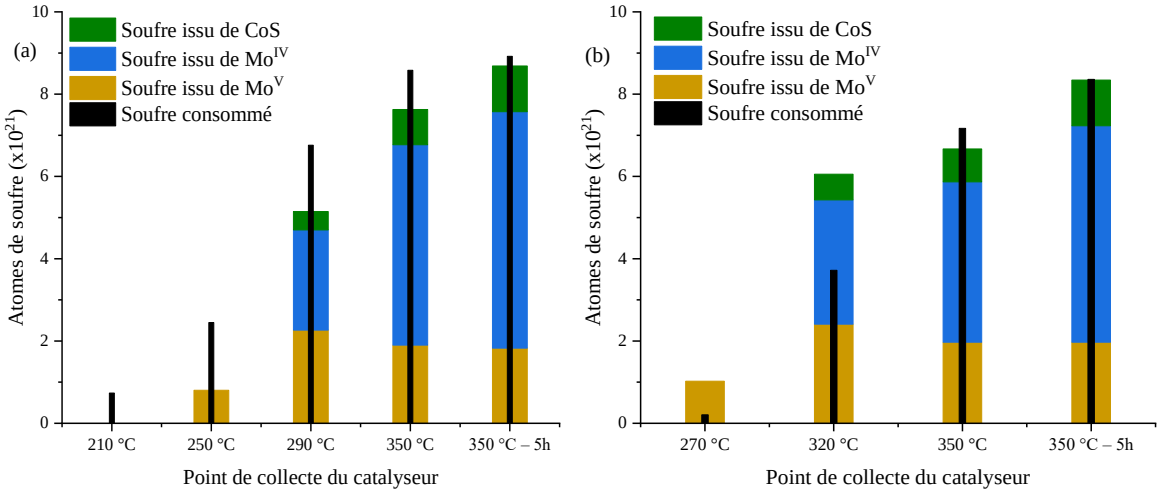



*Figure 38 Comparaison du soufre observé par SPX par rapport au soufre consommé par le CoMoP à chaque point de collecte lors des sulfurations (a) au DMDS et (b) au DMS.*

Pour les deux sulfurations, les quantités de soufre observées par SPX et consommées par le catalyseur sont similaires pour les solides collectés à 350 °C et en fin de sulfuration (350 °C – 5h). Pour les autres points collectés, des différences significatives apparaissent.

Pour la sulfuration au DMDS, la quantité de soufre consommée est supérieure à la quantité de soufre observée par SPX dès 210 °C. Le catalyseur n'est pas sulfuré à cette température d'après les analyses SPX alors qu'une partie du soufre est consommée par le réacteur. Le MeSH, un thiol et le DMDS présents dans le réacteur à ces basses températures pourraient s'adsorber partiellement sur le catalyseur entrainant cette consommation de soufre. Tant que le MeSH est présent dans le réacteur, cet écart entre le soufre consommé et réellement dans la phase active s'additionne à chaque minute expliquant l'écart qui augmente entre 210 °C et 250 °C. A 290 °C, il est possible qu'une partie du $MoS_2$ soit en réalité du $MoS_3$ en accord avec les observations réalisées par Lesage[19] ce qui réduirait l'écart observé ici. A partir de cette température, le MeSH est considéré comme complètement décomposé dans notre bilan massique donc son atome de soufre doit se retrouver sous forme d'$H_2S$ dans la phase gaz ou dans la phase active du catalyseur.

Pour la sulfuration au DMS, à 270 °C et à 320 °C, la quantité de soufre obtenue par SPX est supérieure à la valeur quantifiée lors du bilan massique. Il est possible que cette différence

provienne de l'intermédiaire de $Mo^V$ choisi pour mesurer la quantité de soufre dans la phase active. En effet, l'énergie de liaison du niveau $Mo3d_{5/2}$ attribué au $Mo^V$ sur les spectres SPX évolue au cours de la sulfuration passant de 231,5 à 230 eV. Ceci peut donc correspondre à une augmentation du nombre d'atomes de soufre liés au Mo. Ainsi il est probable que le premier intermédiaire de $Mo^V$ (El = 231,5 eV) soit une espèce moins chargée en soufre que celle qui a été prise en compte pour calculer la quantité de soufre vue par SPX, ce qui aurait tendance à réduire l'écart observé entre $S_{bilan\ massique}$ et $S_{SPX}$.

## III.5. Conclusion sur les bilans massiques

Des bilans massiques ont donc été réalisés ici pour les sulfurations du CoMoP au DMDS et au DMS. Bien qu'ils soient forcément accompagnés d'une incertitude (nécessité d'une mesure directe du débit par exemple), en fin de sulfuration, ces bilans massiques permettent d'estimer correctement la quantité de soufre consommée par le catalyseur pour former de la phase active. La méthode employée et décrite ici est donc légitime. Néanmoins, la réalisation du bilan massique aux températures intermédiaires, lorsqu'on est en régime transitoire, reste plus complexe (phénomènes d'adsorption, nature des intermédiaires…).

De plus ce type de bilan permet d'obtenir un profil de sulfuration pour un agent sulfurant dans des conditions proches de la réalité industrielle. Pour les deux agents étudiés, l'accumulation de soufre la plus importante est observée à la percée 1000 ppm en $H_2S$, ce qui conforte la méthodologie employée pour déterminer la quantité de soufre consommée.

Ces bilans montrent que la quasi-totalité du soufre accumulé pendant une sulfuration est consommé par le catalyseur. Les récentes études par XAS tendant à montrer que pratiquement 100% des métaux étaient sulfurés en fin d'activation, il était important de pouvoir valider les mesures réalisées par SPX. En effet, ces taux de sulfuration permettent de calculer le nombre de sites actifs pour chaque catalyseur et de le comparer à leurs performances (voir chapitre VI). Les bilans massiques réalisés ici en phase liquide confortent bien les taux de sulfuration du Mo et du Co observés par SPX sur les catalyseurs en fin de sulfuration.

# IV. Comparaison des sulfurations du CoMoP avec les quatre agents sulfurants

## IV.1. Comparaison des suivis chromatographiques

### IV.1.1. Apparition d'$H_2S$ dans le réacteur

Chaque agent sulfurant se décomposant à une température différente, l'$H_2S$ est libéré dans le réacteur à des températures bien distinctes. Le Tableau 5 ci-dessous regroupe les températures d'apparition et de percée 1000 ppm d'$H_2S$ extraites de l'analyse des effluents gazeux pour chaque agent.

*Tableau 5 Températures d'apparition en sortie et de percée 1000 ppm d'$H_2S$*

| **Agent sulfurant utilisé** | **T° apparition en sortie de l'$H_2S$ /°C** | **T° percée 1000 ppm $H_2S$ /°C** | **Ecarts /°C** |
|---|---|---|---|
| **DMDO** | 125 | 185 | 60 |
| **TBPS 54** | 160 | 220 | 60 |
| **DMDS** | 220 | 290 | 70 |
| **DMS** | 290 | 315 | 25 |

Les températures d'apparition et de percée d'$H_2S$ augmentent suivant l'ordre DMDO < TBPS < DMDS < DMS. Ce sont les écarts entre ces deux températures qui pourraient être le reflet de la consommation en soufre du catalyseur. La sulfuration du catalyseur dépend de la disponibilité en $H_2S$ (à savoir une quantité suffisante qui est délivrée) mais aussi de la température à laquelle cet $H_2S$ est disponible. Ainsi le DMS fournit à haute température (290 °C) une forte quantité d'$H_2S$ (produit direct de décomposition) et l'écart observé est beaucoup plus faible que pour les autres agents. Pourtant pour le DMS, il est clair que de l'$H_2S$ est libéré dans le réacteur à l'apparition du méthane, soit à 265 °C montrant que la consommation démarre plus tôt que 290 °C, avant d'observer de l'$H_2S$ en sortie.

### IV.1.2. Consommation de l'$H_2S$ par le catalyseur

Dans cette partie, pour évaluer la consommation d'$H_2S$, nous nous sommes basés sur les écarts entre la percée du produit de décomposition final et la percée d'$H_2S$.

En effet, à partir des suivis des effluents, il a été possible d'identifier les produits de décomposition de chaque agent sulfurant libérant de l'$H_2S$ en grande quantité. Pour le DMDS et le DMS, il s'agit du méthane, pour le TBPS 54 il s'agit de l'isobutane et pour le DMDO, un produit de décomposition a été identifié sans connaitre sa composition exacte. Les températures de percée 1000 ppm de ses produits ainsi que des percées 1000 ppm d'$H_2S$ sont reportées Tableau 6.

*Tableau 6 Températures de percées 1000 ppm d'$H_2S$ et du produit de décomposition final de chaque agent sulfurant*

| **Agent sulfurant utilisé** | **T° percée 1000 ppm produit final /°C** | **T° percée 1000 ppm $H_2S$ /°C** |
|---|---|---|
| **DMDO** | 200 | 185 |
| **TBPS 54** | 210 | 220 |
| **DMDS** | 255 | 290 |
| **DMS** | 280 | 315 |

Lors des sulfurations au DMDS et au DMS, l'$H_2S$ perce 35 °C après le $CH_4$. Pendant cette période, l'$H_2S$, libéré en grande quantité dans le réacteur, est consommé par le catalyseur. Cet écart est beaucoup plus faible lors de la sulfuration au TBPS 54 (10 °C) et il est inversé pour la sulfuration au DMDO (-15 °C). Ceci peut s'expliquer par deux phénomènes :

- Le TBPS et le DMDO sont des molécules plus complexes et il est possible qu'une quantité d'$H_2S$ assez importante soit relâchée dans le réacteur bien avant la décomposition finale de l'agent sulfurant. En effet, pour le TBPS, le soufre relâché lors de la décomposition du sulfure en thiol est hydrogéné en $H_2S$ et sulfure le catalyseur à plus basse température et pour le DMDO, des sous-produits de décomposition non identifiés relâchant du soufre commencent aussi la sulfuration plus tôt.
- La sulfuration est plus lente à ces températures et le catalyseur ne consomme pas autant de soufre qu'au-delà de 250 °C. Par conséquent, l'$H_2S$ est observé plus rapidement en plus grande quantité au niveau de l'analyseur.

En appliquant le même écart de 35 °C observé sur les sulfurations au DMDS et au DMS, la sulfuration commence à 150 °C pour le DMDO et avant 190 °C pour le TBPS 54. Les ratios $n_S/n_{Al}$ élevés (0,10 contre 0,05 pour le DMDS à 290 °C) observés respectivement à 180 °C et

190 °C sur les solides prélevés confirment bien que la sulfuration démarre un bon moment avant les percées d'$H_2S$.

### IV.1.3. Comparaison de l'évolution des espèces pendant la sulfuration

Afin de bien comprendre les différences qu'engendre le changement d'agent sulfurant lors de la sulfuration en phase liquide, il faut maintenant comparer les différentes informations extraites des études précédentes.

#### IV.1.3.a. Evolution des espèces Mo pendant la sulfuration

L'évolution des trois espèces de molybdène pour chaque sulfuration est comparée en normalisant la quantité de chaque espèce à 100%. L'évolution normalisée des espèces de molybdène en fonction du temps pour chaque sulfuration est présentée Figure 39.

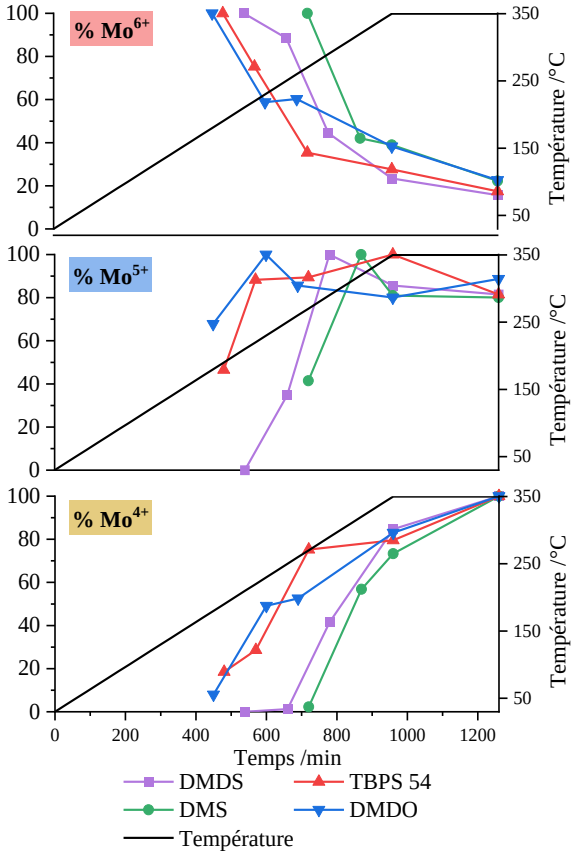



*Figure 39 Evolution normalisée des différentes espèces de molybdène identifiées par SPX pour chaque sulfuration du catalyseur CoMoP en fonction du temps*

La Figure 39 montre que le début de sulfuration du $Mo^{VI}$ est logiquement lié à la température d'apparition d'$H_2S$ : le catalyseur commence à se sulfurer plus tôt en présence de

DMDO, puis TBPS, DMDS et DMS. Pour les quatre agents, après une sulfuration rapide du Mo oxyde, la vitesse apparente de disparition de $Mo^{VI}$ diminue jusqu'à la fin de la sulfuration. Néanmoins, deux groupes se distinguent, le DMDO et le TBPS pour lesquels la rupture de pente se produit vers 600 min alors que celle-ci est visible vers 900 min pour le DMDS et le DMS. Cette distinction en deux groupes se retrouve sur l'évolution du $Mo^{V}$ avec une stabilisation de la quantité de $Mo^{V}$ formé aux mêmes températures que celles des ruptures de pentes précédentes. Pour le $Mo^{IV}$, les mêmes deux groupes (DMDO/TBPS et DMDS/DMS) sont visibles en observant l'apparition de $MoS_2$ vers 475 min pour le premier groupe et 700 min pour le deuxième. A l'intérieur d'un groupe, les évolutions de $Mo^{V}$ et $Mo^{IV}$ sont similaires.

### IV.1.3.b. Evolution des espèces Co pendant la sulfuration

Comme pour le molybdène, l'évolution normalisée de chaque espèce de cobalt en fonction du temps pour les quatre sulfurations est présentée Figure 40.

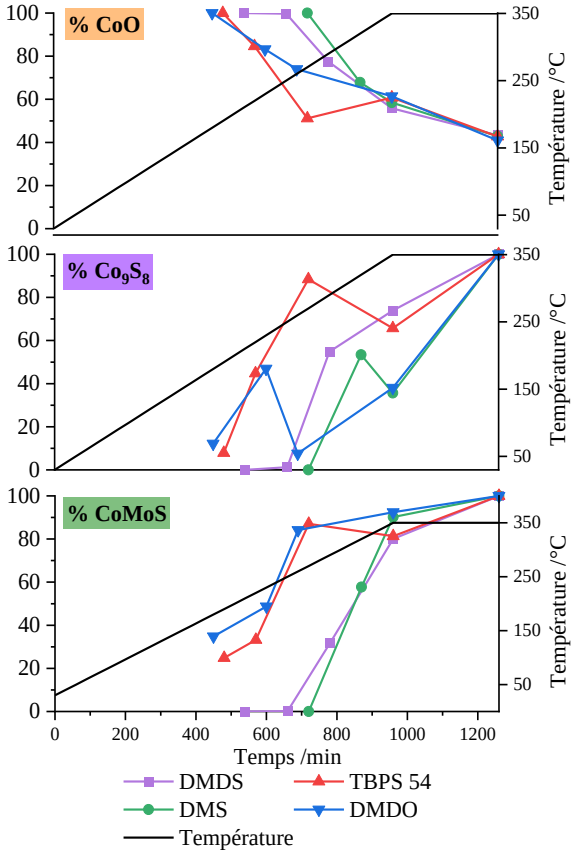



*Figure 40 Evolution normalisée des différentes espèces de cobalt identifiées par SPX pour chaque sulfuration du catalyseur CoMoP en fonction du temps*

En observant la diminution de la phase oxyde du cobalt, l'ordre de début de sulfuration est le même que celui constaté sur le molybdène. L'évolution se fait selon les deux groupes

observés pour le molybdène, ce qui est particulièrement visible sur l'évolution de la phase CoMoS, avec une apparition de cette phase vers 450 min pour DMDO et TBPS et vers 700 min pour DMDS et DMS. Une augmentation de la quantité de $Co_9S_8$ en début de sulfuration est également observée lors de la sulfuration au TBPS 54.

### IV.1.3.c. Evolution des phases $MoS_2$ et CoMoS pendant la sulfuration

Les évolutions relatives des phases $MoS_2$ et CoMoS en fonction du temps pendant la sulfuration sont présentées Figure 41. La sulfuration conjointe des deux métaux est bien visible peu importe la température de début de sulfuration et peu importe l'agent sulfurant utilisé. Il a été montré que cette sulfuration conjointe permet d'optimiser la formation de la phase active et conduire aux meilleures performances catalytiques[23,24].

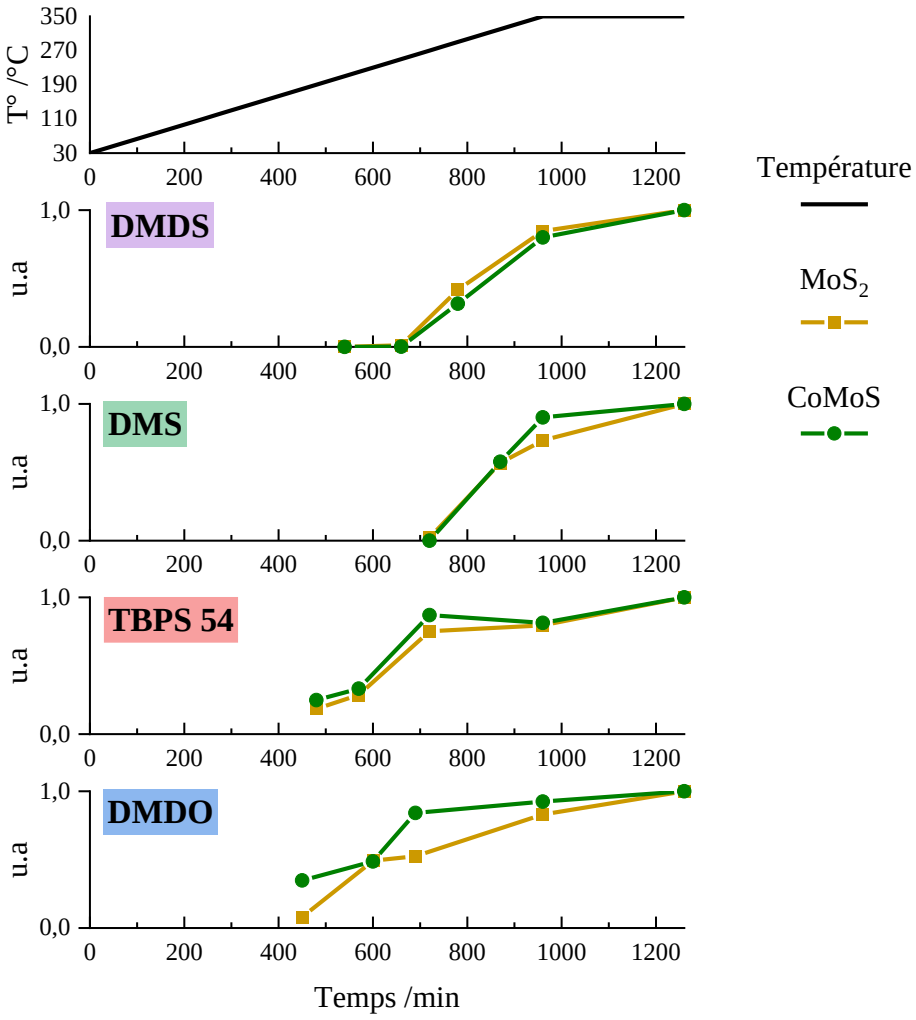



*Figure 41 Evolution normalisée des phases $MoS_2$ et CoMoS identifiées en SPX pour chaque sulfuration du catalyseur CoMoP*

## IV.2. Influence de l'agent sulfurant sur les performances catalytiques

L'impact du choix de l'agent sulfurant sur les performances catalytiques du CoMoP en HDS a été étudié. Le protocole de test décrit dans le chapitre II a été appliqué et les courbes de performances représentant le soufre résiduel dans les échantillons de liquide prélevés en fonction de la température sont présentées Figure 42. A l'aide de la formule démontrée dans le chapitre II, les différentes constantes $k_{app}$ pour chaque test de performance et chaque température ont été calculées (Tableau 7). Afin de déterminer l'ordre n de la réaction, la loi d'Arrhenius est utilisée en traçant ln(k) = f(1/T) pour n compris entre 1,5 et 2,5. L'ordre donnant la meilleure linéarité est choisi (n = 1,5) pour les calculs.

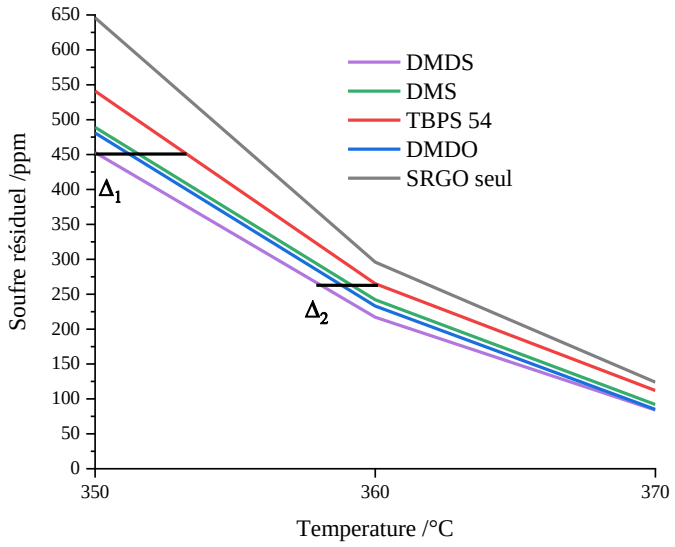



*Figure 42 Evolution de la teneur en soufre résiduel en fonction de la température mesurée lors des différents tests de performances du catalyseur CoMoP en fonction de l'agent sulfurant*

*Tableau 7 Valeurs des constantes $k_{app}$ calculées pour les différents tests de performances en HDS du CoMoP à chaque température et pour chaque agent sulfurant*

| Catalyseur | Agent sulfurant | $k_{app}(350)$ /$h^{-1}$ | $k_{app}(360)$ /$h^{-1}$ | $k_{app}(370)$ /$h^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| **CoMoP** | SRGO seul | 0,12 | 0,19 | 0,32 |
| **CoMoP** | DMDS | 0,15 | 0,23 | 0,39 |
| **CoMoP** | DMS | 0,14 | 0,22 | 0,38 |
| **CoMoP** | TBPS 54 | 0,13 | 0,21 | 0,34 |
| **CoMoP** | DMDO | 0,14 | 0,22 | 0,40 |

Pour les agents sulfurants, les quantités de soufre résiduel vont de 541 à 453 ppm à 350 °C, 265 à 217 ppm à 360 °C et de 112 à 84 ppm à 370 °C. Les performances peuvent être représentées en termes d'écart de températures. A une teneur en S résiduel donnée, l'écart de température permet de visualiser entre 2 catalyseurs quel est celui qui permet d'atteindre ce taux de soufre à la plus faible température. Ainsi les valeurs des taux de soufre correspondent à un écart maximal de performances $\Delta_1$ de 3 °C à 450 ppm et $\Delta_2$ de 2 °C à 280 ppm. En comparant également la sulfuration à la charge, l'écart maximal de performance est de 6 °C à 450 ppm.

Cependant, il faut rester très prudent car ces écarts sont notables sur une gamme de soufre résiduel assez élevée pour des catalyseurs d'HDS. En effet, il faut plutôt observer les constantes de vitesses pour comparer les performances et les écarts obtenus ici sont faibles ne permettant pas réellement de conclure sur une hiérarchie des agents. Quant au catalyseur sulfuré à la charge, même s'il semble moins actif, les valeurs des constantes de vitesse apparentes obtenues pour ce solide restent relativement proches de celles calculées pour les catalyseurs activés avec un agent. Ainsi ces tests catalytiques ne permettent pas de montrer un effet bénéfique important de l'utilisation d'un agent sulfurant sur les performances par rapport à une sulfuration à la charge seule ce qui n'était pas attendu.

En comparaison avec un catalyseur du même type synthétisé au laboratoire dans la thèse de Chassard[4], les performances obtenues par le CoMoP synthétisé ici sont inférieures de 25 à 40 % par rapport au CoMoP_450. Ce solide est donc assez loin des performances des catalyseurs industriels, d'où l'intérêt d'étudier par la suite un catalyseur CoMoP AC.

# Conclusion

La sulfuration du catalyseur CoMoP par les quatre agents sulfurants a été étudiée grâce au suivi des effluents gazeux pendant la sulfuration puis par l'analyse des solides collectés à différentes températures pour chaque sulfuration. Le suivi a permis d'identifier les produits de décomposition des agents ainsi que leurs températures d'apparition, de percée à 1000 ppm et de maximum. Les percées à 1000 ppm d'$H_2S$ ont lieu respectivement à 185 °C, 220 °C, 290 °C et 315 °C pour le CoMoP sulfuré au DMDO, au TBPS 54, au DMDS et au DMS.

A partir de ces observations, des catalyseurs ont été collectés, à des températures clés de chaque sulfuration, en fin de rampe et fin de sulfuration. L'analyse en SPX du soufre, du molybdène et du cobalt a permis d'observer l'évolution des espèces métalliques au cours de chaque sulfuration. Dans l'ordre croissant des températures, la sulfuration au DMDO commence avant 180 °C, premier point collecté et après 125 °C, température d'apparition de l'$H_2S$. La sulfuration au TBPS 54 commence également avant le premier point de collecte à 190 °C, entre 160 °C et 190 °C. La sulfuration du DMDS commence à partir de 210 °C et celle au DMS après 265 °C, température d'apparition du $CH_4$ indiquant la décomposition de cet agent sulfurant.

La nature des espèces observées correspond qualitativement aux espèces observées lors du suivi XAS *in situ* d'une sulfuration en phase liquide d'un CoMoP au DMDS par Lesage[22]. La formation de feuillets de $MoS_2$ et de phase CoMoS n'est observée qu'à l'apparition du méthane dans le réacteur lorsqu'une quantité importante d'$H_2S$ est libérée. Quantitativement, les résultats obtenus par SPX ne sont pas en accord avec les taux de sulfuration proches de 100 % obtenus au XAS.

Afin de vérifier la quantité de soufre consommée par le catalyseur lors de la sulfuration, un bilan massique a été réalisé pour les sulfurations du CoMoP au DMDS et au DMS. Ce bilan permet d'abord d'observer l'accumulation du soufre dans le réacteur au cours de la sulfuration. Celle-ci est maximale à la percée 1000 ppm en $H_2S$ (respectivement 290 °C et 315 °C pour les sulfurations au DMDS et au DMS) marquant une consommation forte du soufre par le catalyseur à ces températures, ce qui est confirmé par SPX. Il permet également d'estimer la masse totale de soufre consommée par le catalyseur sur deux sulfurations complètes. En fin de sulfuration (350 °C et 350 °C-5h) cette masse de S consommé correspond bien à la quantité de

soufre impliquée dans la formation de la phase active CoMoS calculée à partir des décompositions SPX du Mo et du Co.

La comparaison de l'évolution des espèces pour les quatre agents sulfurants a mis en évidence deux types de sulfuration du précurseur CoMoP. Quand la sulfuration débute tôt (DMDO et TBPS 54), la phase active apparait plus lentement alors que pour les sulfurations au DMDS et au DMS elle est beaucoup plus rapide. Le précurseur se sulfure plus rapidement si la température dépasse 250 °C. Pour les quatre sulfurations et ce, indépendamment de la température, la quantité de Co impliquée dans la phase CoMoS suit la quantité de $MoS_2$ montrant une sulfuration conjointe des deux métaux. De même, la formation de $Co_9S_8$ n'a pas lieu à basse température pour les sulfurations au DMDS, au DMS et même au DMDO. Seule la sulfuration au TBPS 54 semble favoriser la production de $Co_9S_8$ en début de sulfuration mais cela n'impacte pas les pourcentages de $MoS_2$ et de Co dans la phase CoMoS qui sont très proches pour tous les solides étudiés.

L'effet du choix de l'agent sulfurant a enfin été étudié pour son impact sur les performances catalytiques en HDS d'un SRGO contenant environ 10 500 ppm de soufre. La sulfuration du catalyseur CoMoP par la charge dopée avec les différents agents sulfurants ne semble pas avoir d'impact fort sur ses performances. De manière plus surprenante, sulfurer ce solide à la charge seule induit des performances relativement proches de celles obtenues après activation à la charge dopée. Le lien entre les performances et les catalyseurs obtenus après ces sulfurations sera discuté dans le chapitre VI.

# Références bibliographiques

[1] S. Texier, *J. Catal.* **2004**, *223*, 404–418.

[2] Arkema - Dimethyl Disulfide (DMDS) for in situ activation of hydroprocessing catalysts **2023.**

[3] A. V. Mashkina, L. N. Khairulina, *Kinet. Catal.* **2007**, *48*, 125–131.

[4] O. Chassard, Etude de la génèse de précurseurs oxydes modifiés : influence de prétraitement sur leurs performances en HDS des gazoles, Université de Lille 1, **2010**.

[5] P. Sénécal, Caractérisation Du Cycle Régénération-Réjuvénation de Catalyseurs d'hydrotraitement Additivés, Université de Lille 1, **2013**.

[6] Soazic HERRY, Étude de l'activation de Catalyseurs d'hydrodésulfuration Des Gazoles Préparés Par Modification Du Précurseur Oxyde, Université de Lille 1, **2006**.

[7] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* **2001**, *197*, 26–33.

[8] C. Glasson, C. Geantet, M. Lacroix, F. Labruyère, P. Dufresne, *Catal. Today* **1998**, 6.

[9] S. Humbert, E. Devers, C. Lesage, C. Legens, L. Lemaitre, L. Sorbier, F. De Geuser, V. Briois, *J. Catal.* **2021**, *395*, 412–424.

[10] C. Cottrez, S. Humbert, A.-S. Gay, E. Devers, F. De Geuser, X. Carrier, A. Chaumonnot, *ChemCatChem* **2023**, DOI 10.1002/cctc.202201432.

[11] Chevron Philips Chemical, "Di-tert-butyl Polysulfide (TBPS 454)," can be found under https://www.cpchem.com/what-we-do/solutions/specialty-chemicals/products/di-tert-butyl-polysulfide-tbps-454, **n.d.**

[12] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, C. Pichon, V. Briois, *Comptes Rendus Chim.* **2016**, *19*, 1337–1351.

[13] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, E. Devers, A. Hugon, C. Pichon, E. Payen, V. Briois, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 18544–18556.

[14] D. Nicosia, R. Prins, *J. Catal.* **2005**, *231*, 259–268.

[15] Th. Weber, J. C. Muijsers, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9194–9200.

[16] S. J. Hibble, G. B. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 959–965.

[17] L. Plais, Catalyseurs d'hydrotraitement Mo/Al2O3 Doublement Promus Préparés à Partir d'hétéropolyanions d'Anderson : Suivi de La Sulfuration Par Quick-EXAFS, These de doctorat, Lille 1, **2017**.

[18] L. Plais, C. Lancelot, C. Lamonier, E. Payen, V. Briois, *Catal. Today* **2021**, *377*, 114–126.

[19] C. Lesage, E. Devers, C. Legens, G. Fernandes, O. Roudenko, V. Briois, *Catal. Today* **2019**, *336*, 63–73.

[20] M. Nikulshina, P. Blanchard, C. Lancelot, A. Griboval-Constant, M. Marinova, V. Briois, P. Nikulshin, C. Lamonier, *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *269*, 118766.

[21] A. Kokliukhin, M. Nikulshina, A. Mozhaev, C. Lancelot, P. Blanchard, V. Briois, M. Marinova, C. Lamonier, P. Nikulshin, *J. Catal.* **2021**, *403*, 141–159.

[22] C. Lesage, Caractérisation par Quick-XAS operando du rôle de l'additif organique sur le mécanisme de sulfuration en phase liquide des catalyseurs d'hydrotraitement, Université Paris-Saclay, **2019**.

[23] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, C. Lancelot, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J. P. Dath, *Catal. Today* **2008**, *130*, 32–40.

[24] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J. Dath, *Catal. Today* **2008**, *130*, 272–282.

# Chapitre V :

# Etude de l’impact du choix de l’agent sulfurant sur la sulfuration et les performances du CoMoP AC

# Chapitre V : Etude de l'impact du choix de l'agent sulfurant sur la sulfuration et les performances du CoMoP AC

## Introduction

Dans ce chapitre, la sulfuration en phase liquide du catalyseur CoMoP AC par chacun des agents sulfurants est étudiée. Les suivis de sulfuration sont présentés afin d'identifier les différences induites par l'ajout de l'acide citrique sur la sulfuration en fonction du profil de décomposition de l'agent sulfurant. Les performances en HDS du SRGO du catalyseur CoMoP AC sulfuré par les quatre agents sulfurants sont ensuite comparées.

## I. Etude de l'effet de l'acide citrique sur les sulfurations en phase liquide

D'après les analyses effectuées sur le précurseur oxyde du catalyseur CoMoP AC et présentées dans le chapitre III, ce dernier ne présente plus de phase cristalline $CoMoO_4$ et sa quantité de $Co^{2+}$ dans les sites tétraédriques a également grandement diminué. De plus, a minima une partie des métaux est complexée. Le suivi des effluents gazeux va permettre d'étudier la décomposition des complexes ainsi que d'observer ou non un effet retardateur de cette molécule organique sur la décomposition des agents et donc sur la sulfuration comme cela a pu être observé pour différents agents organiques tels que des diols[1].

### I.1. Décomposition de l'acide citrique au cours de la sulfuration

Dans le but d'observer la décomposition de l'acide citrique pendant la sulfuration du CoMoP AC, une sulfuration sans agent sulfurant a été réalisée suivant le même protocole que pour la sulfuration du CoMoP. L'évolution du $CO_2$, un de ses produits de décomposition principaux, ainsi que celle de l'$H_2S$ sont présentées Figure 1.

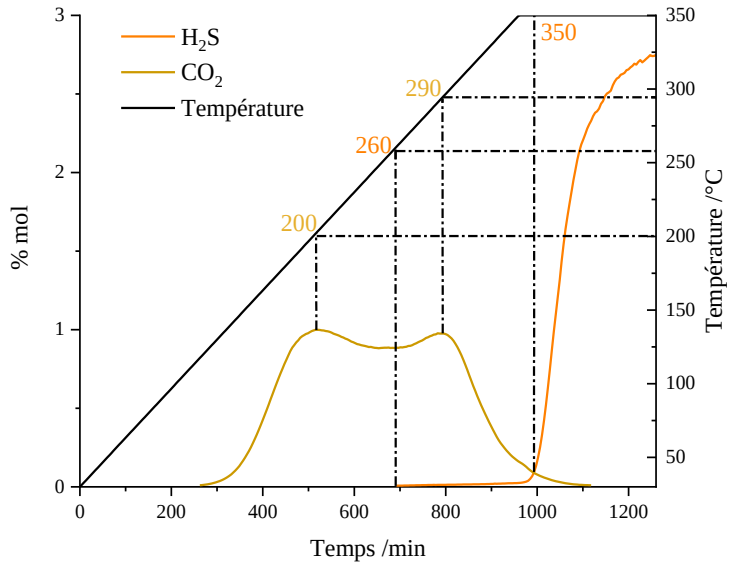



*Figure 1 Suivi des effluents gazeux par micro-GC pendant la sulfuration du CoMoP AC sans agent sulfurant*

La présence de $CO_2$ est observée dès 120 °C et sa quantité augmente rapidement vers un premier maximum à 200 °C. La quantité de $CO_2$ émise se stabilise ensuite jusqu'à un deuxième maximum à 300 °C puis diminue progressivement jusqu'à disparition complète pendant le palier à 350 °C.

L'apparition d'$H_2S$ est détectée à 260 °C avec une percée à 1000 ppm à 350 °C, ce qui correspond au comportement observé sur le CoMoP. La présence d'acide citrique n'induit donc pas de retard lors de la sulfuration à la charge, ce qui est logique car cette sulfuration a lieu à des températures élevées, supérieures à celle de décomposition des complexes.

L'acide citrique semble donc se décomposer en deux temps. Il est à noter que l'$H_2S$ est détecté pendant le deuxième maximum, ce qui pourrait aller dans le sens d'une libération des métaux après décomposition des complexes à cette température, les rendant ainsi disponibles pour réagir avec la charge. Lors de l'étude *in situ* d'un CoMoP imprégné à l'AC par XAS, Lesage[2] a identifié un complexe Mo-tétramère sur le précurseur oxyde. Pendant la montée en température, il observe la décomposition de ce complexe entre 90 °C et 155 °C pour donner une espèce stable jusqu'à 250 °C. Van Haandel[3] a également identifié des complexes Co-AC sur un $CoMo/Al_2O_3$ et lors de la sulfuration en phase gaz du catalyseur. Ces derniers semblent se décomposer assez tôt et sont décrits comme peu stables sous pression d'$H_2$.

La température à laquelle est observé le premier maximum pourrait donc laisser supposer qu'il corresponde à la décomposition des complexes Mo-AC et Co-AC. Cependant aucune explication ne peut alors être proposée pour le second (complexes plus stables ?

complexes plus ou moins dispersés à la surface ? complexes Mo-AC vs Co-AC ?). Une étude *in situ* de notre solide est donc nécessaire pour proposer une identification claire de ces deux maxima.

## I.2. Décomposition des agents sulfurants au cours de la sulfuration

La sulfuration en phase liquide du CoMoP AC a été effectuée avec les quatre agents sulfurants et la charge seule. Les Figures 2 à 5 présentent les suivis des effluents obtenus lors des sulfurations du CoMoP AC avec les quatre agents sulfurants mis en comparaison avec les suivis obtenus lors des sulfurations du CoMoP.

Un comportement similaire à celui observé lors de la sulfuration à la charge est noté lors de la sulfuration avec le **DMDS** (Figure 2). Le premier intermédiaire de décomposition du DMDS est le MeSH, dont le maximum de formation est relevé à la même température sur le CoMoP et le CoMoP AC (255 °C – 250 °C). Ce comportement est en accord avec une décomposition causée par les sites acides du support n'impliquant pas les sites métalliques de la phase supportée[1]. La décomposition du MeSH correspond à la formation de méthane et d'$H_2S$. En effet, le méthane est détecté à 245 °C dans les deux cas. Il est donc logique d'observer la percée à 1000 ppm d'$H_2S$ à la même température, soit 290 °C. Le MeSH peut aussi se condenser en DMS, dont le maximum est lui retardé de 10 °C (265 °C sur CoMoP et 275 °C sur CoMoP AC). Mais comme l'$H_2S$ apparaît aussi en même temps que le CH4, et donc à la même temps que sur le CoMoP, l'acide citrique n'a donc globalement pas d'effet retardateur sur l'apparition d'$H_2S$ lors de la sulfuration au DMDS, ce qui est en accord avec les observations réalisées par Sénécal lors de suivis de sulfuration de catalyseurs régénérés à l'acide citrique[4].

Dans le cas de la sulfuration au **DMS** (Figure 3), les profils d'apparition des différents composés sont globalement similaires à ceux observés pour le CoMoP. Un retard dans la production d'$H_2S$ est toutefois observé lorsque les métaux sont complexés par l'acide citrique avec une percée d'$H_2S$ à 1000 ppm à 335 °C au lieu de 315 °C, soit une température de percée retardée de 20 °C par rapport à celles observées lors de la sulfuration du CoMoP. Un retard de 15 °C est également observé pour la percée à 1000 ppm du méthane.

Dans le cas du **TBPS 54** (Figure 4), les profils d'apparition des différents composés sont sensiblement différents à ceux du CoMoP. Notamment, l'évolution de l'apparition d'$H_2S$ se fait en deux temps, le premier concomitant à la présence de *tert*-butylthiol et le deuxième avec une

forte augmentation lorsque le maximum en isobutane est atteint. Les températures associées à ces deux intermédiaires sont décalées vers les plus hautes températures pour le CoMoP AC, avec le maximum du thiol passant de 205 °C à 240 °C. De plus la percée en $H_2S$ est observée plus tôt sur le CoMoP AC (195°C) que sur le CoMoP (220°C). En présence d'AC, cette percée est observée rapidement après l'apparition du thiol ce qui peut laisser penser que l'$H_2S$ produit à cette étape est moins consommé (comparativement au CoMoP), probablement en raison de la présence des complexes métal-AC à ces températures.

Dans le cas du **DMDO** (Figure 5), la présence d'acide citrique modifie également les profils des composés générés par le DMDO. Pour les deux catalyseurs, deux « zones de production » d'$H_2S$ correspondant à la décomposition des intermédiaires A et B sont observées. Mais la percée d'$H_2S$ est retardée de 20 °C : 205 °C au lieu de 185 °C pour le CoMoP. Les maxima des produits de décomposition sont décalés de 25 à 40 °C.

La présence de complexes à base de citrates induit donc un retard de la production d'$H_2S$ pour le DMS, le TBPS et le DMDO. Ce phénomène pourrait être dû au retard de la décomposition des agents en présence de citrates, les métaux qui sont complexés n'étant pas alors disponibles pour favoriser les réactions de décomposition catalytiques. Dans le cas du DMDS, malgré le retard de la décomposition du deuxième intermédiaire (le DMS), le premier intermédiaire de décomposition est le méthanethiol dont la décomposition n'est pas affectée par la complexation des métaux. La même courbe de production d'$H_2S$ est alors observée pour les CoMoP et CoMoP AC.

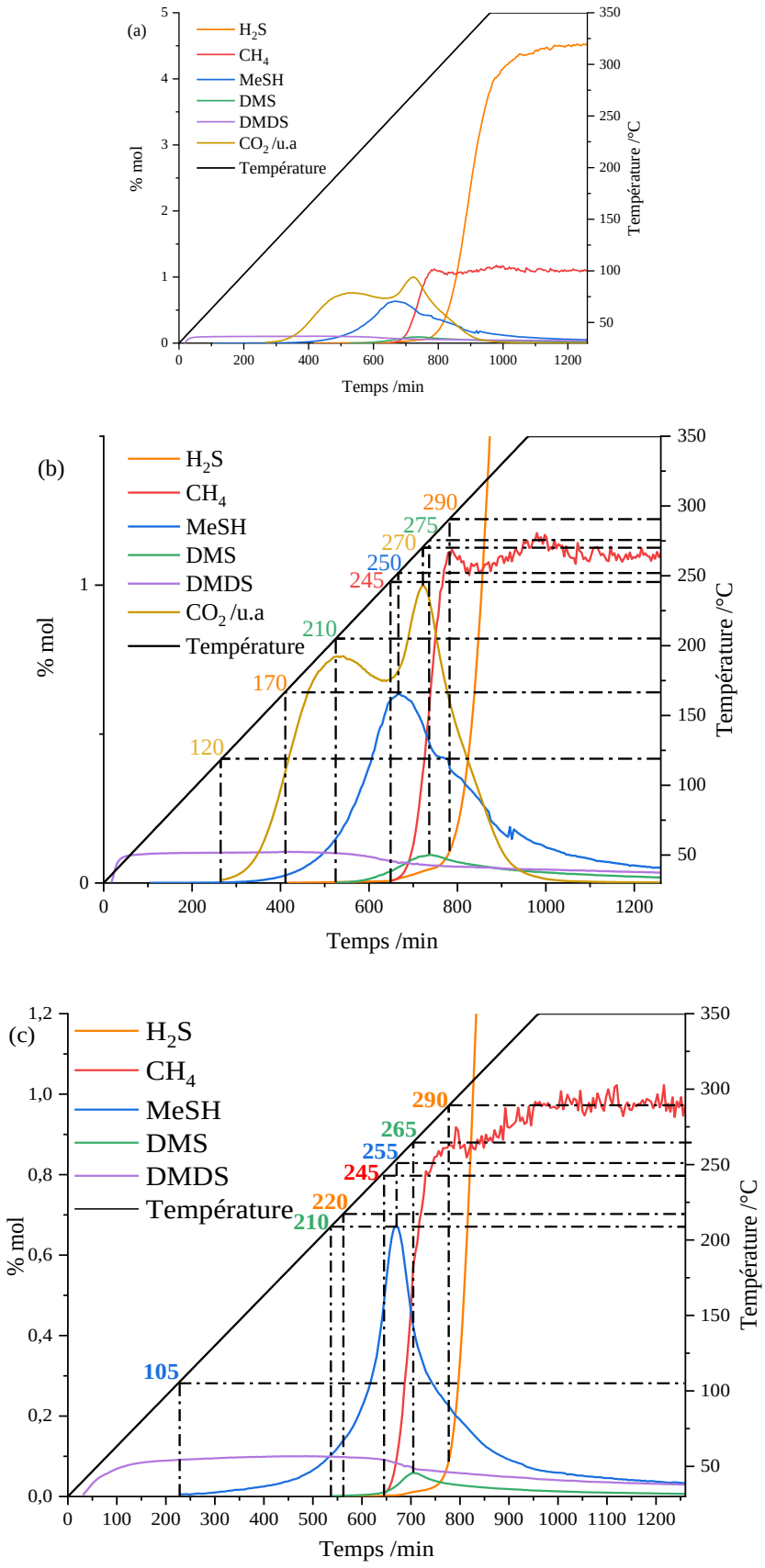



*Figure 2 Suivi des effluents gazeux par micro-GC pendant la sulfuration du CoMoP AC au DMDS. (a) Suivi complet obtenu (b) Zone agrandie afin de mieux identifier les températures importantes de la sulfuration (c) Zone agrandie du suivi de la sulfuration du CoMoP au DMDS*

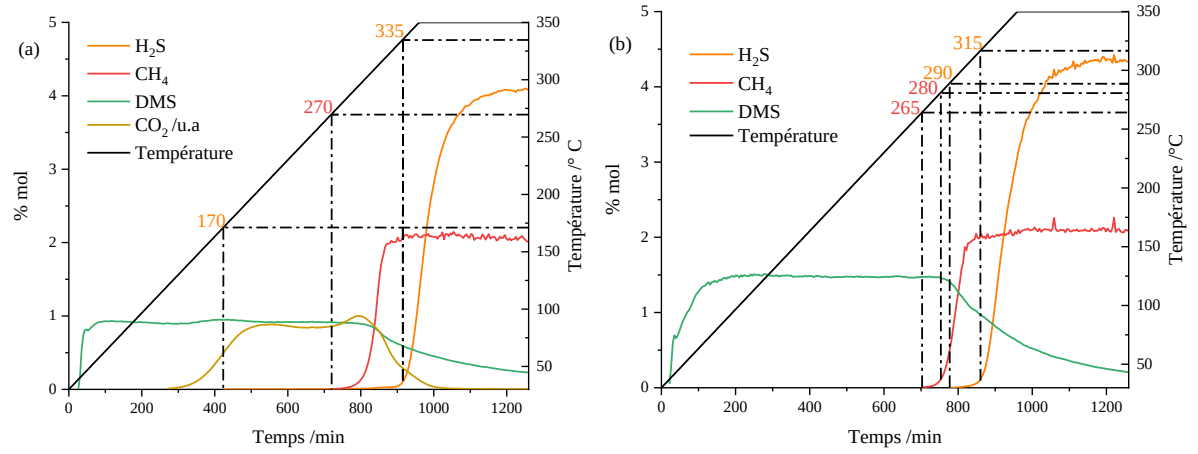



*Figure 3 Suivi des effluents gazeux par micro-GC pendant la sulfuration au DMS (a) du CoMoP AC (b) du CoMoP.*

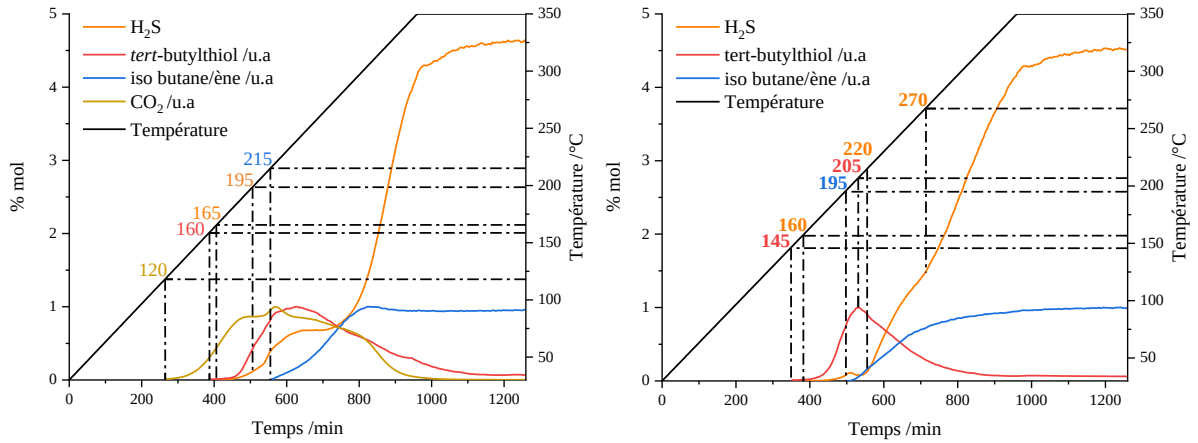



*Figure 4 Suivi des effluents gazeux par micro-GC pendant la sulfuration au TBPS 54 (a) du CoMoP AC (b) du CoMoP.*

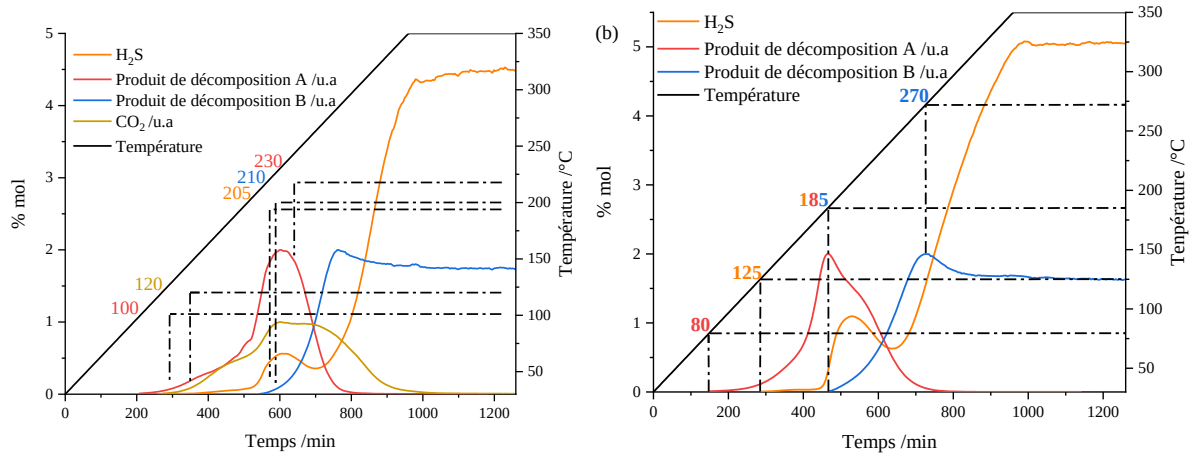



*Figure 5 Suivi des effluents gazeux par micro-GC pendant la sulfuration au DMDO (a) du CoMoP AC (b) du CoMoP.*

# II. Influence de l'agent sulfurant et du traitement à l'acide citrique sur les performances catalytiques

De la même façon que pour le CoMoP, l'impact du choix de l'agent sulfurant sur les performances catalytiques du CoMoP AC en HDS a été étudié. Les performances obtenues en HDS sont présentées en traçant le soufre résiduel en fonction de la température (Figure 6) et sont comparées à celle du catalyseur CoMoP sulfuré au DMDS. Les constantes de vitesses qui découlent des performances sont regroupées dans le Tableau 1.

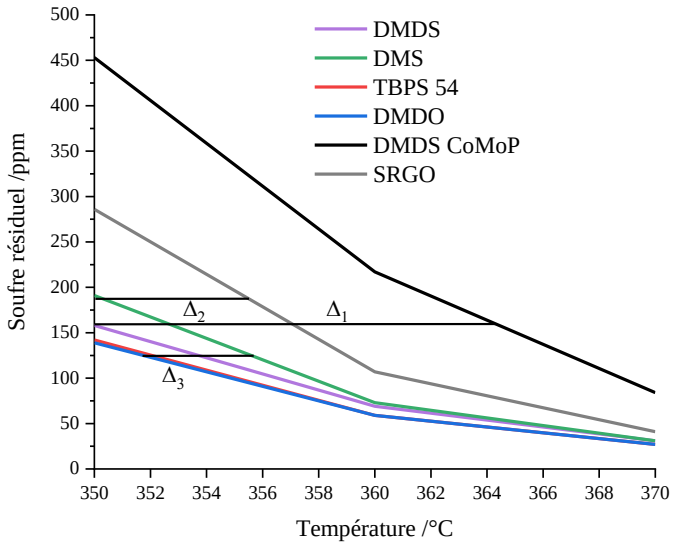



*Figure 6 Evolution de la teneur en soufre résiduel en fonction de la température mesurée lors des différents tests de performances du catalyseur CoMoP AC en fonction de l'agent sulfurant*

*Tableau 1 Valeurs des constantes de vitesse calculées pour les différents tests de performances en HDS du CoMoP AC à chaque température et pour chaque agent sulfurant*

| Catalyseur | Agent sulfurant | $k_{app}(350)$ /$h^{-1}$ | $k_{app}(360)$ /$h^{-1}$ | $k_{app}(370)$ /$h^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| **CoMoP** | DMDS | 0,15 | 0,23 | 0,39 |
| **CoMoP AC** | DMDS | 0,28 | 0,44 | 0,68 |
| **CoMoP AC** | DMS | 0,25 | 0,43 | 0,68 |
| **CoMoP AC** | TBPS 54 | 0,30 | 0,48 | 0,73 |
| **CoMoP AC** | DMDO | 0,30 | 0,48 | 0,73 |
| **CoMoP AC** | SRGO seul | 0,20 | 0,35 | 0,58 |

L'écart de performances entre le CoMoP et le CoMoP AC est de $\Delta_1$ = 14 °C à 150 ppm en comparant le CoMoP DMDS et le CoMoP AC DMDS. Comme attendu, l'ajout d'acide citrique lors de la synthèse conduit à un catalyseur bien plus performant.

Un écart de 6 °C est observé sur le CoMoP AC entre la sulfuration à la charge et la sulfuration avec le moins efficace des agents sulfurants ($\Delta_2$) pour 190 ppm de soufre résiduel, ce qui se traduit par un gain en constante de vitesse de 20 % au minimum. Cet écart n'est donc cette fois pas négligeable indiquant que l'utilisation d'un agent sulfurant pour la sulfuration du CoMoP AC est bénéfique.

Les écarts observés entre les catalyseurs activés par les différents agents sont toujours faibles, notamment lorsqu'on les compare au gain en performances apporté par une modification du précurseur oxyde CoMoP par l'AC. Ceci dit si on regarde plus finement l'évolution du taux de soufre résiduel en fonction de la température pour les CoMoP AC, on remarque que les performances de ces solides sont liées à la température de décomposition de l'agent sulfurant utilisé. Plus l'agent libère $H_2S$ tardivement, moins le catalyseur semble actif. Ainsi la performance décroît dans l'ordre suivant : TBPS = DMDO > DMDS > DMS > SRGO. Cependant, entre les agents, cet effet correspond au maximum à un écart en performances $\Delta_3$ de 4 °C maximum (entre DMS et DMDO-TBPS) et reste donc très faible en comparaison à l'écart de performances lié à la modification du catalyseur par l'acide citrique.

# Conclusion

La sulfuration du catalyseur CoMoP AC par les quatre agents sulfurants a été étudiée grâce au suivi des effluents gazeux pendant la sulfuration : d'une part, les produits de décomposition des agents sulfurants identifiés dans le chapitre IV et d'autre part le $CO_2$, produit de décomposition principal des complexes formés par l'acide citrique avec le cobalt et le molybdène.

Le suivi de la sulfuration à la charge seule a permis d'établir le profil de décomposition des complexes Métal-AC qui s'étale de 120 °C à 350 °C avec la rampe de température utilisée lors des sulfurations. En présence d'agent sulfurant, l'étude des suivis a montré que les complexes ont un effet retardateur sur la décomposition du DMDO, du TBPS 54 et du DMS avec environ 20 °C de retard dans l'apparition du produit de décomposition final de l'agent. Aucun effet retardateur n'a été constaté sur le DMDS, en effet, la décomposition du premier intermédiaire de décomposition, le méthanethiol, qui conduit à la formation d'$H_2S$, peut être réalisée par le support[1] et n'est donc pas affectée par la complexation des métaux.

Comme attendu, le traitement à l'acide citrique a entraîné une nette amélioration des performances en HDS, avec une augmentation minimum de 75 % entre les performances obtenues pour le CoMoP sulfuré au DMDS et les celles du CoMoP AC. Cette fois, la présence d'un agent sulfurant a amélioré d'au moins 20 % les performances par rapport à une sulfuration à la charge seule.

Néanmoins, les écarts de performances induits par le changement d'agent restent faibles, en particulier devant l'écart impliqué par le changement de catalyseur, n'indiquant pas d'effet significatif du changement d'agent sur la performance. Ces résultats seront complétés par l'étude des catalyseurs collectés en fin de test et leur analyse dans le chapitre VI.

# Références bibliographiques

[1] O. Chassard, Etude de la génèse de précurseurs oxydes modifiés : influence de prétraitement sur leurs performances en HDS des gazoles, Université de Lille 1, **2010**.

[2] C. Lesage, Caractérisation par Quick-XAS operando du rôle de l'additif organique sur le mécanisme de sulfuration en phase liquide des catalyseurs d'hydrotraitement, Université Paris-Saclay, **2019**.

[3] L. van Haandel, G. M. Bremmer, E. J. M. Hensen, Th. Weber, *J. Catal.* **2017**, *351*, 95–106.

[4] P. Sénécal, Caractérisation Du Cycle Régénération-Réjuvénation de Catalyseurs d'hydrotraitement Additivés, Université de Lille 1, **2013**.

# Chapitre VI :

# CoMoP / CoMoP AC : compréhension et analyse des performances catalytiques

# Chapitre VI : CoMoP / CoMoP AC : compréhension et analyse des performances catalytiques

## Introduction

Les deux chapitres précédents ont présenté l'influence de quatre agents de sulfuration sur l'activation des deux précurseurs oxydes CoMoP et CoMoP AC. L'objectif de ce chapitre est maintenant de comprendre et d'expliquer le rôle de l'acide citrique et des agents sulfurants sur les performances catalytiques.

Pour cela, après un rappel des principales informations extraites des chapitres précédents, l'étude des catalyseurs sulfurés sera réalisée en comparant les quantités de Mo et de Co sulfurés, en s'intéressant à la morphologie de la phase active d'après les clichés réalisés au MET puis en estimant le nombre de sites actifs promus (phase CoMoS).

Enfin, les informations obtenues seront utilisées et liées à l'état de l'art pour tirer des corrélations expliquant les écarts de performance obtenus.

## I. Evolution des catalyseurs pendant la sulfuration – Rappel

### I.1. Catalyseurs CoMoP

Dans le chapitre IV, deux modèles de sulfurations dépendantes de la température de décomposition de l'agent sulfurant utilisé semblent avoir été mis en évidence. Lorsque celui-ci se décompose à basse température comme le TBPS 54 ou le DMDO, la sulfuration est lente et progressive. Au contraire lorsque l'agent génère du $H_2S$ au-delà de 250 °C la sulfuration du catalyseur est logiquement plus rapide. Néanmoins, pour les quatre sulfurations, une évolution simultanée de la quantité de phase CoMoS et de la quantité de $MoS_2$ a été observée en accord avec les observations réalisées par Chassard dans sa thèse[1]. En effet celle-ci a montré que sur des catalyseurs de type CoMoP la sulfuration (en phase liquide) des deux métaux était simultanée alors que sur des CoMo (préparés avec très peu de P) la sulfuration du Co se termine avant celle du Mo[2–4]. Les performances en HDS d'un SRGO du catalyseur CoMoP sulfurés via quatre agents sulfurants différents et sulfuré à la charge donc sans agent, sont très proches

ne permettant pas de conclure clairement sur un effet de l'agent malgré différentes températures d'apparition d'$H_2S$ lors des suivis de sulfuration.

### I.2. Catalyseurs CoMoP AC

Dans le chapitre V, les sulfurations du CoMoP AC avec les quatre agents sulfurants ont été étudiées. Les complexes Mo-AC et Co-AC se décomposent entre 120 °C et 350 °C et induisent un retard dans la décomposition du DMDO, du TBPS 54 et du DMS (20 °C en moyenne). Les performances en HDS du SRGO de ce catalyseur sont bien supérieures à celle obtenues pour le CoMoP avec un catalyseur au minimum 1,75 fois plus actif. En comparaison à ce gain de performance, l'effet du changement d'agent sulfurant est très faible. L'utilisation d'un agent sulfurant permet cependant d'augmenter les performances du catalyseur par rapport à une sulfuration à la charge avec un gain d'au moins 20 % d'activité.

## II. Etude des espèces sur les catalyseurs sulfurés

Des catalyseurs CoMoP AC ont été collectés pour chaque sulfuration après le test de performances (dénomination AT) et ont été analysés par SPX. Les spectres obtenus ont été traités de la même façon que les spectres tirés des catalyseurs CoMoP après sulfuration (dénomination AS) présentés dans le chapitre IV. Le CoMoP sulfuré à la charge seule prélevé en fin de sulfuration a également été analysé (AS SRGO). Les cinq CoMoP AS (DMDS, DMS, TBPS 54, DMDO et SRGO) et les quatre CoMoP AC AT (DMDS, DMS, TBPS 54, DMDO) seront étudiés dans cette partie.

Afin de s'assurer de la possibilité de comparer des catalyseurs collectés après-test et des catalyseurs collectés après-sulfuration, un catalyseur CoMoP AC DMDS a été collecté en fin de sulfuration pour comparer les résultats obtenus avec le solide collecté après tests.

### II.1. Etude de la dispersion des espèces sur les catalyseurs sulfurés

Le Tableau 1 regroupe les ratio atomiques Co/Al et Mo/Al obtenus à partir des analyses SPX effectuées sur les catalyseurs sulfurés collectés.

*Tableau 1 Dispersion des métaux observée par SPX des catalyseurs sulfurés*

| Catalyseur collecté | Agent sulfurant | $\frac{nMo}{nAl}$ | $\frac{nCo}{nAl}$ | %$MoS_2$ | %CoMoS |
|---|---|---|---|---|---|
| **CoMoP oxyde** | | 0,084 | 0,028 | - | - |
| **CoMoP AC oxyde** | | 0,063 | 0,026 | - | - |
| **CoMoP AS** | SRGO | 0,088 | 0,033 | 61 | 33 |
| | DMDS | 0,088 | 0,030 | 59 | 37 |
| | DMS | 0,092 | 0,035 | 54 | 39 |
| | TBPS 54 | 0,089 | 0,041 | 63 | 31 |
| | DMDO | 0,088 | 0,040 | 62 | 45 |
| **CoMoP AC AT** | DMDS | 0,102 | 0,048 | 63 | 41 |
| | DMS | 0,088 | 0,038 | 57 | 40 |
| | TBPS 54 | 0,081 | 0,040 | 68 | 46 |
| | DMDO | 0,088 | 0,040 | 70 | 45 |
| **CoMoP AC AS** | DMDS | 0,113 | 0,056 | 58 | 41 |

### II.1.1. Collecte après sulfuration et collecte après test

Pour le catalyseur CoMoP AC DMDS, les ratios Métal/Al, % $MoS_2$ et % de Co en phase CoMoS des solides collectés après sulfuration et après test sont similaires. Il est donc possible de comparer des catalyseurs AS et AT.

### II.1.2. Sulfuration des catalyseurs CoMoP

Pour les catalyseurs CoMoP AS, les ratio $(n_{Mo}/n_{Al})_{SPX}$ sont similaires. Le rapport $(n_{Co}/n_{Al})_{SPX}$ varie un peu d'un agent à l'autre mais reste supérieur à celui de l'oxyde, ce qui pourrait être dû à l'extraction de Co du support pendant l'activation.

En comparaison avec le catalyseur CoMoP calciné et sulfuré au DMDS utilisé dans les travaux de Chassard[1], la quantité de Co impliqué dans la phase active CoMoS est similaire (40 %) mais les % $MoS_2$ obtenus dans notre étude sont inférieurs (59 % vs 74 %). Ainsi, entre 54 % et 63 % de phase $MoS_2$ sont détectés pour trois des agents ainsi que pour la sulfuration au SRGO seul. Le catalyseur activé au DMDO semble bien plus sulfuré que les autres CoMoP, en particulier pour la quantité de Co en phase CoMoS détectée.

### II.1.3. Sulfuration des catalyseurs CoMoP AC AT

Dans le chapitre III, il a été montré que les ratios molaires $(n_{Mo}/n_{Al})_{SPX}$ et $(n_{Co}/n_{Al})_{SPX}$ calculés pour le CoMoP AC oxyde mettent en évidence une dispersion des métaux non optimale. Ce résultat est probablement dû à la formation de complexes Mo-AC et Co-AC mal dispersés lors de l'ajout de l'acide citrique sur le précurseur oxyde CoMoP. Cependant, après sulfuration on observe une forte augmentation de ces deux ratios.

Ainsi le rapport $(n_{Mo}/n_{Al})_{SPX}$ remonte à des valeurs similaires à celles du CoMoP ce qui indique une redispersion du Mo complexé par l'AC lors de l'activation. De plus, le ratio $(n_{Co}/n_{Al})_{SPX}$ devient globalement supérieur aux valeurs obtenues pour le CoMoP. Par conséquent, d'une part le Co complexé se redisperse et d'autre part, ces valeurs élevées sont aussi dues au Co supplémentaire détecté par SPX provenant de l'extraction des ions $Co^{2+}$ en sites tétraédriques (localisés sous la surface de l'alumine) lors de l'ajout de l'agent organique sur le CoMoP (voir chapitre III). Une augmentation de la quantité de cobalt disponible à la surface du catalyseur est donc observée.

## II.2. Morphologie de la phase active

### II.2.1. Morphologie des catalyseurs CoMoP AS

Chaque catalyseur CoMoP AS a été étudié par MET pour effectuer une étude statistique sur la morphologie de la phase active. Un cliché type du catalyseur sulfuré pour chaque agent sulfurant étudié est présenté Figure 1. Ces clichés sont représentatifs de l'ensemble des clichés observés et ne présentent pas de différences marquantes (pas d'observation de cristaux ou de feuillets très long ou très empilés de façon ponctuelle).

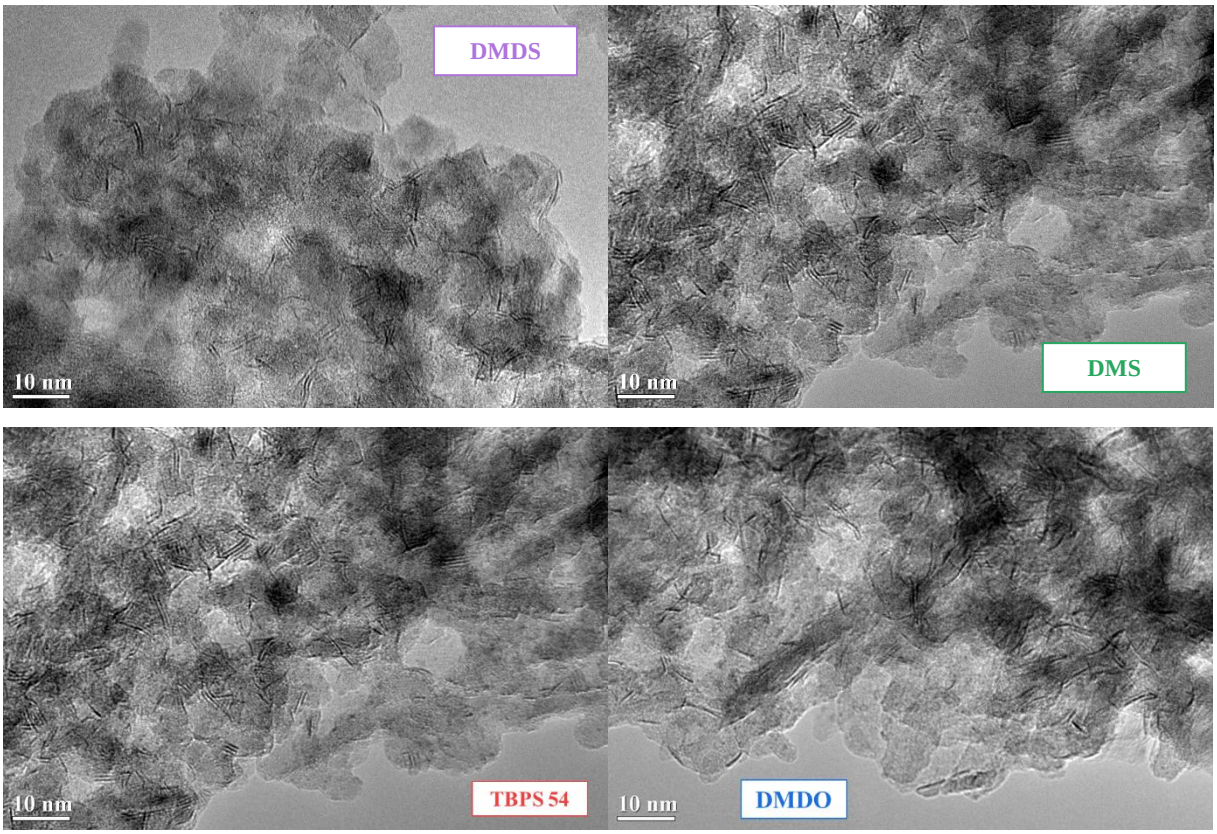



*Figure 1 Clichés MET des catalyseurs CoMoP AS pour chaque agent sulfurant utilisé*

Les distributions des feuillets par longueur et par empilement ont été obtenues selon la méthode détaillée dans le chapitre II et sont présentées dans la Figure 2.

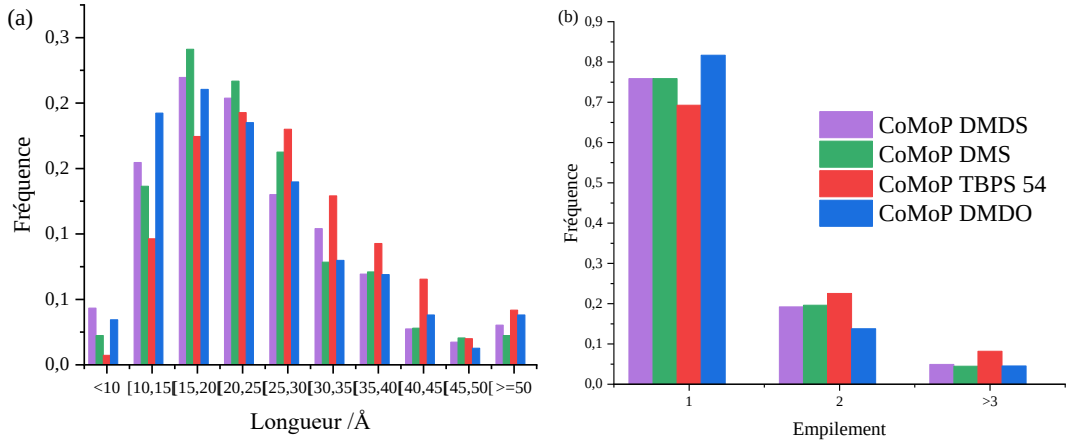



*Figure 2 Distributions des feuillets de $MoS_2$ (a) par longueur et (b) par empilement sur le CoMoP sulfuré avec différents agents sulfurants*

A partir de ces histogrammes, la longueur moyenne ainsi que l'empilement moyen des feuillets de $MoS_2$ ont pu être calculés et sont reportés dans le Tableau 2.

*Tableau 2 Longueur et empilement moyens des feuillets de $MoS_2$ sur le catalyseur CoMoP AS sulfuré par les différents agents sulfurants*

| Agent sulfurant | Longueur moyenne /Å | Empilement moyen |
|---|---|---|
| **DMDS** | 23 | 1,3 |
| **DMS** | 24 | 1,3 |
| **TBPS 54** | 28 | 1,4 |
| **DMDO** | 24 | 1,2 |

Pour les sulfurations réalisées au DMDS, au DMS et au DMDO, quelques différences dans la longueur des feuillets sont à noter mais il n'y a pas de tendance claire permettant de tirer une conclusion. L'intervalle entre 15 et 20 Å contient le plus de feuillets pour ces sulfurations avec des monofeuillets dans 70 % à 80 % des cas. Sur le catalyseur sulfuré au TBPS 54, la proportion de petits feuillets est légèrement plus faible que pour les autres agents et un décalage de l'intervalle de longueur de feuillets majoritaire de [15,20[ Å à [20,25[ Å est observé. Ceci se traduit par une longueur moyenne des feuillets de 28 Å. La part des mono-feuillet est de 60 % pour ce solide.

Les valeurs obtenues sont en accord avec les morphologies observées classiquement pour une sulfuration en phase liquide de catalyseurs de type $CoMoP/Al_2O_3$ dont certaines valeurs retrouvées dans l'état de l'art sont présentées dans le Tableau 3.

*Tableau 3 Empilements et longueurs moyens obtenus dans différentes études de sulfuration en phase liquide de catalyseurs de type CoMoP*

| Référence | Empilement moyen | Longueur moyenne (Å) |
|---|---|---|
| **Thèse P. Sénécal**[5] | 1,1 à 1,2 | 17 à 19 |
| **Thèse O. Chassard**[1] | 1,1 | 20 à 22 |
| **Van Haandel *et al.***[6] | 1,6 | 36 |
| **Eijsbouts *et al.***[7,8] | 1,2 | 41 |
| **Frizi *et al.***[3,4] | 1,7 | 33 |
| **Thèse C. Lesage**[9] | 2 | 35 |
| **Humbert *et al.***[10] | 1,9 | 31 |

## II.2.2. Morphologie des catalyseurs CoMoP AC AT

La même étude a été faite pour les catalyseurs CoMoP AC AT. Les Figures 3 et 4 et le Tableau 4 présentent les résultats obtenus.

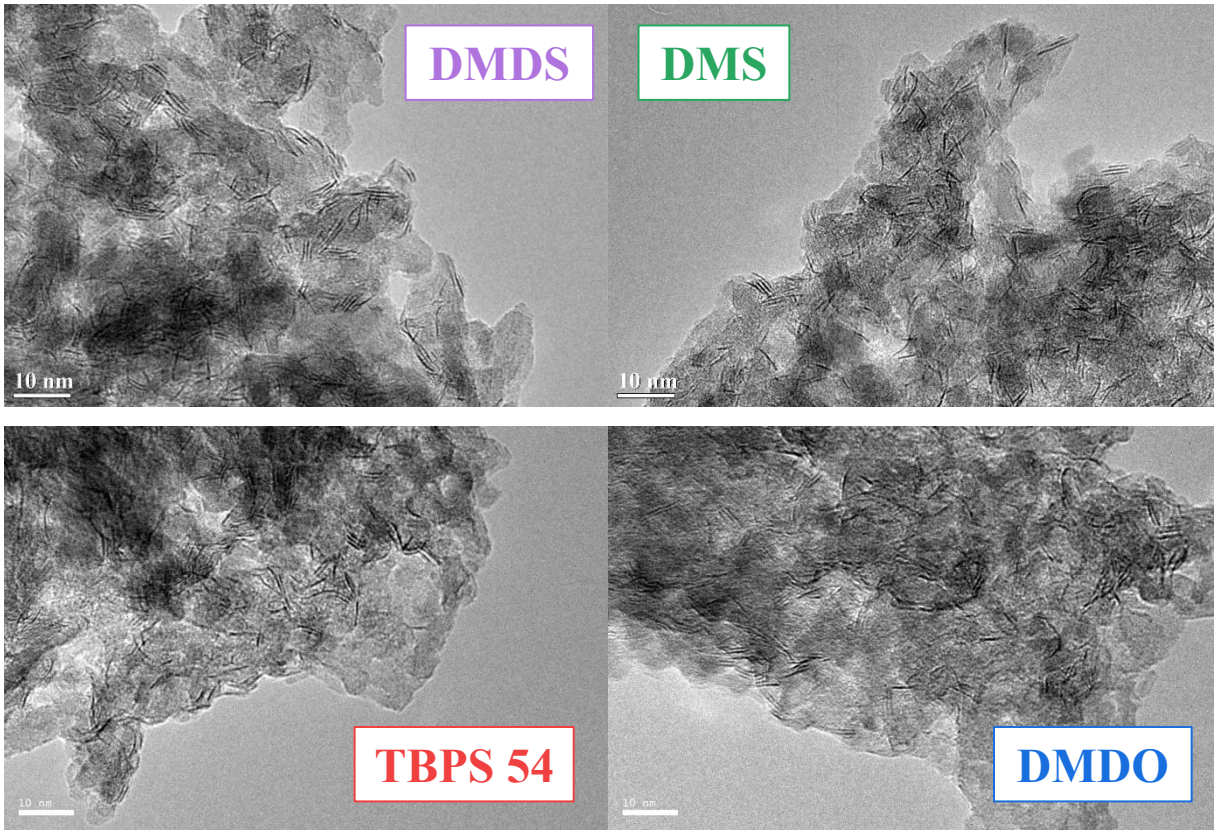



*Figure 3 Clichés MET des catalyseurs CoMoP AC après test pour chaque agent sulfurant utilisé*

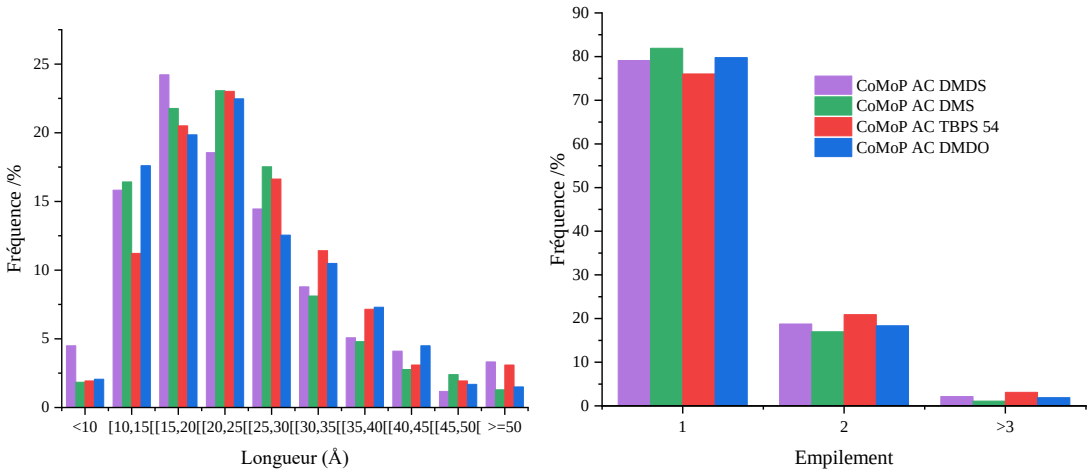



*Figure 4 Distributions des feuillets de $MoS_2$ par longueur (gauche) et par empilement (droite) sur le CoMoP AC après-test sulfuré avec différents agents sulfurants*

*Tableau 4 Longueur et empilement moyens des feuillets de $MoS_2$ sur les catalyseurs CoMoP AC AT sulfurés par les différents agents sulfurants*

| Agent sulfurant | Longueur moyenne /Å | Empilement moyen |
|---|---|---|
| **DMDS** | 24 | 1,2 |
| **DMS** | 24 | 1,2 |
| **TBPS 54** | 25 | 1,3 |
| **DMDO** | 24 | 1,2 |

Les longueurs moyennes calculées se situent entre 24 Å à 25 Å. Elles sont donc identiques à celles obtenues sur les CoMoP AS sulfurés au DMDS, au DMS et au DMDO. La longueur moyenne des feuillets pour la sulfuration au TBPS 54 diminue un peu pour se rapprocher de celle des autres catalyseurs.

Ceci peut être rapprochés des observations réalisées lors de l'étude du suivi de la sulfuration du CoMoP AC montrant un effet retardateur de l'acide citrique sur la décomposition du TBPS 54. En effet, Frizi[4] a montré dans ses travaux que retarder la sulfuration des métaux en phase liquide, par introduction d'un agent organique (booster) sur le précurseur oxyde avant activation, aboutissait à une diminution de la taille des feuillets. Cependant son étude a été réalisée sur un catalyseur pour lequel la sulfuration du Mo et du Co n'était pas simultanée. Ainsi, dans son cas, l'agent induisait un retard de la sulfuration des métaux qui provoquait la sulfuration conjointe de ceux-ci avec pour conséquence un blocage de la croissance des feuillets de $MoS_2$ par le Co en décoration au fur et à mesure de leur formation. Dans notre cas lors de l'activation du CoMoP la sulfuration des deux métaux est simultanée (chapitre IV), et ce quel que soit l'agent sulfurant. Le retard à la sulfuration observé dans ce cas n'a donc pas pour conséquence de provoquer une sulfuration conjointe du Mo et du Co. Cet effet n'est de plus pas visible sur le solide sulfuré au DMDO, dont la sulfuration est également retardée comparativement à celle du CoMoP correspondant. Les catalyseurs sulfurés au DMDO et au TBPS 54 ont donc un comportement différent vis-à-vis des espèces sur le catalyseur. Une étude complémentaire est nécessaire pour mieux comprendre le rôle de l'acide citrique lors de l'activation au TBPS du CoMoP AC.

La proportion de monofeuillets sur ces solides est de 70 % à 80 %. Ceci indique que le traitement à l'acide citrique n'a pas d'impact sur l'empilement de nos catalyseurs à l'image des solides étudié par Sénécal dans sa thèse[5]. Ces informations ne vont pas dans le sens des observation réalisées par Lesage qui montrait une augmentation de 20 % de la part des mono-

feuillets en ajoutant un additif organique (acide citrique, polyéthylène glycol ou acide thioglycolique)[9]. Cependant, les proportions de mono-feuillets sur nos CoMoP AS sont déjà bien supérieures à celles obtenues dans ces travaux, il est donc possible qu'il soit plus difficile d'observer cette variation lorsque la quantité de mono-feuillet est déjà élevée. D'autres études ont par ailleurs montré l'augmentation du degré d'empilement lors de l'ajout d'agent organique comme Hensen avec l'ajout de NTA sur un $Mo/Al_2O_3$[11] ou encore van Haandel[6,12] et Li[13] plus récemment.

## II.3. Estimation du nombre de sites actifs et du taux de substitution

A partir des données obtenues par SPX et au MET, il est possible d'estimer le taux de substitution des atomes de molybdène situés sur les bords et coins des feuillets de phase active par des atomes de cobalt. En effet, les feuillets de $MoS_2$ peuvent être considérés de forme hexagonale selon le modèle proposé par Kasztelan *et al.*[14] et les atomes de Mo peuvent être discriminés entre les Mo de bord et de coin et les atomes centraux comme décrits dans la Figure 5.

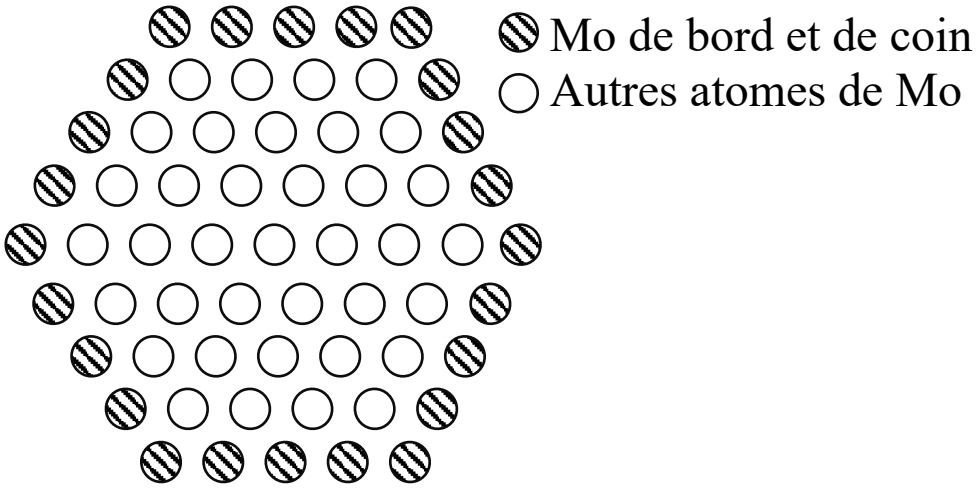



*Figure 5 Schéma des atomes de Mo dans un feuillet de $MoS_2$ de longueur 24 Å*

Pour une taille moyenne correspondant à 24 Å, en considérant une distance Mo-Mo de 3 Å, un feuillet contient 24 atomes de bord+coin sur 61 atomes de Mo. Ce sont ces atomes qui sont susceptibles d'être substitués par les atomes de cobalt et donc d'accueillir un site actif d'après les modélisations effectuées par Raybaud *et al.*[15,16]. L'objectif est ici d'estimer, à l'aide des quantifications effectuées en SPX, le nombre d'atomes de Co dans la phase CoMoS puis à l'aide des informations extraites des clichés pris au MET, le taux de substitution.

Les pourcentages de Mo et Co ($\%_{Mo}$ et $\%_{Co}$) détecté sur le catalyseur sont calculés à partir des aires corrigées de tous les éléments présents sur le catalyseur (Al, O, P, S, Mo et Co). A partir de la pesée initiale du précurseur avant le chargement du réacteur, il est possible d'estimer le nombre d'atomes de catalyseur chargés à chaque test (W). 10 mL de précurseur CoMoP ou CoMoP AC représente environ 6,47 g (l'acide citrique n'est pas pris en compte), soit **$W = 1{,}73*10^{23}$ atomes**. Ceci permet d'obtenir, en effectuant les produits $\%_{Mo}*W$ et $\%_{Co}*W$, le nombre d'atomes de Mo, $N_{Mo}$ et de Co, $N_{Co}$ dans le réacteur.

Connaissant la quantité de $MoS_2$ ($\%_{MoS2}$) et de phase CoMoS ($\%_{CoMoS}$) d'après les décompositions des spectres des niveaux d'énergie $Mo_{3d}$ et $Co_{2p}$, les produits $N_{Mo}* \%_{MoS2}$ et $N_{Co}* \%_{CoMoS}$ donnent le nombre d'atomes de Mo dans la phase $MoS_2$ (X) et le nombre d'atomes de Co dans la phase CoMoS (Y). Ce dernier correspond par ailleurs au **nombre de sites actifs** présents dans le réacteur pour le catalyseur étudié.

Les distributions issues des analyses au MET donnent la taille moyenne des feuillets (L), donc le nombre d'atomes par feuillet (N) et le nombre d'atomes de bord+coin par feuillet ($N_{b+c}$). Connaissant le nombre total d'atomes de Mo + Co (X+Y) impliqués dans les feuillets, le nombre de feuillets Z = (X+Y)/N et la quantité d'atomes de Co par feuillet C = Y/Z peuvent être calculés ce qui mènera au **taux de substitution** (= $C/N_{b+c}$).

### II.3.1. Nombre de sites actifs et taux de substitution des CoMoP AS

Les différents résultats obtenus pour les quatre CoMoP AS sont détaillés Tableau 5.

*Tableau 5 Calcul du taux de substitution ainsi que du nombre de sites actifs des CoMoP AS pour chaque agent sulfurant utilisé*

| | **DMDS** | **DMS** | **TBPS 54** | **DMDO** |
|---|---|---|---|---|
| **% atomique Mo XPS ($\%_{Mo}$)** | 2,74 | 2,63 | 2,47 | 2,51 |
| **% atomique Co XPS ($\%_{Co}$)** | 0,93 | 1,00 | 1,14 | 1,15 |
| **$N_{Mo\text{-}XPS}$** | $4{,}74.10^{21}$ | $4{,}55.10^{21}$ | $4{,}27.10^{21}$ | $4{,}34.10^{21}$ |
| **$N_{Co\text{-}XPS}$** | $1{,}61.10^{21}$ | $1{,}73.10^{21}$ | $1{,}97.10^{21}$ | $1{,}99.10^{21}$ |
| **$\%_{MoS_2}$** | 59 | 54 | 63 | 62 |
| **$\%_{CoMoS}$** | 37 | 39 | 31 | 45 |
| **Mo dans $MoS_2$ (X)** | $2{,}81.10^{21}$ | $2{,}48.10^{21}$ | $2{,}71.10^{21}$ | $2{,}68.10^{21}$ |
| **Co dans CoMoS (Y)** | **$5{,}94.10^{20}$** | **$6{,}70.10^{20}$** | **$6{,}17.10^{20}$** | **$8{,}98.10^{20}$** |
| **Mo + Co dans CoMoS + $MoS_2$ (X + Y)** | $3{,}40.10^{21}$ | $3{,}15.10^{21}$ | $3{,}33.10^{21}$ | $3{,}58.10^{21}$ |
| **Taille moyenne des feuillets (L) /Å** | 24 | 24 | 28 | 24 |
| **Nombre d'atomes par feuillet (N)** | 61 | 61 | 80 | 61 |
| **Nombre d'atomes de bords + coins ($N_{b+c}$)** | 24 | 24 | 28 | 24 |
| **Nombre de feuillets (Z)** | $5{,}57.10^{19}$ | $5{,}16.10^{19}$ | $4{,}16.10^{19}$ | $5{,}86.10^{19}$ |
| **Nombre d'atomes de Co par feuillet (C)** | 11 | 13 | 15 | 15 |
| **Estimation du taux de substitution /%** | **44** | **54** | **53** | **64** |

Les catalyseurs sulfurés au DMDS, DMS et TBPS 54 ont des taux de substitution d'environ 50 %. La moitié des Mo de bords + coins est donc recouverte par des atomes de cobalt. Ces observations sont en accord avec les études de sulfurations en phase liquide effectuées lors des thèses précédentes au laboratoire[1,5,2] ainsi qu'avec plusieurs études STM et DFT indiquant un placement préférentiel du promoteur sur les bords de type S du feuillet de $MoS_2$[15,17–19].

Les nombres de sites actifs sont de plus similaires pour ces 3 solides, ce qui semble en accord avec leurs performances catalytiques proches. Par contre, le CoMoP AS DMDO a beaucoup plus de sites actifs et un taux de substitution bien supérieur aux autres CoMoP AS. Cette observation n'est pas en accord avec les performances observées en HDS. Ce cas particulier sera discuté en fin de chapitre (partie V).

### II.3.2. Nombre de sites actifs et taux de substitution des CoMoP AC AT

Les calculs du taux de substitution et du nombre de sites actifs pour les catalyseurs CoMoP AC collectés après-test sont présentés dans le Tableau 6.

*Tableau 6 Calcul du taux de substitution ainsi que du nombre de sites actifs sur le catalyseur CoMoP AC AT pour chaque agent sulfurant utilisé*

| | **DMDS** | **DMS** | **TBPS 54** | **DMDO** |
|---|---|---|---|---|
| **% atomique Mo XPS ($\%_{Mo}$)** | 2,81 | 2,59 | 2,32 | 2,34 |
| **% atomique Co XPS ($\%_{Co}$)** | 1,32 | 1,10 | 1,14 | 1,19 |
| **$N_{Mo\text{-}XPS}$** | $4{,}86.10^{21}$ | $4{,}48.10^{21}$ | $4{,}01.10^{21}$ | $4{,}05.10^{21}$ |
| **$N_{Co\text{-}XPS}$** | $2{,}28.10^{21}$ | $1{,}90.10^{21}$ | $1{,}97.10^{21}$ | $2{,}06.10^{21}$ |
| **$\%_{MoS_2}$** | 63 | 57 | 68 | 70 |
| **$\%_{CoMoS}$** | 41 | 40 | 46 | 45 |
| **Mo dans $MoS_2$ (X)** | $3{,}05.10^{21}$ | $2{,}56.10^{21}$ | $2{,}73.10^{21}$ | $2{,}85.10^{21}$ |
| **Co dans CoMoS (Y)** | **$9{,}46.10^{20}$** | **$7{,}57.10^{20}$** | **$8{,}98.10^{20}$** | **$9{,}28.10^{20}$** |
| **Mo + Co dans CoMoS + $MoS_2$ (X + Y)** | $3{,}99.10^{21}$ | $3{,}31.10^{21}$ | $3{,}63.10^{21}$ | $3{,}77.10^{21}$ |
| **Taille moyenne des feuillets (L) /Å** | 24 | 24 | 25 | 24 |
| **Nombre d'atomes par feuillet (N)** | 61 | 61 | 66 | 61 |
| **Nombre d'atomes de bords + coins ($N_{b+c}$)** | 24 | 24 | 25 | 24 |
| **Nombre de feuillets (Z)** | $6{,}55.10^{19}$ | $5{,}43.10^{19}$ | $5{,}50.10^{19}$ | $6{,}19.10^{19}$ |
| **Nombre d'atomes de Co par feuillet (C)** | 14 | 14 | 16 | 15 |
| **Estimation du taux de substitution /%** | 60% | 58% | 65% | 63% |

Le nombre de sites actifs est similaire pour les catalyseurs sulfurés au DMDS, au DMDO et au TPBS avec environ $9.10^{20}$ sites et il est légèrement inférieur pour le catalyseur sulfuré au DMS avec environ $7{,}5.10^{20}$ sites. En comparaison aux CoMoP AS (en excluant le CoMoP AS DMDO), les sites actifs sont 40 % plus nombreux.

Cette augmentation du nombre de sites actifs se traduit globalement par une augmentation du nombre de feuillets promus. Le taux de substitution des feuillets semble augmenter légèrement (environ 10 %) mais compte-tenu de l'incertitude sur ces valeurs il est

difficile de conclure sur ce résultat. Lors de son étude de la sulfuration d'un NiMo/$Al_2O_3$, Li[13] propose, en prenant le modèle de feuillet hexagonal décrit par Kasztelan[14], une décoration de 100 % des bords Mo puis un remplissage des bords S des feuillets de $MoS_2$ de son catalyseur , en remplissant prioritairement les bords M puis les bords S parce qu'il utilise du Ni. Dans le cas du cobalt, ce sont les bords S du feuillet qui se remplissent prioritairement en s'appuyant sur les mêmes études que Li réalisées par Krebs, Gandubert et Costa[20–23]. Trois modèles de feuillets stables en conditions d'HDS peuvent être considérés (Figure 6) :

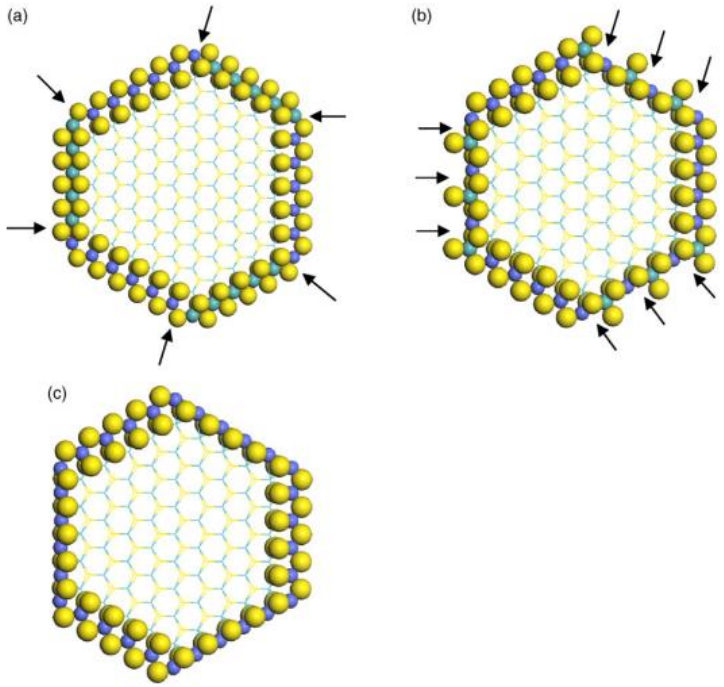



*Figure 6 Morphologies stables des feuillets de $MoS_2$ représentés ici pour une taille de 33 Å. (a) bords M non promus et bords S promus à 100 %, (b) bords M promus à 50 % et bords S promus à 100 % et (c) bords M et S promus à 100 % (état métastable)[21]*

Chaque feuillet modèle est défini par un rapport $(Co/Mo)_{feuillet} = \frac{Co\ par\ feuillet}{(Atomes\ par\ feuillet - Co\ par\ feuillet)}$ et par un nombre de sites mixtes représentant un bord M non promus collé à un atome de Co (sites mixtes représentés par les flèches). Sur le feuillet (a) Co/Mo = 0,16 avec 6 sites mixtes situés aux quatre coins, sur le feuillet (b) Co/Mo = 0,30 avec 9 sites mixtes et sur le feuillet (c) Co/Mo = 0,49 sans aucun site mixte.

En utilisant les formules proposées par Costa pour calculer le nombre d'atome par bord M et par bord S[22] adaptée pour notre feuillet de taille moyenne 2,4 nm :

$$d(Mo\text{-}Mo)*(n_M+n_S) = 2{,}4\ nm\ [avec\ d(Mo\text{-}Mo) = 0{,}3\ nm]\ et\ n_M = n_S$$

On obtient $n_M = n_S = 4$ donc 4 atomes sur chaque bord M et chaque bord S. Ceci correspond à notre modèle de feuillet hexagonal proposé plus tôt dans cette partie. Il est donc possible d'utiliser les calculs des taux de substitution et de les insérer dans ces modèles théoriques. Le feuillet type (a), avec 100 % des bords S substitués et 0 % des bords M donne dans notre cas 3*4 = 12 atomes de cobalt par feuillet. Avec le feuillet le plus grand obtenu ici de 2,8 nm (CoMoP AS TBPS 54), par analogie, on trouve $n_M = n_S = 4{,}67$ puis en suivant le feuillet type (a), 14 atomes de cobalt par feuillet. Compte tenu de l'incertitude importante sur le calcul du taux de substitution, il est possible de corréler les feuillets de $MoS_2$ de tous nos catalyseurs avec le feuillet modèle de type A, décrit par des bords M non promus et des bords S 100 % promus.

# III. Corrélations entre les performances catalytiques et la phase active

Dans les chapitres précédents, il a été confirmé qu'il est possible d'améliorer la performance catalytique de façon significative par le traitement à l'acide citrique du précurseur CoMoP et que le changement d'agent sulfurant induisait des différences mineures sur la performance d'un catalyseur. En effet, le traitement à l'acide citrique a permis de doubler la valeur des constantes de vitesse apparentes $k_{app}$ calculées à 350 °C, 360 °C et 370 °C quand le changement d'agent sulfurant entraine des variations d'environ 10 % de la constante de vitesse comme le rappelle, pour exemple à 350 °C, le Tableau 7. Dans cette partie, il s'agit de clarifier le rôle de l'acide citrique et des agents sulfurants sur les performances observées pour tous les solides.

*Tableau 7 Constantes apparentes à 350 °C calculées pour les deux solides étudiés en fonction de l'agent sulfurant utilisé*

| **Agent sulfurant** | **$k_{app}$(350) CoMoP / $h^{-1}$** | **$k_{app}$(350) CoMoP AC / $h^{-1}$** |
|---|---|---|
| **DMDS** | 0,15 | 0,28 |
| **DMS** | 0,14 | 0,25 |
| **TBPS 54** | 0,13 | 0,30 |
| **DMDO** | 0,14 | 0,30 |
| **SRGO seul** | 0,12 | 0,20 |

## III.1. Corrélations nombre de sites actifs/performances catalytiques

Les calculs des nombres de sites actifs dans le réacteur pour chaque solide permettent de tracer leur évolution en fonction des constantes de vitesse apparentes en HDS. Cette évolution est reportée sur les Figures 7 à 9. Le point correspondant au solide CoMoP AS DMDO est clairement en dehors des corrélations, il sera discuté en fin de chapitre.

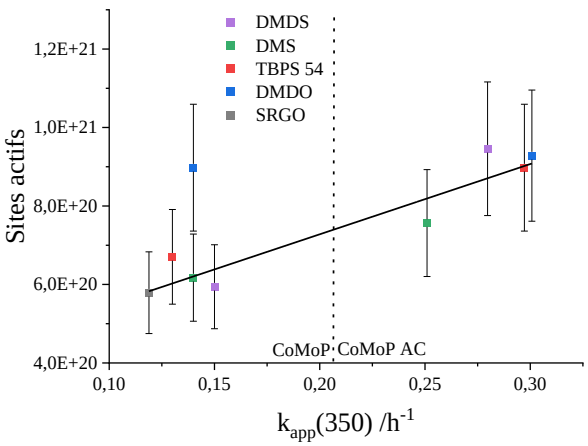



*Figure 7 Corrélation entre la quantité de Co en phase CoMoS (sites actifs) et les constantes de vitesse à 350 °C*

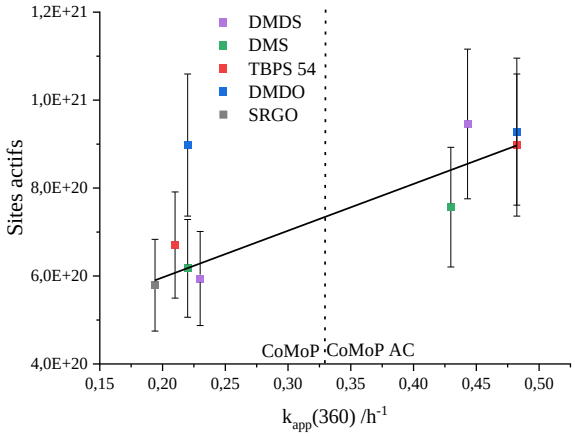



*Figure 8 Corrélation entre la quantité de Co en phase CoMoS (sites actifs) et les constantes de vitesse à 360 °C*

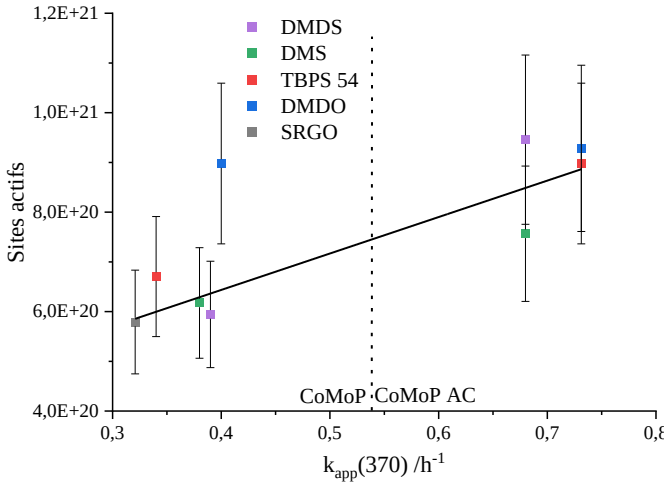



*Figure 9 Corrélation entre la quantité de Co en phase CoMoS (sites actifs) et les constantes de vitesse à 370 °C*

Bien que les valeurs des quantités de sites actifs soient entachées d'une incertitude relativement importante (calcul des incertitudes disponible Annexe 5), un lien entre ce nombre de sites et les performances en HDS du SRGO est mis en évidence. La performance semble donc liée avant tout à la quantité globale de sites actifs. On remarquera de plus que multiplier le nombre de sites actifs par environ 1,5 revient à doubler la valeur de la constante de vitesse

apparente. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans d'autres études portant sur des catalyseurs similaires[1,5,24]. Ces courbes mettent donc bien en lumière que l'ajout d'acide citrique sur le précurseur oxyde CoMoP induit une augmentation forte du nombre de sites en lien avec les performances élevées de ces solides.

Elles permettent également de mieux visualiser que les performances des catalyseurs CoMoP sont très resserrées, ce qui est en accord avec des quantités de sites à l'image des quatre points de la série des CoMoP AS pour lesquels les incertitudes de mesures sont grandes par rapport à l'écart constaté sur les performances. Ces courbes confirment ainsi l'impact peu important du changement d'agent sulfurant sur la quantité de sites actifs et donc sur les performances en HDS au sein d'une même série de catalyseurs (CoMoP AS ou CoMoP AC AT), comparativement à l'impact qu'a la modification du précurseur oxyde CoMoP par l'acide citrique.

De nouveaux descripteurs ont été récemment mis en lumière afin d'expliquer des variations de performances obtenues en comparant des catalyseurs CoMoP/$Al_2O_3$ additivés (par exemple à l'AC) puis sulfurés en phase gaz ou en phase liquide. Humbert *et al.* puis Cottrez *et al.* [10,25] ont en effet identifié un paramètre d'agrégation des feuillets de $MoS_2$ à l'aide de la technique ASAXS sur des catalyseurs CoMoP possédant une quantité élevée de Mo (22 % de $MoO_3$ pour le CoMoP traité à l'acide citrique et une teneur en $MoO_3$ pouvant aller jusqu'à 30 % pour les solides de l'étude de Cottrez[25]). Des corrélations ont été obtenues entre la quantité de molybdène perdu dans des agrégats (mesurée par ASAXS) et la baisse de performance des solides en hydrogénation du toluène. Ces auteurs ont conforté les résultats issus des analyses ASAXS par l'observation d'agrégats de feuillets de $MoS_2$ sur des images obtenues par TEM. Ce phénomène particulier d'agrégation de feuillets de $MoS_2$ n'a pas été observé sur nos clichés de microscopie en transmission. En effet la teneur à laquelle le CoMoP de notre étude est préparé est inférieure à celles auxquelles sont observés ces phénomènes d'agrégation des feuillets de $MoS_2$ par ASAXS. Aussi, lors de la synthèse du CoMoP, l'addition d'acide citrique dans la solution d'imprégnation a permis d'obtenir une dispersion suffisante sans $MoO_3$ par exemple (voir chapitre II). Par conséquent il ne nous est pas possible de conclure sur un possible effet de l'agent sulfurant sur ce paramètre.

# IV. Rôle de l'acide citrique sur les performances catalytiques

Le rôle d'agents organiques (acide citrique ou molécules équivalentes) dans la formulation de catalyseurs de type CoMo(P) sur leurs performances catalytiques a été décrit dans de nombreuses études qui s'accordent sur l'effet positif de ce type d'additifs. Différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer ces différences.

## IV.1. Etat de l'art

Tout d'abord, une augmentation du nombre de sites actifs a été constatée dans certaines études :

1. Par augmentation du pourcentage de promoteur impliqué dans la phase active[13]
2. En retardant la sulfuration du promoteur pour éviter la production de promoteur sulfuré non impliqué dans la phase active (ex : $Co_9S_8$) [3,4,26–29]
3. En complexant des métaux pour favoriser la proximité Mo-promoteur[30]
4. En retardant la sulfuration du molybdène pour favoriser la formation de feuillets hexagonaux avec un taux de bords S supérieur (bords favorables à la création de sites CoMoS)[31]

L'augmentation de la sulfuration du molybdène a également été observée dans certains cas principalement grâce à la réduction des interactions Mo-support permettant de favoriser la formation de phase active de type II.[6,32,33].

Récemment, il a été proposé que l'effet de l'acide citrique soit la modification de la nature du site soit par une réorganisation locale du cobalt[29,34] ou par la modification de la structure de bord du feuillet[35]. Cette hypothèse est également retenue dans les travaux de Lesage sur la sulfuration en phase liquide pour expliquer l'amélioration des performances lors de l'ajout d'acide citrique. Cependant, cet auteur n'a pas pu vérifier cette hypothèse en utilisant l'adsorption de CO ou de NO suivie par IR en raison probablement de la formation de coke pouvant bloquer l'accès aux sites actifs[9].

## IV.2. Rôle de l'acide citrique sur le CoMoP

Dans le cas de notre étude, aucune influence de cet agent organique sur la nature des sites actifs (taux de substitution des atomes de Co et remplissage des feuillets) n'a pu être mis

en évidence. De même la formation d'une phase de type CoMoS II par diminution des interactions Mo-support peut être exclue, la morphologie des feuillets de $MoS_2$ n'étant pas modifiée par ajout d'acide citrique sur le CoMoP. Il a en effet été proposé dans certaines études que la phase CoMoS II était composée de feuillets plus empilés en raison de la diminution de ces interactions. Le facteur principal de l'amélioration des performances réside donc dans la quantité globale de cobalt en phase CoMoS (sites actifs), améliorée de façon conséquente lors de l'ajout de l'acide citrique. Il est donc intéressant de déterminer quelle est l'origine de ce nombre plus élevé de sites actifs.

Le calcul de la quantité de sites actifs (Tableaux 5 et 6) montre que cette augmentation est due à deux phénomènes :

- l'augmentation des taux de sulfurations des métaux,
- l'augmentation du % de Co détecté par XPS.

Une première explication pourrait être le retard dans la sulfuration des métaux (hypothèses 2 et 4). L'acide citrique induit bien un retard dans la décomposition du DMDO, du TBPS 54 et du DMS d'en moyenne 20 °C et donc dans la génération d'$H_2S$. Ce retard pourrait se traduire par une sulfuration plus tardive des deux métaux, impliquant leur sulfuration simultanée et des tailles de feuillets plus petites, et par conséquent, un nombre de sites plus élevé[4]. Mais comme il a été montré plus haut seul le CoMoP AC sulfuré au TBPS présente des feuillets légèrement plus petits que le CoMoP correspondant. De plus, le retard induit par l'AC n'est que de 20°C, et la sulfuration des métaux est déjà simultanée pour tous les CoMoP activés avec les quatre agents. Cette hypothèse est donc exclue et le gain en termes de sites actifs n'est pas lié à un retard à la sulfuration.

Concernant la proximité Mo-Co (hypothèse 3), les complexes Métal-AC identifiés sur le précurseur sont plutôt des complexes monométalliques Co-AC et Mo-AC et non des complexes bimétalliques susceptibles d'améliorer la proximité entre le Co et le Mo. Les études menées dans le chapitre III montrent en plus une diminution de la dispersion des métaux n'allant pas dans le sens d'une meilleure proximité.

Par contre l'augmentation du % de Co détecté par XPS sur les catalyseurs sulfurés est en accord avec l'extraction d'une partie significative des ions $Co^{2+}$ en sites tétraédriques lors de l'imprégnation de l'acide citrique sur le précurseur oxyde CoMoP (voir partie II.1.3). En effet après ajout d'acide citrique la couleur du précurseur oxyde CoMoP change radicalement en passant du bleu au rose. L'étude en UV-visible des précurseurs oxydes montre alors

clairement une nette diminution de la quantité de ces ions $Co^{2+}$ tétraédriques, indiquant ainsi une meilleure disponibilité du cobalt pour la formation de phase active pendant la sulfuration. Le rôle principal de l'acide citrique est donc d'extraire le cobalt du support par complexation permettant alors sa sulfuration. L'augmentation de la quantité de Co pouvant participer à la phase active serait alors l'élément moteur induisant une sulfuration plus poussée du Mo pour la formation d'un nombre plus élevé de feuillets avec un taux de substitution identique. Néanmoins le Mo étant aussi complexé par l'AC, son taux de sulfuration plus élevé pourrait aussi être lié à une sulfuration plus facile de ces espèces.

# V. Rôle des agents sulfurants sur les performances catalytiques

Les constantes de vitesses obtenues pour les différents CoMoP montrent un effet limité de l'utilisation d'un agent sulfurant pendant la procédure d'activation du catalyseur d'hydrotraitement avec un écart de performances en HDS allant de 8 % à 20 % au maximum entre le catalyseur sulfuré à la charge seule et les autres catalyseurs. Ceci s'explique car l'agent sulfurant n'induit pas d'augmentation forte du nombre de sites actifs CoMoS.

Lors de la sulfuration du CoMoP, le changement d'agent sulfurant a montré l'apparition de deux types de profils de sulfuration. Une sulfuration progressive en cas d'utilisation de DMDO ou de TBPS 54, commençant à basse température et une sulfuration plus rapide si l'$H_2S$ est libéré dans le réacteur au-delà de 250 °C. Si l'on exclut le DMDO (cas particulier expliqué ci-après), une sulfuration commençant plus tôt semble favoriser la production de $Co_9S_8$ à basse température et on obtient 30 % de Co dans $Co_9S_8$ en fin de sulfuration du CoMoP TBPS 54 contre 20 % pour les deux autres. Cependant, dans tous les cas, la formation des deux phases finales $MoS_2$ et Co dans CoMoS est conjointe quelle que soit la température d'apparition d'$H_2S$ dans le réacteur. Ainsi leurs quantités obtenues en fin de sulfuration restent relativement proches.

Dans le cas du CoMoP AC, l'écart observé sur les performances entre la sulfuration à la charge et la sulfuration avec un agent sulfurant devient significatif avec un gain de performance de 20 % à 33 % selon les agents. Bien que le catalyseur en fin de sulfuration (CoMoP AC SRGO) n'ait pas été collecté, on peut logiquement s'attendre à une diminution de la quantité de sites actifs sur ce dernier. Nous attribuons cette baisse de performance à la

sulfuration très tardive du catalyseur avec une percée en $H_2S$ ayant lieu pendant le palier final à 350 °C. A cette température, le suivi du $CO_2$ montre qu'il ne reste quasiment plus de complexes métalliques dans le réacteur, et par effet de température une partie du cobalt pourrait alors se réinsérer dans les sites tétraédriques de l'alumine, comme on l'observe lors d'une calcination sous air. Cependant cet effet en atmosphère $H_2$ reste modéré car le CoMoP AC sulfuré au SRGO reste bien plus actif que tous les CoMoP.

Tout en restant conscient des écarts faibles en termes d'activité des solides couplés aux incertitudes pour calculer le nombre de sites actifs, nous avons observé sur cette série de catalyseurs une tendance montrant que plus la décomposition de l'agent a lieu tardivement, moins bonne est la performance en HDS. Cette observation va dans le sens d'une perte de l'effet bénéfique de l'ajout d'un agent organique complexant sur le précurseur en particulier sur la quantité de cobalt disponible à la surface du catalyseur. Cet effet est particulièrement visible sur le CoMoP AC AT DMS où la quantité de sites actifs est inférieure ($7{,}5.10^{20}$ sites CoMoS vs $9.10^{20}$ sites CoMoS).

Dans plusieurs études menées sur des catalyseurs d'hydrotraitement, il est proposé que ce retard obtenu en ajoutant sur le précurseur oxyde un agent complexant tel que l'EDTA[12], des acides hydroxycarboxyliques[12], du NTA[36] ou encore de l'acide thioglycolique[4], améliore l'interaction entre le promoteur et le molybdène principalement en retardant la sulfuration du promoteur[4,36,37]. Nous montrons ici pour la première fois au travers du changement d'agents sulfurants que le retard à la sulfuration n'est pas suffisant pour expliquer un écart de performance sur un catalyseur contenant du phosphore puisqu'un large spectre de températures d'apparition d'$H_2S$ a été étudié allant d'environ 150 °C à 350 °C et que la modification de ce paramètre n'influe que très peu sur les performances, même quand la sulfuration commence à très haute température (percée à 350 °C) sans promoteur d'$H_2S$.

## Cas particulier du DMDO

Lors du tracé des corrélations (Figures 6 à 8) le point correspondant au CoMoP AS DMDO est clairement en dehors des corrélations obtenues. La morphologie des feuillets de $MoS_2$ sur ce solide étant identique aux autres, il n'y a donc pas de raison pour que la phase active soit différente. De plus le CoMoP AC AT DMDO entre parfaitement dans ces corrélations avec un pourcentage de CoMoS identique entre le CoMoP AC AT DMDO et le CoMoP AC AT TBPS 54. Nous nous sommes donc intéressés au comportement du DMDO vis-à-vis du catalyseur CoMoP.

Si les résultats obtenus avec les trois autres agents sulfurants présentés sont proches, le CoMoP sulfuré au DMDO présente un nombre de sites actifs et un taux de substitution particulièrement élevés. Dans le même temps, les performances du catalyseur sulfuré au DMDO sont similaires aux performances obtenues sur les autres solides.

Contrairement aux trois autres agents sulfurants, le DMDO est un di-thiol et il est probable que cet agent complexe les métaux du catalyseur à l'image de l'acide thioglycolique, utilisé comme additif organique sur un CoMoP/$Al_2O_3$ par Frizi *et al.*[3,4] pour lequel 75% du molybdène et 50% du cobalt étaient complexés par l'ATG.

Afin d'investiguer l'impact du DMDO en tant que complexant, le précurseur CoMoP a été plongé à température ambiante sous pression atmosphérique, d'une part dans une solution de SRGO dopé à 1 % en DMDO pendant 1 mois et d'autre part dans du DMDO pur pendant 72 heures. Les solides ont ensuite été collectés, lavés dans le toluène et le pentane puis séchés sous vide et seront nommés respectivement CoMoP_DMDO_1 et CoMoP_DMDO_Pur. Toute cette procédure est effectuée sous air.

Ces solides ont été étudiés en Raman et par SPX pour essayer d'observer un effet complexant du DMDO. Les spectres Raman et SPX des niveaux $Mo_{3d}$ et $Co_{2p}$ de ces deux solides comparés au CoMoP oxyde sont présentés Figure 10.

L'analyse du niveau $Mo_{3d}$ met en évidence la présence de soufre sur les deux solides traités avec le pic du $S_{2s}$ à 227,8 eV. Le temps de traitement important du solide CoMoP_DMDO_1 semble avoir dégradé le molybdène sur le précurseur car l'intensité du pic $Mo_{3d}$ est très faible. Sur le CoMoP_DMDO_Pur, en plus d'un doublet vers 233 eV, une contribution à plus basse énergie de liaison (vers 230,6 eV) est observée. Ce pic met en évidence la création de liaisons Mo-S caractéristiques de la complexation du Mo par le dithiol comme cela a pu être montré par Frizi[38] (complexation du Mo par du pentanedithiol).

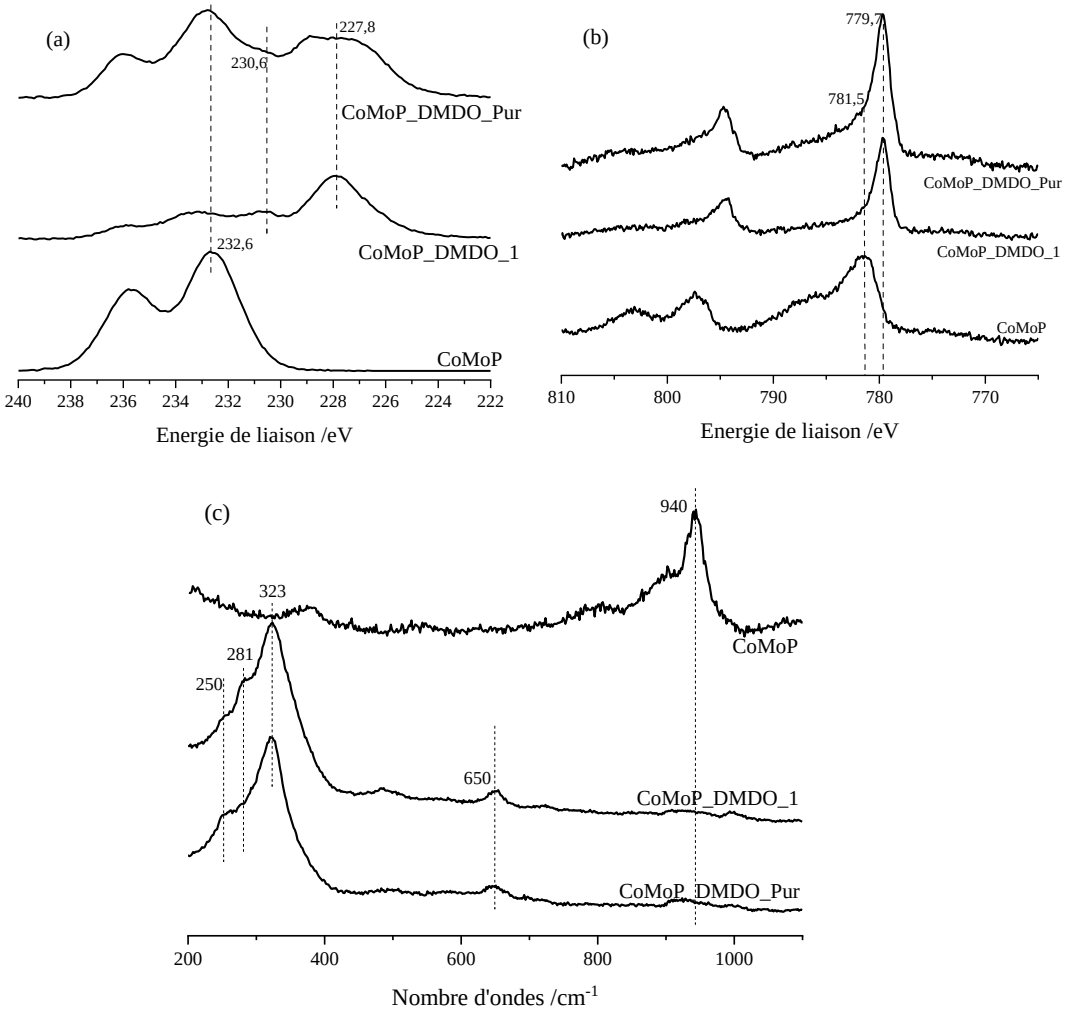



*Figure 10 Spectres SPX du $Mo_{3d}$ (a), du $Co_{2p}$ (b) et spectres Raman (c) des CoMoP_DMDO_1 et CoMo_DMDO_Pur comparés au CoMoP non traité*

De même la complexation du cobalt est encore plus marquée avec un décalage net du pic principal du niveau $Co_{2p}$ de 781,5 eV vers 779,7 eV correspondant à des liaisons Co-S qui caractérisent également la complexation du Co par le DMDO. Encore une fois ce résultat tout à fait similaire aux observations faites par Frizi[38] pour du pentanedithiol. On peut dès lors remarquer que la position et l'allure du Co2p sont particulièrement ressemblantes à celles mettant en évidence le Co impliqué dans la phase CoMoS. Les analyses Raman confirment bien la complexation du cobalt par le thiol avec l'apparition de raies à 250, 281 et 350 $cm^{-1}$ attribuées à des liaisons Co-S[38]. La raie à 650 $cm^{-1}$ est la raie principale du spectre Raman du DMDO (disponible Annexe 6) indiquant sa présence à la surface du solide même après lavages et séchage sous-vide.

Le DMDO chélate donc tout ou partie du Mo et du Co à la surface du catalyseur. Lors de la collecte de catalyseur pendant la sulfuration au mélange SRGO-DMDO, par exemple en

fin de sulfuration (350 °C - 5 h), la chauffe est coupée pour collecter le solide à froid mais le flux de gaz et de liquide est maintenu afin de protéger au maximum le catalyseur. Pendant le refroidissement, le liquide injecté contient donc toujours le mélange SRGO dopé au DMDO. Lorsque la température a suffisamment baissé, le DMDO peut alors chélater certainement métaux non sulfurés sur le catalyseur faussant par conséquent les analyses SPX (le Co apparaissant alors artificiellement sulfuré à cause de la présence supplémentaire, dans le spectre du Co2p, d'une contribution due au Co complexé par le DMDO et superposée à celle du Co sulfuré).

Pour les catalyseurs sulfurés au DMDO collectés pendant la procédure de sulfuration lorsque le flux liquide est composé du mélange SRGO/DMDO, le taux de sulfuration du cobalt est surévalué et par conséquent le nombre de sites actifs et le taux de substitution. L'effet chélatant du DMDO explique également pourquoi la morphologie des feuillets du CoMoP AS DMDO était différente du CoMoP AS TBPS 54 avec des feuillets semblables à ceux obtenus pour les solides sulfurés au DMDS et au DMS, le DMDO pouvant faire office de retardateur de la sulfuration pour le cobalt. De même, la formation de $Co_9S_8$ (observée lors de la sulfuration du CoMoP au TBPS 54) n'est pas favorisée à basse température grâce à cet effet chélatant de l'agent sulfurant.

Finalement, sur les catalyseurs collectés après-test (cas du CoMoP AC), le DMDO n'étant plus dans la phase liquide à ce moment, il n'y a pas de risque de chélation des espèces et donc les analyses SPX du CoMoP AC AT DMDO sont valables. Pour ce solide, les observations réalisées jusqu'à maintenant était d'ailleurs cohérentes avec les solides de la même série.

# Conclusion

L'études des catalyseurs CoMoP AS et CoMoP AC AT a permis d'expliquer les observations réalisées lors des chapitres précédents.

L'étude de la dispersion des espèces en SPX des catalyseurs sulfurés montre une augmentation de la quantité de Co détecté sur les CoMoP AC par rapport aux CoMoP ainsi que la redispersion du molybdène complexé. La morphologie des feuillets de $MoS_2$ est similaire pour tous les catalyseurs étudiés avec 70 % à 80 % de monofeuillets de longueur moyenne 2,4 nm. Seul le CoMoP AS TBPS 54 semble s'éloigner légèrement de cette valeur avec 60 % de monofeuillets de longueur moyenne 2,8 nm. Le nombre de sites actifs et le taux de substitution des catalyseurs étudiés ont été calculés montrant une augmentation d'environ 40 % de la quantité de sites actifs entre les CoMoP et les CoMoP AC. Le taux de substitution des atomes de Mo sur les bords des feuillets de $MoS_2$ (environ 50 %) n'augmente pas de façon significative compte tenu des incertitudes importantes.

Les écarts de performances observés dans les chapitres précédents entre les deux séries ont été expliqués dans ce chapitre en s'appuyant sur les différentes hypothèses présentées dans l'état de l'art. Pour les solides étudiés ici, l'impact principal de l'acide citrique est son rôle dans l'extraction puis la complexation du cobalt présent dans les sites tétraédriques du support qui se traduit par une augmentation significative du nombre de sites actifs CoMoS. Des corrélations entre le nombre de sites actifs et les constantes de vitesse ont ainsi été établies avec une pente montrant un lien direct entre l'augmentation de la performance et du nombre de sites à l'image des résultats obtenus par Sénécal[5].

L'écart constaté entre les sulfurations à la charge du CoMoP AC et avec les agents sulfurants a été expliqué par la sulfuration tardive du CoMoP AC SRGO à une température où les complexes métalliques sont décomposés et une partie du cobalt extrait est moins disponible étant peut-être replacé dans les sites tétraédriques de l'alumine. Cet effet causé par la sulfuration de plus en plus tardive semble se vérifier sur les autres CoMoP AC avec une diminution légère des performances liée à l'augmentation de la température de début de sulfuration. Cet effet reste cependant moins impactant que l'utilisation de l'agent complexant sur le précurseur oxyde. Enfin, cette étude confirme que l'impact des agents sulfurants sur un CoMoP classique est nettement moins marqué que sur un catalyseur « boosté », avec une quantité de sites actifs qui n'est que légèrement supérieure à celle obtenue après sulfuration à la charge.

# Références bibliographiques

[1] O. Chassard, Etude de la génèse de précurseurs oxydes modifiés : influence de prétraitement sur leurs performances en HDS des gazoles, Université de Lille 1, **2010**.

[2] Soazic HERRY, Étude de l'activation de Catalyseurs d'hydrodésulfuration Des Gazoles Préparés Par Modification Du Précurseur Oxyde, Université de Lille 1, **2006**.

[3] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J. Dath, *Catal. Today* **2008**, *130*, 272–282.

[4] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, C. Lancelot, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J. P. Dath, *Catal. Today* **2008**, *130*, 32–40.

[5] P. Sénécal, Caractérisation Du Cycle Régénération-Réjuvénation de Catalyseurs d'hydrotraitement Additivés, Université de Lille 1, **2013**.

[6] L. van Haandel, G. M. Bremmer, E. J. M. Hensen, Th. Weber, *J. Catal.* **2016**, *342*, 27–39.

[7] S. Eijsbouts, L. Vandenoetelaar, R. Vanpuijenbroek, *J. Catal.* **2005**, *229*, 352–364.

[8] S. Eijsbouts, L. C. A. van den Oetelaar, J. N. Louwen, R. R. van Puijenbroek, ) G. C. van Leerdam, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 3945–3954.

[9] C. Lesage, Caractérisation par Quick-XAS operando du rôle de l'additif organique sur le mécanisme de sulfuration en phase liquide des catalyseurs d'hydrotraitement, Université Paris-Saclay, **2019**.

[10] S. Humbert, E. Devers, C. Lesage, C. Legens, L. Lemaitre, L. Sorbier, F. De Geuser, V. Briois, *J. Catal.* **2021**, *395*, 412–424.

[11] E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen, *J. Catal.* **2001**, *199*, 224–235.

[12] L. van Haandel, G. M. Bremmer, E. J. M. Hensen, Th. Weber, *J. Catal.* **2017**, *351*, 95–106.

[13] Y. Li, T. Zhang, D. Liu, B. Liu, Y. Lu, Y. Chai, C. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 17195–17206.

[14] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.* **1984**, *13*, 127–159.

[15] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2000**, *190*, 128–143.

[16] R. Pascal, T. Hervé, *Catalysis by Transition Metal Sulphides: From Molecular Theory to Industrial Application*, Editions TECHNIP, **2013**.

[17] H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *212*, 33–38.

[18] J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2001**, *197*, 1–5.

[19] J. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. Olesen, P. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. Norskov, B. Clausen, H. Topsoe, E. Lagsgaard, *J. Catal.* **2007**, *249*, 220–233.

[20] E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud, *Catal. Today* **2008**, *130*, 160–169.

[21] A. D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today* **2008**, *130*, 149–159.

[22] V. Costa, B. Guichard, M. Digne, C. Legens, P. Lecour, K. Marchand, P. Raybaud, E. Krebs, C. Geantet, *Catal Sci Technol* **2013**, *3*, 140–151.

[23] E. Krebs, A. Daudin, P. Raybaud, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP* **2009**, *64*, 707–718.

[24] P. Blanchard, N. Frizi, S. Mary, P. Baranek, C. Lancelot, C. Lamonier, E. Payen, *Comptes Rendus Chim.* **2016**, *19*, 1286–1302.

[25] C. Cottrez, S. Humbert, A.-S. Gay, E. Devers, F. De Geuser, X. Carrier, A. Chaumonnot, *ChemCatChem* **2023**, DOI 10.1002/cctc.202201432.

[26] R. Cattaneo, T. Weber, T. Shido, R. Prins, *J. Catal.* **2000**, *191*, 225–236.

[27] R. Cattaneo, F. Rota, R. Prins, *J. Catal.* **2001**, *199*, 318–327.

[28] T. Kubota, N. Rinaldi, K. Okumura, T. Honma, S. Hirayama, Y. Okamoto, *Appl. Catal. Gen.* **2010**, *373*, 214–221.

[29] P. Castillo-Villalón, J. Ramirez, J. A. Vargas-Luciano, *J. Catal.* **2014**, *320*, 127–136.

[30] O. V. Klimov, A. V. Pashigreva, M. A. Fedotov, D. I. Kochubey, Y. A. Chesalov, G. A. Bukhtiyarova, A. S. Noskov, *J. Mol. Catal. Chem.* **2010**, *322*, 80–89.

[31] J. Chen, J. Mi, K. Li, X. Wang, E. Dominguez Garcia, Y. Cao, L. Jiang, L. Oliviero, F. Maugé, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 14172–14181.

[32] M. Sun, D. Nicosia, R. Prins, *Catal. Today* **2003**, *86*, 173–189.

[33] K. Al-Dalama, A. Stanislaus, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1777–1783.

[34] P. Castillo-Villalón, J. Ramirez, R. Castañeda, *J. Catal.* **2012**, *294*, 54–62.

[35] L. van Haandel, E. J. M. Hensen, Th. Weber, *Catal. Today* **2017**, *292*, 67–73.

[36] L. Medici, R. Prins, *J. Catal.* **1996**, *163*, 38–49.

[37] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* **2001**, *197*, 26–33.

[38] Naïma Frizi, Amélioration Des Performances Des Catalyseurs En Hydrodésulfuration Des Gazoles Par Modification Du Précurseur Oxyde, Université de Lille 1, **2004**.

# Chapitre VII : Prise en compte de problématiques industrielles

# Chapitre VII : Prise en compte de problématiques industrielles

## Introduction

Parmi les critères à considérer pour le choix d'un agent sulfurant, sont à prendre en compte[1] :

- la durée de la procédure de sulfuration
- la perte d'activité en HDS du catalyseur en fonction du choix de l'agent
- le coût de l'agent sulfurant en tenant compte du prix au kg du soufre nécessaire et pas au kg de produit.

A cela viennent s'ajouter de nombreuses problématiques, liées à la mise en place du procédé de sulfuration au sein d'une raffinerie.

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que l'utilisation d'un agent sulfurant plutôt qu'un autre n'entraine pas de changement notable d'activité des catalyseurs CoMoP et CoMoP AC en suivant la procédure de sulfuration décrite dans le chapitre II. De plus, bien que nous n'effectuions pas d'étude sur le prix des agents sulfurants utilisés, nous avons vu dans le chapitre IV que le DMDS est l'agent présentant le taux de soufre le plus intéressant. Dans l'optique de l'utilisation d'un agent sulfurant peu couteux par exemple, le DMDO est immédiatement à exclure.

Ce chapitre présente des études réalisées dans le cadre d'une prise en compte de différentes problématiques rencontrées lors d'une sulfuration en raffinerie tout en considérant également les critères proposés ci-dessus. Dans un premier temps, la rampe de température a été modifiée (i) en augmentant la vitesse de montée en température, (ii) en ajoutant un palier intermédiaire choisi en fonction des propriétés de chacun des agents sulfurants. Dans un deuxième temps, un mélange de différents agents a été utilisé, afin de tirer profit de leurs températures de décomposition échelonnées. Enfin, en s'intéressant aux suivis de sulfuration des CoMoP AC observés tout au long de ces travaux, nous essayerons d'évaluer le rôle du suivi du $CO_2$ lors d'une sulfuration industrielle impliquant un catalyseur additivé.

# I. Modifications de la rampe de température

Cette première partie présente des études réalisées en modifiant la procédure de montée en température pendant l'étape d'activation sur le catalyseur CoMoP AC dans le but de répondre à deux problématiques, la réduction de la production de $SO_x$ couplée à la diminution de la durée de la procédure de sulfuration d'une part et la gestion de l'exotherme lié à la sulfuration du catalyseur d'autre part.

## I.1. Etude de l'impact de la réduction de la durée de sulfuration

Augmenter la vitesse de montée en température pendant la sulfuration a été envisagé dans le but de réduire la quantité de sous-produits soufrés formés pendant l'étape de sulfuration. Il s'agit en effet d'une problématique industrielle et environnementale qui nécessite d'être considérée.

Lors de l'activation d'un catalyseur d'hydrotraitement en raffinerie, le ciel gazeux qui traverse le réacteur et qui est donc chargé en $H_2S$ est recyclé par soucis d'économie. Ce ciel gazeux, initialement composé d'hydrogène pur, se charge donc en $H_2S$ dont la quantité est contrôlée en apportant plus ou moins d'agent sulfurant pour maintenir un taux minimum de 3000 ppm. Cependant, lors d'une sulfuration en phase liquide au DMDS par exemple, deux molécules de $CH_4$ sont produites pour deux molécules d'$H_2S$ à haute température et des molécules intermédiaires de DMS et de MeSH sont produites à plus basse température dans le procédé. Ceci cause une augmentation de la densité du gaz qui peut entrainer des défauts de fonctionnement du compresseur. En cas de problème, la boucle de recyclage des gaz est généralement purgée en urgence. Une purge peut aussi être exigée par le fournisseur de catalyseur, lorsque la pureté en hydrogène descend en dessous d'un certain seuil (60 % à 70 %), afin de pouvoir injecter de l'hydrogène et d'éviter un dépôt de coke sur le catalyseur. Les composés purgés sont incinérés en passant éventuellement par une unité de captage aux amines, permettant d'enlever l'$H_2S$. Néanmoins les autres composés sont brulés, ce qui va générer des émissions de $CO_2$, mais aussi éventuellement de $SO_x$, qui sont réglementés localement[2,3] en raison de leur fort impact écologique.

Afin de réduire la quantité de sous-produits soufrés émise lors d'une sulfuration, la rampe de température initialement utilisée a été modifiée afin d'arriver rapidement à la température de décomposition totale des agents sulfurants. Cette modification permet

également de diminuer la durée de la sulfuration, ce qui pourrait être économiquement intéressant. Une rampe de 100 °C/h est donc appliquée en partant de 30 °C jusqu'à la température correspondant aux percées de 1000 ppm d'$H_2S$ observées lors des sulfurations étudiées au chapitre V, soit 300 °C, 340 °C, 200 °C et 210 °C respectivement pour les sulfurations au DMDS, DMS, TBPS 54 et DMDO. La rampe de température est ensuite abaissée à 20 °C/h jusqu'à 350 °C où un palier de 5 heures est appliqué comme lors des sulfurations précédentes. Ces sulfurations seront nommées « sulfurations accélérées » par comparaison avec les sulfurations « classiques » présentées dans le chapitre V.

### I.1.1. Suivis des effluents gazeux lors de la sulfuration

La procédure de sulfuration classique dure 21 h pour tous les agents étudiés. Avec la sulfuration accélérée, chaque procédure de sulfuration est d'une durée différente, allant de 8 h 6 min pour la sulfuration la plus courte au DMS à 13 h 2 min pour la sulfuration la plus longue au TBPS 54. L'évolution des effluents en fonction du temps pour chaque sulfuration est présentée Figure 1 et les différentes températures de percée ou d'apparition de sous-produits pour ces sulfurations sont regroupées dans le Tableau 1.

Le $CO_2$ est bien observé à partir de 120 °C pour les quatre sulfurations jusqu'à 350 °C. Deux schémas de décomposition des complexes sont, comme pour la sulfuration classique, obtenus. Pour les sulfurations au DMDS et au DMS deux maxima observés avec une élimination totale de l'acide citrique à 300 min (350 °C). Pour les TBPS 54 et DMDO, un premier maximum de $CO_2$ est constaté. Le reste du $CO_2$ provenant de l'acide citrique est ensuite éliminé progressivement jusqu'à environ 350 °C (500 min). Le schéma de décomposition des complexes est semblable à celui observé pour la sulfuration classique pour les sulfurations au DMDS et au DMS avec les deux maximas observés. Dans le cadre de cette étude, nous modifions la rampe de température différemment en fonction des sulfurations ce qui peut expliquer les différences sur le suivi du $CO_2$ lorsqu'on le regarde sur une échelle de temps.

Pour les quatre agents, la percée 1000 ppm $H_2S$ est observée à des températures légèrement plus élevées que lors de l'activation classique (15 à 40 °C plus haut). Pour les sulfurations au DMDS et au DMS, la décomposition totale de l'agent lors du changement est confirmée par la détection de $CH_4$ (à 300 °C pour le DMDS et à 340 °C pour le DMS). La percée 1000 ppm en $H_2S$ intervient environ 90 minutes après le changement de rampe de température indiquant une consommation totale de l'$H_2S$ par le catalyseur sur cet intervalle de temps.

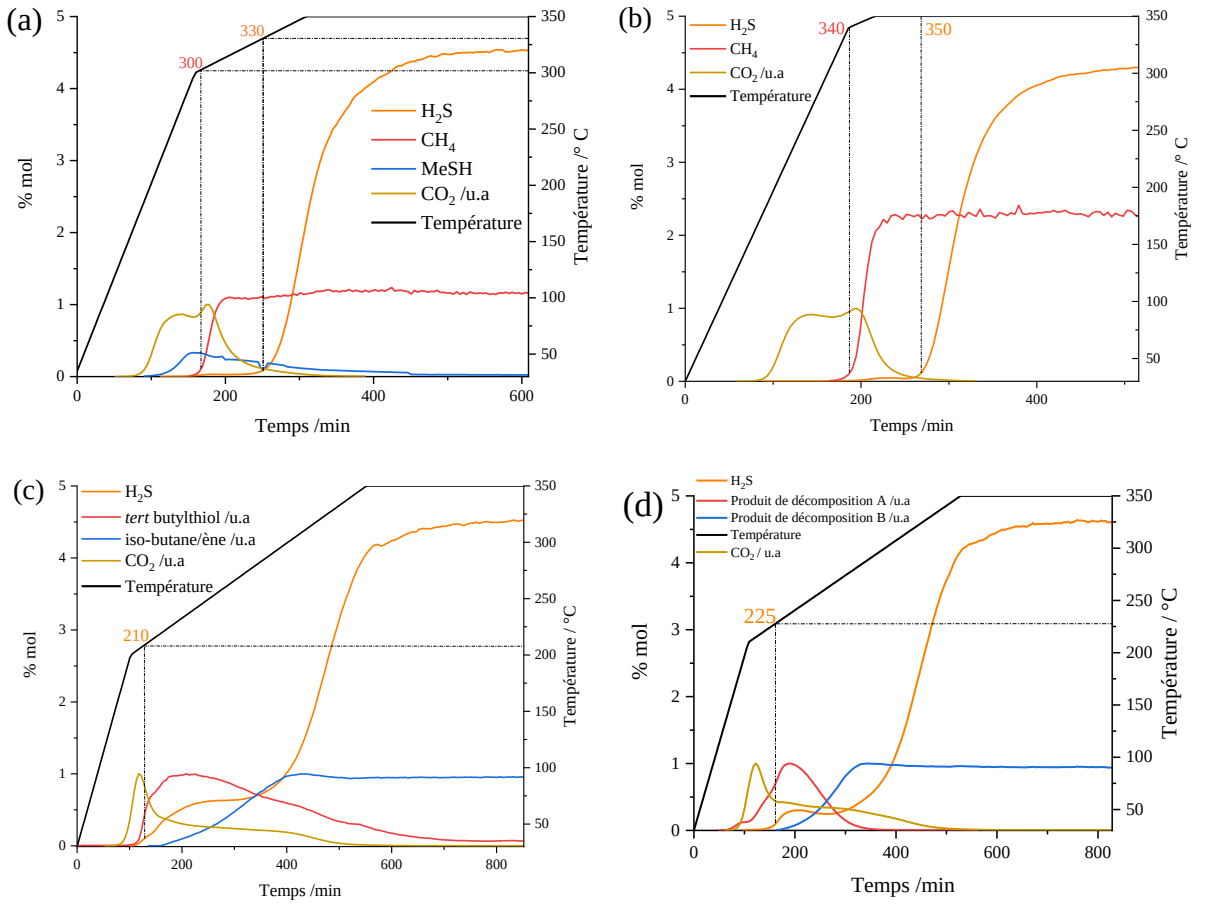



*Figure 1 Suivis des effluents gazeux par micro-GC pendant les sulfurations accélérées du CoMoP AC au (a) DMDS, (b) DMS, (c) TBPS 54 et (d) DMDO*

*Tableau 1 Températures clés identifiées lors du suivi des effluents gazeux des sulfurations accélérées du CoMoP AC. Entre parenthèses, les températures en °C observées pour la procédure de sulfuration classique.*

| **Agent sulfurant** | **DMDS** | **DMS** | **TBPS 54** | **DMDO** |
|---|---|---|---|---|
| **1000 ppm $H_2S$** | 330 °C (290) | 350 °C + 1 h (335) | 210 °C (195) | 225 °C (205) |
| **1000 ppm $CH_4$** | 300 °C (260) | 340 °C (295) | - | - |
| **Apparition isobutane** | - | - | 210 °C (210) | - |
| **Apparition prod. décomposition 2** | - | - | - | 225 °C (210) |

Pour les sulfurations au DMDO et au TBPS 54, la décomposition totale de l'agent sulfurant a lieu entre 30 et 60 minutes après le changement de rampe avec l'apparition du produit de décomposition final à l'analyseur. Cette décomposition totale s'accompagne de la percée d'$H_2S$ indiquant que la consommation en soufre n'a pas lieu directement. Une

stabilisation de la quantité d'$H_2S$ autour de 0,5 %mol est d'ailleurs observée pour ces deux sulfurations après la percée pendant quelques heures montrant une consommation d'$H_2S$ retardée. Ces observations viennent confirmer les observations réalisées dans le chapitre V sur le rôle retardant de l'acide citrique.

Pour la sulfuration au DMDS, la quantité de MeSH formée est bien inférieure sur la totalité de la procédure accélérée par rapport à la sulfuration classique. La diminution de la production de sous-produits soufrés est donc constatée. Logiquement, cette diminution est plus faible pour les agents qui se décomposent plus tôt (*tert* butylthiol par exemple) car la procédure de sulfuration est plus longue.

### I.1.2. Performances des catalyseurs sulfurés avec la procédure accélérée en HDS d'un SRGO

L'activité des catalyseurs sulfurés avec la rampe accélérée a été étudiée en HDS d'un SRGO. Les constantes de vitesses calculées à 350 °C sont présentées dans le Tableau 2 pour les comparer aux performances des CoMoP AC sulfurés avec la procédure classique.

*Tableau 2 Constantes de vitesse à 350 °C calculées pour les différents tests de performance en HDS du CoMoP AC sulfuré selon la procédure accélérée pour chaque agent sulfurant comparées aux constantes du CoMoP AC sulfuré selon la procédure classique*

| **Agent sulfurant** | **$k_{app}$(350 °C) /$h^{-1}$** | |
|---|---|---|
| | **Procédure classique** | **Procédure accélérée** |
| **DMDS** | 0,28 | 0,24 |
| **DMS** | 0,25 | 0,22 |
| **TBPS 54** | 0,30 | 0,28 |
| **DMDO** | 0,30 | 0,27 |

Une tendance semble se dégager avec une légère diminution de l'activité des quatre catalyseurs. Cette baisse va de 7 % pour le TBPS à 14 % pour le DMDS. Cependant les différences restent globalement faibles comparativement à l'utilisation d'un catalyseur plus actif (CoMoP vs CoMoP AC). Ces résultats montrent donc que, pour un agent donné, une modification de la procédure de sulfuration n'impacte pas les performances d'un catalyseur de manière importante.

### I.1.3. Corrélation nombre de sites actifs/performances

En fin de test catalytique, chaque catalyseur a été collecté puis analysé par SPX. A partir des données extraites des décompositions, le nombre de sites actifs a été déterminé comme pour les CoMoP AS du chapitre IV et les CoMoP AC AT du chapitre V. Le Tableau 3 présente les résultats obtenus.

*Tableau 3 Calcul du taux de substitution ainsi que du nombre de sites actifs des CoMoP AC AT sulfurés avec la procédure accélérée pour chaque agent sulfurant utilisé*

| | **DMDS** | **DMS** | **TBPS 54** | **DMDO** |
|---|---|---|---|---|
| **% atomique Mo XPS ($\%_{Mo}$)** | 3,03 | 2,85 | 2,67 | 2,63 |
| **% atomique Co XPS ($\%_{Co}$)** | 1,30 | 1,33 | 1,20 | 1,19 |
| **$N_{Mo\text{-}XPS}$** | $5{,}24.10^{21}$ | $4{,}93.10^{21}$ | $4{,}62.10^{21}$ | $4{,}55.10^{21}$ |
| **$N_{Co\text{-}XPS}$** | $2{,}25.10^{21}$ | $2{,}30.10^{21}$ | $2{,}08.10^{21}$ | $2{,}06.10^{21}$ |
| **$\%_{MoS_2}$** | 65 | 62 | 68 | 68 |
| **$\%_{CoMoS}$** | 40 | 31 | 46 | 39 |
| **Mo dans $MoS_2$ (X)** | $3{,}42.10^{21}$ | $3{,}07.10^{21}$ | $3{,}16.10^{21}$ | $3{,}10.10^{21}$ |
| **Co dans CoMoS (Y)** | **$9{,}08.10^{20}$** | **$7{,}08.10^{20}$** | **$9{,}52.10^{20}$** | **$8{,}12.10^{20}$** |

Les taux de sulfuration du molybdène et du cobalt sont similaires à ceux observés avec la sulfuration classique dans le chapitre V pour tous les agents. Les résultats obtenus pour ces catalyseurs ont été implémentés dans les corrélations liant la quantité de sites actifs à la constante apparente de vitesse aux trois températures de test. Les résultats obtenus sont présentés Figures 2 à 4. La série de catalyseurs sulfurés selon la procédure accélérée suit la même tendance que les autres solides et ces courbes confirment donc que le nombre global de sites actifs est directement corrélé à la performance catalytique.

Ces figures confirment que, malgré une légère baisse des performances, une procédure de sulfuration accélérée n'induit pas de fortes différences dans les performances catalytiques et sur le nombre de sites actifs. En raffinerie, la mise en place d'une telle rampe de température n'est pas envisageable mais il est possible de reproduire ce phénomène en injectant l'agent sulfurant à haute température. La quantité d'agent sulfurant consommée serait donc minimisée ainsi que la production de sous-produits soufrés.

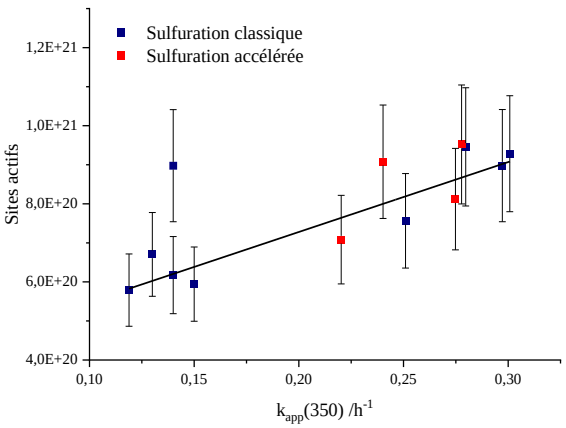



*Figure 2 Corrélation entre la quantité de Co en phase CoMoS (sites actifs) et les constantes de vitesse à 350 °C. Ajout des catalyseurs des sulfurations accélérées.*

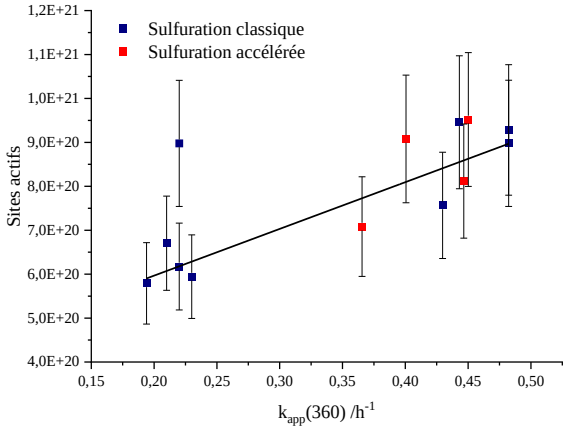



*Figure 3 Corrélation entre la quantité de Co en phase CoMoS (sites actifs) et les constantes de vitesse à 360 °C. Ajout des catalyseurs des sulfurations accélérées.*

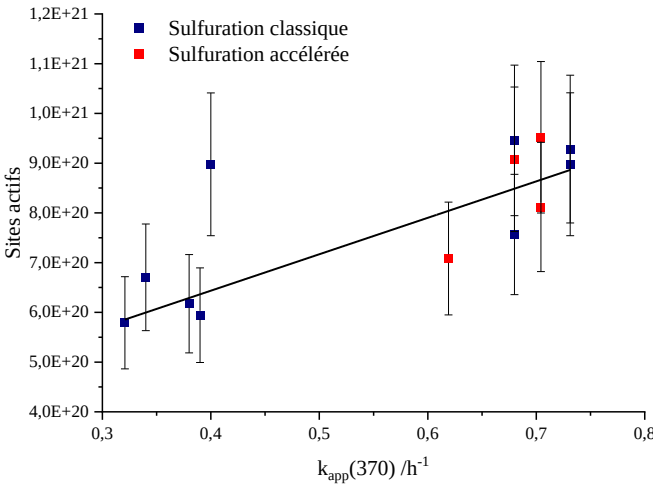



*Figure 4 Corrélation entre la quantité de Co en phase CoMoS (sites actifs) et les constantes de vitesse à 370 °C. Ajout des catalyseurs des sulfurations accélérées.*

Cependant, il faut nuancer la faisabilité de l'injection tardive de l'agent sulfurant :

1. La sulfuration est exothermique. Lors d'une sulfuration industrielle, les quantités de catalyseurs à sulfurer peuvent atteindre jusqu'à 2000 tonnes de catalyseur, ce qui présente un risque important d'emballement thermique.
2. Une injection de l'agent au-dessus de sa température de décomposition, exothermique également, libère une grande quantité d'énergie dans le réacteur ce qui présente encore un risque d'emballement pour le procédé.
3. Une montée rapide en température sans $H_2S$ dans le réacteur en milieu hydrogène pourrait présenter un risque de réduction des métaux qui ne seraient alors pas sulfurés ultérieurement[1]. Dans le contexte de nos études, nous n'avons pas observé cette réduction même lors des sulfurations à la charge.

## I.2. Etude de l'impact d'un ajout de palier intermédiaire spécifique à l'agent sulfurant

Dans les conditions industrielles, un palier intermédiaire est ajouté en cours de sulfuration de façon à contrôler l'exothermicité de la réaction. Pour revenir à une procédure plus adaptée à la réalité industrielle, l'ajout d'un palier intermédiaire va être étudié ici. Lors de la mise en place du protocole de sulfuration classique (chapitre II), un palier intermédiaire à 220 °C avait été retiré ne montrant pas d'impact sur les performances. Cependant, les différentes études de sulfuration réalisées dans ce travail montrent que l'apparition de $H_2S$ dépend de l'agent sulfurant. On peut dès lors envisager d'utiliser un palier adapté pour chaque agent sulfurant.

### I.2.1. Choix de la température des paliers intermédiaires pour chaque sulfuration

Pour choisir la température à laquelle appliquer le palier intermédiaire à la manière d'une sulfuration industrielle, il faut se placer à une température où l'$H_2S$ est libéré tout en ne montant pas trop en température pour ne pas créer de risque d'emballement thermique lié à la sulfuration « totale » du catalyseur. A l'aide des observations réalisées lors des précédentes études, il est possible d'identifier cet intervalle de température avec chacun des agents sulfurants.

Pour le DMDS, cet intervalle se situe entre 210 °C (apparition du DMS) et 290 °C. Cependant, l'$H_2S$ est libéré dans le réacteur en quantité à l'apparition du $CH_4$. La température de 250 °C correspondant à cette apparition est choisie pour effectuer le palier intermédiaire.

Pour le DMS, l'intervalle se situe entre 270 °C (apparition du $CH_4$) et 335 °C, l'$H_2S$ est libéré dès 270 °C mais la température de 290 °C correspondant au maximum du $CO_2$ (*i.e* décomposition maximale des complexes Métal-AC) a été choisie afin d'être certains de la présence d'$H_2S$ et de la disponibilité des métaux.

Pour le TBPS 54, l'intervalle est plus réduit entre 165 °C et 195 °C. Le palier a été fixé à 170 °C. Pour le DMDO, l'$H_2S$ apparait très tôt et l'intervalle de sulfuration est large entre 120 °C et 205 °C. Le palier a été fixé à 150 °C.

### I.2.2. Suivis de sulfuration

L'évolution de certains effluents en fonction du temps pour chaque sulfuration est présentée Figure 5.

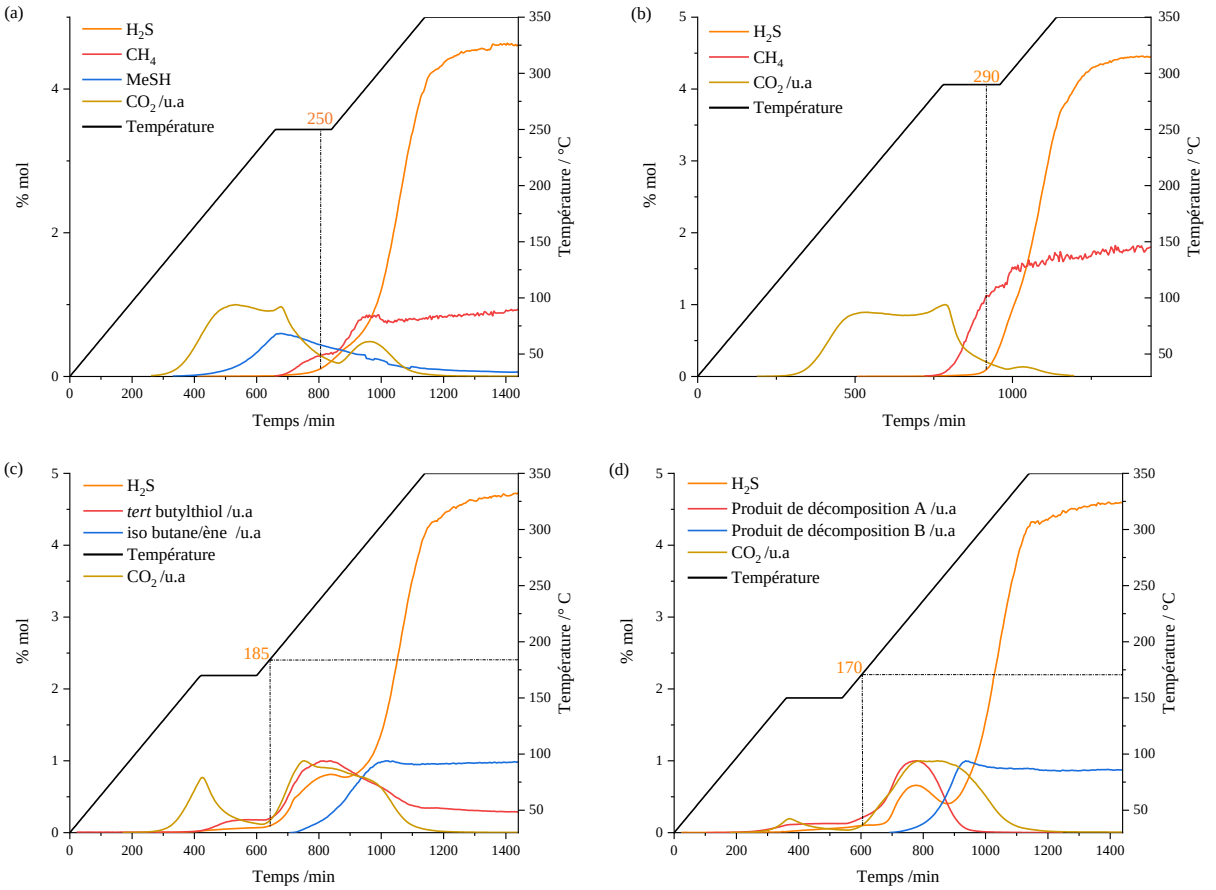



*Figure 5 Suivis des effluents gazeux par micro-GC pendant les sulfurations avec paliers intermédiaires du CoMoP AC au (a) DMDS, (b) DMS, (c) TBPS 54 et (d) DMDO*

Les profils de suivi du $CO_2$ sont tous très différents. Une diminution conséquente de la production de $CO_2$ est constatée pendant le palier suivi d'une remontée par la suite plus ou moins intense en fonction de la température du palier indiquant qu'une partie des complexes métal-AC ne peut pas se décomposer lorsque que la température n'évolue pas, même à des températures élevées.

Les percées 1000 ppm en $H_2S$ ont lieu pendant le palier intermédiaire pour les sulfurations au DMDS et au DMS. Le placement du palier permet donc de gagner 40 °C sur la percée en $H_2S$ pour ces deux sulfurations par rapport à la procédure de sulfuration sans palier.

Pour les deux autres sulfurations, les percées 1000 ppm ont lieu après le palier intermédiaire, respectivement à 185 °C et 170 °C pour les sulfurations au TBPS 54 et au DMDO ce qui représente un gain de 10 °C sur la percée pour le TBPS et de 35 °C pour le DMDO toujours par rapport à la sulfuration sans palier. La stabilisation de la teneur en $H_2S$ après cette percée autour de 0,5 % mol (environ à 210 °C pour la sulfuration au TBPS 54) est également conservée indiquant que le palier est probablement placé un trop tôt dans la rampe de température.

Pour les quatre sulfurations, l'effet de l'ajout du palier entraine un ralentissement dans l'évolution des espèces, principalement pour l'augmentation du produit de décomposition principal. Cela correspond au $CH_4$ pour les sulfurations au DMDS et DMS, au *tert* butylthiol pour la sulfuration au TBPS 54 et au produit de décomposition A pour la sulfuration au DMDO. Le ralentissement de l'augmentation du $CH_4$ sur le suivi de décomposition du DMS est moins marqué.

Pour les sulfurations au DMDS et au DMS, le début du palier coïncide avec le pic de production du $CO_2$ correspondant donc à la consommation maximale d'espèces sur le catalyseur. Il a également lieu lors de la décomposition totale de l'agent sulfurant (production de $CH_4$) lorsque l'apport en $H_2S$ dans le réacteur est important. Pour les deux autres agents sulfurants, la température choisie pour le palier correspond à la décomposition en un premier intermédiaire lorsque de l'$H_2S$ est libéré dans le réacteur mais l'apparition du produit de décomposition final correspondant au pic de production d'$H_2S$ maximal et de consommation de $CO_2$ a lieu après le palier de 3 heures.

### I.2.3. Taux de sulfuration du molybdène en fin de palier

Dans le but de compléter les informations tirées du suivi des effluents gazeux, des catalyseurs ont été collectés pour chaque sulfuration à la fin du palier de 3 heures, ont été analysés par SPX et le taux de sulfuration du molybdène pour chacun des solides prélevés est détaillé Tableau 4. Seul le molybdène est discuté ici car il constitue un bon indicateur de l'avancée de la sulfuration.

Les catalyseurs sulfurés au DMDS et au DMS présentent les mêmes taux de sulfuration en fin de palier avec 65 % du Mo sulfuré dont 25 % totalement converti en $MoS_2$. Pour le DMDO et le TBPS 54, la sulfuration vient de débuter avec seulement 10 à 15 % du molybdène oxyde converti principalement en oxysulfures.

*Tableau 4 Répartition des espèces de molybdène sur les catalyseurs CoMoP AC prélevés en fin de palier intermédiaire. Résultats obtenus à partir de la décomposition du niveau Mo3d par SPX.*

| **Agent sulfurant (Température de collecte / °C)** | **$MoO_3$ /%** | **$Mo^V$ /%** | **$MoS_2$ /%** |
|---|---|---|---|
| **DMDS (250)** | 36,7 | 38,6 | 24,6 |
| **DMS (290)** | 36,2 | 38,8 | 25,0 |
| **TBPS 54 (170)** | 82,6 | 12,7 | 4,7 |
| **DMDO (150)** | 92,2 | 6,2 | 1,6 |

A titre de comparaison avec les taux de sulfuration observés sur le CoMoP (sur lequel il n'y a pas de complexation) dans le chapitre IV, à 250 °C, 12 % du Mo est sulfuré pour le DMDS, à 320 °C, 65 % du $Mo^{VI}$ est converti confirmant le bon placement du palier intermédiaire permettant d'atteindre des taux de sulfuration supérieurs en chauffant moins le procédé.

A l'inverse, 25 % du $Mo^{VI}$ dans le CoMoP étaient sulfurés à 190 °C pour le TBPS 54 et 20 % à 180 °C pour le DMDO, valeurs non atteintes en fin de palier ici. Pour ces deux agents, le palier intermédiaire a été choisi trop tôt et n'a finalement quasiment pas d'impact sur la sulfuration du précurseur. La présence d'$H_2S$ est pourtant confirmée par les suivis de sulfuration indiquant donc que la décomposition d'une partie du DMDO et la décomposition de l'acide citrique, marquée par la présence de $CO_2$, ont débuté. La température est peut-être encore trop faible pour que la sulfuration commence mais ceci n'est pas en accord avec des observations réalisées sur la sulfuration des métaux en phase gaz où la sulfuration démarre sur des $CoMo/Al_2O_3$ dès 50 °C[4,5]. Pendant la sulfuration avec palier les complexes métal-AC ne sont donc certainement pas suffisamment décomposés rendant les métaux inaccessibles et expliquant la faible proportion de molybdène sulfuré. Il est possible que le $CO_2$ émis en début de sulfuration provienne plutôt d'acide citrique libre présent dans la porosité du catalyseur. Ceci confirme en tout cas que le molybdène est toujours complexé au-delà de 150 °C ce qui n'avait pas été observé par Lesage lors de sa sulfuration d'un CoMoP + AC par du DMDS[6].

### I.2.4. Performances des catalyseurs sulfurés avec palier intermédiaire en HDS d'un SRGO

L'activité du catalyseur en HDS d'un SRGO a été étudiée à 350 °C et les valeurs de soufre résiduel mesurées en ppm ainsi que les constantes de vitesse apparentes associées sont reportées Tableau 5.

*Tableau 5 Soufre résiduel mesuré dans les échantillons liquides prélevés à 350 °C lors de l'HDS des catalyseurs CoMoP AC sulfurés avec ou sans palier et constantes de vitesse associées*

| Agent sulfurant | Soufre résiduel à 350 °C | | $k_{app}$ (350) /$h^{-1}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Sans palier | Avec palier | Sans palier | Avec palier |
| **DMDS** | 158 | 143 | 0,28 | 0,30 |
| **DMS** | 191 | 170 | 0,25 | 0,27 |
| **TBPS 54** | 142 | 153 | 0,30 | 0,28 |
| **DMDO** | 139 | 139 | 0,30 | 0,30 |

Pour les 4 sulfurations, l'ajout d'un palier intermédiaire de 3 h à une température censée être adaptée à chaque agent n'induit pas une modification significative des performances catalytiques du CoMoP AC. Dans tous les cas les variations de la constante de vitesse apparente sont inférieures à 10 % (entre 6 et 8 %).

Pour les solides sulfurés au DMDO et au TBPS 54 ce résultat était prévisible puisque le palier a été placé trop tôt. On pourra tout de même remarquer que le fait de placer un palier à une température trop basse (environ 180 °C) n'induit pas de phénomène de réduction du Mo et de baisses des performances.

Pour les deux autres solides sulfurés au DMDS et au DMDS, il a été montré que le palier induisait une percée en $H_2S$ à une température d'environ 40°C plus basse. Cette modification dans la sulfuration n'impacte donc pas beaucoup les performances catalytiques.

Cette étude confirme donc que le palier intermédiaire n'a pas d'impact sur les performances du CoMoP AC en HDS d'un SRGO. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec nos observations réalisées au début de ces travaux dans le chapitre II lors du retrait du palier à 220 °C de la procédure de sulfuration qui n'avait pas montré d'impact sur les performances du CoMoP. Néanmoins, elle confirme également l'intérêt de la prise en compte de l'agent sulfurant utilisé dans le placement de ce palier intermédiaire en fonction de la composition du catalyseur.

En effet, ce palier est obligatoire lors d'une sulfuration industrielle pour gérer l'exothermicité du procédé d'HDS.

En prenant le DMDS pour exemple[7], lors d'une sulfuration industrielle, l'ajout d'agent sulfurant a lieu entre de 150 °C et 180 °C. Entre 230 °C et 240 °C, le palier intermédiaire commence et dure jusqu'à la percée d'$H_2S$ qui indique que le catalyseur ne consomme plus l'intégralité de l'$H_2S$ libéré dans le réacteur (Figure 6). Dans ce cas, nos résultats sont en accord avec cette méthode car le catalyseur s'est bel et bien sulfuré en partie pendant le palier.

Si l'on s'intéresse maintenant à la sulfuration au TBPS 54, même en plaçant le palier intermédiaire à 190 °C, une percée d'$H_2S$ serait constatée (voir sulfuration du CoMoP AC sans palier) alors que la sulfuration du catalyseur n'a pas lieu à cette température (stabilisation de la consommation au-dessus de 200 °C), les métaux étant toujours complexés par l'acide citrique. Il faut donc bien prendre en compte que la percée d'$H_2S$ n'est pas obligatoirement liée à une sulfuration « totale » du catalyseur qui ne consommerait plus tout l'$H_2S$. L'acide citrique étant un additif très présent aujourd'hui dans les formulations de catalyseur, ce phénomène doit être pris en compte.

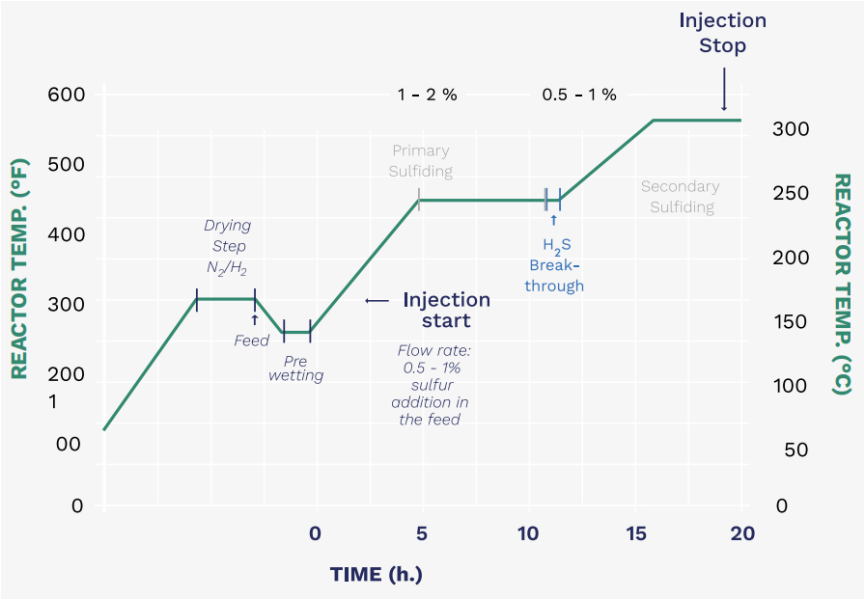



*Figure 6 Procédure de sulfuration classiquement utilisée lors de la sulfuration d'un catalyseur d'hydrotraitement au DMDS.*[7]

Pour illustrer ces observations, dans la littérature, de nombreuses études utilisent également des agents complexants connus pour former des complexes bien plus stables tels que l'EDTA[8–10] ou l'acide nitrilotriacétique (NTA)[8,10–13]. Lélias observe par exemple que la décomposition du NTA lors de la sulfuration d'un $CoMo/Al_2O_3$ dopé avec un ratio molaire

n(NTA)/n(Co+Mo) = 1,2 commence à partir de 200 °C soit 80 °C plus tard que ce que nous observons pour l'AC. Il est possible d'imaginer, par analogie avec ce que nous observons sur nos suivis avec l'acide citrique, que la sulfuration du catalyseur soit donc très difficile avant au minimum 200 °C. La sulfuration industrielle d'un tel catalyseur devra être effectuée avec précaution, puisque que le catalyseur ne pourrait se sulfurer qu'au-delà d'une température à laquelle l'agent sulfurant se décompose, impliquant un risque d'exotherme et d'emballement thermique, lié à une plus forte concentration d'H2S dans le réacteur, que prévu.

Cet exemple confirme l'intérêt de la prise en compte de l'agent sulfurant ainsi que de la formulation du catalyseur dans la mise en place d'une procédure de sulfuration.

# II. Utilisation d'une charge de sulfuration contenant un mélange d'agents sulfurants

Dans les procédures de sulfurations impliquant un agent sulfurant, ce dernier est toujours utilisé seul pour doper la charge de sulfuration. Il se décompose à partir d'une température bien précise dépendante du catalyseur utilisé, entrainant la libération massive d'$H_2S$ dans le réacteur et créant ainsi divers phénomènes, tous exothermiques (décomposition de l'agent, sulfuration du catalyseur, adsorption dans la porosité du catalyseur). En industrie, trois sulfures sont majoritairement utilisés, le DMDS, le TBPS 54 et le DMS. Pour contrôler l'exotherme, un palier intermédiaire est appliqué dans la sulfuration entrainant un arrêt de la chauffe et permet, en contrôlant la quantité d'agent injectée, de prévenir un emballement thermique (partie I.2 de ce chapitre). Une autre solution que nous avons envisagée est l'utilisation de plusieurs agents sulfurants se décomposant à des températures bien distinctes permettant d'étaler les phénomènes exothermiques sur la durée de la rampe de température pour éviter l'utilisation d'un palier intermédiaire.

Dans le cadre de ces travaux sur le pilote d'HDS, il est impossible d'injecter la charge et les différents agents sulfurants séparément. Par conséquent, un précurseur oxyde CoMoP AC a été sulfuré selon la procédure de sulfuration classique par un mélange SRGO + (TBPS 54/DMDS/DMS), chaque agent représentant un tiers du soufre d'un dopage à 1 % massique en DMDS. Ce mélange constitue une première exploration et n'est pas optimisé.

## II.1. Suivi de sulfuration

L'évolution des effluents émis lors de la sulfuration du CoMoP AC avec le mélange d'agents en fonction du temps est présentée Figure 7. Les points A, B et C sur la Figure 7 représentent respectivement les températures d'apparition d'$H_2S$ lors de la sulfuration du CoMoP AC au TBPS 54 (165 °C), d'apparition du $CH_4$ lors de la sulfuration du CoMoP AC au DMDS (245 °C) et d'apparition du $CH_4$ lors de la sulfuration du CoMoP AC au DMS (270 °C).

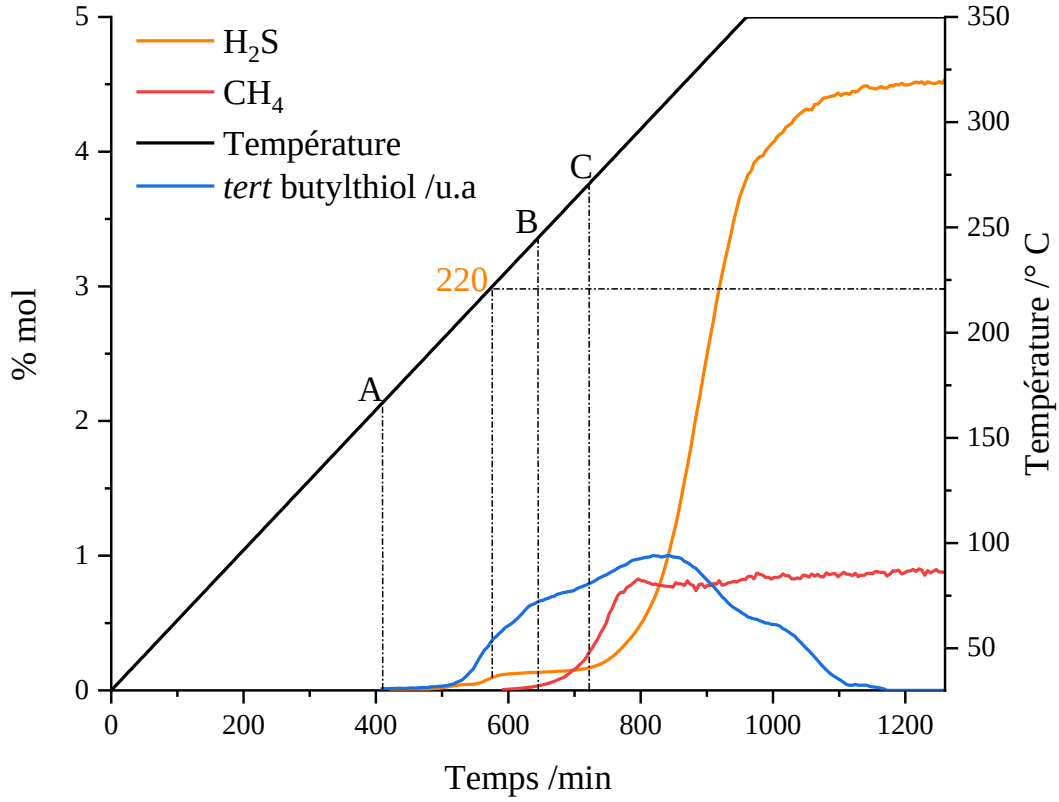



*Figure 7 Suivis des effluents gazeux par micro-GC pendant la sulfuration du CoMoP AC en utilisant un mélange d'agent sulfurant*

L'$H_2S$ apparait entre 165 °C et 170 °C comme lors de la sulfuration du CoMoP AC au TBPS 54 (point A). La percée à 1000 ppm a lieu à 220 °C, alors que l'$H_2S$ présent dans la charge provient majoritairement de la décomposition du TBPS 54. C'est à cette température que le méthane apparait indiquant la décomposition totale du DMDS. Le DMDS se décompose totalement 25 °C plus tôt que lors de la sulfuration du CoMoP AC uniquement avec cet agent (point B). Ceci confirme l'action du catalyseur dans la décomposition de l'agent sulfurant. La teneur en $H_2S$ se stabilise ensuite jusqu'à 270 °C, température à laquelle le DMS se décompose totalement sur le CoMoP AC (point C). Il se décompose certainement plus tôt ici du fait de la sulfuration du catalyseur avant cette température. A partir de 270 °C, la teneur en $H_2S$ augmente rapidement pour rejoindre un taux de 4,5 % mol similaire à une sulfuration avec un seul agent

sulfurant indiquant que la sulfuration du catalyseur a bien lieu majoritairement en amont de cette température. La montée à 4,5 % en $H_2S$ ayant lieu après 330 °C pour la sulfuration du CoMoP AC au DMS. En comparaison avec l'évolution observée lors des sulfurations « mono-agent », l'$H_2S$ évolue ici de façon plus progressive.

## II.2. Performances en HDS d'un SRGO

L'activité du catalyseur sulfuré avec le mélange d'agents en HDS d'un SRGO a été étudiée à 350 °C et la valeur de soufre résiduel mesurée en ppm ainsi que la constante de vitesse associée sont reportées Tableau 6 en comparaison avec les performances obtenues pour les agents sulfurants seuls.

*Tableau 6 Soufre résiduel mesuré dans les échantillons liquides prélevés à 350 °C lors de l'HDS du catalyseur CoMoP AC sulfuré avec un mélange d'agents sulfurants et constante de vitesse associée*

| Agent sulfurant | Soufre résiduel /ppm | $k_{app}$ (350 °C) /$h^{-1}$ |
|---|---|---|
| **Mélange** | 163 | 0,27 |
| **DMDS** | 158 | 0,28 |
| **TBPS 54** | 142 | 0,30 |
| **DMS** | 191 | 0,25 |

Compte-tenu de la taille du micro-pilote et de la dilution des extrudés dans du SiC, nous n'avons pas observé d'exotherme lors de nos sulfurations. Par conséquent il nous est impossible de conclure sur l'effet bénéfique de l'utilisation d'un mélange d'agents sulfurants sur l'exotherme. Dans tous les cas, il n'a pas d'impact sur l'activité d'un catalyseur additivé tel que le CoMoP AC et l'utilisation de TBPS 54 pendant la sulfuration permet d'avancer la décomposition totale du DMDS d'une heure environ, ce qui permettrait de réduire la formation du MeSH et du DMS et par conséquent réduirait le risque d'émissions de $SO_x$ lors d'une sulfuration industrielle.

# III. Mise en évidence d'un marqueur de la sulfuration d'un catalyseur additivé : le $CO_2$

Lors de l'étude des différents suivis des effluents émis pendant les sulfurations du CoMoP AC, nous avons utilisé le $CO_2$ comme marqueur permettant de suivre la décomposition des complexes métal-AC. Ce suivi a permis de montrer l'effet retardateur de la présence de complexes sur la décomposition des agents sulfurants, à l'exception de la décomposition du

DMDS en MeSH. Dans cette partie, nous allons essayer de décrire l'effet de l'agent sulfurant sur la décomposition des complexes et sur le dégagement de $CO_2$ pendant la sulfuration.

Pour cela, les différents suivis du $CO_2$ lors des sulfurations vont être comparés afin d'observer le lien entre la décomposition des complexes et la décomposition des agents sulfurants puis d'extraire des informations intéressantes pour tenter d'utiliser le $CO_2$ comme marqueur de la sulfuration du catalyseur. La Figure 8 présente l'évolution du $CO_2$ en fonction du temps lors des sulfurations du CoMoP AC selon la procédure classique.

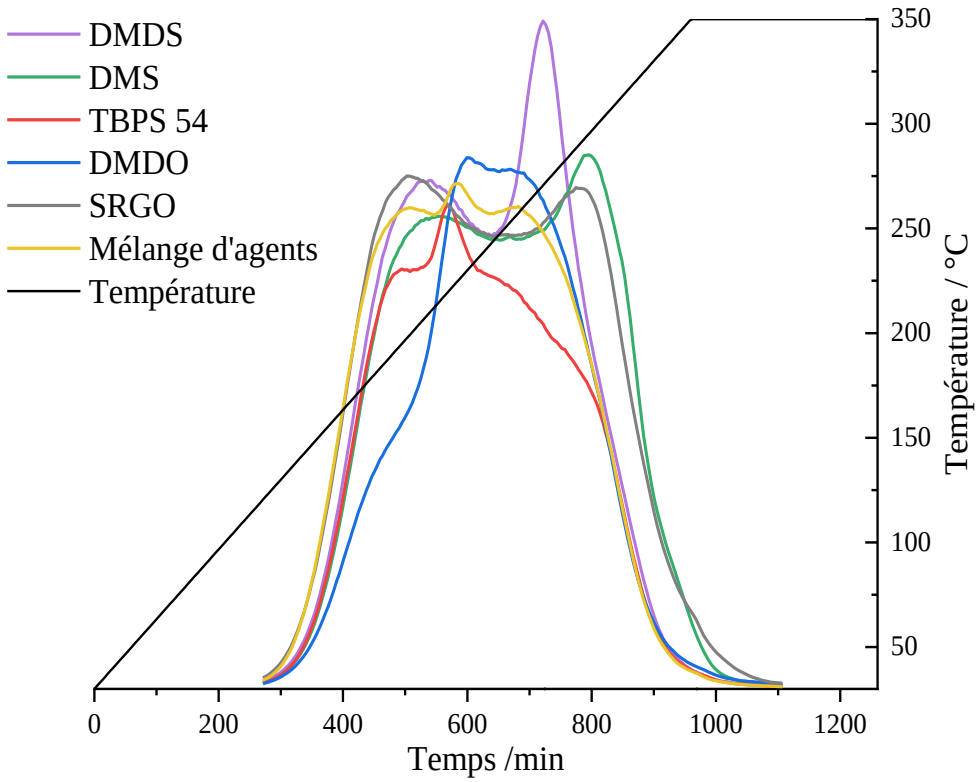



*Figure 8 Evolution de l'aire de $CO_2$ en fonction du temps lors des sulfurations du CoMoP AC selon la procédure classique*

Pour toutes les sulfurations y compris à la charge, la décomposition des citrates présents sur le catalyseur débute à 120 °C et se termine à 350 °C en début de palier. Cependant, le profil n'est clairement pas identique en fonction de l'agent sulfurant utilisé avec différents maxima, ce qui semble mettre en évidence un effet de l'agent sulfurant sur la décomposition des complexes. On peut ainsi distinguer deux types de profil :

- Pour l'activation à la charge, au DMDS ou au DMS, 2 maxima sont observés. Ce type de profil est donc obtenu pour les charges de sulfuration générant plus tardivement de l'$H_2S$. Ce profil sera nommé profil A.

- Lorsque l'activation est réalisée en présence de TBPS 54, de DMDO ou du mélange d'agents, le profil du $CO_2$ est moins défini (3 maxima pourraient être mis en évidence). Ce type de profil est observé pour les charges de sulfuration générant plus rapidement de l'$H_2S$. Ce profil sera nommé profil B.

Les Figures 9a et 9b présentent l'évolution de la production de $CO_2$ couplée à la teneur en $H_2S$ pour chaque profil de décomposition identifié.

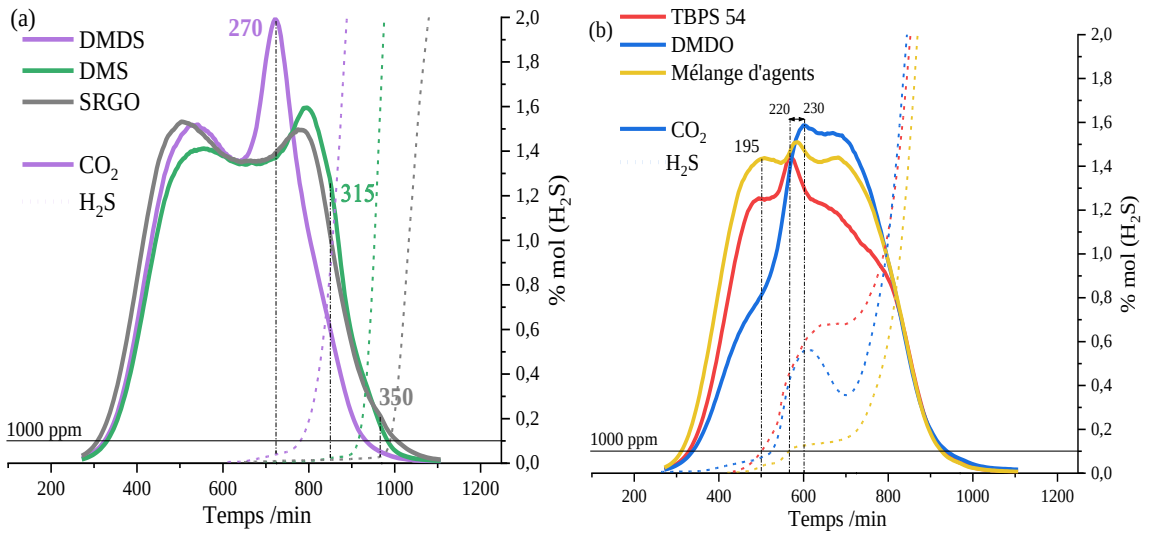



*Figure 9 Evolution de l'aire de $CO_2$ en fonction du temps couplée à la quantité d'$H_2S$ détectée suivant les profils de décompositions (a) profil A et (b) profil B*

Pour le profil A, le premier maximum identifié n'est pas impacté par la décomposition de l'agent sulfurant car il apparait bien avant cette dernière. Pour le second maximum, il semble apparaitre dans tous les cas vers 280°C : 270 °C pour le DMDS soit 290 °C pour le DMS et le SRGO. Il semblerait que la décomposition des complexes soit accélérée avec l'apparition d'$H_2S$ dans le réacteur, ce phénomène étant de moins en moins marqué avec l'augmentation de la température, se traduisant soit par un maximum de $CO_2$ à 270 °C pour la sulfuration au DMDS, soit par un léger épaulement à 315 °C et à 350 °C respectivement pour les sulfurations au DMS et au SRGO seul (Figue 9a). On remarque que ce phénomène apparait à chaque fois quelques minutes avant la percée d'$H_2S$.

Pour le profil B, le maximum global de décomposition du $CO_2$ apparait à chaque fois entre 220 °C et 230 °C et amorce une stabilisation voire une diminution de la quantité d'$H_2S$ détectée marquant une sulfuration forte du catalyseur à partir de ce maximum. Ce maximum ne correspond pas au premier maximum (ou épaulement dans le cas du DMDO) de la décomposition des complexes qui a quand même lieu à 195 °C.

L'intérêt de ces différentes observations réside dans la possibilité d'utiliser un nouveau marqueur pour suivre la sulfuration en phase liquide en direct dans une raffinerie en plus de la teneur en $H_2S$. En effet nous avons observé dans le paragraphe I.2.2) que la percée d'$H_2S$ ne coïncide pas toujours avec la sulfuration du catalyseur en fonction de l'agent sulfurant utilisé et de l'additif impliqué dans la formulation du catalyseur.

La réalisation d'un suivi du $CO_2$ pendant une sulfuration pourrait permettre de mieux maitriser la sulfuration du catalyseur. Par exemple, pour le profil B dans notre étude, en observant le second maximum de $CO_2$ il est possible de prédire la sulfuration imminente du catalyseur liée à la décomposition des complexes permettant une meilleure accessibilité des métaux et donc de placer un palier en température à ce moment. Dans le cas du profil A, pour les sulfurations au DMDS et au SRGO seul, l'épaulement constaté est très faible mais on peut par exemple utiliser le second maximum de décomposition des complexes comme point à partir duquel il faut appliquer le palier pour la sulfuration au DMS. Pour la sulfuration au DMDS, en suivant le $CO_2$ et le maximum à 270 °C, on pourrait prédire la fin de la sulfuration des métaux avant la percée en $H_2S$ et donc économiser un peu de temps sur la procédure de sulfuration.

Toutes ces observations sont cependant qualitatives et permettent simplement d'établir une perspective intéressante sur la possibilité de suivre un nouveau marqueur de la sulfuration. Une quantification du $CO_2$ détecté en temps réel permettant d'estimer le taux de décomposition des complexes sur le catalyseur permettrait par exemple en comparant cette quantification avec une quantification réalisée en amont en laboratoire de se rendre compte en direct d'une sulfuration qui serait plus lente ou plus rapide et d'adapter le temps d'injection de l'agent sulfurant, la durée du palier intermédiaire ou du palier final. Ce $CO_2$ n'étant jamais consommé, son suivi pourrait être plus fiable que celui d'$H_2S$.

# Conclusion

Dans ce chapitre, différentes études ont été présentées avec pour objectifs de répondre à des problématiques industrielles et pour tenter de donner des pistes permettant le choix de l'agent sulfurant optimal à utiliser lors d'une sulfuration.

La rampe de température a d'abord été augmentée afin d'une part de diminuer la durée de la procédure de sulfuration ce qui aurait également comme conséquence positive la diminution de la production de sous-produits soufrés pendant la sulfuration. Les procédures ainsi employées ont permis de réduire considérablement le temps de sulfuration sans pour autant impacter fortement les performances du catalyseur CoMoP AC ni la quantité de sites actifs sur ces solides. D'un point de vue durée de sulfuration, le DMS est donc l'agent sulfurant le plus intéressant suivi du DMDS, du DMDO puis enfin du TBPS 54. Nous avons également confirmé la corrélation entre le nombre de sites actifs et la performance catalytique, qui pourrait constituer un outil prédictif intéressant pour estimer les performances d'un catalyseur sans devoir passer par un test catalytique.

Le prise en compte de la problématique liée à l'exothermicité du procédé d'HDS a ensuite été considérée par l'ajout de paliers intermédiaires à des températures choisies en fonction des quantités de soufre présente dans le réacteur. Si le choix des paliers intermédiaires n'a pas entrainé de modification de l'activité des catalyseurs, les deux paliers pour le TBPS 54 et le DMDO ont été choisis à des températures trop basses et n'ont pas permis de gagner en taux de sulfuration du catalyseur par rapport à la température, à l'image de ce qui été observé sur les solides sulfurés au DMDS et au DMS. Une seconde façon de modérer l'exothermicité a ensuite été explorée en utilisant un mélange de sulfures se décomposant progressivement au cours de la sulfuration. Cette modification n'a pas eu d'impact sur l'activité du catalyseur mais l'ajout de TBPS 54 a permis une sulfuration plus précoce du catalyseur qui a décomposé un peu plus rapidement le DMDS, ce qui a pour effet de diminuer la durée d'existence des sous-produits soufrés tels que le MeSH et le DMS.

Finalement, une analyse des profils de décomposition des complexes métal-AC a permis d'extraire des informations utiles dans la mise en place d'un marqueur à suivre lors d'une sulfuration industrielle pouvant compléter le suivi de la teneur $H_2S$.

Si nous avons tenté de répondre à quelques problématiques industrielles lors de nos études, de nombreux autres paramètres doivent être pris en compte pour réaliser une sulfuration dans une raffinerie :

- En fonction des risques des produits, les contraintes HSE ne seront pas les mêmes. En effet, les produits chimiques doivent être déclarés et peuvent nécessiter des mesures supplémentaires. Cela peut aller d'EPI spécifiques à certaines étapes, comme le port d'un masque à air frais lors des connections/déconnections, à la nécessité d'utiliser de l'azote pour inerter les emballages contenant des produits inflammables au fur et à mesure du déchargement.
- En fonction des conditions climatiques, certains produits peuvent devenir gazeux (DMS à 37 °C), très visqueux (principalement le TBPS), ou même approcher le point de trouble (lié à la concentration en eau), pouvant amener à une démixtion ou à l'apparition d'un précipité solide qui peut venir boucher les filtres ou d'autres éléments de l'unité.
- En fonction de leur procédé de synthèse, certains produits peuvent contenir certains éléments, comme des teneurs non négligeables en sodium, qui sont généralement à proscrire car ce sont des poisons pour les catalyseurs d'hydrotraitement
- Pour sulfurer un catalyseur, en fonction de l'agent sulfurant, le nombre de camions citernes ne sera pas le même. Par exemple, pour apporter 16 tonnes de soufre, il faut environ 24 tonnes de DMDS ou bien 30 tonnes de TBPS 54, ce qui correspond à respectivement un ou deux camions citernes, les frais de transports et d'immobilisation des camions et des chauffeurs, ne seront pas les mêmes. De même qu'à proximité de l'unité, si l'espace est restreint, il peut être complexe de gérer un nombre plus élevé de citernes.
- Lors de la sulfuration :
    - En fonction du design de l'unité, on peut retrouver des points chauds et des flux isolés, certains composés se décomposant thermiquement à basse température (à l'image des TBPS), peuvent faire apparaitre des produits intermédiaires pouvant s'accumuler et menant à des problèmes de corrosions, de baisse de transfert thermique, voire de perte de charge.
    - Limite de température haute : il existe de petites unités d'hydrotraitement qui n'ont pas été conçues pour atteindre des températures élevées. En général elles utilisent des catalyseurs qui ont été sulfurés *ex situ*, mais le choix d'un

agent de sulfuration se décomposant à très basse température est aussi une option pour ce type d'unité.

L'ensemble de ces contraintes montre que le choix de l'agent sulfurant pour réaliser une sulfuration n'est pas trivial.

# Références bibliographiques


[1] Jean-Luc Dubois, Nouveaux Catalyseurs d'hydrodésulfuration Préparation, Caractérisation et Évaluation, Université de Lille 1, **2000**.

[2] *Arrêté préfectoral imposant des prescriptions complémentaires à la société TOTAL RAFFINAGE FRANCE à FEYZIN*, **2017**

[3] *Directive (EU) 2016/2284 du Parlement européen et du Conseil du 14 décembre 2016 concernant la réduction des émissions nationales de certains polluants atmosphériques, modifiant la directive 2003/35/CE et abrogeant la directive 2001/81/CE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE )*, **2016**.

[4] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J. Dath, *Catal. Today* **2008**, *130*, 272–282.

[5] D. Nicosia, R. Prins, *J. Catal.* **2005**, *231*, 259–268.

[6] C. Lesage, Caractérisation par Quick-XAS operando du rôle de l'additif organique sur le mécanisme de sulfuration en phase liquide des catalyseurs d'hydrotraitement, Université Paris-Saclay, **2019**.

[7] Arkema - Dimethyl Disulfide (DMDS) for in situ activation of hydroprocessing catalysts, **2023**

[8] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* **2001**, *197*, 26–33.

[9] R. Cattaneo, F. Rota, R. Prins, *J. Catal.* **2001**, *199*, 318–327.

[10] L. van Haandel, G. M. Bremmer, E. J. M. Hensen, Th. Weber, *J. Catal.* **2017**, *351*, 95–106.

[11] J. A. R. van Veen, E. Gerkema, A. M. van der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1684–1686.

[12] L. Medici, R. Prins, *J. Catal.* **1996**, *163*, 38–49.

[13] M. A. Lélias, J. van Gestel, F. Maugé, J. A. R. van Veen, *Catal. Today* **2008**, *130*, 109–116.

# Conclusion générale

# Conclusion générale

En raison de l'utilisation de charges plus lourdes avec des teneurs plus élevées en hétéroatomes, les raffineurs sont amenés à reconsidérer leurs procédés d'activation de catalyseurs d'hydrodésulfuration afin de respecter la teneur maximale en soufre autorisée dans les carburants de 10 ppm dictée par la norme EURO 6. Après une présentation des concepts d'hydrotraitement et d'hydrodésulfuration et des catalyseurs hétérogènes associés, la réalisation d'un état de l'art axé sur l'étape d'activation du catalyseur a permis de mettre en évidence le peu d'études concernant l'étape de sulfuration en phase liquide.

La majorité des activations rencontrées dans l'état de l'art se fait en phase gaz en injectant directement un mélange gazeux d'$H_2/H_2S$ alors que l'utilisation directe d'$H_2S$ est impossible dans une raffinerie. Les activations se font *ex situ* en allant jusqu'à sulfurer complètement le catalyseur avant son chargement dans l'unité industrielle, ou *in situ* en chargeant le précurseur oxyde puis en appliquant une rampe de température définie, sous pression d'hydrogène. L'$H_2S$ nécessaire à la sulfuration du catalyseur est alors fourni directement par la décomposition thermique de la charge à désulfurer ou par la décomposition d'un agent organique contenant une grande quantité de soufre, tel que le DMDS. On parle alors de sulfuration en phase liquide. Cette procédure de sulfuration est très éloignée de la sulfuration en phase gaz puisqu'elle est conditionnée par la décomposition de l'agent sulfurant qui ne survient qu'au-delà de 200 °C dans le cas du DMDS. Quelques études récentes commencent à prendre en compte les conditions industrielles montrant une grande disparité des espèces impliquées dans la formation de la phase active en fonction de la sulfuration (phase gaz ou phase liquide). Cependant, ces études se focalisent quasi-exclusivement sur la formulation du catalyseur, principalement par l'ajout d'additifs organiques tels que l'acide citrique et la procédure de sulfuration a été très peu étudiée.

Ce travail de recherche est le premier à s'intéresser à l'étude de différents agents sulfurants lors d'une activation en phase liquide. Quatre agents sulfurants ont été étudiés, le DMDS, le DMS et le TBPS 54, qui sont des sulfures déjà utilisés lors de sulfurations en raffinerie, et le DMDO, un composé plus exotique comportant deux groupements -SH, aux propriétés chélatantes.

A partir d'une alumine industrielle contenant 2 % en masse de bore, un $CoMoP/Al_2O_3$ bien dispersé contenant 18 % massique en $MoO_3$, avec des ratios molaires Co/Mo = 0,4 et P/Mo = 0,7 a été formulé constituant le précurseur oxyde étudié pour l'intégralité des ces travaux, noté CoMoP. Une partie de ce précurseur a été retraitée par une solution aqueuse d'acide citrique pour obtenir un second précurseur plus proche d'une formulation industrielle, noté CoMoP AC. L'effet de l'ajout de l'acide citrique sur le précurseur a été étudié et a permis de conclure sur l'effet complexant de cet additif organique sur les métaux, permettant notamment l'extraction du cobalt dans les sites tétraédriques de l'alumine.

Ces deux précurseurs ont été sulfurés suivant une rampe de température unique, sans palier intermédiaire, de 30 °C à 350 °C plus 5 h de palier final, par le SRGO dopé à iso-soufre par chaque agent sulfurant.

Le suivi des effluents émis lors des sulfurations du CoMoP a permis d'établir avec précision le profil de décomposition de chaque agent sulfurant et ainsi d'observer une température d'apparition d'$H_2S$ très différente en fonction de l'agent sulfurant. Les suivis obtenus pendant les sulfurations du CoMoP nous ont également permis de fixer des températures d'intérêt pour la collecte d'échantillons permettant d'obtenir l'évolution de la sulfuration du Mo et du Co au cours de la sulfuration. Ces collectes ont confirmé que la sulfuration des métaux démarre immédiatement à l'apparition d'$H_2S$. Deux profils de sulfuration ont été mis en évidence, les sulfurations au DMDO et au TBPS 54 commençant à basse température, se font progressivement tandis que les sulfurations au DMDS et DMS commençant au-delà de 250 °C, sont beaucoup plus rapides. Peu importe l'agent sulfurant utilisé, la sulfuration conjointe du cobalt et du molybdène a été mise en évidence.

A partir des suivis de la phase gaz et d'un suivi de l'évolution de la quantité de soufre en phase liquide pendant la procédure de sulfuration, pour la première fois, deux bilans massiques sur le soufre pour les sulfurations au DMDS puis au DMS ont été réalisés. Ces bilans ont permis d'établir les profils complets de sulfuration de ces deux agents et d'estimer la quantité de soufre accumulée dans le réacteur en temps réel. La masse de soufre obtenue correspond à la quantité de soufre impliquée dans la sulfuration des métaux déterminée par SPX, venant confirmer les taux de sulfuration déterminés par cette technique.

Sur le CoMoP, le changement d'agent sulfurant a un impact limité sur les performances catalytiques en HDS d'un SRGO. Une sulfuration à la charge seule permet même d'obtenir une activité proche, ce qui est un résultat inattendu. Ainsi sur ce type de catalyseur classique, la

modification de la température d'apparition de $H_2S$ n'induit pas de différences majeures sur ses propriétés finales.

Sur le catalyseur CoMoP AC, la décomposition des complexes formés par l'acide citrique a été observée, grâce au suivi du $CO_2$, entre 120 °C et 350 °C. Le suivi des effluents a montré un effet retardateur sur la décomposition des agents, avec un retard d'une vingtaine de degrés pour le DMDO, le TBPS 54 et le DMS. Les tests de performances ont montré un gain d'activité très net lié à l'ajout d'acide citrique avec une multiplication des constantes apparentes de vitesses d'environ 1,75 pour toutes les sulfurations. La sulfuration avec les agents conduit cette fois à un gain d'activité significatif par rapport à la sulfuration à la charge. Par ailleurs, il semble que plus l'agent sulfurant se décompose tardivement, moins le catalyseur est actif. Cependant, ces différences d'activité restent peu élevées en comparaison du gain d'activité impliqué par le changement de catalyseur.

L'analyse des solides collectés en fin de sulfuration (CoMoP) ou après les tests catalytiques (CoMoP AC), nous a permis, à partir des données MET et SPX, de calculer le nombre de sites actifs (Co dans CoMoS) de chaque catalyseur ainsi que le taux de substitution du cobalt dans les feuillets de $MoS_2$. Une corrélation a ainsi pu être établie entre le nombre de sites actifs et les constantes de vitesse apparentes pour chaque température de test catalytique montrant que ces deux paramètres sont intimement liés. L'effet de l'acide citrique sur les performances est attribué à sa capacité à extraire le cobalt en environnement tétraédrique dans l'alumine, le rendant plus disponible pour former plus de sites actifs. La sulfuration à la charge seule du CoMoP AC mène à un catalyseur moins performant car l'$H_2S$ est relâché trop tard dans le réacteur, après décomposition de la majorité des complexes métal-AC, une partie du cobalt extrait pouvant alors se réinsérer dans le support.

Dans le dernier chapitre, quelques problématiques industrielles ont été explorées afin d'ouvrir le sujet de recherche sur des situations concrètes rencontrées lors de la mise en place du procédé dans une raffinerie. La rampe de température a d'abord été augmentée, permettant de réduire considérablement le temps de chaque sulfuration, aucun impact important sur les performances du catalyseur CoMoP AC en HDS d'un SRGO n'a été noté.

Un palier intermédiaire a ensuite été ajouté, de façon à prendre en compte la problématique liée à l'exothermicité du procédé d'HDS dans les conditions industrielles. La température du palier a été choisie en fonction des températures de décomposition des agents

et aucune diminution d'activité du CoMoP AC n'é été enregistrée dans ces conditions. Ces résultats pourraient être extrapolés en unité industrielle.

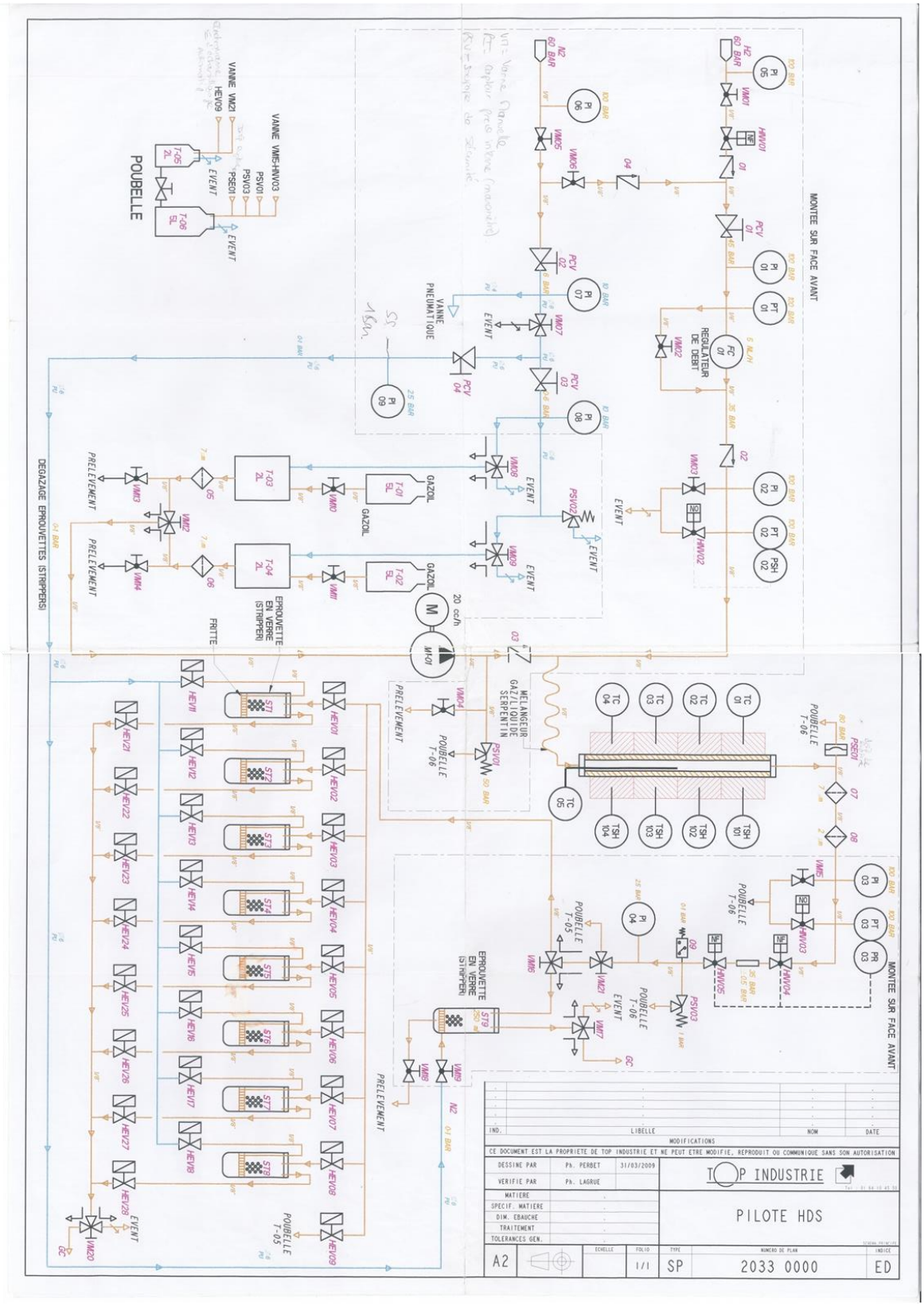
Dans le but de modérer l'énergie libérée pendant leur décomposition, un mélange de polysulfures a ensuite été utilisé comme agent sulfurant, sans impact sur les performances. L'utilisation de ce mélange a également permis d'avancer la décomposition du DMDS, réduisant la durée d'existence des sous-produits soufrés MeSH et DMS. Dans une dernière partie plus exploratoire, le $CO_2$ issu de la décomposition des additifs organiques sur le précurseur oxyde pourrait être un marqueur possible venant compléter le suivi d'$H_2S$ lors d'une sulfuration industrielle.

L'emploi de différents agents permet de délivrer l'$H_2S$ sur différentes gammes de température, il est donc possible que les intermédiaires de sulfuration des espèces molybdène et cobalt soient différents. Une étude XAS *in situ* de la sulfuration avec les différents agents est prévue prochainement sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL et va permettre de suivre l'évolution de l'environnement du cobalt et du molybdène des deux catalyseurs CoMoP et CoMoP AC.

A plus long terme, les multiples problématiques industrielles présentées dans le dernier chapitre permettent d'imaginer des optimisations à réaliser sur la sulfuration d'une unité spécifique en collaborant par exemple avec la raffinerie en amont de l'activation. Une estimation de l'énergie libérée au cours d'une sulfuration serait également un apport très important, l'exothermicité de la sulfuration est en effet un des problèmes majeurs d'une sulfuration en raffinerie, très difficile à observer sur un pilote d'HDS ne contenant que quelques millilitres de catalyseur.

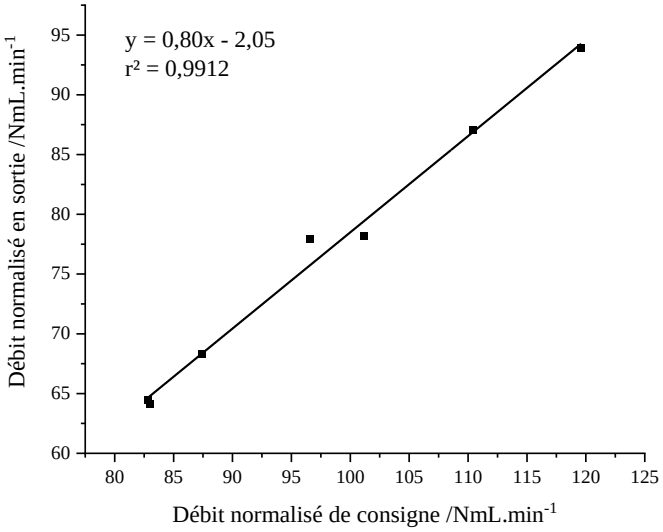
# Annexes

# Annexe 1 : PID du pilote d'HDS



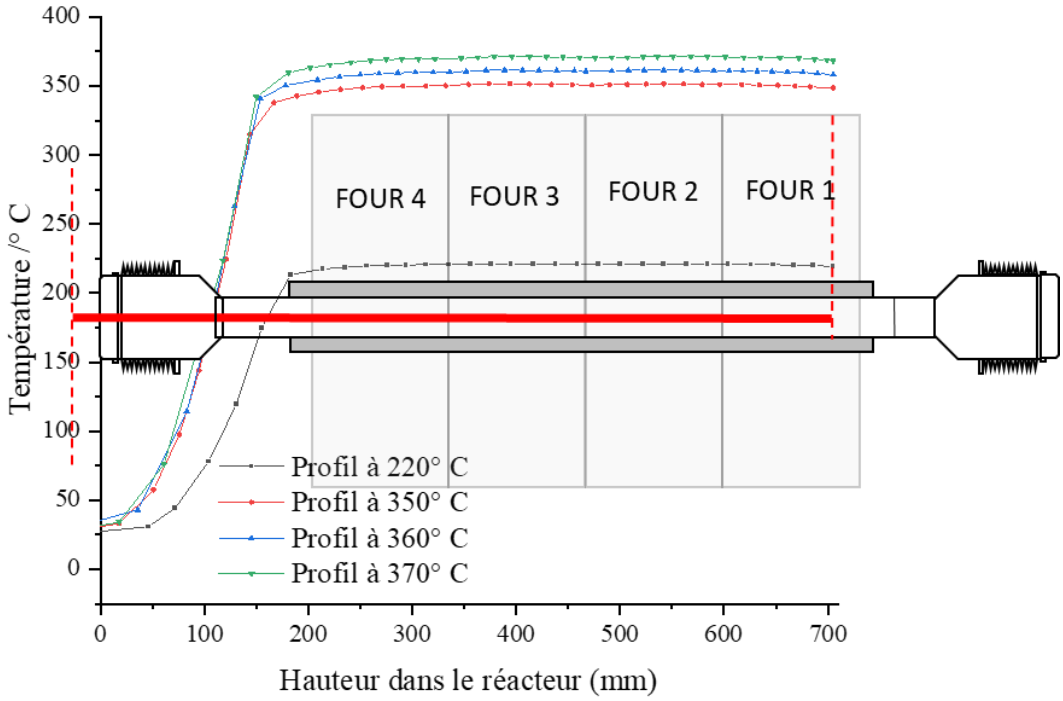
# Annexe 2 : Etalonnage et profil en température

## I. Etalonnage du débitmètre




*Etalonnage en hydrogène du débitmètre massique Brooks*

## II. Profil en température du réacteur




*Profil de température du réacteur dans le pilote HDS*

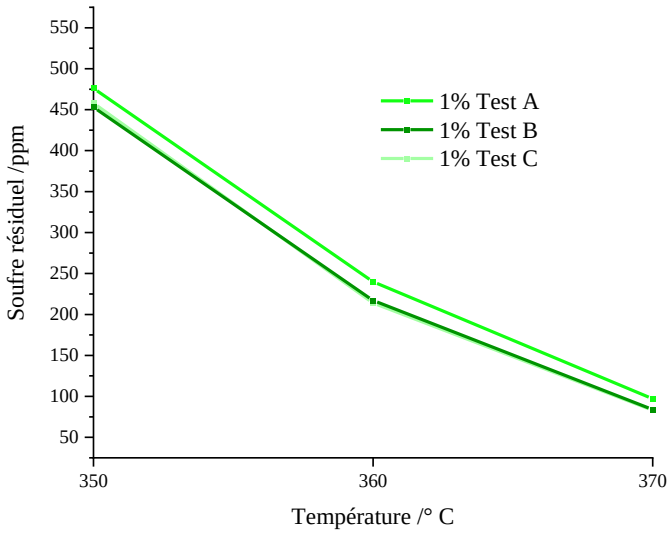
Pour toutes les températures, la zone isotherme à ±1 °C est d'une longueur supérieure à 40 cm.

# Annexe 3 : Tests de répétabilité et effet de l'ajout du palier final de 5 heures

## I. Tests de répétabilité

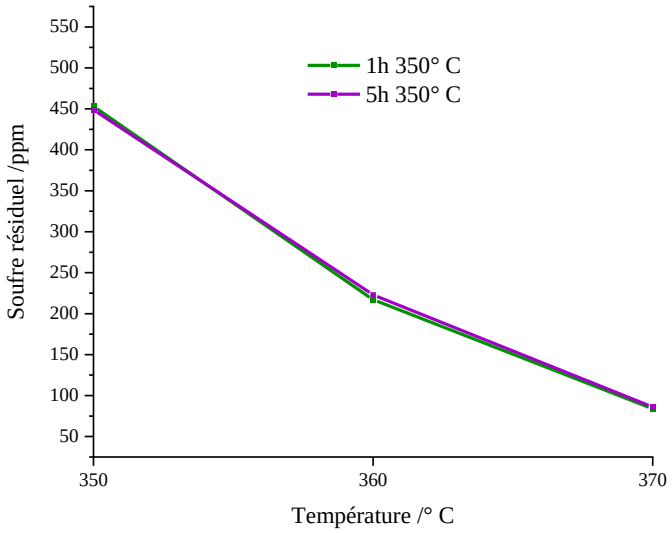
Paramètres de sulfuration :

- Dopage du SRGO au DMDS à 1%massique.
- Montée en température de 30 °C à 350 °C à 20°.$h^{-1}$ + 1h à 350 °C.
- Tests de performances à 350 °C, 360 °C et 370 °C.




*Evolution de la teneur en soufre résiduel en fonction de la température mesurée lors des tests de répétabilité*

# II. Effet de l'ajout du palier final




*Evolution de la teneur en soufre résiduel en fonction de la température mesurée lors de l'allongement du palier final*

# Annexe 4 : Position des pics principaux en SPX

## I. Sulfuration du CoMoP au DMDS

*Niveaux d'énergie des pics $S2p_{3/2}^{-}$ et $S2p_{3/2}^{2-}$ des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au DMDS du catalyseur CoMoP*

| Température | Position $S2p_{3/2}^{-}$ /eV | Position $S2p_{3/2}^{2-}$ /eV |
|---|---|---|
| **210 °C** | - | - |
| **250 °C** | 163,3 | 161,9 |
| **290 °C** | 163,3 | 161,6 |
| **350 °C** | 162,7 | 161,5 |
| **350 °C – 5 h** | 162,6 | 161,6 |

*Niveaux d'énergie des pics $Mo^{VI}(5/2)$, $Mo^{V}(5/2)$ et $Mo^{IV}(5/2)$ et ratio molaire Mo/Al des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au DMDS du catalyseur CoMoP*

| Température | Position $Mo^{VI}(5/2)$ /eV | Position $Mo^{V}(5/2)$ /eV | Position $Mo^{IV}(5/2)$ /eV | Ratio $\frac{n(Mo)}{n(Al)}$ |
|---|---|---|---|---|
| **210 °C** | 232,7 | - | - | 0,094 |
| **250 °C** | 232,4 | 231,5 | - | 0,087 |
| **290 °C** | 232,1 | 230,4 | 228,9 | 0,078 |
| **350 °C** | 232,4 | 230,1 | 228,6 | 0,094 |
| **350 °C – 5 h** | 232,6 | 230,1 | 228,7 | 0,089 |

*Niveaux d'énergie des pics principaux des espèces de cobalt et ratio Co/Al des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au DMDS du catalyseur CoMoP*

| Collecte | Position CoO /eV | Position CoS /eV | Position CoMoS /eV | Ratio $\frac{n(Co)}{n(Al)}$ |
|---|---|---|---|---|
| **210 °C** | 781,8 | - | - | 0,024 |
| **250 °C** | 781,9 | 778,1 | - | 0,030 |
| **290 °C** | 781,7 | 778,1 | 778,7 | 0,039 |
| **350 °C** | 781.8 | 778,0 | 778,7 | 0,033 |
| **350 °C – 5 h** | 781,9 | 778,1 | 778,7 | 0,030 |

# II. Sulfuration du CoMoP au DMS

*Niveaux d'énergie des pics S2p$^{-}$(3/2) et S2p$^{2-}$(3/2) des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au DMS du catalyseur CoMoP*

| **Température** | **Position $S_{2p}^{-}$(3/2) /eV** | **Position $S_{2p}^{2-}$(3/2) /eV** |
|---|---|---|
| **270 °C** | 163,1 | 161,6 |
| **320 °C** | 162,9 | 161,7 |
| **350 °C** | 162,9 | 161,7 |
| **350 °C – 5 h** | 162,7 | 161,5 |

*Niveaux d'énergie des pics $Mo^{VI}$(5/2), $Mo^{V}$(5/2) et $Mo^{IV}$(5/2) et ratio molaire Mo/Al des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au DMS du catalyseur CoMoP*

| **Température** | **Position $Mo^{VI}$(5/2) /eV** | **Position $Mo^{V}$(5/2) /eV** | **Position $Mo^{IV}$(5/2) /eV** | **Ratio $\frac{n(Mo)}{n(Al)}$** |
|---|---|---|---|---|
| **270 °C** | 232,7 | 231,1 | 228,7 | 0,092 |
| **320 °C** | 232,6 | 230,6 | 229 | 0,095 |
| **350 °C** | 232,7 | 230,4 | 228,9 | 0,094 |
| **350 °C – 5 h** | 232,6 | 230,2 | 228,7 | 0,091 |

*Niveaux d'énergie des pics principaux des espèces de cobalt et ratio Co/Al des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au DMS du catalyseur CoMoP*

| **Température** | **Position CoO /eV** | **Position CoS /eV** | **Position CoMoS /eV** | **Ratio $\frac{n(Co)}{n(Al)}$** |
|---|---|---|---|---|
| **270 °C** | 781,8 | - | - | 0,036 |
| **320 °C** | 781,8 | 778,3 | 778,8 | 0,037 |
| **350 °C** | 781,9 | 778,3 | 778,8 | 0,035 |
| **350 °C – 5 h** | 782 | 778,3 | 778,8 | 0,035 |

# III. Sulfuration du CoMoP au TBPS 54

*Niveaux d'énergie des pics S2p$^{-}$(3/2) et S2p$^{2-}$(3/2) des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au TBPS 54 du catalyseur CoMoP*

| **Température** | **Position $S_{2p}^{-}$(3/2) /eV** | **Position $S_{2p}^{2-}$(3/2) /eV** |
|---|---|---|
| **190 °C** | 163,3 | 161,8 |
| **220 °C** | 163,2 | 161,8 |
| **270 °C** | 162,9 | 161,6 |
| **350 °C** | 162,7 | 161,6 |
| **350 °C 5h** | 162,6 | 161,6 |

*Niveaux d'énergie des pics $Mo^{VI}$(5/2), $Mo^{V}$(5/2) et $Mo^{IV}$(5/2) et ratio molaire Mo/Al des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au TBPS 54 du catalyseur CoMoP*

| **Température** | **Position $Mo^{VI}$(5/2) /eV** | **Position $Mo^{V}$(5/2) /eV** | **Position $Mo^{IV}$(5/2) /eV** | **Ratio $\frac{n(Mo)}{n(Al)}$** |
|---|---|---|---|---|
| **190 °C** | 232,7 | 231,1 | 228,9 | 0,090 |
| **220 °C** | 232,5 | 230,8 | 228,8 | 0,098 |
| **270 °C** | 232,3 | 230,2 | 228,6 | 0,094 |
| **350 °C** | 232,3 | 230,1 | 228,6 | 0,084 |
| **350 °C 5h** | 232,6 | 230,1 | 228,6 | 0,089 |

*Niveaux d'énergie des pics principaux des espèces de cobalt et ratio Co/Al des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au TBPS 54 du catalyseur CoMoP*

| **Température** | **Position pic principal CoO /eV** | **Position pic principal CoS /eV** | **Position pic principal CoMoS /eV** | **Ratio $\frac{n(Co)}{n(Al)}$** |
|---|---|---|---|---|
| **190 °C** | 781,7 | 778,1 | 778,7 | 0,038 |
| **220 °C** | 781,7 | 778,2 | 778,7 | 0,040 |
| **270 °C** | 781,8 | 778,1 | 778,7 | 0,039 |
| **350 °C** | 781,9 | 778,1 | 778,7 | 0,041 |
| **350 °C 5h** | 781,9 | 778,1 | 778,7 | 0,041 |

# IV. Sulfuration du CoMoP au DMDO

*Niveaux d'énergie des pics S2p$^{-}$(3/2) et S2p$^{2-}$(3/2) des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au DMDO du catalyseur CoMoP*

| **Température** | **Position $S_{2p}^{-}$(3/2) /eV** | **Position $S_{2p}^{2-}$(3/2) /eV** |
|---|---|---|
| **180 °C** | 161,5 | 163 |
| **230 °C** | 161,7 | 163,2 |
| **260 °C** | 161,7 | 162,9 |
| **350 °C** | 161,7 | 162,8 |
| **350 °C 5h** | 161,5 | 162,8 |

*Niveaux d'énergie des pics $Mo^{VI}$(5/2), $Mo^{V}$(5/2) et $Mo^{IV}$(5/2) et ratio Mo/Al des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au DMDO du catalyseur CoMoP*

| **Température** | **Position $Mo^{VI}$(5/2) /eV** | **Position $Mo^{V}$(5/2) /eV** | **Position $Mo^{IV}$(5/2) /eV** | **Ratio $\frac{n(Mo)}{n(Al)}$** |
|---|---|---|---|---|
| **180 °C** | 232,1 | 230,7 | 228,9 | 0,097 |
| **230 °C** | 232,5 | 230,5 | 228,7 | 0,093 |
| **260 °C** | 232,6 | 230,4 | 228,8 | 0,094 |
| **350 °C** | 232,8 | 230,5 | 228,9 | 0,095 |
| **350 °C 5h** | 232,7 | 230,2 | 228,7 | 0,086 |

*Niveaux d'énergie des pics principaux des espèces de cobalt et ratio Co/Al des différents catalyseurs collectés lors de la sulfuration au DMDO du catalyseur CoMoP*

| **Température** | **Position pic principal CoO /eV** | **Position pic principal CoS /eV** | **Position pic principal CoMoS /eV** | **Ratio $\frac{n(Co)}{n(Al)}$** |
|---|---|---|---|---|
| **180 °C** | 781,4 | 778,1 | 779,1 | 0,044 |
| **230 °C** | 781,8 | 778,3 | 778,9 | 0,038 |
| **260 °C** | 781,7 | 778,2 | 778,7 | 0,040 |
| **350 °C** | 782 | 778,1 | 778,8 | 0,042 |
| **350 °C 5h** | 782,1 | 778,3 | 778,8 | 0,039 |

# Annexe 5 : Incertitudes liées à la mesure SPX

Les incertitudes liées à la mesure SPX ont été évaluées à partir de 3 analyses d'un même échantillon. Les résultats obtenus nous ont permis d'estimer l'incertitude sur les pourcentages atomiques de Mo et de Co utilisés pour le calcul du taux de recouvrement des feuillets de $MoS_2$ par le promoteur. Nous pouvons donc considérer une incertitude relative de ± 10% sur ces deux pourcentages atomiques.

Les décompositions des spectres SPX permettant de déterminer les proportions relatives d'espèces à base de Mo ($Mo^{IV}$, $Mo^{V}$ et $Mo^{VI}$) et de Co (Co oxyde, $Co_9S_8$ et CoMoS) ont également été effectuées sur les 3 analyses du même échantillon. Nous en avons déduit que les incertitudes relatives liées aux décompositions sont de ± 5% pour le pourcentage de Mo sous forme $MoS_2$ et de ±10% sur le Co participant à la formation de la phase CoMoS.

A partir de ces incertitudes expérimentales, il est possible de calculer les incertitudes relatives sur chaque paramètre intervenant dans le calcul du taux de recouvrement à savoir :

- X : nombre d'atomes de Mo en $MoS_2$,
- W : nombre d'atomes de Co en CoMoS,
- X + W : nombre d'atomes de Mo+Co en $MoS_2$ et CoMoS,
- Z : nombre de feuillets,
- C : nombre d'atomes de Co par feuillet.

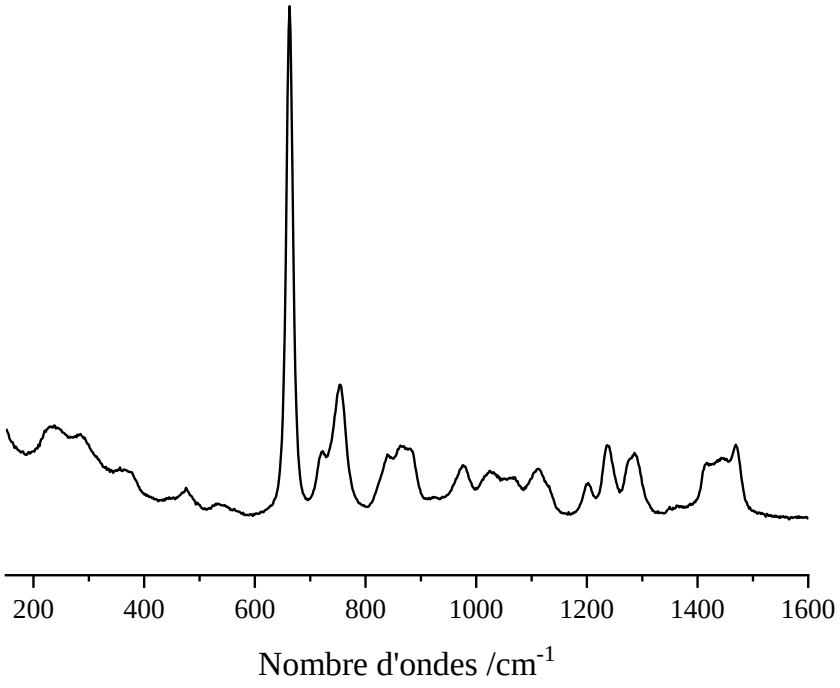
On obtient donc :

- $\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta \%MoS_2}{\%MoS_2} + \frac{\Delta \%Mo}{\%Mo} = 15\%$ ;
- $\frac{\Delta W}{W} = \frac{\Delta \%CoMoS}{\%CoMoS} + \frac{\Delta \%Co}{\%Co} = 20\%$ ;
- $\Delta(X+W) = \Delta X + \Delta W \; donc \; \frac{\Delta X + \Delta W}{X+W} = 16\%$ ;

- $\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{\Delta X + W}{X + W} + \frac{\Delta N}{N} = 16\%$ (en considérant que l'incertitude relative sur le nombre d'atomes par feuillet N est proche de zéro) ;
- $\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta W}{W} + \frac{\Delta Z}{Z} = 36\%$ .

Ainsi, ces calculs permettent de tracer les barres d'incertitude sur les figures présentant le nombre de feuillets et le nombre d'atomes de Co en CoMoS en fonction des constantes apparentes de vitesse.

# Annexe 6 : Spectre RAMAN du DMDO pur




*Référence – Spectre RAMAN du DMDO*

**Résumé :** L'hydrodésulfuration (HDS) vise à diminuer la teneur en soufre des essences de manière à limiter l'émission de $SO_x$. La sulfuration des catalyseurs d'HDS est une étape clé du procédé, s'effectuant en phase liquide, et où un agent sulfurant est mélangé à la charge à désulfurer. Cette thèse porte sur l'étude de l'étape d'activation d'un catalyseur d'hydrodésulfuration par différents agents sulfurants : le diméthyldisulfure, le diméthylsulfure, le di-*tert* butylpolysulfure 54 et le 1,8-dimercaptodioxaoctane. La sulfuration d'un premier précurseur oxyde $CoMoP/Al_2O_3$ par chaque agent sulfurant a été étudiée en utilisant une procédure d'activation simplifiée sans palier intermédiaire. Le suivi des effluents émis lors de la sulfuration a permis d'évaluer l'évolution des produits de décomposition principaux de chaque agent sulfurant. Grâce à la collecte des catalyseurs à différentes températures clés, la formation de la phase active au cours de chaque sulfuration a été caractérisée par le suivi de l'évolution des pourcentages de phases $MoS_2$ et CoMoS déterminés par analyse SPX. Deux profils de sulfuration ont été mis en évidence en fonction de la température de décomposition de l'agent sulfurant utilisé et une sulfuration conjointe des métaux est observée dans tous les cas. La réalisation d'un bilan massique sur le soufre pour les sulfurations au DMDS et au DMS a permis pour la première fois de valider les taux de sulfuration des métaux obtenus par analyse SPX. La comparaison des performances des catalyseurs en HDS d'un SRGO ne montre pas d'impact significatif lors du changement d'agent sulfurant. L'activation d'un deuxième précurseur oxyde a été étudiée, correspondant au CoMoP additivé avec de l'acide citrique (AC). L'ajout d'AC, dont la décomposition a été suivie grâce au $CO_2$, a montré un effet retardant du booster organique sur la décomposition des agents. Les performances des solides sulfurés montrent une augmentation considérable de l'activité du CoMoP boosté à l'AC par rapport à celle relevée pour le CoMoP, qui peut être reliée à sa capacité à extraire le cobalt en environnement tétraédrique dans le support. Dans tous les cas, le nombre de sites actifs déterminé à partir des données SPX et MET a montré une corrélation avec les performances catalytiques. Des études complémentaires ont été réalisées en intégrant des problématiques industrielles. La mise en place d'une rampe très rapide a permis la réduction des émissions de produits de décomposition. Lors de l'introduction d'un palier intermédiaire ou de l'utilisation d'un mélange de polysulfures se décomposant progressivement afin de gérer l'exothermicité du procédé d'hydrodésulfuration en conditions industrielles les performances catalytiques sont maintenues.

**Mots clés :** Sulfuration ; HDS ; Agent d'activation ; Catalyseur CoMoP

## Sulfidation of hydrotreating catalysts: study of activation agents

**Abstract** : Hydrodesulfurization (HDS) aims to reduce the sulfur content of gasoil in order to limit $SO_x$ emissions. The sulfidation of HDS catalysts is a key step in the process, where a sulfiding agent is mixed with the charge to be desulfurized. This thesis focuses on the study of the activation step of a HDS catalyst by different sulfiding agents: dimethyldisulfide, dimethylsulfide, di-tert-butylpolysulfide 54 and 1,8-dimercaptodioxaoctane. The sulfidation of a first $CoMoP/Al_2O_3$ oxidic precursor by each sulfiding agent was studied using a simplified activation procedure without intermediate step. The monitoring of the effluents emitted during the sulfidation allowed to evaluate the evolution of the main decomposition products of each sulfiding agent. Thanks to the collection of catalysts at different key temperatures, the formation of the active phase during each sulfidation was characterized by monitoring the evolution of the percentages of $MoS_2$ and CoMoS phases determined by XPS analysis. Two sulfidation profiles were observed depending on the decomposition temperature of the sulfiding agent used and a simultaneous sulfidation of the metals was observed in all cases. A mass balance on sulfur for sulfidations with DMDS and DMS was performed and allowed for the first time to validate the sulfidation rates of metals obtained by XPS analysis. The comparison of the performance of the catalysts in HDS of a SRGO did not show any significant impact when changing the sulfiding agent. The activation of a second oxidic precursor was studied, a CoMoP modified with citric acid (CA). The addition of CA, whose decomposition was monitored using $CO_2$, showed a delaying effect of the organic booster on the decomposition of the agents. The performance of the sulfided solids indicated a considerable increase in the activity of CA-boosted CoMoP compared to that observed for CoMoP, which can be related to its ability to extract cobalt in a tetrahedral environment in the support. In all cases, the number of active sites determined from XPS and TEM data showed a correlation with catalytic performance. Additional studies have been carried out by integrating industrial issues. Using a very rapid ramp has reduced emissions of decomposition products. When introducing an intermediate step or using a mixture of polysulphides which gradually decompose, in order to manage the exothermicity of the hydrodesulphurization process under industrial conditions, the catalytic performance was maintained.

**Keywords :** Sulfidation ; HDS ; Activation agent ; CoMoP catalyst