

Synthèse de catalyseurs d'hydrotraitement NiMoS massiques structurés à l'aide de polymères. Hydrodésulfuration des essences

Alexandre Carvalho¹, Valentin Hetier², Etienne Girard¹, Denis Uzio¹, Patrick Desmazes-Lacroix², Laurence Courtheoux², Annie Pradel², Sylvette Brunet¹

¹ Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, UMR 7285 CNRS, 4 rue Michel Brunet, TSA 71106, 86073 Poitiers France

² Institut Charles Gerhardt (ICGM), Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier France

³ IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize - BP 3 69360 Solaize France

Les procédés d'hydrotraitement doivent devenir de plus en plus efficaces en raison de la sévèrisation continue des spécifications des carburants (teneur en soufre < 10 ppm). Une des stratégies consiste à améliorer les performances des catalyseurs à base de MoS₂ promus par du Ni ou du Co en optimisant le design des nanoparticules ainsi que leur assemblage à l'échelle mésoscopique. L'objectif des travaux présentés est donc d'étudier l'impact de la présence d'un polymère amphiphile non ionique (le Pluronic® P123) comme agent structurant lors de la synthèse directe de catalyseurs NiMoS. Deux méthodes de synthèses ont été comparées : la métathèse (M) et la nucléation-croissance (N). La première consiste à faire réagir une solution de thiomolybdate d'ammonium avec du nitrate de nickel dans l'eau à température ambiante. La deuxième consiste à faire réagir une solution de thiomolybdate d'ammonium avec un excès d'hydrazine à 90°C en présence d'H₂S, la solution de nitrate de nickel est ensuite ajoutée après la consommation totale des ions MoS₄²⁻. Les propriétés physico-chimiques de l'ensemble des matériaux ont été caractérisées par différentes techniques permettant d'accéder à la surface spécifique, à la morphologie des feuillettes de MoS₂ (empilements et longueurs) et à l'état de surface (teneur en phase NiMoS). Enfin, les performances de ces différents catalyseurs ont été mesurées en HDS du 3-méthylthiophène (3MT) et du benzothiophène (BT) qui sont deux molécules modèles représentatives des composés soufrés contenus dans des coupes essences. Ainsi, on observe des différences importantes selon la méthode de synthèse et la présence ou pas de polymère (Tableau 1). La présence de P123 permet d'obtenir un gain de surface BET important, notamment avec la méthode de synthèse métathèse (M). Pour cette synthèse, cela conduit à un gain d'activité pour la transformation du 3MT, l'activité pour la transformation du BT étant similaire [1]. En revanche, dans le cas de la synthèse par nucléation croissance cela n'impacte pas les résultats catalytiques. Les meilleurs résultats catalytiques sont obtenus avec les NiMoS préparés par nucléation croissance. Des analyses XPS et TEM ont également été réalisées afin d'appréhender au mieux les résultats catalytiques. En effet, ces différences de résultats ne peuvent être attribuées uniquement à un effet de surface spécifique mais aussi à une modification des propriétés des sites actifs (atome de Mo promu).

Méthode	S _{BET} (m ² /g)	3MT			BT		
		a)	b)	c)	a)	b)	c)
N	41	4,7	2,2	11,4	4,5	2,1	11,0
N_P123	65	4,8	2,2	7,4	5,9	2,7	8,5
M	31	2,2	1,2	7,1	4,2	2,2	13,6
M_P123	126	3,1	2,2	2,5	3,7	2,6	2,9

Tableau 1 : Transformation des composés modèles soufrés (3MT et BT). Comparaison de l'activité des catalyseurs préparés par nucléation-croissance (N) et par métathèse (M) avec et sans la présence de P123. (T = 250 °C, P = 2,0 MPa, H₂/charge liquide = 360 NL/L, iso-conversion environ 30%).

a): mmol/g_{catal} h, b) : 10⁻²¹ mmol/at_{Mo} h, c) : 10⁻² mmol/m² h.

L'ensemble de ces résultats seront présentés et expliqués en tenant compte des caractérisations des catalyseurs NiMoS, des schémas réactionnels de transformation des deux molécules soufrées de manière à déterminer les sites impliqués en hydrodésulfuration. Enfin, à l'aide de la modélisation cinétique, les constantes cinétiques et d'adsorption seront déterminées et comparées.

[1] V. Hetier, D. Pena, A. Carvalho, L. Courthéoux, V. Flaud, E. Girard, D. Uzio, S. Brunet, P. Lacroix-Desmazes, A. Pradel, *Catalysts* **2019**, 9, 793; doi:10.3390/catal9100793