

# Université Lille 1 - Sciences et Technologies

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'environnement

## THESE

Présentée par

**Andres MIÑO**

En vue de l'obtention du titre de

## Docteur

**Discipline : Chimie**

**Spécialité : Molécules et Matière Condensée**

---

---

**Nouveaux supports mésostructurés pour la catalyse d'hydrotraitement**

---

---

Soutenue le 13 décembre 2012

### JURY

#### *Rapporteurs :*

**Bénédicte LEBEAU**, Directeur de recherche CNRS, IS2M, Mulhouse

**Igor BEZVERKHYY**, Chercheur CNRS, ICB, Dijon

#### *Examineurs :*

**Pascal GRANGER**, Professeur des Universités, UCCS, Lille

**Loïc ROULEAU**, Ingénieur de Recherches, IFP-EN, Lyon

**Sébastien ROYER**, Maître de Conférences, IC2MP, Poitiers

**Christine LANCELOT**, Maître de conférences, UCCS, Lille

*Directeur de thèse :* **Edmond PAYEN**, Professeur des Universités, UCCS, Lille

*Co-encadrant :* **Carole LAMONIER**, Professeur des Universités, UCCS, Lille

*Co-encadrant :* **Pascal BLANCHARD**, Maître de conférences, UCCS, Lille



*A mon fils et ma femme...*



## Remerciements

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), axe catalyse hétérogène, dans le groupe Hydrotraitement et à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) dans le groupe Catalyse par les métaux.*

*Je remercie le SENESCYT (Secretaria Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación - Equateur) pour le financement de cette thèse ainsi que l'IFP Energies Nouvelles pour son aide financière complémentaire.*

*Je tiens à remercier Mr Edmond PAYEN de m'avoir accueilli au sein de son équipe pour effectuer ce travail de Doctorat.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Pascal BLANCHARD, Carole LAMONIER, Christine LANCELOT et Sébastien ROYER pour leur encadrement, leur aide précieuse, leur esprit d'équipe et surtout pour la formation scientifique et personnelle que j'ai reçu de leur part.*

*Je tiens à remercier Loïc ROULEAU, Magali ROY-AUBERGER et Fabrice BERTONCINI pour avoir suivi mon travail.*

*Je remercie Mme Bénédicte LEBEAU, Directeur de recherche CNRS, et Mr Igor BEZVERKHYY, Chercheur CNRS, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Mr Pascal GRANGER, Professeur des Universités, pour avoir examiné ce travail et accepter d'être membre du jury.*

*Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à mes parents et mes frères pour m'avoir soutenu et encouragé spirituellement pendant ces trois années, malgré la distance.*

*Merci à mes amis rencontrés au cours de ces années passées, les lillois : Jérémy, Alexia, Manuel, Jhon, Guillaume, Rémy, Pierre, Duy Luan, Minh Tuan, Yihao, et les pictaviens : Séverine, Juliana, Magali, Alejandra, Sergio, Franck, Pierre-Marie, Lolita, Aurélien, Sebastián, Liliana, Saïd, Silvan pour tous ces moments agréables passés en votre compagnie.*

*Enfin je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Qu'ils reçoivent ici le témoignage de toute ma considération.*



## Table des matières

<b>Introduction</b> .....	2
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b> .....	5
I. Hydrodésulfuration (HDS) des coupes pétrolières .....	7
II. Les catalyseurs d'HDS.....	10
II.1. Préparation du précurseur oxyde .....	10
II.2. Description des phases oxydes formées à la calcination.....	11
II.3. Activation des catalyseurs in-situ/ex-situ.....	12
II.3.a. <i>Processus de sulfuration in-situ</i> .....	13
II.3.a.i. Processus utilisant la charge de gazole pour la sulfuration .....	13
II.3.a.ii. Sulfuration en phase gazeuse .....	13
II.3.b. <i>Processus de sulfuration ex-situ</i> .....	13
II.4. Structure de la phase active .....	14
II.4.a. <i>Phase active du catalyseur non promu</i> .....	14
II.4.b. <i>Phase active du catalyseur promu par le cobalt (ou le nickel)</i> .....	16
II.4.c. <i>Caractérisations physiques et modèles moléculaires de la phase CoMoS</i> .....	19
II.5. Utilisation d'hétéropolyanions (HPA) lors de la synthèse du précurseur oxyde .....	20
III. Alumine comme support de catalyseurs HDS .....	22
III.1. L'alumine gamma : $Al_2O_3-\gamma$ .....	23
III.2. Synthèse de l'alumine gamma.....	24
III.3. Voies de synthèses industrielles .....	25
IV. Solides mésoporeux organisés comme supports de catalyseurs HDS.....	27
IV.1. La silice .....	27
IV.1.a. <i>Synthèse</i> .....	27
IV.1.b. <i>Application en hydrotraitement</i> .....	30
IV.2. L'alumine .....	33
IV.2.a. <i>Synthèses par voie sol-gel</i> .....	34
IV.2.b. <i>Synthèses par précipitation</i> .....	35
IV.2.c. <i>Application en hydrotraitement</i> .....	37
V. Catalyseurs HDS « one pot » ou voie directe à base d'alumine.....	39
VI. Conclusion et introduction au sujet de thèse .....	41
Références.....	43
<b>Chapitre II : Alumines mésoporeuses préparées par voie sol-gel et par modification post-synthèse</b> .....	53
I. Introduction.....	55
II. Alumines préparées par précipitation et peptisation post synthèse.....	56
II.1. Protocole de synthèse .....	57
II.2. Reproductibilité de la synthèse.....	58
II.3. Etude de l'effet des paramètres de synthèse .....	59

II.3.a. Effet de la quantité de structurant (Pluronic P123).....	59
II.3.b. Effet de la quantité d'acide nitrique .....	62
II.4. Application de la peptisation à des solides séchés. ....	64
II.4.a. Application de la peptisation à des solides séchés obtenus par précipitation. ....	65
II.4.b. Application de la peptisation à des solides séchés préparés par voie sol-gel. ....	66
II.4.c. Application de la peptisation à des aluminés commerciales. ....	68
II.5. Conclusion.....	69
III. Alumines mésoporeuses préparées par voie sol-gel assistée d'un structurant non ionique (Aluminés sol-gel) .....	70
III.1. Protocole de synthèse .....	71
III.2. Reproductibilité des synthèses .....	73
III.3. Etude de l'effet des paramètres de synthèse .....	74
III.3.a. Effet de la vitesse d'agitation lors des étapes d'hydrolyse et de vieillissement .....	74
III.3.b. Effet du structurant .....	76
III.3.c. Effet de la quantité de structurant.....	78
III.3.d. Effet de la température d'hydrolyse.....	79
III.3.e. Effet de la température de traitement hydrothermal.....	80
III.3.f. Effet de la quantité d'eau.....	82
III.4. Conclusion.....	84
Références.....	85

## **Chapitre III : Catalyseurs d'HDS cobalt-molybdène déposés sur aluminés mésoporeuses préparées par voie sol-gel et par modification post-synthèse** 87

I. Introduction.....	89
II. Préparation des catalyseurs .....	89
II.1. Préparation de la solution d'imprégnation.....	89
II.2. Protocole de préparation .....	90
III. Catalyseurs peptisation.....	91
III.1. Supports sélectionnés .....	91
III.2. Propriétés texturales des catalyseurs .....	91
III.3. Etude de l'évolution des propriétés texturales pendant l'étape d'imprégnation et de calcination .....	98
III.4. Analyse Raman des catalyseurs .....	101
III.5. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	104
III.6. Test catalytique sur molécule modèle (thiophène) .....	107
III.7. Conclusion.....	110
IV. Catalyseurs sol-gel .....	111
IV.1. Supports sélectionnées .....	111
IV.2. Propriétés texturales des catalyseurs .....	113
IV.3. Analyse Raman des catalyseurs .....	122
IV.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	124
IV.5. Test catalytique sur molécule modèle (thiophène) .....	128
IV.6. Conclusion .....	132
V. Catalyseurs sulfurés : Caractérisation de la phase active .....	132
V.1. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) .....	133

V.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	135
VI. Conclusions.....	145
Références.....	149
<b>Chapitre IV : Synthèse de catalyseurs par voie directe</b> .....	<b>153</b>
I. Introduction.....	155
II. Préparation des catalyseurs voie directe : Protocole de synthèse.....	155
III. Catalyseurs voie directe.....	156
III.1. Caractérisations physico-chimiques à l'état oxyde.....	158
III.1.a. Adsorption-désorption d'azote.....	158
III.1.b. Spectroscopie Raman.....	161
I.1.a. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	162
I.1. Caractérisations physico-chimiques à l'état sulfure.....	165
I.1.a. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR).....	165
I.1.a. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	167
I.1.b. Estimation du taux de recouvrement des feuillets de MoS <sub>2</sub> .....	171
I.2. Tests catalytiques en HDS du thiophène.....	173
II. Augmentation de la teneur en CoMo des catalyseurs voie directe.....	174
II.1. Augmentation de la teneur en CoMo pendant la synthèse.....	174
II.1.a. Caractérisations physico-chimiques à l'état oxyde.....	175
II.1.a.i. Spectroscopie Raman.....	175
II.1.a.ii. Adsorption – Désorption d'azote.....	176
III.1.b.i. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	179
II.1.b. Caractérisations physico-chimiques à l'état sulfure.....	182
II.1.b.i. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR).....	182
I.1.a.i. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	184
I.1.a.ii. Estimation du taux de recouvrement des feuillets de MoS <sub>2</sub> .....	187
II.1.c. Tests catalytiques en HDS du thiophène.....	188
II.2. Augmentation de la teneur en CoMo de catalyseurs voie directe par imprégnation à sec.....	191
II.2.a. Caractérisations physico-chimiques à l'état oxyde.....	191
II.2.a.i. Adsorption – Désorption d'azote.....	191
II.2.a.ii. Spectroscopie Raman.....	192
II.2.b. Tests catalytiques en HDS du thiophène.....	193
II.3. Conclusion.....	194
Références.....	196
<b>Chapitre V : Performances catalytiques des catalyseurs CoMo sur alumines sol-gel et peptisées en HDS du gazole</b> .....	<b>197</b>
I. Introduction.....	199
II. Extrapolation de synthèses.....	200
II.1. Extrapolation de la synthèse des alumines par voie sol-gel et peptisation.....	200
II.1.a. Extrapolation des supports sol-gel.....	200
II.1.b. Extrapolation des supports peptisation.....	202
II.1.b.i. Synthèses par lots.....	203

II.1.b.ii. Extrapolation directe .....	205
II.2. Imprégnation des alumines sol-gel, peptisation extrapolées et de l'alumine Pural .....	206
II.2.a. Catalyseur sol-gel .....	206
II.2.b. Catalyseur peptisation .....	208
II.2.c. Préparation en plus grande quantité du catalyseur référence à partir de l'alumine commerciale Pural SB3 .....	211
II.3. Extrapolation de synthèses de catalyseurs voie directe .....	212
II.3.a. Synthèses par lots .....	213
II.3.b. Extrapolation directe .....	214
II.4. Conclusion .....	217
III. Catalyseurs extrapolés .....	218
III.1. Mise en forme des catalyseurs (Pastillage) .....	218
III.1.a. Procédure de mise en forme .....	218
III.1.b. Paramètres de pastillage .....	219
III.2. Caractérisations physico-chimiques à l'état oxyde .....	220
III.2.a. Propriétés texturales des catalyseurs mis en forme .....	220
III.2.b. Spectroscopie Raman des catalyseurs mis en forme .....	223
III.2.c Conclusion .....	225
IV. Test catalytiques sur gazole .....	226
V. Caractérisations physico-chimiques à l'état sulfure .....	230
V.1. Caractérisation par Microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) .....	230
V.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) .....	233
V.2.a. Détermination des taux de sulfuration et des quantités relatives de phase CoMoS .....	233
V.2.b. Estimation du taux de recouvrement des feuillets de MoS <sub>2</sub> .....	235
V.3. Corrélation avec les performances catalytiques .....	236
VI. Conclusion .....	238
Références .....	241
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>243</b>
<b>Annexes : Techniques expérimentales .....</b>	<b>251</b>
I. Test catalytique sur molécule modèle (thiophène) .....	253
I.1. Protocole opératoire et conditions de test .....	253
I.2. Analyse des échantillons .....	253
I.3. Tests de reproductibilité .....	254
II. Tests catalytiques sur charge réelle en micro-pilote .....	255
II.1. Description du micro-pilote .....	255
II.2. Protocole opératoire et conditions de test .....	256
II.2.a. Chargement du réacteur .....	256
II.2.b. Séchage du catalyseur .....	257
II.2.c. Mouillage du catalyseur .....	257
II.2.d. Sulfuration .....	258
II.2.e. Test et prélèvements .....	258
II.3. Analyses des échantillons liquides .....	258

---

II.4. Loi de vitesse de la réaction d'HDS .....	259
III. Préparation des échantillons sulfurés.....	259
III.1. Sulfuration en phase gaz .....	259
III.2. Sulfuration en phase liquide .....	260
IV. Caractérisations physico-chimiques .....	260
IV.1. Adsorption – désorption d'azote .....	260
IV.1.a. Principe .....	261
IV.1.b. Conditions d'analyse.....	262
IV.1.c. Interprétation des isothermes.....	262
IV.2. Diffractions des rayons X (DRX) .....	263
IV.2.a. Principe .....	263
IV.2.b. Conditions d'analyses.....	263
IV.3. Spectroscopie Raman (LRS) .....	264
IV.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	264
IV.4.a. Principe .....	264
IV.4.b. Conditions d'analyse.....	265
IV.4.c. Décomposition des spectres SPX du S2p et Mo3d .....	265
IV.4.d. Décomposition du spectre SPX du Co2p .....	268
IV.5. Microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR).....	275
IV.6. Calcul du nombre de moles de phase CoMoS introduite dans le réacteur .....	275
Références.....	278



# **Introduction**

---



## Introduction

Le gazole est largement utilisé comme carburant pour les engins mobiles routiers (voitures, bus et camions) et non routiers (locomotives, navires, équipements agricoles, générateurs électriques, etc.). La combustion du gazole produit des suies (particules en suspension), des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  et des oxydes de soufre  $\text{SO}_x$  qui sont nuisibles à la santé humaine. Le soufre, un élément naturellement présent dans le pétrole brut et donc dans le gazole, contribue directement à la formation de ces oxydes de soufre  $\text{SO}_x$ . Les traces de soufre présent dans les gazoles empoisonnent également les catalyseurs d'oxydation dans les systèmes de contrôle des émissions atmosphériques, ce qui conduit indirectement à l'émission d'oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  et à réduire l'efficacité de ces systèmes pour l'oxydation du monoxyde de carbone, des hydrocarbures et des composés organiques volatils. Le soufre est également un poison pour les catalyseurs utilisés dans certains procédés de raffinage tels que l'isomérisation ou le reformage.

Des normes environnementales ont été mises en place dans de nombreux pays à travers le monde pour réduire la teneur en soufre des carburants gazole à des niveaux très faibles (10-15 ppm) dans le but d'abaisser la pollution des moteurs gazoles et d'améliorer la qualité de l'air. Depuis janvier 2009, au sein de l'Union Européenne, la teneur en soufre dans les gazoles ne doit plus dépasser 10 ppm alors que cette teneur pouvait encore atteindre 50 ppm en 2005. Répondre aux spécifications requises constitue un défi majeur économique et opérationnel de l'industrie du raffinage du pétrole.

L'hydrodésulfuration (HDS) est le procédé utilisé en raffinerie afin de réduire la teneur en soufre des coupes pétrolières. Des solutions comme la désulfuration par voie oxydante, la biodésulfuration, l'extraction liquide-liquide ou encore l'adsorption de molécules soufrées sur des solides ont également été envisagées afin de réduire les teneurs en soufre des coupes issues de la distillation des pétroles mais l'HDS reste le seul procédé utilisé par les industriels.

Ce procédé catalytique est mis en œuvre sous pression d'hydrogène (variant de 20 à 200 bars) et à des températures comprises entre 250 et 400 °C. Plusieurs voies de recherche, telles que l'optimisation des conditions opératoires ou la conception de nouvelles unités plus performantes, sont envisagées afin d'améliorer les procédés d'HDS. Toutefois, l'une des voies de recherche privilégiée concerne l'obtention de catalyseurs de plus en plus performants.

Les catalyseurs industriels d'HDS généralement utilisés sont composés de sulfure de molybdène promu par du cobalt ou du nickel supportés sur l'alumine- $\gamma$ . L'amélioration de leurs

performances catalytiques peut s'envisager par le biais l'optimisation de la phase active, comme l'utilisation de nouveaux précurseurs, l'ajout de dopants, l'emploi d'agents organiques mais également par le développement de nouveaux supports ou l'amélioration des propriétés du support industriellement utilisé, l'alumine- $\gamma$ .

Dans le cas de l'alumine- $\gamma$ , de nombreuses voies de synthèses ont été étudiées afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ce support. En effet une surface spécifique élevée peut conduire à une meilleure dispersion des espèces actives, et une taille de pore élevée, générant un volume poreux important, permet l'augmentation de la quantité de phase active déposée par imprégnation à sec. Pour les catalyseurs impliqués dans l'HDS des gazoles, la taille de pore est un paramètre à considérer dans le cadre d'éventuelles résistances diffusionnelles en cours de réaction, en raison des molécules volumineuses présentes dans la charge.

En plus des voies de synthèse conventionnelles telles que la précipitation et la voie sol-gel, les synthèses en présence d'agents de structure se sont récemment développées. Dans ce travail de thèse, deux voies de synthèse d'alumine en présence d'agent de structuration ont donc été sélectionnées à partir de la littérature. Ce choix s'est justifié par les propriétés physiques améliorées des alumines obtenues par rapport à celles des alumines classiques. Ces nouvelles alumines ont été utilisées comme supports de catalyseurs d'HDS afin d'étudier le potentiel de ces supports et d'évaluer l'influence des propriétés texturales des solides finaux en HDS du gazole après une première étude en HDS du thiophène. Une troisième voie de synthèse a été développée en incorporant directement les précurseurs de la phase active lors de la synthèse de l'alumine.

Le manuscrit est structuré de la manière suivante :

- Le chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique et présente tout d'abord les procédés d'hydrodésulfuration, les catalyseurs couramment utilisés ainsi que l'utilisation de l'alumine- $\gamma$  comme support. Un bilan des travaux concernant les solides mésoporeux organisés comme supports de catalyseurs d'HDS, dans le cas de la silice et de l'alumine, est également proposé. Enfin une dernière partie évoque les synthèses voie directe ou « one pot » à base d'alumine dans le cadre de la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement.
- Le chapitre 2 de ce mémoire présente deux voies de synthèse d'alumines assistée d'un structurant neutre (P123) : une voie sol-gel et une voie avec modification post-synthèse, et résume les résultats obtenus en termes de propriétés texturales des alumines en fonction des paramètres de synthèse.

- Le chapitre 3 du manuscrit décrit l'étude des catalyseurs obtenus par imprégnation d'alumines sélectionnées préparées par les méthodes précédemment décrites. L'évolution des propriétés texturales après imprégnation et leurs performances catalytiques en HDS du thiophène sont présentées ainsi que la caractérisation après sulfuration en phase gaz du meilleur catalyseur de chaque famille de supports.
- Le chapitre 4 présente une méthode inédite de préparation de catalyseurs par synthèse directe (incorporation des précurseurs de phase active pendant la préparation du support avec modification post-synthèse). Une étude de modulation de la texture et de l'augmentation de la teneur en phase active de ces solides est développée. Des caractérisations après sulfuration en phase gaz ainsi que les performances catalytiques en HDS du thiophène sont également présentées.
- Le chapitre 5 est constitué de l'étude des performances en HDS du gazole d'une sélection de catalyseurs issus des différentes voies de synthèse. Les étapes d'extrapolation des synthèses pour la préparation de quantités importantes de support et de mise en forme pour le test pilote sont présentées. Les résultats de la caractérisation des solides après sulfuration en phase liquide sont confrontés aux performances catalytiques.
- Les techniques de caractérisations physico-chimiques, les protocoles des tests catalytiques (thiophène et gazole), les protocoles de sulfuration en phase gaz et liquide, ainsi que les méthodologies de calcul utilisés sont présentés en annexe.

La conclusion générale dresse un bilan sur les travaux effectués et propose des perspectives.



## **Chapitre I : Etude bibliographique**

---



## I. Hydrodésulfuration (HDS) des coupes pétrolières

L'HDS est le procédé le plus utilisé en raffinerie afin de réduire la teneur en soufre des coupes pétrolières permettant l'obtention d'essence, de kérosène et de gazole. Ce procédé met en œuvre un catalyseur mis en contact avec la charge à désulfurer (charges pétrolières issues des colonnes de distillations) sous forte pression d'hydrogène (20 à 200 bars) et à hautes températures (300 à 400 °C). Le soufre est éliminé sous forme d' $H_2S$ , qui est ensuite converti en soufre élémentaire.

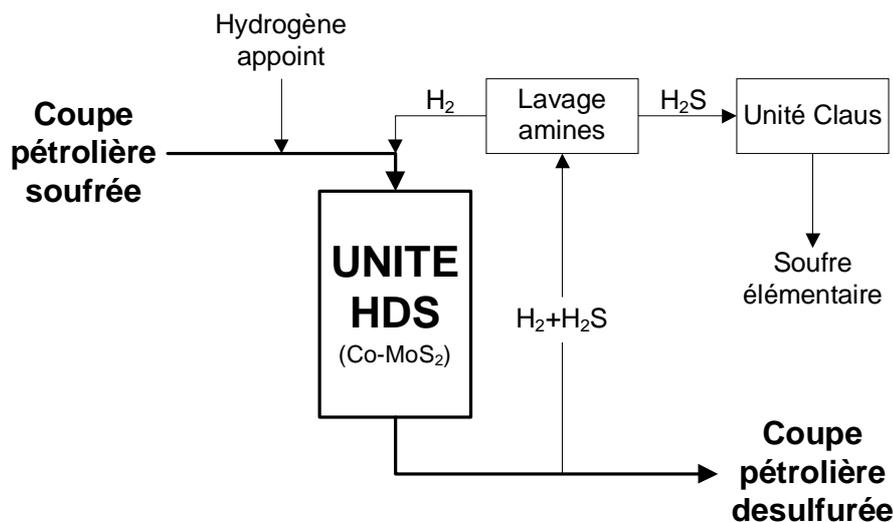


Figure 1. Principe de l'hydrodésulfuration des coupes pétrolières

Les objectifs essentiels du procédé d'HDS sont de :

- ✓ Purifier les coupes pétrolières avant transformation par divers procédés dans la raffinerie ne tolérant pas la présence de molécules soufrées (métaux nobles, etc.) ;
- ✓ Mettre aux spécifications les produits finis selon les normes en vigueur. Le soufre est un poison fort des catalyseurs de postcombustion automobile, en particulier des pièges à  $NO_x$  des véhicules à moteur diesel. Ainsi une diminution de la teneur en soufre conduit à réduire la désactivation des catalyseurs de post combustion, et permet de limiter les émissions de  $SO_2$  ;
- ✓ Améliorer les propriétés de produits telles que la couleur, l'odeur et la stabilité.

La teneur en soufre caractéristique des coupes pétrolières varie entre 0,001 et 3% en poids. Dans les unités typiques d'HDS, obtenir une teneur en soufre autour de 100 ppm est réalisable<sup>1</sup>. Cependant, la teneur en soufre exigée par les normes environnementales actuelles et à venir implique un développement continu des unités d'HDS afin d'atteindre une teneur en soufre très

réduite ou proche de zéro dans les carburants. Cette évolution représente un challenge scientifique et technique réel. En d'autres termes, les unités d'HDS doivent maintenir des efficacités élevées pour une large variété de composés soufrés, particulièrement les plus réfractaires, afin d'obtenir les spécifications finales de pureté demandées. Ainsi, une recherche académique intense a été consacrée à l'amélioration de l'efficacité des unités d'HDS durant les trente dernières années. Toutefois, la nature exacte des sites actifs du catalyseur, ainsi que les mécanismes de réaction sont toujours en discussion. Actuellement, les principales voies proposées afin d'améliorer le procédé sont :

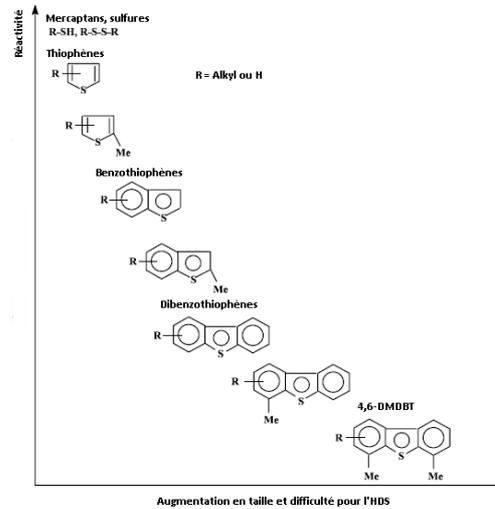
- ✓ La formulation de catalyseurs plus performants, et l'optimisation de leurs procédures d'activation ;
- ✓ L'optimisation des conditions opératoires (température, pression, *etc.*) ;
- ✓ La conception de nouvelles configurations de réacteur, permettant l'obtention d'unités plus performantes ;
- ✓ La conception de nouveaux procédés.

L'HDS a notamment une importance toute particulière dans le traitement des gazoles, dont la consommation, parmi les carburants, est largement majoritaire en Europe en raison de l'accroissement du parc automobile à moteur diesel. On note également une difficulté croissante à convertir les charges car elles proviennent de pétroles de plus en plus lourds. Les coupes pétrolières contiennent alors de plus en plus de molécules réfractaires à l'HDS.

Dans les coupes gazoles, les molécules soufrées majoritairement rencontrées sont les molécules de type thiophène, benzothiophène et dibenzothiophène (DBT). Chacune de ces familles présente des réactivités en HDS différentes. Ainsi, l'évolution des réactivités en HDS de ces composés soufrés, basée sur les observations expérimentales rapportées dans la littérature, est présentée dans la Figure 2. Certaines molécules aromatiques soufrées sont donc beaucoup plus réfractaires à l'HDS que d'autres. Notamment, les molécules dont les groupements alkyls sont situés de part et d'autre de l'atome de soufre, tel que par exemple le 4,6-diméthylidibenzothiophène (4,6-DMDBT), présentent une résistance à la désulfuration marquée.

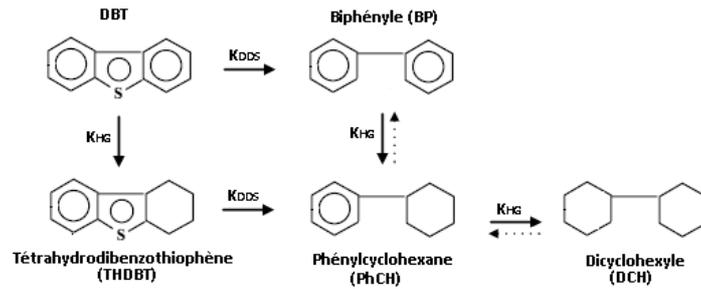
Les réactions de rupture des liaisons C-S sont exothermiques et complètes thermodynamiquement dans les conditions habituelles de l'HDS. La scission de la liaison C-S est aisée pour les mercaptans, les sulfures et les alkylthiophènes. Dans le cas de composés hétéroatomiques comportant des cycles aromatiques, molécules majoritairement présentes dans les gazoles, les schémas réactionnels peuvent être complexes<sup>2</sup>. Deux voies réactionnelles de désulfuration sont proposées : la désulfuration directe (DDS) et l'hydrogénation (HG). La DDS est l'extraction directe de

l'atome de soufre de la molécule, tandis que l'HG est l'hydrogénation d'un cycle aromatique suivi de l'extraction de l'atome de soufre.



**Figure 2. Réactivités relatives de composés sulfurés présents dans un gazole<sup>3</sup>**

La Figure 3 présente le schéma réactionnel simplifié de l'HDS du dibenzothiophène (DBT). Dans le cas de cette molécule, la voie réactionnelle principale est la DDS, avec formation d'une molécule de biphenyle comme produit de désulfuration. Dans la majorité des cas, l'HDS des composés aromatiques sulfurés ne nécessite pas l'hydrogénation complète de la molécule (Figure 3). Cependant, pour les molécules réfractaires et notamment pour le 4,6-DMDBT, l'encombrement stérique fort des deux groupes alkyles conjugués rend l'adsorption via l'atome de soufre sur les sites actifs du catalyseur beaucoup plus difficile. La vitesse de réaction par la voie DDS devient donc faible. Topsøe *et al.*<sup>4</sup> ont ainsi démontré que la voie HG devient prédominante pour la conversion de ce type de molécules. En effet, l'hydrogénation d'un noyau benzénique modifie la géométrie de la molécule, ce qui rend l'extraction de l'atome de soufre plus aisée. Bien que la vitesse de réaction par la voie HG soit plus lente que celle de la voie DDS pour la plupart des molécules dibenzothiophéniques substituées de groupements alkyl, elle devient beaucoup plus rapide pour le dibenzothiophène stériquement encombré.

Figure 3. Schéma réactionnel de l'HDS du DBT<sup>2</sup>

## II. Les catalyseurs d'HDS

Les catalyseurs industriels d'hydrotraitement généralement utilisés sont composés de disulfure de molybdène promu par du cobalt ou du nickel et supporté sur une alumine de transition ( $Al_2O_3-\gamma$ ) de grande aire spécifique. Un tel solide est obtenu par sulfuration d'un précurseur oxyde préparé en amont et noté (Ni)CoMo/ $Al_2O_3$ . L'ajout du promoteur (Ni, Co) permet d'accroître fortement l'activité du catalyseur Mo/ $Al_2O_3$ . Ces catalyseurs peuvent être également modifiés par différentes voies. Notamment, l'ajout de divers dopants comme le phosphore, ou encore l'utilisation de plusieurs promoteurs (Ni-Co-Mo/ $Al_2O_3$ )<sup>5</sup>, sont parmi les voies utilisées à l'échelle industrielle.

La teneur en molybdène est généralement comprise entre 9 et 16% en poids de Mo et la quantité de promoteur (Co ou Ni) est ajustée de sorte que le rapport molaire  $Co(Ni)/(Co(Ni)+Mo)$  soit proche de 0,3<sup>6</sup>. Les caractéristiques recherchées pour les catalyseurs d'HDS sont de bonnes propriétés d'hydrogénation et d'hydrogénolyse des liaisons C-S. Il est observé que l'activité en hydrogénation des catalyseurs (Ni)CoMo/ $Al_2O_3$  est plus faible que celle des métaux nobles, néanmoins ils sont moins sensibles que les métaux nobles à la présence de composés soufrés dans la charge à traiter et sont relativement moins coûteux<sup>5</sup>.

### II.1. Préparation du précurseur oxyde

La préparation du précurseur oxyde consiste à déposer les métaux actifs sur une alumine ( $\gamma-Al_2O_3$ ) de surface spécifique élevée, comprise entre 200 et 300  $m^2 \cdot g^{-1}$ <sup>7</sup>. Le dépôt se fait à partir d'une solution contenant les éléments constitutifs de la phase active, habituellement des sels minéraux de cobalt et de molybdène. Les solutions classiquement utilisées emploient l'heptamolybdate

d'ammonium (HMA) et le nitrate de cobalt<sup>8-10</sup>. Cependant, l'utilisation de solutions d'hétéropolyanions est de plus en plus adoptée<sup>11-13</sup> (cf. paragraphe II.5).

L'imprégnation peut être réalisée à sec : le volume de solution utilisé est alors égal au volume poreux du support à imprégner. Elle peut également être à l'équilibre : le support est alors imprégné avec un excès de solution, l'excès de solvant étant ensuite évaporé. Cette étape d'imprégnation est suivie d'une maturation, ce qui permet d'assurer une pénétration homogène de la solution dans les pores du support. Le solide est ensuite séché pour éliminer le solvant, puis calciné. La calcination a pour but d'éliminer les contre-ions introduits dans la solution d'imprégnation.

## II.2. Description des phases oxydes formées à la calcination

Dans le cas des précurseurs oxydes non promus de type Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est à présent admis que la nature des espèces molybdéniques présentes sur les précurseurs oxydes dépend de la teneur en métal. Pour des préparations classiques à partir de solutions d'imprégnation présentant un pH autour de 5-6, trois types d'espèces peuvent en effet exister : molybdates monomériques MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, polymolybdates de surface et cristallites de MoO<sub>3</sub>. La formation de chaque espèce et sa concentration dépendent du nombre d'atomes de Mo par nm<sup>2</sup> de support (dMo, densité en molybdène)<sup>14, 15</sup>.

Sur les composés Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le cobalt peut se localiser dans les sites tétraédriques ou octaédriques de l'alumine selon sa teneur. La proportion de Co<sup>2+</sup> dans chaque site dépend du traitement thermique appliqué, mais également des conditions d'imprégnation<sup>16</sup>. Certains auteurs ont ainsi montré que pour des teneurs inférieures à 2% en poids, le cobalt est localisé dans les sites tétraédriques et octaédriques de l'alumine, tandis qu'à plus forte teneur, la formation de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est également observée<sup>17, 18</sup> (Figure 4).

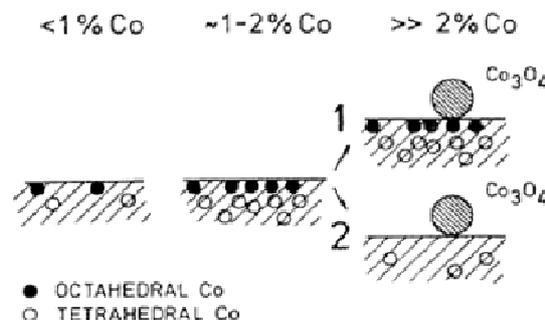


Figure 4. Localisation du cobalt en fonction de la teneur massique sur alumine<sup>18</sup>

Sur les solides  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , le cobalt serait également localisé dans les sites octaédriques et tétraédriques de l'alumine. Pour des températures de calcination inférieures à  $550^\circ\text{C}$ , le cobalt en position octaédrique serait majoritaire<sup>16</sup>. La proportion du cobalt dans les sites tétraédriques devient majoritaire pour des températures de calcination supérieures, ce qui confère alors une couleur bleue aux solides<sup>16</sup>. Dans certains cas, la présence d'une phase mixte  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  peut être aussi observée<sup>4</sup>.

Après calcination des solides  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à de fortes teneurs en Mo (supérieures à 14% en poids de  $\text{MoO}_3$ ), l'apparition de l'oxyde mixte massique  $\text{CoMoO}_4$  est observée. Cet oxyde indésirable (voir paragraphe II.4.b.) se formerait par un processus de co-précipitation des sels de cobalt et de molybdène dans les pores lors de l'étape d'évaporation du solvant au cours du processus d'imprégnation<sup>19, 20</sup>. Afin d'éviter sa formation et pour des teneurs intermédiaires en Mo, le rapport  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  optimal est égal à 0,3 environ.

La nature exacte des polymolybdates dans les précurseurs oxydes de type  $(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est encore sujet à discussion. La présence d'une phase de type hétéropolyanionique  $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$  est suggérée dans de nombreuses études et ce, quelle que soit la méthode de préparation<sup>21, 22</sup>. Cependant, la présence d'une phase polyoxomolybdate  $\text{Mo}_x\text{O}_y^{n-}$  dont la structure reste indéterminée, et caractérisée par spectroscopie Raman par une raie large à  $950\text{ cm}^{-1}$ , est également proposée<sup>20</sup>.

Dans le cas où le promoteur est le nickel, des tendances similaires sont observées. Le nickel serait présent dans les sites tétraédriques et octaédriques du support<sup>23</sup>. Le composé  $\text{NiMoO}_4$  est également observable selon les conditions de préparation du précurseur oxyde à fortes teneurs en métaux<sup>24</sup>. Il est à noter qu'une interaction entre le nickel et le molybdène serait présente dès l'état oxyde<sup>25</sup>. Ainsi, Brito *et al.* ont clairement observé cette interaction par réduction à température programmée (TPR) avec diffraction de rayons X (XRD) et mesures d'adsorption d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ).

### II.3. Activation des catalyseurs in-situ/ex-situ

Une fois le précurseur oxyde préparé, une étape d'activation est nécessaire avant son utilisation dans l'unité d'HDS de la raffinerie. Cette étape consiste à effectuer une sulfuration du précurseur oxyde. Deux types de sulfuration peuvent être envisagés : soit le précurseur oxyde est sulfuré in-situ (dans l'unité d'HDS), soit ex-situ (par le fabricant).

### **II.3.a. Processus de sulfuration in-situ**

Ces processus de sulfuration consistent à activer le précurseur oxyde au sein de la raffinerie. La sulfuration du catalyseur est réalisée en ajoutant un mélange sulfurant qui peut être un mélange d' $H_2$  : avec de l' $H_2S$ , ou la charge de gazole à désulfurer, ou encore la charge de gazole à laquelle est ajouté un agent sulfurant.

#### ***II.3.a.i. Processus utilisant la charge de gazole pour la sulfuration***

Dans ce type de processus, le catalyseur est sulfuré avec le soufre contenu dans la charge de gazole. La sulfuration est mise en œuvre sous flux d' $H_2$  et à une température d'environ  $300^\circ C$ <sup>26</sup>. Ces conditions permettent la décomposition des composés organosoufrés présents dans la charge pétrolière<sup>27</sup>, ce qui entraîne la sulfuration du précurseur oxyde. L'inconvénient principal de cette méthode est la difficulté à décomposer en  $H_2S$  les produits organosoufrés issus de la charge.

Afin de faciliter la décomposition des composés en  $H_2S$ , une variante à ce processus a été mise au point. Un composé riche en soufre, et se décomposant en  $H_2S$  à basse température, est ajouté à la charge. L'agent sulfurant le plus utilisé est le diméthylsulfure (DMDS)<sup>28, 29</sup>. Cette molécule présente plusieurs propriétés intéressantes à savoir une faible tension de vapeur saturante, une forte teneur en soufre, ainsi qu'une décomposition ayant lieu à basse température<sup>30, 31</sup>. L'étape de sulfuration est réalisée sous pression d'hydrogène (entre 20 et 40 bars) et de la température ambiante jusque 300 à  $400^\circ C$  (palier de plusieurs heures).

#### ***II.3.a.ii. Sulfuration en phase gazeuse***

Ce mode de sulfuration est la procédure classiquement adoptée à l'échelle du laboratoire car elle est facilement mise en œuvre. Elle est néanmoins très rarement utilisée en raffinerie. Le processus consiste à placer le précurseur oxyde sous un flux composé d'un mélange  $H_2/H_2S$  (généralement 90/10 - pression atmosphérique) puis à monter la température jusqu'à un palier d'environ  $350-400^\circ C$  pendant trois à quatre heures<sup>32</sup>.

### **II.3.b. Processus de sulfuration ex-situ**

Il existe plusieurs procédures mises en œuvre par les fabricants de catalyseurs, qui permettent de faciliter l'étape d'activation :

- Soit en fournissant des catalyseurs présulfurés contenant le soufre nécessaire pour l'activation. Ceci permet de diminuer la durée de l'étape d'activation et d'éviter l'utilisation d'agent sulfurant pendant cette étape. Des procédés industriels comme SULFICAT<sup>®33, 34</sup> ou actiCAT<sup>®35</sup> ont été développés afin de pré-conditionner les catalyseurs hydrotraitement.
- Soit en fournissant des catalyseurs préactivés prêts à l'emploi en raffinerie, sans étape d'activation supplémentaire. Les catalyseurs sont donc complètement sulfurés en dehors de la raffinerie. Cependant, la mise en oeuvre en raffinerie des catalyseurs préactivés est difficile et dangereuse. Des procédés comme Totsucat<sup>®36</sup> ou XpresS<sup>®</sup> sont néanmoins commercialisés.

## II.4. Structure de la phase active

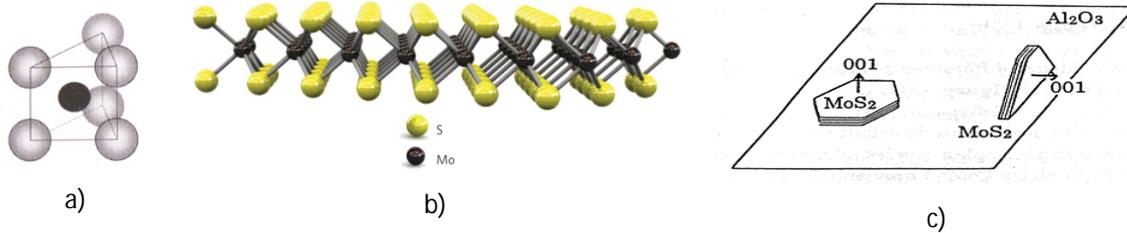
Bien que la structure de la phase active (Ni)CoMoS soit étudiée depuis longtemps, sa nature exacte est encore sujet à discussion. De nombreuses études permettent néanmoins de proposer des modèles définissant la structure de la phase active des catalyseurs d'HDS afin d'expliquer et de mieux comprendre son influence sur l'activité catalytique<sup>4, 5, 37</sup>. Les résultats de ces différentes études sont parfois contradictoires car les structures entrant en jeu sont complexes. De plus, la diversité des espèces présentes sur les catalyseurs sulfurés ( $\text{MoS}_2$ , phase « CoMoS »,  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>20, 38</sup> complique les caractérisations devant être réalisées in situ, la phase active étant très sensible à la réoxydation.

### II.4.a. Phase active du catalyseur non promu

La phase active des catalyseurs utilisés en hydrotraitement est composée de nanocristallites de sulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$ . Arnoldy *et al.* ont en effet montré, grâce à des méthodes d'analyses thermiques, que le ratio atomique S/Mo est proche de deux ( $\text{MoS}_2$ )<sup>39</sup>. La diffraction de rayons X des catalyseurs utilisés montre clairement les raies caractéristiques de  $\text{MoS}_2$ <sup>40</sup>. Les analyses EXAFS ont également, par obtention des distances Mo-S et Mo-Mo caractéristiques du composé  $\text{MoS}_2$ <sup>41</sup>, confirmé cette interprétation. Par ailleurs, les spectres XPS rapportent également des énergies de liaison du molybdène et du soufre en accord avec celles de  $\text{MoS}_2$ <sup>42</sup>.

Le sulfure de molybdène,  $\text{MoS}_2$ , présente une structure lamellaire bidimensionnelle, composée d'une couche d'atomes de molybdène ( $\text{Mo}^{4+}$ ) entre deux couches d'atomes de soufre ( $\text{S}^{2-}$ ). Chaque atome de Mo est alors entouré de 6 atomes de soufre en coordination prismatique trigonale (Figure 5a)<sup>43</sup>. Chaque cristallite est composée de un ou plusieurs feuillets de  $\text{MoS}_2$  (Figure 5b) ayant

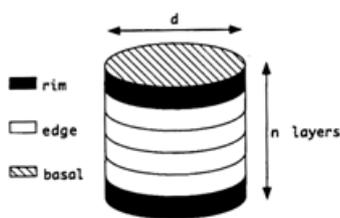
une longueur de quelques nanomètres. La morphologie de ces feuillets est hexagonale et peut être représentée comme sur la Figure 5<sup>39, 44</sup>. La cohésion entre les différents feuillets, généralement de un à cinq feuillets empilés, est assurée par des forces de type Van der Waals<sup>7</sup>.



**Figure 5. a) Structure de MoS<sub>2</sub> b) Feuille de MoS<sub>2</sub> b) Représentation des feuillets de MoS<sub>2</sub> sur l'alumine**

Les sites actifs sont localisés sur les atomes de Mo positionnés sur les bords et les coins des feuillets, présentant des insaturations de coordination (Coordinated Unsaturated Site : CUS)<sup>45, 46</sup>. Une vue simplifiée du site de la réaction d'HDS est un atome de molybdène insaturé (lacune en soufre) en bordure d'un feuillet de MoS<sub>2</sub>. L'atome de soufre de l'hydrocarbure, tel que le thiophène, est adsorbé sur le molybdène lacunaire exposé. La molécule adsorbée est ensuite hydrogénée et les deux liaisons C-S du thiophène sont coupées. L'hydrocarbure libre de soufre ainsi formé est désorbé. Le site actif est régénéré par le déplacement du soufre par l'hydrogène et la formation d'H<sub>2</sub>S. Les mécanismes de réaction, beaucoup plus complexes que présentés précédemment, sont discutés par Prins *et al.*<sup>7</sup>.

Daage et Chianelli<sup>47</sup> ont proposé, à partir d'études sur MoS<sub>2</sub> massif, un modèle complémentaire, appelé « Rim-Edge ». Ce modèle relie la sélectivité en HDS des DBT à l'empilement des cristallites de MoS<sub>2</sub> (Figure 6). Les auteurs suggèrent que les bords des feuillets situés aux extrémités des empilements (« rim ») sont actifs en hydrogénation et en désulfuration directe alors que les bords des feuillets situés au cœur des empilements (« edge ») ne sont actifs que pour la désulfuration directe. La densité des sites « rim » diminue lorsque l'empilement augmente. En maîtrisant la croissance de ces empilements, il serait donc envisageable de modifier la sélectivité HG/DSD du catalyseur. Néanmoins, bien que les cristallites de MoS<sub>2</sub> puissent être composés de 1 à 6 feuillets empilés<sup>48</sup>, les catalyseurs supportés présentent généralement un empilement moyen peu élevé, compris entre 1 et 2.



**Figure 6. Schématisation de l'empilement des feuillets de MoS<sub>2</sub> - Modèle Rim-Edge**

Certains auteurs, comme par exemple Hensen *et al.*<sup>49</sup>, ont néanmoins corrélé la morphologie de la phase active aux performances catalytiques. Ils montrent que l'empilement est favorable à l'hydrogénation des noyaux aromatiques du dibenzothiophène (DBT), améliorant ainsi sa désulfuration. Cependant, ces auteurs précisent que ce phénomène dépend de la molécule à désulfurer et de son mode d'adsorption. Ces évolutions s'appliqueraient donc dans le cas de la réaction d'HDS sur des molécules présentant une forte gêne stérique, mais ne permettraient pas de différencier de petites molécules telles que le thiophène. La morphologie des feuillets de MoS<sub>2</sub> (taille et empilement) est donc un paramètre essentiel conditionnant l'activité catalytique.

#### **II.4.b. Phase active du catalyseur promu par le cobalt (ou le nickel)**

Des études des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> associant la spectroscopie Mössbauer (MES) à d'autres techniques ont permis de préciser la localisation du cobalt sur les feuillets de MoS<sub>2</sub> et d'identifier les principales espèces à base de cobalt<sup>50</sup>.

Le modèle de la phase mixte CoMoS, proposé par Topsøe *et al.*<sup>4,37</sup> est, à l'heure actuelle, le modèle admis par la communauté scientifique. L'espèce active est décrite comme étant une phase sulfure mixte appelée CoMoS. Le promoteur est localisé sur les bords des feuillets de MoS<sub>2</sub> dans des sites pentacoordinés situés dans le plan des atomes de Mo. De plus, les atomes de cobalt localisés en position octaédrique de l'alumine avant la sulfuration semblent être à l'origine de la formation de la phase CoMoS lors de l'activation du catalyseur<sup>51</sup>.

Le promoteur, après activation, peut être présent sous deux autres formes. En effet, les ions cobalt situés dans les sites tétraédriques de l'alumine se sulfurent difficilement et resteraient (au moins en partie) « bloqués » dans ces sites. Le cobalt peut également être présent sous la forme d'un sulfure massique, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, peu actif en HDS<sup>17</sup>. La sulfuration d'oxydes massiques tels que CoMoO<sub>4</sub> ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pourrait être à l'origine de la formation de cette espèce<sup>6</sup>. D'autres études ont cependant montré que ce sulfure peut se former en l'absence, sur le précurseur oxyde, des composés

massiques de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{CoMoO}_4$ . La formation du sulfure massique peut en effet résulter d'une sulfuration plus rapide du cobalt que celle du molybdène<sup>52, 53</sup>. En effet, il a été montré que, pour des catalyseurs « classiques »  $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$ , la sulfuration du  $\text{Co(Ni)}$  était finie avant que la totalité des cristallites de  $\text{MoS}_2$  ne soient formées. Par conséquent, le Co ainsi sulfuré ne peut conduire qu'à la formation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  puisqu'il ne peut venir se localiser sur les bords de cristallites qui ne sont pas encore formés. Ainsi une fraction du Co après sulfuration se trouve sous la forme de ce sulfure massique. La localisation du cobalt dans le catalyseur d'HDS après sulfuration est récapitulée schématiquement sur la Figure 7.

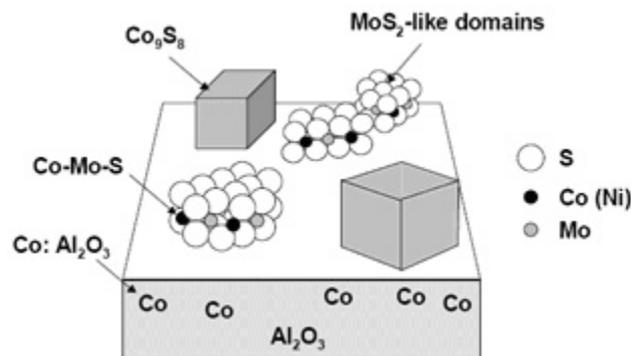
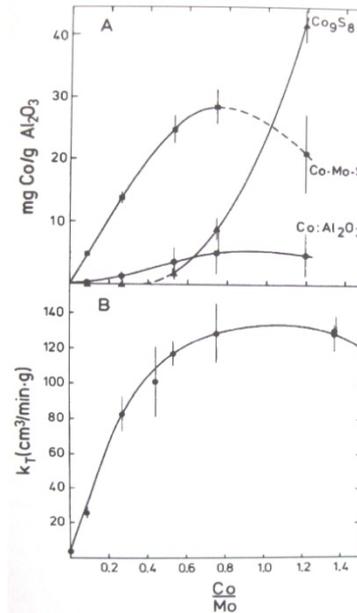


Figure 7. Modèle de la phase mixte  $\text{CoMoS}_4$

L'activité catalytique en HDS des catalyseurs à base de cobalt et de molybdène dépend clairement de la teneur en phase  $\text{CoMoS}$ . Par exemple, la Figure 8 présente la corrélation entre l'activité d'une série de catalyseurs  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  et les quantités des différentes phases à base de cobalt, identifiées par spectroscopie Mössbauer<sup>50</sup>. Plusieurs études ont également permis de relier le gain d'activité catalytique à l'augmentation de la concentration en phase  $\text{CoMoS}$ <sup>19, 42, 52, 54</sup>.



**Figure 8. Corrélation entre l'activité des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [exprimée par la constante de vitesse de la réaction d'HDS ( $k_1$ )] et la présence de la phase CoMoS caractérisée par spectroscopie Mössbauer<sup>50</sup>**

La sulfuration à différentes températures des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble conduire à la formation de deux types de phase CoMoS<sup>38</sup>. La phase de type I (CoMoSI) se forme lors d'une sulfuration à basse température tandis que la phase de type II (CoMoSII) se forme à plus haute température. Pour la réaction d'HDS, à iso-quantité d'atomes de cobalt dans la phase CoMoS, la phase CoMoSII présente une activité plus élevée que la phase CoMoSI. Il est proposé que l'interaction entre la phase active de type II et le support est plus faible que dans le cas de la CoMoSI. En effet, un empilement des cristallites de MoS<sub>2</sub> plus important est observé dans le cas des CoMoS de type II, ce qui peut s'expliquer par une plus faible interaction. L'activité des catalyseurs d'HDS de type CoMoS dépendrait donc de la morphologie de la phase active.

Néanmoins, plus récemment, Eijsbout *et al.*<sup>55</sup> ont montré que des catalyseurs d'HDS commerciaux très performants présentaient majoritairement des monofeuillets dispersés à la surface de l'alumine. D'après ces auteurs, la phase CoMoS de type II n'est donc pas forcément constituée de feuillet empilés, mais plutôt de monofeuillets en faible interaction avec le support. Le lien existant entre la formation de cette phase de type II et la présence de feuillet empilés est encore matière à débat.

### II.4.c. Caractérisations physiques et modèles moléculaires de la phase CoMoS

Afin d'élucider la morphologie et structure de la phase CoMoS, Helveg *et al.* et Lauritsen *et al.* ont observé par microscopie électronique à effet tunnel (STM) des nano-clusters de CoMoS supportés sur une surface d'or<sup>56, 57</sup>. Même si ce travail est réalisé dans des conditions expérimentales éloignées des conditions réelles de l'hydrotraitement, il permet de donner une image précise de la morphologie de la phase active des catalyseurs HDS. Le feuillet de MoS<sub>2</sub> non promu semble donc adopter une forme triangulaire, avec les atomes de molybdène en bord de feuillet saturés par des atomes de soufre (Figure 9). La présence de sites lacunaires en soufre est également observée en bord de feuillet. Ces sites lacunaires sont considérés comme les sites sur lesquels les molécules soufrées vont s'adsorber avant d'être désulfurées.

Les feuillets de MoS<sub>2</sub> promus par le cobalt adoptent une forme hexagonale presque régulière, avec les bords présentant des atomes de cobalt et de molybdène distincts (Figure 9). Cette morphologie reste compatible avec le modèle géométrique proposé par Kasztelan *et al.*<sup>58</sup>, ainsi qu'avec les travaux de Raybaud *et al.*<sup>59</sup> et de Schweiger *et al.*<sup>60</sup> qui concluent que, dans des conditions de sulfuration plus proches des conditions expérimentales, les cristallites adoptent une forme hexagonale, avec les atomes de cobalt situés sur les bords soufrés des hexagones.

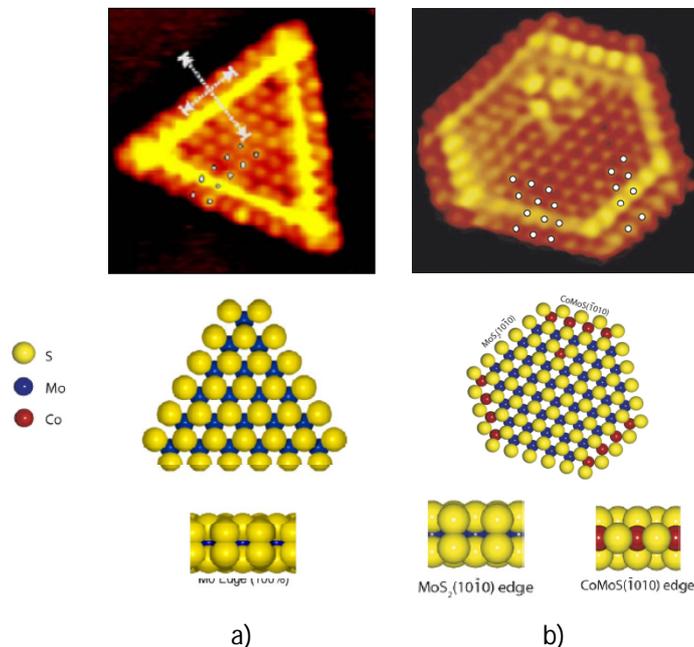


Figure 9. Images STM et modèles structuraux : a) feuillet de MoS<sub>2</sub> ; b) feuillet de MoS<sub>2</sub> promu par du Co.

Lauritsen *et al.* ont également montré que la forme des feuillets de MoS<sub>2</sub> était sensible au rapport des pressions partielles,  $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ , appliqué lors de la sulfuration. Des morphologies

triangulaires sont obtenues lors d'un rapport molaire  $H_2S/H_2$  de 500. Des morphologies hexagonales sont formées à un rapport molaire de 0.07<sup>61</sup>. Bien que cette étude utilise des conditions de sulfuration éloignées des conditions réelles, ces résultats montrent que la morphologie des feuillets de  $MoS_2$  est dépendante de la concentration en  $H_2S$  et de la présence de promoteurs.

## II.5. Utilisation d'hétéropolyanions (HPA) lors de la synthèse du précurseur oxyde

Les hétéropolyanions (HPA) sont des espèces anioniques inorganiques. Leur structure est basée sur un arrangement régulier de polyèdres formés par un atome central entouré d'atomes d'oxygène. L'atome central est généralement un cation métallique mais il peut également être un atome de phosphore ou de silicium. Les polyèdres sont le plus souvent composés de quatre (tétraèdre) ou six (octaèdre) atomes d'oxygène. Ces polyèdres forment des structures complexes appelées polyanions en se liant les unes aux autres par leurs arêtes, leurs coins ou leurs faces. Lorsqu'au moins deux cations métalliques différents sont présents (ou un cation métallique combiné à un atome de phosphore ou de silicium), le terme d'HPA est utilisé. Il est à noter que les domaines de stabilité de ces différentes entités dépendent fortement des conditions expérimentales de synthèse, et notamment du pH de la solution, de la nature du solvant ainsi que du rapport molaire P/Mo dans le cas des HPA à base de phosphore<sup>62, 63</sup>.

Les HPA de structure Anderson  $XMo_6O_{24}H_6^{n-}$  sont formés de six octaèdres  $[MoO_6]$ , arrangés dans un même plan autour d'un octaèdre  $[XO_6]$  central (avec X = atome trivalent ( $Co^{III}$ ,  $Al^{III}$ ) ou divalent  $Ni^{II}$ ), comme le montre la Figure 10. Chaque octaèdre  $[MoO_6]$  partage une arête avec chacun de ses deux voisins et un sommet avec l'octaèdre  $[XO_6]$ . Les six protons, localisés sur les oxygènes pontants, sont non acides<sup>64</sup>.

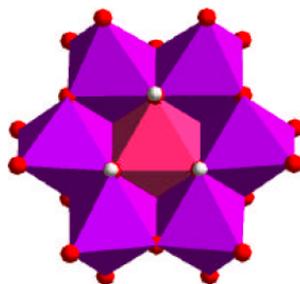


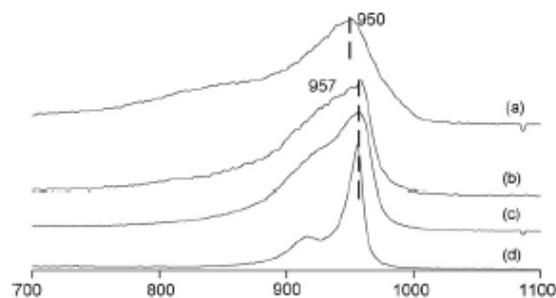
Figure 10. Structure de l'HPA de structure Anderson

Les préparations classiques des catalyseurs d'HDS utilisent des solutions aqueuses d'imprégnation contenant par exemple l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) et le nitrate de cobalt. Depuis déjà plusieurs années, des solutions d'hétéropolyanions ont été utilisées pour substituer ces solutions classiques. Ainsi, différents types d'hétéropolymolybdates de structure Keggin, Dawson ou Anderson<sup>65-67</sup> ont été proposés pour la préparation des catalyseurs d'HDS, ce qui a permis l'obtention de matériaux plus performants. Il est également observé que les performances catalytiques en HDS sont intimement liées à la structure de l'HPA employé comme précurseur de la phase oxyde.

Dans ces structures hétéropolyanioniques, les atomes de cobalt et molybdène sont positionnés dans une même entité moléculaire, ce qui favorise leur interaction. Van Veen *et al.*<sup>68</sup> suggèrent ainsi que la proximité de ces deux éléments conduit à l'obtention d'un effet de promotion des atomes de cobalt amélioré par rapport aux préparations classiques. De plus, ces sels d'hétéropolyanions, qui conservent leur structure en solution suffisamment concentrée, peuvent s'avérer très solubles ce qui permet d'optimiser la dispersion des métaux à forte teneur. Ils possèdent également des propriétés redox et acido-basiques intéressantes et ajustables, et l'utilisation de ces structures permet d'éviter la présence de contre-ions étrangers tels  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$ <sup>69</sup>.

Les sels d'hétéropolyanions proposés dans la littérature présentent généralement des rapports atomiques Co/Mo inférieurs au rapport optimal de 0,5 (déterminé pour les préparations classiques<sup>6</sup>)<sup>65, 67</sup>. Dans le cas des HPA à structure de Keggin, le cobalt n'est pas intégré dans la structure hétéropolyanionique et adopte une position de contre-ion, sauf dans le cas de l'HPA  $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$ , ce qui permet de moduler le rapport Co/Mo<sup>12</sup>. Dans le cas des structures de type Anderson, et en particulier pour le dimère d'Anderson, le cobalt peut se placer en contre-ion de l'HPA  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ , maintenant une proximité élevée entre les atomes de cobalt et de molybdène, tout en atteignant un rapport Co/Mo de 0,5.<sup>11, 70, 71</sup>

Cabello *et al.*<sup>66</sup> ont proposé la préparation de précurseurs oxydes de la phase CoMoS à partir des sels d'ammonium des HPA d'Anderson  $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$  et dimérique  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$  ( $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ). En HDS du thiophène, des catalyseurs plus performants que leurs homologues préparés de façon conventionnelle ont alors été identifiés. Lamonier *et al.*<sup>72</sup> ont préparé des sels de cobalt de ces hétéropolyanions et ont suivi l'évolution de ces composés sur un support d'alumine pendant les différentes étapes de préparation du précurseur oxyde (Figure 11). Ainsi ces auteurs ont montré par spectroscopie Raman (et XAS) que l'intégrité de l'espèce  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4\text{Co}_3$  est conservée après l'étape de séchage, d'où une meilleure proximité entre le Mo et le promoteur lors de la préparation du précurseur oxyde.



**Figure 11. Evolution des phases formées, identifiées par spectroscopie Raman, après chaque étape de préparation du précurseur oxyde  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : a) après calcination, b) après séchage, c) après maturation et d) solution de  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ .**

En HDS du thiophène, les performances catalytiques des catalyseurs obtenus après sulfuration sont meilleures que celles obtenues sur des catalyseurs classiques préparés à partir d'une solution de précurseurs HMA et nitrate de cobalt. Ainsi pour une même teneur en molybdène et en cobalt, la conversion en thiophène des catalyseurs  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est 50% plus élevée que la conversion obtenue pour un catalyseur classique<sup>73</sup>. De même, pour différentes teneurs en molybdène et même rapport Co/Mo de 0,5, les catalyseurs  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont toujours plus performants<sup>72, 73</sup>. Ces performances sont attribuées à une amélioration de l'effet de promotion, les atomes de cobalt et molybdène étant positionnés dans une même entité moléculaire, et à une augmentation de la dispersion de la phase oxomolybdate aux teneurs élevées.

### III. Alumine comme support de catalyseurs HDS

Les performances catalytiques en HDS dépendent fortement de la nature du support<sup>16, 17, 19, 74</sup>. Il est admis que le support peut modifier la dispersion, le degré d'empilement des cristallites de  $\text{MoS}_2$ , la structure et les propriétés électroniques de la phase CoMoS et la fraction de Co présent dans cette phase<sup>74, 75</sup>. Par conséquent, des catalyseurs plus performants peuvent être obtenus en jouant sur les propriétés des supports. L'amélioration de ces propriétés représente donc un vrai challenge. Ainsi une littérature abondante montre l'intérêt de la communauté scientifique pour le développement de supports toujours plus performants. Ainsi, un grand nombre de matériaux présentant des surfaces élevées et aux propriétés appropriées pour l'application HDS a été étudié. Parmi ces supports on trouve  $\text{SiO}_2$ <sup>76</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>75, 77-79</sup>,  $\text{ZrO}_2$ <sup>80-82</sup>, les zéolites<sup>83</sup> et également des mélanges

d'oxydes<sup>84-89</sup>. Toutefois, l'alumine est le support le plus employé industriellement en catalyse d'hydrotraitement en raison de ses nombreuses propriétés mécaniques mais aussi texturales et acido-basiques de surface<sup>5, 90</sup>.

Les travaux de cette thèse portent sur la synthèse de nouveaux supports alumines pour la catalyse d'HDS. Après une brève présentation du support alumine, les paragraphes suivants sont une synthèse de la bibliographie portant sur les voies de synthèse de ce solide.

### III.1. L'alumine gamma : $Al_2O_3-\gamma$

L'ensemble des solides appelés « alumine » est assez complexe et couvre un grand nombre de produits ayant une large variété de propriétés et d'applications<sup>91</sup>. Euzen *et al.*<sup>92</sup> regroupent sous le terme alumine quatre classes de solides :

- les trihydrates de l'alumine de formule  $Al(OH)_3$  : gibbsite, norstrandite et bayérite ;
- les monohydrates d'alumine de formule  $AlOOH$  : boehmite et diaspore ;
- les alumines de transition obtenues à partir du traitement thermique des hydrates d'alumine telles que les alumines  $\rho$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  ;
- la phase  $\alpha$ -alumine - ou corindon - qui correspond à la phase thermodynamiquement stable de l'oxyde de aluminium.

Les supports à base d'alumine sont utilisés dans les formulations catalytiques pour quatre raisons distinctes<sup>93</sup> :

- comme support inerte, son rôle principal étant de disperser la phase active,
- comme support acide après modification, l'acidité étant générée par la présence de chlorure (procédés reforming, isomérisation) ou par incorporation d'atomes de silicium dans la structure,
- comme liant, pour renforcer les liaisons entre des particules élémentaires lors de la mise en forme
- comme phase active, comme dans le procédé Claus où l' $H_2S$  provenant de la désulfuration du pétrole est converti en soufre élémentaire.

Les deux principaux supports alumine utilisés en catalyse sont les alumines de transition  $\eta$  et surtout  $\gamma$ , dénoté par la suite  $Al_2O_3-\gamma$ . Ces alumines de transition sont des matériaux poreux présentant des aires spécifiques élevées. L'industrie utilise donc largement ces solides comme adsorbant ou bien support de catalyseurs. L'alumine se retrouve donc dans de nombreux procédés

chimiques comme le craquage et l'hydrocraquage du pétrole<sup>94</sup>, l'hydrotraitement des coupes pétrolières<sup>95</sup>, le reformage d'hydrocarbure<sup>96</sup> et la catalyse de post-combustion<sup>97</sup>. L'utilisation des alumines en tant que support peut s'expliquer par une combinaison favorable des propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux et distribution poreuse) et des caractéristiques acido-basiques de surface (dépendant en partie de l'occupation des sites tétraédriques ou octaédriques, et du degré d'hydratation et d'hydroxylation de surface). Aussi, l'alumine peut être facilement mise en forme, apporte une résistance mécanique importante au catalyseur final et est relativement peu coûteuse.

### III.2. Synthèse de l'alumine gamma

L' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  est généralement obtenue par calcination sous air de la boehmite,  $\text{AlOOH}$ . La boehmite, souvent décrite comme le monohydrate  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , couvre en réalité un large continuum de produits  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  sans frontières bien définies où  $n$  varie de environ un à plus de deux<sup>93</sup>. On trouve ainsi dans l'ordre des valeurs décroissantes de  $n$  : la boehmite gélatineuse ( $n$  peut être supérieur à 2), la pseudoboehmite, la boehmite microcristalline, la boehmite cristalline et enfin la boehmite cristallisée sous forme de gros cristaux rhomboédriques, pour laquelle  $n$  est proche de 1. Les conditions de préparation, notamment le pH et la température de synthèse, conditionnent la morphologie des cristaux obtenus. Différentes formes peuvent être obtenues : aciculaires (forme d'aiguilles) ou en plaquettes, par exemple<sup>98</sup>. Brunelle *et al.*<sup>99</sup> ont schématisé, sous la forme d'un diagramme de phase, les hydrates d'alumine précipités en fonction du pH et de la température de synthèse (Figure 12). La boehmite cristalline se forme à un pH compris entre 7 et 9, tandis que la bayerite est obtenue pour une synthèse à un pH supérieur à 9. La gibbsite est quant à elle obtenue à un pH de synthèse inférieur à 7.

La transformation thermique d'un hydrate d'alumine en alumine de transition est une transformation topotactique, pendant laquelle la morphologie et la taille des particules sont conservées. Les caractéristiques de l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ , notamment la forme de ses cristaux et sa surface spécifique, dépendent donc des propriétés de la boehmite de départ. De ce fait, les boehmites cristallines sont parmi les précurseurs préférés puisque leur traitement thermique à des températures modérées, entre 400 et 800 °C, conduit à la production d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  (Figure 12). L'alumine obtenue présente des propriétés physiques et de surface adéquates pour la dispersion d'une phase active sur sa surface. D'importantes différences de propriétés physiques sont cependant obtenues selon la voie utilisée pour la synthèse de l'hydrate. En effet, des surfaces généralement en-dessous

de  $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  sont presque toujours obtenues pour des alumines synthétisées par précipitation<sup>100</sup> tandis que des surfaces plus élevées sont obtenues par hydrolyse de précurseurs organiques ( $>300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>101</sup>.

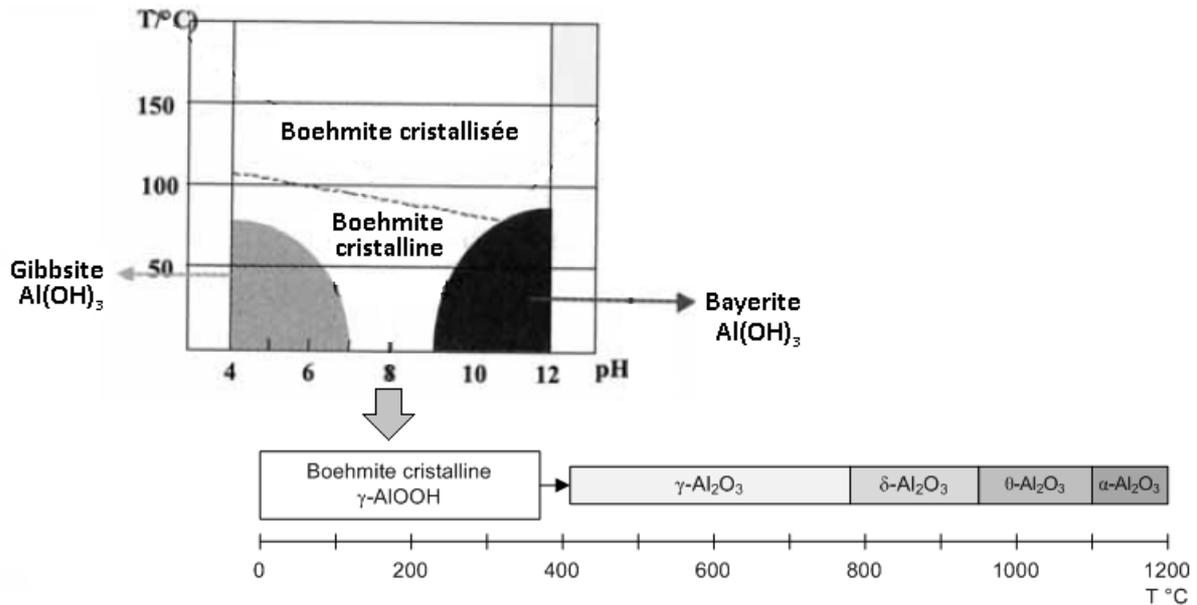


Figure 12. Diagramme de phase des hydrates d'alumine précipités en fonction du pH et de la température de synthèse. Filiation de la boehmite cristalline en fonction de la température de traitement thermique<sup>92,99</sup>.

### III.3. Voies de synthèses industrielles

Différentes voies de synthèse des alumines sont déjà utilisées à l'échelle industrielle par différentes sociétés (Alcoa, Axens, Sasol, etc.). Elles sont décrites dans la Figure 13. Des alumines présentant des propriétés physico-chimiques différentes, et adaptées à chaque application, sont alors obtenues. L'étape qui fixe les principales propriétés texturales du solide final (surface, distribution en taille de pore, etc.) est donc la production de la boehmite, e.g. hydrolyse ou précipitation. Les solides sont ensuite mis en forme (par extrusion ou 'oil drop') et stabilisés thermiquement.

L'hydrate de bayer obtenu par le procédé Bayer à partir du minerai, la bauxite, est le produit de départ de la majorité des composés commerciaux de l'aluminium, dont les alumines utilisées en catalyse. Cet hydrate est composé à 99,5 % en poids d'hydroxyde d'aluminium cristallisé de structure Gibbsite. L'impureté principale est l'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), présent à des teneurs de l'ordre de 700

– 1000 ppm, ce qui a pour effet de modifier l'acidité du matériau final<sup>92</sup>. La calcination flash de l'hydrate permet l'obtention des alumines utilisées notamment dans les unités Claus des raffineries et les procédés d'hydrogénation.

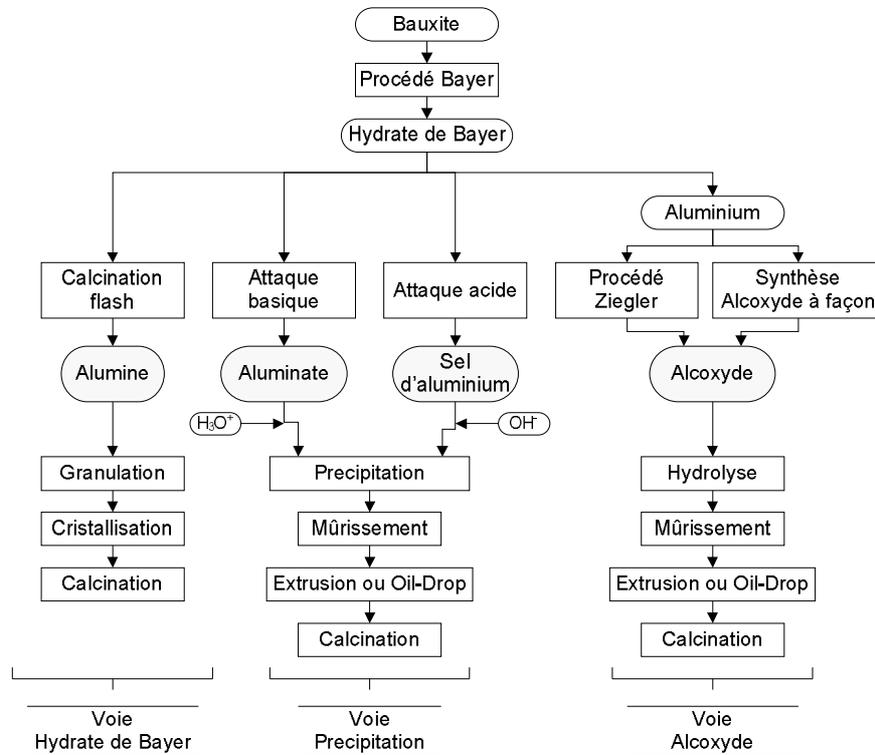


Figure 13. Voies de synthèse industrielles de l'alumine<sup>92</sup>

Depuis quelques années, le procédé de Ziegler développé pour la fabrication des alcools linéaires, ainsi que la synthèse d'alcoxyde à façon, sont devenus des sources de production importantes des alcoolates pour les synthèses d'alumines. Les alumines préparées à partir de ces précurseurs présentent une plus grande pureté ( $Na_2O < 50$  ppm). Ces solides sont donc de plus en plus utilisés pour la préparation de catalyseurs et comme matériaux céramiques particuliers<sup>91</sup>. La production de boehmites par cette voie pour le marché des catalyseurs d'hydrotraitement est estimée à environ 80000 tonnes pour l'année 1999<sup>102</sup>. Les principales applications de ces solides sont dans les procédés de reformage, d'isomérisation et d'hydrotraitement.

L'alumine est également obtenue par précipitation, ou encore neutralisation de solutions acides des sels d'aluminium et une solution d'aluminate<sup>103</sup>. Ces précurseurs d'aluminium sont habituellement produits à partir de procédés électrolytiques, d'attaques acides ou basiques à partir de l'hydrate de Bayer purifié. Ces précurseurs sont moins onéreux et moins toxiques que les alcoolates aluminium. Cependant, la pureté des solides obtenus est altérée ( $200 < Na_2O < 700$  ppm).

Les principales utilisations de ces solides sont pour les procédés d'hydrotraitement et de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC).

## **IV. Solides mésoporeux organisés comme supports de catalyseurs HDS**

Récemment, les développements dans le domaine de la synthèse des oxydes mésostructurés offrent de nouvelles et encourageantes perspectives pour des applications catalytiques comme l'HDS. Ces matériaux mésostructurés offrent divers avantages pour des applications catalytiques telles que des surfaces spécifiques particulièrement élevées avec des tailles de pore dans la gamme mésoporeuse, qui peuvent être facilement modulés (typiquement entre 2 et 15 nanomètres) en fonction des conditions de synthèse employées.

Après la découverte de la synthèse des matériaux siliciques mésostructurés, ces matériaux ont été activement étudiés en tant que supports de catalyseurs d'HDS. Dans le même temps, ces nouvelles méthodologies de mésostructuration ont été également adaptées pour permettre la synthèse d'autres oxydes comme l'alumine. Cependant, la littérature développant l'utilisation d'alumines mésostructurées pour des applications en HDS reste limitée.

Dans les paragraphes suivants la description des modes de synthèses seront abordées brièvement pour la silice mésostructurée et de façon plus détaillée pour l'alumine, ainsi que l'application de ces supports mésostructurés pour l' HDS.

### **IV.1. La silice**

#### **IV.1.a. Synthèse**

La synthèse des silices mésoporeuses est basée sur l'utilisation des structurants. Les structurants sont essentiellement des agents de surfaces ou tensioactifs, peu différents des tensioactifs utilisés dans les liquides commerciaux de lavage. Ces molécules présentent deux parties, l'une hydrophobe et l'autre hydrophile. Par conséquent, elles peuvent former différents types d'agglomérations, comme des micelles, ou des cristaux liquides, selon la concentration des tensioactifs et la température pendant la synthèse (Figure 14A). A la même température de

synthèse, les différents types d'agglomérations peuvent exister selon la concentration du structurant et le temps de maturation (Figure 14B).

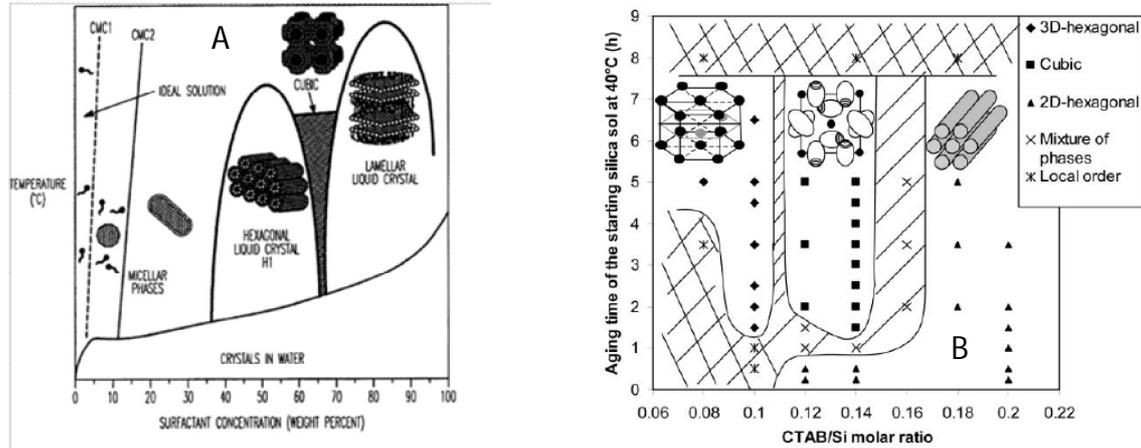


Figure 14. Diagramme de phase des structurants – A : Température versus concentration du structurant<sup>104, 105</sup> et B : Temps de maturation versus concentration du structurant<sup>105</sup>

L'addition d'un précurseur de silice conduit par condensation à la formation des matériaux siliciques structurés (Figure 15). Des nombreux types de solides purement siliciques sont rapportés dans la littérature. Selon la nature du structurant et les conditions de synthèse (notamment la température), la silice est de type hexagonal, comme la MCM-41<sup>106</sup> et la SBA-15<sup>107</sup> (Figure 16a), ou de type cubique, comme la MCM-48<sup>108</sup>, la SBA-16<sup>109</sup> ou la KIT-6<sup>110</sup> (Figure 16b). Ainsi les propriétés physiques et la texture du solide sont aisément modulables. Par exemple, Galarneau et al.<sup>111</sup> ont montré que la variation de la température de synthèse de la SBA-15 conduit à la formation de solides de différentes propriétés texturales (Figure 17), pour lesquels les surfaces spécifiques varient entre 450 et 700 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, les volumes poreux entre 0,8 et 1,4 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et les diamètres de pore entre 4 et 8,8 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

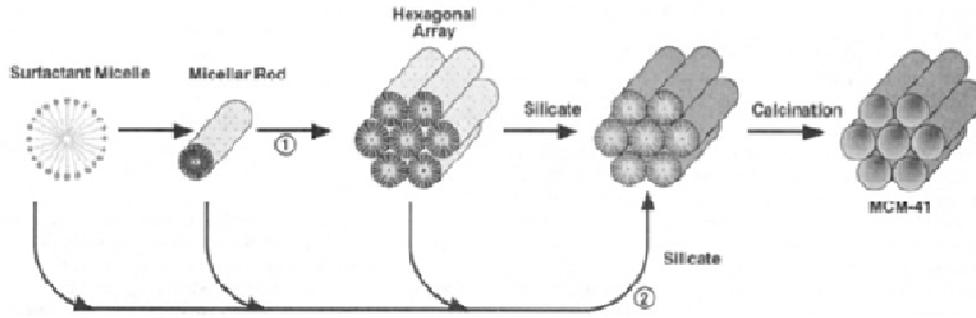


Figure 15. Différentes étapes pour l'obtention de la silice MCM-41<sup>106</sup>

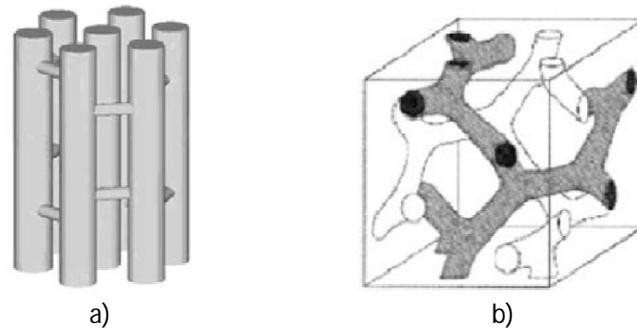


Figure 16. Représentation de la structure de la silice : a) SBA-15<sup>107</sup> et b) KIT-6<sup>110</sup>

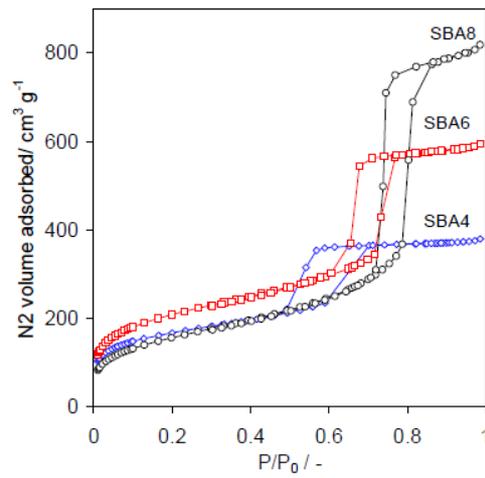


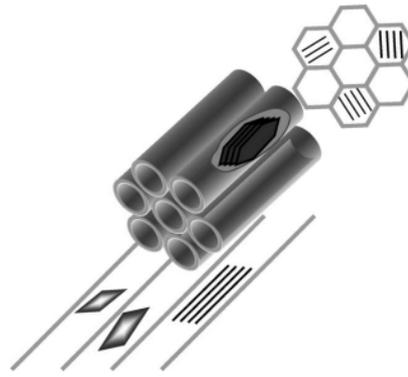
Figure 17. Evolution des propriétés physiques d'une SBA-15 avec la température de synthèse<sup>111</sup>

L'avantage de la structuration de la silice est principalement l'obtention de surfaces spécifiques élevées et de réseaux poreux organisés à partir de modes de synthèse bien connus. Les voies classiques de structuration permettent d'obtenir une taille de pore maximale d'environ 10 nm, qui peut toutefois être augmentée par l'utilisation d'agents de gonflement<sup>112</sup>.

#### IV.1.b. Application en hydrotraitement

Sorensen et al.<sup>113</sup> ont utilisé trois types de matériaux siliciques mésoporeux, parmi eux les silices MCM-41 et MCM-48, comme supports de catalyseurs pour l'HDS du thiophène. Les catalyseurs ont été préparés à 6% en poids de Mo par différents types d'imprégnation. Tous les catalyseurs préparés ont été actifs en HDS. Dans le cas des catalyseurs imprégnés à sec, la conversion du solide Mo/MCM-48 reste toujours plus élevée que celle du catalyseur Mo/MCM-41. La distribution des produits évolue cependant avec le temps de réaction. Ainsi les composés en C4 sont de moins en moins hydrogénés et les quantités de composés C1, C2, et C3 diminuent, ce qui indique un faible craquage de l'hydrocarbure. Les auteurs signalent aussi que la surface n'a pas semblé être un facteur important sur les performances catalytiques obtenues.

Sampieri et al.<sup>114</sup> ont comparé les performances en HDS du dibenzothiophène de la phase active MoS<sub>2</sub> dispersée dans la porosité de la MCM-41 et de la SBA-15. Les solides ont été préparés par propagation thermique de l'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> avec des teneurs en molybdène jusqu'à 20%. Ces auteurs montrent que la quantité maximale de molybdène bien dispersé est plus élevée sur la MCM-41 que sur la SBA-15 (20% et 14% respectivement) en raison de la surface initiale du support (1030 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour la MCM-41 comparé à 730 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour la SBA-15). Lorsque les deux supports sont chargés à 14% en molybdène, l'activité obtenue sur la SBA-15 est 1,6 fois plus élevée. Les auteurs associent ces différences d'activité catalytique à la taille de pore des matériaux étudiés, laquelle est liée à la morphologie de la phase active, et à la disposition des feuillets de MoS<sub>2</sub> sur la surface du support. Pour la silice SBA-15 les feuillets de MoS<sub>2</sub> semblent être orientés au hasard dans la porosité du support. La longueur moyenne de feuillets de MoS<sub>2</sub> est de 2,8 nm et l'empilement moyen est de 2 feuillets, quelle que soit la teneur en Mo. Dans le cas de la silice MCM-41, les clichés de microscopie ont permis d'observer deux vues différentes de la mésostructure : une vue de face de la structure en nid d'abeille et une vue latérale des canaux. Sur les deux vues, il est possible de distinguer la présence de MoS<sub>2</sub>. L'étude statistique de longueur et empilement des feuillets de MoS<sub>2</sub> est différente selon la vue considérée. Un schéma 3D a été proposé à partir des données de microscopie (Figure 18).



**Figure 18. Vue 3D et projections correspondantes montrant les feuillets de MoS<sub>2</sub> dans les pores de la silice MCM-41<sup>114</sup>**

D'après ce schéma, les feuillets de MoS<sub>2</sub> sont alignés avec les canaux mésoporeux, ainsi l'empilement et la longueur des feuillets sont liés à la taille de pore du support. Les auteurs proposent également que la disposition des cristallites de MoS<sub>2</sub> affecte l'accès des réactifs aux sites actifs, expliquant ainsi l'évolution de l'activité catalytique.

Hussain et al.<sup>115</sup> ont étudié, sur des catalyseurs CoMoS supportés sur les silices MCM-48 et MCM-41, l'effet de la connectivité des pores sur l'activité en HDS du thiophène. La structure de la MCM-41 est sous forme de pores cylindriques parallèles unidimensionnels formant une configuration hexagonale, alors que la structure MCM-48 possède une structure plus complexe avec deux réseaux de pores indépendants interconnectés par des pores cylindriques mésoporeux. Cette étude a montré que la configuration tridimensionnelle du réseau poreux de la MCM-48 conduit à une conversion plus élevée que les pores cylindriques unidimensionnels de la MCM-41. La stabilité de la MCM-48 a semblé également être plus importante : les auteurs ont observé une désactivation d'environ 10% après 10 heures de test contre 23% pour les catalyseurs supportés sur la MCM-41. Les auteurs ont conclu que la structure poreuse de la MCM-48, en facilitant le transport des réactifs et produits, était à l'origine de la moindre désactivation. L'incorporation d'aluminium dans le réseau mésoporeux de ces matériaux a amélioré l'acidité et la stabilité hydrothermale. Les catalyseurs CoMo supportés sur les aluminosilicates ont montré des activités plus élevées en HDS du thiophène que leurs homologues siliciques, respectivement 82 et 61 % après une heure de test, avec une faible perte d'activité de 2% après 10 heures de test pour le catalyseur CoMo-Al/MCM-48.

Un catalyseur CoMo sur un support mésoporeux de type MCM-41 avec un rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> environ de 41 a été préparé par Reddy et al.<sup>116</sup>. Le catalyseur a été préparé avec une teneur de 13,5% en MoO<sub>3</sub> et de 2,9% en CoO. Le solide est actif en HDS des résidus de pétrole, mais moins efficace

que le catalyseur commercial Shell 344TL CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3-γ</sub> (conversions du soufre total de 25 et 48% respectivement à 425°C). Les auteurs ont indiqué que la taille de pore de la MCM-41 synthétisée (3 nm) n'est pas assez grande pour la bonne diffusion de grandes molécules telles que les asphaltènes de résidus pétroliers.

Linares et al.<sup>117</sup> ont montré que des matériaux mésoporeux de type Mo/MCM-41 promus par Fe et Ni sont aussi des catalyseurs efficaces pour des réactions d'hydrodéphosphorisation (HDP) de la vanadyl-octaéthylporphyrine, réaction représentative de la déméthallation des coupes lourdes. Le remplacement de 35% du Ni par le fer dans le catalyseur induit une augmentation de 1,2 fois l'activité en HDP. L'acidité de Brønsted induite par l'incorporation de fer semble jouer un rôle important pour ce gain d'activité. Cependant, en HDS du DBT et en hydrogénation du 2-méthyl-naphtalène, l'addition du fer sur des catalyseurs NiMo a provoqué une diminution de l'activité catalytique.

Récemment Ling et al.<sup>118</sup> ont employé une silice MCM-41 de morphologie tubulaire avec des macropores et des mésopores interconnectés. La distribution en taille de pore présente des tailles centrées sur 2, 3, 5, et 50 nm (et plus). Les plus petites tailles de pore correspondent à des pores cylindriques disposés en configuration hexagonale. Les pores de 5 nm correspondent à des connexions intra-particulaires distribuées parmi les pores cylindriques. Les pores de 50 nm (et au dessus) correspondent aux espaces inter-particulaires. Les catalyseurs sont préparés à 12 % poids en MoO<sub>3</sub> et 3 % poids en NiO. Le solide à base de MCM-41 tubulaire présente une activité sensiblement plus élevée pour la désulfuration du gazole (issu de la distillation sous vide) que les catalyseurs à base de MCM-41 non tubulaire, de Al<sub>2</sub>O<sub>3-γ</sub> (diamètre de pore entre 8 et 15 nm) ou de silice pure (diamètre de pore entre 3 et 7 nm). Les activités moyennes ont été trouvées dans l'ordre : MCM-41 tubulaire : 0,0300 > ; Al<sub>2</sub>O<sub>3-γ</sub> : 0,0294 > ; MCM-41 non tubulaire : 0,0235 > ; SiO<sub>2</sub> : 0,0219, (ces valeurs étant exprimées en g-sulfure/g-catalyseur.h) durant 5 jours de tests. La structure poreuse particulière de la MCM-41 pourrait améliorer significativement la diffusion de grandes molécules, expliquant les meilleurs résultats obtenus. Cependant, ce même catalyseur se désactive plus rapidement que le catalyseur préparé sur l'Al<sub>2</sub>O<sub>3-γ</sub>.

Shi *et al.*<sup>119</sup> ont étudié l'acidité de surface des catalyseurs CoMo, NiMo et NiW supportés sur la silice MCM-41 par microcalorimétrie, suivi de l'adsorption d'ammoniac par spectroscopie infrarouge et par réaction de conversion de l'isopropanol. Les auteurs ont constaté que la sulfuration augmentait de manière significative l'acidité de Brønsted ce qui favorisait l'isomérisation du 1-hexène dans les conditions d'HDS. Les activités en HDS du thiophène des catalyseurs CoMo/MCM-41 et NiMo/MCM-41 se sont révélées aussi bonnes que celle du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Wang *et al.*<sup>120</sup> et Kabe *et al.*<sup>121</sup> ont montré que les catalyseurs CoMo et NiMo supportés sur la silice MCM-41 (20% en poids de MoO<sub>3</sub>) présentaient une très forte activité en HDS du DBT, rapportant une conversion presque complète du DBT aux températures supérieures à 320 °C pour les catalyseurs CoMo. Ce bon résultat catalytique s'explique par une surface extrêmement élevée de la silice MCM-41 qui favorise la dispersion des espèces actives. Les rapports atomiques optimaux Co/Mo et Ni/Mo pour ces séries de catalyseurs ont été observés à 0,75, valeur plus élevée que celle établie pour les catalyseurs conventionnels supportés sur l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$ . Cette augmentation a été attribuée à la dispersion plus importante des espèces actives et un nombre plus important de sites actifs sur la surface de la MCM-41.

Les nombreux travaux révèlent donc une quantité importante d'études des silices mésostructurées dont le contrôle des propriétés texturales semble acquis. Les silices MCM-41 et MCM-48 sont les plus prisées pour des applications en HDS, du fait de leurs surfaces très élevées et leur configuration poreuse. Ces études sont réalisées sur des molécules modèles comme le thiophène ou le dibenzothiophène, mais aussi sur charges réelles comme le gazole issu de la distillation sous vide ou des résidus de pétrole. Les activités en HDS sur molécules modèles se sont révélées encourageantes et ont permis de comparer différentes structures poreuses. Cependant les études effectuées sur charge réelle montrent des catalyseurs moins actifs que les références commerciales. L'introduction d'alumine dans le réseau de la silice, de façon à augmenter l'acidité du solide est une alternative envisagée pour augmenter les performances catalytiques.

## IV.2. L'alumine

Depuis l'apparition des premiers matériaux siliciques mésostructurés, de type M41S, la structuration des oxydes non siliciques, comme l'alumine, a fait l'objet de nombreuses études. La synthèse d'alumine de haute surface spécifique est d'un intérêt industriel majeur compte tenu des nombreuses applications potentielles de ces solides. Les performances catalytiques des catalyseurs supportés sur alumine dépendent en grande partie de ses propriétés texturales. Les alumines qui présentent des surfaces spécifiques élevées, des tailles de pore larges, mais également des propriétés acido-basiques de surface adéquates peuvent permettre l'obtention de catalyseurs plus performants. Les Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$  conventionnelles présentent des surfaces spécifiques (<250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) et volumes poreux (<0,5 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) limités, ainsi que des tailles de pore peu modulables, ce qui reste un frein à l'optimisation des catalyseurs<sup>122</sup>. Les voies de mésostructuration sont donc étudiées depuis près de quinze ans afin d'obtenir des propriétés texturales améliorées.

La synthèse des alumines mésostructurées est généralement basée sur les voies de synthèse traditionnelles, avec l'ajout d'un agent structurant (anionique, cationique, non ionique) avant hydrolyse ou précipitation de l'hydrate<sup>123, 124</sup>. Les alumines préparées par ces voies présentent des surfaces spécifiques élevées et des stabilités thermiques similaires à celles des alumines conventionnelles<sup>125</sup>. Généralement, l'extraction du structurant est effectuée lors de la calcination, mais d'autres procédés comme l'extraction par solvants ou l'extraction supercritique peuvent être employés<sup>126, 127</sup>.

Alors que dans le cas de la silice, il est maintenant possible de moduler chaque paramètre de la structure poreuse, par exemple, la taille de pore, la connectivité des pores, l'épaisseur des parois minérales, ceci est beaucoup plus difficile dans le cas des alumines. En effet, les distributions en taille de pore peuvent être simplement ajustées par un choix judicieux du structurant pour les matériaux mésostructurés à base de silice (par exemple MCM-41 ou SBA-15). Dans le cas des alumine, d'autres paramètres, tels que les conditions d'hydrolyse (température, pH, agitation), la composition du mélange de synthèse (eau, structurant, solvant), le type de structurant (neutre, anionique, cationique), permettent cependant de moduler dans une gamme plus étroite les propriétés texturales de l'alumine finale<sup>128</sup>. Plusieurs auteurs ont également évoqué l'influence du traitement hydrothermal, du type de solvant utilisé, des conditions de maturation et du précurseur d'aluminium sur les propriétés texturales finales de l'alumine mésostructurée<sup>123</sup>.

#### IV.2.a. Synthèses par voie sol-gel

La synthèse par voie sol-gel est largement étudiée car l'ajustement de la vitesse d'hydrolyse du précurseur d'aluminium permet un contrôle de la vitesse de croissance et d'agglomération des cristallites. Dès 1996, la synthèse d'alumines par voie sol-gel en présence de structurant est proposée. Bagshaw *et al.*<sup>129</sup> décrivent ainsi l'obtention d'alumines présentant des propriétés physiques intéressantes (surface spécifique =  $490 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $D_p = 3,3 \text{ nm}$ ,  $V_p = 0,40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), et une structure poreuse organisée (diffractogrammes aux bas angles bien définis). Dans le même temps, une série d'alumines a été synthétisée par Vaudry *et al.*<sup>126</sup> en faisant varier de nombreux paramètres tels que la quantité d'eau, le type de solvant, la température de calcination et la nature de l'agent structurant (parmi différents acides carboxyliques). Alors que la perte considérable d'eau lors de la calcination réduit l'ordre local de l'alumine résultante, certains solides restent thermiquement stables jusqu'à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le degré de déshydratation des murs inorganiques influence fortement les propriétés poreuses de l'alumine. Après calcination à des températures supérieures à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , des solides mésoporeux présentant des surfaces spécifiques pouvant atteindre  $710 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et des

distributions poreuses étroites centrées à environ 2 nm sont obtenues. Hicks *et al.*<sup>130</sup> ont également obtenu des  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  par hydrolyse du butanolate d'aluminium en présence d'amine comme agent structurant. Après calcination à 500 °C, les alumines présentent une surface spécifique de l'ordre de  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , un diamètre de pore centré autour de 4 nm et un volume poreux de l'ordre de 0,8 - 0,9  $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Deng et Shanks<sup>131</sup> ont montré qu'un contrôle hydrodynamique précis du gel de synthèse pouvait permettre la formation d'un réseau poreux hiérarchisé (mésoporeux - macroporeux). Des alumines à structure poreuse bimodale, présentant une maille régulière de macropores interconnectés par des mésopores, ont ainsi été obtenues en présence d'agents de structure de type amine ou copolymère à blocs. D'une manière générale, l'ensemble des matériaux préparés par voie sol-gel présentent des surfaces spécifiques élevées ( $\geq 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) après calcination à des températures comprises entre 400 et 600 °C. Les diamètres de pores sont compris entre 3 et 5 nm, selon le structurant utilisé<sup>126, 129-139</sup>. Néanmoins, des structures poreuses vermiculaires sont dans la plupart des cas rencontrées, ce qui démontre un degré d'organisation moindre que dans le cas de structures organisées comme rencontrées pour la silice.

Plus récemment, Niesz *et al.*<sup>138</sup> ont présenté une voie de synthèse sol-gel modifiée basée sur l'auto assemblage par évaporation. Cette méthode implique l'utilisation d'un copolymère triblocs amphiphile (P123) servant d'agent directeur de structure afin d'organiser les molécules du précurseur d'aluminium en une structure mésoporeuse ordonnée. Cette organisation se met en place à haute température lors de l'évaporation du solvant contenant une quantité limitée d'eau. Par cette voie de synthèse, des alumines à structure poreuse hexagonale ordonnée sont obtenues en présence de différents précurseurs (organiques, minéraux), différents acides et différents copolymères à blocs comme structurants<sup>139</sup>. Ces solides présentent des surfaces spécifiques ( $> 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) et des volumes poreux ( $> 0,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) élevés, ainsi que des distributions en taille de pores étroites du fait de la formation d'une structure hexagonale régulière. De plus, les auteurs rapportent une stabilité thermique élevée, avec une résistance de la structure poreuse jusqu'à 1000 °C.

#### IV.2.b. Synthèses par précipitation

La synthèse d'alumine par précipitation<sup>100, 122, 131, 140-147</sup> a également été largement étudiée. De nombreuses études traitent ainsi des conditions de synthèse [effet du pH de précipitation<sup>99, 141</sup>, des précurseurs (sulfate, nitrate, chlorure, ...)] sur la phase cristalline formée. Basée sur les voies de précipitation classiques, une technique en trois étapes (précipitation, autoclavage, calcination) est décrite par Zhang et Pinnavaia<sup>122</sup> pour la synthèse d'alumine mésostructurée dont les murs sont constitués de nanoparticules cristallisées de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ . Toujours par précipitation, Song *et al.*<sup>100</sup>

synthétisent de l'alumine  $\gamma$  de structure poreuse cubique à partir de nitrate d'aluminium et de carbonate d'ammonium, en présence d'une faible quantité de surfactant de type Polyéthylène Glycol (PEG). L'échantillon synthétisé présente cependant une surface spécifique limitée ( $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), mais une distribution en taille de pore uniforme, centrée entre 7 et 11 nm. Zhao *et al.*<sup>147</sup> combinent quant à eux la méthode conventionnelle de précipitation à la méthode de structuration décrite par Bagshaw et Pinnavaia<sup>129</sup>. Les auteurs obtiennent des matériaux de structure poreuse vermiculaire dont les surfaces spécifiques atteignent  $250 - 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ils démontrent que le contrôle précis du pH et des conditions de vieillissement est nécessaire pour obtenir une distribution mésoporeuse uniforme. Valange *et al.*<sup>148</sup> ont par ailleurs synthétisé des alumines par hydrolyse à partir du nitrate d'aluminium ou de polycations à structure de Keggin  $\text{Al}_{13}$ . Une structure poreuse régulière est obtenue pour les échantillons, et les diffractogrammes aux bas angles montrent un pic de diffraction bien défini dans tous les cas. Les alumines ainsi synthétisées présentent des tailles de pores allant de 0,8 à 6 nm, et des surfaces spécifiques comprises entre 300 et  $820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Parmi les synthèses par précipitation, la réaction de double hydrolyse est également rapportée. Dans ce cas, les cations d'un réactif et les anions de l'autre sont facilement hydrolysables en solution aqueuse. Lorsque ces deux types d'ions se rencontrent, leur précipitation est mutuellement promue. Par cette méthode, Bai *et al.*<sup>149, 150</sup> ont obtenu des alumines mésoporeuses présentant des surfaces relativement élevées, une distribution en taille de pores étroite et une très bonne stabilité thermique à partir des précurseurs  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  et  $\text{NaAlO}_2$ , en présence de Pluronic P123 comme agent de structure. Les auteurs proposent un mécanisme d'assemblage supramoléculaire par la réaction entre  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlO}_2^-$  et P123 suivant le mécanisme décrit ci-dessous :



Dans la réaction (III.1),  $\text{Al}^{3+}$  est hydrolysé en  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui va se déposer sur les micelles de P123 et le complexe  $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{P123}$  va se protoner. Le P123 alors protoné, l'assemblage supramoléculaire  $[\text{S}^0\text{Al}(\text{OH})_3\text{H}^+]$  se forme. Dans la réaction (III.2),  $\text{AlO}_2^-$  est hydrolysé en  $\text{HAIO}_2$ . Lorsque les deux solutions sont mises en contact, les deux réactions décrites précédemment sont mutuellement promues,  $\text{HAIO}_2$  va ensuite se déposer sur la supramolécule et ainsi former l'hydrate d'aluminium en interaction avec le structurant.

Récemment, Liu *et al.*<sup>151</sup> proposent une voie de modification post-synthèse de l'alumine. Ainsi la phase boehmite est synthétisée par précipitation de nitrate d'aluminium par une solution d'hydroxyde d'ammonium. Le gel formé est ensuite peptisé, et le polymère porogène (pluronic P123) est ajouté. Les alumines obtenues présentent des stabilités thermiques élevées, des surfaces

spécifiques autour de  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et de larges distributions en taille de pore entre 10 et 14 nm. L'étude montre également que la taille de pore peut être modulée par la concentration en structurant.

Les propriétés texturales de quelques échantillons synthétisés en présence de structurant (voies sol-gel ou précipitation) sont résumées dans le Tableau 1.

**Tableau 1. Propriétés texturales de quelques échantillons synthétisés par différentes méthodes**

Ref	Mode de synthèse	Précurseur d'Aluminium	Structurant	$D_p$ (nm)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$T_{\text{calci}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Structure cristalline
125	$\text{Al}_2\text{O}_3$ commerciale	-	-	6,4 9,2 10,0	244 185 121	500 750 1000	Alumine $\gamma$ Alumine $\gamma$ Alumine $\delta$
128	Sol-gel	Butanolate d'aluminium	P123	6,7	410	400	Alumine $\gamma$
134	Sol-gel	$\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	P123 F127	4,1 4,4 3,6 5,1	450 256 480 210	400* 900* 400** 900**	Amorphe Alumine $\gamma$ Amorphe Alumine $\gamma$
144	Précipitation	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		3,1	349		Boehmite
122	Précipitation	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	L64	3,7	346	500	Alumine $\gamma$
131	Précipitation	Butanolate d'aluminium	CTABr L64		470 440	500 500	Alumine $\gamma$ Alumine $\gamma$
147	Précipitation	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	PEG1540	4	203	550	
149	Double hydrolyse	$\text{NaAlO}_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	P123		342 280	500 700	Alumine $\gamma$ Alumine $\gamma$
150	Double hydrolyse	$\text{NaAlO}_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	P123		471	500	Alumine $\gamma$

\* mélange HCl + acide citrique, \*\* dans  $\text{HNO}_3$

Les surfaces spécifiques revendiquées dans la majorité des études sont supérieures à celles obtenues par les voies classiques de synthèse. Il est ainsi possible d'obtenir des surfaces spécifiques proches de  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  après stabilisation thermique. De plus, les tailles de pore obtenues restent larges ( $> 3 \text{ nm}$ ) ce qui est un paramètre important dans le cas d'une application comme support de catalyseur, afin de limiter les résistances diffusionnelles en réaction.

#### IV.2.c. Application en hydrotraitement

Il existe un nombre très limité d'exemples s'intéressant aux propriétés catalytiques de solides préparés à partir d'alumine mésoporeuse organisée, ceux-ci se focalisant d'ailleurs uniquement sur la réaction d'hydrodésulfuration, pour des molécules modèles comme le thiophène, le dibenzothiophène et le 4,6 diméthylidibzothiophène. Dans ces travaux de la littérature, les alumines

sont synthétisées par différentes approches et des performances catalytiques améliorées sont généralement revendiquées.

Récemment, Liu *et al.*<sup>152</sup> ont présenté la préparation de catalyseurs CoMo-S (15% en molybdène et 4% en cobalt) par imprégnation à sec d'alumines préparées par précipitation du nitrate d'aluminium par le carbonate d'ammonium. Le précurseur d'aluminium est initialement dissous dans une solution de saccharose et pluronic P123 avant précipitation. Les alumines présentent des surfaces comprises entre 250 et 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, des volumes poreux autour de 1 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> et des distributions de taille de pore bimodales (des pores larges entre 17 et 28 nm et des pores plus petits autour de 4 nm). La molécule modèle pour évaluer les performances catalytiques en HDS est le 4,6-diméthylthiophène. Les conversions obtenues sont supérieures à 90%, tandis que la référence commerciale présente une conversion de seulement 70%. Les auteurs montrent que les catalyseurs préparés sur alumines mésoporeuses présentent une réductibilité du molybdène améliorée (évaluée par TPR) et une acidité de surface plus faible (analyses par infra rouge), ce qui peut expliquer les performances catalytiques améliorées obtenues. Bejenaru *et al.*<sup>153</sup> ont quant à eux étudié l'effet de la morphologie du support sur la performance de catalyseurs CoMo-S (10% en molybdène et rapport Co/(Co+Mo) égal à 0,4) pour la réaction d'HDS du thiophène. Différentes alumines mésoporeuses, de différentes morphologies, ont donc été synthétisées à partir de méthodes récentes décrites dans la littérature<sup>9, 122, 132, 138, 154</sup>. Les performances catalytiques varient sur une large gamme et la conversion la plus élevée a été obtenue pour l'alumine préparée par hydrolyse à partir de l'aluminium sec-butoxyde comme précurseur et le pluronic P123 comme structurant. Cette alumine présente les mésopores les plus larges (11,6-20,5 nm) et une morphologie fibrillaire fine. Les auteurs expliquent que les performances obtenues sont en relation directe avec la morphologie de l'alumine utilisée comme support et avec les espèces de molybdène (caractérisées par spectroscopie Raman) formées sur la surface du catalyseur. Ainsi, les activités les plus élevées sont obtenues sur les solides qui présentent des espèces polymolybdates bien dispersées sur la surface avant sulfuration. Les meilleures dispersions sont également obtenues sur les matériaux qui présentent les volumes poreux les plus élevés. Cejka *et al.*<sup>155</sup> et Kaluza *et al.*<sup>156</sup> ont également étudié les propriétés catalytiques en HDS du thiophène de la phase MoS<sub>2</sub> supportée sur des alumines mésoporeuses organisées présentant différents diamètres de pore. Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation humide et par diffusion thermique (« thermal spreading method »). Les alumines mésoporeuses préparées présentant des tailles de pores entre 3,3 et 4,5 nm et des surfaces spécifiques entre 400 et 450 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Elles ont été synthétisées par hydrolyse à partir de l'aluminium sec-butoxyde comme précurseur, en présence d'acide stéarique comme agent de structure. Les résultats obtenus montrent que les conversions des catalyseurs supportés sur les alumines

mésoporeuses sont supérieures à celle du catalyseur commercial de référence. La teneur en molybdène, exprimée en pourcentage massique de  $\text{MoO}_3$ , peut, sur les alumines mésoporeuses organisées, atteindre 30 % sans formation de phases mal dispersées (vérifiée par XRD) et difficilement sulfurables. La taille des pores des alumines semble également influencer la vitesse de réaction. Ainsi, pour la même teneur en molybdène, l'augmentation de la taille de pore permet d'augmenter la conversion du thiophène. Hicks *et al.*<sup>157</sup> présentent les performances des catalyseurs CoMo-S sur  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  mésostructurée pour la réaction d'HDS du dibenzothiophène menée à 400 °C et 400 psi. Les alumines sont obtenues par la précipitation de chlorure d'aluminium hydraté par l'hydroxyde d'ammonium en présence du pluronic P84 comme agent de structure<sup>129</sup>, les éléments métalliques étant introduits par imprégnation à sec. Les auteurs montrent que les activités mesurées dépendent de la morphologie des alumines mésostructurées. Les résultats sont comparables à ceux obtenus pour des catalyseurs commerciaux de référence. Toutefois, ces activités limitées sont probablement liées à une perte de surface et de porosité (analysées après trois heures de test) dans les conditions du test catalytique.

Ces premiers résultats montrent le potentiel des nouveaux supports alumines. Les surfaces spécifiques élevées autorisent le dépôt de quantités supérieures en métaux actifs, jusqu'à 30 % poids en  $\text{MoO}_3$  tout en maintenant une dispersion élevée des phases actives. Les tailles de pore plus importantes des alumines mésoporeuses semblent être aussi un facteur d'amélioration des propriétés catalytiques. De plus, l'utilisation de ces solides à porosité large pour la conversion de charges réelles n'est pour le moment pas rapportée.

## V. Catalyseurs HDS « one pot » ou voie directe à base d'alumine

Comme précédemment illustré, les méthodes sol-gel et de précipitation ont été intensivement employées pour préparer des supports avec des propriétés texturales intéressantes. Cependant lorsque le dépôt des espèces métalliques est effectué classiquement par imprégnation à sec, le volume poreux du support est toujours un facteur limitant la teneur en espèces déposées, la solubilité des sels de départ comme l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) étant limitée. Une manière de contourner cette contrainte est d'inclure les précurseurs de la phase active dans une étape de la synthèse du solide, ce qui est réalisable dans les méthodes sol-gel et de précipitation. Les études rapportées dans la littérature, qui utilisent ce mode de synthèse, concernent principalement la silice<sup>158-160</sup> et l'alumine<sup>101, 161-165</sup> (paragraphes suivantes). Nous avons volontairement restreint notre synthèse bibliographique sur les catalyseurs dits « voie directe » aux catalyseurs à base d'alumine.

La première étude sur la synthèse de catalyseurs HDS one pot avec l'alumine comme support a été rapportée par Lebihan et al.<sup>161</sup>. Une première série de catalyseurs a été préparée par la voie one pot en ajoutant de l'heptamolybdate d'ammonium dissous dans du butanediol à de l'aluminium tri-sec-butoxide avant hydrolyse. Les solides ont été préparés avec une teneur en Mo comprise entre 0 et 30% en poids. Une deuxième série de solides, de mêmes teneurs en molybdène, a été préparée par imprégnation à sec de l'alumine préparée seule dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les solides « one pot ». Les solides « one pot » présentent une bonne dispersion pour toutes les teneurs alors dans le cas de la série des catalyseurs imprégnés à sec, la teneur limite de bonne dispersion a été déterminée à 28%. Cette teneur correspond à la limite de solubilité de l'HMA dans l'eau et est imposée par le volume poreux du support ( $1,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Pour les catalyseurs imprégnés à sec, l'activité maximale par gramme de catalyseur en HDS du thiophène a été obtenue pour une teneur de 24% en Mo, alors que dans les cas de catalyseurs one pot l'activité continue à augmenter sur toute la gamme des teneurs en Mo (jusqu'à 30%). Les conversions exprimées par gramme de molybdène pour des teneurs supérieures à 20% restent de plus constantes. Cette étude montre très clairement l'efficacité de la méthode one pot pour préparer des catalyseurs bien dispersés à teneurs élevées en molybdène, qui se sont révélés plus performants que leurs homologues préparés de façon classique. Des résultats similaires ont été obtenus en HDS du DBT<sup>162</sup>.

Dumeignil et al.<sup>101</sup> ont préparé des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenus par imprégnation d'une alumine sol-gel ou par l'introduction de Co (à partir de différents précurseurs) et de Mo pendant la synthèse sol-gel de l'alumine (one pot). L'addition du Co pendant la synthèse one pot a conduit à la formation de MoO<sub>3</sub> et CoMoO<sub>4</sub>, sauf quand l'acétate de cobalt est utilisé comme précurseur. Les moins bons résultats catalytiques en HDS du thiophène des solides CoMo « one pot », comparés aux solides imprégnés, sont attribués à la présence des oxydes massiques, difficilement sulfurables. Toutefois, lorsque l'acétate de cobalt est utilisé comme précurseur, les auteurs ont trouvé des résultats encourageants pour la synthèse one pot.

Trois publications sont consacrées à l'introduction du phosphore comme dopant pendant la même synthèse de catalyseurs sol-gel one pot de type MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces études concernent plus particulièrement l'effet de la teneur en phosphore, celui pouvant être introduit ou non durant la synthèse. Iwamoto *et al.*<sup>163</sup> ont préparé de catalyseurs MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec de teneurs en P variant entre 0 et 14% en poids et deux teneurs en Mo de 20 et de 30% en poids. Deux types de précurseurs de P (acide phosphorique, pentoxyde de phosphore) ont été employés. Les analyses par diffraction de rayons X (DRX) ont indiqué que le chargement excessif de Mo et du P dans le réseau de l'alumine provoque l'agrégation du composé massique MoO<sub>3</sub> (pour la série à 30% en Mo, au-dessus de 6,8% et 5,5% en P pour les précurseurs H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respectivement), ce qui conduit à une

diminution de activité en HDS du thiophène. Des résultats similaires ont été obtenus sur catalyseurs de type NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>165</sup>. Ainsi, l'activité en HDS du thiophène a donné un maximum à 2% de P dû à une augmentation de la dispersion du Mo. Cependant, des teneurs élevées en P ont eu un effet négatif sur l'activité en HDS à cause de la formation de l'oxyde massique MoO<sub>3</sub>. La formation de butane pendant l'HDS du thiophène a diminué avec l'addition du P ce qui peut indiquer la ségrégation du Ni des cristallites de MoS<sub>2</sub>. Quartararo *et al.*<sup>164</sup> ont aussi travaillé sur des catalyseurs de type Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les auteurs ont montré l'influence du solvant employé pour les précurseurs de molybdène et phosphore sur les performances catalytiques en HDS du thiophène liées à l'effet plus ou moins bénéfique du phosphore. Les précurseurs de molybdène HMA et le précurseur de phosphore H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ont été dissous soit dans le 2-butanol ou soit dans l'eau et ensuite ajoutés pendant la synthèse sol-gel de l'alumine. Il s'est avéré que l'activité en HDS du thiophène des catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente quand la teneur en molybdène augmente et quand le solvant employé pour dissoudre le molybdène est le 2-butanol. L'effet favorable du phosphore a été observé dans certains cas, en particulier quand les précurseurs de molybdène et de phosphore sont dissous dans l'eau. Cette étude a montré l'importance de la méthode d'introduction des précurseurs de la phase active sur les performances catalytiques des catalyseurs one pot MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Très peu de résultats concernant la synthèse de catalyseurs d'HDS à base d'alumine par voie directe sont publiés. Sur les non promus, les résultats sont favorables et méritent d'être approfondis sur les promus. En effet, cette voie originale offre la possibilité de préparer des catalyseurs fortement chargés bien dispersés pour lesquels il serait intéressant de maintenir l'activité par gramme ou mol de molybdène.

## VI. Conclusion et introduction au sujet de thèse

Le durcissement des normes environnementales, notamment sur la teneur en soufre autorisée dans les gazoles, couplé à la mise sur le marché de pétrole brut de plus en plus lourds, nécessite le développement de nouveaux catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) plus performants. La recherche de nouvelles voies de synthèse des supports permettant une amélioration des propriétés texturales (surface spécifique, taille de pore,...) est une des voies privilégiée d'amélioration des catalyseurs. Les voies de synthèse en présence d'agent de structure s'avèrent être prometteuses, comme en témoignent les nombreuses études récentes de la littérature. Dans le domaine de la préparation d'alumine mésostructurée, la littérature importante mais moins exhaustive que pour la silice, montre que la texture des alumines mésostructurées est beaucoup plus

délicate à maîtriser. Cependant, d'importantes améliorations des propriétés texturales sont revendiquées avec des surfaces spécifiques supérieures à celles obtenues par les voies classiques de synthèse et de larges tailles de pores. Peu d'études sont décrites sur l'utilisation de ces supports pour les catalyseurs d'hydrodésulfuration. Quelques performances catalytiques en HDS encourageantes sont rapportées mais uniquement sur molécules modèles. De plus, des études complémentaires semblent nécessaires afin de conclure sur le rôle de la mésostructuration de l'alumine sur ces propriétés améliorées. Par ailleurs aucune étude académique n'est revendiquée sur l'utilisation d'alumines mésostructurées pour l'HDS de charges réelles pour lesquelles l'effet de texture devrait être important. Enfin, les premiers résultats obtenus au laboratoire pour la synthèse de catalyseurs « one pot » à base d'alumine semblent indiquer que ce mode de préparation de catalyseurs « one pot » mésostructurés est une voie d'étude prometteuse.

L'objectif de ce travail est donc de préparer des catalyseurs d'hydrodésulfuration des gazoles supportés sur alumines mésoporeuses, encore très peu étudiés dans la littérature. Les catalyseurs seront de type CoMo/alumine ce qui correspond à une formulation classique de catalyseurs d'hydrodésulfuration. Les espèces métalliques seront introduites, d'une manière générale, par le biais du précurseur  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4(\text{Co})_3$  (rapport Co/Mo=0,5) déjà utilisé au laboratoire.

Le premier travail sera de sélectionner, d'après la littérature, les voies de synthèse appropriées sachant que les alumines mésoporeuses doivent présenter des surfaces spécifiques, des tailles de pores et un volume mésoporeux élevés comparativement à une alumine commerciale dont la surface spécifique est de l'ordre de  $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et le volume poreux voisin de  $0,8 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . L'étude de catalyseurs mésoporeux pour lesquels les espèces métalliques sont introduites lors de la synthèse du support est également retenue dans ce travail.

Ces catalyseurs seront ensuite étudiés à différentes étapes de leur élaboration en nous attachant à la caractérisation du support et des espèces métalliques. En particulier, l'étude après sulfuration sera nécessaire pour déterminer la nature de la phase CoMoS, responsable de l'activité catalytique. En plus d'une évaluation des performances catalytiques sur molécule modèle de ces nouveaux catalyseurs, il est également prévu de les tester dans l'HDS des gazoles, en ce qui est tout à fait inédit.

## Références

1. Ho, T. C., Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis. *Catalysis Today* 2004, 98, 3-18.
2. Marcilly, C., *Catalyse acido-basique, Application au raffinage et à la pétrochimie*. Editions Technip: Paris, 2003; Vol. Volume 2, p 385.
3. Song, C., An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 2003, 86, 211-263.
4. Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E., *Hydrotreating catalysis*. Springer Verlag: Berlin, 1996; p 312.
5. Grange, P.; Vanhaeren, X., Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. *Catalysis Today* 1997, 36, 375-391.
6. Van Veen, J. A. R.; Gerkema, E.; Van Der Kraan, A. M.; Knoester, A., A real support effect on the activity of fully sulphided CoMoS for the hydrodesulphurization of thiophene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1987, 1684-1686.
7. Prins, R.; De Beer, V. H. J.; Somorjai, G. A., Structure and function of the catalyst and the promoter in Co - Mo hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis reviews* 1989, 31, 1-41.
8. Al-Zeghayer, Y. S.; Sunderland, P.; Al-Masry, W.; Al-Mubaddel, F.; Ibrahim, A. A.; Bhartiya, B. K.; Jibril, B. Y., Activity of CoMo/Y-Al 2O 3 as a catalyst in hydrodesulfurization: Effects of Co/Mo ratio and drying condition. *Applied Catalysis A: General* 2005, 282, 163-171.
9. Dumeignil, F.; Sato, K.; Imamura, M.; Matsubayashi, N.; Payen, E.; Shimada, H., Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on sol-gel prepared Al2O3. *Applied Catalysis A: General* 2005, 287, 135-145.
10. Dumeignil, F.; Sato, K.; Imamura, M.; Matsubayashi, N.; Payen, E.; Shimada, H., Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on boron-doped sol-gel alumina. *Applied Catalysis A: General* 2006, 315, 18-28.
11. Maitra, A. M.; Cant, N. W.; Trimm, D. L., Novel hydrotreating catalysts prepared from heteropolyanion complexes impregnated on alumina. *Applied Catalysis* 1989, 48, 187-197.
12. Griboval, A.; Blanchard, P.; Payen, E.; Fournier, M.; Dubois, J. L., Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co-Mo-P coimpregnation. *Catalysis Today* 1998, 45, 277-283.
13. Martin, C.; Lamonier, C.; Fournier, M.; Mentré, O.; Harlé, V.; Guillaume, D.; Payen, E., Evidence and Characterization of a New Decamolybdocobaltate Cobalt Salt: An Efficient Precursor for Hydrotreatment Catalyst Preparation. *Chemistry of Materials* 2005, 17, 4438-4448.
14. Payen, E.; Grimblot, J.; Kasztelan, S., Study of oxidic and reduced alumina-supported molybdate and heptamolybdate species by in situ laser Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry* 1987, 91, 6642-6648.
15. Bihan, L. L.; Blanchard, P.; Fournier, M.; Blot, G.; Payen, E., Raman spectroscopic evidence for the existence of 6-molybdoxonimate entities on an Mo/Al2O3oxidic precursor. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* 1998, 94, 937-940.
16. Caceres, C. V.; Fierro, J. L. G.; Blanco, M. N.; Thomas, H. J., Influence of the preparation conditions on the surface properties of HDS catalysts. *Applied Catalysis* 1984, 10, 333-346.
17. Wivel, C.; Clausen, B. S.; Candia, R.; Mørup, S.; Topsøe, H., Mössbauer emission studies of calcined CoMo Al2O3 catalysts: Catalytic significance of Co precursors. *Journal of Catalysis* 1984, 87, 497-513.

18. Topsøe, N. Y.; Topsøe, H., Adsorption studies on hydrodesulfurization catalysts. I. Infrared and volumetric study of NO adsorption on alumina-supported Co, Mo, and Co-Mo catalysts in their calcined state. *Journal of Catalysis* 1982, 75, 354-374.
19. van Veen, J. A. R.; Gerkema, E.; van der Kraan, A. M.; Hendriks, P. A. J. M.; Beens, H., A 57CO Mössbauer emission spectrometric study of some supported CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis* 1992, 133, 112-123.
20. Blanchard, P.; Lamonier, C.; Griboval, A.; Payen, E., New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach. *Applied Catalysis A: General* 2007, 322, 33-45.
21. Carrier, X., *Thèse de doctorat*. Université Paris VI: Paris, France, 1998.
22. Vissenberg, M. J.; Joosten, L. J. M.; Heffels, M. M. E. H.; Van Welsenes, A. J.; De Beer, V. H. J.; Van Santen, R. A.; Rob Van Veen, J. A., Tungstate versus molybdate adsorption on oxidic surfaces: A chemical approach. *Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104, 8456-8461.
23. Agudo, A. L.; Gil Llambías, F. J.; Tascón, J. M. D.; Fierro, J. L. G., Characterization of Sulfided Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by O<sub>2</sub> and NO Chemisorption. Influence of the Method of Preparation. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 1984, 93, 719-726.
24. Lamonier, C.; Soogund, D.; Mazurelle, J.; Blanchard, P.; Guillaume, D.; Payen, E., Origin of the dispersion limit in the preparation of Ni(Co) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni(Co)Mo/TiO<sub>2</sub> HDS oxidic precursors. 2006; Vol. 162, pp 713-720.
25. Brito, J. L.; Laine, J., Reducibility of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: A TPR Study. *Journal of Catalysis* 1993, 139, 540-550.
26. Frizi, N.; Blanchard, P.; Payen, E.; Baranek, P.; Lancelot, C.; Rebeilleau, M.; Dupuy, C.; Dath, J. P., Genesis of new gas oil HDS catalysts: Study of their liquid phase sulfidation. *Catalysis Today* 2008, 130, 32-40.
27. Schulz, H.; Böhringer, W.; Ousmanov, F.; Waller, P., Refractory sulfur compounds in gas oils. *Fuel Processing Technology* 1999, 61, 5-41.
28. Hallie, H., EXPERIENCE REVEALS BEST PRESULFIDING TECHNIQUES FOR HDS AND HDN CATALYSTS. *Oil and Gas Journal* 1982, 80, 69-72, 74.
29. Texier, S.; Berhault, G.; Pérot, G.; Diehl, F., Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides or H<sub>2</sub>S: Effect of the H<sub>2</sub>S partial pressure used during the activation process. *Applied Catalysis A: General* 2005, 293, 105-119.
30. Voronkov, M. G.; Deryagina, E. N., Thermal transformations of organic compounds of divalent sulfur. *Uspekhi Khimii* 2000, 69, 90-104.
31. Vandeputte, A. G.; Reyniers, M. F.; Marin, G. B., Theoretical study of the thermal decomposition of dimethyl disulfide. *Journal of Physical Chemistry A* 2010, 114, 10531-10549.
32. Frizi, N.; Blanchard, P.; Payen, E.; Baranek, P.; Rebeilleau, M.; Dupuy, C.; Dath, J. P., Genesis of new HDS catalysts through a careful control of the sulfidation of both Co and Mo atoms: Study of their activation under gas phase. *Catalysis Today* 2008, 130, 272-282.
33. Lockemeyer, J. R. International Patent. 1997.
34. Berrebi, G. European Patent. 1985.
35. Seamans, J.; Adams, C.; Dominguez, W.; Chen, A. US Patent. 1995.
36. Dufresne, P. US Patent. 2000.

37. Topsøe, H.; Clausen, B. S., IMPORTANCE OF Co-Mo-S TYPE STRUCTURES IN HYDRODESULFURIZATION. *Catalysis reviews* 1984, 26, 395-420.
38. Candia, R.; Sørensen, O.; Villadsen, J.; Topsøe, N.-Y.; Clausen, B. S.; Topsøe, H., Effect of Sulfiding Temperature on Activity and Structures of CO-MO/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. ii. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 1984, 93, 763-774.
39. Arnoldy, P.; van den Heijkant, J. A. M.; de Bok, G. D.; Moulijn, J. A., Temperature-programmed sulfiding of MoO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis* 1985, 92, 35-55.
40. Pollack, S. S.; Makovsky, L. E.; Brown, F. R., Identification by X-ray diffraction of MoS<sub>2</sub> in used Co{single bond}Mo{single bond}Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desulfurization catalysts. *Journal of Catalysis* 1979, 59, 452-459.
41. Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Candia, R.; Villadsen, J.; Lengeler, B.; Als-Nielsen, J.; Christensen, F., Extended X-ray absorption fine structure study of Co-Mo hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Physical Chemistry* 1981, 85, 3868-3872.
42. De Jong, A. M.; Borg, H. J.; Van Ijzendoorn, L. J.; Soudant, V. G. F. M.; De Beer, V. H. J.; Van Veen, J. A. R.; Niemantsverdriet, J. W., Sulfidation mechanism of molybdenum catalysts supported on a SiO<sub>2</sub>/Si(100) model support studied by surface spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry* 1993, 97, 6477-6483.
43. Niemantsverdriet, J. W., *Spectroscopy in catalysis*. Wiley-VCH: Germany, 2007; p 325.
44. Massoth, F. E., Studies of molybdena-alumina catalysts. IV. Rates and stoichiometry of sulfidation. *Journal of Catalysis* 1975, 36, 164-184.
45. Muralidhar, G.; Massoth, F. E.; Shabtai, J., Catalytic functionalities of supported sulfides. I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst. *Journal of Catalysis* 1984, 85, 44-52.
46. Massoth, F. E.; Muralidhar, G.; Shabtai, J., Catalytic functionalities of supported sulfides. II. Effect of support on Mo dispersion. *Journal of Catalysis* 1984, 85, 53-62.
47. Daage, M.; Chianelli, R. R., Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *Journal of Catalysis* 1994, 149, 414-427.
48. Pratt, K. C.; Sanders, J. V.; Christov, V., Morphology and activity of MoS<sub>2</sub> on various supports: Genesis of the active phase. *Journal of Catalysis* 1990, 124, 416-432.
49. Hensen, E. J. M.; Kooyman, P. J.; Van der Meer, Y.; Van der Kraan, A. M.; De Beer, V. H. J.; Van Veen, J. A. R.; Van Santen, R. A., The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS<sub>2</sub> particles. *Journal of Catalysis* 2001, 199, 224-235.
50. Wivel, C.; Candia, R.; Clausen, B. S.; Mørup, S.; Topsøe, H., On the catalytic significance of a CoMoS phase in CoMo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ Mössbauer emission spectroscopy and activity studies. *Journal of Catalysis* 1981, 68, 453-463.
51. Chianelli, R. R.; Ruppert, A. F.; Behal, S. K.; Kear, B. H.; Wold, A.; Kershaw, R., The reactivity of MoS<sub>2</sub> single crystal edge planes. *Journal of Catalysis* 1985, 92, 56-63.
52. Bouwens, S. M. A. M.; Vanzon, F. B. M.; Vandijk, M. P.; Vanderkraan, A. M.; Debeer, V. H. J.; Vanveen, J. A. R.; Koningsberger, D. C., On the Structural Differences Between Alumina-Supported Comos Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported Comos Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS. *Journal of Catalysis* 1994, 146, 375-393.
53. Cattaneo, R.; Shido, T.; Prins, R., The relationship between the structure of NiMo/SiO<sub>2</sub> catalyst precursors prepared in the presence of chelating ligands and the hydrodesulfurization activity of the final sulfided catalysts. *Journal of Catalysis* 1999, 185, 199-212.

54. La Parola, V.; Deganello, G.; Tewell, C. R.; Venezia, A. M., Structural characterisation of silica supported CoMo catalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques. *Applied Catalysis A: General* 2002, 235, 171-180.
55. Eijsbouts, S.; Van Den Oetelaar, L. C. A.; Van Puijenbroek, R. R., MoS<sub>2</sub> morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroprocessing catalysts. *Journal of Catalysis* 2005, 229, 352-364.
56. Helveg, S.; Lauritsen, J. V.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Nørskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F., Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS<sub>2</sub> Nanoclusters. *Physical Review Letters* 2000, 84, 951-954.
57. Lauritsen, J. V.; Helveg, S.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F., Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis* 2001, 197, 1-5.
58. Kasztelan, S.; Toulhoat, H.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P., A Geometrical Model of Hydrotreating Catalysts - Prediction of Catalytic Activity Variations with Composition. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 1984, 93, 807-812.
59. Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Kasztelan, S.; Toulhoat, H., Ab Initio Study of the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S/MoS<sub>2</sub> Gas-Solid Interface: The Nature of the Catalytically Active Sites. *Journal of Catalysis* 2000, 189, 129.
60. Schweiger, H.; Raybaud, P.; Toulhoat, H., Promoter sensitive shapes of Co(Ni)MoS nanocatalysts in sulfo-reductive conditions. *Journal of Catalysis* 2002, 212, 33-38.
61. Lauritsen, J. V.; Bollinger, M. V.; Lægsgaard, E.; Jacobsen, K. W.; Nørskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F., Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS<sub>2</sub> nanoclusters in hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis* 2004, 221, 510-522.
62. Pettersson, L.; Andersson, I.; Öhman, L. O., Multicomponent polyanions. 39. Speciation in the aqueous H<sup>+</sup>-MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> system as deduced from a combined Emf-31P NMR study. *Inorganic Chemistry* 1986, 25, 4726-4733.
63. Souchay, P., *Polyanions et polycations*. Gauthier-Villars: 1963.
64. Anderson, J. S., Structure of organic molecular compounds. *Nature*: 1937; Vol. 140, p 850.
65. Cheng, W. C.; Luthra, N. P., NMR study of the adsorption of phosphomolybdates on alumina. *Journal of Catalysis* 1988, 109, 163-169.
66. Cabello, C. I.; Cabrerizo, F. M.; Alvarez, A.; Thomas, H. J., Decamolybdodicobaltate(III) heteropolyanion: Structural, spectroscopical, thermal and hydrotreating catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002, 186, 89-100.
67. Spozhakina, A.; Damyanova, S.; Sharkova, V.; Shopov, D. Proceedings of the VIth International Symposium on Heterogeneous Catalysis Sofia, 1987.
68. Van Veen, J. A. R.; Hendriks, P. A. J. M.; Andréa, R. R.; Romers, E. J. G. M.; Wilson, A. E., Chemistry of phosphomolybdate adsorption on alumina surfaces. 2. The molybdate/phosphated alumina and phosphomolybdate/alumina systems. *Journal of Physical Chemistry* 1990, 94, 5282-5285.
69. Lamonier, C. Habilitation à diriger les recherches. Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, France, 2004.
70. Cabello, C. I.; Botto, I. L.; Thomas, H. J., Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis: 1. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CoMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]·7H<sub>2</sub>O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as alternative of Co-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2000, 197, 79-86.

71. Cabello, C. I.; Botto, I. L.; Franco, C.; Gonzalez, M. G.; Thomas, H. J.,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported XMo<sub>6</sub> Anderson Heteropolyoxomolybdates: Adsorption studies for X = Te(VI), Al(III), Co(III), Cr(III) and Ni(II) by DR Spectroscopy and TPR analysis. *Adsorption Science and Technology* 2000, 18, 591-608.
72. Lamonier, C.; Martin, C.; Mazurelle, J.; Harlé, V.; Guillaume, D.; Payen, E., Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 70, 548-556.
73. Mazurelle, J.; Lamonier, C.; Lancelot, C.; Payen, E.; Pichon, C.; Guillaume, D., Use of the cobalt salt of the heteropolyanion [Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>38</sub>H<sub>4</sub>]<sup>6-</sup> for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. *Catalysis Today* 2008, 130, 41-49.
74. Clausen, B. S.; Lengeler, B.; Topsøe, H., X-ray absorption spectroscopy studies of calcined MoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts. *Polyhedron* 1986, 5, 199-202.
75. Okamoto, Y.; Ochiai, K.; Kawano, M.; Kobayashi, K.; Kubota, T., Effects of support on the activity of Co–Mo sulfide model catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2002, 226, 115-127.
76. Venezia, A. M.; La Parola, V.; Deganello, G.; Cauzzi, D.; Leonardi, G.; Predieri, G., Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported CoMo catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2002, 229, 261-271.
77. Shimada, H., Morphology and orientation of MoS<sub>2</sub> clusters on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> supports and their effect on catalytic performance. *Catalysis Today* 2003, 86, 17-29.
78. Ishihara, A.; Dumeignil, F.; Wang, D.; Li, X.; Arakawa, H.; Qian, E. W.; Inoue, S.; Muto, A.; Kabe, T., Investigation of sulfur behavior on CoMo-based HDS catalysts supported on high surface area TiO<sub>2</sub> by <sup>35</sup>S radioisotope tracer method. *Applied Catalysis A: General* 2005, 292, 50-60.
79. Saih, Y.; Nagata, M.; Funamoto, T.; Masuyama, Y.; Segawa, K., Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2005, 295, 11-22.
80. Saiprasad Rao, K.; Ramakrishna, H.; Murali Dhar, G., Catalytic functionalities of WS<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* 1992, 133, 146-152.
81. Maity, S. K.; Rana, M. S.; Srinivas, B. N.; Bej, S. K.; Murali Dhar, G.; Prasada Rao, T. S. R., Characterization and evaluation of ZrO<sub>2</sub> supported hydrotreating catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2000, 153, 121-127.
82. Damyanova, S.; Petrov, L.; Grange, P., XPS characterization of zirconium-promoted CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2003, 239, 241-252.
83. Bataille, F.; Lemberton, J. L.; Pérot, G.; Leyrit, P.; Cseri, T.; Marchal, N.; Kasztelan, S., Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: Transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 2001, 220, 191-205.
84. Dhar, G. M.; Srinivas, B. N.; Rana, M. S.; Kumar, M.; Maity, S. K., Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts—a review. *Catalysis Today* 2003, 86, 45-60.
85. Rana, M. S.; Maity, S. K.; Ancheyta, J.; Dhar, G. M.; Prasada Rao, T. S. R., TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> supported hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities. *Applied Catalysis A: General* 2003, 253, 165-176.
86. Rana, M. S.; Maity, S. K.; Ancheyta, J.; Murali Dhar, G.; Prasada Rao, T. S. R., MoCo(Ni)/ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities studies. *Applied Catalysis A: General* 2004, 268, 89-97.

87. Damyanova, S.; Petrov, L.; Centeno, M. A.; Grange, P., Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> carriers. *Applied Catalysis A: General* 2002, 224, 271-284.
88. Grzechowiak, J. R.; Wereszczako-Zielińska, I.; Rynkowski, J.; Ziótek, M., Hydrodesulphurisation catalysts supported on alumina-titania. *Applied Catalysis A: General* 2003, 250, 95-103.
89. Dumeignil, F.; Sato, K.; Imamura, M.; Matsubayashi, N.; Payen, E.; Shimada, H., Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on boron-doped sol-gel alumina. *Applied Catalysis A: General* 2006, 315, 18-28.
90. Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M. S., Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today* 2010, 153, 1-68.
91. Misra, C., *Industrial alumina chemicals*. ACS monograph 184: Washington D. C., 1986.
92. Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokalis, X.; Toulhoat, H.; Le Loarer, J. L.; Jolivet, J. P.; Froidefond, C., Alumina. In *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH: Weinheim, 2002; pp 1591-1677.
93. Marcilly, C., *Catalyse acido-basique, Application au raffinage et à la pétrochimie*. Editions Technip: Paris, 2003; Vol. 1, p 385.
94. Marcilly, C., *Catalyse acido-basique, Application au raffinage et à la pétrochimie*. Editions Technip: Paris, 2003; Vol. 2, p 385.
95. Prins, R., Catalytic hydrodenitrogenation. 2001; Vol. 46, pp 399-464.
96. Maillet, T.; Barbier Jr, J.; Gelin, P.; Praliaud, H.; Duprez, D., Effects of pretreatments on the surface composition of alumina-supported Pd-Rh catalysts. *Journal of Catalysis* 2001, 202, 367-378.
97. Taylor, K. C., Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 1993, 35, 457-481.
98. Nortier, P.; Fourre, P.; Saad, A. B. M.; Saur, O.; Lavalley, J. C., Effects of crystallinity and morphology on the surface properties of alumina. *Applied Catalysis* 1990, 61, 141-160.
99. Brunelle, J. P.; Nortier, P.; Poisson, R., *Catalyst support and supported catalyst*. Butterworths: Boston, London, 1987.
100. Song, X. L.; Qu, P.; Yang, H. P.; He, X.; Qiu, G. Z., Synthesis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by chemical precipitation method. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)* 2005, 12, 536-541.
101. Dumeignil, F.; Grimblot, J., Synthesis, characterization and HDS activity of CoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by two ways (impregnation of a sol-gel alumina and complete sol-gel synthesis). 1999; Vol. 127, pp 357-360.
102. L'Usine Nouvelle. 2670 1999, p 36.
103. Belding, W. A.; Warfield, W. C., In *Materials and Engineering Science Division of AIChE Meeting*, Ohio, 1982.
104. Lopwz, G.; Brinker, C.; Fan, H.; Lu, Y. Prototyping of patterned functional nanostructures. US6913832.
105. Besson, S.; Gacoin, T.; Ricolleau, C.; Jacquiod, C.; Boilot, J. P., Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions. *Journal of Materials Chemistry* 2003, 13, 404-409.
106. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., A new family of

mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114, 10834-10843.

107. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 1998, 279, 548-552.

108. Schumacher, K.; Ravikovitch, P. I.; Du Chesne, A.; Neimark, A. V.; Unger, K. K., Characterization of MCM-48 materials. *Langmuir* 2000, 16, 4648-4654.

109. Sakamoto, Y.; Kaneda, M.; Terasaki, O.; Zhao, D. Y.; Kim, J. M.; Stucky, G.; Shin, H. J.; Ryoo, R., Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. *Nature* 2000, 408, 449-453.

110. Kleitz, F.; Choi, S. H.; Ryoo, R., Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chemical Communications* 2003, 9, 2136-2137.

111. Galarneau, A. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New Journal of Chemistry* 2003, 27, 73-79.

112. Cao, L.; Man, T.; Kruk, M., Synthesis of Ultra-Large-Pore SBA-15 Silica with Two-Dimensional Hexagonal Structure Using Triisopropylbenzene As Micelle Expander. *Chemistry of Materials* 2009, 21, 1144-1153.

113. Sorensen, A. C.; Fuller, B. L.; Eklund, A. G.; Landry, C. C., Mo-doped mesoporous silica for thiophene hydrodesulfurization: Comparison of materials and methods. *Chemistry of Materials* 2004, 16, 2157-2164.

114. Sampieri, A.; Pronier, S.; Blanchard, J.; Breysse, M.; Brunet, S.; Fajerweg, K.; Louis, C.; Pérot, G., Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on MoS<sub>2</sub>/MCM-41 and MoS<sub>2</sub>/SBA-15 catalysts prepared by thermal spreading of MoO<sub>3</sub>. *Catalysis Today* 2005, 107-108, 537-544.

115. Hussain, M.; Song, S. K.; Lee, J. H.; Ihm, S. K., Characteristics of CoMo catalysts supported on modified MCM-41 and MCM-48 materials for thiophene hydrodesulfurization. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006, 45, 536-543.

116. Reddy, K. M.; Wei, B.; Song, C., Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of petroleum resids. *Catalysis Today* 1998, 43, 261-272.

117. Linares, C. F.; Amézqueta, P.; Scott, C., Mo/MCM-41-Type mesoporous materials doubly promoted with Fe and Ni for hydrotreating reactions. *Fuel* 2008, 87, 2817-2823.

118. Ling, T. R.; Wan, B. Z.; Lin, H. P.; Mou, C. Y., Desulfurization of vacuum gasoil by MCM-41 supported molybdenum-nickel catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2009, 48, 1797-1803.

119. Shi, G.; Fang, D.; Shen, J., Hydroisomerization of model FCC naphtha over sulfided Co(Ni)-Mo(W)/MCM-41 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, 120, 339-345.

120. Wang, A.; Wang, Y.; Kabe, T.; Chen, Y.; Ishihara, A.; Qian, W., Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts: I. Sulfided Co-Mo catalysts. *Journal of Catalysis* 2001, 199, 19-29.

121. Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W.; Yao, P., Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts II. Sulfided Ni-Mo catalysts. *Journal of Catalysis* 2002, 210, 319-327.

122. Zhang, Z.; Pinnavaia, T. J., Mesostructured  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a lathlike framework morphology. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, 12294-12301.

123. Čejka, J., Organized mesoporous alumina: Synthesis, structure and potential in catalysis. *Applied Catalysis A: General* 2003, 254, 327-338.
124. Márquez-Alvarez, C.; Žilková, N.; Pérez-Pariente, J.; Čejka, J., Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 2008, 50, 222-286.
125. Royer, S.; Leroux, C.; Chaumonnot, A.; Revel, R.; Morin, S.; Rouleau, L., Thermal stability of mesostructured aluminas obtained from different procedures. 2007; Vol. 165, pp 231-234.
126. Vaudry, F.; Khodabandeh, S.; Davis, M. E., Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials. *Chemistry of Materials* 1996, 8, 1451-1464.
127. Sicard, L.; Llewellyn, P. L.; Patarin, J.; Kolenda, F., Investigation of the mechanism of the surfactant removal from a mesoporous alumina prepared in the presence of sodium dodecylsulfate. *Microporous and Mesoporous Materials* 2001, 44-45, 195-201.
128. Pinnavaia, T. J.; Zhang, Z.; Hicks, R. W., An overview of mesostructured forms of alumina with crystalline framework walls. 2005; Vol. 156, pp 1-10.
129. Bagshaw, S. A.; Pinnavaia, T. J., Mesoporous Alumina Molecular Sieves. *Angewandte Chemie (International Edition in English)* 1996, 35, 1102-1105.
130. Hicks, R. W.; Pinnavaia, T. J., Nanoparticle assembly of mesoporous AlOOH (boehmite). *Chemistry of Materials* 2003, 15, 78-82.
131. Deng, W.; Shanks, B. H., Synthesis of hierarchically structured aluminas under controlled hydrodynamic conditions. *Chemistry of Materials* 2005, 17, 3092-3100.
132. Cabrera, S.; Haskoiiri, J. E.; Alamo, J.; Beltrán, A.; Beltrán, D.; Mendioroz, S.; Dolores Marcos, M.; Pedro Amorós, Surfactant-assisted synthesis of mesoporous alumina showing continuously adjustable pore sizes. *Advanced Materials* 1999, 11, 379-381.
133. Yao, N.; Xiong, G.; Zhang, Y.; He, M.; Yang, W., Preparation of novel uniform mesoporous alumina catalysts by the sol-gel method. *Catalysis Today* 2001, 68, 97-109.
134. Čejka, J.; Kooyman, P. J.; Veselá, L.; Rathouský, J.; Zúkal, A., High-temperature transformations of organised mesoporous alumina. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2002, 4, 4823-4829.
135. Zhang, X.; Zhang, F.; Chan, K.-Y., The synthesis of large mesopores alumina by microemulsion templating, their characterization and properties as catalyst support. *Materials Letters* 2004, 58, 2872-2877.
136. Kim, Y.; Kim, C.; Yi, J., Synthesis of tailored porous alumina with a bimodal pore size distribution. *Materials Research Bulletin* 2004, 39, 2103-2112.
137. Lee, H. C.; Kim, H. J.; Rhee, C. H.; Lee, K. H.; Lee, J. S.; Chung, S. H., Synthesis of nanostructured  $\gamma$ -alumina with a cationic surfactant and controlled amounts of water. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, 79, 61-68.
138. Niesz, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A., Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. *Chemical Communications* 2005, 1986-1987.
139. Yuan, Q.; Yin, A.-X.; Luo, C.; Sun, L.-D.; Zhang, Y.-W.; Duan, W.-T.; Liu, H.-C.; Yan, C.-H., Facile Synthesis for Ordered Mesoporous  $\gamma$ -Aluminas with High Thermal Stability. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 3465-3472.
140. Singh, V. K.; Sinha, R. K., Preparation of alumina by a combined precipitation and gelation process. *Materials Letters* 1994, 18, 201-206.

141. Hellgardt, K.; Chadwick, D., Effect of pH of Precipitation on the Preparation of High Surface Area Aluminas from Nitrate Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1998, 37, 405-411.
142. Vogel, R. F.; Marcelin, G.; Kehl, W. L., The preparation of controlled pore alumina. *Applied Catalysis* 1984, 12, 237-248.
143. Loh, J. S. C.; Fogg, A. M.; Watling, H. R.; Parkinson, G. M.; O'Hare, D., A kinetic investigation of gibbsite precipitation using in situ time resolved energy dispersive X-ray diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2000, 2, 3597-3604.
144. Okada, K.; Nagashima, T.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; Tsukada, T., Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite. *Journal of Colloid and Interface Science* 2002, 253, 308-314.
145. Prachamon, W.; Niyompan, A.; Tipakontikikul, R., In *33rd Congress on Science and Technology of Thailand*.
146. Zhang, Z.; Hicks, R. W.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J., Mesoporous forms of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, 1592-1593.
147. Zhao, R.; Guo, F.; Hu, Y.; Zhao, H., Self-assembly synthesis of organized mesoporous alumina by precipitation method in aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006, 93, 212-216.
148. Valange, S.; Guth, J. L.; Kolenda, F.; Lacombe, S.; Gabelica, Z., Synthesis strategies leading to surfactant-assisted aluminas with controlled mesoporosity in aqueous media. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000, 35-36, 597-607.
149. Bai, P.; Xing, W.; Zhang, Z.; Yan, Z., Facile synthesis of thermally stable mesoporous crystalline alumina by using a novel cation-anion double hydrolysis method. *Materials Letters* 2005, 59, 3128-3131.
150. Bai, P.; Wu, P.; Zhao, G.; Yan, Z.; Zhao, X. S., Cation-anion double hydrolysis derived mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an environmentally friendly and efficient aldol reaction catalyst. *Journal of Materials Chemistry* 2008, 18, 74-76.
151. Liu, Q.; Wang, A.; Wang, X.; Gao, P.; Wang, X.; Zhang, T., Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous  $\gamma$ -alumina from boehmite sol. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 111, 323-333.
152. Liu, X.-M.; Xue, H.-X.; Li, X.; Yan, Z.-F., Synthesis and hydrodesulfurization performance of hierarchical mesopores alumina. *Catalysis Today* 2010, 158, 446-451.
153. Bejenaru, N.; Lancelot, C.; Blanchard, P.; Lamonier, C.; Rouleau, L.; Payen, E.; Dumeignil, F.; Royer, S., Synthesis, characterization, and catalytic performances of novel CoMo hydrodesulfurization catalysts supported on mesoporous aluminas. *Chemistry of Materials* 2009, 21, 522-533.
154. Zhang, W.; Pinnavaia, T. J., Rare earth stabilization of mesoporous alumina molecular sieves assembled through an N<sup>o</sup>I<sup>o</sup> pathway. *Chemical Communications* 1998, 1185-1186.
155. Čejka, J.; Žilková, N.; Kaluža, L.; Zdražil, M., Mesoporous alumina as a support for hydrodesulfurization catalysts. 2002; Vol. 141, pp 243-250.
156. Kaluža, L.; Zdražil, M.; Žilková, N.; Čejka, J., High activity of highly loaded MoS<sub>2</sub> hydrodesulfurization catalysts supported on organised mesoporous alumina. *Catalysis Communications* 2002, 3, 151-157.

157. Hicks, R. W.; Castagnola, N. B.; Zhang, Z.; Pinnavaia, T. J.; Marshall, C. L., Lathlike mesostructured  $\gamma$ -alumina as a hydrodesulfurization catalyst support. *Applied Catalysis A: General* 2003, 254, 311-317.
158. Minato, Y.; Aoki, K.; Shirai, M.; Arai, M., Cobalt-based catalysts prepared by a sol-gel method for thiophene hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* 2001, 209, 79-84.
159. Rivera-Muñoz, E.; Alonso, G.; Siadati, M. H.; Chianelli, R. R., Silica gel-supported, metal-promoted MoS<sub>2</sub> catalysts for HDS reactions. *Catalysis Letters* 2004, 94, 199-204.
160. Gong, S.; Liu, L.; He, H.; Cui, Q., Dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoP/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared with sol-gel method. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2010, 27, 1419-1422.
161. Lebihan, L.; Mauchaussé, C.; Duhamel, L.; Grimblot, J.; Payen, E., Genesis and activity of mo-based hydrotreating catalysts prepared by a sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1994, 2, 837-842.
162. Le Bihan, L.; Mauchaussé, C.; Payen, E.; Grimblot, J., Use of ammonium tetrathiomolybdate as a new precursor for the preparation of hydrodesulfurization catalysts by a sol-gel method. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, B. Delmon, G. F. F. a. P. G., Ed. Elsevier: 1999; Vol. Volume 127, pp 105-112.
163. Iwamoto, R.; Grimblot, J., Genesis, characterizations and HDS activity of Mo-P-aluminabased hydrotreating catalysts prepared by a sol-gel method. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, G.F. Froment, B. D. a. P. G., Ed. Elsevier: 1997; Vol. Volume 106, pp 195-210.
164. Quartararo, J.; Amoureux, J. P.; Grimblot, J., Sol-gel synthesis, characterization by solid state NMR and HDS activity of Mo-alumina and Mo-P-alumina based catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2000, 162, 345-357.
165. Iwamoto, R.; Grimblot, J., Genesis, structural, and catalytic properties of Ni-Mo-P-Alumina based hydrotreating catalysts prepared by a sol-gel method. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, B. Delmon, G. F. F. a. P. G., Ed. Elsevier: 1999; Vol. Volume 127, pp 169-176.

## **Chapitre II : Alumines mésoporeuses préparées par voie sol-gel et par modification post-synthèse**

---



## I. Introduction

Ce chapitre s'inscrit dans l'étude de la préparation d'alumines à porosité large (>10 nm) et haute surface spécifique (>400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) pour une utilisation comme supports de catalyseurs d'hydrodésulfuration des coupes gasoil. Les objectifs visés sont de préparer une série de supports alumine dont les propriétés physiques, après stabilisation thermique, devaient présenter les propriétés physiques et texturales suivantes :

- Surfaces spécifiques supérieures à 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (idéalement 450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)
- Taille de pore supérieure à 8 nm (idéalement 10 nm)
- Volume mésoporeux supérieur à 0,8 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (idéalement supérieur à 1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)
- Structure poreuse vermiculaire (e.g. irrégulière)

L'analyse de la bibliographie récente a permis d'identifier une voie de synthèse originale par précipitation en milieu aqueux d'un précurseur d'alumine minéral en présence d'un structurant neutre de type triblocs copolymère EO-PO-EO<sup>1</sup>. Le structurant est ajouté après une étape de peptisation de la boehmite précipitée, ainsi cette voie de synthèse peut être assimilée à une modification post-précipitation ou post-synthèse de l'alumine de départ. Les auteurs présentent des alumines avec des propriétés texturales améliorées par rapport à celles classiquement obtenues. Ces supports alumine, après stabilisation thermique, présentent des porosités larges (>10 nm), des surfaces spécifiques élevées (>350 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et des structures poreuses vermiculaires (irrégulières). En outre, le mode de synthèse étant basé sur une modification post-précipitation, il est possible d'effectuer ce post-traitement sur des boehmites commerciales de différentes origines. Cette voie de modification s'avère être extrêmement prometteuse car relativement facile de mettre en œuvre et permet d'obtenir des propriétés texturales rivalisant avec celles obtenues par des voies optimisées de sol-gel en présence de structurant, lesquelles sont délicates à mettre en œuvre et utilisent comme précurseurs des alcoolates d'aluminium coûteux et toxiques. Ainsi, la première partie de ce travail rassemble l'étude de certains paramètres de synthèse, afin d'arriver à un contrôle de la taille de pore, du volume poreux et de la surface spécifique. La deuxième partie du travail concerne l'application de ce mode de synthèse sur des solides séchés obtenus par précipitation et par voie sol-gel, ainsi que sur des alumines commerciales.

Après l'étude de la bibliographie sur la structuration de l'alumine, il s'avère qu'une seconde voie prometteuse, permettant l'obtention de propriétés physiques proches ou améliorées par rapport aux objectifs fixés dans le cadre de l'étude HDS des gazoles, consiste en une synthèse sol-gel en présence de structurant de type triblocs copolymère EO-PO-EO (Zhang, W.; Pinnavaia, T. J.,

*Chemical Communications* 1998, 1185-1186<sup>2</sup>). En effet, les auteurs rapportent, pour une alumine dopée au lanthane (5 %at.) stabilisée à 500 °C, une surface spécifique de 487 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, une taille de pore de 10,8 nm et un volume poreux de 1,31 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Une étude d'optimisation de la synthèse, afin d'arriver à un contrôle de la taille de pore, du volume poreux et de la surface spécifique a également été effectuée. Ce travail systématique s'avérait nécessaire car les auteurs ne fournissent que peu d'informations concernant les conditions de synthèse, et la synthèse était difficilement reproductible. Après d'avoir résolu les problèmes de reproductibilité de la synthèse, les propriétés physiques des solides obtenus étaient sensiblement moins attractives que celles rapportées par les auteurs. Il a donc été nécessaire d'étudier l'ensemble des paramètres de synthèse, afin de moduler les propriétés physiques et obtenir des solides à taille de pore, surface spécifique et volume poreux variables, mais en accord avec les objectifs de l'étude.

## **II. Alumines préparées par précipitation et peptisation post synthèse**

Cette voie de synthèse peut se résumer en une première étape de précipitation en milieu aqueux d'un précurseur d'alumine minéral (dans notre cas, le nitrate d'alumine hydraté). Le précipité obtenu est collecté par filtration, puis peptisé, c'est-à-dire dispersé sous forme de particules stables en solution<sup>3</sup>. Suite à l'étape de peptisation, un structurant est ajouté (dans notre cas, le Pluronic P123), et la modification de la structure poreuse est effectuée lors de l'étape d'évaporation du solvant acidifié de peptisation. Cette étape entraîne d'importantes modifications des propriétés de l'alumine, comme une augmentation de la surface spécifique, de la taille de pore, et donc du volume poreux. En outre, le mode de synthèse étant basé sur une modification post-précipitation, il est possible d'envisager ce post-traitement sur des boehmites (précurseurs d'alumine) commerciales de différentes origines.

Dans les paragraphes suivantes, l'influence des paramètres de synthèse tels que la quantité de structurant et d'agent peptisant sur les propriétés texturales des solides est présenté. Afin de transposer ce mode de synthèse à des échantillons d'origine commerciale, l'effet d'une étape intermédiaire de séchage avant peptisation a été étudié sur des solides obtenus par précipitation et par voie sol-gel. La procédure a ensuite été appliquée à différents précurseurs d'alumines commerciales. Deux alumines (présentant des indices de dispersibilité variables – de peu dispersible à totalement dispersible en milieu HNO<sub>3</sub>) ont donc été fournies par IFPEN afin d'effectuer des tests

préliminaires, et ainsi évaluer le potentiel de cette méthode pour la modification d'alumines commerciales.

## II.1. Protocole de synthèse

Le protocole utilisé s'inspire de l'étude effectuée par Liu et al.<sup>1</sup>. Les produits nécessaires à la synthèse sont le Pluronic P123 (Aldrich, Poly(éthylène glycol)-block-poly(propylène glycol)-block-poly(éthylène glycol), EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) utilisé comme structurant, le nitrate d'aluminium nonahydraté (Al(NO<sub>3</sub>).9H<sub>2</sub>O Aldrich, >99%), de l'ammoniaque 2,5 %pds et de l'acide nitrique 1 mol L<sup>-1</sup>. La synthèse commence par une étape de précipitation en milieu aqueux du nitrate d'aluminium hydraté par ajout d'ammoniaque. La composition molaire du milieu de synthèse lors de l'étape de précipitation est 1 Al : 27,8 H<sub>2</sub>O : 103,4 NH<sub>4</sub>OH (molaire). Le précipité obtenu est collecté par filtration. Il est ensuite redispersé dans l'eau, puis peptisé en présence d'acide nitrique à 80 °C avant vieillissement à 60 °C pendant 2 heures. Le structurant est alors ajouté (dans notre cas, le P123) et la solution est vieillie sous agitation à température ambiante pendant 12 h. Le solvant de peptisation est évaporé à l'étuve à 120 °C. La composition molaire du milieu de peptisation est 1 Al : 55,6 H<sub>2</sub>O : n P123 (n = 0, 0,011, 0,022 ou 0,035) : n HNO<sub>3</sub> (n = 0,8, 1,3, 1,8 ou 3,1) (molaire). L'étude réalisée par Liu et al.<sup>1</sup> présente également des synthèses d'alumines à différents rapports molaires de P123, mais la quantité d'acide nitrique reste constante et sa valeur n'est pas révélée, ainsi la composition utilisée par ces auteurs est : 1 Al : 55,6 H<sub>2</sub>O : n P123 (n = 0 ou 0,02) : n HNO<sub>3</sub> (n = valeur non exprimée). Le produit obtenu après séchage est un solide de couleur jaune/orange (couleur du structurant partiellement décomposé). L'alumine γ est ensuite obtenue par calcination sous air à 550 °C pendant 4 heures (rampe d'augmentation de température = 1 °C.min<sup>-1</sup>).

L'étape de peptisation a également été appliquée à des boehmites commerciales ainsi qu'à des solides séchés préparés par précipitation ou voie sol-gel. La Figure 1 présente un schéma résumant le protocole de synthèse des alumines obtenues par peptisation.

Les solides obtenus par modification post-synthèse ou peptisation calcinés à 550 °C seront nommés AIPs**60**-YP123-XHNO<sub>3</sub>**c550**,

avec : **P**, synthèse peptisation (modification post-synthèse)

**s60**, séchage intermédiaire à 60 °C

**Y**, rapport molaire structurant précurseur d'alumine (P123/Al)

**X**, rapport molaire acide précurseur d'alumine (HNO<sub>3</sub>/Al)

**c550**, calcination à 550 °C

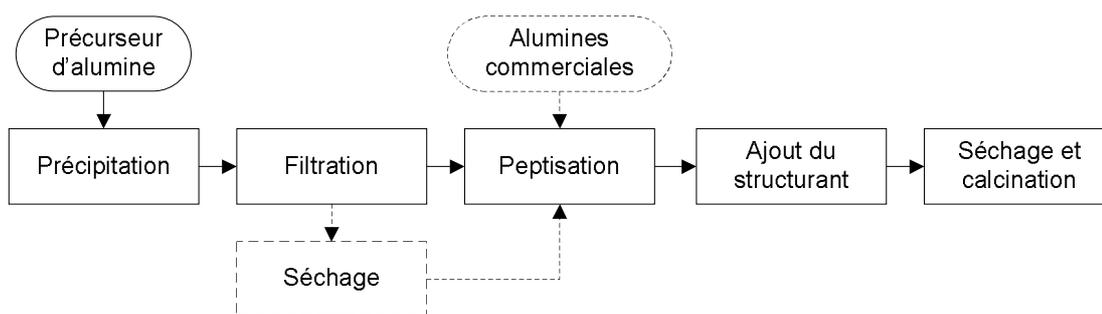


Figure 1. Schéma du protocole de synthèse des alumines peptisation (variations de la procédure en pointillé).

## II.2. Reproductibilité de la synthèse

La reproductibilité de la synthèse a été vérifiée. Les résultats texturaux obtenus pour deux synthèses effectuées dans des conditions identiques (composition de l'étape de peptisation : 1Al : 55,6H<sub>2</sub>O : 0,022P123 : 3,1HNO<sub>3</sub>) sont présentés Figure 2. Les isothermes obtenues, de type IV-II pour les deux échantillons, sont identiques et la répartition en taille de pore montre un faible écart entre les largeurs de la distribution poreuse. Le Tableau 1 regroupe les propriétés physiques qui sont proches, avec un écart inférieur à 10% pour les surfaces spécifiques, les tailles de pores et le volume poreux.

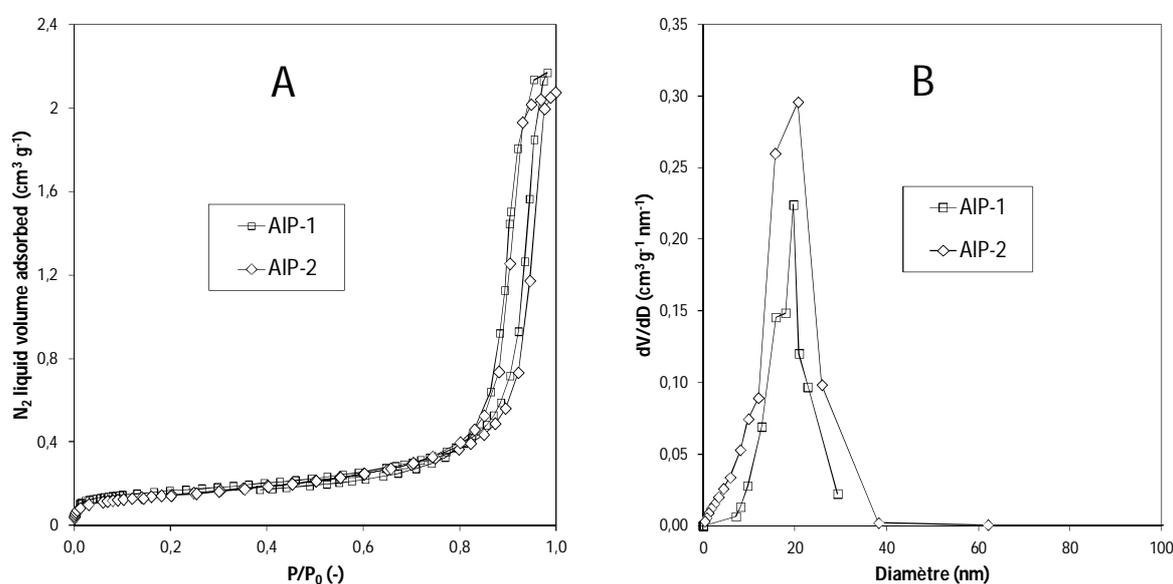


Figure 2. Test de reproductibilité synthèse peptisation - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

**Tableau 1. Propriétés texturales des tests de reproductibilité synthèse peptisation.**

Echantillon	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
AIP-1	378	2,13	19,7
AIP-2	341	1,99	20,7

### II.3. Etude de l'effet des paramètres de synthèse

Liu et al.<sup>1</sup> ont étudié l'effet du P123 sur les propriétés physiques du solide obtenu par rapport à l'alumine préparée dans des conditions similaires sans ajout d'agent structurant. Dans notre cas, nous avons développé une étude plus étendue de l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés texturales des alumines obtenues par modification post-synthèse. Ainsi, nous avons travaillé sur la quantité de structurant ajoutée à la synthèse et sur la quantité d'acide nitrique ajoutée à la peptisation. Les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.

#### II.3.a. Effet de la quantité de structurant (Pluronic P123)

Trois alumines ont été préparées en maintenant constantes les conditions de précipitation et de peptisation et en faisant varier la quantité de structurant (P123) ajoutée après l'étape de peptisation. Ainsi nous avons varié les rapports molaires P123/Al de 0,011 mol à 0,035 mol.

La Figure 3 présente les diffractogrammes des trois échantillons préparés avec peptisation. La formation, après calcination à 550 °C, d'une alumine  $\gamma$  bien cristallisée par référence au fichier JCPDS n°010-0425 est confirmée.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les différentes alumines sont présentées Figure 4A. On observe que, pour les quatre échantillons, les isothermes sont de type IV avec des branches d'adsorption et de désorption parallèles (proche de l'hystérésis de type H1). Ce type d'isotherme, caractéristique des solides mésoporeux, présente un palier d'adsorption à haut  $P/P_0$ . La répartition en taille de pore de l'alumine précipitée, sans structurant ni étape de peptisation, est étroite, alors que celles des alumines peptisées sont plus larges (Figure 4B), contrairement à ce que l'on pouvait attendre pour une synthèse de solide en présence de structurant. Néanmoins la forme des hystéréses laisse penser à la formation de pores relativement homogènes en forme, avec une formation limitée de constriction (pore en forme de bouteille d'encre, hystérésis de type H2).

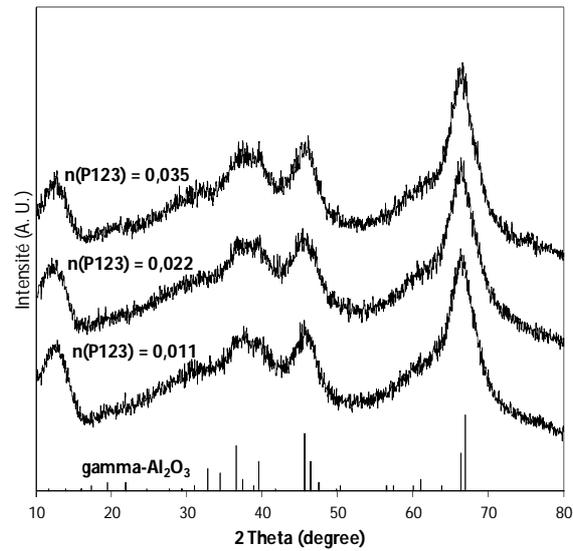


Figure 3. Diffractogrammes de rayons X des alumines obtenues par peptisation : Effet de la quantité de P123.

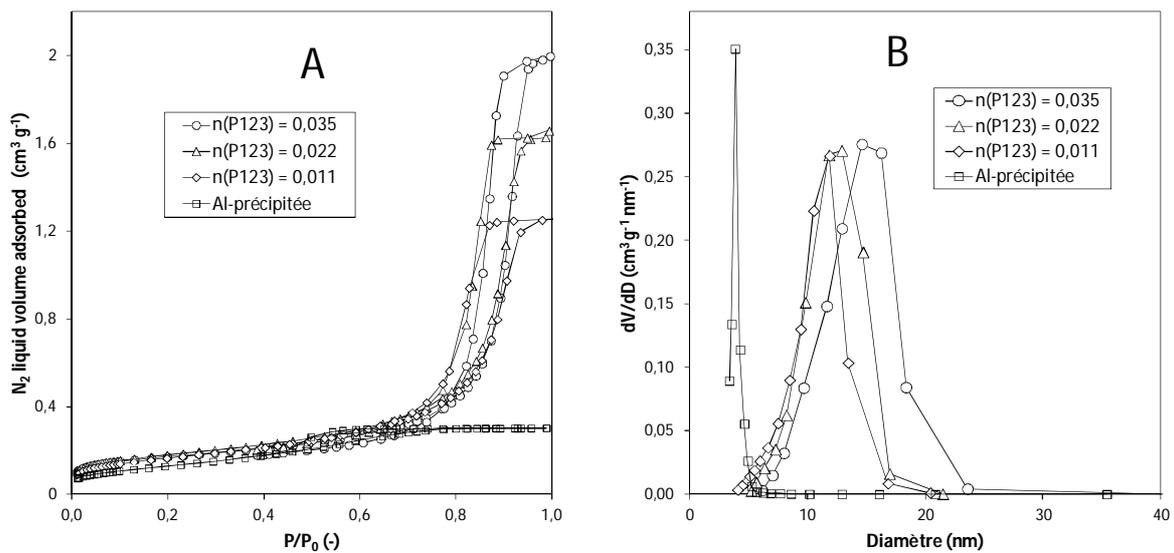


Figure 4. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution de la taille de pore BJH à la désorption (B) : effet de la quantité de P123 ajoutée.

Le Tableau 2 résume les propriétés physiques des alumines peptisées avec des quantités variables de structurant, comparées avec celles d'une alumine précipitée et calcinée sans étape de peptisation (Al-précipitée).

**Tableau 2. Effet de la quantité de P123 ajoutée (conditions de précipitation et de peptisation maintenues constantes) sur les propriétés physiques de l'alumine obtenue après calcination à 550 °C.**

Echantillon	n(P123) (mol)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
AIP-0,8HNO <sub>3</sub> -c550	<b>0,011</b>	381	1,26	11,9
	<b>0,022</b>	411	1,63	12,9
	<b>0,035</b>	391	1,98	13,9
Al-précipitée-c550	-	293	0,30	3,8

La surface spécifique obtenue pour l'alumine précipitée est de 293 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, une surface classique pour une alumine obtenue par précipitation de nitrate d'aluminium par l'ammoniaque, suivie d'une étape de calcination à 550 °C. La taille de pore obtenue est de 3,8 nm et le volume poreux de 0,3 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, valeurs similaires à ce qui est présenté dans la littérature pour des aluminas  $\gamma$  conventionnelles<sup>4, 5</sup>. Ces résultats sont aussi en accord avec ceux obtenus par Liu et al.<sup>1</sup> pour l'alumine précipitée sans structurant : surface spécifique 269 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, volume poreux 0,31 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et diamètre de pore 4,2 nm. On observe que l'ajout de P123 suite à l'étape de peptisation permet d'augmenter de manière sensible la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre de pore : les surfaces spécifiques sont environ 1,3-1,4 fois plus élevées que pour l'alumine de référence, le volume poreux augmente de 0,3 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> à des valeurs supérieures à 1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, les diamètres de pores sont supérieurs à 10 nm contre une valeur de 3,8 nm pour l'alumine de référence. Liu et al.<sup>1</sup> ont également observé des augmentations du même ordre de grandeur suite à l'ajout de structurant par rapport à l'alumine précipitée. La quantité de P123 ajoutée n'a que peu d'effet sur la surface spécifique obtenue qui reste égale à 400 ± 20 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Une augmentation de la quantité de P123 de 0,011 mol à 0,035 mol entraîne cependant une augmentation du volume poreux (de 1,26 à 1,98 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) et de la taille de pore (de 11,9 à 13,9 nm).

Par ajustement de la quantité de structurant, il est possible d'obtenir une alumine à grande aire spécifique (environ 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), possédant une taille de pore de 13,9 nm, ainsi qu'un volume poreux de 1,98 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui est largement supérieur aux valeurs obtenues pour l'alumine préparée sans structurant. Nous obtenons donc une alumine présentant une surface spécifique élevée, typique d'une solide obtenu par voie sol-gel, et ayant des propriétés poreuses proches de celles d'un aérogel (volume poreux et diamètre de pore élevés)<sup>6</sup>, et ce, sans ajustement de la température de calcination, ni des conditions de peptisation et de précipitation. Ces propriétés poreuses, hors surface spécifique, sont modulables par contrôle de la quantité de structurant ajouté.

Le rôle du P123 semble plutôt être celui d'un inhibiteur de l'agrégation des cristaux d'alumine plutôt que celui d'un structurant. On obtiendrait donc des agrégats de particules plus « aérés » après ajout de l'agent organique que dans le cas d'un précipité classique (diminution du degré de connexion entre les particules élémentaires), ce qui permettrait d'expliquer le faible gain de surface et les augmentations importantes de la taille de pore et du volume poreux.

Les distributions en taille de pore obtenues pour les alumines préparées en présence de structurant sont plus larges que l'alumine sans structurant. Pour expliquer ce résultat, il est accepté que la porosité est générée par l'agencement aléatoire des cristallites élémentaires d'alumine et sachant que les pores n'ont pas de forme et de taille régulières, mais un très grand volume, les distributions de taille des pores de ces échantillons sont beaucoup plus larges que celle de l'échantillon de référence préparé sans structurant.

### II.3.b. Effet de la quantité d'acide nitrique

Quatre alumines ont été préparées en maintenant constantes les conditions de précipitation et de peptisation et en faisant varier la quantité d'acide nitrique ajoutée pour l'étape de peptisation. Ainsi nous avons varié les rapports molaires  $\text{HNO}_3/\text{Al}$  de 0,8 mol à 3,1 mol.

La Figure 5 présente les diffractogrammes des quatre échantillons préparés. Dans tous les cas, nous obtenons des alumines  $\gamma$  cristallisées, après calcination à 550 °C, par référence au fichier JCPDS n°010-0425.

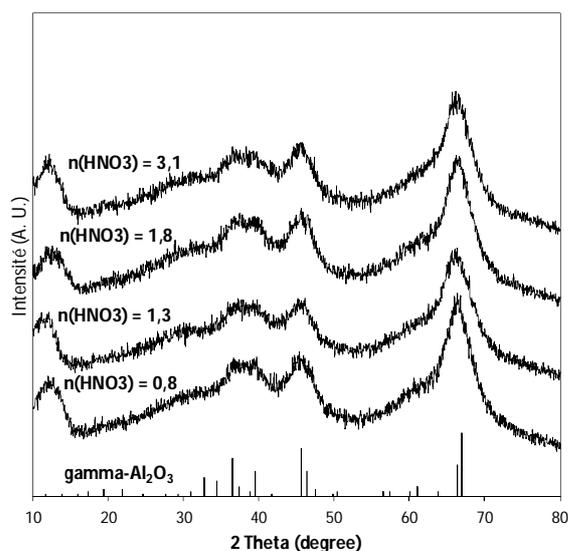


Figure 5. Effet de la quantité de  $\text{HNO}_3$  sur les diffractogrammes de rayons X des échantillons.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les différentes alumines sont présentées Figure 6A. Excepté dans le cas de l'échantillon préparé avec une composition molaire en  $\text{HNO}_3$  de 3,1, les isothermes sont de type IV, et les hystérèses proches de type H1. Ce résultat est similaire à celui obtenu dans le cas de l'étude de l'effet de la quantité de P123 ajoutée avant évaporation du solvant. On note cependant dans le cas de l'échantillon  $n(\text{HNO}_3) = 3,1$  l'absence d'un palier net d'adsorption à haut  $P/P_0$ . Ceci peut s'expliquer par la large taille de pore présentée par l'échantillon, ce qui se traduit expérimentalement par une fin d'adsorption à haut  $P/P_0$ , phénomène pouvant masquer le palier d'adsorption (suggéré par le point d'inflexion sur les deux premiers points de désorption). Les distributions en taille de pore sont larges et nous pouvons observer un décalage vers des diamètres de pores plus grands quand la quantité d'acide ajoutée est supérieure à 1,3 mol, Figure 6B.

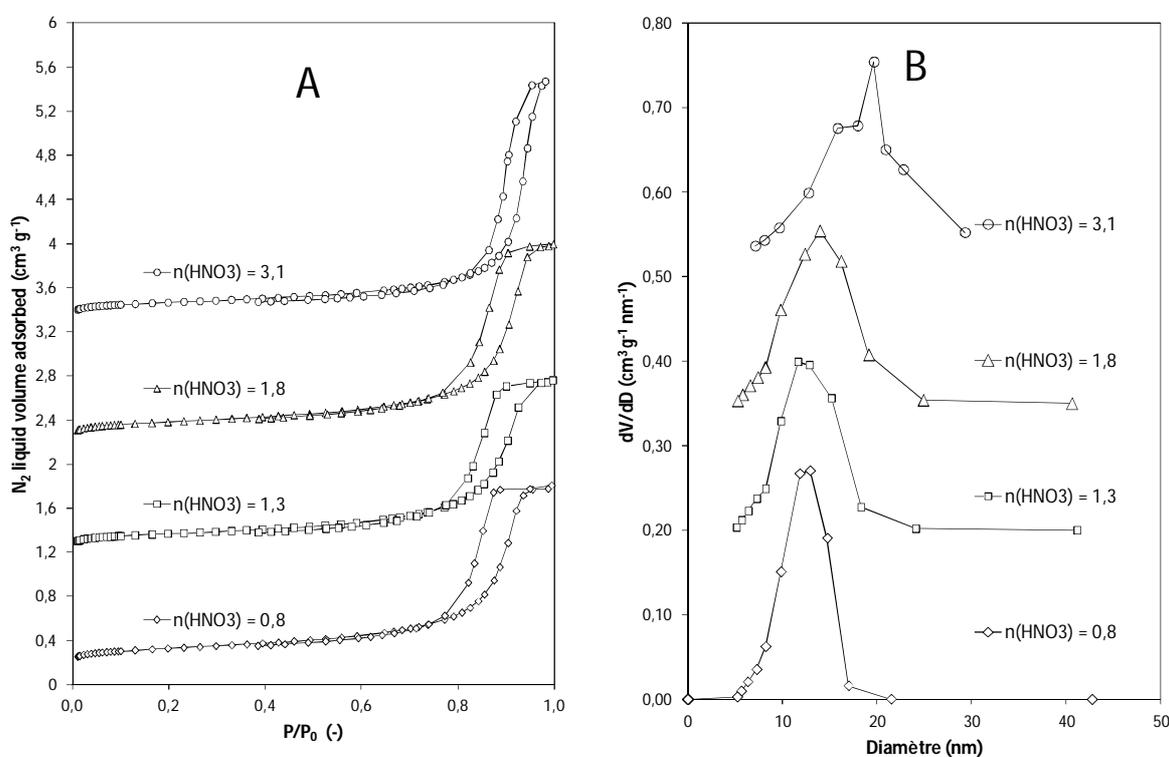


Figure 6. Effet de la quantité d' $\text{HNO}_3$  ajoutée à l'étape de peptisation sur les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A), la distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

Le Tableau 3 résume les propriétés physiques des alumines obtenues en variant l'acidité de la solution de peptisation. Le rapport molaire P123/Al est constant et égal à 0,022 mol. Ces valeurs sont comparées à celles de l'alumine obtenue par précipitation et calcinée sans étape de peptisation (Al-précipitée-c550).

**Tableau 3. Effet de la quantité d'HNO<sub>3</sub> ajoutée lors de l'étape de peptisation (conditions de précipitation et d'ajout du structurant maintenues constantes) sur les propriétés physiques de l'alumine obtenue après calcination à 550 °C.**

Echantillon	n(HNO <sub>3</sub> ) (mol)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	Structure cristalline
AIP-0,022P123-c550	<b>0,8</b>	411	1,63	12,9	Alumine γ
	<b>1,3</b>	386	1,54	11,7	Alumine γ
	<b>1,8</b>	416	1,77	14,0	Alumine γ
	<b>3,1</b>	378	2,12	19,7	Alumine γ
Al-précipitée-c550	-	293	0,30	3,8	Alumine γ

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la quantité d'acide nitrique ajoutée à la peptisation n'entraîne pas de modification importante de la surface spécifique, dans l'intervalle étudié. En effet, la surface reste toujours de l'ordre de  $400 \pm 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ceci suggère que la taille des cristallites d'alumine est faiblement altérée lors de l'étape de peptisation, et que les cristallites élémentaires vont développer dans tous les cas des surfaces théoriques relativement constantes. Parallèlement, une augmentation du volume poreux et de la taille de pore avec l'augmentation de l'acidité du milieu de peptisation est clairement observée. Ceci peut être attribué à une réorganisation différente des cristallites élémentaires lors de l'augmentation de l'acidité de la solution de peptisation. Il est ainsi possible, avec une peptisation de composition molaire d'acide nitrique de 3,1, d'obtenir un volume poreux supérieur à  $2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  et une taille de pore proche de 20 nm, ce qui est près de cinq fois supérieur à ce qui est obtenu sur l'alumine non peptisée (Al-précipitée-c550).

#### **II.4. Application de la peptisation à des solides séchés.**

Afin de pouvoir transposer ce mode de synthèse à d'autres alumines, l'effet d'une étape intermédiaire de séchage avant peptisation a été étudié sur des solides préparés par précipitation et par synthèse sol-gel. La procédure a ensuite été appliquée à différents précurseurs d'alumines commerciales. Deux alumines (présentant des indices de dispersibilité variables – de peu dispersible à totalement dispersible en milieu HNO<sub>3</sub>) ont donc été fournies par IFPEN afin d'effectuer des tests préliminaires, et ainsi évaluer le potentiel de cette méthode pour la modification d'alumines commerciales.

### II.4.a. Application de la peptisation à des solides séchés obtenus par précipitation.

Le précipité obtenu par le protocole décrit au paragraphe III.1 a été filtré, puis séché à 60 °C pendant trois jours. Le solide sec a ensuite été peptisé puis calciné. Le rapport molaire de structurant P123 utilisé est constant et égal à 0,022 mol. Cette étude a été effectuée à deux teneurs en acide. Lors de la première synthèse avec 0,8 mol, il a été observé que le précipité ne se redispersait pas totalement, et qu'une fraction importante du solide décantait au fond du réacteur. Le deuxième essai a été effectué en ajoutant non plus la même composition molaire d'acide nitrique, mais 13,0 mol comme rapport molaire. La quantité a été déterminée expérimentalement, jusqu'à disparition de la fraction non dispersée du premier essai. Nous avons cependant rencontré des problèmes pour la calcination de cet échantillon, avec environ 5% de carbone résiduel (évalué par TG-DSC) sur l'échantillon après calcination à 550°C.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les différentes alumines sont présentées Figure 7. La forme de l'isotherme du gel frais peptisé est de type IV, tandis que les formes des isothermes des solides séchés avant l'étape de peptisation est de type II-IV. L'évolution de la forme de l'isotherme laisse supposer que les particules d'alumine n'ont pas été complètement détachées lors de la peptisation à 0,8 comme composition molaire d' $\text{HNO}_3$ : nous obtenons une isotherme intermédiaire entre celle de l'alumine de référence et le gel frais peptisé.

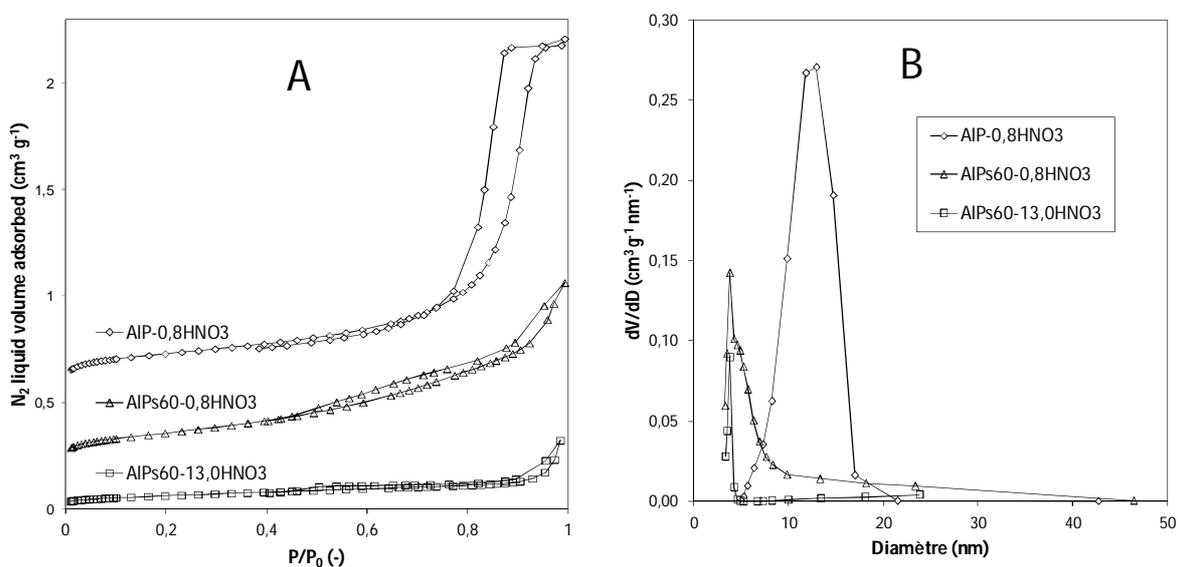


Figure 7. Effet d'une étape intermédiaire de séchage avant l'étape de peptisation post synthèse (conditions de précipitation et d'ajout du structurant maintenues constantes). Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

Il est évident que l'étape intermédiaire de séchage diminue fortement l'efficacité de l'étape de modification post-synthèse, ainsi les solides séchés avant peptisation présentent des volumes poreux inférieurs à  $0,76 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et des diamètres de pore autour de 3,8 nm, valeurs considérablement plus faibles que celles obtenues sur l'échantillon peptisé frais. On observe néanmoins une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux du solide  $n(\text{HNO}_3) = 0,8$  par rapport au solide non peptisé sans structurant (Al-précipitée-c550).

**Tableau 4. Effet d'une étape intermédiaire de séchage avant l'étape de peptisation post synthèse (conditions de précipitation et d'ajout du structurant maintenues constantes).**

Echantillon	T <sub>séchage</sub> (°C)	n(HNO <sub>3</sub> ) (mol)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)	Structure cristalline
AIP-0,022P123-c550	n.s.	<b>0,8</b>	411	1,63	12,9	Alumine $\gamma$
AIPs60-0,022P123-c550	60	<b>0,8</b>	360	0,76	3,8	Alumine $\gamma$
	60	<b>13,0</b>	140	0,23	3,8	Alumine $\gamma$

La peptisation, avec une concentration en acide égale à 0,8, du solide séché conduit à une mauvaise redispersion du précipité. Toutefois après l'ajout du structurant et calcination, une augmentation de la surface spécifique de l'alumine est observée. Donc, il semble qu'une mauvaise peptisation diminue l'effet du P123.

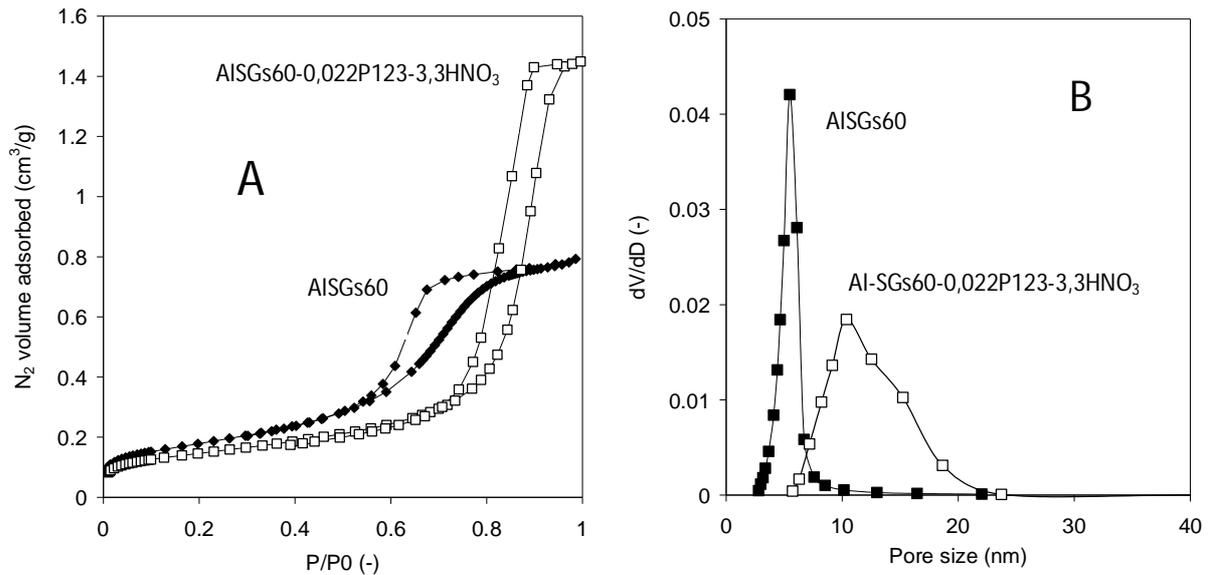
La quantité d'acide est un paramètre essentiel dans l'étape de peptisation des alumines, ainsi si l'acidité augmente vers de valeurs de pH inférieures à 3, les particules de boehmite ont tendance à se redissoudre<sup>7</sup>. Dans le cas du solide séché et peptisé avec un rapport molaire d'acide nitrique égal à 13, le pH de la solution de peptisation se situe autour de 2, ce qui suggère que certaines particules de boehmite vont se dissoudre et donc que l'étape de peptisation est altérée. Cette redissolution peut être à l'origine des mauvais résultats texturaux obtenus pour cet échantillon.

#### **II.4.b. Application de la peptisation à des solides séchés préparés par voie sol-gel.**

Le Tableau 5 résume l'évolution des propriétés physiques d'une alumine obtenue par peptisation d'un Sol-Gel préalablement séché à 60 °C. Le sol-gel a été préparé selon la méthode décrite par Lee et al.<sup>8</sup>, laquelle emploie comme précurseur l'aluminium sec-butoxide en présence d'un surfactant cationique cetyltriméthylammonium bromide (CTABr). On observe que l'étape de modification post synthèse permet l'obtention d'une taille de pore et d'un volume poreux plus élevé

que sur le solide précurseur. Cependant, une diminution de la surface spécifique, autour de  $340 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  après peptisation et calcination, est observée.

L'effet de la peptisation est clairement observé sur la forme des isothermes (Figure 8A), avec une modification de la forme de l'hystérésis du type H2 à H1, ce qui suggère une morphologie poreuse modifiée (pores avec moins de constriction). Le volume poreux et la taille de pore (Figure 8B) sont eux aussi largement augmentés.



**Figure 8.** Effet de l'étape de modification post synthèse sur les propriétés d'une alumine obtenue par voie sol-gel - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

**Tableau 5.** Effet de l'étape de modification post synthèse sur les propriétés d'une alumine obtenue par voie Sol-Gel.

Echantillon	Précurseur	Aspect après ajout HNO <sub>3</sub>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)
AISGs60c550	(SolGel non peptisé)		410	0,81	5,5
AISGs60-0,022P123-3,3HNO <sub>3</sub> c550	sol-gel séché 60°C	translucide	336	1,44	10,4

### II.4.c. Application de la peptisation à des alumines commerciales.

Deux alumines d'origine commerciale, présentant des indices de dispersibilité variables, Versal 250 et Pural SB3, ont été peptisées dans les conditions du solide AIP-0,022P123-3,1HNO<sub>3</sub>, après dispersion de 2,5 g de poudre dans 100 mL d'H<sub>2</sub>O. La Figure 9 présente les isothermes et distributions en taille de pore des alumines commerciales peptisées. La forme des isothermes obtenues suggère qu'il sera nécessaire, ici aussi, d'ajuster la quantité d'acide et le temps de peptisation afin d'arriver à un contrôle de la porosité du solide final. La répartition en taille de pore de la Pural peptisée montre un net décalage vers des diamètres de pore plus élevés par rapport à la Versal peptisée. Les distributions en taille de pore sont larges, ce qui est caractéristique des alumines préparées par cette méthode.

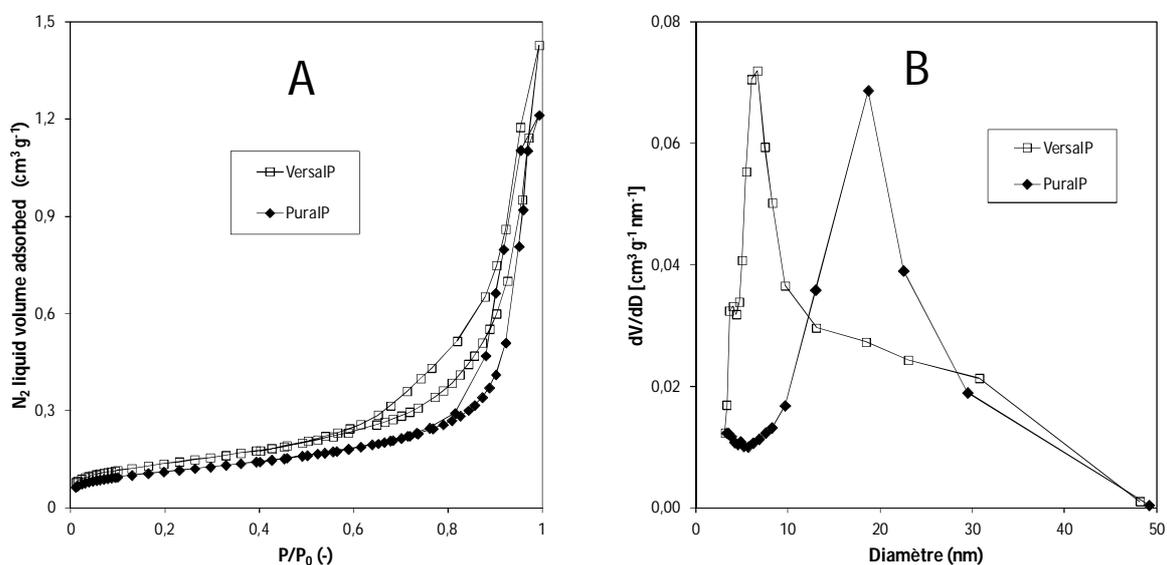


Figure 9. Extrapolation du mode de synthèse aux alumines commerciales. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

Le Tableau 6 résume les propriétés physiques des alumines peptisées obtenues à partir de l'alumine Versal 250 (VersalP) et Pural SB3 (PuralP). Les propriétés physiques des alumines commerciales calcinées à 550 °C et de l'alumine synthétisée dans des conditions similaires (AIP-0,022P123-3,1HNO<sub>3</sub>-c550) sont ajoutées comme points de comparaison.

**Tableau 6. Extrapolation du mode de synthèse PSM aux échantillons commerciaux (température de calcination 550 °C).**

CODE	Précurseur	Aspect après ajout HNO <sub>3</sub>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
AIP-0,022P123-3,1HNO <sub>3</sub> c550	précipité frais	translucide	378	2,12	18,2
Versal 250	Alumine non peptisée		263	0,94	8,9
VersalP-0,022P123-3,1HNO <sub>3</sub> c550	Versal 250	blanc, décante	308	1,43	6,7
Pural SB3	Alumine non peptisée		179	0,46	7,3
PuralP-0,022P123-3,1HNO <sub>3</sub> c550	Pural SB3	translucide	243	1,21	18,7

Il n'est pas possible, à partir des deux échantillons commerciaux, d'obtenir des surfaces spécifiques et des volumes poreux comparables à ceux obtenus sur l'échantillon de référence (AIP-0,022P123-3,1HNO<sub>3</sub>-c550), obtenu par peptisation du précipité frais. Toutefois, les propriétés texturales des alumines commerciales sont modifiées par l'étape de peptisation. L'amélioration des propriétés est plus marquée dans le cas de la Pural SB3, pour laquelle le volume poreux et le diamètre de pore augmentent de 60-70 % par rapport à la valeur obtenue par simple calcination. Ces résultats obtenus sur l'échantillon Pural SB3 peuvent s'expliquer par l'étape de peptisation pendant laquelle cette alumine se disperse convenablement (aspect translucide après l'ajout de HNO<sub>3</sub>). Ainsi, l'échantillon Versal 250 ne se dispersant pas convenablement à la peptisation, les modifications texturales sont moindres.

## II.5. Conclusion

Les résultats obtenus par la voie de mésostructuration post synthèse (PSM) montrent que cette approche permet l'obtention d'alumines présentant des propriétés texturales attrayantes. En effet, des surfaces spécifiques de l'ordre de 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, avec des tailles de pore supérieures à 10 nm et des volumes poreux supérieurs à 1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> peuvent être aisément obtenus. De plus, il semble qu'un contrôle aisé de la taille de pore (et donc du volume poreux) soit possible par le contrôle de l'étape de peptisation, tout en maintenant des surfaces spécifiques constantes autour de 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Il faut noter que l'obtention de telles propriétés physiques, à partir d'un hydrate d'alumine précipité en milieu aqueux, est rarement reportée dans la littérature académique, même pour les solides mésostructurés pour lesquels les surfaces spécifiques excèdent rarement 300-350 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, et les tailles de pore restent inférieures à 10 nm<sup>9, 10</sup>. On peut néanmoins se poser la question de l'effet réel du P123, qui semble plutôt être un inhibiteur de l'agrégation des cristaux d'alumine, que jouer le rôle

d'un structurant. On obtiendrait donc des agrégats de particules plus « aérés » après ajout de l'agent organique que dans le cas d'un précipité classique (diminution du degré de connexion entre les particules élémentaires), ce qui permettrait d'expliquer le faible gain de surface et l'augmentation importante de la taille de pore et du volume poreux.

Les résultats des analyses texturales, obtenus sur les solides avec séchage intermédiaire avant peptisation et l'extrapolation à la modification d'alumines commerciales, sont encourageants. Il est cependant nécessaire d'ajuster les conditions de peptisation afin d'améliorer les propriétés de l'alumine finale, afin d'arriver à un contrôle fin de la porosité du solide, et notamment le maintien d'une surface spécifique autour de  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Notons aussi que les étapes d'optimisation de précipitation pré-PSM et d'ajustement des conditions de calcination n'ont pas été étudiées. De même l'utilisation d'autres structurants de type diblocs ou triblocs copolymères, mais également de tensioactifs ioniques pourrait être envisagée.

### **III. Alumines mésoporeuses préparées par voie sol-gel assistée d'un structurant non ionique (Alumines sol-gel)**

Les premières études sur la synthèse d'alumines par voie sol-gel en présence de structurants non ioniques a été publié au milieu des années 1990 par Bagshaw et al.<sup>11, 12</sup>. Les structurants employés étaient de type diblocs copolymère R-(EO)<sub>n</sub> (Tergitol, Igepal, Triton). Ces copolymères contiennent un groupement hydrophile, polyéthylène oxyde (EO) avec n groupements éthylène oxyde (EO) et une partie hydrophobe correspondant à un groupe hydrocarboné (R). Les auteurs utilisent également des structurants de type (EO)<sub>n</sub>-(PO)<sub>m</sub>-(EO)<sub>n</sub> appelés Pluronic, où la partie hydrophobe correspond au groupe polypropylène oxyde (PPO) avec m unités de propylène oxyde (PO) liés à deux groupes hydrophiles polyéthylène oxyde (PEO). Après ces publications, l'utilisation de ce type de molécules structurantes neutres pour les synthèses des alumines est devenue courante<sup>9, 10</sup>. Parmi les structurants neutres les plus employés de type triblocs copolymère on trouve dans la littérature le Pluronic P123, Pluronic P84, Pluronic P64L et Pluronic P65. La différence entre eux se situe dans le nombre de groupes PO et EO, ce qui se traduit par des chaînes plus ou moins longues et donc par des propriétés différentes, notamment sur les masses moléculaires et les solubilités dans l'eau. Le Pluronic P123 est le structurant employé pour cette étude car il permet d'atteindre les objectifs en termes de propriétés physiques du solide final. Le Tableau 7 résume les

propriétés texturales de quelques alumines synthétisées à partir de divers précurseurs à différentes températures de calcination, en présence de triblocs copolymère de type P123.

**Tableau 7. Propriétés physiques de quelques échantillons synthétisés par voie sol-gel en présence de P123.**

Ref	Précurseur d'Aluminium	Dp (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	T <sub>calcination</sub> (°C)	Structure cristalline
<sup>2</sup>	Aluminium sec-butoxide	10,8	487	500	Alumine γ
<sup>13</sup>	Butanolate d'aluminium	6,7	410	400	Alumine γ
<sup>14</sup>	Aluminium iso-propoxide	4,1	450	400	Amorphe
		4,4	256	900	Alumine γ
<sup>15</sup>	Aluminium ter-butoxide	14	300	400	Alumine γ
<sup>16</sup>	Aluminium sec-butoxide	5,7 – 8,9	385 - 451	540	Alumine γ

Parmi les alumines présentées, on observe que la méthode décrite par Zhang et al.<sup>2</sup> conduit à l'obtention d'alumines présentant des propriétés texturales proches de celles recherchées, dont des surfaces supérieures à 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et des diamètres de pores supérieurs à 8 nm.

En raison du peu d'information disponible pour le mode de synthèse, la première étape consiste à décrire le protocole de synthèse mis au point et vérifier la reproductibilité de la synthèse. Par la suite, l'étude de l'influence des paramètres de synthèse tels que la vitesse d'agitation lors des étapes d'hydrolyse et de vieillissement, la quantité de structurant, la température d'hydrolyse, la température de traitement hydrothermal et la quantité d'eau sur les propriétés texturales des alumines sol-gel est présentée.

### III.1. Protocole de synthèse

Les synthèses présentées dans le cadre de ce rapport s'inspirent donc du protocole décrit par Zhang et Pinnavaia<sup>2</sup>. Les produits nécessaires à la synthèse sont le Poly(éthylène glycol)-block-poly(propylène glycol)-block-poly(éthylène glycol) – Pluronic P123 (le structurant), l'aluminium-sec-butoxyde (Alfa Aesar, Aldrich 97%) et le 1-Butanol (Alfa Aesar, Fisher Scientifique, Aldrich, 99,5%+). Les produits ont été utilisés sans purification supplémentaire. Nous décrivons ci-dessous le protocole détaillé dans le cas d'une synthèse d'alumine avec une étape d'hydrolyse à 15 °C, suivie d'une étape d'autoclavage à 45 °C. La composition molaire du mélange réactionnel initial est de 1 Al<sup>3+</sup> : 0,2 P123 : 15,5 ButOH : 3,0 H<sub>2</sub>O. Dans un premier temps, le structurant est dissous dans le solvant à une

température de 35 °C sous agitation mécanique à 400 rpm. Après dissolution totale du structurant, la température d'hydrolyse est ajustée (dans cet exemple à 15 °C). Le précurseur d'aluminium est alors ajouté goutte à goutte, et le mélange est laissé sous agitation à 400 rpm pendant 1 heure. Ensuite, l'étape d'hydrolyse est effectuée par ajout goutte à goutte d'une solution d'eau et de solvant ( $V_{\text{ButOH}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ). Si la solution prend en masse, la vitesse d'agitation est augmentée pour briser le gel. La solution est ensuite laissée pendant 4 h sous agitation à la même température que celle employée pour l'étape d'hydrolyse. Le contenu du réacteur est ensuite transvasé dans un autoclave en téflon et placé en étuve à la température désirée pendant 40 h. Après autoclavage, le produit est filtré et lavé deux fois au butanol, puis séché à 60 °C pendant 24 h. Finalement, le produit sec est calciné en four à moufle (rampe de température = 1 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 600 °C pendant 4 h). La Figure 10 résume les étapes du protocole de synthèse des alumines Sol-Gel.

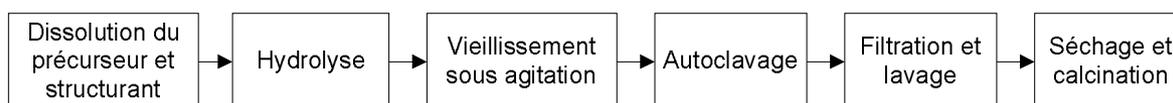


Figure 10. Schéma des étapes du protocole de synthèse des alumines sol-gel.

Sachant que la synthèse s'avère difficilement reproductible et afin de mieux contrôler la température du mélange et l'agitation pendant les trois premières étapes de synthèse (dissolution du précurseur et structurant, hydrolyse et vieillissement sous agitation), nous avons opté pour un réacteur double enveloppe avec chicanes relié à un bain thermostaté, et pour une agitation mécanique avec indication digitale de la vitesse d'agitation (Figure 11).



Figure 11. Vue schématique du montage utilisé pour la synthèse des alumines Sol-Gel.

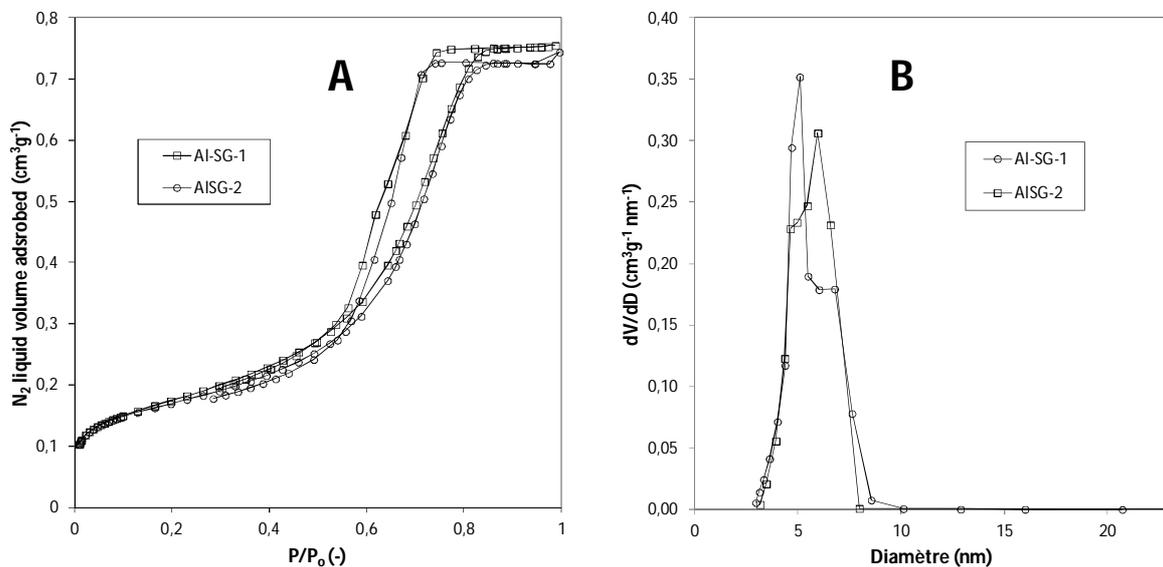
### III.2. Reproductibilité des synthèses

Les résultats obtenus pour deux synthèses effectuées dans des conditions similaires, avec le protocole décrit précédemment, sont présentés Tableau 8 et Figure 12. On observe que les deux échantillons (AISG-1 et AISG-2) présentent des propriétés physiques proches, avec un écart sur les surfaces spécifiques et le volume poreux inférieur à 5% ce qui est satisfaisant. On note cependant un écart plus important sur la taille des mésopores, avec une différence de 0,8 nm entre les deux échantillons.

**Tableau 8. Propriétés texturales du test de reproductibilité des alumines sol-gel (paramètres de synthèse maintenues constantes).**

Code	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
AISG-1	401	0,75	5,1
AISG-2	389	0,76	5,9

L'écart sur la taille de pore est cependant peu significatif si l'on observe la répartition en taille de pore (Figure 12B), puisque la différence se situe principalement sur le maximum et non sur la largeur de la répartition poreuse.



**Figure 12. Test de reproductibilité - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).**

De même, les deux échantillons, après calcination à 600 °C, présentent des réflexions propres à la structure de l'alumine  $\gamma$ , comme illustré sur la Figure 13, par référence au fichier JCPDS n°010-0425. Le protocole de synthèse utilisé est donc suffisamment reproductible pour permettre une étude de l'effet des différents paramètres de synthèse.

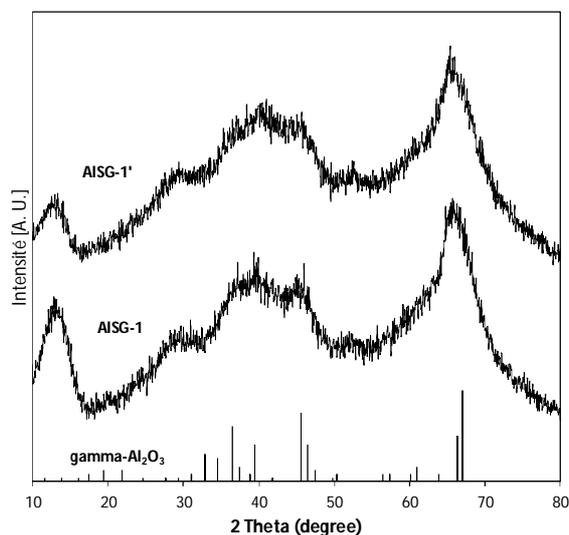


Figure 13. Test de reproductibilité - Diffractogrammes de rayon X.

### III.3. Etude de l'effet des paramètres de synthèse

Après avoir vérifié la reproductibilité de la synthèse, l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés texturales des alumines obtenues a été étudié. Ainsi, nous avons étudié : la vitesse d'agitation lors des étapes d'hydrolyse et de vieillissement, l'effet du structurant, la quantité de structurant, la température d'hydrolyse, la température d'autoclavage et la quantité d'eau utilisé pour l'hydrolyse.

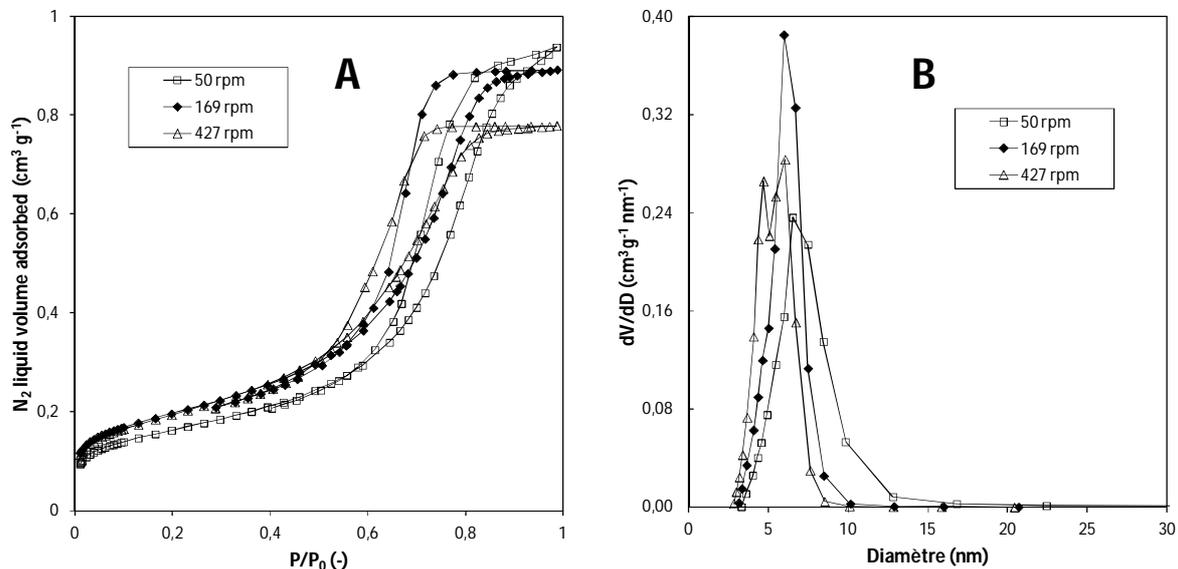
#### III.3.a. Effet de la vitesse d'agitation lors des étapes d'hydrolyse et de vieillissement

Afin d'ajuster les conditions expérimentales d'hydrolyse, nous avons premièrement étudié l'effet de la vitesse d'agitation sur les propriétés texturales des solides. Les résultats obtenus, en augmentant la vitesse d'agitation de 50 rpm à 430 rpm, sont présentés Tableau 9 et Figure 14.

**Tableau 9. Effet de la vitesse d'agitation sur les propriétés physiques des alumines sol-gel (température d'hydrolyse 15°C, température traitement hydrothermal 45 °C, composition molaire 1 Al<sup>3+</sup> : 0,2 P123 : 15,3 ButOH : 2,9 H<sub>2</sub>O).**

Vitesse d'agitation (rpm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)
<b>427</b>	445	0,78	6,0
<b>169</b>	450	0,89	5,9
<b>50</b>	374	0,92	6,5

On observe que l'augmentation de la vitesse d'agitation de 50 rpm à 169 rpm permet d'augmenter sensiblement la surface spécifique (+20 %) mais entraîne une diminution légère de la taille de pore (-8 %), alors que le volume poreux reste sensiblement constant (-4 %) (Tableau 9). Alors qu'une modification visible était observée lors de l'augmentation de la vitesse d'agitation de 50 rpm à 169 rpm, une augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 427 rpm n'entraîne pas d'augmentation supplémentaire de la surface spécifique, ni de diminution de la taille de pore. Seul le volume poreux diminue légèrement (-12 %). Il semble donc préférable de fonctionner à vitesse d'agitation intermédiaire (169 rpm).



**Figure 14. Effet de la vitesse d'agitation - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).**

La forme des isothermes reste inchangée quelle que soit la vitesse d'agitation (type IV, selon la classification IUPAC). Les hystérèses sont de type H1-H2, ce qui suggère une porosité

intraparticulaire irrégulière, avec formation de pores de formes variables. Il semble cependant qu'une augmentation de la vitesse d'agitation permette l'obtention d'une répartition en taille de pore plus étroite. Dans tous les cas, nous obtenons des alumines cristallisées (Figure 15).

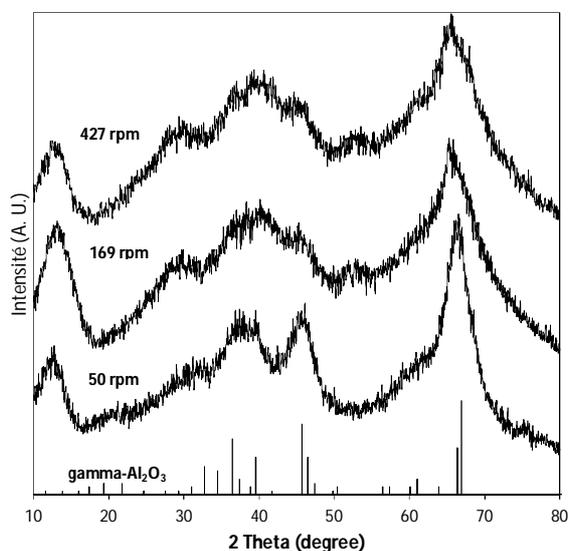


Figure 15. Effet de la vitesse d'agitation - Diffractogrammes de rayon X.

### III.3.b. Effet du structurant

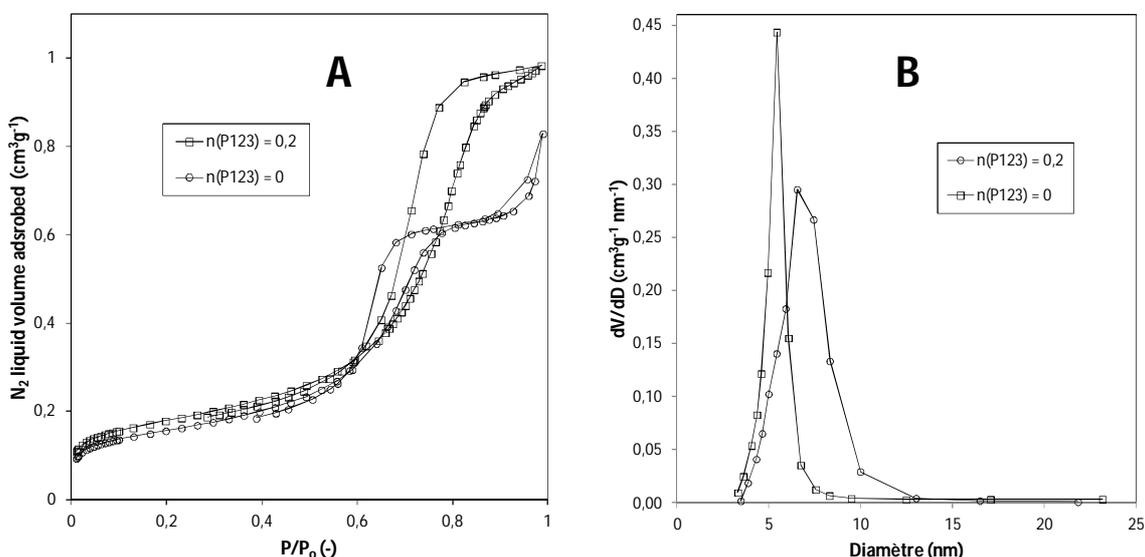
Il s'agit ici d'un test de vérification concernant l'utilité du structurant pour la synthèse, ainsi que de son effet sur les propriétés physiques des solides obtenus par rapport à ceux d'une alumine préparée dans des conditions similaires sans ajout d'agent structurant.

Dans les conditions de synthèse présentées Tableau 10, l'ajout de structurant permet d'obtenir un solide présentant une surface spécifique plus élevée, un volume poreux plus large, ainsi qu'une taille de pore plus élevée. Les gains restent néanmoins faibles : +14% pour la surface spécifique. L'ajout du P123 permet d'obtenir une surface spécifique supérieure à  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et un volume poreux proche de  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , valeurs correspondant aux objectifs de l'étude. La taille de pore est cependant légèrement trop faible puisque la valeur obtenue est de seulement 6,5 nm, alors que l'objectif était de 8-10 nm.

**Tableau 10. Effet de l'emploi de structurant sur les propriétés physiques des alumines sol-gel (température d'hydrolyse 15°C, température de traitement hydrothermal 65 °C, vitesse d'agitation 270 rpm).**

Composition molaire Al <sup>3+</sup> :P123:ButOH:H <sub>2</sub> O	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
1:0,2:15,6:3	409	0,97	6,5
1:0:15,4:3	359	0,72	5,4

Les isothermes obtenues sont présentées Figure 16. Alors que l'échantillon préparé en présence de structurant présente une isotherme de type IV, on observe une isotherme intermédiaire type IV – type II pour l'échantillon de référence. Ceci suggère la formation d'agrégats de particules élémentaires plus homogènes dans le cas de l'alumine synthétisée en présence de structurant. Les répartitions en taille de pore sont elles aussi différentes, et on observe une répartition en taille de pore plus large dans le cas d'une synthèse en présence de structurant. Ceci peut paraître surprenant puisque le rôle de l'agent structurant est l'obtention de répartitions en taille étroites, mais ceci est vrai dans le cas de structures poreuses ordonnées (type hexagonale, cubique). Dans le cas des solides de type alumine présentés ici, la porosité est générée par l'agencement des cristallites élémentaires, et donc la répartition en taille de pore peut être reliée à leur taille et leur arrangement.

**Figure 16. Effet de la quantité de structurant - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).**

### III.3.c. Effet de la quantité de structurant

Les résultats obtenus en augmentant la concentration en structurant de 0,2 mole à 0,6 mole par mole d' $\text{Al}^{3+}$  dans le gel de synthèse sont présentés Tableau 11 et Figure 17. On observe une diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de la concentration en structurant. Un optimum est observé sur la taille de pore et le volume poreux à une concentration en structurant de 0,3 mol dans le gel de synthèse. Il semble donc que, pour maintenir une surface spécifique supérieure à  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , la concentration en structurant doit rester inférieure à 0,3 mol. Cet échantillon (0,3 mol de P123), présente des propriétés physiques qui sont en accord avec les objectifs de l'étude, excepté pour la taille de pore qui reste légèrement inférieure à 8 nm.

Tableau 11. Effet de la quantité de structurant sur les propriétés physiques des alumines sol-gel (température d'hydrolyse  $15^\circ\text{C}$ , température de traitement hydrothermal  $45^\circ\text{C}$ , vitesse d'agitation 400 rpm).

Composition molaire $\text{Al}^{3+}:\text{P123}:\text{ButOH}:\text{H}_2\text{O}$	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
1:0,2:15,3:2,9	445	0,78	6,0
1:0,3:15,3:3,0	412	0,98	7,4
1:0,6:15,1:2,9	337	0,70	6,8

La forme des isothermes n'est pas fortement modifiée par l'augmentation de la quantité de structurant dans le gel de synthèse (type IV), et les alumines présentent toujours une structure de type  $\gamma$  après calcination (Figure 18).

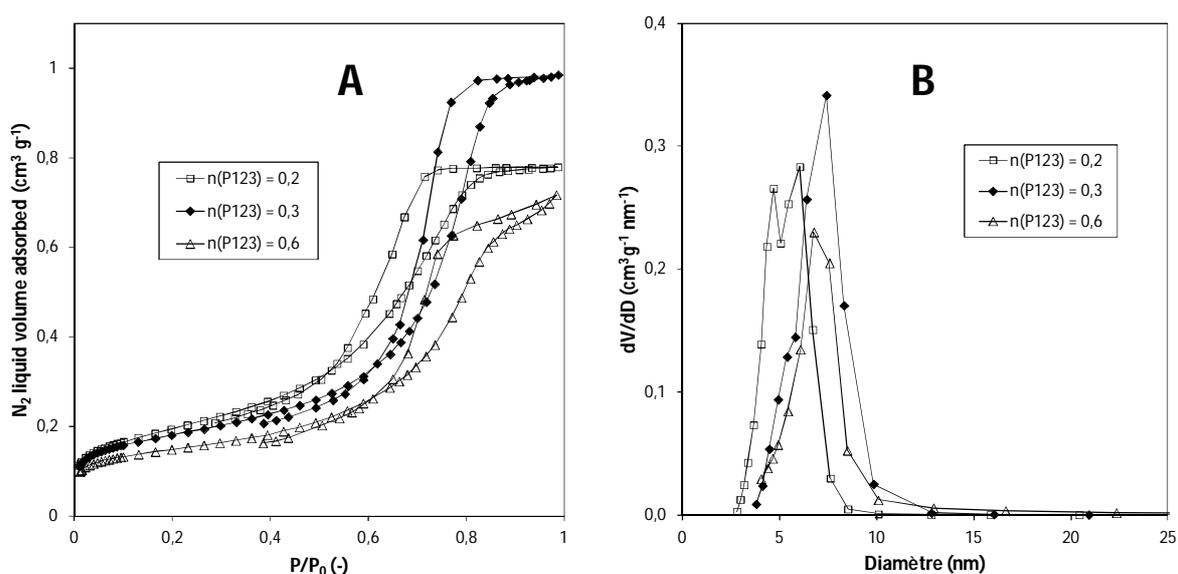


Figure 17. Effet de la quantité de structurant - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

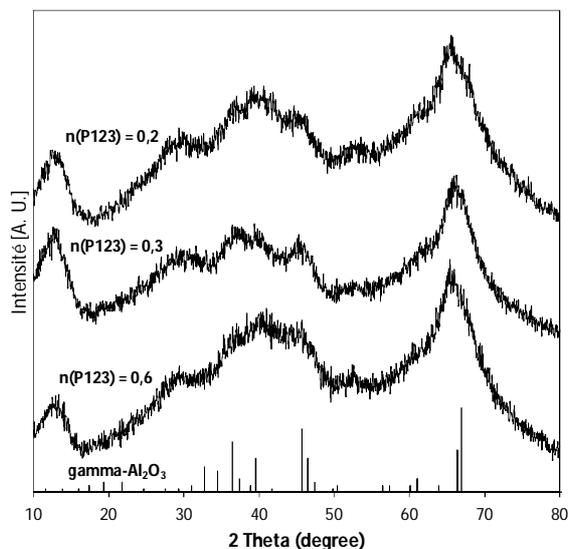


Figure 18. Effet de la quantité de structurant - Diffractogrammes de rayon X.

### III.3.d. Effet de la température d'hydrolyse

Le Tableau 12 présente l'effet de la température d'hydrolyse, comprise entre 15°C à 50°C, sur les propriétés physiques de l'alumine obtenue. On observe qu'une diminution de la température d'hydrolyse permet l'obtention de surfaces spécifiques plus élevées. Ainsi, une surface spécifique de 445  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  est obtenue lors de l'hydrolyse à 15°C. Malheureusement, la taille de pore et le volume poreux sont inférieurs aux objectifs recherchés. Seule une hydrolyse à température ambiante permet l'obtention d'un solide présentant les propriétés physiques adéquates, avec une taille de pore légèrement inférieure à 8 nm (7,5 nm).

Tableau 12. Effet de la température d'hydrolyse sur les propriétés physiques des alumines sol-gel (température de traitement hydrothermal 45 °C, vitesse d'agitation 400 rpm, composition molaire 1  $\text{Al}^{3+}$  : 0,2 P123 : 12,2 ButOH : 3,0  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Température d'hydrolyse (°C)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
50	388	0,76	5,9
Température ambiante	429	1,04	7,5
15	445	0,78	6,0

Les formes d'isothermes, ainsi que les diffractogrammes, restent inchangés (type IV,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ ).

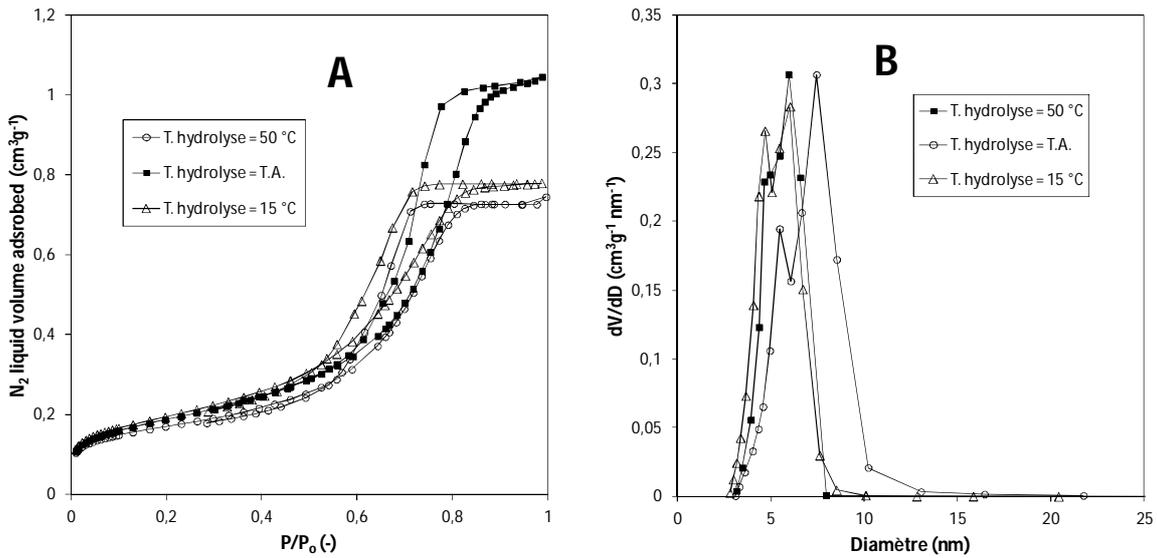


Figure 19. Effet de la température d'hydrolyse - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

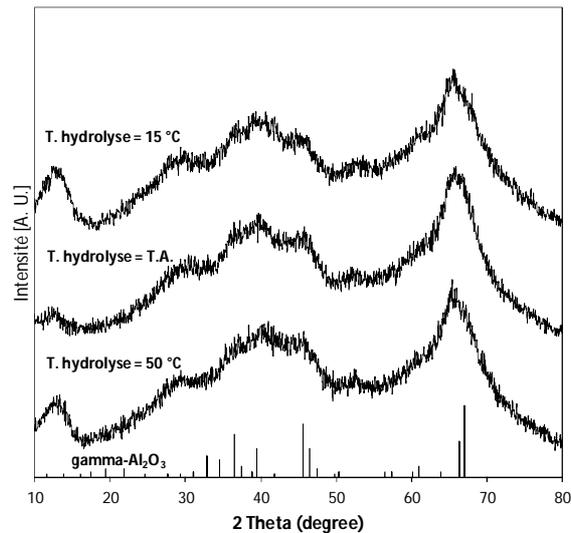


Figure 20. Effet de la température d'hydrolyse - Diffractogrammes de rayon X.

### III.3.e. Effet de la température de traitement hydrothermal

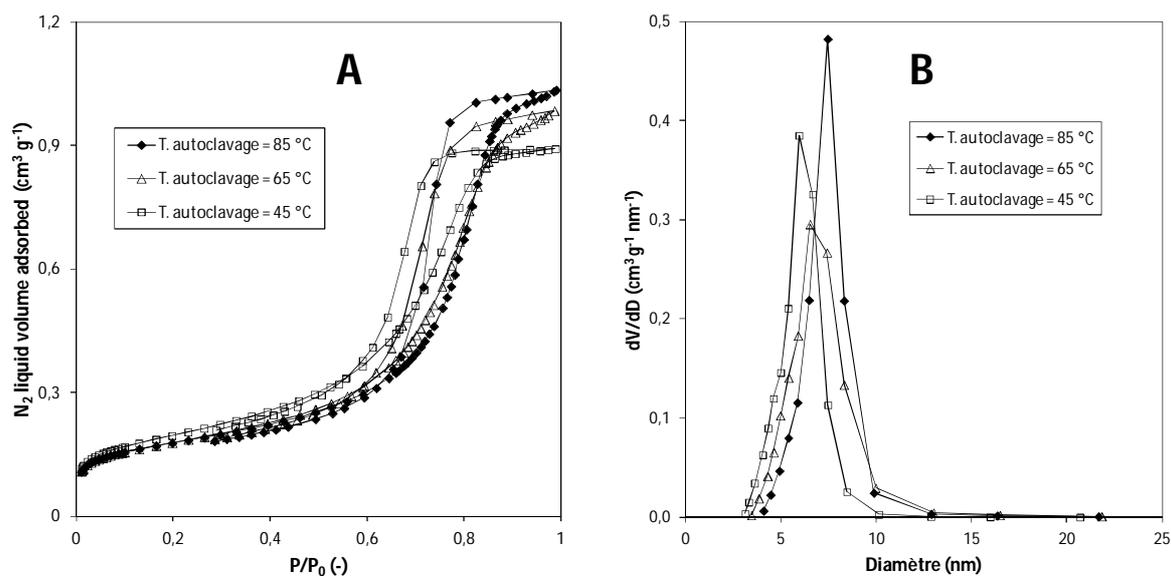
Les résultats obtenus en modifiant la température de traitement hydrothermal de 45 °C à 85 °C sont présentés Tableau 13 et Figure 21. On observe que les surfaces spécifiques restent dans tous les cas supérieures à 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, la surface spécifique la plus élevée ayant été obtenue pour la température de traitement hydrothermal la plus faible (45 °C). On observe que l'augmentation de la température de traitement hydrothermal de 45° à 85 °C permet d'augmenter la taille de pore de 5,9

nm à 7,5 nm. Néanmoins, la taille de pore obtenue après autoclavage à 85 °C reste inférieure à l'objectif de 8 nm.

**Tableau 13. Effet de la température de traitement hydrothermal sur les propriétés physiques des alumines sol-gel (température d'hydrolyse 15 °C, vitesse d'agitation 169 rpm, composition molaire 1 Al<sup>3+</sup> : 0,2 P123 : 15,6 ButOH : 3,0 H<sub>2</sub>O).**

Traitement hydrothermal (°C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
45	450	0,89	5,9
65	409	0,97	6,5
85	407	1,03	7,5

La forme des isothermes, ainsi que les diffractogrammes (Figure 22) restent similaires quelle que soit la température d'autoclavage (type IV, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ).



**Figure 21. Effet de la température de traitement hydrothermal - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).**

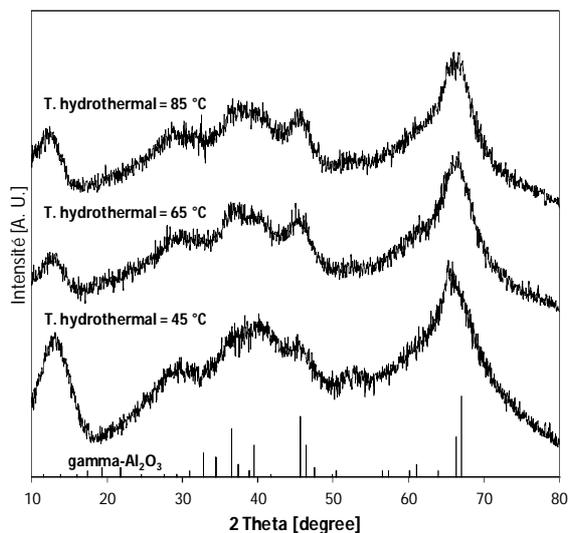


Figure 22. Effet de la température de traitement hydrothermal - Diffractogrammes de rayon X.

### III.3.f. Effet de la quantité d'eau

Les résultats obtenus en augmentant la quantité d'eau de 2,9 moles à 5,9 moles par mole d' $\text{Al}^{3+}$  sont présentés Tableau 14 et Figure 23. On observe que l'augmentation de la quantité d'eau entraîne une diminution de la surface spécifique, qui reste cependant dans tous les cas supérieures à  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Alors qu'un volume poreux et une taille de pore faibles sont obtenus après ajout de 2,9 moles d'eau, des volumes poreux largement supérieures à  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  ainsi que des tailles de pore supérieures à 8 nm sont obtenus pour des teneurs en eau supérieures. On obtient alors dans ces conditions, des solides présentant des propriétés physiques proches des valeurs demandées pour leur utilisation en hydrodésulfuration.

Tableau 14. Effet de la quantité d'eau sur les propriétés physiques des alumines sol-gel (température d'hydrolyse  $15^\circ\text{C}$ , température de traitement hydrothermal  $45^\circ\text{C}$ , vitesse d'agitation 400 rpm).

Composition molaire $\text{Al}^{3+}:\text{P}123:\text{ButOH}:\text{H}_2\text{O}$	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
1:0,2:15,3: <b>2,9</b>	445	0,78	6,0
1:0,2:15,5: <b>4,5</b>	438	1,29	9,0
1:0,2:15,4: <b>5,9</b>	402	1,38	8,9

Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de l'étude des paramètres de synthèse précédents, l'augmentation de la quantité d'eau ajoutée entraîne une modification de la forme des isothermes. Ainsi, alors que l'échantillon préparé avec 3 moles d'eau par mole d'aluminium présente

une isotherme de type IV, les échantillons préparés à plus haute concentration en eau présentent des isothermes intermédiaires entre le type IV et le type II (Figure 23A). Les échantillons présentent toujours une structure de type  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  (Figure 24).

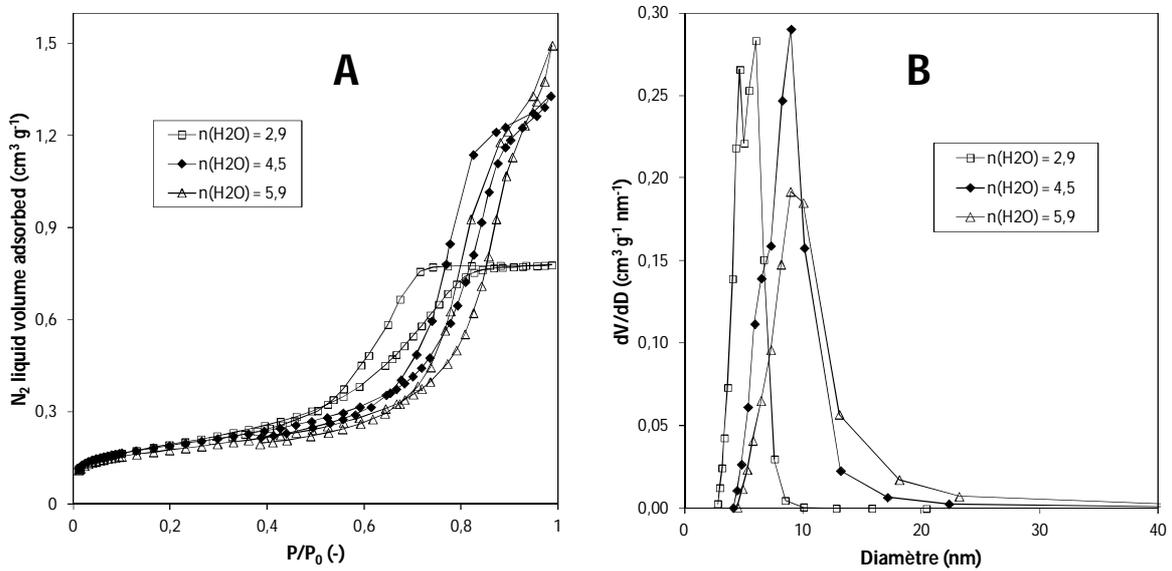


Figure 23. Effet de la quantité d'eau - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

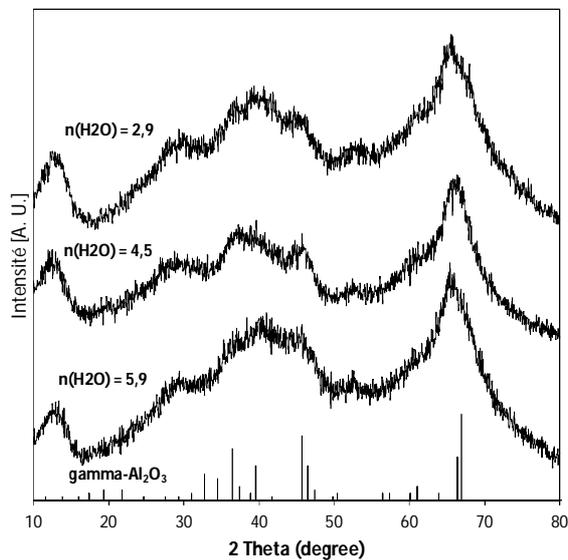


Figure 24. Effet de la quantité d'eau - Diffractogrammes de rayon X.

### III.4. Conclusion

Cette étude a permis de montrer la difficulté de contrôler cette synthèse. Dans des conditions de reproductibilité adéquates, les propriétés physiques obtenues sont moins intéressantes que celles présentées dans l'article de référence, mais restent adéquates pour l'étude proposée. Les paramètres de synthèse pour maximiser les valeurs de surface spécifique, taille de pore et volume poreux ont pu être identifiés par cette étude, ainsi une étape d'hydrolyse à basse température (15 °C), une étape d'autoclavage à haute température (> 85 °C), une quantité de structurant intermédiaire (0,3 mol) et une quantité d'eau intermédiaire (< 4,5 mol) permettent d'obtenir les propriétés texturales demandées.

L'ensemble de solides préparés présente des propriétés physiques intéressantes et variées, en accord avec les objectifs fixés : surfaces spécifiques entre 340 et 480 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, volumes poreux entre 0,67 et 1,38 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et diamètres de pore entre 4,9 et 11,4 nm.

Du fait des propriétés physiques intéressantes de ces solides et la maîtrise de la procédure de synthèse, il reste comme perspective plusieurs synthèses à effectuer afin de compléter cette série de matériaux. Ces synthèses concernent notamment l'étude de la nature du solvant, l'étude de la nature du précurseur, l'étude de la nature du structurant (F127, P65) et l'optimisation de la température de calcination.

## Références

1. Liu, Q.; Wang, A.; Wang, X.; Gao, P.; Wang, X.; Zhang, T., Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous  $\gamma$ -alumina from boehmite sol. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 111, 323-333.
2. Zhang, W.; Pinnavaia, T. J., Rare earth stabilization of mesoporous alumina molecular sieves assembled through an N<sup>o</sup>1° pathway. *Chemical Communications* 1998, 1185-1186.
3. Fauchadour, D.; Kolenda, F.; Rouleau, L.; Barré, L.; Normand, L., Peptization mechanisms of boehmite used as precursors for catalysts. 2002; Vol. 143, pp 453-461.
4. Zhang, Z.; Hicks, R. W.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J., Mesostructured forms of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, 1592-1593.
5. Misra, C., *Industrial alumina chemicals*. ACS monograph 184: Washington D. C., 1986.
6. Hüsing, N.; Schubert, U., Aerogels - Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties. *Angewandte Chemie - International Edition* 1998, 37, 22-45.
7. Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokilic, X.; Toulhoat, H.; Le Loarer, J. L.; Jolivet, J. P.; Froidefond, C., Alumina. In *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH: Weinheim, 2002; pp 1591-1677.
8. Lee, H. C.; Kim, H. J.; Rhee, C. H.; Lee, K. H.; Lee, J. S.; Chung, S. H., Synthesis of nanostructured  $\gamma$ -alumina with a cationic surfactant and controlled amounts of water. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, 79, 61-68.
9. Čejka, J., Organized mesoporous alumina: Synthesis, structure and potential in catalysis. *Applied Catalysis A: General* 2003, 254, 327-338.
10. Márquez-Alvarez, C.; Žilková, N.; Pérez-Pariente, J.; Čejka, J., Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 2008, 50, 222-286.
11. Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J., Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. *Science* 1995, 269, 1242-1244.
12. Bagshaw, S. A.; Pinnavaia, T. J., Mesoporous Alumina Molecular Sieves. *Angewandte Chemie (International Edition in English)* 1996, 35, 1102-1105.
13. Pinnavaia, T. J.; Zhang, Z.; Hicks, R. W., An overview of mesostructured forms of alumina with crystalline framework walls. 2005; Vol. 156, pp 1-10.
14. Čejka, J.; Kooyman, P. J.; Veselá, L.; Rathouský, J.; Zukal, A., High-temperature transformations of organised mesoporous alumina. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2002, 4, 4823-4829.
15. Niesz, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A., Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. *Chemical Communications* 2005, 1986-1987.
16. Caragheorghopol, A.; Caldararu, H.; Ionita, G.; Savonea, F.; Žilková, N.; Zukal, A.; Čejka, J., Solvent-induced textural changes of as-synthesized mesoporous alumina, as reported by spin probe electron spin resonance spectroscopy. *Langmuir* 2005, 21, 2591-2597.



**Chapitre III : Catalyseurs d'HDS cobalt-molybdène déposés  
sur alumines mésoporeuses préparées par voie sol-gel et par  
modification post-synthèse**

---



## I. Introduction

Lors des études de synthèse de alumines mésoporeuses par voie sol-gel et par voie modification post-synthèse (peptisation) en présence de structurant non-ionique, 36 alumines vermiculaires qui présentent différentes propriétés texturales (taille de pore, volume poreux et surface spécifique) ont été préparées, dont 20 alumines par voie sol-gel et 16 alumines obtenues par voie modification post-synthèse. Sur la base de leurs propriétés physiques, treize supports ont été retenus pour la préparation de catalyseurs. Après avoir déterminé les volumes poreux à l'eau et en tenant compte des propriétés physiques de chaque alumine, la densité en molybdène ( $\text{at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ ) et la teneur en oxyde de molybdène (%) maximales ont été calculées en tenant compte de la solubilité dans l'eau de l'hétéropolycomposé  $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]\text{Co}_3$ , les catalyseurs étant préparés par imprégnation à sec. La densité en molybdène visée est alors de  $4 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ . Les volumes poreux élevés des supports peptisation autorisent la préparation de catalyseurs plus chargés et ainsi deux catalyseurs ont été synthétisés avec une densité de  $7 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ .

Les catalyseurs ont été caractérisés à l'état oxyde par adsorption-désorption d'azote, spectroscopie SPX et analyse Raman et leurs performances catalytiques ont été évaluées en HDS du thiophène des catalyseurs préparés. Finalement, deux catalyseurs très performants en HDS du thiophène (un pour chaque famille de synthèse) ont été caractérisés après sulfuration en phase gaz par microscopie électronique (METHR) et spectroscopie SPX.

## II. Préparation des catalyseurs

### II.1. Préparation de la solution d'imprégnation

Le précurseur oxyde employé pour la préparation des catalyseurs tout au long des travaux de cette thèse est le sel de cobalt de l'hétéropolyanion décamolybdicobaltate soit  $(\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4)\text{Co}_3$  (noté  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ). La préparation de ce composé a été mise au point par Martin et al<sup>1</sup>.

Les solutions d'imprégnation sont préparées selon la densité en molybdène souhaitée dans le catalyseur final. Les produits nécessaires à la synthèse sont l'oxyde de molybdène VI ( $\text{MoO}_3$ , Fluka,  $\geq 99,5\%$ ), le carbonate de cobalt ( $\text{CoCO}_3$ , Aldrich,  $\geq 99,5\%$ ) et l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30 %pds). Les quantités et volumes de réactifs sont calculés pour avoir la densité en molybdène désirée, le rapport Co/Mo étant fixé à 0,5 par le précurseur employé.

Le protocole consiste à dissoudre l'oxyde de molybdène dans un volume d'eau oxygénée et laisser la solution sous agitation pendant la nuit ; une fois l'oxyde de molybdène dissous (solution jaune transparente), le carbonate de cobalt est ajouté lentement (la réaction est très exothermique) permettant la formation en solution de l'hétéropolycomposé  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4\text{Co}_3$  sous forme d'ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ .

## II.2. Protocole de préparation

Les précurseurs oxydes sont préparés par une méthode qui comporte les étapes suivantes :

- On réalise une **imprégnation à sec** des alumines- $\gamma$  préparées (sous forme de poudre) avec une solution aqueuse contenant les sels des éléments à déposer, soit le  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  dans notre cas. L'imprégnation à sec consiste à mouiller le support avec un volume de solution égal à son volume poreux. La concentration de la solution d'imprégnation détermine la teneur en phase active sur le catalyseur.
- La phase d'imprégnation est suivie d'une période de **maturation**, afin de permettre aux espèces de pénétrer dans les pores de l'alumine. Cette maturation est réalisée à température ambiante, pendant 2 heures.
- Le **séchage** à 100 °C, à l'étuve, permet d'éliminer l'eau.
- Enfin, la **calcination** permet de structurer la phase oxymolybdate pour obtenir le précurseur oxyde proprement dit. Elle s'effectue à 500 °C, pendant 3 heures sous flux d'air de 0,3 L.min<sup>-1</sup>, avec une rampe de montée en température de 1 °C.min<sup>-1</sup>.

Les catalyseurs préparés sont notés  $\text{CoMoXAIY-Z}$ ,

avec : **X**, teneur nominale en molybdène, exprimé comme %pds de  $\text{MoO}_3$

**Y**, type de synthèse du support, P : synthèse peptisation (modification post-synthèse) et SG : synthèse sol-gel.

**Z**, identification du solide (A, B, C, etc.)

### III. Catalyseurs peptisation

#### III.1. Supports sélectionnés

Des 16 alumines préparées par modification post-synthèse (alumines peptisation) quatre supports ont été retenus pour la préparation de catalyseurs d'hydrodésulfuration en se basant sur leurs propriétés physiques. Le Tableau 1 donne les alumines sélectionnées et leur nomenclature, leurs paramètres de synthèse, leurs propriétés texturales, les densités en molybdène maximales ainsi que la teneur en molybdène correspondante exprimée en pourcentage de MoO<sub>3</sub>.

**Tableau 1. Alumines par voie post-synthèse (peptisation) sélectionnées : paramètres de synthèse, propriétés texturales, densité maximale en molybdène et teneurs en molybdène correspondantes.**

Code	Support	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p<sub>eau</sub></sub> (cm <sup>3</sup> /g)	dMo <sub>max</sub> (at/nm <sup>2</sup> )	MoO <sub>3max</sub> (%)
AIP-A	AIP-0,8HNO <sub>3</sub> -0,011P123-c550	381	1,26	11,9	1,84	5,2	29,7
AIP-B	AIP-0,8HNO <sub>3</sub> -0,035P123-c550	391	1,98	14,6	2,72	7,5	37,3
AIP-C	AIP-3,1HNO <sub>3</sub> -0,022P123-c550	378	2,13	19,7	2,88	8,3	38,5
AIP-D	AIP-3,1HNO <sub>3</sub> -0,035P123-c550	428	2,16	16,0	2,49	6,3	35,6

Les trois premières alumines sélectionnées, AIP-A, B et C, présentent des surfaces spécifiques du même ordre de grandeur (aux alentours de 380 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) avec des volumes poreux entre 1,26 et 2,13 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et des diamètres de pore variant de 11,9 à 19,7 nm. La surface spécifique de la quatrième alumine retenue, AIP-D, est légèrement plus élevée (428 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), avec un volume poreux de 2,16 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et un diamètre de pore de 16,0 nm, de l'ordre de grandeur de l'alumine AIP-C.

#### III.2. Propriétés texturales des catalyseurs

Les quatre alumines sélectionnées ont été imprégnées à sec par le précurseur de type Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>38</sub>H<sub>4</sub>Co<sub>3</sub> (Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>) à la densité en molybdène désirée de 4 at<sub>Mo</sub>.nm<sup>-2</sup>. Toute la série de supports permet d'atteindre des densités supérieures à 5 at<sub>Mo</sub>.nm<sup>-2</sup>. Deux supports ont été retenus pour préparer des solides à une densité de 7 at<sub>Mo</sub>.nm<sup>-2</sup>. Les catalyseurs ont été caractérisés par adsorption d'azote afin de déterminer leurs propriétés texturales et de les comparer à celles des supports avant imprégnation.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les distributions de taille de pore BJH à la désorption obtenus pour les alumines peptisation sélectionnées et les catalyseurs correspondants sont présentés sur les Figure 1-6. Comme déjà présentés dans le chapitre II concernant les alumines obtenues par peptisation, les isothermes des solides sont de type IV avec des branches d'adsorption et de désorption parallèles (proche de l'hystérésis de type H1) avec dans le cas des échantillons AIP-C et AIP-D l'absence d'un palier net d'adsorption à haut  $P/P_0$ . On note également dans leurs courbes de distribution poreuse la présence de deux maxima apparents. Les répartitions en taille de pore sont larges, cependant la forme des hystérèses laisse penser à la formation de pores relativement homogènes en forme.

Les catalyseurs CoMo25,0AIP-A, CoMo25,4AIP-B et CoMo35,9AIP-B présentent des isothermes de type IV tandis que les catalyseurs CoMo24,8AIP-C, CoMo35,2AIP-C et CoMo27,0AIP-D présentent des isothermes intermédiaires entre le type IV et le type II. Une modification de la distribution de taille de pore est observée après imprégnation du  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  pour tous les solides de la série, cette modification entraînant un déplacement de la distribution vers les plus basses valeurs de taille de pores, sauf dans le cas du solide CoMo25,0AIP-A. Les catalyseurs CoMo24,8AIP-C, CoMo35,2AIP-C et CoMo27,0AIP-D pour lesquels les alumines de départ ALP-C et ALP-D présentent dans la courbe de distribution poreuse deux maxima apparents, perdent ces deux maxima et montrent une distribution poreuse particulièrement élargie avec des valeurs de pores allant au delà de 40 nm.

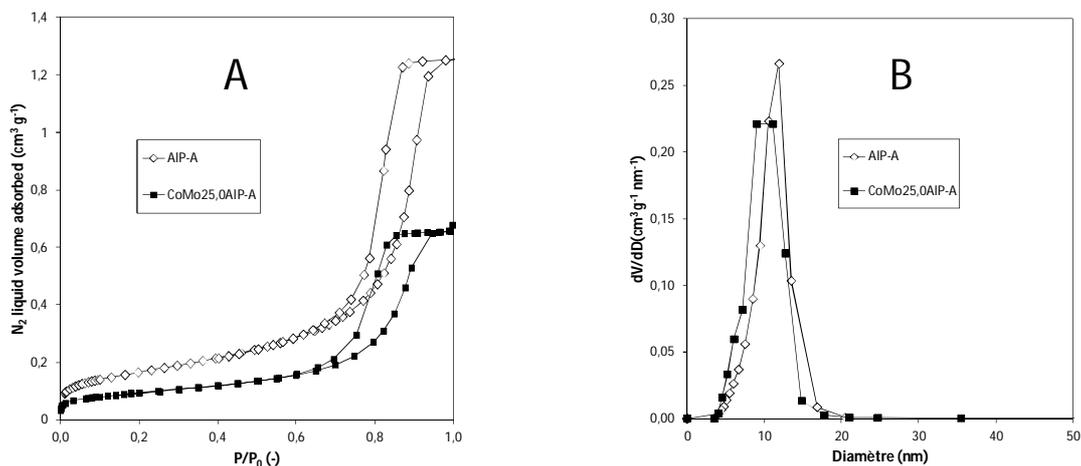


Figure 1. Support et catalyseur CoMo25,0AIP-A - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

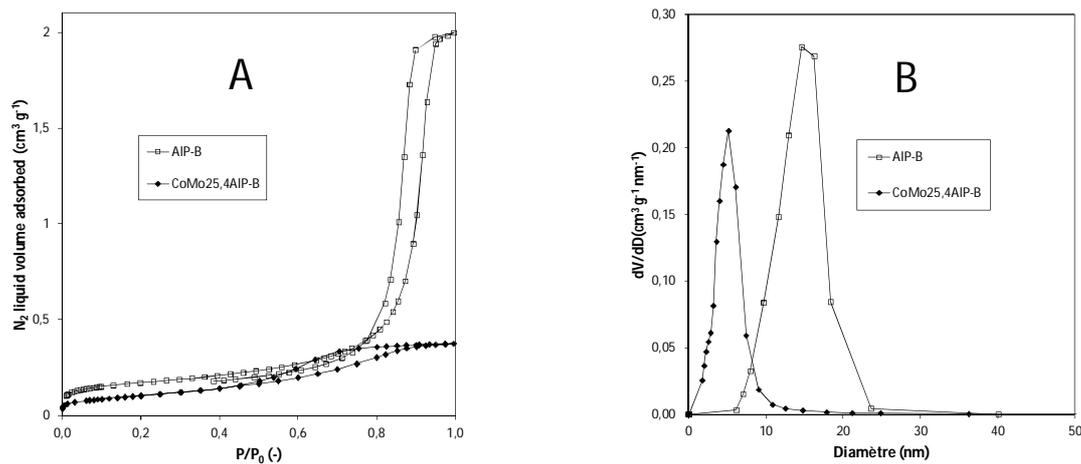


Figure 2. Support et catalyseur CoMo25,4AIP-B - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

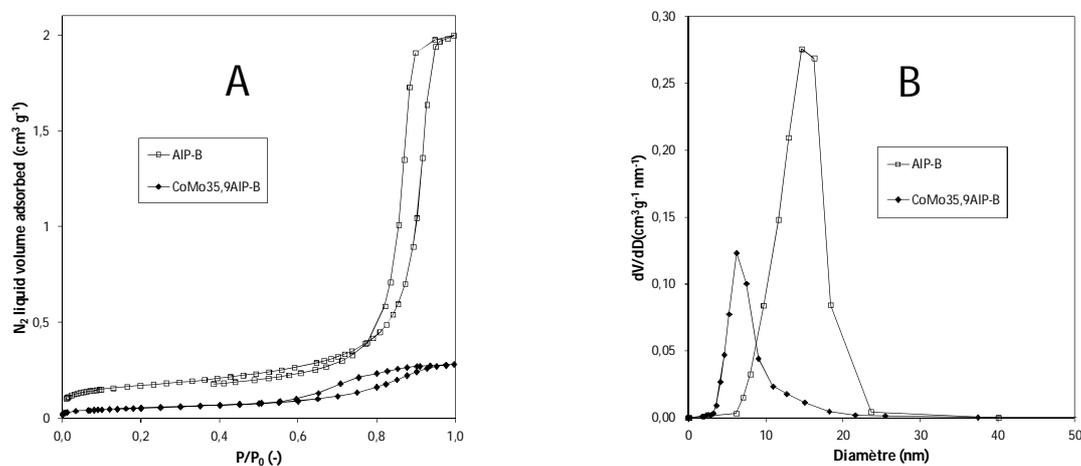


Figure 3. Support et catalyseur CoMo35,9AIP-B - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

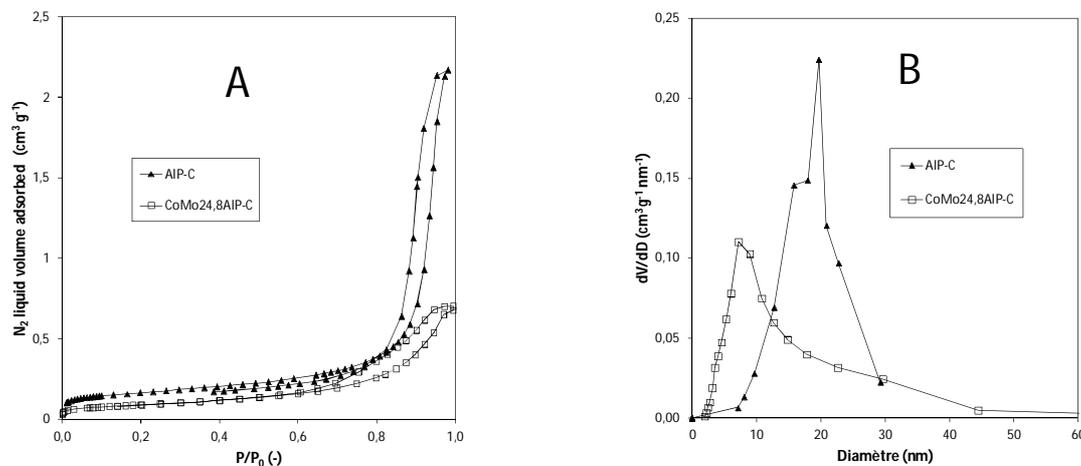


Figure 4. Support et catalyseur CoMo24,8AIP-C - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

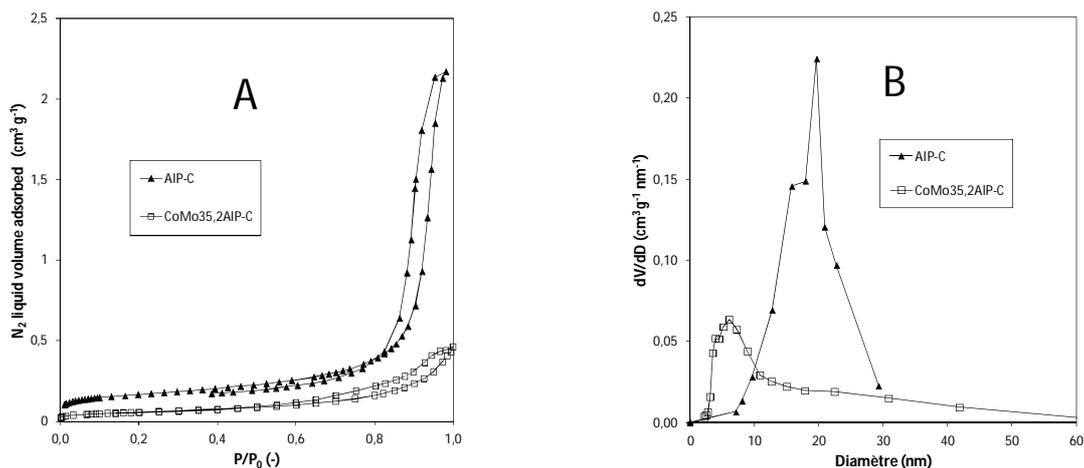


Figure 5. Support et catalyseur CoMo35,2AIP-C - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

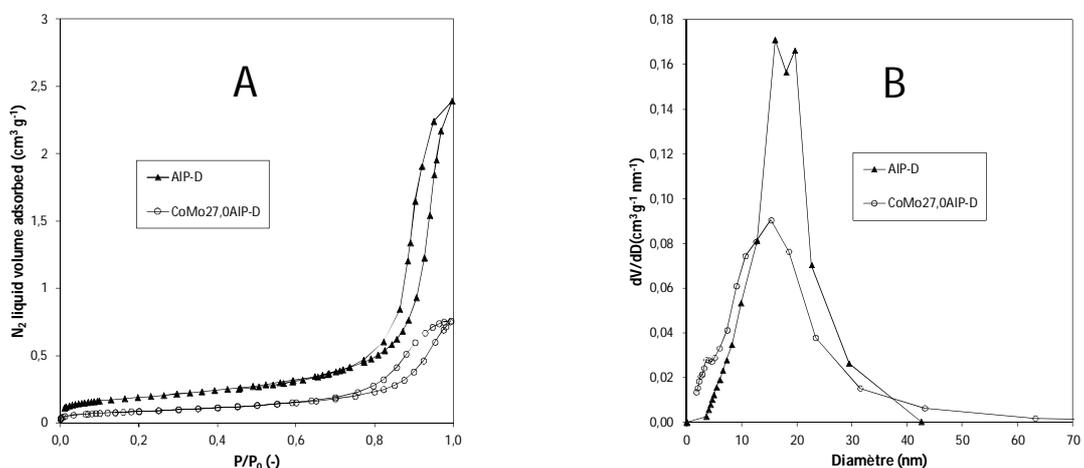


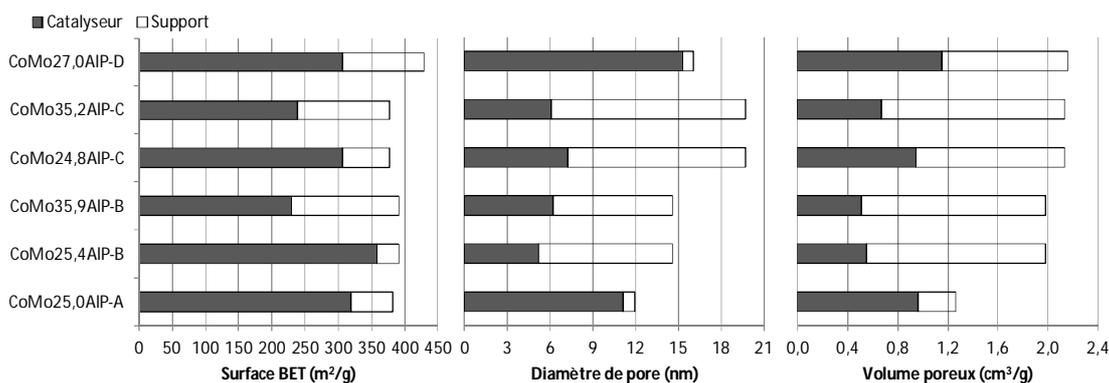
Figure 6. Support et catalyseur CoMo27,0AIP-D - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

Le Tableau 2 montre les résultats des analyses texturales des supports et des catalyseurs correspondants, les données d'aire spécifique et de volume poreux relatives aux catalyseurs étant corrigées du fait de l'introduction de la phase active (valeurs présentées par gramme de support). Les variations de surface et diamètre de pore exprimées en pourcentage ont aussi été calculées. Pour des raisons de clarté, ces mêmes valeurs de surface et diamètre de pore sont représentées schématiquement sur la Figure 7.

**Tableau 2. Propriétés texturales de supports et catalyseurs peptisation, densités en molybdène prévu et réelle et variation en pourcentage des aires spécifiques et diamètres de pore après imprégnation.**

Code	Support			Catalyseur					Variations	
	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)	$S_{BET}^*$ ( $m^2/g$ )	$V_p^*$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)	$dMo_{prévue}$ (at/ $nm^2$ )	$dMo_{réelle}$ (at/ $nm^2$ )	$S_{BET}$ (%)	$D_p$ (%)
CoMo25,0AIP-A	381	1,26	11,9	320	0,96	11,1	4,0	4,8	16	7
CoMo25,4AIP-B	391	1,98	14,6	359	0,55	5,2	4,0	4,4	8	64
CoMo35,9AIP-B	391	1,98	14,6	230	0,51	6,2	7,0	11,9	41	58
CoMo24,8AIP-C	378	2,13	19,7	307	0,95	7,2	4,0	4,9	19	63
CoMo35,2AIP-C	378	2,13	19,7	239	0,66	6,1	7,0	11,0	37	69
CoMo27,0AIP-D	428	2,16	16,0	306	1,15	15,3	4,0	5,6	29	4

(\*) Propriétés corrigées du fait de l'introduction de la phase active : valeurs présentées par gramme de support.



**Figure 7. Evolution de propriétés texturales des alumines peptisation après imprégnation à sec.**

Sur les catalyseurs analysés, les surfaces spécifiques diminuent dans des proportions plus ou moins grandes lors de l'imprégnation. Les variations des surfaces spécifiques des solides AIP-A, AIP-B et AIP-C restent inférieures à 20%, alors que le solide AIP-D voit sa surface s'effondrer de 29%. Des diminutions importantes sont aussi observées sur les diamètres de pore après imprégnation. Néanmoins tous les catalyseurs présentent des surfaces entre 300 et 360  $m^2$  et volumes poreux supérieurs à 0,5  $cm^3$  par gramme de support, valeurs supérieures aux ordres de grandeur de surface et de volume des alumines- $\gamma$  conventionnelles obtenues par calcination de précurseurs de boehmite généralement relevées autour de 250  $m^2 \cdot g^{-1}$  et 0,5  $cm^3 \cdot g^{-1}$  <sup>2,3</sup>.

Concernant les solides AIP-A, B et C pour lesquels les surfaces spécifiques évoluent peu et sont du même ordre de grandeur, le solide AIP-A ayant le diamètre de pore le plus faible voit son diamètre de pore conservé (11,9 nm sur le support et 11,1 nm sur le catalyseur), alors que les diamètres de pore plus élevés diminuent fortement sur le solide imprégné (14,6 et 19,7 nm sur les supports AIP-B et C contre 5,2 et 7,2 nm sur les catalyseurs). Cette observation suggère une fragilité des supports à grand diamètre de pores.

Il est à noter que l'alumine AIP-A conserve la surface spécifique et le diamètre de pore lors de l'imprégnation.

Le solide AIP-D, présentant la plus grande surface spécifique ( $428 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et le plus grand volume poreux ( $2,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) voit ces deux propriétés diminuer fortement (jusqu'à  $306 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $1,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), avec un diamètre de pore inchangé (15,3 nm sur le catalyseur contre 16,0 nm sur le support).

L'augmentation de la teneur en  $\text{MoO}_3$  entraîne des diminutions de la surface plus importante que sur les solides moins chargés, respectivement 41 et 37% pour les solides  $\text{CoMo}_{35,9}\text{AIP-B}$  et  $\text{CoMo}_{35,2}\text{AIP-C}$  contre 8 et 19% sur les mêmes solides chargés autour de 25 % en  $\text{MoO}_3$ , avec au final des surfaces spécifiques par gramme de support de l'ordre de  $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Sur ces solides, la variation du diamètre de pore reste du même ordre de grandeur que sur les solides moins chargés (de l'ordre de 60%).

La diminution de la surface spécifique lors de l'étape imprégnation-calcination entraîne une augmentation de la densité en molybdène pour chaque catalyseur (dMo réelle), qui a donc été recalculée. Conformément à l'évolution de la surface spécifique, la densité en molybdène réelle est légèrement plus élevée que celle prévue sur les solides  $\text{CoMo}_{25,0}\text{AIP-A}$ ,  $\text{CoMo}_{25,4}\text{AIP-B}$  et  $\text{CoMo}_{24,8}\text{AIP-C}$  (4,8, 4,4 et 4,9  $\text{at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$  au lieu de 4), alors que celle des catalyseurs  $\text{CoMo}_{35,9}\text{AIP-B}$  et  $\text{CoMo}_{35,2}\text{AIP-C}$  passe de 7 à plus de 11  $\text{at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ . La densité en molybdène du catalyseur  $\text{CoMo}_{27,0}\text{AIP-D}$  évolue dans une proportion moins grande, de 4 à 5,6  $\text{at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$  (Tableau 2).

Les analyses texturales ont montré la modification des propriétés après imprégnation et calcination avec des diminutions de surface spécifique, volume poreux et diamètre de pore d'autant plus élevées que la valeur de départ est plus grande ou que la charge en molybdène est plus importante. La série de catalyseurs peptisation présente finalement des surfaces spécifiques entre 230 et  $360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  par gramme de support et des diamètres de pore entre 5,2 et 15,3 nm (Figure 8).

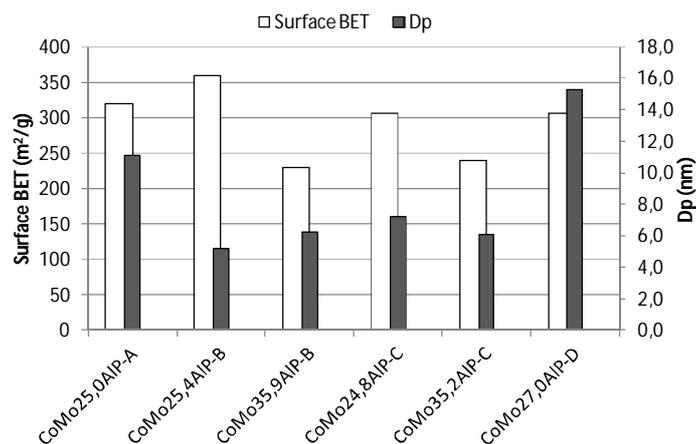


Figure 8. Surfaces spécifiques et diamètres de pore des catalyseurs peptisation.

Deux publications rapportent une étude de propriétés structurales de catalyseurs d'HDS supportés sur des alumines synthétisés par précipitation en présence de structurant. Hicks et al.<sup>4</sup> ont employé une alumine mésostructurée, obtenue également par précipitation de chlorure d'aluminium précipité par l'hydroxyde d'ammonium en présence de le structurant P84<sup>5</sup>, comme support de catalyseurs HDS de type CoMo. Les catalyseurs ont été chargés à 6, 9 et 12% poids en Mo par imprégnation à sec en utilisant une solution d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt. Les propriétés structurales (Rayons X) et texturales (adsorption et désorption d'azote) de l'alumine ont été déterminées à différentes étapes de la préparation des solides et pendant le test catalytique. Ainsi les diffractogrammes qui restent équivalents au cours de la préparation et pendant le test indiquent que la structure de l'alumine- $\gamma$  initiale est conservée. Par contre des diminutions systématiques et importantes des propriétés texturales sont observées après imprégnation, après sulfuration et après test. En effet, les auteurs observent des diminutions entre 24 et 59% de la surface et entre 6 et 45% du volume poreux du support après les étapes d'imprégnation et de calcination selon la teneur en molybdène employée car à teneurs plus importantes les diminutions des propriétés texturales augmentent. Dans notre étude de catalyseurs peptisation, les diminutions des propriétés texturales après les étapes d'imprégnation et calcination sont moins accentuées en particulier pour la surface spécifique, alors que les teneurs en molybdène que nous avons utilisées sont beaucoup plus importantes. Mais conformément à l'observation de Hicks et al.<sup>4</sup>, les diminutions des propriétés texturales sont plus marquées quand la teneur en molybdène augmente (pour les catalyseurs préparés à densité  $7 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ ). L'équipe de Hicks a également observé la conservation de la morphologie des particules du catalyseur analysé par METHR avant et après test. Les auteurs suggèrent que la perte de surface et de volume poreux puissent résulter d'un

épaississement des parois de la structure poreuse et peut-être du remplissage des pores. Liu *et al.*<sup>6</sup> ont préparé des catalyseurs CoMo (15%pds en Mo et 4%pds en Co) par imprégnation à sec d'alumines préparées également par précipitation (nitrate d'aluminium précipité par le carbonate d'ammonium en présence du pluronic P123). Les auteurs présentent les propriétés texturales des alumines employées mais pas celles de catalyseurs, par contre les analyses par DRX avant et après imprégnation montrent la conservation de la structure du support, l'alumine- $\gamma$ .

### III.3. Etude de l'évolution des propriétés texturales pendant l'étape d'imprégnation et de calcination

Les propriétés texturales des alumines synthétisées étant modifiées lors de la préparation du catalyseur, une étude a été réalisée sur l'influence de l'ajout d'eau, de l'ajout de la solution d'imprégnation et de la calcination.

Deux solides ont été retenus pour l'étude de l'influence de l'ajout d'eau, les alumines AIP-B et AIP-D. L'alumine AIP-B présente une conservation de la surface spécifique et une diminution du diamètre de pore lors de la préparation du catalyseur, alors que l'alumine AIP-D voit sa surface diminuer et son diamètre de pore inchangé. Ces deux solides ont été imprégnés à l'eau puis séchés à 100°C pendant 12 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.

**Tableau 3. Evolution de propriétés texturales de différentes alumines peptisation après l'ajout d'eau et séchage.**

Echantillon	Résultats N <sub>2</sub> adsorption Echantillon frais			Résultats N <sub>2</sub> adsorption Après l'ajout d'eau et séchage		
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
AIP-B	391	1,98	14,6	408	0,41	3,6
AIP-D	428	2,16	16,0	390	0,75	6,0

Visiblement, il existe des différences texturales entre l'échantillon frais et l'échantillon après ajout d'eau et séchage. Alors que la surface spécifique est maintenue, d'importantes diminutions sont observées pour le volume poreux (jusqu'à 80%) et le diamètre de pore (jusqu'à 75%). Il apparaît donc clairement que l'étape d'imprégnation est responsable de modifications des propriétés texturales des alumines imprégnées.

Afin de déterminer le rôle des étapes d'imprégnation et de calcination sur les propriétés texturales, le support AIP-D a été choisi pour une étude complémentaire. Les isothermes et les propriétés texturales de ce solide sont présentées Figure 9 et dans le Tableau 4 après quatre différents traitements : (1) après imprégnation à l'eau et séchage, (2) après imprégnation à l'eau, séchage et calcination, (3) après imprégnation du  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  et séchage, et (4) après imprégnation du  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  séchage et calcination. On observe clairement sur les isothermes la diminution du volume poreux après imprégnation du support, cependant la forme des isothermes reste la même. La modification de la distribution en taille de pore après l'imprégnation est aussi visible dans la Figure 9B.

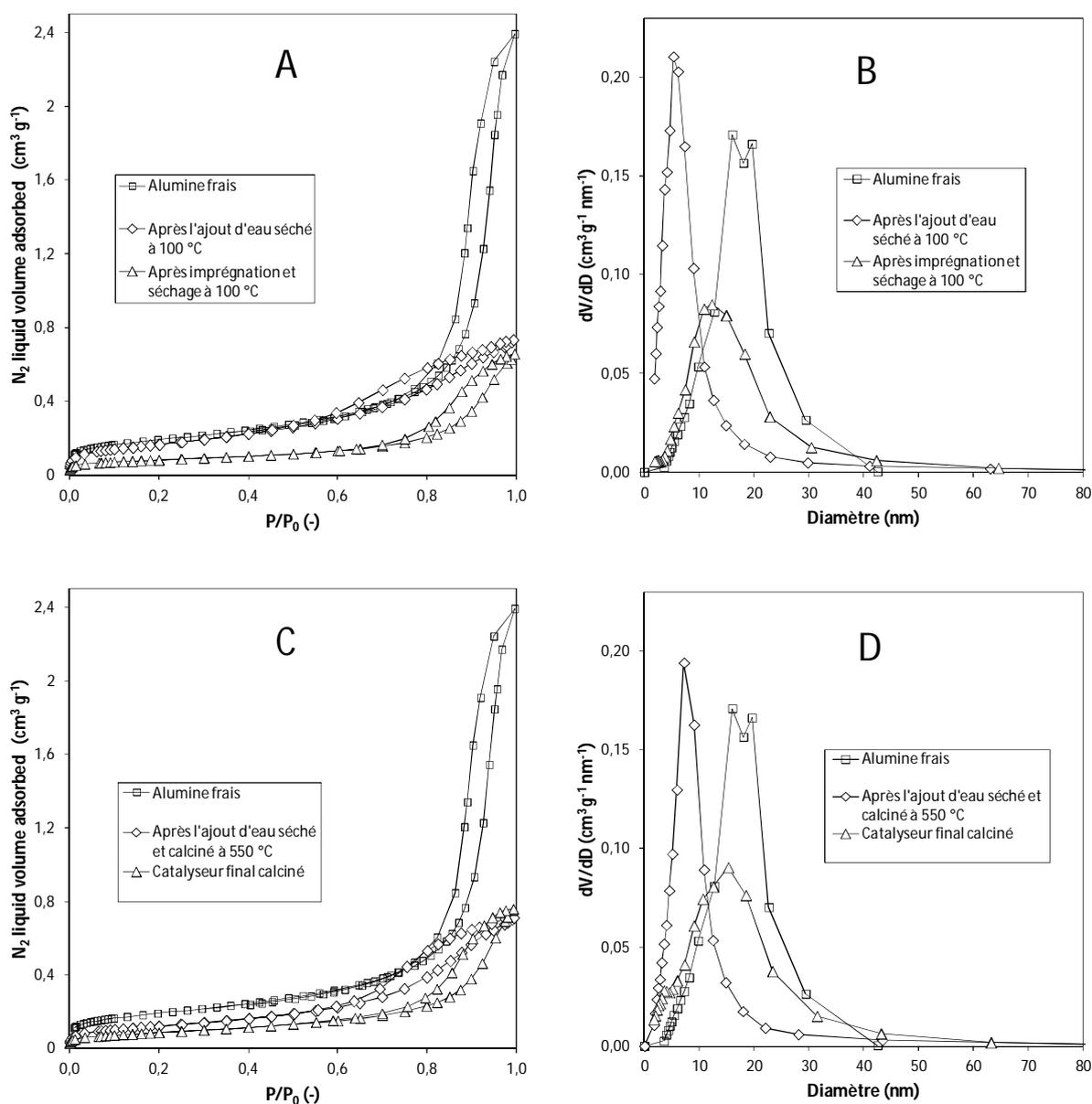


Figure 9. Evolution de propriétés du support AIP-D - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A, B), la distribution en taille de pore BJH à la désorption (C, D).

**Tableau 4. Evolution des propriétés texturales de l'échantillon AIP-D après ajout d'eau et séchage, après ajout d'eau séchage et calcination, après imprégnation  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  et séchage, et après imprégnation et calcination.**

Etape	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
AIP-D frais	428	2,16	16,0
Après l'ajout d'eau séché à 100 °C	390	0,75	5,3
Après l'ajout d'eau séché et calcinée à 550 °C	285	0,67	7,2
Après imprégnation du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ et séchage à 100 °C	283*	0,92*	12,3
Catalyseur final calciné à 500°C	306*	1,15*	15,3

(\*) Propriétés corrigées du fait de l'introduction de la phase active.

Les résultats obtenus montrent que l'imprégnation par la solution contenant les précurseurs de la phase active diminue les valeurs de volume poreux et diamètre de pore après séchage dans les proportions moindres que lors de l'imprégnation à l'eau (respectivement 0,92 contre 0,75  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  pour le volume et 12,3 contre 5,3 nm pour le diamètre de pore).

Après calcination, une augmentation du diamètre de pores est indifféremment observée, ce qui pourrait indiquer une libération supplémentaire de surfactant résiduel localisé dans les pores. Mais, la surface spécifique diminue de 27% après calcination dans le cas du solide imprégné à l'eau, alors que la calcination n'induit aucune variation sensible sur le solide imprégné par la solution de  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ . Il semble donc que la solution de  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  introduit dans la porosité de l'alumine puisse jouer un rôle stabilisant lors du traitement thermique (500 °C). L'incorporation des terres rares dans l'alumine- $\gamma$  ou dans les autres alumines de transition est connue pour stabiliser thermiquement ces phases métastables contre le frittage et la conversion en une alumine- $\alpha$  (corindon). Deux mécanismes de stabilisation ont été proposées, à savoir la formation d'une phase aluminite de type  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  où M correspond au métal terre rare (lanthane, cérium, etc.) et le simple remplacement des ions  $\text{Al}^{3+}$  par de ions de métal terre rares dans la structure de l'alumine, ce qui réduit l'instabilité de la structure<sup>7</sup>. De manière similaire et dans les cas de catalyseurs HDS, il a été observé que les ions de  $\text{Co}^{2+}$  introduits dans l'alumine peuvent former cette phase aluminite mixte  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pendant la calcination<sup>8</sup>. Ainsi, la formation de cette phase pourrait expliquer la stabilisation de la structure lors de la calcination après imprégnation de la solution de  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ . Dans le cas de la calcination de ces supports après imprégnation à l'eau, un frittage des particules d'alumine peut avoir lieu ou une hydrolyse partiel en raison de la présence d'eau et par effet de la température. Ainsi, Zhang et al.<sup>5, 9</sup>

proposent que les alumines synthétisées en présence de structurants puissent présenter une stabilité hydrolytique limitée. En effet, les auteurs ont observé que globalement les alumines mésostructurées présentées dans la littérature sont composées principalement de murs atomiquement désordonnés, identifiées par l'absence de pics bien définis sur les diffractogrammes des rayons X aux grands angles<sup>10, 11</sup>. Les auteurs suggèrent même que ces alumines avec un réseau de murs amorphes puissent perdre rapidement leurs réseaux mésostructurés lorsqu'elles sont en contact avec l'eau, et ce, à température ambiante. Dans notre cas, les alumines peptisation présentent des diffractogrammes aux grands angles propres à l'alumine- $\gamma$  avec des pics bien définies (chapitre II), cependant la structure poreuse de ces alumines reste instable au contact de solutions aqueuses. L'ensemble de ces résultats montre que l'effondrement des pores se produit bien pendant l'étape d'imprégnation en solution aqueuse.

#### III.4. Analyse Raman des catalyseurs

Tous les catalyseurs peptisation préparés ont été étudiés par cette technique. Pour chaque catalyseur, plusieurs grains ont été analysés. La Figure 10 et Figure 11 présentent les spectres Raman typiques de chaque catalyseur. Les spectres Raman des catalyseurs CoMo25,0AIP-A, CoMo25,4AIP-B, CoMo24,8AIP-C et CoMo27,0AIP-D (Figure 10), montrent des raies larges à  $952\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à des espèces polymolybdates bien dispersées à la surface du support, identiques à celles observées sur un support alumine  $\gamma$  non mésostructuré<sup>12, 13</sup>. Cependant, sur les spectres des catalyseurs CoMo25,4AIP-B, CoMo24,8AIP-C et CoMo24,8AIP-D, les raies fines à  $690\text{ cm}^{-1}$ ,  $480$  et  $516\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , et témoignent donc de la formation de cette espèce<sup>14</sup>. Pour les catalyseurs CoMo35,9AIP-B et CoMo35,2AIP-C de la Figure 11, les raies observées à  $820$  et  $940\text{ cm}^{-1}$  mettent en évidence la présence de  $\text{CoMoO}_4$ , ce qui nous indique une mauvaise dispersion des espèces molybdène et cobalt à l'intérieur du réseau poreux. Un récapitulatif des résultats Raman obtenus est présenté dans le Tableau 5 en rappelant les densités en molybdène calculées pour l'ensemble des solides.

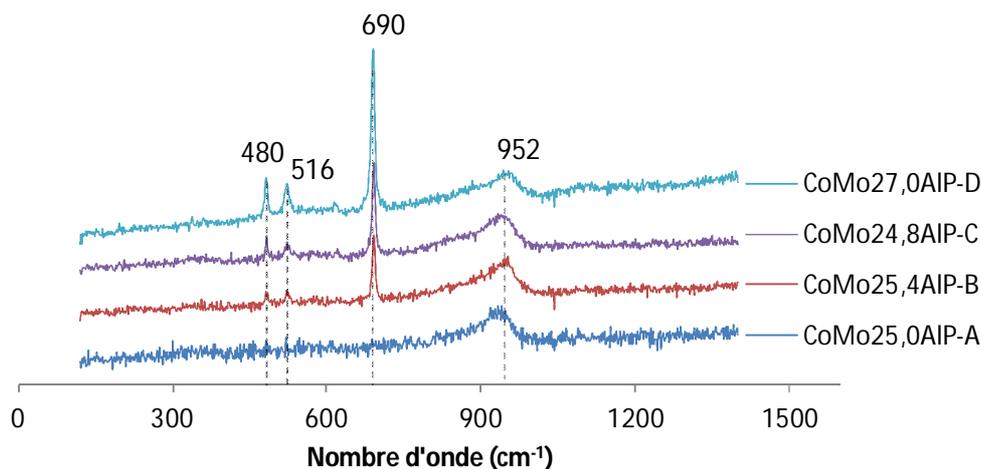


Figure 10. Spectres Raman des catalyseurs peptisation A, B, C et D

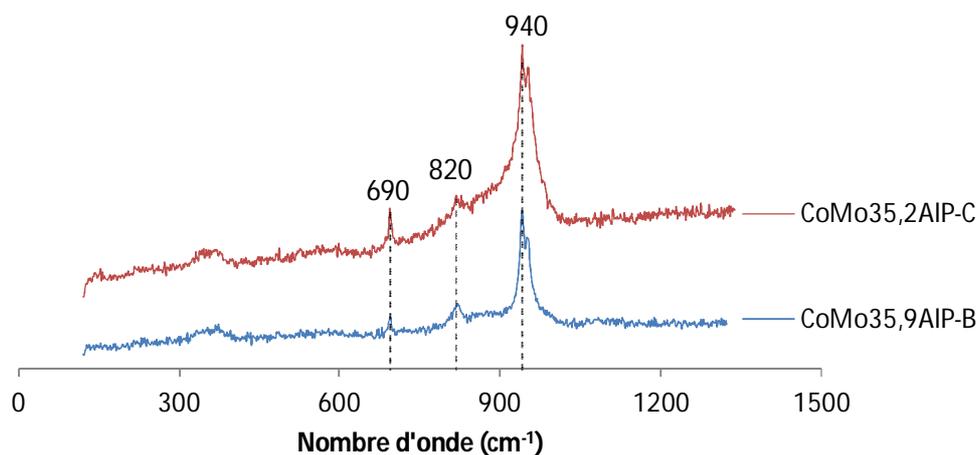


Figure 11. Spectres Raman des catalyseurs peptisation Cd7 et Bd7.

L'hétéropolycomposé  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  est utilisé au laboratoire<sup>4,1</sup> comme précurseur du molybdène et du cobalt dans de nombreux travaux concernant la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement. Quel que soit le support choisi, oxyde de zirconium, oxyde de titane ou alumine- $\gamma$ , la formation du composé  $\text{Co}_3\text{O}_4$  n'a jamais été mise en évidence lors de ces travaux antérieurs.

Dans le cadre de cette thèse, nous travaillons sur l'élaboration de nouveaux supports alumines peptisées pour lesquels nous venons de mettre en évidence, dans une majorité de cas, un effondrement de la structure jamais observé avec les alumines  $\gamma$  employées auparavant<sup>15, 16</sup>. Ainsi, CoMo25,4AIP-B, CoMo24,8AIP-C et CoMo24,8AIP-D voient leurs propriétés texturales chuter suite à l'étape d'imprégnation et les espèces  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y sont effectivement décelées après calcination. Le seul

catalyseur ne présentant pas d'entités  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est le CoMo25,0AIP-A, qui, lors de l'imprégnation, ne présente pas d'effondrement de sa structure. Il semblerait donc que la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puisse être liée à l'évolution du support lors de l'imprégnation. En effet, la solution d'imprégnation  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  présente une valeur de pH proche de 4 ; ainsi lors de l'imprégnation, la surface de l'alumine est chargée positivement puisque son point de charge nul est attendu autour de 8<sup>17</sup>. Les anions  $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$  sont en contact avec l'alumine et peuvent ainsi s'adsorber sur sa surface. Au contraire, les cations  $\text{Co}^{2+}$  ne sont pas directement en interaction avec le support tout en étant dispersés en solution. On peut alors supposer, du fait de l'effondrement du volume poreux, qu'une partie de la solution d'imprégnation se retrouve à l'extérieur des pores. Ainsi une certaine quantité des ions  $\text{Co}^{2+}$  qui ne sont pas adsorbés restent à l'extérieur de la porosité et sont alors moins susceptibles de se disperser sur toute la surface, ce qui peut conduire à une précipitation et à la formation ultérieure de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pendant la calcination. Il est à noter qu'expérimentalement on observe effectivement sur les alumines les plus fragiles un excès de solution d'imprégnation qui ne peut plus être adsorbée par le support après imprégnation.

**Tableau 5. Récapitulatif des résultats de l'analyse Raman pour les catalyseurs peptisation préparés par imprégnation de  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  et densités en molybdène obtenues.**

Catalyseur	Raies (cm <sup>-1</sup> )	Espèces	dMo <sub>réelle</sub> (at/nm <sup>2</sup> )
CoMo25,0AIP-A	952	Polymolybdates	4,8
CoMo25,4AIP-B	952, 690, 516, 480	Polymolybdates, $\text{Co}_3\text{O}_4$	4,4
CoMo35,9AIP-B	820, 940	$\text{CoMoO}_4$	11,9
CoMo24,8AIP-C	952, 690, 516, 480	Polymolybdates, $\text{Co}_3\text{O}_4$	4,9
CoMo35,2AIP-C	820, 940	$\text{CoMoO}_4$	11,0
CoMo27,0AIP-D	952, 690, 516, 480	Polymolybdates, $\text{Co}_3\text{O}_4$	5,6

Tous les catalyseurs présentent une bonne dispersion des espèces molybdène sauf ceux ayant les deux teneurs en  $\text{MoO}_3$  les plus élevées de la série (CoMo35,9AIP-B et CoMo35,2AIP-C) dont les spectres Raman sont en accord avec la présence de  $\text{CoMoO}_4$ .

Mazurelle et al.<sup>18</sup> ont travaillé avec le même précurseur de phase active ( $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ) sur extrudés de alumine- $\gamma$  (surface spécifique 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et volume poreux de reprise à l'eau 0,8 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) et ont observé la formation de  $\text{MoO}_3$  et  $\text{CoMoO}_4$  à partir d'une teneur en  $\text{MoO}_3$  d'environ 16%, ce qui correspond à 4,3 at<sub>Mo</sub>.nm<sup>-2</sup>. Cette limite de bonne dispersion correspond à la limite imposé par la solubilité du  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ , ainsi les auteurs expliquent qu'à partir d'environ 16%  $\text{MoO}_3$ , la solution

d'imprégnation est sursaturée : elle peut alors conduire à la précipitation de l'entité lors de l'imprégnation. Dans notre cas, en raison de la diminution de surface spécifique CoMo35,9AIP-B et CoMo35,2AIP-C voient leur densités en molybdène devenir très élevées, supérieures à  $11 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ , et cette forte valeur explique alors la précipitation possible du sel de départ à ces hautes concentrations conduisant à la formation de  $\text{CoMoO}_4$  lors de la calcination.

Pour les autres catalyseurs sans  $\text{CoMoO}_4$ , les densités en molybdène réelles varient entre 4,4 et  $5,6 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ . Ces valeurs sont donc supérieures à celle autorisée ( $4,3 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}$ ) avec le même précurseur sur une alumine- $\gamma$  classique et correspondent au même ordre de grandeur des densités maximales déposées sur une alumine- $\gamma$  grâce à l'ajout des agents complexants ( $5,5 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ )<sup>19</sup>. En conséquence, ces résultats montrent la capacité de ces supports à disperser la phase active avec densités en molybdène très élevées.

### III.5. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La série de catalyseurs peptisation a été analysée par spectroscopie SPX à l'état oxyde. Les spectres de niveau Al2p, O1s, Mo3d, Co2p et C1s ont été enregistrés. L'analyse du niveau C1s est intéressante car elle peut être une indication de la quantité restante de surfactant composé de chaînes carbonées. La Figure 12 présente un spectre type du niveau Mo3d et un du Co2p correspondants au catalyseur CoMo24,8AIP-C.

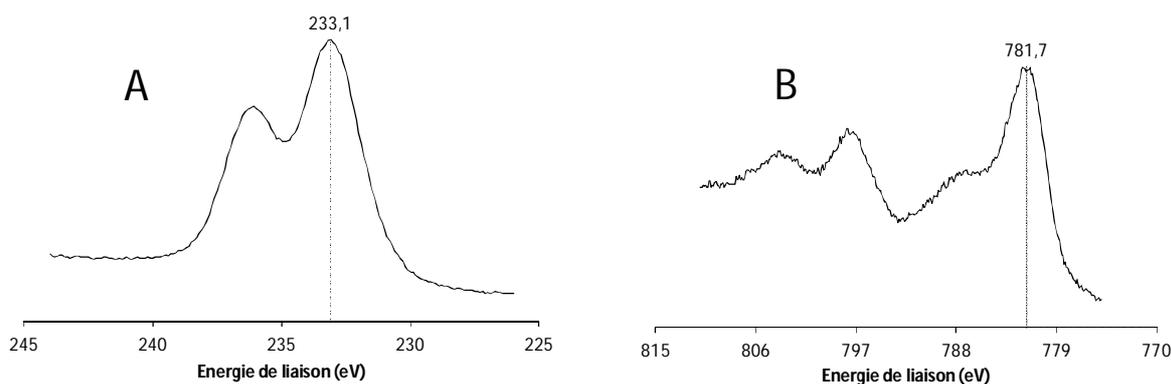


Figure 12. Spectres de niveau Mo3d (A) et Co2p (B) du catalyseur CoMo24,8AIP-C.

Le Tableau 6 présente les énergies de liaison des photopics Mo3d5/2 et Co2p3/2 et résume la composition atomique du carbone (niveau C1s) exprimée en pourcentage vu par SPX de la série de catalyseurs peptisation.

**Tableau 6. Résultats SPX précurseurs oxydes : Energies de liaison des photopics Mo3d5/2 et Co2p3/2 et composition atomique du carbone exprimée en pourcentage vue par SPX - Catalyseurs peptisation.**

Echantillon	EMo <sub>3d5/2</sub> (eV)	ECo <sub>2p3/2</sub> (eV)	C <sub>1s</sub> (%)
CoMo25,0AIP-A	233,0	781,5	10,0
CoMo25,4AIP-B	233,2	781,3	12,1
CoMo24,8AIP-C	233,0	781,3	20,2
CoMo27,0AIP-D	233,0	781,5	6,4
CoMo35,9AIP-B	232,9	781,4	17,3
CoMo35,2AIP-C	232,9	781,6	19,2

Pour toute la série de solides, l'énergie de liaison du photopic Mo3d5/2 est de  $233,1 \pm 0,2$  eV, valeur caractéristique du Mo<sup>VI</sup> à l'état oxyde. L'allure globale des spectres du Co2p caractérise, comme attendu, un environnement oxyde avec une énergie de liaison du niveau 2p3/2 égale à  $781,5 \pm 0,2$  eV.

Un pourcentage important de carbone (entre 17 et 20%) est relevé pour les solides CoMo24,8AIP-C, CoMo35,9AIP-B et CoMo35,2AIP-C, les autres solides présentant entre 5,4 et 12,1% de carbone. Ce pourcentage élevé du carbone peut correspondre notamment aux résidus carbonés de la calcination du structurant et dans une moindre mesure aux contaminations pendant la manipulation de l'échantillon.

Le Tableau 7 rassemble les rapports atomiques  $n_{Mo}/n_{Al}$ ,  $n_{Co}/n_{Al}$  et  $n_{Co}/n_{Mo}$  théoriques (th) et vus par SPX et les rapports des aires des pics XPS de l'élément considéré sur l'aire du pic de l'aluminium ( $I_{Co}/I_{Al}$  et  $I_{Mo}/I_{Al}$ ) pour les précurseurs oxydes des catalyseurs peptisation.

**Tableau 7. Résultats SPX précurseurs oxydes : rapports atomiques  $n_{Mo}/n_{Al}$ ,  $n_{Co}/n_{Al}$  et  $n_{Co}/n_{Mo}$  théoriques (th) et vus par SPX et rapports d'intensité  $I_{Co}/I_{Al}$  et  $I_{Mo}/I_{Al}$  - Catalyseurs peptisation.**

Echantillon	$n_{Mo}/n_{Al}$ (th)	$n_{Mo}/n_{Al}$ (SPX)	$n_{Co}/n_{Al}$ (th)	$n_{Co}/n_{Al}$ (SPX)	$n_{Co}/n_{Mo}$ (SPX)	$I_{Mo}/I_{Al}$	$I_{Co}/I_{Al}$
CoMo25,0AIP-A	0,13	0,15	0,065	0,073	0,51	2,5	2,1
CoMo25,4AIP-B	0,13	0,14	0,066	0,053	0,39	2,3	1,5
CoMo24,8AIP-C	0,13	0,16	0,064	0,056	0,36	2,7	1,6
CoMo27,0AIP-D	0,15	0,17	0,073	0,064	0,38	2,9	1,8
CoMo35,9AIP-B	0,23	0,19	0,116	0,043	0,23	3,2	1,2
CoMo35,2AIP-C	0,22	0,19	0,112	0,050	0,26	3,3	1,4

Dans le cas des catalyseurs CoMo25,0AIP-A, CoMo25,4AIP-B, CoMo24,8AIP-C et CoMo27,0AIP-D, les rapports atomiques  $n_{Mo}/n_{Al}$  de surface sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés théoriquement. Néanmoins, une observation plus fine permet de déterminer deux groupes de solides. Les rapports atomiques  $n_{Mo}/n_{Al}$  de surface sont légèrement inférieurs à ceux déterminés théoriquement dans le cas des deux solides les plus chargés et au contraire légèrement supérieurs pour les quatre solides restants chargés entre 24 et 27% en  $MoO_3$ .

Les valeurs des rapports  $I_{Mo}/I_{Al}$  pour les précurseurs oxydes sont comparées à la droite théorique de bonne dispersion issue du modèle de Kerkhof et Moulijn<sup>20</sup> (Figure 13). A partir des valeurs du rapport  $I_{Mo}/I_{Al}$ , ce modèle permet de prédire le passage d'un recouvrement en monocouche (bonne dispersion) à la formation de grosses cristallites mal dispersées dont la présence permet d'expliquer une baisse du rapport  $I_{Mo}/I_{Al}$ . La droite théorique de bonne dispersion est définie par :

$$\frac{I_{Mo}}{I_{Al}} = \frac{n_{Mo}}{n_{Al}} \times K$$

Les valeurs du rapport  $n_{Mo}/n_{Al}$  correspondent à la teneur nominale pour chaque catalyseur.

Dans le cas d'un recouvrement en monocouche (cristallites de petite taille), on se trouve sur la droite de bonne dispersion. Par contre, quand la taille de cristallites augmente on se trouve en dessous de la droite et en cas de « deep coating » des particules de supports, on se trouve au dessus de la droite. La Figure 13 présente la série de données  $I_{Mo}/I_{Al}$  en fonction de  $n_{Mo}/n_{Al}$ , les barres d'erreur correspondent à un pourcentage de plus ou moins 10%, relatif à l'analyse expérimentale SPX.

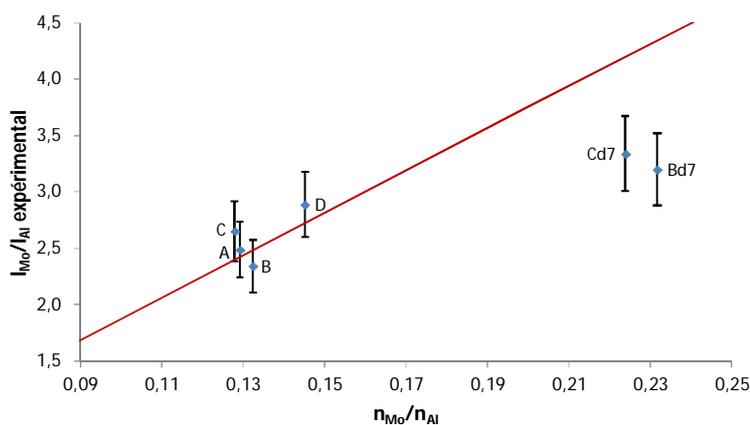


Figure 13. Comparaison des rapports  $I_{Mo}/I_{Al}$  par le modèle Kerkhof et Moulijn des précurseurs oxydes – Catalyseurs peptisation.

Cette figure 13 met en évidence la bonne dispersion du molybdène dans les catalyseurs les moins chargés CoMo25,0AIP-A, CoMo25,4AIP-B, CoMo24,8AIP-C et CoMo27,0AIP-D se situant sur la droite théorique. Les catalyseurs CoMo35,9AIP-B et CoMo35,2AIP-C se placent bien en dessous de la droite théorique et la mauvaise dispersion du molybdène s'explique alors par la présence de CoMoO<sub>4</sub> identifié par spectroscopie Raman.

Concernant l'analyse du cobalt, la comparaison des rapports atomiques  $n_{Co}/n_{Al}$ , avec les rapports SPX met en évidence trois groupes de solides. Le solide CoMo25,0AIP-A possède, et c'est le seul de la série, un rapport  $n_{Co}/n_{Al}$ , de surface faiblement supérieur aux rapports théoriques. Les catalyseurs CoMo25,4AIP-B, CoMo24,8AIP-C et CoMo27,0AIP-D présentent un rapport  $n_{Co}/n_{Al}$  SPX inférieur au rapport théorique. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la présence de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (déterminée par Raman) sur ces solides au contraire du catalyseur CoMo25,0AIP-A, qui est le seul à ne pas en posséder selon l'analyse Raman. Le solide CoMo25,0AIP-A, est aussi le seul qui possède un rapport SPX  $n_{Co}/n_{Mo}$  égal au rapport théorique de 0,5 alors que pour les autres solides qui contiennent du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ces rapports  $n_{Co}/n_{Mo}$  sont inférieurs à 0,5. Ce résultat montre que lorsque le catalyseur ne contient pas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tout le cobalt est visible par SPX. Cette observation indique que la part de cobalt localisé dans les sites tétraédriques de l'alumine sous forme CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dont la formation est admise dans les catalyseurs d'hydrotraitement supportés sur alumine<sup>13, 21</sup> est donc comptabilisée par SPX. Dans les catalyseurs CoMo25,4AIP-B, CoMo24,8AIP-C et CoMo27,0AIP-D contenant du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la différence entre les rapports  $n_{Co}/n_{Al}(th)$  et  $n_{Co}/n_{Al}(SPX)$  reste peu prononcée laissant supposer la formation de particules de taille suffisamment petites pour être en grande majorité détectées en XPS.

Dans le cas de catalyseurs à teneurs en molybdène élevées, CoMo35,9AIP-B et CoMo35,2AIP-C, les rapports SPX  $n_{Mo}/n_{Al}$ , sont plus de deux fois inférieurs aux rapports théoriques correspondants, ces fortes variations se retrouvent sur les rapports SPX  $n_{Co}/n_{Mo}$  qui sont les plus faibles de la série et donc très inférieurs à la valeur nominale de 0,5. Ces diminutions de rapports atomiques sont attribuées à la présence du CoMoO<sub>4</sub> observé par Raman sur ces deux solides. Il est à noter que conformément au rapport nominal Co/Mo=0,5 des catalyseurs, l'effet de la présence de CoMoO<sub>4</sub> est plus marqué sur les ratios  $n_{Co}/n_{Al}$  que sur  $n_{Mo}/n_{Al}$ .

### III.6. Test catalytique sur molécule modèle (thiophène)

Les performances catalytiques des catalyseurs supportés sur des alumines préparées par peptisation ont été évaluées en HDS du thiophène. Le Tableau 8 regroupe les conversions du

thiophène exprimée en vitesse de conversion par kg de catalyseur et par mol de molybdène obtenues à une température de réaction de 300 °C. Les résultats sont présentés par ordre de conversion décroissante. Les pourcentages de carbone analysés par SPX sont également reportés.

**Tableau 8. Conversion en vitesse de réaction par kg de catalyseur et par mol de molybdène en HDS du thiophène à 300 °C et pourcentage de carbone (SPX) des catalyseurs obtenus à partir des alumines peptisation.**

Catalyseur	Vitesse de conversion (L/h/kg)	Vitesse de conversion (L/h/mol <sub>Mo</sub> )	C <sub>1s</sub> (%)
CoMo24,8AIP-C	186,1	108,1	20,2
CoMo25,4AIP-B	147,1	83,4	12,1
CoMo25,0AIP-A	122,5	70,53	10,0
CoMo27,0AIP-D	106,0	56,53	6,4
CoMo35,9AIP-B	100,5	40,3	17,3
CoMo35,2AIP-C	69,1	28,3	19,2

Les résultats obtenus montrent une variation importante de la vitesse de conversion entre 69,1 et 186,1 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> en fonction du support utilisé et la teneur en molybdène employée. Les catalyseurs CoMo25,0AIP-A, CoMo25,4AIP-B et CoMo27,0AIP-D présentent des vitesses de conversion entre 106,0 et 147,1 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>. Dans les mêmes conditions de test d'HDS du thiophène, Mazurelle et al.<sup>18</sup> ont rapporté une vitesse de conversion du thiophène à 300 °C d'environ 157 L.h<sup>-1</sup>.Kg<sup>-1</sup> pour un catalyseur CoMo (16% en molybdène, précurseur [Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>38</sub>H<sub>4</sub>](Co<sub>3</sub>) sur une alumine commerciale. La conversion maximale de 186,1 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> obtenue pour le solide CoMo35,2AIP-C apparaît donc comme une valeur très performante dépassant amplement les performances obtenues pour le reste de la série de solides.

Les catalyseurs CoMo35,9AIP-B et CoMo35,2AIP-C présentent les conversions les plus faibles de la série (100,5 et 69,1 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> respectivement). Pour les deux solides la présence du composé CoMoO<sub>4</sub> a été identifiée par Raman (cf. Tableau 5) signifiant que ces catalyseurs sont mal dispersés comme l'ont confirmé les analyses XPS (cf. Figure 13). Ces résultats expliquent les performances faibles de ces deux solides.

Pour les catalyseurs CoMo25,0AIP-A, CoMo25,4AIP-B, CoMo24,8AIP-C et CoMo27,0AIP-D qui présentent des teneurs proches, les vitesses de conversion varient du simple au double. Or le molybdène semble bien dispersé pour ces quatre solides. La présence de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui a été relevée sur trois de ces quatre solides dont le plus efficace CoMo24,8AIP-C ne semble pas non plus influencer les

performances catalytiques. Néanmoins, nous avons vu que le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  induit une baisse sensible du rapport SPX  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$  de 0,5 (catalyseur CoMo25,0AIP-A qui ne contient pas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) à environ 0,4 (catalyseur CoMo25,4AIP-B). Cette perte de 20% de cobalt lié à la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ce cobalt ne participant pas à la formation de la phase CoMoS, n'est pas suffisante pour entraîner une baisse des performances sur ce type de solide.

Cette observation est corroborée par les résultats de la littérature. D'une part, les calculs théoriques, à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sur la détermination de la structure des feuillets  $\text{MoS}_2$  promus par cobalt ou nickel présentés par Raybaud et al.<sup>22</sup> ont montré qu'un rapport Co/Mo = 0,3 serait suffisant pour promouvoir de façon optimale les feuillets de  $\text{MoS}_2$ . D'autre part, les travaux de Gandubert et al.<sup>23</sup>, en associant la quantification par SPX et les modèles DFT de la morphologie de la phase CoMoS, confirment que le rapport Co/Mo = 0,3 serait suffisant pour assurer la décoration des feuillets de  $\text{MoS}_2$ , le cobalt se plaçant uniquement sur les bords métalliques.

Dans notre meilleur catalyseur, la quantité de cobalt, en dehors celle incluse dans la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , serait donc suffisante pour une promotion optimale.

L'évolution des propriétés texturales des supports pendant l'imprégnation peut être reliée aux performances des catalyseurs CoMo25,0AIP-A, CoMo25,4AIP-B, CoMo24,8AIP-C et CoMo27,0AIP-D. Ainsi, le catalyseur CoMo27,0AIP-D présente une conversion inférieure à celles observées pour les catalyseurs à plus faible teneur et un effondrement important de la surface a été mis en évidence pendant l'imprégnation (diminution de 42% de la SSA), avec conservation du diamètre de pore. Une agglomération des particules d'alumine semble se produire durant l'imprégnation, ce qui semble nuire à l'obtention d'un catalyseur performant. Au niveau textural, les trois autres solides CoMo25,0AIP-A, CoMo25,4AIP-B, CoMo24,8AIP-C montrent des surfaces spécifiques supérieures à  $310 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  avec un maximum de  $360 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour le solide CoMo25,4AIP-B et des diamètres de pore entre 5,2 et 11,1 nm. La surface spécifique de ces trois solides varie peu pendant l'imprégnation, le diamètre de pore le plus faible n'est pas modifié (CoMo25,0AIP-A avec 11 nm) alors que les diamètres de pore plus élevés des deux autres solides (15 et 20 nm pour CoMo25,4AIP-B et CoMo24,8AIP-C) diminuent jusqu'à 5 et 7 nm. Une réorganisation des particules pendant l'imprégnation en un réseau poreux plus dense avec une conservation de leur taille (conservation de la surface spécifique) ne semble pas défavorable à l'obtention d'un solide présentant une bonne activité catalytique en HDS du thiophène et donc n'est pas nuisible à l'obtention après sulfuration d'une phase active CoMoS dispersée.

L'effet de la présence du carbone est également un paramètre à considérer. En effet, il a été montré par SPX que la teneur en carbone est très différente pour tous les catalyseurs après

calcination et donc avant sulfuration. Ces teneurs en carbone sont rappelées dans le Tableau 8. Il apparaît que la conversion en HDS du thiophène varie dans le même sens que la quantité de carbone résiduel. Le catalyseurs le plus actif (CoMo24,8AIP-C) contient 20% en carbone alors que le moins actif (CoMo27,0AIP-D) n'en contient que 6%. Les solides intermédiaires (CoMo25,0AIP-A et CoMo25,4AIP-B) en contiennent entre 10 et 12%. Dans notre cas, les solides étudiés sont tous de même type et l'on s'attend à une sulfuration similaire des métaux et donc à des dispersions et promotions identiques. Toutefois, la présence de carbone en quantités très différentes sur les solides calcinés pourrait induire une sulfuration du Co et Mo différentes pour chacun des solides CoMo25,0AIP-A, CoMo25,4AIP-B, CoMo24,8AIP-C et CoMo27,0AIP-D et une structure et/ou morphologie de phase active différente, comme l'indiquent différents travaux de la littérature<sup>24, 25</sup>, expliquant ainsi les performances catalytiques obtenues. Des vitesses de sulfuration du Mo et du Co différentes peuvent en effet conduire à des phases actives plus ou moins promues et dispersées<sup>26</sup>. La littérature propose que le rôle des espèces carbonées puisse être d'absorber les calories produites par la réaction de sulfuration, il en résulterait alors un contrôle de la croissance cristalline par effet thermique<sup>27</sup>. Glasson et al.<sup>28</sup> ont également observé des effets positifs des espèces carbonées en HDS du thiophène et en HDS des coupes pétrolières sur catalyseurs de type CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainsi les auteurs exposent que le dépôt de carbone sur ces catalyseurs limiterait voire inhiberait la migration et/ou la croissance de la phase sulfure, en isolant les cristallites de phase active (effet d'ordre géométrique). En outre, des catalyseurs Co(Ni)Mo supportés sur charbon actif ont montré des activités supérieures en HDS à celles supportés sur alumine<sup>29-32</sup>. Le carbone peut alors conduire à la formation d'une phase carbure de type « CoMoC » plus active, comme le suppose Chianelli<sup>33</sup>. Le carbone pourrait conserver ce même rôle en s'intercalant entre la phase active et l'alumine.

### III.7. Conclusion

Quatre supports préparés par synthèse peptisation ont été retenus pour la préparation des catalyseurs. Les quatre alumines sélectionnées ont été imprégnées à une densité en molybdène de 4 at<sub>Mo</sub>.nm<sup>-2</sup> et deux de ces alumines ont été aussi préparées à une densité de 7 at<sub>Mo</sub>.nm<sup>-2</sup>. Les propriétés texturales de ce type de supports évoluent après imprégnation. On a observé notamment une fragilité des supports à grand diamètre de pores qui voient leurs diamètres diminuer considérablement après imprégnation. Les diminutions des surfaces spécifiques restent inférieures à 20% dans la plupart de cas. Néanmoins, tous les catalyseurs présentent des surfaces entre 300 et 360 m<sup>2</sup> et des volumes poreux supérieurs à 0,5 cm<sup>3</sup> par gramme de support. L'augmentation de la teneur en MoO<sub>3</sub> entraîne des diminutions de la surface plus importantes que sur les solides moins chargés.

L'étude de l'évolution des propriétés texturales pendant l'étape d'imprégnation et de calcination montre que l'effondrement des pores se produit pendant l'étape d'imprégnation en solution aqueuse. Tous les catalyseurs présentent une bonne dispersion des espèces molybdène sauf ceux ayant les deux teneurs en  $\text{MoO}_3$  les plus élevées de la série. Les spectres Raman sont alors en accord avec la présence de  $\text{CoMoO}_4$ . L'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a également été identifiée par Raman sur certains solides. La formation des composés  $\text{CoMoO}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , dont la présence est en adéquation avec les résultats SPX, semble liée à l'effondrement de la structure poreuse du support. Un pourcentage important de carbone (entre 6 et 20%) a été aussi relevé pour toute la série de solides. Pour les catalyseurs bien dispersés, qui présentent pourtant des teneurs en molybdène proches, les vitesses de conversion varient du simple au double. La présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sur certains de ces solides n'affecte pas les conversions obtenues car les rapports Co/Mo restent proches de 0,4 et donc suffisants pour assurer de bonnes performances catalytiques. L'évolution des propriétés texturales des supports pendant l'imprégnation a montré qu'un effondrement de la surface menait au catalyseur le moins actif alors qu'une diminution du diamètre des pores et donc la formation d'un réseau plus dense ne nuisait pas à l'activité catalytique des catalyseurs peptisés. L'effet de la présence du carbone sur les performances catalytiques est également à considérer. En effet, il a été montré par SPX que la teneur en carbone est très différente pour tous les catalyseurs après calcination. Ainsi, le catalyseur le plus actif de la série contient la quantité la plus importante en carbone (environ 20%) mais le rôle du carbone, souvent relevé dans la littérature, n'a pas été approfondi dans cette étude.

## IV. Catalyseurs sol-gel

### IV.1. Supports sélectionnées

Parmi les 20 alumines vermiculaires préparées lors de l'étude de la synthèse des alumines par voie sol-gel, 9 supports ont été sélectionnés pour la préparation de catalyseurs d'hydrodésulfuration. Le Tableau 9 indique les alumines sélectionnées, leur nomenclature, leurs propriétés texturales, les densités en molybdène maximales permises et la teneur en molybdène correspondante exprimée en pourcentage de  $\text{MoO}_3$ .

**Tableau 9. Alumines sol-gel sélectionnées : Propriétés texturales, densité maximale en molybdène et teneurs en molybdène correspondantes.**

Code	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)	$V_{p_{\text{eau}}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$d\text{Mo}_{\text{max}}$ ( $\text{at}/\text{nm}^2$ )	$\text{MoO}_{3\text{max}}$ (%)
AISG-A	421	1,03	7,5	1,39	3,6	24,8
AISG-B	446	0,78	6,0	1,25	3,1	23,1
AISG-C	402	0,81	6,1	1,22	3,3	22,6
AISG-D	407	1,00	7,6	1,72	4,6	28,6
AISG-E	438	1,29	9,0	2,15	5,3	32,7
AISG-F	403	1,38	8,9	2,34	6,3	34,3
AISG-G	338	0,70	6,8	1,23	4,0	22,8
AISG-H	481	1,11	6,1	1,84	4,1	29,8
AISG-Ref	359	0,72	5,4	1,37	4,1	24,5

Les alumines préparées par voie sol-gel en présence de structurant présentent en particulier des diamètres de pore plus faibles que ceux des alumines préparées par précipitation-peptisation (dont les valeurs étaient comprises entre 11,9 et 19,7 nm) : ils varient entre 5,4 et 9 nm dans la série des échantillons retenus. Les supports ont été sélectionnés de façon à balayer une gamme de surfaces spécifiques entre 340 et 480  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , de volumes poreux entre 0,7 et 1,4  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  et de diamètres de pore entre 5,4 et 9,0 nm.

Parmi la série de supports sol-gel sélectionnés, trois ne permettent pas d'atteindre en une seule étape d'imprégnation la densité souhaitée de 4  $\text{at}_{\text{Mo}}.\text{nm}^{-2}$  (leur volume poreux à l'eau étant trop faible) mais ont néanmoins été gardés en raison de leurs grandes aires spécifiques (supérieures à 400  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). D'autre part, un support (AISG-E) possédant un volume poreux et une aire spécifique élevée a été retenu pour préparer un solide à densité supérieure, 5  $\text{at}_{\text{Mo}}.\text{nm}^{-2}$ . Enfin, une alumine synthétisée par voie sol-gel sans structurant est utilisée comme référence (AISG-Ref) dans cette étude.

Le Tableau 10 récapitule les paramètres de synthèse des alumines sol-gel sélectionnées.

**Tableau 10. Paramètres de synthèses des alumines sol-gel sélectionnées pour la préparation de catalyseurs.**

Code	Composition molaire Al <sup>3+</sup> :P123:ButOH:H <sub>2</sub> O	Agitation (rpm)	T <sub>hydrolyse</sub> (°C)	T <sub>vieillessement</sub> (°C)	T <sub>autoclavage</sub> (°C)
AISG-A	1:0,17:13,5:2,9	400	50	50	45
AISG-B	1:0,2:15,3:2,9	427	15	15	45
AISG-C	1:0,2:15,5:3	300	15	15	15
AISG-D	1:0,2:15,4:3	400	50	50	45*
AISG-E	1:0,2:15,5:4,5	400	15	15	45
AISG-F	1:0,2:15,4:5,9	400	15	15	45
AISG-G	1:0,6:15,1:2,9	400	15	15	45
AISG-H	1:0,2:15,5:4,5	1000	15	15	45
AISG-Ref	1:0:15,4:3	270	15	15	65

(\*) Etape d'autoclavage effectué sous agitation.

## IV.2. Propriétés texturales des catalyseurs

Les neuf alumines sélectionnées ont été imprégnées avec les densités en molybdène souhaitées et les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par adsorption d'azote afin de déterminer leurs propriétés texturales. Les Figure 14 à Figure 22 permettent de comparer les isothermes d'adsorption-désorption et les distributions de taille de pore obtenues sur les supports et sur les catalyseurs.

Concernant les supports et comme déjà présenté dans le chapitre III, les alumines AISG-E, AISG-F, AISG-G, AISG-H et AISG-Ref présentent des isothermes intermédiaires type IV – type II alors que les isothermes des alumines AISG-A, AISG-B, AISG-C et AISG-D sont de type IV. Tous les supports présentent, comme attendu, des distributions en taille de pore plus larges que l'alumine de référence synthétisée sans ajout de structurant (AISG-Ref). Les figures suivantes montrent que les catalyseurs obtenus à partir des alumines sol-gel maintiennent la forme de l'isotherme de l'alumine de départ et que dans la plupart des cas la largeur et la distribution de taille de pore sont aussi conservées. En ce sens, leur comportement d'une manière générale semble donc différent des alumines peptisées qui une fois imprégnées voyaient la courbe de distribution poreuse se déplacer vers les plus faibles valeurs avec un forte diminution du volume poreux.

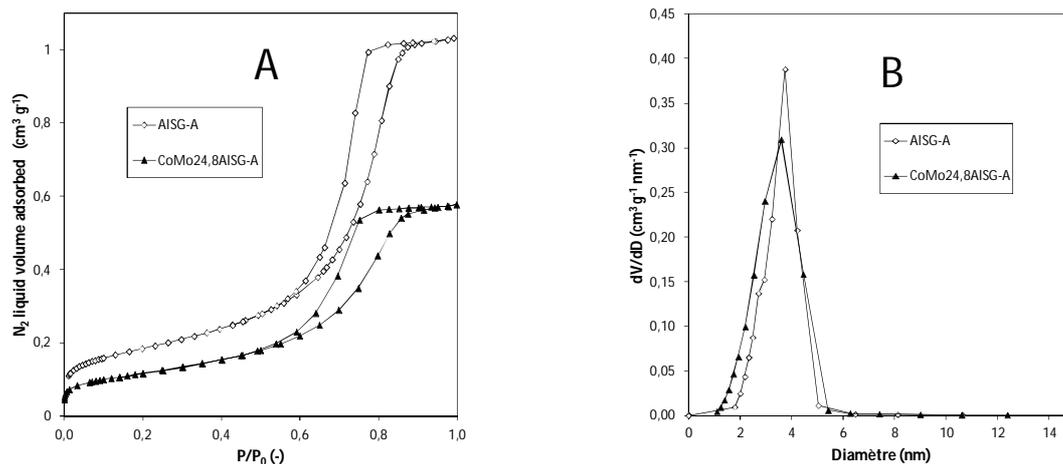


Figure 14. Support et catalyseur CoMo24,8AISG-A - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

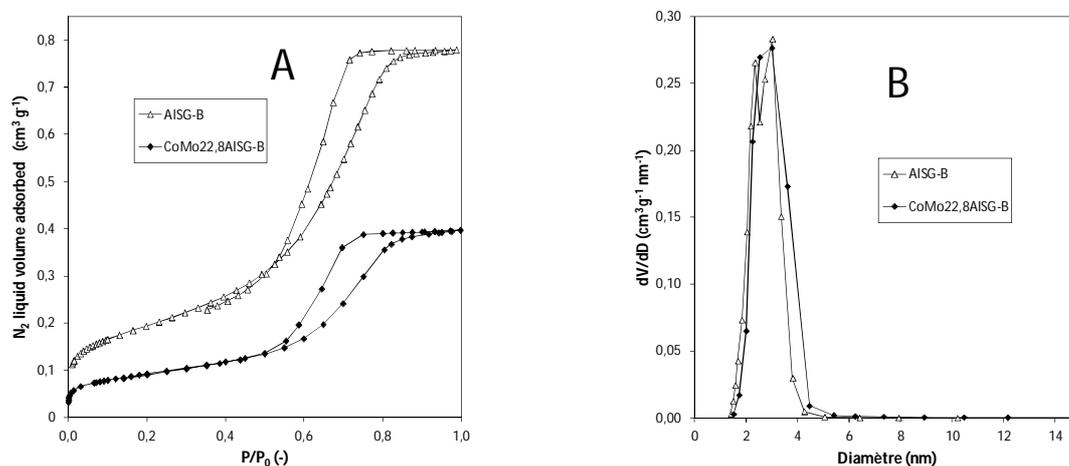


Figure 15. Support et catalyseur CoMo22,8AISG-B - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

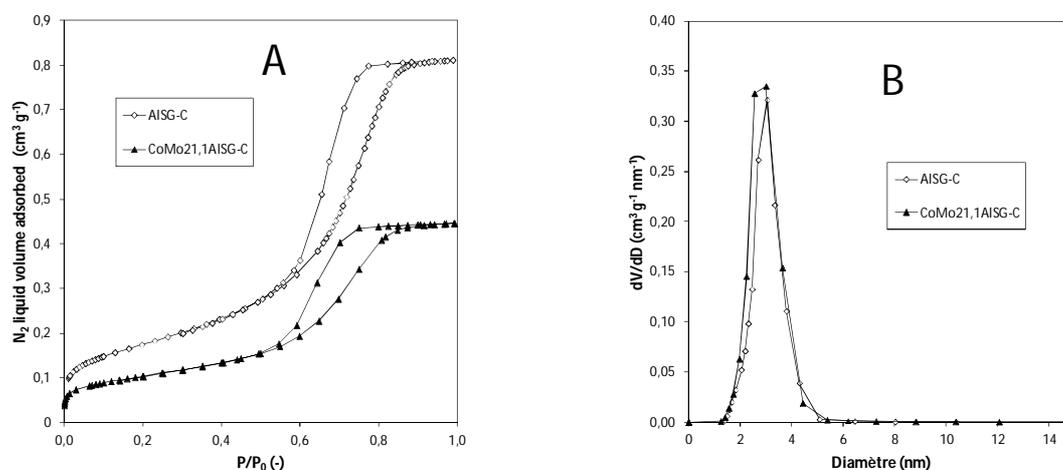


Figure 16. Support et catalyseur CoMo21,1AISG-C - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

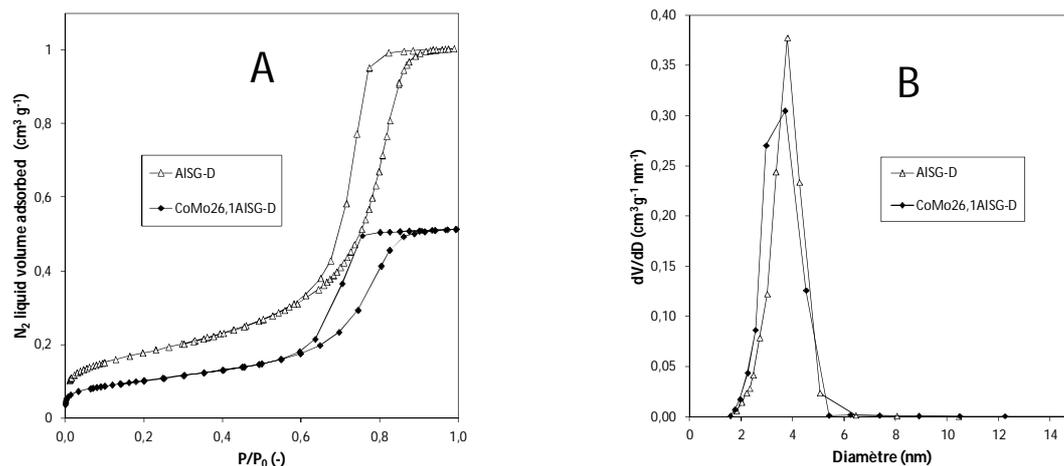


Figure 17. Support et catalyseur CoMo26,1AISG-D - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

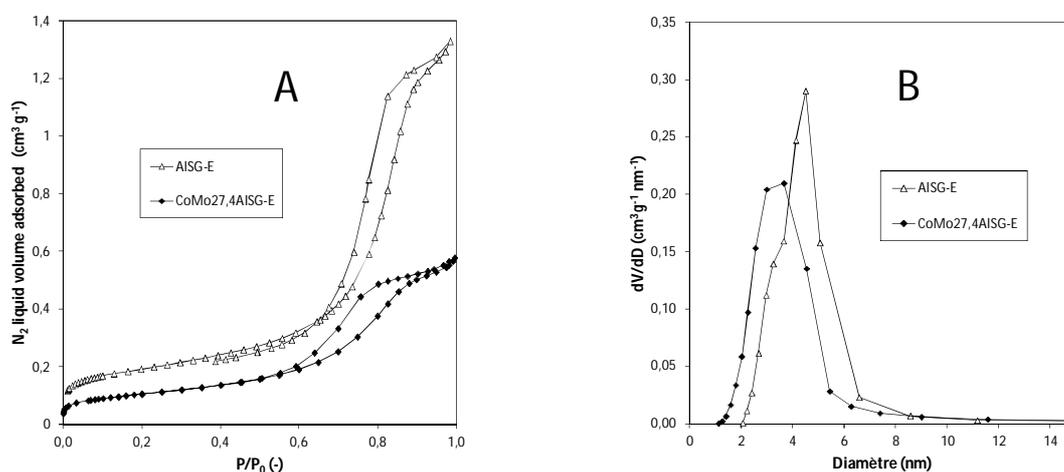


Figure 18. Support et catalyseur CoMo27,4AISG-E - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

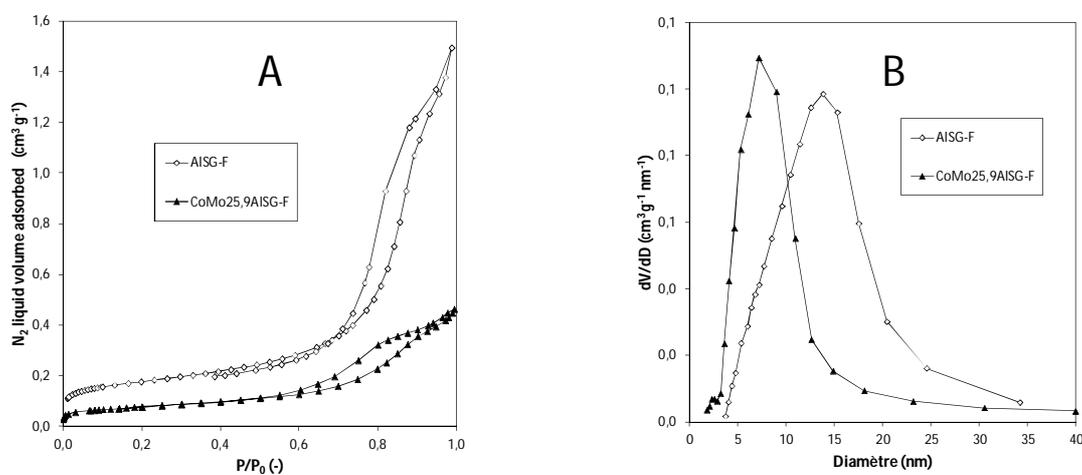


Figure 19. Support et catalyseur CoMo25,9AISG-F - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

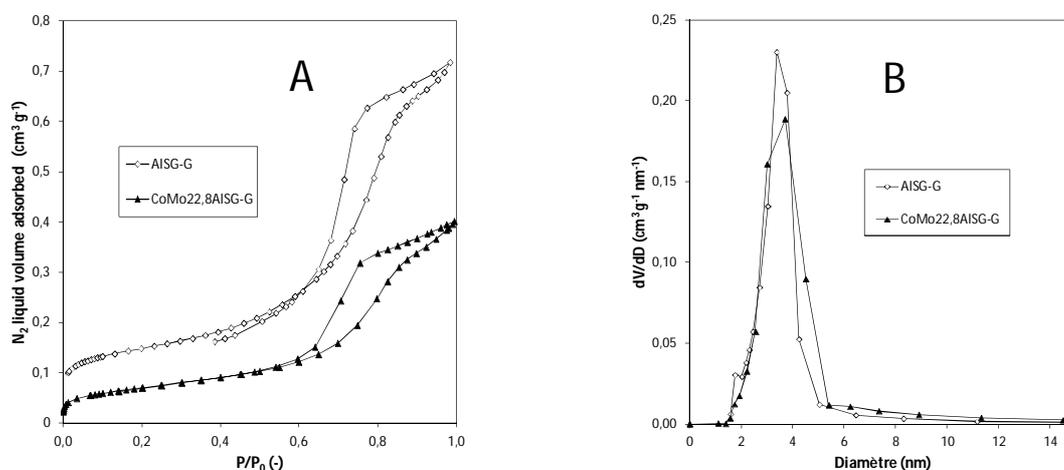


Figure 20. Support et catalyseur CoMo22,8AISG-G - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

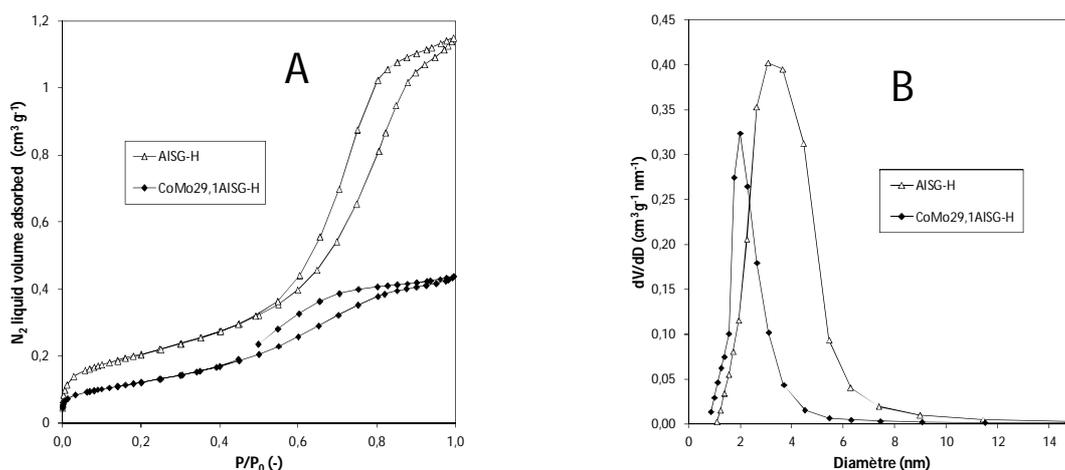


Figure 21. Support et catalyseur CoMo29,1AISG-H - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

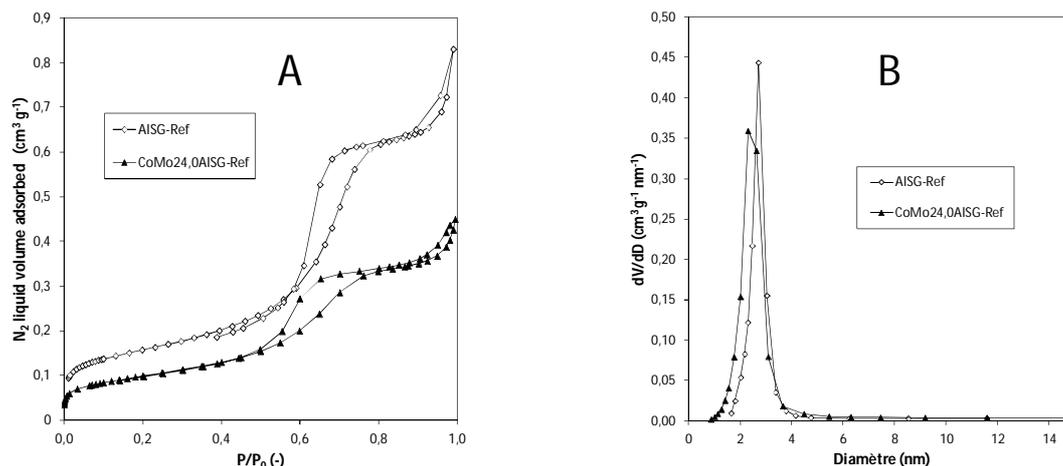


Figure 22. Support et catalyseur CoMo24,0AISG-Ref - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

Le Tableau 11 regroupe les résultats des analyses texturales des catalyseurs et des supports correspondants avec les pourcentages de variations de surface et diamètre de pore entre le support et le catalyseur. Les variations de surface et diamètre de pore sont représentées schématiquement sur la Figure 23.

Tableau 11. Propriétés texturales de supports et catalyseurs sol-gel, densités en molybdène prévu et réelle et variation en pourcentage des aires spécifiques et diamètres de pore après imprégnation.

Code	Support			Catalyseur					Variations		
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> <sup>*</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> <sup>*</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	dMo <sub>prévue</sub> (at/nm <sup>2</sup> )	dMo <sub>réelle</sub> (at/nm <sup>2</sup> )	S <sub>BET</sub> (%)	D <sub>p</sub> (%)	V <sub>p</sub> (%)
CoMo24,8AISG-A	421	1,03	7,5	396	0,83	7,2	3,6	3,8	6	4	19
CoMo22,8AISG-B	446	0,78	6,0	303	0,55	6,0	3,0	4,4	32	0	29
CoMo21,1AISG-C	402	0,81	6,1	318	0,61	6,0	3,0	3,8	21	2	25
CoMo26,1AISG-D	407	1,00	7,6	354	0,76	7,4	4,0	4,6	13	3	24
CoMo27,4AISG-E	438	1,29	9,0	375	0,91	7,3	4,0	4,7	15	19	30
CoMo25,9AISG-F	403	1,38	8,9	266	0,62	7,2	4,0	6,0	34	19	55
CoMo22,8AISG-G	338	0,70	6,8	232	0,57	7,4	4,0	5,8	31	0	18
CoMo29,1AISG-H	481	1,11	6,1	451	0,71	4,0	4,0	4,3	6	34	36
CoMo24,0AISG-Ref	359	0,72	5,4	331	0,65	4,6	4,0	4,3	8	15	9

(\*) Propriétés corrigées du fait de l'introduction de la phase active.

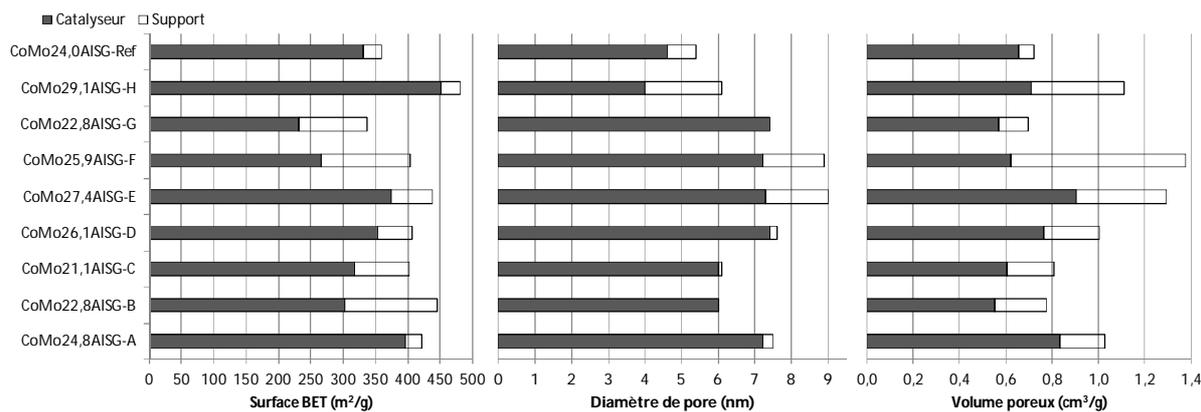


Figure 23. Evolution de propriétés texturales des alumines sol-gel après imprégnation à sec.

Sur les catalyseurs analysés, les propriétés texturales surface spécifique, diamètre de pore et volume poreux évoluent dans des proportions plus ou moins grandes lors de l'imprégnation avec une évolution indépendante de ces propriétés. Pour les solides CoMo22,8AISG-B, CoMo21,1AISG-C, CoMo25,9AISG-F et CoMo22,8AISG-G, la surface diminue nettement alors que pour les solides CoMo24,8AISG-A, CoMo26,1AISG-D, CoMo27,4AISG-E, CoMo29,1AISG-H et CoMo24,0AISG-Ref seule une très légère variation de la surface est observée (diminutions toujours inférieures à 15%). Les diamètres de pore des catalyseurs CoMo24,8AISG-A, CoMo22,8AISG-B, CoMo21,1AISG-C, CoMo26,1AISG-D et CoMo22,8AISG-G présentent des diminutions inférieures à 4%, tandis que pour les solides CoMo27,4AISG-E, CoMo25,9AISG-F, CoMo29,1AISG-H et CoMo24,0AISG-Ref, le diamètre de pore diminue entre 15 et 34%. En ce qui concerne le volume poreux, des diminutions sont observées pour toute la série (supérieures à 23%) sauf pour le solide référence, CoMo24,0AISG-Ref, qui diminue son volume poreux dans une proportion similaire à son diamètre de pore, diminution de 10%. Cette évolution différente du volume poreux par rapport au diamètre de pore, peut vouloir dire dans ce cas que l'évolution du volume poreux n'est pas liée à une variation de la taille de pore.

Il est néanmoins possible de grouper les catalyseurs suivant l'évolution de leurs propriétés. Les catalyseurs A et D conservent pratiquement intactes les propriétés des supports avec des variations de 6 et 13% de la SSA et de 4 et 2% du diamètre de pore. Les catalyseurs B et C voient leur SSA diminuer de façon plus importante (32 et 21%) tout en conservant leur diamètre de pore (variation de 0 et 2% respectivement). Les SSA des catalyseurs H et Ref varient peu (6 et 8%) avec une diminution importante du diamètre de pore (34 et 15%). Quant aux solides E et F, ils voient SSA et diamètre de pore diminuer dans des proportions importantes, respectivement 14 et 34% pour la SSA et 19% pour le diamètre de pore. La surface spécifique du solide G diminue de 31% alors que son diamètre de pore augmente de 6,8 à 7,4 nm. L'alumine de départ a été synthétisée avec une

importante quantité de P123 (cf. Tableau 10), il est envisageable que l'augmentation de la taille de pore soit liée à l'évacuation lors de la calcination du catalyseur d'un surplus de P123 toujours présent après la synthèse du support.

En raison des variations de la surface spécifique, la densité en molybdène (dMo réelle) a été recalculée pour chaque catalyseur (Tableau 11). On observe, en lien avec l'évolution de la SSA, que la plupart des catalyseurs présente une densité en molybdène proche de celle prévue, sauf pour les catalyseurs B, F et G dont la densité est nettement supérieure de la valeur prévue.

Afin d'évaluer l'effet du contact à l'eau sur les propriétés texturales des supports sol-gel, l'échantillon sol-gel B a été choisi en raison de la diminution importante de la SSA observée sur le catalyseur. Après imprégnation à l'eau, le support a été séché à 100 °C. Les isothermes obtenues sont présentées sur la Figure 24A. La forme de l'isotherme est conservée, de type IV selon l'IUPAC. La distribution de pores reste similaire pour les deux échantillons, toutefois on observe une distribution légèrement plus large pour l'échantillon après ajout d'eau et séchage par rapport à l'échantillon frais (Figure 24B). Les valeurs de surface spécifique, volume poreux et diamètre de pore de ces deux échantillons et du catalyseur imprégné calciné sont regroupées dans le Tableau 12.

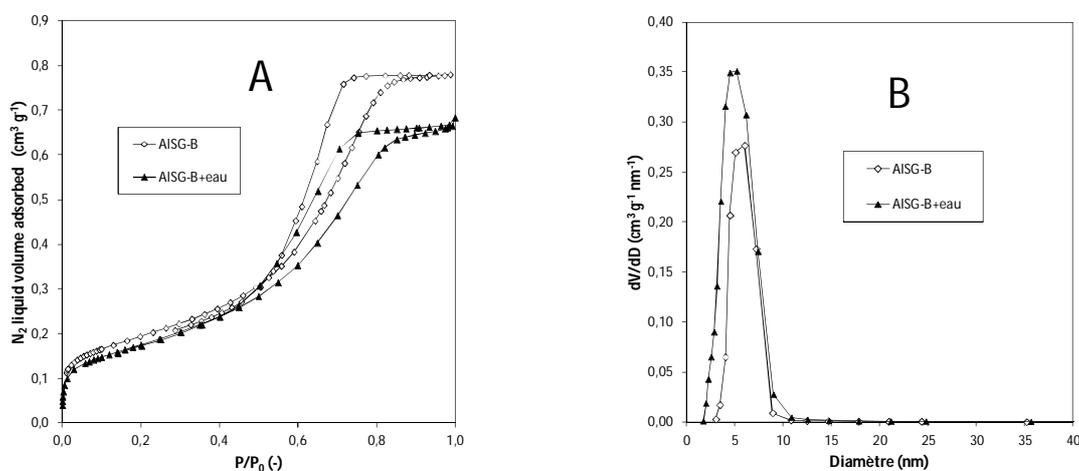


Figure 24. Evolution des propriétés texturales après contact à l'eau et séchage à 100 °C – Alumine sol-gel AISG-B.

**Tableau 12. Evolution de propriétés texturales de différentes alumines sol-gel après l'ajout d'eau et séchage.**

Echantillon	Résultats N <sub>2</sub> adsorption		
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
AISG-B	446	0,78	6,0
AISG-B+eau +séchage à 100°C	409	0,66	5,2
CoMo22,8AISG-B	303	0,55	6,0

Une légère diminution de tous les paramètres texturaux est observée après l'imprégnation à l'eau et le séchage : la surface spécifique diminue de 8%, le volume poreux d'environ 15% et le diamètre de pore d'environ 13%. Ce comportement des solides sol-gel au contact à l'eau est différent de celui observé pour les solides peptisation, pour lesquels une instabilité hydrolytique était clairement mise en évidence (conservation de la surface spécifique mais de fortes diminutions de volume poreux et diamètre de pores). Sur l'effet de la calcination, dans le solide CoMo22,8AISG-B, les diminutions de surface et volume poreux sont plus marquées sur ce solide pourtant imprégné avec une solution de Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub> et non uniquement de l'eau. En supposant qu'après imprégnation de Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub> et séchage, les propriétés texturales évoluent d'une façon similaire au contact à l'eau, c'est donc l'étape de calcination qui modifierait les propriétés texturales des solides sol-gel, notamment la surface spécifique. Ce comportement diffère de celui des alumines peptisées pour lesquelles la calcination du solide imprégné avec une solution contenant des éléments métalliques avait peu d'effet sur les propriétés texturales. Une explication serait une possible hydrolyse sous l'effet de la température et la présence d'eau lors de la calcination du solide imprégné et séché, la modification suite à l'hydrolyse entraînant à haute température un frittage des particules. La différence de comportement entre les solides peptisés et sol-gel est visiblement due à leur texture différente et notamment leur taille de pores et volume poreux, nettement plus élevés dans le cas des solides peptisés. Les alumines sol-gel s'avèrent donc moins sensibles à l'imprégnation, en raison de leur taille de pores plus faible. Néanmoins, les évolutions des propriétés texturales ne semblent pas prévisibles à partir des valeurs initiales d'aire spécifique et de diamètre de pore des supports, les supports présentant les valeurs les plus élevées n'étant pas les plus fragiles. Les catalyseurs sol-gel préparés présentent au final des surfaces spécifiques entre 230 et 450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et des diamètres de pore entre 4,0 et 7,4 nm (Figure 25).

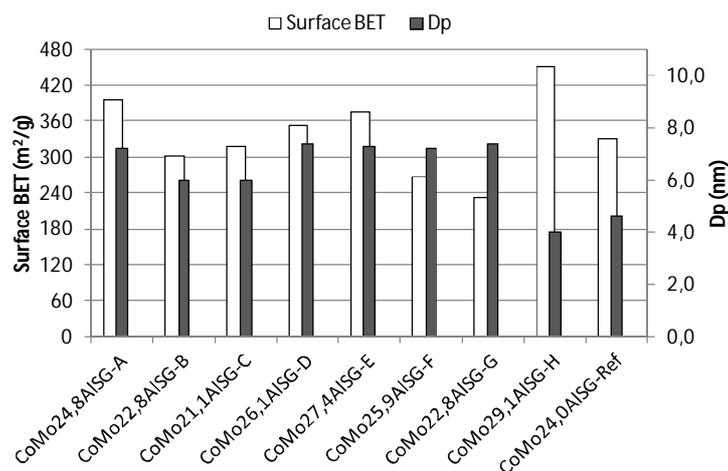


Figure 25. Surfaces spécifiques et diamètres de pore des catalyseurs sol-gel.

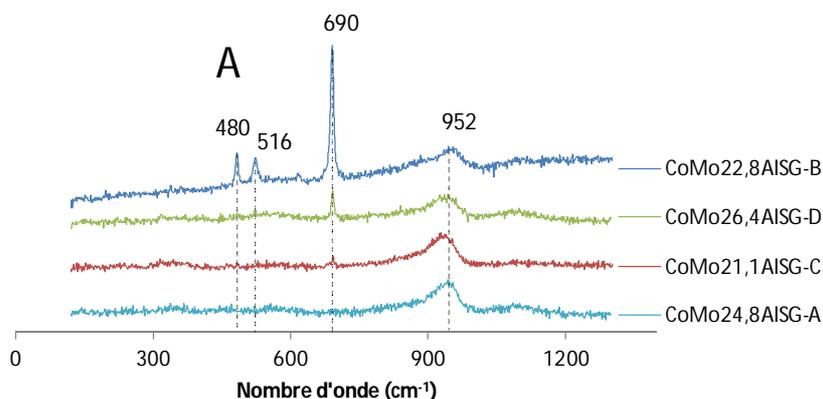
Dans la littérature scientifique, un nombre limité d'alumines mésostructurées préparées par voie sol-gel sont aussi employées comme supports de catalyseurs d'hydrotraitement (Chapitre I). Dans ces travaux, les auteurs ont également observé une évolution des propriétés texturales lors de leur utilisation. Kaluza *et al.*<sup>34</sup> ont préparé des catalyseurs HDS à base de Mo supportés sur alumines mésoporeuses avec une teneur de 30% en molybdène (précurseur heptamolybdate d'ammonium). Les alumines ont été synthétisées par hydrolyse de l'aluminium sec-butoxyde, en présence d'acide stéarique comme agent de structure. Après imprégnation à sec du sel de Mo et sans étape de calcination, la surface spécifique du catalyseur et le diamètre de pore évoluent peu ou pas et le volume des pores diminue de 11%. Par contre, après imprégnation par diffusion thermique et calcination, la diminution de la surface et du volume poreux est plus prononcée. Ces auteurs attribuent alors ces diminutions plus fortes à l'étape de calcination (500 °C), en accord avec nos observations sur les solides sol-gel. Bejenaru *et al.*<sup>35</sup> ont préparé un catalyseur CoMoS (10% en molybdène, précurseurs heptamolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt) sur une alumine mésoporeuse synthétisée par hydrolyse de l'aluminium-sec-butoxyde en présence du P123 (même méthode sol-gel que celle utilisée dans ce travail)<sup>7</sup>. Les auteurs ont également observé une diminution des propriétés texturales après imprégnation et calcination. Ainsi la surface spécifique diminue de 19%, le volume poreux de 47% et la distribution en taille de pore est modifiée passant d'une distribution bimodale à monomodale avec une largeur de distribution poreuse plus étroite. Cependant, l'étude de la morphologie des particules par METHR a permis de montrer une conservation de la structure entre le support et le catalyseur final.

### IV.3. Analyse Raman des catalyseurs

La Figure 26 présente les spectres Raman représentatifs de chaque catalyseur sol-gel, qui peuvent être classés en deux familles suivant les espèces présentes. Les solides CoMo24,8AISG-A, CoMo22,8AISG-B, CoMo21,1AISG-C, et CoMo26,1AISG-D constituent la première famille et présentent des espèces polymolybdates bien dispersées à la surface du support mises en évidence grâce à la raie large caractéristique de cette espèce à  $952\text{ cm}^{-1}$ . Dans la deuxième famille regroupant les catalyseurs CoMo27,4AISG-E, CoMo25,9AISG-F, CoMo22,8AISG-G, CoMo29,1AISG-H et CoMo24,0AISG-Ref (Figure 26B), les raies observées à  $820$  et  $940\text{ cm}^{-1}$  mettent en évidence la présence de  $\text{CoMoO}_4$ , ce qui nous indique une mauvaise dispersion des espèces molybdène à l'intérieur du réseau poreux. Le catalyseur CoMo24,0AISG-Ref présente parmi les grains analysés très peu de grains avec des pics caractéristiques de  $\text{CoMoO}_4$ , ce qui montre une dispersion limitée du molybdène pour ce solide.

Les catalyseurs CoMo22,8AISG-B, CoMo26,1AISG-D présentent par ailleurs des raies à  $690\text{ cm}^{-1}$ ,  $480$  et  $516\text{ cm}^{-1}$ , attribuées à l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La raie principale de cette espèce à  $690\text{ cm}^{-1}$  est d'intensité faible dans les spectres Raman de CoMo21,1AISG-C et CoMo29,1AISG-H, laissant supposer que cette espèce est minoritaire sur les deux solides.

Un récapitulatif des résultats Raman obtenus est présenté dans le Tableau 13.



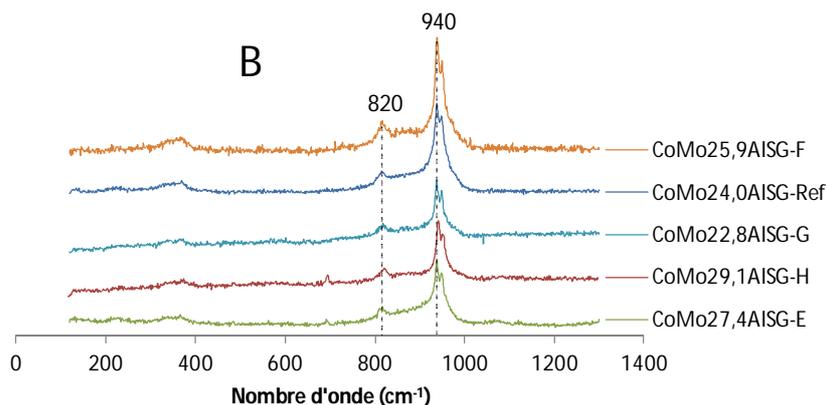


Figure 26. Spectres Raman des catalyseurs sol-gel préparés – bien dispersés (A) et mal dispersés (B).

Tableau 13. Récapitulatif des résultats de l'analyse Raman.

Catalyseur	dMo <sub>prévue</sub> (at/nm <sup>2</sup> )	dMo <sub>réelle</sub> (at/nm <sup>2</sup> )	dMo <sub>max</sub> (at/nm <sup>2</sup> )	Raies (cm <sup>-1</sup> )	Espèces	S <sub>BET</sub> (%)	Dp (%)	Vp (%)
CoMo24,8AISG-A	3,6	3,8	3,6	952	Polymolybdates	6	4	19
CoMo22,8AISG-B	3,0	4,4	3,1	952, 690, 516, 480	Polymolybdates, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	32	0	29
CoMo21,1AISG-C	3,0	3,8	3,3	952, 690, 516, 480	Polymolybdates, ε Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	21	2	25
CoMo26,1AISG-D	4,0	4,6	4,6	952, 690, 516, 480	Polymolybdates, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	13	3	24
CoMo27,4AISG-E	4,0	4,7	5,3	820, 940, 952	CoMoO <sub>4</sub> , polymolybdates	15	19	30
CoMo25,9AISG-F	4,0	6,0	6,3	820, 940, 952	CoMoO <sub>4</sub> , polymolybdates	34	19	55
CoMo22,8AISG-G	4,0	5,8	4,0	820, 940, 952	CoMoO <sub>4</sub> , polymolybdates	31	0	18
CoMo29,1AISG-H	4,0	4,3	4,1	820, 940, 952	CoMoO <sub>4</sub> , polymolybdates ε Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6	34	36
CoMo24,0AISG-Ref	4,0	4,3	4,1	820, 940, 952	ε CoMoO <sub>4</sub> , polymolybdates	8	15	9

Les catalyseurs CoMo27,4AISG-E, CoMo25,9AISG-F et CoMo29,1AISG-H et CoMo24,0AISG-Ref, sur lesquels on observe la présence de CoMoO<sub>4</sub> sont les seuls solides où le diamètre de pore diminue par rapport au support de départ. La seule exception est le catalyseur CoMo22,8AISG-G possédant du CoMoO<sub>4</sub> mais qui conserve son diamètre de pore ; celui-ci voit sa surface diminuer considérablement ce qui conduit à une densité en molybdène réelle de 5,8 at<sub>Mo</sub>.nm<sup>-2</sup>, valeur supérieure à la densité en molybdène maximale dispersé avec des agents complexants sur une alumine-γ (5,5 at<sub>Mo</sub>.nm<sup>-2</sup>)<sup>19</sup>, dans ce cas, cette forte dMo peut expliquer à elle-seule la présence de

CoMoO<sub>4</sub> après calcination. On peut remarquer que pour les deux catalyseurs CoMo27,4AISG-E et CoMo25,9AISG-F, la dMo prévue est bien en-deçà de la dMo max autorisée par le support et la dMo réelle (recalculée en tenant compte des modifications du support) est toujours inférieure à cette valeur. La formation de CoMoO<sub>4</sub> ne semble donc pas directement liée à la surface disponible sur le support. Par ailleurs, les isothermes de tous les solides présentant du CoMoO<sub>4</sub> sont intermédiaires type IV-type II alors que les isothermes des solides bien dispersés sont de type IV. De plus, pour tous les solides avec une mauvaise dispersion du molybdène (excepté le solide CoMo22,8AISG-G), le diamètre de pore diminue dans des proportions importantes (entre 15 et 34%) alors qu'il est conservé dans le cas des solides bien dispersés (variation entre 0 et 4%). La formation de CoMoO<sub>4</sub> pourrait donc être reliée à une modification du réseau poreux entraînant une diminution importante du diamètre de pore et du volume poreux lors de l'imprégnation.

Parmi les catalyseurs bien dispersées, ceux qui ont montré des diminutions de volume poreux importantes (CoMo22,8AISG-B, CoMo21,1AISG-C et CoMo26,1AISG-D) présentent la formation de l'espèce Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La même tendance a été observée pour les catalyseurs peptisation qui ont vu aussi leur volume poreux diminuer considérablement. Ainsi, comme discuté précédemment dans le cas de solides peptisation, du fait de l'effondrement du volume poreux, une partie de la solution d'imprégnation se trouve à l'extérieur des pores et donc une partie des ions Co<sup>2+</sup> qui ne sont pas adsorbés restent à l'extérieur de la porosité et ne peuvent pas se disperser sur toute la surface, ce qui peut conduire à une précipitation et à la formation de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pendant la calcination.

#### **IV.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)**

La série de catalyseurs sol-gel a été analysée par spectroscopie SPX à l'état oxyde. Les spectres de niveau Al2p, O1s, Mo3d, Co2p et C1s ont été enregistrés. La Figure 27 présente un spectre type du niveau Mo3d et un du Co2p correspondants au catalyseur CoMo26,1AISG-D. Le Tableau 14 présente les énergies de liaison des photopics Mo3d5/2 et Co2p3/2 et résume la composition atomique du carbone (niveau C1s) exprimée en pourcentage vu par SPX de la série de catalyseurs sol-gel.

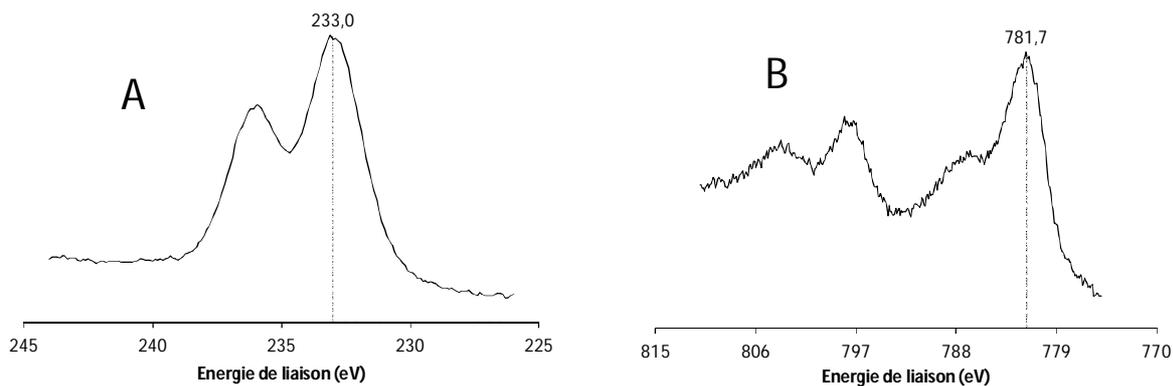


Figure 27. Spectres de niveau Mo3d (A) et Co2p (B) du catalyseur CoMo26,1AIG-D.

Tableau 14. Résultats SPX précurseurs oxydes : Composition atomique en pourcentage vue par SPX - Catalyseurs sol-gel.

Echantillon	$E_{Mo_{3d5/2}}$ (eV)	$E_{Co_{2p3/2}}$ (eV)	$C_{1s}$ (%)
CoMo24,8AIG-A	233,1	781,7	16,32
CoMo22,8AIG-B	232,9	781,7	11,09
CoMo21,1AIG-C	233,1	781,8	8,49
CoMo26,1AIG-D	233,2	781,8	17,42
CoMo27,4AIG-E	233,1	781,7	18,26
CoMo25,9AIG-F	233,1	781,8	19,56
CoMo22,8AIG-G	232,9	781,5	11,37
CoMo29,1AIG-H	233,1	781,5	9,66
CoMo24,0AIG-Ref	233,1	781,6	0,77

Pour toute la série de solides, les énergies de liaison des photopic Mo3d5/2 et Co2p3/2 sont de  $233,1 \pm 0,2$  eV et de  $781,5 \pm 0,2$  eV respectivement. Elles sont conformes aux valeurs relevées pour les catalyseurs peptisés et sont caractéristiques du  $Mo^{VI}$  et du  $Co^{2+}$  en environnement oxyde respectivement

On note un pourcentage important de carbone (autour de 18,41% en moyenne) pour les solides CoMo26,1AIG-D, CoMo27,4AIG-E et CoMo25,9AIG-F. On remarque la valeur très faible du pourcentage de carbone du solide référence CoMo24,0AIG-Ref (0,77%) parmi les pourcentages de carbone de la série de solides. Pour rappel, ce solide référence est préparé sur une alumine synthétisée sans présence de structurant. Le pourcentage de carbone très faible pour ce solide

indique donc bien que le pourcentage de carbone élevé des autres catalyseurs est dû majoritairement aux résidus carbonés après calcination du structurant.

Le Tableau 15 rassemble les rapports atomiques  $n_{Mo}/n_{Al}$ ,  $n_{Co}/n_{Al}$  et  $n_{Co}/n_{Mo}$  théoriques (th) et vus par SPX et les rapports des aires des pics XPS de l'élément considéré sur l'aire du pic de l'aluminium ( $I_{Co}/I_{Al}$  et  $I_{Mo}/I_{Al}$ ) pour les précurseurs oxydes des catalyseurs sol-gel.

**Tableau 15. Résultats SPX précurseurs oxydes : rapports atomiques  $n_{Mo}/n_{Al}$ ,  $n_{Co}/n_{Al}$  et  $n_{Co}/n_{Mo}$  théoriques (th) et vus par SPX et rapports d'intensité  $I_{Co}/I_{Al}$  et  $I_{Mo}/I_{Al}$  - Catalyseurs sol-gel.**

Catalyseur	$dMo_{réelle}$ (at/nm <sup>2</sup> )	$n_{Mo}/n_{Al}$ (th)	$n_{Mo}/n_{Al}$ (SPX)	$n_{Co}/n_{Al}$ (th)	$n_{Co}/n_{Al}$ (SPX)	$n_{Co}/n_{Mo}$ (SPX)
CoMo24,8AISG-A	3,8	0,13	0,15	0,064	0,047	0,306
CoMo22,8AISG-B	4,4	0,11	0,13	0,057	0,054	0,424
CoMo21,1AISG-C	3,8	0,10	0,14	0,051	0,057	0,397
CoMo26,1AISG-D	4,6	0,14	0,15	0,069	0,054	0,371
CoMo27,4AISG-E	4,7	0,15	0,17	0,074	0,051	0,299
CoMo25,9AISG-F	6,0	0,14	0,19	0,068	0,050	0,270
CoMo22,8AISG-G	5,8	0,11	0,15	0,057	0,058	0,389
CoMo29,1AISG-H	4,3	0,16	0,21	0,082	0,073	0,346
CoMo24,0AISG-Ref	4,3	0,12	0,16	0,061	0,050	0,311

Pour toute la série de catalyseurs sol-gel, les rapports atomiques SPX  $n_{Mo}/n_{Al}$  sont supérieurs aux rapports théoriques, on remarque des augmentations importantes, entre 30 et 36%, pour les solides CoMo25,9AISG-F, CoMo22,8AISG-G, CoMo29,1AISG-H et CoMo24,0AISG-Ref lesquels présentent du CoMoO<sub>4</sub> (ce qui n'est pas attendu car la présence de CoMoO<sub>4</sub> conduit à une baisse de ce rapport). Le rapport SPX du solide CoMo21,1AISG-C est également supérieur en 40% du rapport théorique. Dans le cas de solides peptisation, les rapports atomiques SPX  $n_{Mo}/n_{Al}$  étaient du même ordre de grandeur par rapport aux rapports théoriques et quand les solides, les plus chargés, présentaient du CoMoO<sub>4</sub>, ces rapports de surface devenaient inférieurs aux rapports théoriques (Tableau 15). Ce comportement différent pourrait être lié à une taille plus faible des particules de CoMoO<sub>4</sub> qui serait donc toutes visibles en XPS dans les solides sol-gel. Des rapports  $n_{Mo}/n_{Al}$  de surface plus grands que les rapports théoriques, y compris sur un catalyseur bien dispersé comme CoMo21,1AISG-C, pourraient s'expliquer en considérant que les particules d'alumine sont épaisses et ne sont donc pas détectées dans leur intégralité pour les catalyseurs sol-gel.

Cette hypothèse semble confortée par l'examen des rapports  $n_{Co}/n_{Mo}$  qui sont tous, sans exception, inférieurs à au rapport théorique de 0,5, y compris le solide CoMo24,8AISG-A qui ne présente ni de  $Co_3O_4$ , ni de  $CoMoO_4$ . Pour ce catalyseur, qui possède le rapport de surface  $n_{Co}/n_{Mo}$  parmi les plus faibles de la série, une quantité plus importante de cobalt placé dans les sites tétraédriques de l'alumine ne serait donc pas détectée par analyse SPX. Les autres solides présentant des rapports de surface  $n_{Co}/n_{Mo}$  plus élevés que 0,3 indiqueraient la formation de  $Co_3O_4$  ou  $CoMoO_4$  détectés par SPX. Le seul cas où le rapport  $n_{Co}/n_{Mo}$  apparaît un peu plus faible (0,27) est le catalyseur CoMo25,9AISG-F pour lequel la  $d_{Mo}$  est très élevée (6 at  $Mo.nm^{-2}$ ) et donc pour lequel la formation de plus grosses particules de  $CoMoO_4$  est plausible.

Les rapports atomiques SPX  $n_{Co}/n_{Al}$  de la série de solide sol-gel sont inférieurs aux rapports théoriques sauf dans le cas de catalyseurs CoMo21,1AISG-C (augmentation de 12%) et CoMo22,8AISG-G (même ordre de grandeur). Ces diminutions observées ne peuvent être reliées directement à la présence de  $Co_3O_4$  ou  $CoMoO_4$ , comme dans le cas de catalyseurs peptisés. Ainsi le catalyseur CoMo24,8AISG-A voit une diminution de 27% de ce rapport et il ne présente pas de  $Co_3O_4$  et de  $CoMoO_4$ , et au contraire le solide CoMo22,8AISG-G possède un rapport de surface  $n_{Co}/n_{Al}$  proche du rapport théorique alors qu'une phase  $CoMoO_4$  a été mise en évidence par Raman. Cette situation plus complexe que lors de l'analyse des solides peptisés pourrait comme nous l'avons proposé précédemment, être due en partie à une morphologie différente des particules d'alumine par voie peptisation et par voie sol-gel, cette dernière menant à des particules plus grosses dont une partie pourrait ne pas être vue par SPX.

La Figure 28 présente les rapports des intensités  $I_{Mo}/I_{Al}$  en fonction du rapport atomique théorique  $n_{Mo}/n_{Al}$ .

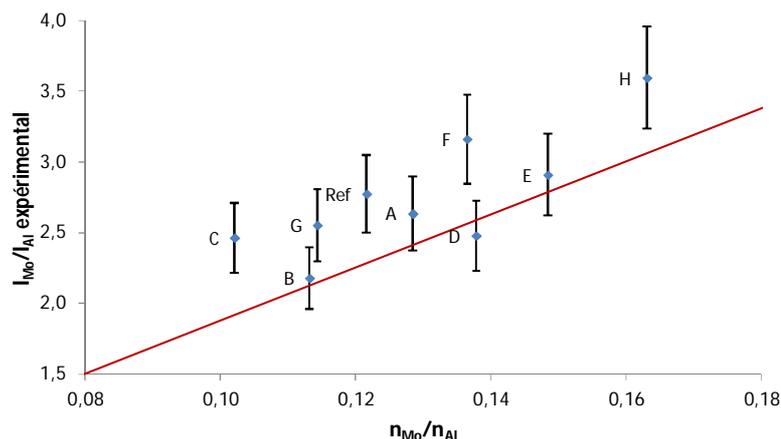


Figure 28. Comparaison des rapports  $I_{Mo}/I_{Al}$  par le modèle Kerkhof et Moulijn des précurseurs oxydes – Catalyseurs sol-gel.

On observe deux groupes de catalyseurs bien définis. Le premier groupe est composé des catalyseurs A, B, D, et E qui se trouvent sur la droite de bonne dispersion et en effet, ces solides ont montré une bonne dispersion par spectroscopie Raman (sauf le catalyseur E). Le deuxième groupe, se situe au-dessus de la droite de bonne dispersion. Dans ce cas, les catalyseurs C, H, F, G, et Ref, ont des isothermes de type IV-II et ils possèdent du  $CoMoO_4$  (sauf le solide C). Ces résultats SPX des solides sol-gel présentent également sous cette forme un comportement différent des solides peptisation. Ainsi, les solides peptisation qui possédaient du  $CoMoO_4$  se plaçaient en dessous de la droite de bonne dispersion de Kerkhof et Moulijn. Cette différence peut aussi être liée à la formation de petites particules de  $CoMoO_4$  dont la détection est totale par SPX.

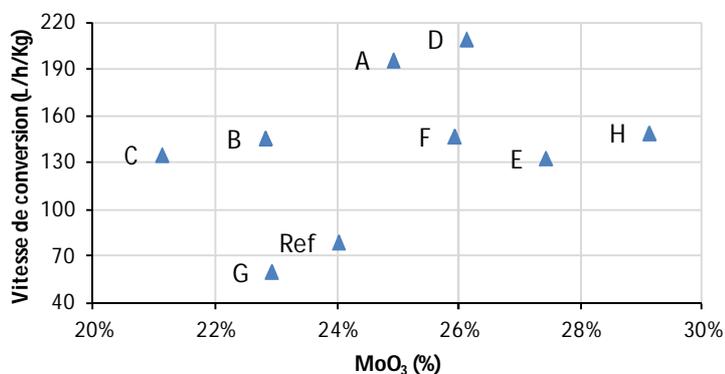
#### IV.5. Test catalytique sur molécule modèle (thiophène)

Les performances catalytiques des catalyseurs supportés sur des alumines sol-gel ont été évaluées en HDS du thiophène. La reproductibilité du test a été vérifiée (cf. Annexes). Le Tableau 16 regroupe les conversions du thiophène exprimées en pourcentages et en vitesses de conversion par mol de molybdène obtenues à une température de réaction de 300 °C.

**Tableau 16. Conversion en vitesse de réaction en HDS du thiophène à 300 °C des catalyseurs obtenus à partir des alumines sol-gel, densité en molybdène réelle et pourcentage en carbone observé par SPX.**

Catalyseur	Vitesse de conversion (L/h/Kg)	Vitesse de conversion (L/h/mol <sub>Mo</sub> )	dMo <sub>réelle</sub> (at/nm <sup>2</sup> )	C <sub>1s</sub> (%)
CoMo24,8AISG-A	195,9	113,3	3,8	16,32
CoMo22,8AISG-B	145,9	92,1	4,4	11,09
CoMo21,1AISG-C	135,3	92,3	3,8	8,49
CoMo26,1AISG-D	209,4	115,5	4,6	17,42
CoMo27,4AISG-E	133,1	70,0	4,7	18,26
CoMo25,9AISG-F	147,1	81,8	6,0	19,56
CoMo22,8AISG-G	60,4	38,0	5,8	11,37
CoMo29,1AISG-H	149,2	73,9	4,3	9,66
CoMo24,0AISG-Ref	79,3	47,6	4,3	0,77

De manière à mieux visualiser la gamme de conversions obtenues, la Figure 29 présente la conversion en pourcentage en fonction de la teneur en molybdène pour la série de catalyseurs sol-gel.



**Figure 29. Conversion en fonction de la teneur en molybdène – Catalyseurs sol-gel.**

Les résultats obtenus montrent une variation importante de l'activité (facteur 3) en fonction du support utilisé. Les résultats de conversion divisent les catalyseurs en trois groupes. Le premier groupe, avec les catalyseurs CoMo22,8AISG-G et CoMo24,0AISG-Ref qui montrent en moyenne une vitesse de conversion de 100,7. L.h<sup>-1</sup>.Kg<sup>-1</sup>. Le deuxième groupe, avec les catalyseurs CoMo21,1AISG-C, CoMo22,8AISG-B, CoMo25,9AISG-F, CoMo27,4AISG-E et CoMo29,1AISG-H qui présentent des conversions dans un intervalle très étroit, entre 133,1 et 149,2 L.h<sup>-1</sup>.Kg<sup>-1</sup>. Dans ce groupe il est à noter

que la teneur en molybdène fluctue entre 21 et 29% en maintenant une même conversion. Et finalement dans le troisième groupe, les catalyseurs A et D qui présentent une conversion autour de  $203,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$ .

Ces catalyseurs sol-gel offrent donc pour les meilleurs, des performances encore accrues par rapport aux catalyseurs peptisés. En effet, le catalyseur le plus efficace parmi les solides peptisés, le CoMo24ALP-C, avait une vitesse de conversion de  $186,1 \text{ L.h}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$ . Rappelons que des travaux réalisés au laboratoire menés par Bejenaru et al.<sup>35</sup> sur le même test catalytique avaient permis d'obtenir des conversions entre  $55,1$  et  $161,1 \text{ L.h}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$  sur une série de catalyseurs CoMo (précurseurs heptamolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt, 10% en molybdène, rapport Co/(Co+Mo) de 0,4) imprégnés à sec sur différents alumines mésostructurées préparés par différents méthodes de synthèse. Glasson et al.<sup>28</sup> présentent une vitesse de conversion en thiophène à  $300 \text{ °C}$  d'environ  $141 \text{ L.h}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$  pour un catalyseur CoMo (12,3% en molybdène et 3,0% en cobalt, les précurseurs ne sont pas indiqués) supporté sur une alumine commerciale. Notre série de catalyseurs sol-gel s'avère donc particulièrement performante et en particulier les catalyseurs CoMo24,8AISG-A et CoMo26,1AISG-D dont les vitesses de conversions sont supérieures à  $195 \text{ L.h}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$  donc au minimum 20% au-dessus des valeurs de la littérature. Parmi ces deux solides les plus performants, la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sur le solide CoMo26,1AISG-D, le plus actif, ne semble pas influencer les performances catalytiques, même s'il présente un rapport atomique SPX  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$  de 0,37 soit une perte de 26% du cobalt qui n'est pas suffisante pour entraîner une baisse des performances sur ce type de solide.

En raison des différentes teneurs en molybdène des catalyseurs sol-gel, la vitesse de conversion ramenée par mol de molybdène (Tableau 16) permet une comparaison plus pertinente des performances des solides. La Figure 30 présente la conversion exprimée en vitesse de conversion par mol de molybdène en fonction de la teneur en molybdène pour la série de catalyseurs sol-gel.

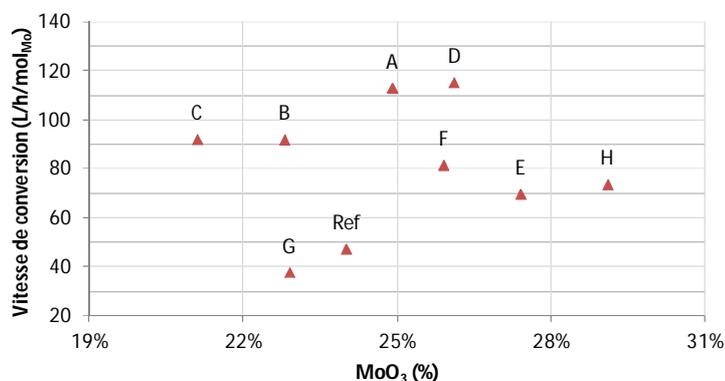


Figure 30. Vitesse de conversion par mol de molybdène en fonction de la teneur en molybdène – Catalyseurs sol-gel.

Les vitesses de conversion exprimées par mol de molybdène varient aussi considérablement, entre 38 et 115 L.h<sup>-1</sup>.mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup>.

Les deux catalyseurs plus actifs, CoMo24,8AISG-A et CoMo26,1AISG-D, présentent une vitesse par mol de molybdène équivalente, autour de 114 L.h<sup>-1</sup>.mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup> en moyenne. Ces deux solides sont les seuls de la série à présenter une faible diminution de la surface spécifique (6 et 13%) et du diamètre de pore (4 et 3%) lors de l'étape d'imprégnation. Par ailleurs les quantités de carbone détecté par XPS sont parmi les plus élevées de la série (16 et 17%).

Les solides CoMo22,8AISG-B et CoMo21,1AISG-C présentent la même vitesse par mol de molybdène (92 L.h<sup>-1</sup>.mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup>), et des surfaces spécifiques équivalentes (310±5% m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). L'imprégnation des alumines sol-gel correspondantes s'accompagne d'une importante diminution de la surface spécifique (32 et 21%) alors que le diamètre de pore reste constant. Les teneurs en carbone déterminées par XPS sont de 11 et 8%.

Il est à noter que ces quatre solides CoMo24,8AISG-A, CoMo22,8AISG-B, CoMo21,1AISG-C et CoMo26,1AISG-D les plus actifs de la série présentent des structures poreuses similaires (isotherme type IV) et des espèces molybdène bien dispersées sous forme de polymolybdates identifiés par spectroscopie Raman. Les supports de ces quatre catalyseurs ont été synthétisés avec la même composition molaire (Tableau 10), contrairement au reste de supports pour lesquels on a fait varier soit la quantité d'eau pendant l'hydrolyse, soit la quantité de structurant.

Un troisième groupe peut être identifié avec les solides CoMo27,4AISG-E, CoMo25,9AISG-F et CoMo29,1AISG-H ayant une vitesse par mol de molybdène autour de 75 L.h<sup>-1</sup>.mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup> en moyenne. Ces trois solides présentent une diminution conséquente et simultanée de la surface spécifique (14, 34 et 6%) et du diamètre de pore (19, 19 et 34%) avec des teneurs en carbone de 18, 19 et 10% respectivement.

Enfin les solides CoMo24,0AISG-Ref et CoMo22,8AISG-G présentent les vitesses les plus faibles par mol de molybdène, 47 et 38 L.h<sup>-1</sup>.mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup> respectivement. Rappelons que le catalyseur CoMo24,0AISG-Ref est préparé à partir d'une alumine sans agent structurant et présente en conséquence une teneur en carbone résiduel détecté par XPS très faible (0,77%).

Il apparaît que les 5 solides les moins actifs (CoMo27,4AISG-E, CoMo25,9AISG-F, CoMo22,8AISG-G, CoMo29,1AISG-H et CoMo24,0AISG-Ref) contiennent du CoMoO<sub>4</sub>, dont la présence délétère à l'activité catalytique explique les faibles valeurs d'activité. Parmi ces solides, sur

le solide CoMo22,8AISG-G, on suppose qu'un reste de structurant est évacué pendant la calcination du catalyseur et pourrait perturber la dispersion des espèces métalliques. Sur les autres solides, quelle que soit la variation de surface spécifique, le diamètre de pore diminue fortement pendant l'imprégnation (entre 15 et 34%), et cette réorganisation du réseau poreux semble donc être le paramètre en relation avec la formation de CoMoO<sub>4</sub>. Il est à noter que cette famille de catalyseurs présente des isothermes intermédiaires type IV – type II qui semble correspondre à un réseau poreux moins stable à l'imprégnation.

#### **IV.6. Conclusion**

Dans cette partie relative aux catalyseurs sol-gel, neuf catalyseurs ont été préparés en choisissant neuf supports alumines aux propriétés texturales intéressantes. Ces propriétés évoluent sur le catalyseur calciné mais globalement ces catalyseurs sol-gel maintiennent mieux leurs propriétés texturales que les solides peptisés. En effet, l'étape d'imprégnation apparaît cette fois moins néfaste que l'étape de calcination. Dans cette série, les solides CoMo24,8AISG-A et CoMo26,1AISG-D conservent ainsi presque intactes leur aire spécifique, diamètre de pore et volume poreux. Les catalyseurs ont été étudiés à l'état oxyde par spectroscopie Raman et SPX. La spectroscopie Raman met en évidence deux groupes de solides, ceux dont les espèces molybdène sont bien dispersées sous forme de polymolydates et ceux sur lesquels la phase CoMoO<sub>4</sub> est identifiée. Ce même classement peut être établi par SPX si l'on suppose que les particules CoMoO<sub>4</sub> sont suffisamment petites pour être vues par cette technique. Les résultats en HDS du thiophène à 300 °C montrent des vitesses de conversions variant du simple au triple selon les solides. La présence de CoMoO<sub>4</sub> dont la formation semble reliée à une diminution du diamètre des pores, nuit à la bonne activité catalytique. Les deux solides les plus actifs de la série, CoMo24,8AISG-A et CoMo26,1AISG-D dont les propriétés texturales sont préservées, ont des performances supérieures à celles reportées dans la littérature et celle du catalyseur peptisé le plus efficace.

#### **V. Catalyseurs sulfurés : Caractérisation de la phase active**

Des catalyseurs ont été préparés à partir d'alumines synthétisées selon les voies dites peptisation et sol-gel. Les catalyseurs de ces deux familles ont été caractérisés à l'état oxyde et leurs performances ont été évaluées en HDS du thiophène. Pour chacune des deux familles, le catalyseur le plus performant, soit CoMo24,8AIP-C (peptisation) et CoMo26,1AISG-D (sol-gel), a été retenu

pour être caractérisé à l'état sulfure par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) et spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX). Dans cette étude les catalyseurs sont sulfurés sous  $H_2/H_2S$  (10 % d'hydrogène) à 400°C pendant deux heures, selon le protocole utilisé lors du test catalytique d'HDS du thiophène (le test est décrit en annexe).

### V.1. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR)

Les Figure 31 et Figure 32 présentent des clichés représentatifs des catalyseurs sol-gel CoMo<sub>26,1</sub> AISG-D et peptisation CoMo<sub>24,8</sub> AIP-C.

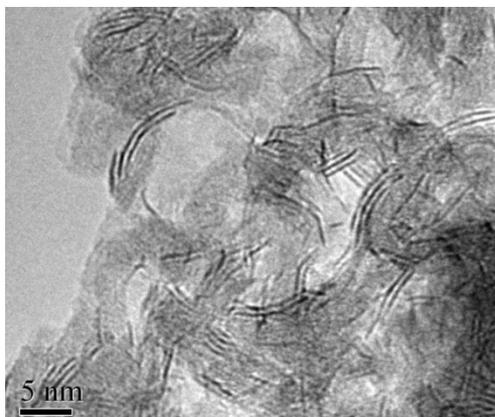


Figure 31. Cliché de microscopie (TEM) de l'échantillon CoMo<sub>26,1</sub> AISG-D à l'état sulfure.

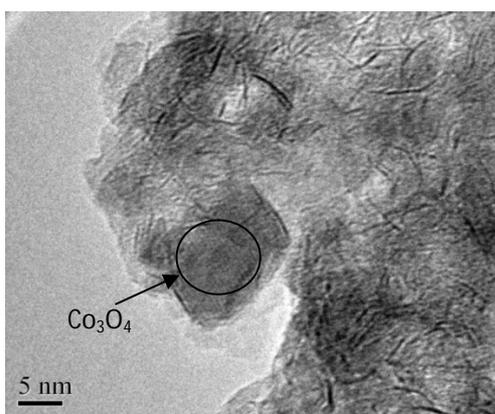


Figure 32. Cliché de microscopie (TEM) de l'échantillon CoMo<sub>24,8</sub> AIP-C à l'état sulfure.

Sur les images, on observe la structure lamellaire de  $\text{MoS}_2$  se présentant sous forme de feuillets, plus ou moins empilés, dispersés à la surface de l'alumine. Les clichés analysés ne permettent pas identifier une différence entre la morphologie des supports sol-gel et peptisés.

Sur ces deux images, un composé cristallisé est mis en évidence par l'observation de plans de diffraction. La distance inter réticulaire a permis d'identifier sans ambiguïté l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour les deux solides. Ce composé  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avait été observé par spectroscopie Raman dès l'état oxyde après calcination. Il est donc clair que nos conditions de sulfuration ne permettent pas de convertir la totalité de cette espèce en  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

Une étude statistique réalisée sur environ 1000 feuillets a permis d'obtenir La distribution en longueur et l'empilement des feuillets pour les deux catalyseurs (Figure 33).

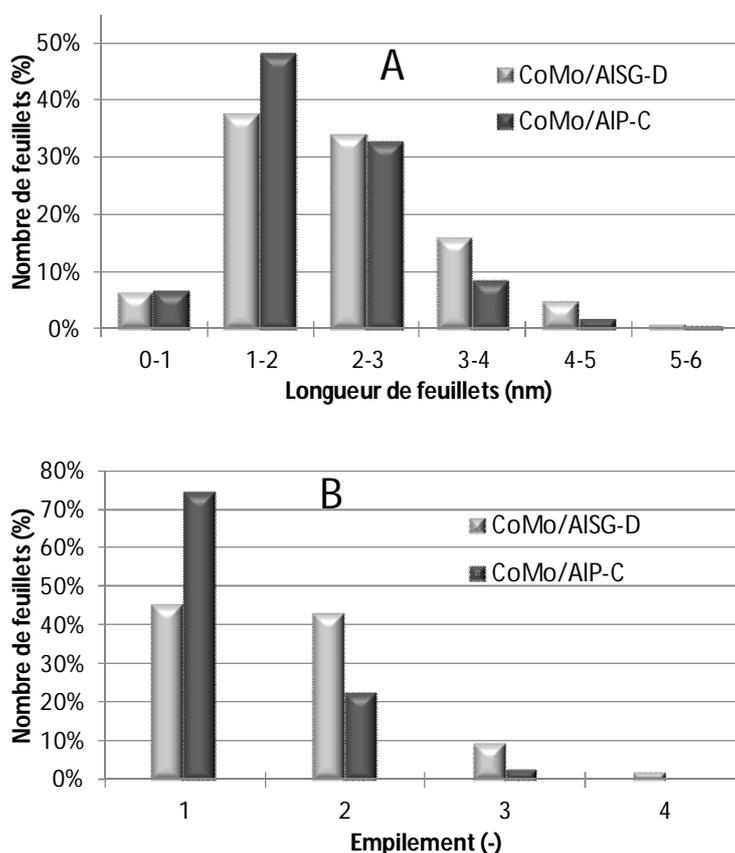


Figure 33. Répartition des feuillets de  $\text{MoS}_2$  des catalyseurs sélectionnés pour l'étude sulfure  $\text{CoMo}_{26,1}\text{AISG-D}$  et  $\text{CoMo}_{24,8}\text{AI-P}$  – Distribution de feuillets par longueur (A), distribution de feuillets par empilement (B).

Les histogrammes obtenus confirment bien les observations visuelles faites sur les clichés. En effet l'empilement des feuillets du catalyseur sol-gel est nettement plus important avec 55% de

feuilletés bi-empilés ou présents sous la forme d'empilements plus importantes. Alors que seuls 26% des feuillets sont empilés dans le cas du catalyseur peptisé (Figure 33B).

Quant aux distributions en longueur (Figure 33A), on voit que la proportion de petits feuillets (entre 0 et 2 nm) est plus importante pour le solide CoMo<sub>24,8</sub>AIP-C alors que le cata CoMo<sub>24,8</sub>AISG-D contient plus de feuillets de longueur supérieure à 3nm.

Ces observations se traduisent par une longueur moyenne et un empilement moyen plus élevées pour le solide CoMo<sub>26,1</sub>AISG-D (Tableau 17), avec un écart d'environ 14% pour la longueur moyenne et de 32 % pour l'empilement moyen.

**Tableau 17. Empilement moyen et longueur moyenne des feuillets des catalyseurs - Catalyseurs performants CoMo<sub>26,1</sub>AISG-D et CoMo<sub>24,8</sub>AIP-C.**

Catalyseur	Longueur moyenne (nm)	Empilement moyen (-)
CoMo <sub>26,1</sub> AISG-D	2,6	1,70
CoMo <sub>24,8</sub> AIP-C	2,2	1,29

Bejenaru et al.<sup>35</sup> qui ont également employé une alumine sol-gel synthétisée selon la même méthode (sol-gel en présence du structurant neutre P123 décrit par Zhang et al.<sup>7</sup>) pour préparer un catalyseur HDS à 10% en molybdène (précurseurs heptamolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt), ont reporté une longueur moyenne de 1,9 nm et un empilement de 1,1. Ces valeurs de longueur et empilement moyen sont plus faibles que nos résultats obtenus pour le solide CoMo<sub>26,1</sub>AISG-D, il semble donc qu'une augmentation de la teneur en molybdène (de 10 à 26,1%) sur ce type d'alumines conduise à l'obtention de feuillets plus longs et plus empilés.

## V.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'analyse des niveaux S2p, Mo3d et Co2p permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la phase active et sa composition. Les spectres du S2p sont présentés pour les deux catalyseurs sur la Figure 34.

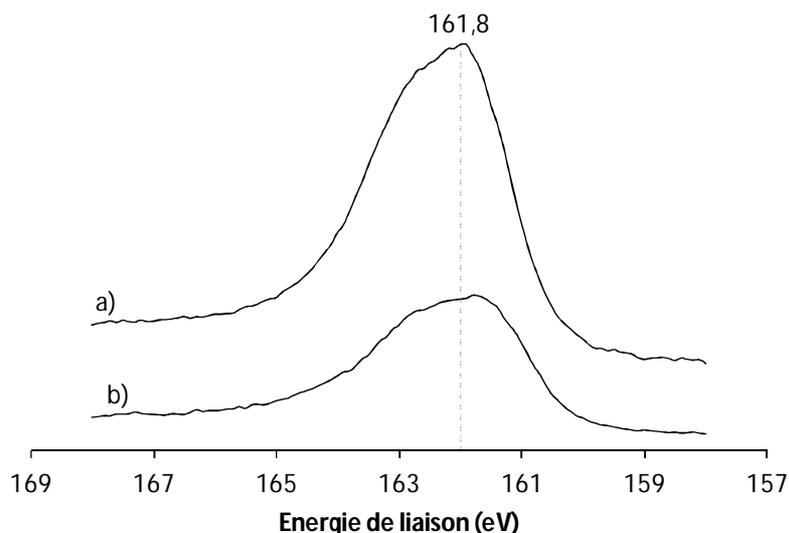


Figure 34. Photocopies S2p des catalyseurs sulfurés : a) CoMo26,1AISG-D et b) CoMo24,8AIP-C.

Sur ces spectres est observé un maximum à environ 161,8 eV qui correspond au niveau S2p<sub>3/2</sub> du soufre sous forme sulfure S<sup>2-</sup>. Néanmoins, conformément aux résultats de la littérature, le soufre est également présent sous forme S<sup>-</sup> (ou S<sub>2</sub><sup>2-</sup>) dans les espèces de type oxysulfure qui ne sont pas complètement sulfurées à l'issue de la sulfuration. Les photocopies S2p ont donc été décomposés en deux composantes, S<sup>2-</sup> et S<sub>2</sub><sup>2-</sup> (4 pics pour les niveaux S<sup>2-</sup>2p<sub>3/2</sub>, S<sup>2-</sup>2p<sub>1/2</sub>, S<sub>2</sub><sup>2-</sup>2p<sub>3/2</sub> et S<sub>2</sub><sup>2-</sup>2p<sub>1/2</sub>, la décomposition étant présentée en annexes de manière à quantifier ces deux types d'espèces. Le Tableau 18 présente les résultats de ces décompositions.

Tableau 18. Energies de liaison des photocopies S<sub>2p</sub> et pourcentages de S<sup>2-</sup> et S<sub>2</sub><sup>2-</sup> - Catalyseurs performants CoMo26,1AISG-D et CoMo24,8AIP-C.

Catalyseur	E S <sub>2p3/2</sub> (S <sup>2-</sup> ) (eV)	E S <sub>2p3/2</sub> (S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ) (eV)	S <sup>2-</sup> (%)	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (%)
CoMo26,1AISG-D	161,8	163,1	81,7	18,3
CoMo24,8AIP-C	161,6	163,2	81,5	18,5

Pour ces 2 catalyseurs, les quantités relatives de S<sup>2-</sup> et S<sub>2</sub><sup>2-</sup> sont similaires, en moyenne 81,6 et 18,4% respectivement, avec une large proportion d'espèce sulfure.

Les spectres du Mo3d sont présentés pour les deux catalyseurs CoMo26,1AISG-D et CoMo24,8AIP-C sur la Figure 35.

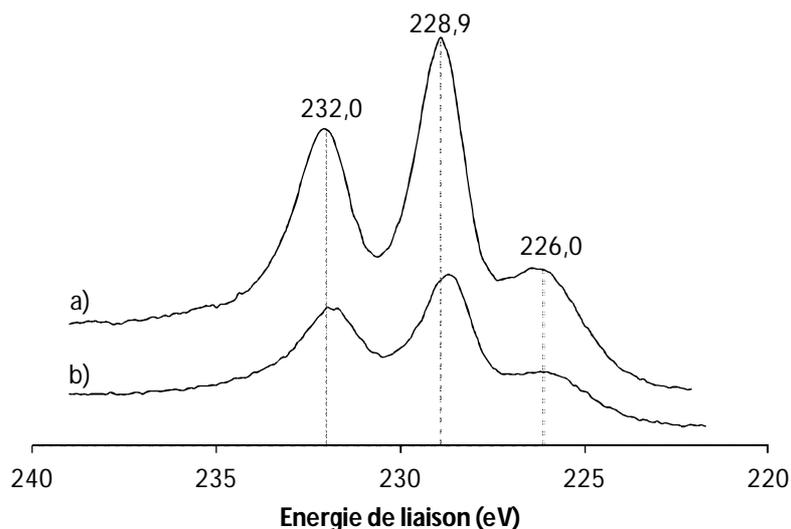


Figure 35. Photocopies Mo3d des catalyseurs sulfurés : a) CoMo26,1AIG-D et b) CoMo24,8AIP-C.

Sur ces spectres est observé un doublet à 232,0 et 228,9 eV correspondant respectivement aux niveaux  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$  d'un molybdène de type  $\text{MoS}_2$  ( $\text{Mo}^{\text{IV}}$  en environnement soufre) ainsi qu'un pic vers 226,0 eV dû au niveau 2s du soufre. Ces deux spectres sont similaires et leur allure générale montre que d'autres composantes sont présentes.

Les différentes composantes prises en compte pour ces décompositions sont :

- du  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  en environnement oxyde et qui correspond à du  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  non sulfuré,
- du  $\text{Mo}^{\text{V}}$  en environnement oxysulfure et qui correspond à un intermédiaire de sulfuration,
- du  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  de type  $\text{MoS}_2$ ,
- du S2s de type  $\text{S}^{2-}$  et
- du S2s de type  $\text{S}_2^{2-}$ .

Les décompositions présentées en annexes ont permis de quantifier ces différentes espèces. Le Tableau 19 récapitule les énergies de liaison des photopics des différentes espèces à base de molybdène ainsi que les résultats de la quantification.

Tableau 19. Energies de liaison des photopics  $\text{Mo}_{3d}$  et pourcentages des composés à base de Mo ( $\text{Mo}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ) - Catalyseurs performants CoMo26,1AIG-D et CoMo24,8AIP-C.

Catalyseur	$E \text{ Mo}_{3d_{5/2}} (\text{Mo}^{\text{IV}})$ (eV)	$E \text{ Mo}_{3d_{5/2}} (\text{Mo}^{\text{V}})$ (eV)	$E \text{ Mo}_{3d_{5/2}} (\text{Mo}^{\text{VI}})$ (eV)	$\text{Mo}^{\text{IV}}$ (%)	$\text{Mo}^{\text{V}}$ (%)	$\text{Mo}^{\text{VI}}$ (%)
CoMo26,1AIG-D	228,9	230,6	232,6	79,1	15,1	5,7
CoMo24,8AIP-C	228,7	230,5	232,5	74,6	17,8	7,6

Le taux de sulfuration du solide CoMo26,1AISG-D est légèrement plus élevé, 79,1 %, que celui du solide peptisation CoMo24,8AIP-C (74,6 %.). Ces valeurs montrent que ces deux catalyseurs sont bien sulfurés quel que soit le type de support employé et sont en accord avec les quantités élevées de soufre S<sup>2-</sup> relevées précédemment.

La Figure 36 présente les spectres du Co2p pour les 2 catalyseurs. Ces spectres présentent un maximum à environ 779 eV, caractéristique d'un Co<sup>2+</sup> en environnement soufre. La décomposition de ces spectres (présentée en annexes) a été réalisée en prenant en compte le cobalt sous trois formes :

- Co en phase CoMoS
- Co dans Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>
- Co<sup>2+</sup> en environnement oxyde (Co<sup>2+</sup> non sulfuré dans le support)

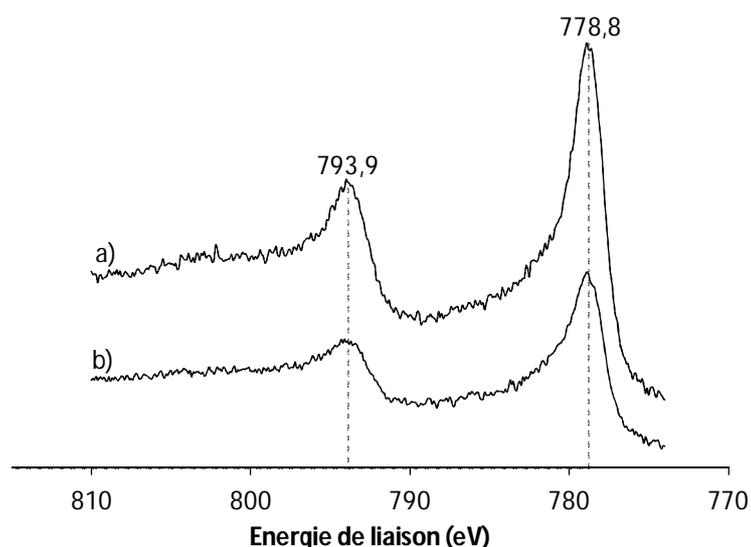


Figure 36. Photocopies Co2p des catalyseurs sulfurés : a) CoMo26,1AISG-D et b) CoMo24,8AIP-C.

Le Tableau 20 regroupe les énergies de liaison des photocopies Co2p ainsi que la quantification des composés à base de Co correspondants, déterminés à partir de ces décompositions.

Tableau 20. Energies de liaison des photocopies Co2p et pourcentages des composés à base de Co (Co oxyde, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, CoMoS) - Catalyseurs performants CoMo26,1AISG-D et CoMo24,8AIP-C.

Catalyseur	E CoMoS <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (eV)	E CoS <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (eV)	E CoO <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (eV)	Co oxyde (%)	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> (%)	CoMoS (%)
CoMo26,1AISG-D	778,9	778,4	781,4	13,1	45,6	41,3
CoMo24,8AIP-C	778,9	778,4	781,3	14,2	50,5	35,4

On observe, pour ces deux solides ne différant que par le type d'alumine employée comme support, des quantités relatives des trois espèces à base de Co du même ordre de grandeur. Ainsi pour ces deux catalyseurs, le taux de sulfuration du cobalt ( $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{CoMoS}$ ) est d'environ 86%, ce qui est une valeur très élevée. En effet, après sulfuration en phase gaz d'un catalyseur commercial  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , le taux de sulfuration de Co est généralement de l'ordre de 45% à 60 %<sup>36, 37</sup>. Ceci est généralement attribué au  $\text{Co}^{2+}$  en sites tétraédrique qui se sulfure peu ou pas<sup>38</sup>. Dans notre cas, peu de cobalt est en environnement oxyde (13-14%). Or une partie de ce cobalt résulte de la présence persistante de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mise en évidence par HRTEM après sulfuration.

Néanmoins, après sulfuration en phase gaz, l'ensemble de ce cobalt sulfuré n'est pas utilisé pour la décoration des feuillets de  $\text{MoS}_2$  puisqu'environ la moitié du cobalt est sulfuré sous forme de sulfure inactif  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Cette espèce est probablement formée d'une part à partir du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  observé sur les précurseurs oxydes et d'autre part, en raison d'une sulfuration du cobalt plus rapide que celle du molybdène<sup>39</sup>. Une étude d'activation en phase gaz de ces catalyseurs demeure nécessaire pour confirmer cette dernière hypothèse.

Toutefois, le solide CoMo26,1A1SG-D montre un pourcentage de phase CoMoS plus élevé en accord avec le taux de sulfuration plus important du molybdène pour ce solide. En première approximation on peut considérer que ce pourcentage plus grand corrèle avec les performances catalytiques en thiophène observées dans la mesure où ces catalyseurs contiennent des teneurs nominales en molybdène et cobalt proches.

Pour affiner ce résultat, il est nécessaire de déterminer pour chaque catalyseur le nombre de moles de cobalt dans la phase active pour les 200 mg de catalyseur introduits dans le réacteur du test.

Ce calcul décrit en annexe fait intervenir :

- (1) le nombre de moles de cobalt bien dispersé (vu par SPX) introduit dans le réacteur
- (2) le pourcentage molaire de phase CoMoS déterminée par SPX.

En effet le pourcentage molaire de cobalt en phase CoMoS est déterminé par SPX uniquement sur l'ensemble du cobalt visible par SPX. On considère donc que le cobalt non vu en SPX est soit mal dispersé ou profondément localisé sous la surface du support et donc ne peut être sulfuré et participer à la formation de la phase active. La quantité de cobalt introduit dans le réacteur est donc

calculée à partir de la teneur nominale en cobalt corrigé de la teneur apparente en cobalt déterminée par SPX (voir annexe).

Le Tableau 21 reporte pour les deux solides CoMo26,1AISG-D et CoMo24,8AIP-C les pourcentages molaire apparents en cobalt, le nombre de mol de cobalt introduit dans le réacteur pour 200 mg de catalyseur, la quantité molaire de cobalt en phase CoMoS dans le réacteur et la vitesse de conversion en HDS du thiophène par kg de catalyseur et par mol de phase CoMoS.

**Tableau 21. Pourcentages molaire apparents en Co, mol de cobalt introduit dans le réacteur 200 mg de catalyseur, quantité molaire de Co en phase CoMoS dans le réacteur et vitesse de conversion en HDS du thiophène par kg de catalyseur - Catalyseurs performants CoMo26,1AISG-D et CoMo24,8AIP-C.**

Catalyseur	Co (%)	$n_{\text{Co}_{\text{réacteur}}}$ * (mol)	$n_{\text{CoMoS}_{\text{réacteur}}}$ (mol)	Vitesse de conversion (L/h/kg)
CoMo26,1AISG-D	2,0	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$7,58 \cdot 10^{-3}$	209,4
CoMo24,8AIP-C	1,7	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-3}$	186,1

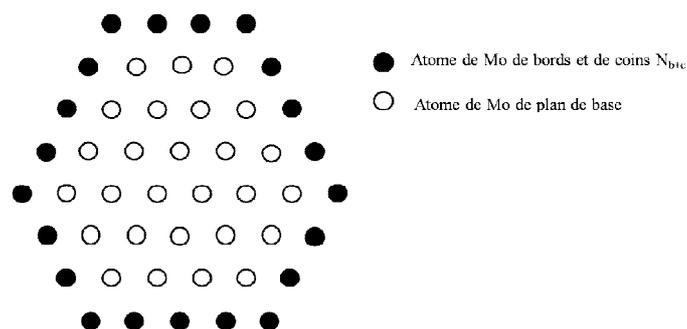
(\*) Nombre de mol de cobalt dans la phase CoMoS pour 200 mg de catalyseur.

On voit que la vitesse de conversion est proportionnelle à la quantité de phase CoMoS introduite dans le réacteur. Ainsi le catalyseur CoMo26,1SG-D contient plus de cobalt en phase CoMoS que le catalyseur CoMo24,8AIP-C ce qui explique ces performance catalytiques supérieures.

On constate que la teneur en cobalt introduite dans le réacteur est 15% plus importante pour le catalyseur sol-gel que pour le catalyseur peptisé. Cette augmentation n'est pas directement reflétée par la quantité de phase CoMoS puisque le catalyseur sol-gel en contient cette fois ci 27% de plus que le catalyseur peptisé ( $7,58 \cdot 10^{-3}$  contre  $5,50 \cdot 10^{-3}$ ).

Pour comprendre l'origine de cette augmentation de la quantité de phase CoMoS, le taux de recouvrement des feuillets de MoS<sub>2</sub> par le cobalt a été calculé pour ces deux catalyseurs. Le taux de recouvrement correspond au rapport entre le nombre d'atomes de cobalt décorant chaque feuillet et le nombre d'atomes de bord plus coins de ce feuillet. Pour calculer ce rapport, on considère que les atomes de cobalt en phase CoMoS sont localisés en substitution des atomes de molybdène de bords et de coins<sup>40</sup>.

Le modèle géométrique pour décrire les feuillets de MoS<sub>2</sub> est le modèle hexagonal proposé par Kasztelan et al.<sup>41</sup>. La Figure 37 présente, selon ce modèle, un feuillet hexagonal de MoS<sub>2</sub> dont la grande diagonale mesure 21 Å. La distance centre à centre entre deux atomes de Mo de l'ordre de 3 Å nous a permis de déterminer le nombre total d'atomes constituant ce feuillet.



**Figure 37. Schéma simplifié d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$  de longueur 21 Å (modèle hexagonal). Seuls les atomes de Mo sont représentés.**

Pour une taille moyenne de 21 Å, chaque feuillet comporte 48 atomes au total dont 21 atomes de bords + coins ( $N_{b+c}$ ), c'est-à-dire 15 atomes de bords et 6 atomes de coins. Ce cas est proche du catalyseur CoMo24,8AIP-C pour lequel une taille moyenne de feuillet de 22 Å a été calculée à partir des images de HRTEM. Pour une taille de 24 Å, chaque feuillet comporte 61 atomes donc 24 de bords et coins. Ce cas correspond cette fois au catalyseur CoMo26,1AISG-D dont la longueur moyenne de feuillet est de 25 Å.

Les quantités de métaux sulfurés, sous forme de  $\text{MoS}_2$  et de Co en phase CoMoS, déduites des décompositions SPX permettent ainsi d'estimer un nombre total de feuillets pour une quantité donnée d'atomes. Connaissant le nombre d'atomes de Co en phase CoMoS, nous pouvons alors estimer le nombre d'atomes de Co par feuillet et donc proposer un taux de substitution des Mo de bords et de coins par le promoteur. Le Tableau 22 reporte, pour  $1,0\text{E}+22$  atomes de catalyseur, les taux de sulfuration des métaux déduits des décompositions SPX ainsi que les nombres d'atomes de Mo en  $\text{MoS}_2$  et de Co en phase CoMoS correspondants. Les différents calculs indiqués dans le Tableau 22 permettent d'aboutir à une estimation du nombre d'atomes de Co par feuillet de  $\text{MoS}_2$ .

**Tableau 22. Estimation du taux de recouvrement des pavés de MoS<sub>2</sub> par le promoteur pour 1,0.10<sup>22</sup> atomes des catalyseurs sélectionnés sulfurés en phase gaz à partir des données HREM et SPX.**

	CoMo26,1AISG-D	CoMo24,8AIP-C
% atomique Mo apparent (*)	4,09	3,43
% atomique Co apparent (*)	2,04	1,71
% MoS <sub>2</sub>	79,1	74,6
% CoMoS	41,3	35,4
Nombre d'atomes de Mo en MoS <sub>2</sub> (X)	3,2.10 <sup>20</sup>	2,6.10 <sup>20</sup>
Nombre d'atomes de Co en CoMoS (W)	8,4.10 <sup>19</sup>	6,0.10 <sup>19</sup>
Nombre d'atomes de Mo + Co en CoMoS et MoS <sub>2</sub> (X) + (W)	4,1.10 <sup>20</sup>	3,2.10 <sup>20</sup>
Taille moyenne des feuillets considérée** (Å)	24	21
Nombre d'atomes par feuillet (N)	61	48
Nombre d'atomes de bords + coins (N <sub>b+c</sub> )	24	21
Nombre de feuillets (Z) = (X+W) / (N)	6,7.10 <sup>18</sup>	6,6.10 <sup>18</sup>
Nombre d'atomes de Co par feuillet (C) = (W) / (Z)	12,6	9,2
Estimation du taux de recouvrement (C) / (N <sub>b+c</sub> )	0,52	0,44

(\*) Les pourcentages atomiques de Mo et de Co apparents sont calculés à partir des rapports  $I_{Mo}/I_{Al}$  et  $I_{Co}/I_{Al}$  et prennent donc en compte les différences observées sur ces valeurs. Seuls les atomes de Mo et de Co détectés par SPX sont considérés, les métaux non détectés ne pouvant participer à la phase active puisque étant soit agglomérés dans des particules peu ou pas sulfurables (par exemple CoMoO<sub>4</sub>) soit incorporés profondément sous la surface (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

(\*\*) La taille moyenne des feuillets déterminé par METHR est arrondi de façon à simplifier le calcul de nombre d'atomes par feuillet et nombre d'atomes de bords plus coins.

Ces résultats mettent en évidence que la quantité de Co impliquée dans la formation de la phase active ne suffit pas à recouvrir la totalité des bords des cristallites. Dans les deux cas on observe un taux de recouvrement qui est autour d'un recouvrement du Co sur la moitié des bords et des coins des feuillets. Les résultats sont en accord avec d'autres études sur différents types de catalyseurs (CoMo, CoMoP, etc.) dans lesquels un taux de recouvrement de l'ordre de 0,4 à 0,5 a été obtenu<sup>42-44</sup>.

Ainsi il apparaît clairement que la quantité plus importante de phase CoMoS du catalyseur CoMo26,1AISG-D n'est pas due à un taux de recouvrement plus important. Il faut alors examiner la dispersion du molybdène et du cobalt, la morphologie de feuillets et les taux de sulfuration de métaux pour trouver une explication à cette différence. Le Tableau 23 reporte toutes le données

issues des analyses XPS et METHR des catalyseurs oxydes et sulfures. La surface spécifique, la densité en molybdène réelle et les pourcentages en carbone avant et après sulfuration sont également ajoutés.

**Tableau 23. Rapports d'intensité  $I_{Mo3d}/I_{Al2p}$  et  $I_{Co2p}/I_{Al2p}$ , rapports atomiques  $n_{Mo}/n_{Al}$ ,  $n_{Co}/n_{Al}$  et  $n_{Co}/n_{Mo}$ , pourcentages atomiques Mo et Co (vus par SPX), taille moyenne de feuillets, taux de sulfuration du Mo ( $MoS_2$ ), pourcentage phase CoMoS, surface spécifique et densité réelle en Mo - Catalyseurs performants CoMo26,1AISG-D et CoMo24,8AIP-C.**

Catalyseur		CoMo26,1AISG-D	CoMo24,8AIP-C
$I_{Mo3d}/I_{Al2p}$	oxyde	2,5	2,6
	sulfure	2,5	2,0
$I_{Co2p}/I_{Al2p}$	oxyde	1,6	1,6
	sulfure	2,0	1,7
$n_{Mo}/n_{Al}$	oxyde	0,15	0,15
	sulfure	0,14	0,12
$n_{Co}/n_{Al}$	oxyde	0,055	0,056
	sulfure	0,072	0,059
$n_{Co}/n_{Mo}$	oxyde	0,38	0,37
	sulfure	0,5	0,5
$Mo_{3d}^*$ (%)	oxyde	4,2	4,5
	sulfure	4,4	3,7
$Co_{2p}^*$ (%)	oxyde	1,6	1,7
	sulfure	2,2	1,8
$C_{1s}$ (%)	oxyde	17,4	20,2
	sulfure	6,8	6,8
Longueur de feuillets (nm)		2,55	2,20
$MoS_2$ (%)		79,1	74,6
CoMoS (%)		41,3	35,4
Surface BET ( $m^2/g$ )		354	307
$dMo_{réelle}$ ( $at_{Mo}/nm^2$ )		4,6	4,9

(\*) Valeurs corrigées du pourcentage atomique du carbone observé par SPX (calcul expliqué en Annexes).

D'après ces résultats il apparait clairement que la quantité de phase CoMoS n'est pas directement liée à la taille de feuillets de  $MoS_2$ . En effet, les feuillets du solide sol-gel sont plus

grands de 0,35 nm (ce qui correspond en moyenne à demi tour d'atomes en plus pour chaque feuillet), ce qui est théoriquement défavorable à un nombre de sites CoMoS plus élevé. Par contre les pourcentages de Mo et Co apparents corrigés de la quantité de carbone sont nettement plus élevés pour le catalyseur sol-gel après sulfuration alors que ces teneurs étaient relativement semblables avant sulfuration. Cette observation semble trouver son origine dans la dispersion de métaux avant et après activation. En effet, l'évolution de rapports  $I_{Mo}/I_{Al}$  et  $I_{Co}/I_{Al}$  et donc  $n_{Mo}/n_{Al}$  et  $n_{Co}/n_{Al}$  indique clairement une perte de dispersion du molybdène pour le solide CoMo24,8AIP-C et un gain de dispersion du cobalt pour le solide CoMo26,1AISG-D. Ces deux phénomènes induisent après activation en phase gaz des quantités en métaux bien dispersés, supérieures pour le solide le plus actif. On notera par ailleurs qu'après sulfuration on retrouve pour les deux catalyseurs un rapport Co/Mo de 0,5 et ce quel que soit l'état de dispersion du solide. Ainsi cette meilleure dispersion des métaux, associée à un taux de sulfuration du Mo et un pourcentage relatif de Co en phase CoMos supérieur permettent d'expliquer la quantité de phase active plus importante dans le cas du catalyseur CoMo26,1AISG-D.

Cela dit, les variations de dispersion du Mo et du Co pendant l'activation de ces catalyseurs ne sont pas à ce jour totalement comprises, sachant que la diminution du  $I_{Mo}/I_{Al}$  ne peut être expliquée que par une agglomération du Mo pendant la sulfuration alors qu'une augmentation de  $I_{Co}/I_{Al}$  peut trouver son origine, soit dans la redispersion de  $Co_3O_4$ , soit dans l'extraction du Co de sites tétraédriques. On peut toutefois rappeler que les surfaces BET des deux catalyseurs bien que leur volume poreux et diamètre de pore soient proches. Ainsi la densité en Mo avant sulfuration est de  $4,6 \text{ at}_{Mo} \cdot \text{nm}^{-2}$  pour le sol-gel alors qu'elle est de  $4,9 \text{ at}_{Mo} \cdot \text{nm}^{-2}$  pour le peptisé. Il faudrait vérifier l'évolution de la texture de ces deux solides pendant la sulfuration pour voir si une éventuelle modification peut expliquer ces phénomènes.

Enfin il faut aussi signaler que le rôle du carbone n'est pas discuté ici pour ces deux solides qui en contiennent des quantités similaires avant et après sulfuration.

Bien que la teneur en carbone ne semble pas pouvoir expliquer l'évolution des performances au sein d'une part de la série de catalyseurs peptisés et d'autre part de la série de catalyseurs sol-gel, une étude de tous les solides sulfurés devrait être réalisée pour pouvoir conclure sur ce point. Si le carbone a un effet sur les performances alors, à quantité de phase CoMoS équivalente, on s'attend à ce que la teneur en carbone influe sur la vitesse de conversion en HDS du thiophène.

## VI. Conclusions

Ce chapitre a présenté l'étude des catalyseurs cobalt molybdène préparés à partir d'une sélection de supports obtenus par peptisation post-synthèse et par voie sol-gel. De ces deux séries, respectivement quatre et neuf supports ont été retenus pour la préparation de catalyseurs d'hydrodésulfuration. La méthode de peptisation permet d'obtenir des alumines avec des tailles de pores importantes (entre 12 et 20 nm) et des surfaces spécifiques variant de 380 à 430 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La méthode sol-gel permet d'obtenir une gamme plus large de surface spécifique variant de 340 à 480 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> avec des diamètres de pores entre 5,4 et 9,0 nm.

Les catalyseurs ont été obtenus par imprégnation des alumines par une solution de (Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>38</sub>H<sub>4</sub>)Co<sub>3</sub> avec une densité en molybdène désirée de 4 at<sub>Mo</sub>.nm<sup>-2</sup> (plus faible dans certains cas lorsque les caractéristiques du support l'imposent). Lorsque les propriétés du support le permettent, des catalyseurs à dMo plus élevée ont été également préparés.

L'étape d'imprégnation des alumines entraîne pour les deux séries des modifications plus ou moins importantes des propriétés texturales selon les solides. Sur la série de catalyseurs préparés à partir des alumines peptisation présentant de grandes surfaces et des diamètres de pore importants (supérieurs à 10 nm), les diminutions de surface spécifique et de diamètre de pore sont d'autant plus importantes que la valeur de départ est plus grande. L'étude des propriétés texturales aux différents stades de la préparation nous a permis de déterminer que cette modification intervient lors de l'étape d'imprégnation par la solution contenant les précurseurs. Concernant les solides sol-gel, les évolutions des propriétés texturales ne semblent pas prévisibles à partir des valeurs initiales d'aire spécifique et de diamètre de pore des supports, les supports présentant les valeurs les plus élevées n'étant pas les plus fragiles. Malgré les évolutions plus ou moins importantes des propriétés texturales lors de l'imprégnation, les catalyseurs affichent une large gamme de surfaces spécifiques et diamètres de pore. Au final, la série de catalyseurs peptisation possède des surfaces spécifiques entre 230 et 360 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et des diamètres de pores entre 4,0 et 15,3 nm et les catalyseurs préparés à partir des alumines sol-gel des surfaces spécifiques entre 230 et 450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et des diamètres de pore entre 4,0 et 7,4 nm. Il apparaît donc que l'on atteint dans cette gamme de solides des valeurs en surface spécifique et taille de pore très attrayantes par rapport aux objectifs fixés.

La formation de l'espèce Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, déterminée par analyse Raman, a été liée à l'évolution du support lors de l'imprégnation. En effet, l'effondrement du volume poreux conduit à ce qu'une partie de la solution d'imprégnation se retrouve à l'extérieur des pores. Ainsi une certaine quantité d'ions Co<sup>2+</sup> qui ne sont pas adsorbés à la surface de l'alumine restent à l'extérieur de la porosité et sont

alors moins susceptibles de se disperser sur toute la surface, ce qui peut conduire à une précipitation et à la formation ultérieure de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pendant la calcination.

La formation de l'espèce  $\text{CoMoO}_4$  est également liée à l'évolution des propriétés texturales. Dans le cas de solides peptisés, les catalyseurs qui présentent des fortes diminutions de surface spécifique voient leur densité en molybdène devenir très élevées (supérieures aux densités maximales déposées sur une alumine- $\gamma$  grâce à l'ajout des agents complexants  $5,5 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ )<sup>19</sup>, et cette forte valeur explique alors la précipitation possible du sel de départ à ces hautes concentrations conduisant à la formation de  $\text{CoMoO}_4$  lors de la calcination. Pour les catalyseurs sans  $\text{CoMoO}_4$ , les densités en molybdène réelles varient entre 4,4 et  $5,6 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ . En conséquence, ces résultats montrent la capacité de ces supports à disperser la phase active avec des densités en molybdène très élevées. Dans le cas des solides sol-gel avec une mauvaise dispersion du molybdène, la surface spécifique chute considérablement ou le diamètre de pore diminue dans des proportions importantes (entre 15 et 34%) alors qu'il est conservé dans le cas des solides bien dispersés (variation entre 0 et 4%). Par ailleurs, les isothermes de tous les solides présentant du  $\text{CoMoO}_4$  sont intermédiaires type IV-type II alors que les isothermes des solides bien dispersés sont de type IV.

L'analyse SPX à l'état oxyde, pour les solides peptisation bien dispersés, confirme la formation du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par la diminution des rapports  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  SPX comparés au rapport théorique attendu. Dans le cas de solides peptisés mal dispersés, les rapports SPX  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ , sont beaucoup plus petits que les rapports théoriques correspondants et ces fortes variations se retrouvent sur les rapports SPX  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$  qui sont les plus faibles de la série et donc très inférieurs à la valeur nominale de 0,5. Ces diminutions de rapports atomiques sont attribuées à la présence du  $\text{CoMoO}_4$  observé par Raman sur ces solides.

Les diminutions observées des rapports atomiques SPX  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  et  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$  de la série de solide sol-gel ne sont pas reliées directement à la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{CoMoO}_4$ , comme dans le cas de catalyseurs peptisés. Cette situation plus complexe que lors de l'analyse des solides peptisés pourrait être due en partie à une morphologie différente des particules d'alumine par voie peptisation et par voie sol-gel, cependant non observée sur les clichés de microscopie.

Les performances catalytiques des solides peptisés ont montré une gamme de conversions très intéressantes dans laquelle la vitesse de conversion de  $186,1 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Kg}^{-1}$ , relevée le catalyseur  $\text{CoMo24AIP-C}$  apparait comme une valeur remarquable car supérieure aux conversions reportées dans la littérature dans les mêmes conditions du test. Ainsi, l'évolution des propriétés texturales ne semble pas défavorable à l'obtention des solides présentant une bonne activité catalytique en HDS

du thiophène et n'est donc pas nuisible à l'obtention après sulfuration d'une phase active CoMoS dispersée.

Les catalyseurs sol-gel offrent pour les meilleurs solides, des performances encore accrues par rapport aux catalyseurs peptisés. En effet, les catalyseurs CoMo<sub>24,8</sub>AI<sub>SG-A</sub> et CoMo<sub>26,1</sub>AI<sub>SG-D</sub> possèdent des vitesses de conversions supérieures à 195 L.h<sup>-1</sup>.Kg<sup>-1</sup>, donc au minimum 20% au-dessus des valeurs de la littérature. Il est à noter que les solides les plus actifs de la série sol-gel présentent des structures poreuses similaires (isotherme type IV) et leurs supports ont été synthétisés avec la même composition molaire Al<sup>3+</sup>:P123:ButOH:H<sub>2</sub>O (1:0,2:15,0:3,0).

La présence de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ne semble pas perturber les performances catalytiques car le cobalt perdu sous cette forme, c'est à dire ne pouvant participer à la formation de la phase CoMoS, n'est pas suffisant pour entraîner une baisse des performances sur ces deux types de solides.

L'effet de la présence du carbone a été également un paramètre à considérer. On a observé la quantité de carbone est majoritairement due aux résidus carbonés après calcination du structurant. En effet, il a été montré par SPX à l'état oxyde que la teneur en carbone est importante pour tous les catalyseurs après calcination sauf pour le solide sol-gel pour lequel le support a été synthétisé sans la présence du structurant. De plus, il apparaît que la conversion en HDS du thiophène varie dans le même sens que la quantité de carbone résiduel. Ainsi, le catalyseurs le plus actif de chaque famille de catalyseurs, peptisés (CoMo<sub>24,8</sub>AI<sub>P-C</sub>) et sol-gel, (CoMo<sub>26,1</sub>AI<sub>SG-D</sub>), contient des quantités de carbone le plus importantes à l'état oxyde, environ 20%.

Les analyses à l'état sulfure des deux catalyseurs les plus performants de chaque famille de synthèse CoMo<sub>26,1</sub>AI<sub>SG-D</sub> et CoMo<sub>24,8</sub>AI<sub>P-C</sub> a montré que les deux catalyseurs sont bien sulfurés quel que soit le type de support employé (taux de sulfuration du molybdène et du cobalt similaires et importants). Toutefois, le solide CoMo<sub>26,1</sub>AI<sub>SG-D</sub> montre un pourcentage de phase CoMoS légèrement plus élevée, qui peut être corrélé aux meilleures performances catalytiques en HDS du thiophène pour ce solide. Une analyse plus fine nous a permis d'observer que la vitesse de conversion augmente avec la quantité de phase CoMoS introduite dans le réacteur. Ainsi le catalyseur CoMo<sub>26,1</sub>SG-D contient plus de cobalt en phase CoMoS que le catalyseur CoMo<sub>24,8</sub>AI<sub>P-C</sub> ce qui explique son activité supérieure. Cette quantité de phase CoMoS plus importante ne s'explique pas par le taux de recouvrement, qui reste similaire pour les deux solides, ni par la taille de feuillet observés par METHR. Par contre, pour le catalyseur CoMo<sub>26,1</sub>AI<sub>SG-D</sub>, la meilleure dispersion des métaux, associée à un taux de sulfuration du Mo et un pourcentage relatif de Co en phase CoMoS supérieurs, permet d'expliquer la quantité de phase active plus importante dans le cas de ce catalyseur.

Les solides de la série peptisation et sol-gel présentant les meilleures performances catalytiques en HDS du thiophène ont été retenus pour une étude sur charge réelle en test pilote afin de valider le potentiel de ces solides.

## Références

1. Martin, C.; Lamonier, C.; Fournier, M.; Mentré, O.; Harlé, V.; Guillaume, D.; Payen, E., Evidence and Characterization of a New Decamolybdocobaltate Cobalt Salt: An Efficient Precursor for Hydrotreatment Catalyst Preparation. *Chemistry of Materials* 2005, 17, 4438-4448.
2. Misra, C., *Industrial alumina chemicals*. ACS monograph 184: Washignton D. C., 1986.
3. Zhang, Z.; Hicks, R. W.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J., Mesostructured forms of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, 1592-1593.
4. Hicks, R. W.; Castagnola, N. B.; Zhang, Z.; Pinnavaia, T. J.; Marshall, C. L., Lathlike mesostructured  $\gamma$ -alumina as a hydrodesulfurization catalyst support. *Applied Catalysis A: General* 2003, 254, 311-317.
5. Zhang, Z.; Pinnavaia, T. J., Mesostructured  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a lathlike framework morphology. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, 12294-12301.
6. Liu, X.-M.; Xue, H.-X.; Li, X.; Yan, Z.-F., Synthesis and hydrodesulfurization performance of hierarchical mesopores alumina. *Catalysis Today* 2010, 158, 446-451.
7. Zhang, W.; Pinnavaia, T. J., Rare earth stabilization of mesoporous alumina molecular sieves assembled through an N<sup>o</sup> pathway. *Chemical Communications* 1998, 1185-1186.
8. Topsoe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E., *Hydrotreating catalysis*. Springer Verlag: Berlin, 1996; p 312.
9. Zhang, Z.; Pinnavaia, T. J., Mesostructured Forms of the Transition Phases  $\eta$ - and  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, 47, 7501-7504.
10. Vaudry, F.; Khodabandeh, S.; Davis, M. E., Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials. *Chemistry of Materials* 1996, 8, 1451-1464.
11. Cabrera, S.; Haskoiiri, J. E.; Alamo, J.; Beltrán, A.; Beltrán, D.; Mendioroz, S.; Dolores Marcos, M.; Pedro Amorós, Surfactant-assisted synthesis of mesoporous alumina showing continuously adjustable pore sizes. *Advanced Materials* 1999, 11, 379-381.
12. Payen, E.; Grimblot, J.; Lavalley, J. C.; Daturi, M.; Maugé, F., Vibrational Spectroscopy in the Study of Oxide (Excluding Zeolites) and Sulfide Catalysts. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd: 2006.
13. Blanchard, P.; Lamonier, C.; Griboval, A.; Payen, E., New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach. *Applied Catalysis A: General* 2007, 322, 33-45.
14. Tang, C.-W.; Wang, C.-B.; Chien, S.-H., Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta* 2008, 473, 68-73.
15. Martin, C., *Thèse de doctorat: Catalyseurs de hydrodesulfuration préparés à partir de hétéropolyanions de type Anderson*. Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille, France, 2003.
16. Mazurelle, J., *Thèse de doctorat : Préparation de catalyseurs d'hydrodésulfuration des gazoles à l'aide d'hétéropolycomposés déposés sur alumine, dioxyde de titane et dioxyde de zirconium*. Université de Sciences et Technologies de Lille: Lille, France, 2006.
17. Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokilís, X.; Toulhoat, H.; Le Loarer, J. L.; Jolivet, J. P.; Froidefond, C., Alumina. In *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH: Weinheim, 2002; pp 1591-1677.

18. Mazurelle, J.; Lamonier, C.; Lancelot, C.; Payen, E.; Pichon, C.; Guillaume, D., Use of the cobalt salt of the heteropolyanion  $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$  for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ . *Catalysis Today* 2008, 130, 41-49.
19. Blanchard, P.; Payen, E.; Grimblot, J.; Poulet, O.; Loutaty, R., Effects of ethylenediamine on the preparation of HDS catalysts: Comparison between Ni-Mo and Co-Mo based solids. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, G.F. Froment, B. D. a. P. G., Ed. Elsevier: 1997; Vol. Volume 106, pp 211-223.
20. Kerkhof, F. P. J. M.; Moulijn, J. A., Quantitative analysis of XPS intensities for supported catalysts. *Journal of Physical Chemistry* 1979, 83, 1612-1619.
21. van Veen, J. A. R.; Gerkema, E.; van der Kraan, A. M.; Hendriks, P. A. J. M.; Beens, H., A 57CO Mössbauer emission spectrometric study of some supported CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis* 1992, 133, 112-123.
22. Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Kasztelan, S.; Toulhoat, H., Structure, Energetics, and Electronic Properties of the Surface of a Promoted  $\text{MoS}_2$  Catalyst: An ab Initio Local Density Functional Study. *Journal of Catalysis* 2000, 190, 128-143.
23. Gandubert, A. D.; Krebs, E.; Legens, C.; Costa, D.; Guillaume, D.; Raybaud, P., Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study. *Catalysis Today* 2008, 130, 149-159.
24. Labruyère, F.; Dufresne, P.; Lacroix, M.; Breyse, M., Ex situ sulfidation by alkylpolysulfides: A route for the preparation of highly dispersed supported sulfides. *Catalysis Today* 1998, 43, 111-116.
25. Vangestel, J.; Leglise, J.; Duchet, J. C., Catalytic Properties of a CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst Presulfided with Alkyl Polysulfides: Comparison with Conventional Sulfiding. *Journal of Catalysis* 1994, 145, 429-436.
26. Coulier, L.; De Beer, V. H. J.; Van Veen, J. A. R.; Niemantsverdriet, J. W., Correlation between hydrodesulfurization activity and order of Ni and Mo sulfidation in planar silica-supported NiMo catalysts: The influence of chelating agents. *Journal of Catalysis* 2001, 197, 26-33.
27. Francq Glasson, C., *Thèse de Doctorat*. Université Claude Bernard - Lyon I: Lyon, France, 1999.
28. Glasson, C.; Geantet, C.; Lacroix, M.; Labruyere, F.; Dufresne, P., Beneficial effect of carbon on hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis* 2002, 212, 76-85.
29. Kouzu, M.; Kuriki, Y.; Hamdy, F.; Sakanishi, K.; Sugimoto, Y.; Saito, I., Catalytic potential of carbon-supported NiMo-sulfide for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel fuel. *Applied Catalysis A: General* 2004, 265, 61-67.
30. Kaluža, L.; Zdražil, M., Carbon-supported Mo catalysts prepared by a new impregnation method using a  $\text{MoO}_3$ /water slurry: Saturated loading, hydrodesulfurization activity and promotion by Co. *Carbon* 2001, 39, 2023-2034.
31. Moon, S. J.; Ihm, S. K., Characteristics of bimetallic cobalt and molybdenum catalysts supported on activated carbon or alumina in hydrodesulfurization. *Korean Journal of Chemical Engineering* 1994, 11, 111-118.
32. Hensen, E. J. M.; Vissenberg, M. J.; de Beer, V. H. J.; van Veen, J. A. R.; van Santen, R. A., Kinetics and Mechanism of Thiophene Hydrodesulfurization over Carbon-Supported Transition Metal Sulfides. *Journal of Catalysis* 1996, 163, 429-435.
33. Chianelli, R. R.; Berhault, G., Symmetrical synergism and the role of carbon in transition metal sulfide catalytic materials. *Catalysis Today* 1999, 53, 357-366.

34. Kaluža, L.; Zdražil, M.; Žilková, N.; Čejka, J., High activity of highly loaded MoS<sub>2</sub> hydrodesulfurization catalysts supported on organised mesoporous alumina. *Catalysis Communications* 2002, 3, 151-157.
35. Bejenaru, N.; Lancelot, C.; Blanchard, P.; Lamonier, C.; Rouleau, L.; Payen, E.; Dumeignil, F.; Royer, S., Synthesis, characterization, and catalytic performances of novel CoMo hydrodesulfurization catalysts supported on mesoporous aluminas. *Chemistry of Materials* 2009, 21, 522-533.
36. Frizi, N.; Blanchard, P.; Payen, E.; Baranek, P.; Rebeilleau, M.; Dupuy, C.; Dath, J. P., Genesis of new HDS catalysts through a careful control of the sulfidation of both Co and Mo atoms: Study of their activation under gas phase. *Catalysis Today* 2008, 130, 272-282.
37. Gandubert, A. D.; Legens, C.; Guillaume, D.; Pichon, C.; Payen, E. In *Effect of the oxidic precursors on the sulfurability of hydrotreating CoMo(P) catalysts*, 2006.
38. Chianelli, R. R.; Ruppert, A. F.; Behal, S. K.; Kear, B. H.; Wold, A.; Kershaw, R., The reactivity of MoS<sub>2</sub> single crystal edge planes. *Journal of Catalysis* 1985, 92, 56-63.
39. Frizi, N.; Blanchard, P.; Payen, E.; Baranek, P.; Lancelot, C.; Rebeilleau, M.; Dupuy, C.; Dath, J. P., Genesis of new gas oil HDS catalysts: Study of their liquid phase sulfidation. *Catalysis Today* 2008, 130, 32-40.
40. Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Kasztelan, S.; Toulhoat, H., Ab Initio Study of the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S/MoS<sub>2</sub> Gas-Solid Interface: The Nature of the Catalytically Active Sites. *Journal of Catalysis* 2000, 189, 129.
41. Kasztelan, S.; Toulhoat, H.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P., A Geometrical Model of Hydrotreating Catalysts - Prediction of Catalytic Activity Variations with Composition. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 1984, 93, 807-812.
42. Herry, S.; Chassard, O.; Blanchard, P.; Frizi, N.; Baranek, P.; Lancelot, C.; Payen, E.; van Donk, S.; Dath, J. P.; Rebeilleau, M., Preparation of highly active gas oil HDS catalyst by modification of conventional oxidic precursor with 1,5-pentanediol. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, E.M. Gaigneaux, M. D. S. H. P. A. J. J. A. M. a. P. R., Ed. Elsevier: 2010; Vol. Volume 175, pp 567-570.
43. Chassard, O., *Thèse de doctorat*, Université de Sciences et Technologies de Lille, France, 2010.
44. Blanchard, P., Preparation of highly active gas oil HDS catalyst by modification of conventional oxidic precursor with 1,5-pentanediol In *15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, Munich, Germany, 2012.



## **Chapitre IV : Synthèse de catalyseurs par voie directe**

---



## I. Introduction

Les premières synthèses de catalyseurs HDS « one pot » ou voie directe à base d'alumine ont été développées dans les années 90 (cf. Chapitre I : Etude bibliographique). Le principe consiste à ajouter le ou les précurseurs de la phase active pendant la synthèse du support, avant précipitation ou hydrolyse du précurseur d'alumine.

La méthode de préparation des catalyseurs HDS voie directe présentée dans ce chapitre est basée sur le protocole de préparation d'alumines par modification post-synthèse (peptisation) décrit dans le Chapitre II. L'ajout de la phase active est effectué après précipitation de la boehmite de départ (et avant l'étape de peptisation), contrairement à ce qui été présenté dans la littérature pour ce type de synthèses où les précurseurs de la phase active sont ajoutés avant précipitation ou hydrolyse<sup>1-5</sup>.

Cette méthode de synthèse directe a été envisagée car elle permet de préparer des catalyseurs en évitant l'étape d'imprégnation à sec, qui a conduit sur les alumines peptisées à une diminution de leurs propriétés texturales. Par ailleurs, cette préparation permet de s'affranchir de la limite de la teneur en phase active imposée dans le cas de l'imprégnation classique par la solubilité des précurseurs dans le volume d'eau correspondant au volume poreux du support, et ainsi d'augmenter la charge en molybdène. La préparation de catalyseurs par synthèse directe à forte teneur en phase active a donc été considérée de façon à évaluer le potentiel de cette méthode de synthèse à disperser la phase active à teneurs élevées.

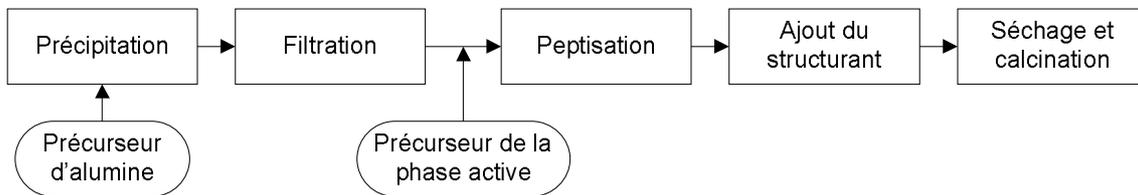
Ce chapitre est constitué de la description du protocole de synthèse, puis de l'étude d'une série de catalyseurs à teneurs équivalentes et finalement de l'étude d'une série de catalyseurs à fortes teneurs en molybdène. Chaque série de catalyseurs a été testée en HDS du thiophène et caractérisée à l'état oxyde et sulfure. L'augmentation de la teneur a également été envisagée par imprégnation à sec d'un catalyseur voie directe.

## II. Préparation des catalyseurs voie directe : Protocole de synthèse

Cette voie de synthèse s'inspire de la préparation des alumines post-synthèse ou peptisation décrite dans le chapitre II. La méthode peut se résumer en une première étape de précipitation en milieu aqueux d'un précurseur d'alumine inorganique, le nitrate d'aluminium nonahydraté  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Le précipité obtenu est collecté par filtration, puis est redispersé dans l'eau. Le

précurseur de la phase active, l'hétéropolycomposé  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4\text{Co}_3$ , est ensuite ajouté. Une synthèse a également été effectuée en présence d'heptamolybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (HMA) et de nitrate de cobalt  $\text{CoNO}_3$ , précurseurs classiques, afin d'étudier l'influence du précurseur utilisé.

La solution, contenant les précurseurs, est ensuite peptisée en présence d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ . Suite à l'étape de peptisation, le structurant Pluronic P123 (Poly(éthylène glycol)-block-poly(propylène glycol)-block-poly(éthylène glycol)) est ajouté. Le produit est ensuite séché à  $120\text{ }^\circ\text{C}$  pendant au moins 48 heures puis calciné à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. La Figure 1 présente un schéma résumé du protocole de synthèse des catalyseurs voie directe.



**Figure 1. Schéma du protocole de synthèse des catalyseurs voie directe.**

La nomenclature qui a été mise en place pour identifier les catalyseurs est la suivante :  $\text{Dx\_dpy}$ ,  $\text{Dx\_dpy(HMA)}$  avec D voie de synthèse Directe, x teneur en molybdène (exprimée en  $\%\text{MoO}_3$ ), dp diamètre de pore, y ordre de grandeur du diamètre de pore, (HMA) si le solide a été préparé à partir des précurseurs heptamolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt. Dans le cas de l'augmentation de la teneur par imprégnation sur un solide voie directe, la nomenclature  $\text{Dx\_dpy\_iz}$  est celle du solide voie directe de départ complétée par i pour catalyseur imprégné à sec et z pour la teneur finale atteinte.

### III. Catalyseurs voie directe

Le premier catalyseur voie directe a été préparé selon les paramètres de synthèse de l'alumine peptisation AIP-D (cf. Chapitre II). Ce support AIP-D a montré la surface spécifique la plus élevée (autour de  $430\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) de la série des supports peptisation, laquelle après imprégnation diminue considérablement jusqu'à environ  $300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Dans la perspective de conserver l'ordre de

grandeur de la surface sur le catalyseur final, les paramètres de synthèse du support AIP-D ont été sélectionnés pour une synthèse voie directe (solides D27\_dp15 et D27\_dp15(HMA)). Afin de diminuer la densité de remplissage tassé ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) lors du test gazole, deux catalyseurs ont été préparés par voie directe avec une gamme de taille de pore plus faible. Le solide D27\_dp10-15 correspond au protocole de l'alumine D avec une diminution de la quantité de structurant. La synthèse du solide D25\_dp5-10 a utilisé les paramètres de préparation de l'alumine AIP-A, laquelle a montré le diamètre de pore le plus petit de la série des alumines peptisation (11,9 nm), avec une modification de l'acidité du milieu de peptisation et de la quantité de structurant par rapport à l'alumine AIP-D.

La quantité de précurseurs ajoutés a été calculée de façon à obtenir des catalyseurs avec une densité théorique en molybdène égale à 4, calculée par rapport à la surface de l'alumine préparée selon le protocole de départ. Sur le solide préparé à partir d'HMA et de  $\text{CoNO}_3$ , le rapport molaire Co/Mo employé est également de 0,5. Le Tableau 1 résume les paramètres de synthèse de cette série de solides, les nomenclatures ayant été déduites des diamètres de pores déterminés par adsorption-désorption d'azote, résultats qui seront présentés dans le paragraphe suivant.

**Tableau 1. Paramètres de synthèse de catalyseurs voie directe à propriétés texturales modulées.**

Echantillon	Composition étape précipitation $\text{Al}(\text{NO}_3)_3:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}$	Composition étape peptisation $\text{Al}(\text{NO}_3)_3:\text{HNO}_3:\text{P123}:\text{Précurseur}$	$\text{MoO}_3$ (%)	Précurseur
D27_dp15(HMA)	1:27,8:103,4	1:3,1:0,034:0,0203 (AIP-D)	27,0	HMA+ $\text{CoNO}_3$
D27_dp15		1:3,1:0,034:0,014 (AIP-D)	27,0	$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$
D27_dp10-15		<b>1:3,1:0,022:0,014</b> (AIP-D modifié)	27,0	$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$
D25_dp5-10		<b>1:0,8:0,011:0,013</b> (AIP-A)	25,0	$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$

La composition molaire des réactifs utilisés pendant l'étape de précipitation est la même pour tous les solides, ce qui indique que la boehmite de départ est commune à toute la série.

### III.1. Caractérisations physico-chimiques à l'état oxyde

#### III.1.a. Adsorption-désorption d'azote

Les Figure 2 et Figure 3 présentent les isothermes obtenues pour la série de solides préparés par voie directe, avec pour comparaison celles des alumines de départ et des catalyseurs imprégnés. Toutes les isothermes sont du type II-IV selon l'IUPAC.

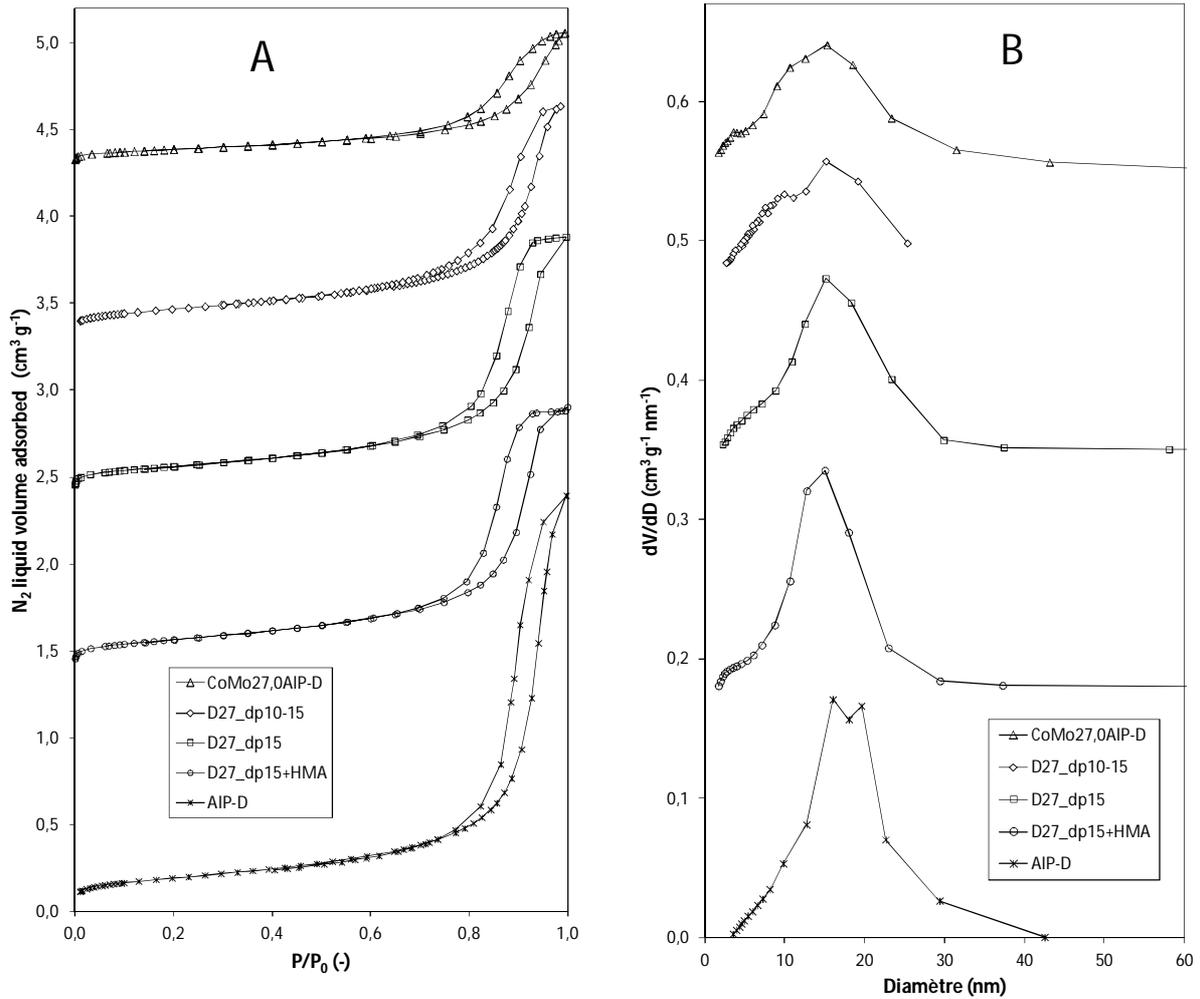
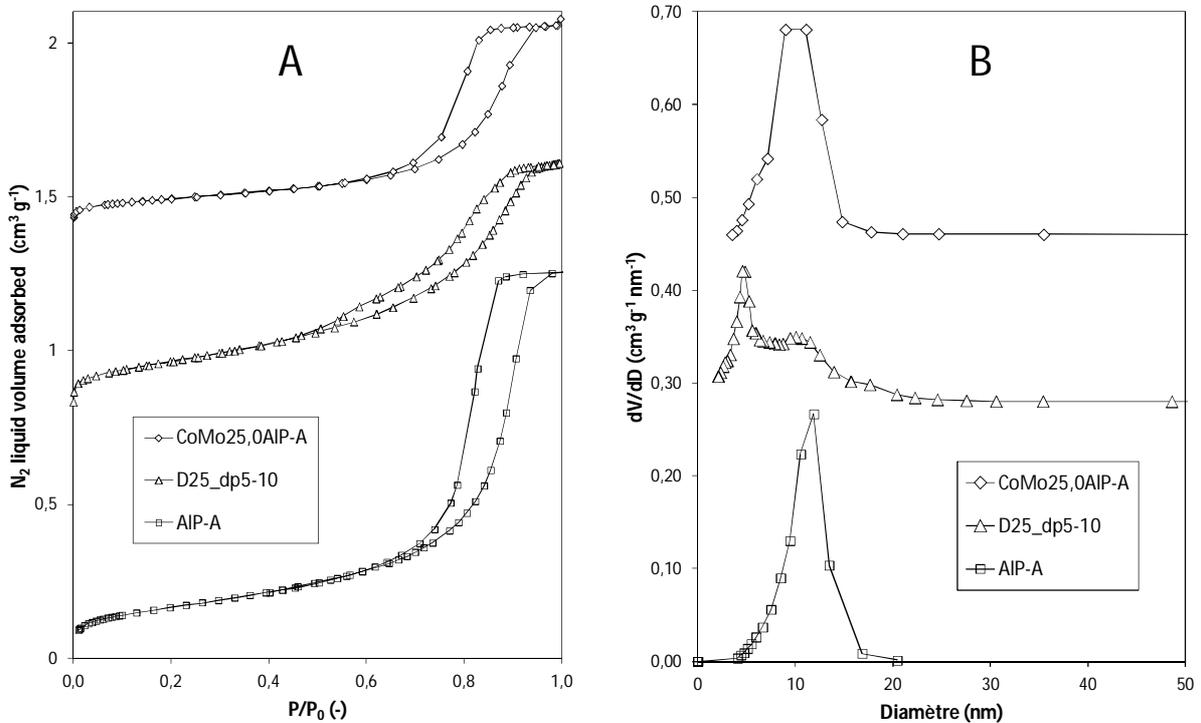


Figure 2. Catalyseurs voie directe D27\_dp15, D27\_dp15(HMA), D27\_dp10-15, alumine de départ AIP-D et catalyseur imprégné CoMo27,0AIP-D - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A), la distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

Pour les solides D27\_dp15 et D27\_dp15(HMA), la distribution poreuse présente un maximum autour de 15 nm comme pour l'alumine de départ et le catalyseur imprégné.

Pour le catalyseur D27\_dp10-15, synthétisé en diminuant la quantité de structurant (fois 1,5) de façon à diminuer la taille de pore, la porosité autour de 15 nm est conservée avec l'apparition de pores d'un diamètre plus faible autour de 10 nm.



**Figure 3. Catalyseur voie directe D25\_dp5-10, alumine de départ AIP-A et catalyseur imprégné CoMo25,0AIP-A - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A), la distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).**

Le catalyseur D25\_dp5-10 présente une distribution bimodale, autour de 5 et 10 nm, alors que pour le solide AIP-A et le catalyseur imprégné CoMo25,0AIP-A, une seule taille de pore centrée sur 12 nm était observée.

Le Tableau 2 présente les propriétés texturales des solides, les teneurs en molybdène exprimées en pourcentage massique de MoO<sub>3</sub> et la densité de molybdène. Les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux corrigées du fait de l'introduction de la phase active sont également indiquées et exprimées par gramme de support et non de catalyseur. Il faut noter que cette correction est faite en supposant que la surface n'est due qu'au support.

**Tableau 2. Propriétés texturales et densités prévues et réelles en molybdène – Catalyseurs voie directe à propriétés texturales modulées.**

Solide	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{BET}^*$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$V_p^*$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)	$dMo_{prévue}$ ( $at/nm^2$ )	$dMo_{réelle}$ ( $at/nm^2$ )
AIP-D	428	-	2,12	-	16,0	-	-
D27_dp15	374	567	1,48	2,24	15,1	4,0	3,0
D27_dp15(HMA)	384	582	1,51	2,29	15,0	4,0	2,9
D27_dp10-15	382	578	1,22	1,84	9,9/15,2	4,0	3,0
CoMo27,0AIP-D	202	306	0,76	1,15	15,3	4,0	5,6
AIP-A	381	-	1,26	-	11,9	-	-
D25_dp5-10	390	569	0,81	1,18	5,0/10,0	4,0	2,7
CoMo25,0AIP-A	219	320	0,66	0,96	10,1	4,0	4,8

(\*) Propriétés corrigées du fait de l'introduction de la phase active.

Les catalyseurs D27\_dp15 et D27\_dp15(HMA) montrent des propriétés texturales équivalentes, qui ne sont donc pas affectées par le précurseur employé. L'ensemble de la série des solides voie directe présente des surfaces spécifiques exprimées par gramme de catalyseur du même ordre de grandeur, autour de  $380 m^2.g^{-1}$ . Après correction des surfaces du fait de l'introduction de la phase active, les surfaces se trouvent autour de  $570 m^2.g^{-1}$  pour toute la série. Ces valeurs s'avèrent très importantes par rapport à celles observées pour des alumines classiques utilisées comme support de catalyseurs HDS<sup>6</sup> mais surtout bien supérieures à celles des alumines préparées par le même protocole de synthèse (plutôt aux alentours de  $400 m^2/g$ ). L'introduction de molybdène et de cobalt avant peptisation provoque donc une modification des propriétés finales de l'alumine en induisant une augmentation de la surface spécifique, probablement par le biais de la formation de plus petites particules d'alumine. Lebihan et al.<sup>5</sup> ont observé une tendance similaire sur une série de catalyseurs CoMo sur alumine préparés par une méthode sol-gel one pot (précurseur de molybdène ajouté avant hydrolyse). Les auteurs observent, après correction, des surfaces exprimées par gramme du support considérablement plus grandes que celle l'alumine de départ. Par exemple, la surface d'un catalyseur à 12,5% en Mo est de  $683 m^2.g^{-1}$  après correction comparée à  $423 m^2.g^{-1}$  pour l'alumine de départ. Iwamoto et al.<sup>3</sup> observent le même comportement sur de catalyseurs one pot préparés à 20 et 30% poids en molybdène.

L'introduction de molybdène et de cobalt modifie peu le volume poreux, avec des variations de l'ordre de 6% observée sur les deux solides D27\_dp15 et D25\_dp5-10 par rapport aux alumines AIP-D et AIP-A. La modification de la quantité de structurant a conduit à une redistribution de la porosité sur le solide D27\_dp10-15, comme déjà commenté à partir des distributions de taille de pores. La diminution associée du volume poreux corrigé est d'environ 18%. Les volumes poreux corrigés de toute la série restent entre 1,2 et 2,3 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui représente des valeurs importantes par rapports aux catalyseurs HDS classiques.

Les tailles de pore des solides voie directe sont conservées par rapport aux valeurs des alumines de départ, sauf dans le cas du solide D25\_dp5-10, qui voit apparaître une gamme de pores plus petits centrés autour de 5 nm, en plus de celle centrée autour de 10nm comme sur l'alumine AIP-A.

Les densités en molybdène calculées à partir des surfaces spécifiques obtenues donnent des valeurs autour de 3 pour les catalyseurs D27\_dp15, D27\_dp15(HMA) et D27\_dp10-15 et de 2,7 pour le catalyseur D25\_dp5-10 contrairement à la densité prévue de 4 pour toute la série, en raison des valeurs plus élevées de la surface spécifique des alumines obtenues lors de la synthèse directe.

Comme développé dans le chapitre III, l'imprégnation à sec des alumines peptisées conduit à un effondrement de la texture du catalyseur, alors que les surfaces spécifiques corrigées des solides voie directe augmentent fortement, avec une conservation du volume poreux et du diamètre de pore.

### III.1.b. Spectroscopie Raman

La Figure 4 montre les spectres Raman représentatifs de chaque catalyseur. Les spectres présentent des raies larges autour de 950 cm<sup>-1</sup> qui correspondent à des espèces polymolybdates bien dispersées sur la surface du support<sup>7</sup>. Tous les solides montrent donc une bonne dispersion de la phase active, avec l'absence de composés massiques de type MoO<sub>3</sub> ou CoMoO<sub>4</sub>, ce qui était également le cas des solides supportés CoMo27,0AIP-D et CoMo25,0AIP-A.

On observe aussi pour les catalyseurs D27\_dp15, D25\_dp5-10 et D27\_dp10-15, des raies à 690, 480 et 516 cm<sup>-1</sup>, attribuées à l'espèce Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>8</sup>. Ces raies sont moins intenses sur le catalyseur D27\_dp15(HMA). Le catalyseur CoMo27,0AIP-D avait montré la présence de l'espèce Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (chapitre III), reliée dans ce cas à l'effondrement du volume poreux lors de l'imprégnation. La formation du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ne peut pas dans ce cas être attribuée à une diminution des propriétés texturales de l'alumine,

mais pourrait être due à la préparation spécifique de la voie directe où tous les composés sont présents en même temps en solution.

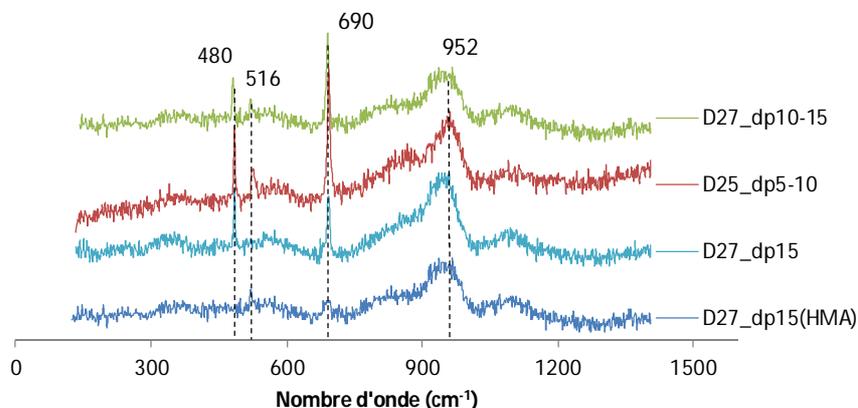


Figure 4. Spectres Raman des catalyseurs voie directe à propriétés texturales modulées

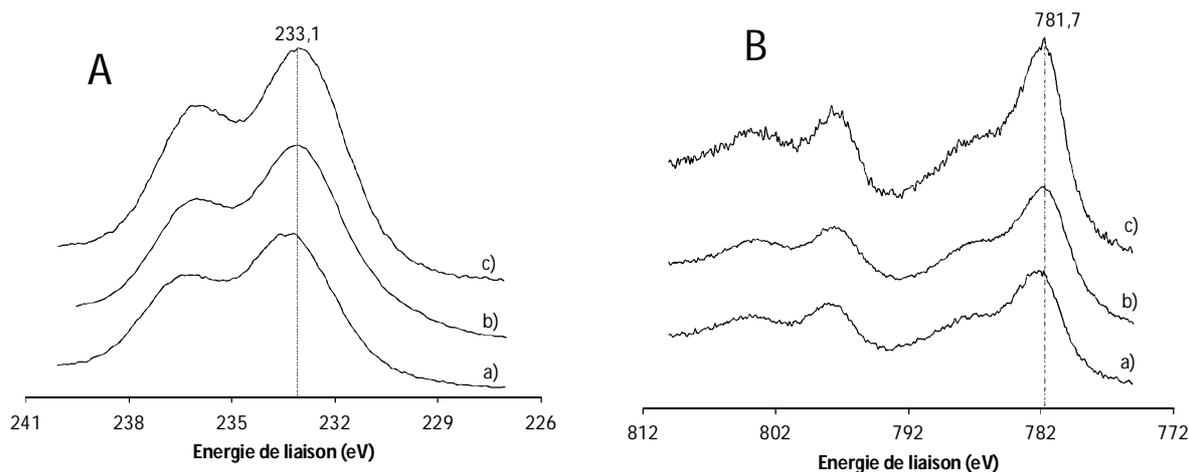
### I.1.a. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

Les catalyseurs préparés à partir du  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  comme précurseur de la phase active ont été analysés en spectroscopie SPX. Les spectres des niveaux  $\text{Al}2p$ ,  $\text{O}1s$ ,  $\text{Mo}3d$ ,  $\text{Co}2p$  et  $\text{C}1s$  ont été enregistrés. La Figure 5 présente les spectres des niveaux  $\text{Mo}3d$  et  $\text{Co}2p$  correspondants aux catalyseurs voie directe.

Le Tableau 3 présente les énergies de liaison des photopics  $\text{Mo}3d_{5/2}$  et  $\text{Co}2p_{3/2}$  et donne la composition atomique métallique exprimée en pourcentage vue par SPX des catalyseurs voie directe, ainsi que les valeurs théoriques issues des teneurs nominales.

Tableau 3. Résultats SPX précurseurs oxydes : Energies de liaison, composition atomique en pourcentage vue par SPX - Catalyseurs voie directe.

Catalyseur	$\text{EMo}_{3d_{5/2}}$ (eV)	$\text{ECO}_{2p_{3/2}}$ (eV)	$\text{Mo}_{3d}$ Théorique (%)	$\text{Co}_{2p}$ Théorique (%)	$\text{Mo}_{3d}$ SPX (%)	$\text{Co}_{2p}$ SPX (%)	$\text{C}_{1s}$ SPX (%)	$\text{Mo}_{3d}$ corrige C (%)	$\text{Co}_{3d}$ corrige C (%)
D27_dp15	233,2	781,8	4,5	2,2	3,9	1,5	5,3	4,1	1,6
D27_dp10-15	233,0	781,7	4,5	2,2	2,9	1,1	18,2	3,6	1,4
D25_dp5-10	233,1	781,8	4,1	2,1	2,4	1,0	25,1	3,2	1,4



**Figure 5. Spectres des niveaux Mo3d (A) et Co2p (B) des catalyseurs voie directe: a) D27\_dp15, b) D27\_dp10-15 et c) D25\_dp5-10.**

Pour toute la série de solides, l'énergie de liaison du photopic Mo3d<sub>5/2</sub> est de  $233,1 \pm 0,2$  eV, valeur caractéristique du Mo<sup>VI</sup> à l'état oxyde. Les photopics Co2p sont caractéristiques du cobalt (2+) à l'état oxyde avec des énergies de liaison du Co2p<sub>3/2</sub> relevées à  $781,5 \pm 0,2$  eV pour toute la série.

L'SPX met en avant une quantité de carbone élevée de respectivement 18,2 et 25,1 % pour les solides D27\_dp10-15 et D25\_dp5-10 alors que cette valeur est beaucoup plus faible dans le cas du solide D27\_dp15. A l'état oxyde, les catalyseurs supportés sur les alumines AIP-A et AIP-D, dont découlent les préparations des solides voies directes, présentaient une teneur en carbone beaucoup plus faible (10 et 6,4% respectivement) mais conservaient leur diamètre de pores. Au contraire, les solides supportés dont le diamètre de pores diminuait, possédaient une teneur en carbone élevée. Une explication aux teneurs élevées en carbone des catalyseurs D27\_dp10-15 et D25\_dp5-10, tout à fait cohérente avec les observations effectuées sur les catalyseurs supportés sur les différentes alumines peptisées, serait que la diminution de taille de pores puisse bloquer l'évacuation du surfactant ou des résidus carbonés lors de la calcination, laissant sur les solides une quantité importante de carbone.

Dans le Tableau 3, les % atomiques en molybdène et cobalt ont donc été corrigés de la teneur en carbone pour pouvoir être comparés aux valeurs théoriques. La différence entre les % atomiques théoriques et SPX corrigés montrent que l'ensemble du molybdène et du cobalt n'est pas vu par SPX pour ces catalyseurs voie directe. Cet effet est beaucoup plus marqué pour les solides D27\_dp10-15 et D25\_dp5-10 dont les tailles de pores sont plus petites. En effet, pour le catalyseur D27\_dp15, 9% du molybdène et 27% du cobalt n'est pas vu en surface, alors que ces chiffres s'élèvent à 20% et 36% pour le molybdène et le cobalt dans les autres solides. Dans ces synthèses voie directe une part de

molybdène et de cobalt semble incorporée suffisamment profondément dans la matrice alumine pour ne pas être détectée. La comparaison des valeurs théoriques et SPX indiquent également que proportionnellement moins de cobalt est vu en surface que de molybdène, ce qui est en accord avec la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mise en évidence par spectroscopie Raman.

Le Tableau 4 rassemble les rapports atomiques  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ ,  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  et  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$  théoriques (th) et vus par SPX pour les précurseurs oxydes des catalyseurs voie directe. Pour pouvoir comparer le comportement des solides voies directes avec celui des solides imprégnés sur les alumines peptisées, les rapports atomiques de surface  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ ,  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  des solides imprégnés correspondants sont ajoutées.

**Tableau 4. Résultats SPX précurseurs oxydes : rapports atomiques  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ ,  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  et  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$  théoriques (th) et vus par SPX Catalyseurs voie directe à propriétés modulées.**

Echantillon	$n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}(\text{th})$	$n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}(\text{SPX})$	$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}(\text{th})$	$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}(\text{SPX})$	$n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$
D27_dp15	0,15	0,14	0,073	0,054	0,40
D27_dp10-15	0,15	0,12	0,073	0,045	0,39
CoMo27,0AIP-D	0,15	0,17	0,073	0,064	0,38
D25_dp5-10	0,13	0,12	0,066	0,052	0,44
CoMo25,0AIP-A	0,13	0,15	0,066	0,070	0,48

En accord avec les % atomiques présentés dans le Tableau 3, les rapports atomiques SPX  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$  sont inférieurs à la valeur théorique pour les trois solides voie directe (Tableau 4). Cependant pour les solides supportés sur alumine peptisées de teneur en molybdène voisine et bien dispersés, ces rapports de surface  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$  se trouvaient tous proches mais supérieurs à la valeur théorique. C'est donc bien le mode de préparation synthèse directe qui conduit à une quantité de molybdène non détectée.

De même, les rapports de surface  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  sont plus faibles que les rapports théoriques (Tableau 4), ceci s'explique, en premier lieu, par la présence de particules  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sur tous les solides voie directe. Une analyse plus fine permet de comparer la diminution du rapport SPX  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  pour les solides supportés et voie directe. Il est à noter que la comparaison ne peut se faire qu'avec le solide CoMo27,0AIP-D qui contient aussi du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  : en effet le solide CoMo25,0AIP-A n'en contient pas et présente alors un rapport SPX  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  (0,073) plus élevé que le rapport théorique attendu (0,066). La comparaison entre le solide CoMo27,0AIP-D et les solides voie directe met en avant un rapport de surface  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  un peu plus faible pour la voie directe. Cette diminution peut être attribuée à une quantité plus importante de phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  soit, comme dans le cas du molybdène, à une part de cobalt

qui ne peut être vue en surface en lien avec ce type de synthèse où cobalt et molybdène sont initialement intimement mélangés avec les particules de support lors de la préparation.

## I.1. Caractérisations physico-chimiques à l'état sulfure

Les solides préparés à partir de  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  comme précurseur de la phase active ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) et spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) après avoir été sulfurés en phase gaz (les conditions de sulfuration sont décrits en annexes). Les analyses et résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

### I.1.a. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR)

Les Figure 6, Figure 7 et Figure 8 présentent des clichés représentatifs des catalyseurs D27\_dp15, D27\_dp10-15 et D25\_dp5-10. Ces clichés montrent des feuillets bien dispersés de  $\text{MoS}_2$  à la surface de l'alumine, indiquant que la bonne dispersion observée à l'état oxyde se conserve à l'état sulfure. Sur quelques clichés des catalyseurs D27\_dp10-15 et D25\_dp5-10, un composé cristallin est observé, attribué à l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , composé mis en évidence aussi par spectroscopie Raman.

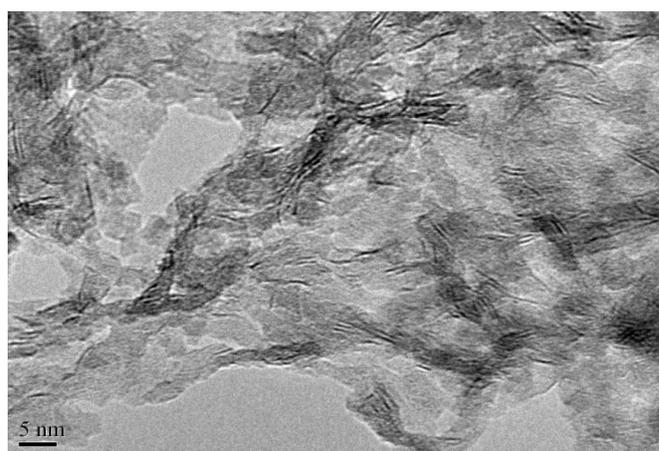


Figure 6. Cliché de microscopie (TEM) de l'échantillon D27\_dp15 à l'état sulfure.

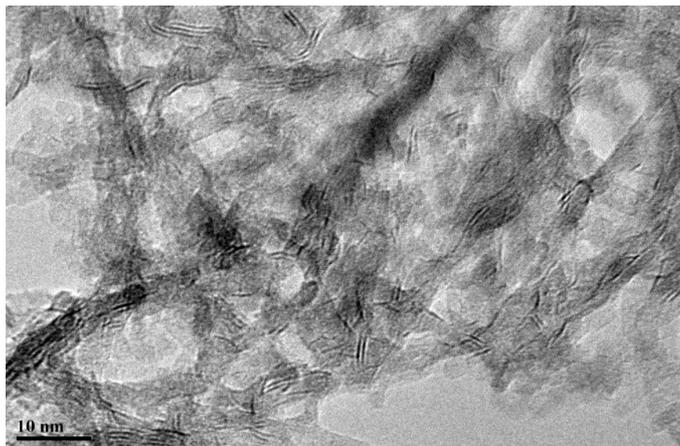


Figure 7. Cliché de microscopie (TEM) de l'échantillon D27\_dp10-15 à l'état sulfure.

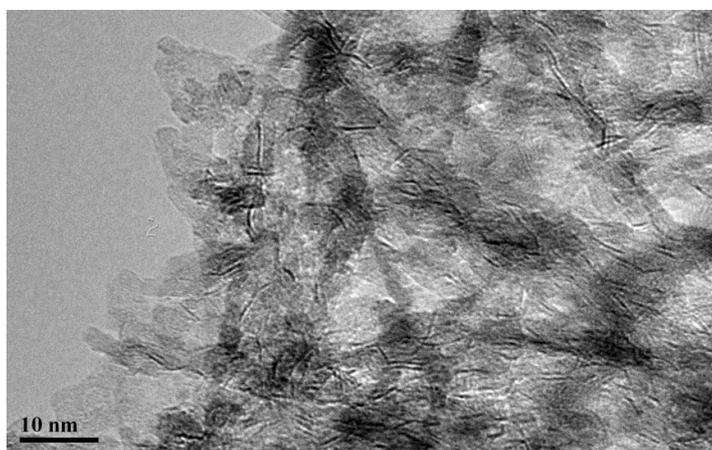


Figure 8. Cliché de microscopie (TEM) de l'échantillon D25\_dp5-10 à l'état sulfure.

Une analyse statistique des clichés a permis de déterminer la distribution en longueur des feuillets ainsi que leur empilement (Figure 9). Concernant la distribution en longueur des feuillets, un décalage vers des longueurs plus grandes est observé lorsque le diamètre des pores et le volume poreux diminuent. Cette tendance se retrouve sur la valeur des longueurs moyennes, qui passe respectivement de 1,8 à 2,2 et 2,6 pour les solides D27\_dp15, D27\_dp10-15 et D25\_dp5-10 (Tableau 5). La longueur moyenne observée pour le catalyseur imprégné à sec et supporté sur une alumine peptisation CoMo/AIP-C est de 2,2 nm (chapitre III), donc légèrement supérieure à la valeur obtenue pour le solide correspondant préparé par voie directe. En ce qui concerne l'empilement, les catalyseurs D27\_dp10-15 et D25\_dp5-10 présentent un empilement moyen des feuillets par cristallite légèrement plus élevé que celui du catalyseur D27\_dp15 (Figure 9, Tableau 5).

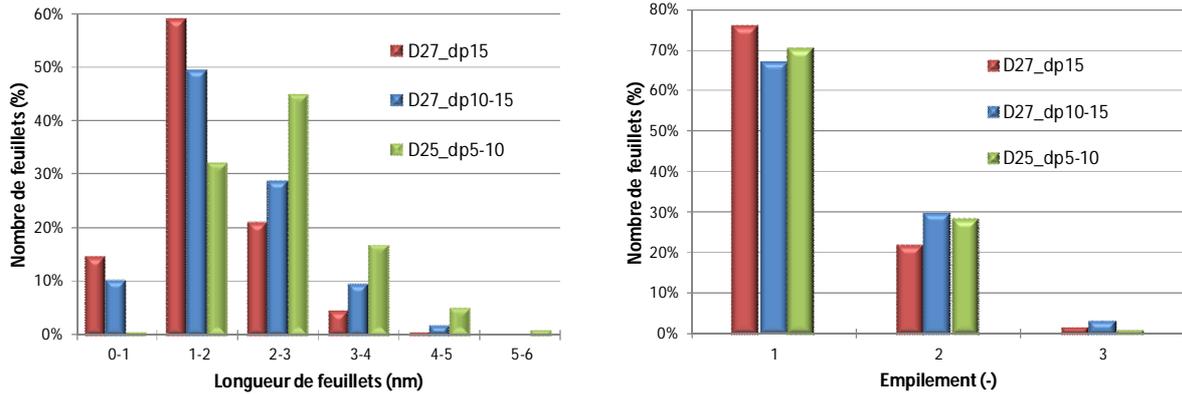


Figure 9. Distribution de la taille des feuillets de MoS<sub>2</sub> des catalyseurs voie directe D27\_dp15, D27\_dp10-15 et D25\_dp5-10.

Tableau 5. Longueur moyenne et empilement moyen des feuillets MoS<sub>2</sub> - Catalyseurs voie directe à propriétés texturales modulées.

Catalyseur	Longueur moyenne (nm)	Empilement moyen (-)
D27_dp15	1,8	1,26
D27_dp10-15	2,2	1,36
D25_dp5-10	2,6	1,30

### I.1.a. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

Le Tableau 6 donne la composition atomique métallique exprimée en pourcentage vue par SPX des catalyseurs voie directe à l'état sulfure, corrigée ou non de la teneur en carbone ainsi que les valeurs théoriques issues des teneurs nominales.

Tableau 6. Composition atomique en pourcentage vue par SPX - Catalyseurs voie directe à l'état sulfure.

Catalyseur	Mo <sub>3d</sub> Théorique (%)	Co <sub>2p</sub> Théorique (%)	Mo <sub>3d</sub> SPX (%)	Co <sub>2p</sub> SPX (%)	C <sub>1s</sub> SPX (%)	Mo <sub>3d</sub> corrigé C (%)	Co <sub>3d</sub> corrigé C (%)
D27_dp15	4,5	2,2	2,5	1,0	17,3	3,0	1,2
D27_dp10-15	4,5	2,2	2,6	1,0	15,2	3,0	1,2
D25_dp5-10	4,1	2,1	2,6	0,8	13,2	3,0	1,0

Un pourcentage important de carbone, entre 13 et 17%, est observé, pour tous les solides y compris pour le catalyseur D27\_dp15 qui en contenait peu à l'état oxyde.

A l'état sulfure, les compositions atomiques en molybdène et en cobalt vues par SPX sont équivalentes pour les catalyseurs D27\_dp15 et D27\_dp10-15, indiquant qu'un tiers du molybdène et 45% du cobalt ne sont pas détectés par SPX, ces valeurs sont de 27 et 52% respectivement dans le cas du solide D25\_dp5-10. Ces valeurs sont élevées en lien avec le type de préparation des catalyseurs.

Les rapports atomiques ( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ ,  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  et  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$ ) pour les précurseurs sulfures sont reportés dans le Tableau 7. Ces valeurs sont comparées avec celles obtenues pour les précurseurs oxydes présentés précédemment.

**Tableau 7. Valeurs des rapports  $I_{\text{Mo3d}}/I_{\text{Al2p}}$ ,  $I_{\text{Co2p}}/I_{\text{Al2p}}$  et des rapports atomiques  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ ,  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  et  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$  - Catalyseurs voie directe à l'état sulfure et oxyde.**

Catalyseur	$n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$		$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$		$n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$	
	oxyde	sulfure	oxyde	sulfure	oxyde	sulfure
D27_dp15	0,136	0,098	0,054	0,039	0,40	0,402
D27_dp10-15	0,117	0,095	0,045	0,038	0,387	0,399
D25_dp5-10	0,119	0,078	0,052	0,025	0,44	0,323

Par passage de l'oxyde au sulfure, des diminutions des rapports  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$  et  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  sont observées pour les trois catalyseurs, indiquant qu'à l'état sulfuré cobalt et molybdène sont moins bien dispersés sur l'alumine. Le catalyseur supporté sur une alumine peptisée avait également montré une diminution de la dispersion du molybdène après sulfuration mais sans perte de dispersion du cobalt.

La Figure 10 présente les spectres SPX du niveau 3d du molybdène de la série de catalyseurs voie directe. Les allures générales des spectres du Mo3d présentés par les trois solides D27\_dp15, D27\_dp10-15 et D25\_dp5-10 montrent une bonne sulfuration de ce métal en surface.

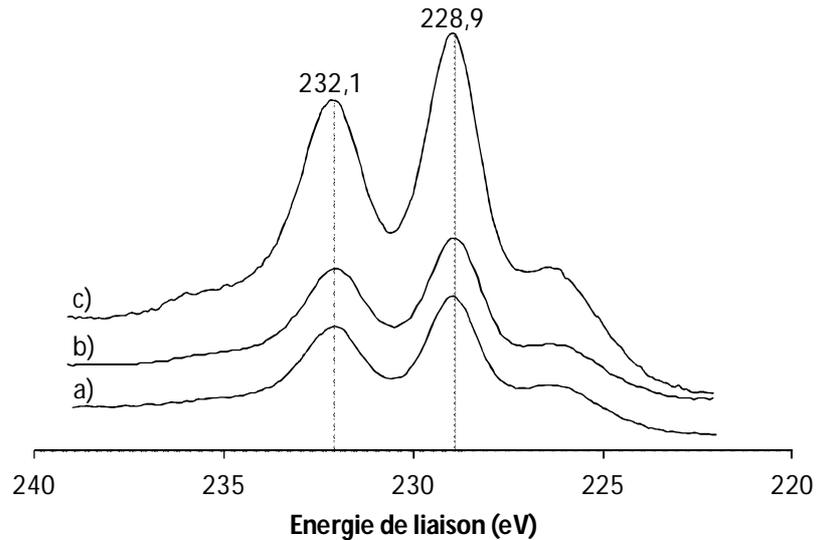


Figure 10. Photopics Mo3d des catalyseurs voie directe : a) D27\_dp15, b) D27\_dp10-15 et c) D25\_dp5-10.

Les Tableau 8 et Tableau 9 présentent les énergies de liaison des photopics S<sub>2p</sub> et Mo3d ainsi que la quantification des composés à base de S et de Mo correspondants, déterminée à partir de la décomposition des spectres. D'après les résultats obtenus, on observe que le pourcentage de S<sup>2-</sup> après sulfuration en phase gaz est semblable pour les trois catalyseurs, autour de 89%. Ceci est en accord avec les taux de sulfuration similaires pour ces solides (% MoS<sub>2</sub>) dont la valeur est d'environ 75 ± 1,5%. Ces valeurs montrent que le molybdène vu par SPX est bien sulfuré sur ces trois catalyseurs. Ces valeurs sont également du même ordre de grandeur que le taux de sulfuration du catalyseur supporté sur une alumine peptisée (74.6% - chapitre III).

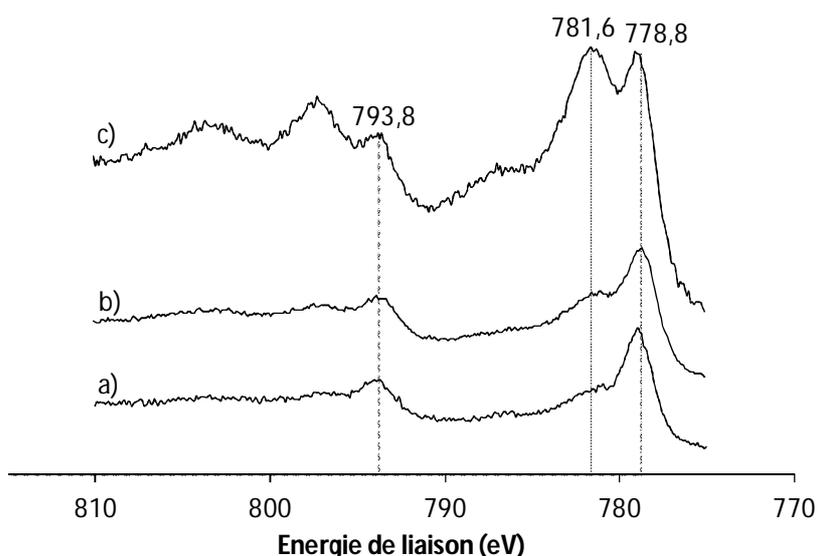
Tableau 8. Energies de liaison des photopics S<sub>2p</sub> et pourcentages de S<sup>2-</sup> et S<sub>2</sub><sup>2-</sup> - Catalyseurs voie directe.

Catalyseur	E S <sub>2p</sub> (S <sup>2-</sup> ) (eV)	E S <sub>2p</sub> (S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ) (eV)	S <sup>2-</sup> (%)	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (%)
D27_dp15	161,7	163,0	88,4	11,6
D27_dp10-15	161,8	163,0	88,9	11,1
D25_dp5-10	161,8	163,2	89,0	11,0

**Tableau 9. Energies de liaison des photopics  $Mo_{3d}$  et pourcentages des composés à base de Mo ( $Mo^{IV}$ ,  $Mo^V$ ,  $Mo^VI$ ) - Catalyseurs voie directe à propriétés texturales modulées.**

Catalyseur	$E Mo_{3d_{5/2}} (Mo^{IV})$ (eV)	$E Mo_{3d_{5/2}} (Mo^V)$ (eV)	$E Mo_{3d_{5/2}} (Mo^{VI})$ (eV)	$Mo^{IV}$ (%)	$Mo^V$ (%)	$Mo^{VI}$ (%)
D27_dp15	228,9	230,7	232,5	76,4	15,1	8,5
D27_dp10-15	228,9	230,6	232,5	74,4	16,9	8,7
D25_dp5-10	228,9	230,6	232,5	73,5	15,7	10,8

La Figure 11 présente les spectres SPX du niveau Co2p de la série de catalyseurs voie directe. Pour les solides D27\_dp15 et D27\_dp10-15, l'allure des spectres de Co2p montre une bonne sulfuration de ce métal. Par contre, pour le solide D25\_dp5-10 on observe un pic plus intense à 781,6 eV, qui est attribué à du cobalt en environnement oxyde.



**Figure 11. Photopics Co2p des catalyseurs voie directe : a) D27\_dp15, b) D27\_dp10-15 et c) D25\_dp5-10.**

Le Tableau 10 regroupe les énergies de liaison des photopics Co2p ainsi que la quantification des composés à base de Co correspondants, déterminés à partir de la décomposition des spectres du Co2p. Après quantification, on observe que la sulfuration poussée du cobalt du solide D27\_dp15 est due à une forte quantité de Co en phase CoMoS et aussi à la présence, mais moins importante, de  $Co_9S_8$ . Au contraire, le solide D27\_dp10-15 présente un pourcentage plus important de  $Co_9S_8$  que de phase CoMoS. Dans le cas du solide D25\_dp5-10, comme attendu d'après l'allure du photopic Co2p, la présence du Co en forme oxyde est très importante, environ 52%.

**Tableau 10. Energies de liaison des photopics  $Co_{2p}$  et pourcentages des composés à base de Co (Co oxyde,  $Co_9S_8$ , CoMoS) - Catalyseurs voie directe.**

Catalyseur	$E CoMoS_{2p_{3/2}}$ (eV)	$E CoS_{2p_{3/2}}$ (eV)	$E CoO_{2p_{3/2}}$ (eV)	Co oxyde (%)	$Co_9S_8$ (%)	CoMoS (%)
D27_dp15	778,9	778,4	781,5	23,9	33,6	42,5
D27_dp10-15	778,8	778,4	781,5	32,2	44,2	23,6
D25_dp5-10	779,0	778,4	781,6	52,4	32,1	15,5

Concernant la sulfuration du cobalt, le comportement de ces trois solides apparait donc cette fois très différent avec d'importantes variations d'un solide à l'autre des quantités de phases de type Co oxyde,  $Co_9S_8$  et CoMoS même si les analyses SPX n'ont pas mis en évidence de différences de dispersion du cobalt à l'état sulfure entre les solides D27\_dp15 et D27\_dp10-15 (rapports  $n_{Co}/n_{Al}$  identiques).

Le pourcentage de phase CoMoS est particulièrement élevé (42,5 %) pour le catalyseur D27\_dp15 puisque le catalyseur peptisé le plus performant de sa série CoMo24,8AIP-C possédait un pourcentage de phase CoMoS de 35,4 %.

### I.1.b. Estimation du taux de recouvrement des feuillets de $MoS_2$

Afin de mieux caractériser la nature de la phase CoMoS dans chaque catalyseur, nous avons déterminé le taux de recouvrement d'un pavé de  $MoS_2$ . La méthodologie employée pour cette détermination a été décrite précédemment (chapitre III) et utilise les données SPX et HRTEM. Les différents calculs effectués pour cette estimation du nombre d'atomes de Co par feuillet de  $MoS_2$  sont indiqués dans le Tableau 11.

**Tableau 11. Estimation du taux de recouvrement des pavés de MoS<sub>2</sub> par le promoteur pour 1,0.10<sup>22</sup> atomes des catalyseurs D27\_dp15, D25\_dp5-10 et D27\_dp10-15 sulfurés en phase gaz à partir des données HREM et SPX.**

	D27_dp15	D27_dp10-15	D25_dp5-10
% atomique Mo apparent (*)	2,51%	2,58%	2,63%
% atomique Co apparent (*)	1,01%	1,03%	0,85%
% MoS <sub>2</sub>	76,4	74,4	73,5
% CoMoS	42,53	23,6	15,5
Nombre d'atomes de Mo en MoS <sub>2</sub> (X)	1,9.10 <sup>20</sup>	1,9.10 <sup>20</sup>	1,9.10 <sup>20</sup>
Nombre d'atomes de Co en CoMoS (W)	4,3.10 <sup>19</sup>	2,4.10 <sup>19</sup>	1,3.10 <sup>19</sup>
Nombre d'atomes de Mo + Co en CoMoS et MoS <sub>2</sub> (X) + (W)	2,3.10 <sup>20</sup>	2,2.10 <sup>20</sup>	2,1.10 <sup>20</sup>
Taille moyenne des feuillets	18	21	27
Nombre d'atomes par feuillet (N)	37	48	75
Nombre d'atomes de bords + coins (N <sub>b+c</sub> )	18	21	27
Nombre de feuillets (Z) = (X+W) / (N)	6,3.10 <sup>18</sup>	4,5.10 <sup>18</sup>	2,8.10 <sup>18</sup>
Nombre d'atomes de Co par feuillet (C) = (W) / (Z)	6,8	5,4	4,8
Estimation du taux de recouvrement (C) / (N <sub>b+c</sub> )	0,38	0,26	0,18

(\*) Les pourcentages atomiques de Mo et de Co apparents sont calculés à partir des rapports  $I_{Mo}/I_{Al}$  et  $I_{Co}/I_{Al}$  et prennent donc en compte les différences observées sur ces valeurs. Seuls les atomes de Mo et de Co détectés par SPX sont considérés.

A partir des modèles utilisés et des données expérimentales obtenues à partir des décompositions SPX et de l'étude statistique des clichés HREM, on montre que le cobalt impliqué dans la phase CoMoS ne peut recouvrir la totalité des bords et des coins des feuillets. Le taux de recouvrement pour le solide D27\_dp15 est estimé à 0,38. Cette valeur est proche mais inférieure au taux de recouvrement (0,44) obtenu sur le catalyseur CoMo24,7AIP-C préparé par imprégnation à sec d'une alumine peptisation (chapitre III). Par contre les solides D27\_dp10-15 et D25\_dp5-10 présentent des taux de recouvrement plus faible de 0,26 et 0,18 respectivement, en accord avec les faibles quantités de phase CoMoS. Ces résultats montrent que le molybdène est mieux promu sur le

solide D27\_dp15. Ce solide voie directe possède donc plus de feuillets qui sont mieux promus que ceux des autres solides voie directe.

## I.2. Tests catalytiques en HDS du thiophène

Les catalyseurs étant très actifs, leurs performances catalytiques ont été évaluées à une température de 273 °C. Le Tableau 12 regroupe les résultats obtenus pour les solides voie directe ainsi que ceux des catalyseurs imprégnés correspondants.

**Tableau 12. Conversion en pourcentage et en vitesse de réaction par mol de molybdène en HDS du thiophène à 273 °C - Catalyseurs voie directe à propriétés texturales modulées.**

Catalyseur	Vitesse de conversion (L/h/kg)	Vitesse de conversion (L/h/mol <sub>Mo</sub> )
D27_dp15(HMA)	78,4	41,8
D27_dp15	84,8	45,2
D27_dp10-15	60,6	32,3
CoMo27,0AIP-D	50,0	26,7
D25_dp5-10	59,4	34,2
CoMo25,0AIP-A	58,1	33,5

Le solide D27\_dp15 présente une conversion très supérieure à celle du catalyseur imprégné CoMo27,0AIP-D, avec des valeurs respectives de 84,8 et 50,0 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>. Le solide D27\_dp10-15 présente une conversion inférieure à celle du catalyseur D27\_dp15 (60,6 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>), néanmoins toujours supérieure à celle du catalyseur imprégné. Ce bon résultat par rapport aux catalyseurs supportés est relié au pourcentage de phase CoMoS particulièrement élevé (42,5 %) pour le catalyseur D27\_dp15 puisque le catalyseur peptisé le plus performant de sa série CoMo24,8AIP-C possédait un pourcentage de phase CoMoS de 35,4 %.

Les conversions du catalyseur D25\_dp5-10 et de son catalyseur référence imprégné à sec CoMo25,0AIP-A sont équivalentes autour de 59 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>. Dans le cas du solide D25\_dp5-10, une modification de la structure de l'alumine est observée lors de la synthèse directe, ce qui n'était pas le cas dans la série des catalyseurs précédents. Une analyse de la phase sulfure permettrait de mieux comprendre ce résultat.

Les solides D27\_dp15(HMA) et D27\_dp15, qui ont été préparés selon les mêmes conditions de synthèse sauf pour le précurseur de la phase active, montrent des conversions voisines.

Concernant le catalyseur D27\_dp15, le plus actif en HDS du thiophène, l'étude statistique effectuée à partir des clichés METRH a montré que ce solide présente la longueur moyenne la plus faible de la série de solides (1,80 nm). Les résultats SPX à l'état oxyde ont également révélé une quantité plus importante de molybdène à sa surface. De même, à l'état sulfure le solide D27\_dp15 montre une quantité plus importante de phase CoMoS que les deux autres solides, avec de plus un taux de recouvrement le plus élevé de la série (0,38 contre 0,26 et 0,18 pour les autres solides). Tous ces paramètres sont en bon accord avec les bonnes performances de ce solide.

## **II. Augmentation de la teneur en CoMo des catalyseurs voie directe**

La synthèse voie directe permettant de s'affranchir des limites en teneur en molybdène liées aux contraintes texturales du support, des catalyseurs à teneurs plus élevées que celles autorisées par l'imprégnation à sec ont été préparés. Deux catalyseurs présentés précédemment ont été sélectionnés pour la mise en place de l'étude. Le solide D27\_dp15 le plus performant en HDS du thiophène et le solide D27\_dp10-15 qui présente une activité inférieure mais avec une distribution en taille de pore différente. Parallèlement, l'imprégnation à sec d'un catalyseur voie directe (27% en molybdène, D27\_dp10-15) pour atteindre une forte teneur (39% en molybdène) a été également mise en place. Le déroulement de ces études et les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.

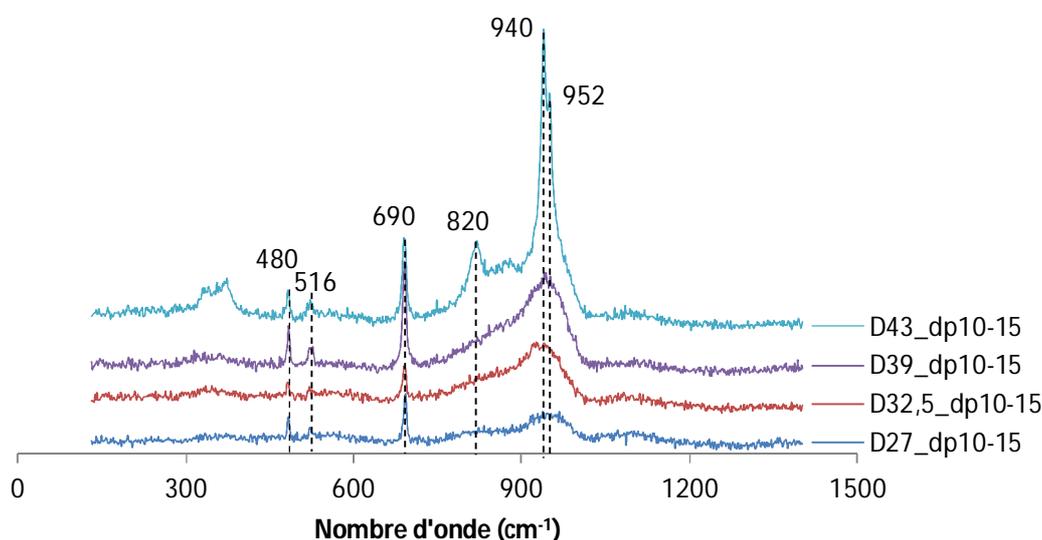
### **II.1. Augmentation de la teneur en CoMo pendant la synthèse**

Chaque série de catalyseurs a été préparée selon les paramètres de synthèse des catalyseurs référence, D27\_dp10-15 et D27\_dp15, la teneur en molybdène étant augmentée jusqu'à 43% en MoO<sub>3</sub>.

## II.1.a. Caractérisations physico-chimiques à l'état oxyde

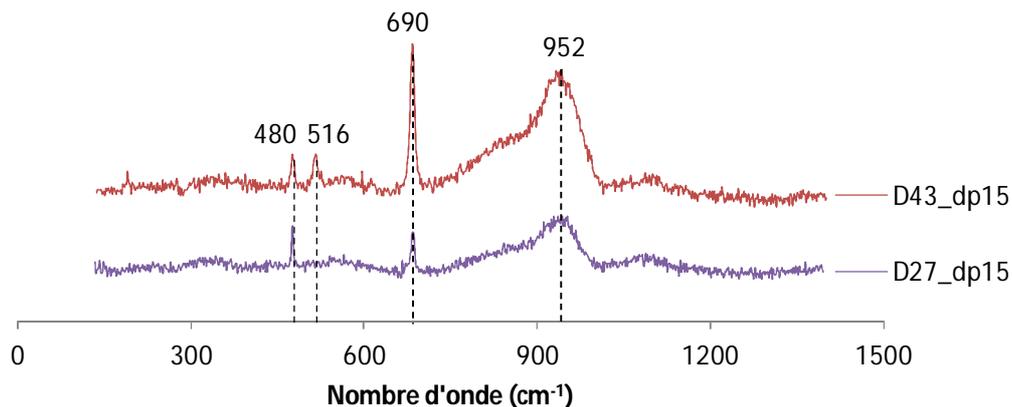
### II.1.a.i. Spectroscopie Raman

La Figure 12 présente les spectres Raman caractéristiques de chaque catalyseur de la série Dx\_dp10-15. Tous les catalyseurs montrent des raies larges à  $950\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à des espèces polymolybdates bien dispersées à la surface du support, et également des raies à 690, 480 et  $516\text{ cm}^{-1}$ , attribuées à l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le catalyseur D43\_dp10-15 présente de plus parmi les grains analysés un grain qui donne des pics à 820 et  $940\text{ cm}^{-1}$  mettant en évidence la présence de  $\text{CoMoO}_4$ , ce qui nous indique que la limite de bonne dispersion pour cette série de catalyseurs se situe entre 39 et 43% en molybdène.



**Figure 12. Spectres Raman des catalyseurs voie directe plus chargés - Augmentation de la teneur en CoMo : Série de catalyseurs Dx\_dp10-15.**

La Figure 13 présente les spectres Raman caractéristiques de la série de catalyseurs Dx\_dp15. Les spectres montrent des raies larges à  $950\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à des espèces polymolybdates bien dispersées à la surface du support. On observe aussi pour les deux catalyseurs des raies à 690, 480 et  $516\text{ cm}^{-1}$ , attribuées à l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Il apparaît donc que malgré sa teneur élevée, le catalyseur D43\_dp15 maintient une bonne dispersion des espèces molybdène, contrairement à son analogue D43\_dp10-15 lequel présente une dispersion limite à la même teneur (Figure 12).



**Figure 13. Spectres Raman des catalyseurs voie directe plus chargés - Augmentation de la teneur en CoMo : Série de catalyseurs Dx\_dp15.**

L'analyse des catalyseurs par spectroscopie Raman a montré que cette méthode de synthèse par voie directe permet le dépôt de molybdène bien dispersé à des teneurs très élevées, de l'ordre de 40% en  $\text{MoO}_3$ .

### ***II.1.a.ii. Adsorption – Désorption d'azote***

La Figure 14A montre les isothermes obtenues pour la série de catalyseurs Dx\_dp10-15. Tous les catalyseurs présentent des isothermes de type II-IV selon l'IUPAC. Sur la Figure 14B on observe que la distribution poreuse reste bimodale lorsque l'on augmente la teneur en molybdène, le premier pic étant centré entre 7 et 10 nm et le deuxième entre 14 et 15 nm, leurs intensités respectives étant variables. La largeur de la distribution est du même ordre de grandeur pour toute la série.

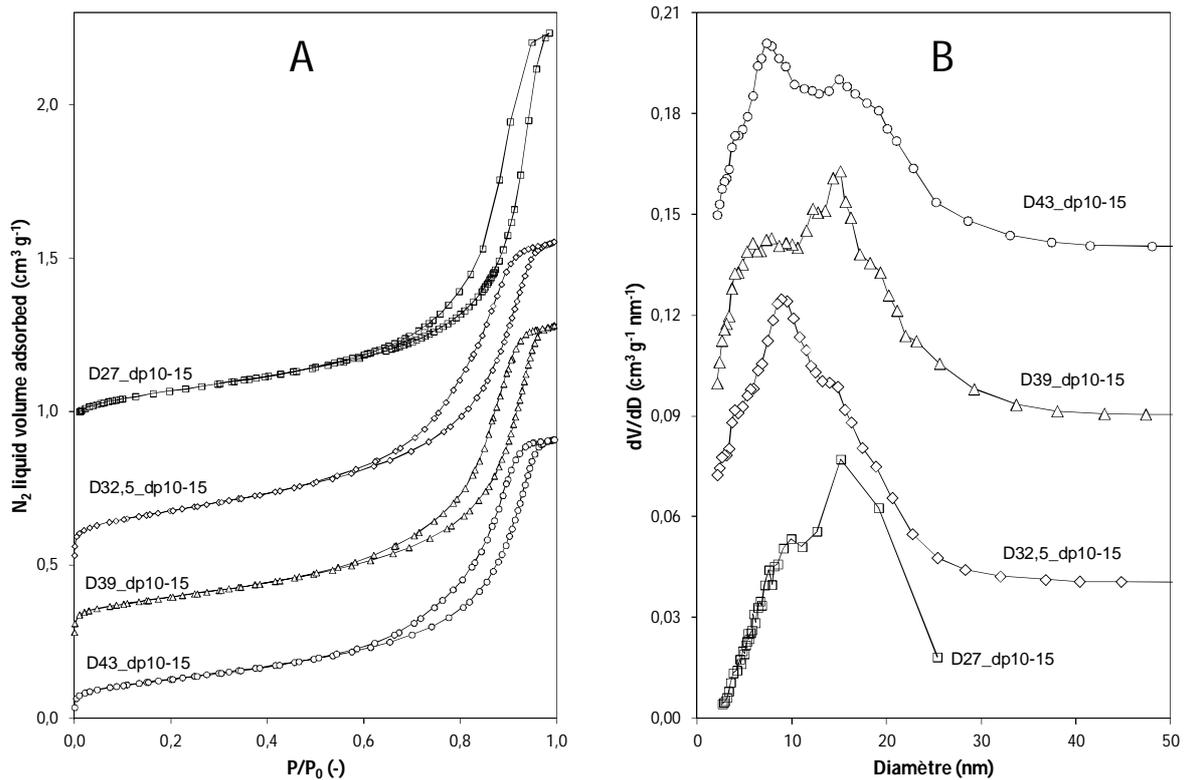


Figure 14. Augmentation de la teneur en CoMo : Série de catalyseurs  $Dx\_dp10-15$  - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A), la distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

Le Tableau 13 présente les propriétés texturales et la densité en molybdène calculée à partir de la surface spécifique corrigée ( $dMo_{réelle}$ ) pour la série de solides  $Dx\_dp10-15$ .

Tableau 13. Propriétés texturales et densité en molybdène - Augmentation de la teneur en CoMo : Série de catalyseurs  $Dx\_dp10-15$ .

Catalyseur	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{BET}^*$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$V_p^*$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)	$dMo_{réelle}$ ( $at/nm^2$ )
D27_dp10-15	382	578	1,22	1,84	9,9 (15,1)	3,0
D32,5_dp10-15	414	701	1,05	1,78	8,9 (13,9)	3,3
D39_dp10-15	328	645	1,04	2,04	7,8 (15,1)	5,0
D43_dp10-15	298	650	0,91	1,98	7,3 (15,0)	6,0

(\*) Propriétés corrigées du fait de l'introduction de la phase active.

L'augmentation de la teneur en molybdène induit une perte de surface spécifique par gramme de catalyseur, avec une valeur de l'ordre de  $300 m^2.g^{-1}$  pour le catalyseur D43\_dp10-15, le plus chargé, qui présente une chute de surface d'environ  $100 m^2.g^{-1}$  par rapport au catalyseur D27\_dp10-15. En revanche, les valeurs corrigées de surface spécifique sont supérieures à  $578 m^2.g^{-1}$ .

L'augmentation de la teneur de 27 à 43% de  $\text{MoO}_3$  induit une variation de 12% de la surface corrigée ( $578 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). La même tendance est observée pour les volumes poreux, ainsi le volume poreux corrigé par gramme de support se trouve autour de  $1,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour toute la série de catalyseurs. Dans le cas des diamètres de pore, l'ordre de grandeur est aussi conservé même si les intensités changent.

Les résultats d'adsorption-désorption d'azote de la série de catalyseurs  $\text{Dx}_{\text{dp15}}$  sont présentés sur la Figure 15. Les isothermes sont de type II-IV selon l'IUPAC et les largeurs de la distribution poreuse aussi sont équivalentes avec un diamètre maximum autour de 15 nm.

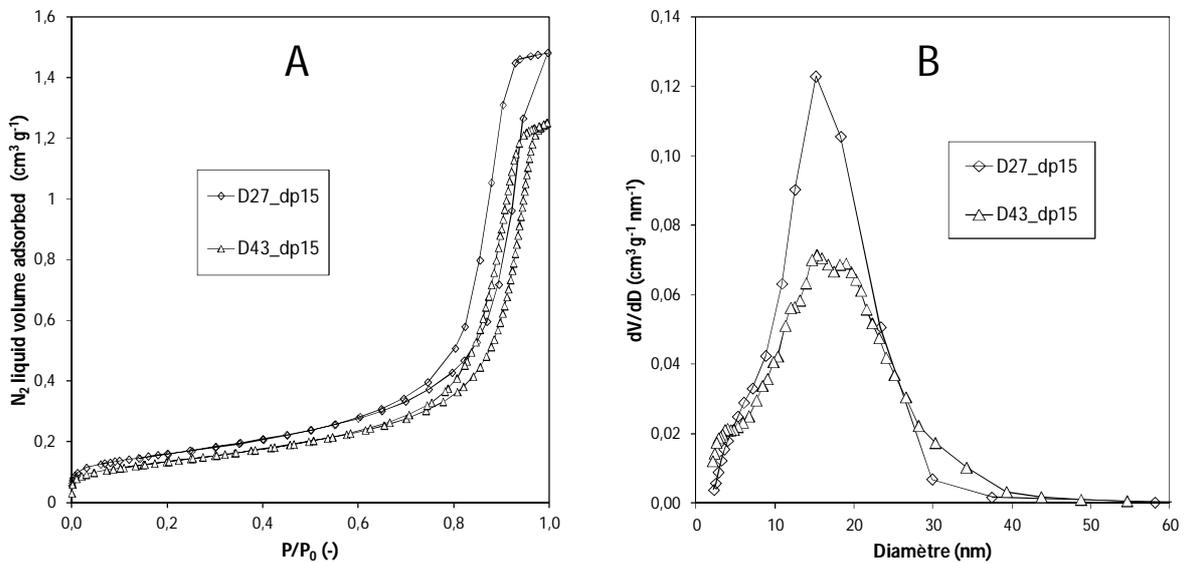


Figure 15. Augmentation de la teneur en CoMo : Série de catalyseurs  $\text{Dx}_{\text{dp15}}$  - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A), la distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

Les caractérisations texturales et la teneur en molybdène exprimée comme pourcentage et comme densité (calculée à partir de la surface spécifique obtenue) de la série  $\text{Dx}_{\text{dp15}}$  sont présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14. Propriétés texturales et densité en molybdène - Augmentation de la teneur en CoMo : Série de catalyseurs  $\text{Dx}_{\text{dp15}}$ .

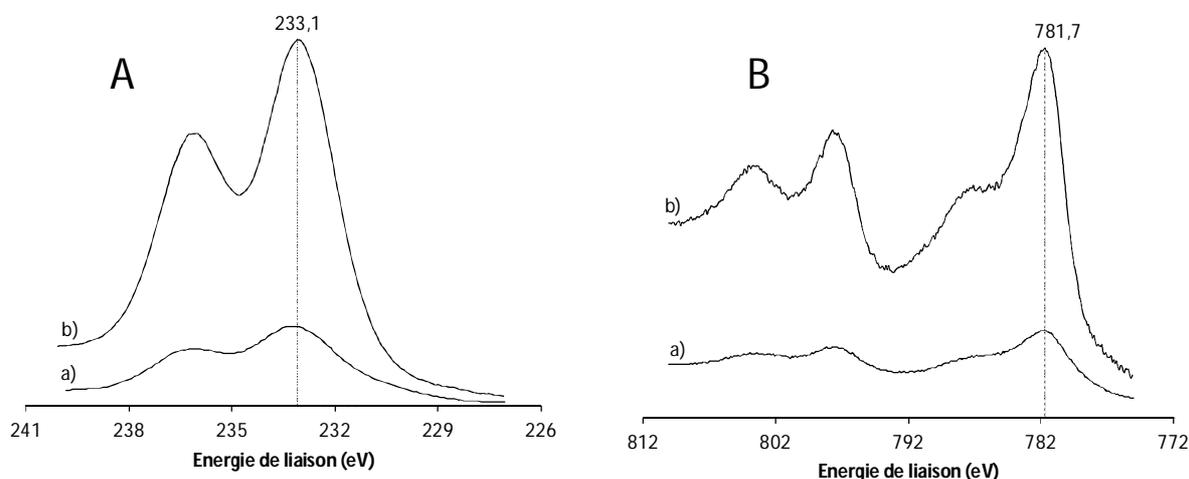
Catalyseur	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{BET}}^*$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_p^*$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)	$d\text{Mo}_{\text{réelle}}$ ( $\text{at}/\text{nm}^2$ )
D27_dp15	374	567	1,48	2,25	15,1	3,0
D43_dp15	314	685	1,25	2,73	15,3	5,7

(\*) Propriétés corrigées du fait de l'introduction de la phase active.

Comme observé précédemment sur la série Dx\_dp10-15, l'augmentation de la teneur en molybdène induit une perte de surface spécifique et de volume poreux par gramme de catalyseur. Néanmoins, les valeurs corrigées de surface spécifique et volume poreux sont respectivement supérieures à  $570 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $2,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , ce qui représente des valeurs très importantes. Le diamètre de pore n'est pas modifié par l'augmentation de la charge en molybdène, avec une valeur moyenne autour de 15 nm pour les deux solides. En accord avec les valeurs des surfaces obtenues, les dMo recalculées sont de 3,0 et 5,7 pour les catalyseurs D27\_dp10-15 et D43\_dp10-15.

### III.1.b.i. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

Les catalyseurs D39\_dp10-15 et D43\_dp15, les plus chargés de chaque série, ont été analysés en spectroscopie SPX à l'état oxyde. Les spectres de niveau Al2p, O1s, Mo3d, Co2p et C1s ont été enregistrés. La Figure 16 présente un spectre type du niveau Mo3d et un du Co2p des catalyseurs D39\_dp10-15 et D43\_dp15. Pour toute la série de solides, l'énergie de liaison du photopic Mo3d5/2 est de  $233,1 \pm 0,2 \text{ eV}$ , valeur caractéristique du  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  à l'état oxyde. L'allure globale des spectres du Co2p caractérise, comme attendu, un environnement oxyde avec une énergie de liaison du niveau 2p3/2 égale à  $781,5 \pm 0,2 \text{ eV}$ .



**Figure 16. Spectres de niveau Mo3d (A) et Co2p (B) des catalyseurs voie directe fortement chargés : a) D39\_dp10-15 et b) D43\_dp15.**

Le Tableau 15 présente les énergies de liaison des photopics Mo3d5/2 et Co2p3/2 et donne la composition atomique métallique théorique et exprimée en pourcentage vu par SPX. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues sur les catalyseurs références à plus faible teneur D27\_dp10-15 et D27\_dp15.

**Tableau 15. Résultats SPX précurseurs oxydes : Composition atomique en pourcentage vu par SPX - Augmentation de la teneur en CoMo des catalyseurs voie directe D\_dp10-15 et D\_dp27.**

Catalyseur	EMo <sub>3d5/2</sub> (eV)	ECO <sub>2p3/2</sub> (eV)	Mo <sub>3d</sub> Théorique (%)	Co <sub>2p</sub> Théorique (%)	Mo <sub>3d</sub> SPX (%)	Co <sub>2p</sub> SPX (%)	C <sub>1s</sub> SPX (%)	Mo <sub>3d</sub> corrige C (%)	Co <sub>2p</sub> corrige C (%)
D27_dp10-15	233,0	781,7	4,5	2,2	2,9	1,1	18,2	3,6	1,4
D39_dp10-15	233,1	781,7	7,0	3,5	4,5	2,4	13,3	5,2	2,8
D27_dp15	233,2	781,8	4,5	2,2	3,9	1,5	5,3	4,1	1,6
D43_dp15	233,1	781,7	8,0	4,0	5,9	2,0	16,7	7,1	2,4

Une même quantité importante de carbone est observée dans les deux solides les plus chargés, D39\_dp10-15 et D43\_dp15 à l'état oxyde et ne peut donc être reliée à une texture particulière sur ces solides pourtant de porosités différentes.

Les % atomiques de surface du molybdène augmentent fortement avec la charge métallique, passant pour le molybdène de 3,6 à 5,2 dans les solides Dx\_dp10-15 et de 4,1 à 7,1 dans les solides Dx-dp15. D'une manière générale et accord avec la spectroscopie Raman, ces résultats indiquent que le molybdène, même à ces hautes teneurs, ne forme pas majoritairement de phases massiques, non détectables par SPX. Il en est de même pour le cobalt.

De façon plus précise, les différences entre les % théoriques et les % de composition de surface indiquent que 25 % du molybdène n'est pas détecté sur le catalyseur D39\_dp10-15, mais cette valeur était déjà de 20% sur le solide moins chargé D27\_dp10-15. De même, la part non détectée dans le solide D43\_dp15 contenant pourtant une teneur en molybdène équivalente à 43% en MoO<sub>3</sub> n'est que de 11% donc a peu évolué puisque celle-ci était de 9% pour le catalyseur D27\_dp15. Lorsque les catalyseurs voie directe sont plus nettement chargés, on observe donc proportionnellement très peu de changement dans la quantité de molybdène vue par SPX. Ce comportement diffère nettement de celui des solides supportés pour lesquels une augmentation de la teneur (35% en MoO<sub>3</sub>) conduisait à une diminution nette de la dispersion vue par SPX, observée par ailleurs par la formation de phase CoMoO<sub>4</sub> caractérisée par Raman.

Concernant le cobalt, le comportement est plus curieux puisque seul 20% du cobalt n'est pas détecté par SPX dans D39\_dp10-15 alors que ce chiffre atteignait 36% pour le solide moins chargé D27\_dp10-15. Cependant pour le solide D43\_dp15, 40 % du cobalt n'est pas vu en surface contre 27% à plus faible teneur.

Les rapports atomiques  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ ,  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  et  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$  théoriques (th) et vus par SPX pour les précurseurs oxydes des catalyseurs voie directe à forte teneur sont rassemblés dans le Tableau 16. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues sur les catalyseurs références D27\_dp10-15 et D27\_dp15.

**Tableau 16. Résultats SPX précurseurs oxydes : rapports atomiques - Augmentation de la teneur en CoMo des catalyseurs voie directe.**

Echantillon	$n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ (th)	$n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ (SPX)	$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ (th)	$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ (SPX)	$n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$ (SPX)
D27_dp10-15	0,15	0,12	0,073	0,045	0,39
D39_dp10-15	0,27	0,25	0,136	0,134	0,53
D27_dp15	0,15	0,14	0,073	0,054	0,39
D43_dp15	0,33	0,26	0,166	0,091	0,35

En accord avec les observations précédentes, lorsqu'on augmente fortement la charge en espèce métallique, à 39%, par passage du solide D27\_dp10-15 au solide D39\_dp10-15, l'examen des rapports  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$  et  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  théoriques et SPX montrent, de manière surprenante, une augmentation importante de la quantité de cobalt vue puisque les valeurs de surface deviennent très proches des valeurs théoriques pour D39\_dp10-15. La bonne dispersion des éléments métalliques dans le solide D39\_dp10-15 se retrouve dans le rapport  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mo}}$ (SPX) de 0,53 qui devient égal à la valeur théorique de 0,5. A plus forte teneur, le cobalt se trouve donc très majoritairement en surface, laissant supposer que moins de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puisse se former ou que le cobalt soit relativement moins inséré dans la matrice alumine.

Dans le solide D43\_dp15, pour lequel la teneur en métaux est encore plus forte, nous observons une diminution de la dispersion en molybdène et en cobalt par comparaison des rapports  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$  et  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  théoriques et SPX avec ceux du solide moins chargé D27\_dp15, mise en évidence précédemment. Les deux synthèses voie directe pourtant de textures proches mais présentant une porosité différente mènent à des solides oxydes très différents à forte teneur.

## II.1.b. Caractérisations physico-chimiques à l'état sulfure

### II.1.b.i. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR)

Les catalyseurs avec la teneur maximale correspondant à une bonne dispersion du molybdène de chaque série, D39\_dp10-15 et D43\_dp15, ont été caractérisés après sulfuration en phase gaz par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). Un cliché représentatif de chaque échantillon est présenté Figure 17 et Figure 18.

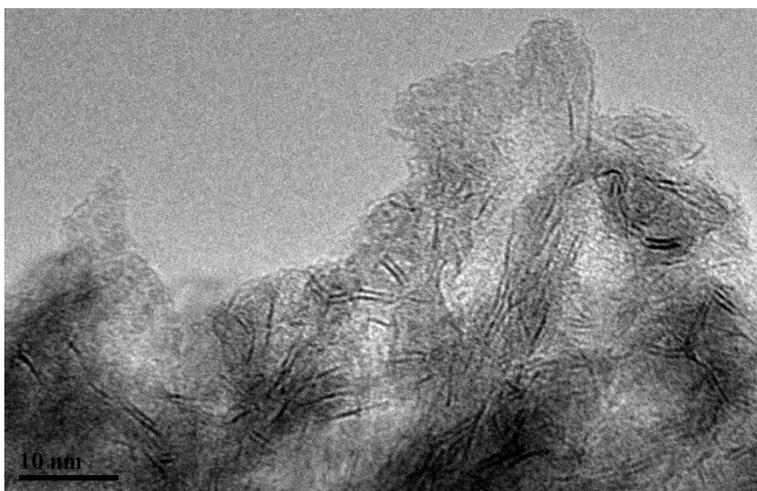


Figure 17. Cliché de microscopie (TEM) de l'échantillon D39\_dp10-15 à l'état sulfure

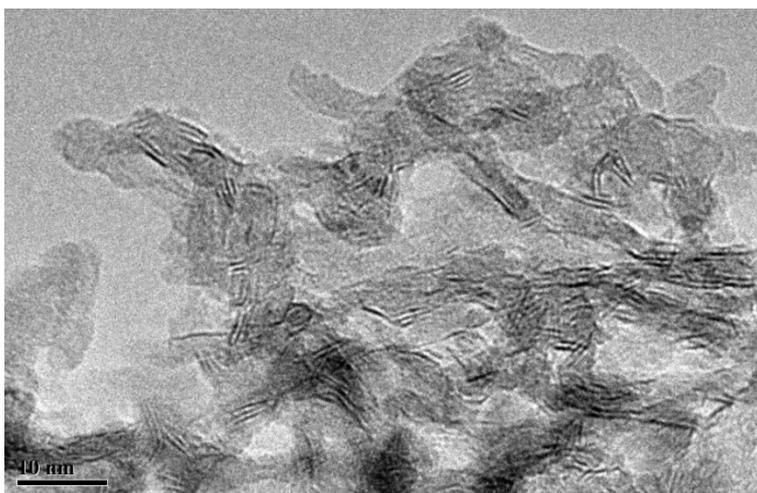
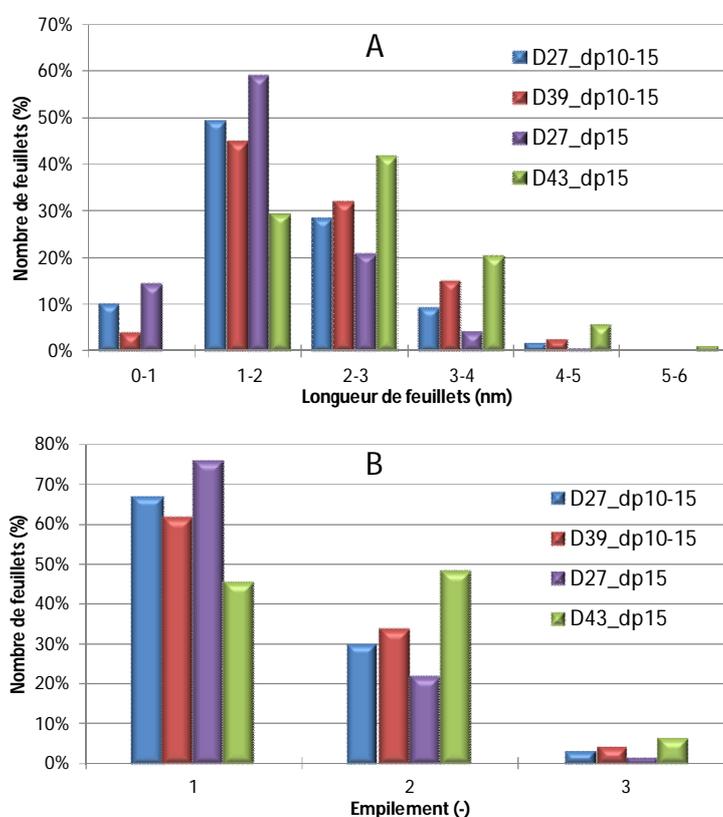


Figure 18. Cliché de microscopie (TEM) de l'échantillon D43\_dp15 à l'état sulfure

Pour les deux solides, des feuillets bien dispersés sont observés à la surface de l'alumine, ce qui est en accord avec la dispersion observée à l'état oxyde par analyse Raman. Pour le solide D43\_dp15, on a pu observer sur quelques clichés un composé cristallisé qui est attribué à l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  observé aussi par analyse Raman.

Les distributions en longueur et empilement des feuillets des catalyseurs D39\_dp10-15 et D43\_dp15 sont présentées dans la Figure 19. Pour comparaison, les distributions en longueur et en empilement des catalyseurs références D27\_dp10-15 et D27\_dp15 sont ajoutées. Globalement, les catalyseurs D39\_dp10-15 et D43\_dp15 présentent des feuillets plus longs et plus empilés.



**Figure 19. Répartition des feuillets de MoS<sub>2</sub> des catalyseurs à forte teneur en CoMo – Distribution de feuillets par longueur (A), distribution de feuillets par empilement (B)**

Le Tableau 17 regroupe l'empilement moyen et la longueur moyenne des feuillets des solides Dx\_dp10-15 et Dx\_dp15. Pour les solides Dx\_dp10-15, l'accroissement de la teneur en molybdène (de 27 à 39%) entraîne une faible augmentation de ces deux valeurs (entre 5 et 10%). Dans le cas des solides Dx\_dp15 l'augmentation de la teneur de 27 à 43% conduit à des valeurs beaucoup plus importantes, 2,7 au lieu de 1,8 pour la longueur moyenne et 1,61 au lieu de 1,26 pour l'empilement.

**Tableau 17. Empilement moyen et longueur moyenne des feuillets des catalyseurs - Augmentation de la teneur en CoMo des catalyseurs voie directe.**

Catalyseur	Longueur moyenne (nm)	Empilement moyen (-)
D27_dp10-15	2,2	1,36
D39_dp10-15	2,4	1,43
D27_dp15	1,8	1,26
D43_dp15	2,7	1,61

### ***1.1.a.i. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)***

Les catalyseurs à forte teneur, D39\_dp10 et D43\_dp15, ont été également caractérisés après sulfuration par SPX.

Le Tableau 18 donne la composition métallique atomique exprimée en pourcentage théorique et vue par SPX, corrigée ou non de la teneur en carbone, des catalyseurs voie directe à l'état sulfure.

**Tableau 18. Composition atomique en pourcentage vu par SPX - Catalyseurs voie directe à l'état sulfure.**

Catalyseur	Mo <sub>3d</sub> Théorique (%)	Co <sub>2p</sub> Théorique (%)	Mo <sub>3d</sub> SPX (%)	Co <sub>2p</sub> SPX (%)	C <sub>1s</sub> SPX (%)	Mo <sub>3d</sub> corrigé C (%)	Co <sub>2p</sub> corrigé C (%)
D27_dp10-15	4,5	2,2	2,6	1,0	15,2	3,0	1,2
D39_dp10-15	7,0	3,5	3,5	2,0	23,3	4,5	2,6
D27_dp15	4,5	2,2	2,5	1,0	17,3	3,0	1,2
D43_dp15	8,0	4,0	5,6	2,3	11,3	6,3	2,6

Dans ces préparations voie directe, les catalyseurs D39\_dp10-15 et D43\_dp15 présente des % atomique métallique de surface élevée, en particulier D43\_dp15. Ce premier résultat laisse supposer que les solides restent relativement bien dispersés après sulfuration. On note toujours la présence de carbone sur ces solides.

Concernant le molybdène, la comparaison des compositions théoriques et de surface (corrigées de la teneur en carbone) nous indique que sur les deux catalyseurs chargés à 27%, 33% du molybdène n'était pas vu en surface. Ce chiffre reste du même ordre de grandeur (36%) pour le

catalyseur D39\_dp10-15 alors qu'il diminue à 21% pour le catalyseur D43\_dp15, qui présentait effectivement la plus forte quantité de molybdène en surface à l'état oxyde (89%).

Pour le cobalt, les catalyseurs moins chargés présentaient tous deux 45% de cobalt non vu par SPX, en chargeant les catalyseurs, cette part tombe à 35% pour le catalyseur D43\_dp15, et à 26% pour le catalyseur D39\_dp10-15, qui à l'état oxyde présentait aussi le moins de cobalt non détecté (20%).

Les spectres SPX du niveau Mo3d pour ces deux solides sont présentés sur la Figure 20.

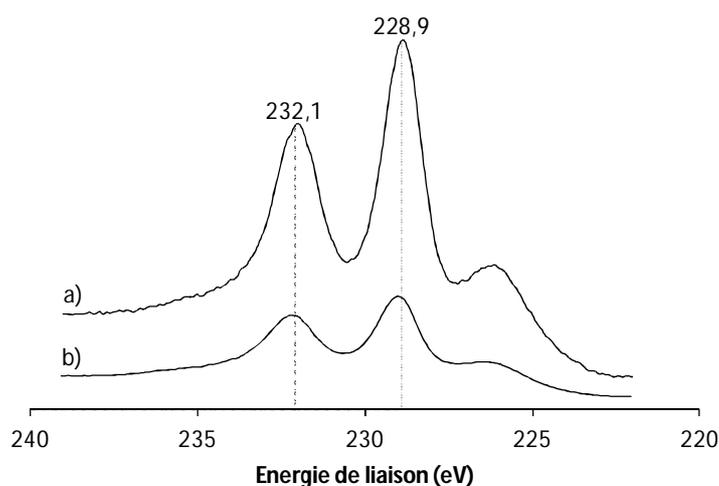


Figure 20. Photopics Mo3d des catalyseurs sulfurés : a) D43\_dp15 et b) D39\_dp10-15.

Les allures des spectres du Mo3d présentés montrent une bonne sulfuration de ce métal.

Les Tableau 19 et

Tableau 20 rassemblent les résultats obtenus par décomposition des photopics  $S_{2p}$  et  $Mo_{3d}$  des catalyseurs D39\_dp10-15 et D43\_dp15.

Tableau 19. Energies de liaison des photopics  $S_{2p}$  et pourcentages de  $S^{2-}$  et  $S_2^{2-}$  - Augmentation de la teneur en CoMo des catalyseurs voie directe.

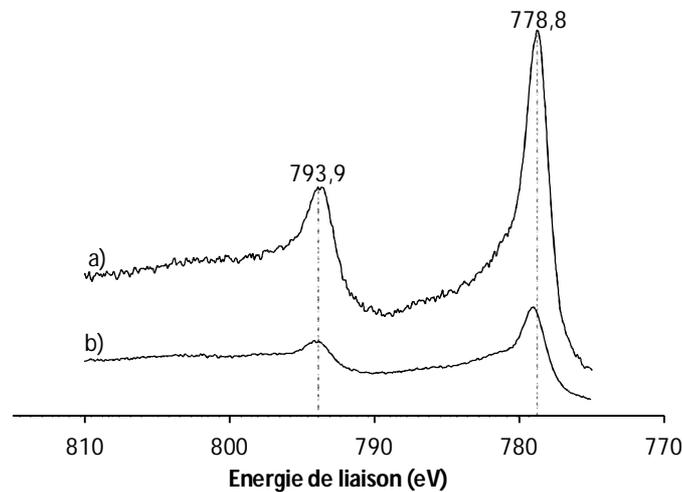
Catalyseur	$E_{S_{2p}}(S^{2-})$ (eV)	$E_{S_{2p}}(S_2^{2-})$ (eV)	$S^{2-}$ (%)	$S_2^{2-}$ (%)
D39_dp10-15	161,8	163,3	82,7	17,3
D43_dp15	161,7	162,9	82,8	17,2

**Tableau 20. Energies de liaison des photopics  $Mo_{3d}$  et pourcentages des composés à base de Mo ( $Mo^{IV}$ ,  $Mo^V$ ,  $Mo^VI$ ) - Augmentation de la teneur en CoMo des catalyseurs voie directe.**

Catalyseur	$E Mo_{3d_{5/2}} (Mo^{IV})$ (eV)	$E Mo_{3d_{5/2}} (Mo^V)$ (eV)	$E Mo_{3d_{5/2}} (Mo^{VI})$ (eV)	$Mo^{IV}$ (%)	$Mo^V$ (%)	$Mo^{VI}$ (%)
D39_dp10-15	229,0	230,7	232,5	71,9	18,3	9,8
D43_dp15	228,9	230,6	232,5	79,3	13,7	7,0

Le pourcentage de  $S^{2-}$  après sulfuration en phase gaz pour les deux catalyseurs est proche de 83% ce qui indique que malgré les teneurs métalliques élevées, les catalyseurs sont bien sulfurés. Le taux de sulfuration du molybdène (%  $MoS_2$ ) est en effet élevé pour les deux catalyseurs. Dans le cas du solide le plus chargé D43\_dp15, ce taux est même plus élevé que celui relevé sur le solide correspondant chargé à 27%, 79,3 contre 76,4 %.

La Figure 21 présente les spectres obtenus pour les catalyseurs voie directe D39\_dp10 et D43\_dp15. Pour les deux solides, les allures des spectres de  $Co_{2p}$  montrent également une bonne sulfuration de ce métal.



**Figure 21. Photopics  $Co_{2p}$  des catalyseurs sulfurés : a) D43\_dp15 et b) D39\_dp10-15.**

Le Tableau 21 regroupe la quantification des composés à base de Co et les énergies de liaison de photopics  $Co_{2p}$  correspondant, déterminés à partir de la décomposition des spectres du  $Co_{2p}$ .

**Tableau 21. Energies de liaison des photopics  $Co_{2p}$  et pourcentages des composés à base de Co (Co oxyde,  $Co_9S_8$ , CoMoS) - Augmentation de la teneur en CoMo des catalyseurs voie directe.**

Catalyseur	$E CoMoS_{2p_{3/2}}$ (eV)	$E CoS_{2p_{3/2}}$ (eV)	$E CoO_{2p_{3/2}}$ (eV)	Co oxyde (%)	$Co_9S_8$ (%)	CoMoS (%)
D39_dp10-15	779,1	778,4	781,5	22,1	33,4	44,5
D43_dp15	778,9	778,3	781,4	12,4	43,6	44,0

Le % de phase CoMoS est élevé et supérieur, voire largement supérieur, à la valeur trouvée dans le cas des solides plus faiblement chargés, 23,6 % pour D27\_dp10-15 et 42,5 % pour D27\_dp15. Les deux catalyseurs montrent des pourcentages importants et équivalents de la phase CoMoS, autour de 44%. Par contre, la proportion de Co oxyde et de  $Co_9S_8$  est différente pour les deux solides, ainsi le solide D39\_dp10-15 présente un pourcentage plus grand de Co oxyde (22,1 contre 12,4%) tandis que le solide D43\_dp15 possède plus de phase de  $Co_9S_8$  (43,6 contre 33,4%).

#### ***1.1.a.ii. Estimation du taux de recouvrement des feuillets de $MoS_2$***

La méthodologie employée pour déterminer le taux de recouvrement est décrit précédemment (chapitre III). De façon similaire, nous avons pu estimer, à partir des données SPX et HREM, le taux de recouvrement des pavés de  $MoS_2$  par le promoteur pour les catalyseurs à forte teneur bien dispersés D39\_dp10-15 et D43\_dp15. Les différents calculs effectués pour avoir cette estimation du nombre d'atomes de Co par feuillet de  $MoS_2$  sont indiqués dans le Tableau 22.

Ces résultats mettent en évidence que la quantité de Co impliquée dans la formation de la phase active ne suffit pas à recouvrir la totalité des bords des cristallites. Dans le deux cas, les valeurs obtenues sont plus importants que ceux déterminés pour les solides à teneur plus faible. Ainsi, le taux de recouvrement estimé est de 0,66 pour le catalyseur D39\_dp10-15 contre 0,26 pour le solide D27\_dp10-15 et de 0,52 pour le solide D43\_dp15 contre 0,38 pour le solide D27\_dp15. De cette façon, le taux de recouvrement après augmentation de la teneur se rapproche, d'un recouvrement du Co sur la moitié des bords et des coins des feuillets.

**Tableau 22. Estimation du taux de recouvrement des pavés de MoS<sub>2</sub> par le promoteur pour 1,0.10<sup>22</sup> atomes des catalyseurs D39\_dp10 et D43\_dp15 sulfurés en phase gaz à partir des données HREM et SPX.**

	D39_dp10-15	D43_dp15
% atomique Mo apparent (*)	3,45	5,59
% atomique Co apparent (*)	1,97	2,34
% MoS <sub>2</sub>	71,9	79,3
% CoMoS	44,46	44,9
Nombre d'atomes de Mo en MoS <sub>2</sub> (X)	2,5.10 <sup>20</sup>	4,4.10 <sup>20</sup>
Nombre d'atomes de Co en CoMoS (W)	8,7.10 <sup>19</sup>	1,1.10 <sup>20</sup>
Nombre d'atomes de Mo + Co en CoMoS et MoS <sub>2</sub> (X) + (W)	3,4.10 <sup>20</sup>	5,5.10 <sup>20</sup>
Taille moyenne des feuillets	24	27
Nombre d'atomes par feuillet (N)	61	75
Nombre d'atomes de bords + coins (N <sub>b+c</sub> )	24	27
Nombre de feuillets (Z) = (X+W) / (N)	5,5.10 <sup>18</sup>	7,3.10 <sup>18</sup>
Nombre d'atomes de Co par feuillet (C) = (W) / (Z)	15,9	14,4
Estimation du taux de recouvrement (C) / (N <sub>b+c</sub> )	0,66	0,52

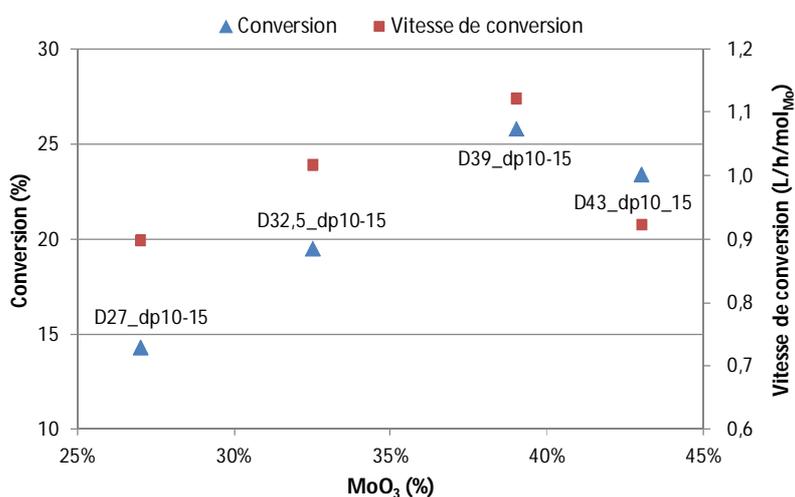
(\*) Les pourcentages atomiques de Mo et de Co apparents sont calculés à partir des rapports  $I_{Mo}/I_{Al}$  et  $I_{Co}/I_{Al}$  et prennent donc en compte les différences observées sur ces valeurs. Seuls les atomes de Mo et de Co détectés par SPX sont considérés, les métaux non détectés ne pouvant participer à la phase active puisque étant soit agglomérés dans des particules peu ou pas sulfurables (par exemple CoMoO<sub>4</sub>) soit incorporés profondément sous la surface (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

### II.1.c. Tests catalytiques en HDS du thiophène

Le Tableau 23 et la Figure 22 donnent les conversions du thiophène exprimées en vitesse de conversion du thiophène par kilogramme de catalyseur et par mol de molybdène obtenues à une température de réaction de 273 °C pour la série de catalyseurs Dx\_dp10-15.

**Tableau 23. Conversion en pourcentage et en vitesse de réaction par masse de catalyseur et par mol de molybdène en HDS du thiophène à 273 °C - Augmentation de la teneur en CoMo : Série de catalyseurs Dx\_dp10-15.**

Catalyseur	Conversion (%)	Vitesse de conversion (L/h/kg)	Vitesse de conversion (L/h/mol <sub>Mo</sub> )
D27_dp10-15	14,3	60,6	32,3
D32,5_dp10-15	19,5	82,7	36,6
D39_dp10-15	25,8	109,4	40,4
D43_dp10-15	23,4	99,2	33,2



**Figure 22. Conversion en vitesse de réaction par mol de molybdène et en pourcentage en fonction de la teneur en molybdène - Augmentation de la teneur en CoMo : Série de catalyseurs Dx\_dp10-15.**

Dans un premier temps, la conversion augmente linéairement avec la teneur en molybdène jusqu'à la teneur de 39% en MoO<sub>3</sub> avec une conversion de 109,4 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> (Figure 22). La conversion chute ensuite pour le catalyseur chargé à 43%, D43\_dp10-15. Des analyses en spectroscopie Raman ont montré pour ce solide la présence de CoMoO<sub>4</sub>, en bon accord avec la perte d'activité observée. On remarque également que la conversion obtenue de 109,4 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> pour le catalyseur D39\_dp10-15 représente une augmentation d'environ 80% par rapport au catalyseur le moins chargé de la série D27\_dp10-15. Les vitesses de conversion exprimées par mol de molybdène augmentent également avec la teneur en molybdène pour les solides bien dispersés, ce qui peut être expliqué par une quantité de molybdène accessible en surface qui augmente lorsque la teneur en molybdène croît.

Le solide le plus actif, D39\_dp10-15, présente une quantité de Co impliqué dans la phase CoMoS et un taux de recouvrement beaucoup plus importants que ceux de son homologue chargé à 27% (44,5 contre 23,6% pour la phase CoMoS et 0,66 contre 0,26 pour le taux de recouvrement). Cette observation indique que lorsque la teneur augmente, une plus grande part du molybdène et du cobalt deviennent disponibles en surface pour la formation de la phase active promue.

Le Tableau 24 donne les conversions en HDS du thiophène exprimées en vitesse de conversion du thiophène par masse de catalyseur et par mol de molybdène obtenues à une température de réaction de 273 °C pour la série de catalyseurs Dx\_dp15.

**Tableau 24. Conversion en pourcentage et en vitesse de réaction par masse de catalyseur et par mol de molybdène en HDS du thiophène à 273 °C - Augmentation de la teneur en CoMo : Série de catalyseurs Dx\_dp15.**

Catalyseur	Conversion (%)	Vitesse de conversion (L/h/kg)	Vitesse de conversion (L/h/mol <sub>Mo</sub> )
D27_dp15	20,0	84,8	45,2
D43_dp15	32,4	137,4	46,0

L'augmentation de la teneur en molybdène de 27 à 43% accroît fortement la conversion qui atteint 137,4 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>. Cette valeur de conversion dans les conditions utilisées est un résultat extrêmement performant pour un catalyseur préparé uniquement à partir que des précurseurs oxydes de la phase active. De plus, les vitesses de conversion par mol de molybdène sont du même ordre de grandeur, ce qui indique que la phase active travaille de la même façon à 43% qu'à 27% en molybdène. Les valeurs obtenues, par kg de catalyseur et par mol de Mo sont supérieures à celles obtenues sur la série Dx\_dp10-15.

Ces résultats catalytiques confirment la capacité de ce type de synthèse à bien disperser la phase active à forte teneur, à relier avec les surfaces importantes d'alumine développée lors de ces synthèses. De plus les performances catalytiques observées sont extrêmement importantes, ainsi les conversions des solides à teneur maximal D39\_dp10-15 et D43\_dp15 obtenues à 273 °C (109,4 et 137,4 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> respectivement) s'avèrent du même ordre de grandeur, voir supérieures dans le cas du solide D43\_dp15, aux conversions obtenues à 300 °C (110,2 L.h<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>) pour un catalyseur optimisé de type CoMoP supporté sur alumine (précurseurs heptamolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt, rapport atomique Co/Mo 0,29, rapport atomique P/Mo 2/5 et teneur 14%)<sup>9</sup>.

## II.2. Augmentation de la teneur en CoMo de catalyseurs voie directe par imprégnation à sec

Un catalyseur voie directe a été imprégné à sec de façon à atteindre une forte teneur en molybdène. Le solide D27\_dp10-15 à 27% en molybdène a été retenu pour cette étude, et a été imprégné à sec pour atteindre une teneur finale de 39%. Le solide obtenu est nommé D27\_dp10-15\_i39.

### II.2.a. Caractérisations physico-chimiques à l'état oxyde

#### II.2.a.i. Adsorption – Désorption d'azote

La Figure 23 et le Tableau 25 montrent les propriétés texturales du solide voie directe imprégné D27\_dp10-15\_i39 comparées à celles des catalyseurs voie directe D27\_dp10-15 et D39\_dp10-15. L'isotherme du catalyseur D27\_dp10\_i39 reste de type IV-II, mais la répartition en taille de pore est beaucoup plus étroite que les catalyseurs références et se trouve autour de 4 nm.

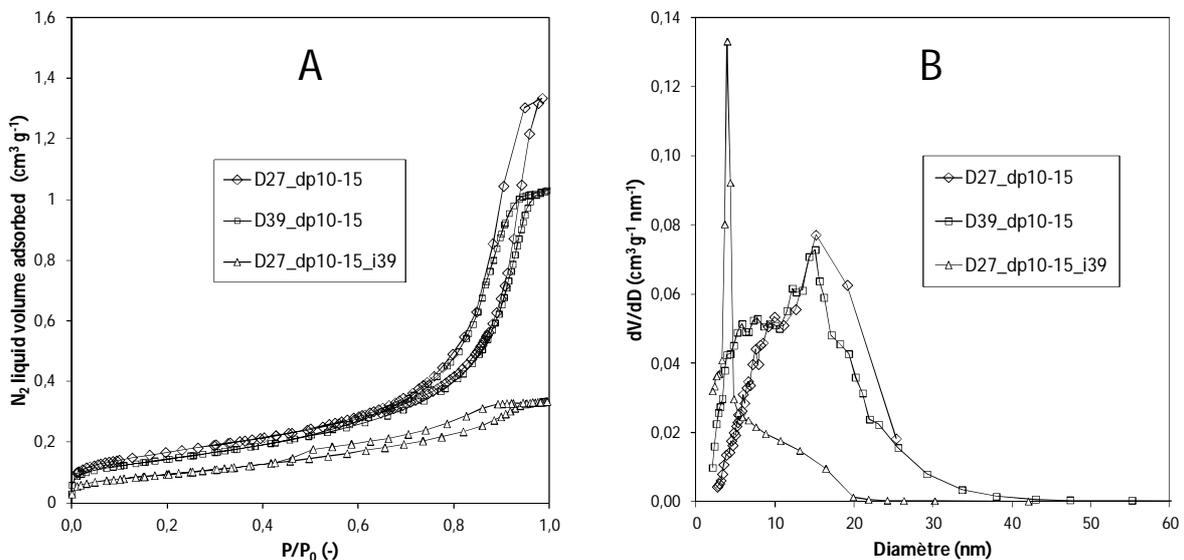


Figure 23. Augmentation de la teneur en CoMo de catalyseurs voie directe par imprégnation à sec - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A), la distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

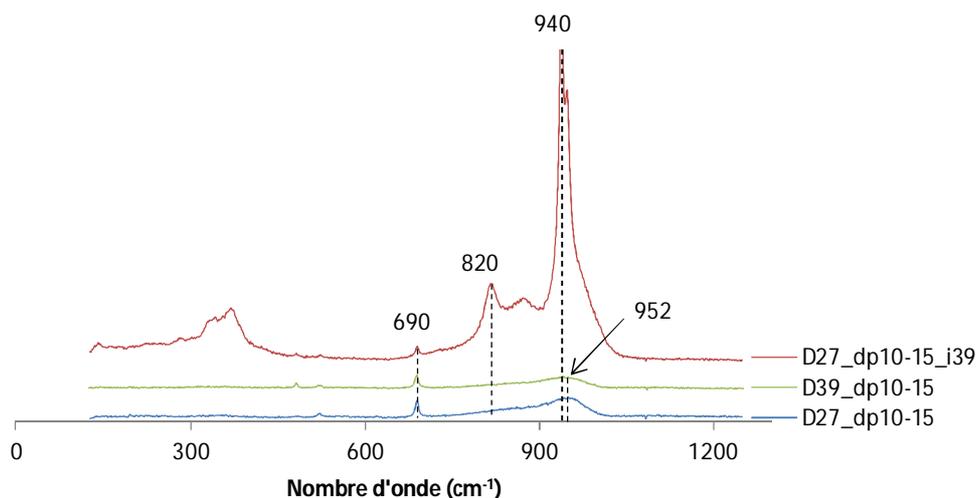
**Tableau 25. Mode de préparation du solide, teneurs et densités en molybdène et propriétés texturales - Augmentation de la teneur en CoMo de catalyseurs voie directe par imprégnation à sec.**

Catalyseur	Préparation	dMo <sub>réelle</sub> (at/nm <sup>2</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> <sup>*</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Vp <sup>*</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)
D27_dp10-15	Voie directe	3,0	382	578	1,22	1,84	15,1 (9,9)
D39_dp10-15	Voie directe	5,0	328	645	1,04	2,04	15,1 (7,8)
D27_dp10-15_i39	Voie directe + imprégnation	7,3	223	439	0,34	0,67	4,0

Le catalyseur D27\_dp10-15\_i39 obtenu à partir de l'imprégnation du catalyseur D27\_dp10-15 présente des diminutions importantes sur l'ensemble des propriétés texturales par rapport aux catalyseurs références, D27\_dp10-15 et D39\_dp10-15. Le volume poreux corrigé du solide D27\_dp10-15\_i39 correspond à environ 30% du volume poreux corrigé des solides Dx\_dp10-15, avec un effondrement important du diamètre de pore qui se situe autour de 4 nm au lieu de 15 nm pour les solides Dx\_dp10-15. La surface spécifique du solide imprégné montrée également une diminution d'environ 25%, toutefois sa valeur corrigée reste autour de 440 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ce qui représente encore une grande surface par rapport aux catalyseurs classiques en HDS.

### ***II.2.a.ii. Spectroscopie Raman***

La Figure 24 présente les spectres Raman caractéristiques de chaque catalyseur. Comme vu précédemment (Figure 13), les catalyseurs D27\_dp10 et D39\_dp10, montrent des raies larges à 950 cm<sup>-1</sup> qui correspondent à des espèces polymolybdates bien dispersées à la surface du support, mais aussi des raies à 690, 480 et 516 cm<sup>-1</sup>, attribuées à l'espèce Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Par contre pour le catalyseur D27\_dp10\_i39, les pics à 820 et 940 cm<sup>-1</sup> mettent en évidence l'espèce CoMoO<sub>4</sub>, dont la présence peut être reliée à l'effondrement de la structure comme dans le cas de l'imprégnation des alumines peptisation.



**Figure 24. Spectres Raman des catalyseurs voie directe plus chargés - Augmentation de la teneur en CoMo de catalyseurs voie directe par imprégnation à sec.**

### II.2.b. Tests catalytiques en HDS du thiophène

Le Tableau 26 montre la conversion du thiophène exprimée en pourcentage et en vitesse de conversion du thiophène par masse de catalyseur et par mol de molybdène obtenue à une température de réaction de 273 °C pour le catalyseur D27\_dp10-15\_i39, comparées à celles des solides D27\_dp10-15 et D39\_dp10-15.

**Tableau 26. Conversion en pourcentage et vitesse de réaction par masse de catalyseur et par mol de molybdène en HDS du thiophène à 273 °C - Augmentation de la teneur en CoMo de catalyseurs voie directe par imprégnation à sec.**

Catalyseur	Préparation	Vitesse de conversion (L/h/kg)	Vitesse de conversion (L/h/mol <sub>Mo</sub> )
D27_dp10-15	Voie directe	60,6	32,3
D39_dp10-15	Voie directe	109,4	40,4
D27_dp10-15_i39	Voie directe + imprégnation	77,0	28,4

Dans le cas des deux solides à 39%, le catalyseur D27\_dp10-15\_i39 présente une conversion plus faible (d'environ 30%) que celle obtenue pour le catalyseur D39\_dp10-15, ce qui peut être attribué notamment à la présence de CoMoO<sub>4</sub> sur ce solide. Ce solide présente également la vitesse de conversion exprimée par mol de molybdène la plus faible de cette série de solides.

L'imprégnation à sec d'un solide voie directe n'est donc pas une méthode concluante pour augmenter la teneur en molybdène, en raison d'un effondrement de la structure en cours d'imprégnation.

### II.3. Conclusion

Le mode de synthèse directe décrit dans ce chapitre conduit à l'obtention de catalyseurs ayant des surfaces spécifiques plus importantes que celles des alumines peptisation préparées avec les mêmes paramètres de synthèse, avec des diamètres de pore équivalents. Cette méthode, relativement simple à mettre en œuvre, permet donc de contourner le problème d'effondrement de la texture du support lors d'une imprégnation classique. Le SPX a montré qu'une partie du molybdène et du cobalt n'est pas détectée en surface et se trouve donc dans la matrice alumine. Cette incorporation des espèces métalliques pourrait être à l'origine de la conservation de la structure poreuse et de l'augmentation de la surface spécifique. Les solides présentent des conversions importantes en HDS du thiophène et très supérieures à celles des catalyseurs références imprégnés à sec avec une valeur de  $84,8 \text{ L.h}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  pour le solide D27\_dp15 contre  $50,0 \text{ L.h}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  pour le catalyseur CoMo27,0AIP-D à  $273^\circ\text{C}$ .

Le meilleur catalyseur de la série, D27\_dp15, présente les plus grandes valeurs de volume poreux ( $1,48 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) et de diamètre de pore (15,1 nm). Ces performances ont été reliées à la présence de plus petits feuillettes de  $\text{MoS}_2$ , avec donc un plus grand nombre possible de sites actifs, à une quantité de phase CoMoS plus importante accompagnée du taux de recouvrement le plus élevé.

L'augmentation de la teneur en CoMo pendant la synthèse a révélé la capacité de des catalyseurs voie directe à admettre des teneurs très importantes de phase active en conservant une bonne dispersion et en montrant un taux de sulfuration et de phase CoMoS élevés. Ainsi pour les séries Dx\_dp10 et Dx\_dp15, des teneurs respectives de 43% et 39% sont atteintes tout en conservant une bonne dispersion de la phase active. Les performances catalytiques augmentent linéairement avec la teneur pour les solides biens dispersés. De ce fait, une conversion en HDS du thiophène à  $273^\circ\text{C}$  d'environ 32% a été obtenue pour un catalyseur chargé à 43% en  $\text{MoO}_3$ , ce qui représente une performance hors norme pour un catalyseur d'HDS préparé à partir de précurseurs oxydes.

Par contre, l'augmentation de la teneur en CoMo de catalyseurs voie directe par imprégnation à sec conduit à une diminution des propriétés texturales et à l'obtention d'une dispersion limite pour des teneurs en molybdène élevées. Ces résultats sont analogues à ceux

observés sur les supports peptisation (chapitre III) où l'effondrement des propriétés texturales et la formation du composé  $\text{CoMoO}_4$  ont été mis en évidence lors de l'imprégnation à fortes teneurs en molybdène.

## Références

1. Lebihan, L.; Mauchaussé, C.; Duhamel, L.; Grimblot, J.; Payen, E., Genesis and activity of mo-based hydrotreating catalysts prepared by a sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1994, 2, 837-842.
2. Dumeignil, F.; Grimblot, J., Synthesis, characterization and HDS activity of CoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by two ways (impregnation of a sol-gel alumina and complete sol-gel synthesis). 1999; Vol. 127, pp 357-360.
3. Iwamoto, R.; Grimblot, J., Genesis, characterizations and HDS activity of Mo-P-aluminabased hydrotreating catalysts prepared by a sol-gel method. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, G.F. Froment, B. D. a. P. G., Ed. Elsevier: 1997; Vol. Volume 106, pp 195-210.
4. Iwamoto, R.; Grimblot, J., Genesis, structural, and catalytic properties of Ni-Mo-P-Alumina based hydrotreating catalysts prepared by a sol-gel method. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, B. Delmon, G. F. F. a. P. G., Ed. Elsevier: 1999; Vol. Volume 127, pp 169-176.
5. Le Bihan, L.; Mauchaussé, C.; Payen, E.; Grimblot, J., Use of ammonium tetrathiomolybdate as a new precursor for the preparation of hydrodesulfurization catalysts by a sol-gel method. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, B. Delmon, G. F. F. a. P. G., Ed. Elsevier: 1999; Vol. Volume 127, pp 105-112.
6. Caceres, C. V.; Fierro, J. L. G.; Blanco, M. N.; Thomas, H. J., Influence of the preparation conditions on the surface properties of HDS catalysts. *Applied Catalysis* 1984, 10, 333-346.
7. Payen, E.; Grimblot, J.; Lavalley, J. C.; Daturi, M.; Maugé, F., Vibrational Spectroscopy in the Study of Oxide (Excluding Zeolites) and Sulfide Catalysts. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd: 2006.
8. Tang, C.-W.; Wang, C.-B.; Chien, S.-H., Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta* 2008, 473, 68-73.
9. Blanchard, P.; Lamonier, C.; Griboval, A.; Payen, E., New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach. *Applied Catalysis A: General* 2007, 322, 33-45.

## **Chapitre V : Performances catalytiques des catalyseurs CoMo sur alumines sol-gel et peptisées en HDS du gazole**

---



## I. Introduction

A l'issue de l'étude d'une gamme de catalyseurs obtenus par imprégnation d'alumines préparées par les méthodes de synthèse sol-gel et peptisation ou préparées par voie directe, six catalyseurs ont été sélectionnés sur la base de leurs caractéristiques et de leurs performances catalytiques en HDS du thiophène pour réaliser une étude en HDS du gazole. Cette série comprend les trois catalyseurs les plus performants en HDS du thiophène de chaque famille de synthèse (sol-gel, peptisation et voie directe) à  $d_{Mo}$  calculée initialement de  $4 \text{ at}_{Mo} \cdot \text{nm}^{-2}$ . Le solide voie directe choisi présente un diamètre de pores élevé, d'environ 15 nm, ce qui donne au catalyseur final une densité massique faible. Sachant que ces catalyseurs vont être évalués en test gazole à iso volume ( $10 \text{ cm}^3$ ), le choix de deux autres catalyseurs voie directe avec des diamètres de pore inférieurs a été envisagé afin de d'augmenter la densité de remplissage tassé ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) de ce type de solides lors du test gazole. Enfin, la synthèse voie directe n'étant pas limitée par les propriétés texturales du support, un catalyseur voie directe chargé à 43% en  $\text{MoO}_3$  a été également sélectionné. Un catalyseur de référence, préparé à partir d'une alumine commerciale est ajouté à la série de solides étudiés. Le test gazole s'effectuant avec un volume de catalyseur de  $10 \text{ cm}^3$  sous forme d'extrudés ou de pastilles, une étude de l'extrapolation des synthèses à la préparation de plus grandes quantités de solide ainsi qu'une étude de leur mise en forme pour leur utilisation en test pilote se sont donc avérées nécessaires.

Ce chapitre est constitué dans une première partie des études mises en place pour l'extrapolation de chaque type de synthèse à la préparation de quantités plus importantes d'alumine ou de solides voie directe ainsi qu'à l'imprégnation à sec de catalyseurs en quantités plus importantes. La deuxième partie concerne le pastillage des catalyseurs et leurs caractérisations à l'état oxyde après mise en forme (adsorption-désorption d'azote, spectroscopie Raman et SPX). La dernière partie comprend l'évaluation des performances catalytiques de ces solides en HDS du gazole et leurs caractérisations à l'état sulfure après activation en phase liquide.

## II. Extrapolation de synthèses

En suivant la nomenclature précédemment adoptée, les solides extrapolés et éventuellement mis en forme seront notés CoMo**XAIY-ZeP** pour les catalyseurs imprégnés, **DX\_dpWeP** pour les catalyseurs voie directe et **AIY-Ze** pour les supports,

avec : **X**, teneur nominale en molybdène, exprimée comme %pds de MoO<sub>3</sub>

**Y**, type de synthèse de support, **P** : synthèse peptisation (modification post-synthèse) et **SG** : synthèse sol-gel.

**Z**, identification du solide (A, B, C, etc.)

**W**, diamètre de pore

**e**, solide extrapolée

**P**, solide pastillé ou mise en forme

### II.1. Extrapolation de la synthèse des alumines par voie sol-gel et peptisation

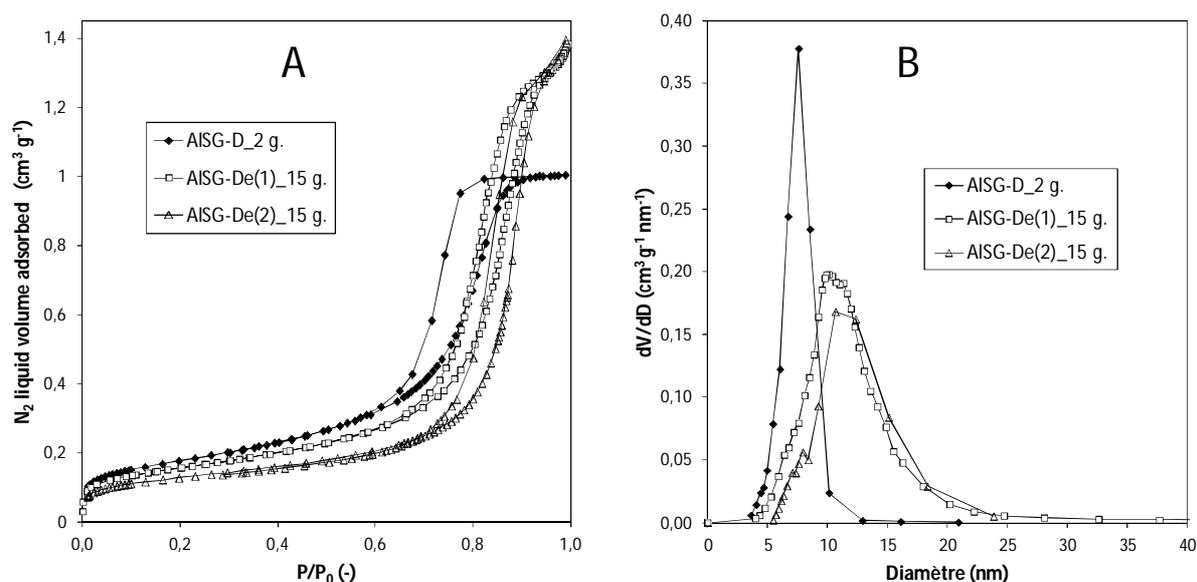
#### II.1.a. Extrapolation des supports sol-gel

Dans le chapitre II, les synthèses des supports sol-gel correspondaient à la préparation de 2 grammes d'alumine. Lorsque ces synthèses sont extrapolées à la préparation d'une quantité de solide supérieure à 3 grammes, les analyses texturales des supports ont montré que les propriétés physiques ne sont pas conformes aux synthèses à 2 grammes (variations des propriétés physiques supérieures à 10%) et notamment ne sont pas reproductibles. Expérimentalement, l'agitation d'une quantité plus importante de gel formé pendant l'étape d'hydrolyse rend difficile le contrôle de l'homogénéité du mélange et cette quantité plus importante de gel complique aussi les étapes suivantes de synthèse, notamment lors de la filtration et du lavage et peut donc nuire à la reproductibilité des synthèses. La préparation de 15 g du support sol-gel AISG-D (support qui a conduit à l'obtention du catalyseur le plus performant de la série sol-gel) a donc nécessité la modification du protocole de synthèse en divisant par dix les quantités de structurant et de solvant, de façon à augmenter la concentration du mélange réactionnel pour obtenir un gel moins dense permettant un meilleur contrôle de l'homogénéité du mélange. Les paramètres de synthèse du solide AISG-D préparé à 2g et du solide AISG-De préparé à 15g sont regroupés dans le Tableau 1.

**Tableau 1. Paramètres de synthèse des supports AISG-D et AISG-De – Extrapolation des supports sol-gel.**

Paramètres de synthèse	Support	
	AISG-D	AISG-De
Composition Al <sup>3+</sup> :P123:ButOH:H <sub>2</sub> O	1:0,2:15,4:3,0	1:0,02:1,54:3,0
Masse théorique attendue (g)	<b>2,0</b>	<b>15,0</b>
Température de réaction (°C)	50	50
Température du traitement hydrothermal (°C)	45	45
Température de séchage (°C)	60	60
Température de calcination (°C)	600	600

Deux supports AISG-De(1) et AISG-De(2) issus de l'extrapolation à 15 grammes ont été préparés afin de vérifier la reproductibilité de l'extrapolation de la synthèse. La Figure 1 présente les isothermes et distributions de taille de pore de ces deux solides et du solide AISG-D préparé en faible quantité (2 grammes).



**Figure 1. Reproductibilité de l'extrapolation du support AISG-D à 15 grammes - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).**

La forme des isothermes reste identique pour les deux échantillons extrapolés (type II-IV selon l'IUPAC) et les distributions en taille de pore sont équivalentes et centrées autour de 10,4 nm pour ces deux solides. Par contre le solide préparé en faible quantité présente une isotherme de type IV et une distribution en taille de pore plus étroite et centrée autour de 7,6 nm. Le Tableau 2

regroupe les propriétés texturales du solide AISG-D préparé en faible quantité et des deux supports extrapolés AISG-De(1) et AISG-De(2).

**Tableau 2. Propriétés texturales des supports préparés à 2g et extrapolés à 15 g. – Extrapolation du support sol-gel AISG-D.**

Echantillon	Masse attendue (g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)
AISG-D	2,0	407	1,00	7,6
AISG-De(1)	15,0	360	1,38	10,1
AISG-De(2)	15,0	323	1,30	10,6

Concernant la reproductibilité de l'extrapolation, les deux échantillons AISG-De(1) et AISG-De(2) présentent des propriétés texturales équivalentes, avec un écart sur la surface spécifique, la taille de pores et le volume poreux inférieur à 5%, ce qui est satisfaisant. Cependant, les solides extrapolés présentent des propriétés physiques différentes de celles du solide préparé en faible quantité, AISG-D. Ces résultats étaient attendus puisque la composition du mélange de synthèse a été modifiée, toutefois les valeurs des propriétés texturales obtenues restent intéressantes pour l'emploi de ce solide comme support de catalyseur HDS, avec un diamètre de pore de l'ordre de 10 nm, un volume poreux de 1,3 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et une surface spécifique autour de 340 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

### II.1.b. Extrapolation des supports peptisation

Le Tableau 3 présente les paramètres de synthèse utilisés pour la préparation du support AIP-C, conduisant au catalyseur le plus actif de la série des solides peptisés, et pour l'extrapolation du support à 15g. En effet, contrairement aux synthèses sol-gel, aucune contrainte expérimentale n'a rendu nécessaire la modification des paramètres de synthèse dans le cas de la peptisation. Deux méthodes d'extrapolation de la synthèse ont été envisagées de façon à obtenir une quantité suffisante pour le test pilote, soit la préparation de 3-4g avec mélange des lots obtenus, soit la préparation directe de 15g.

**Tableau 3. Paramètres de synthèse du support peptisation AIP-C – Extrapolation du support peptisation AIP-C.**

Paramètres de synthèse	Support AIP-C
Composition étape précipitation Al(NO <sub>3</sub> ):H <sub>2</sub> O:NH <sub>3(aq)</sub> total (mol)	1:27,8:111,6
pH solution de précipitation	9.0-9.1
Composition étape peptisation Al(NO <sub>3</sub> ):HNO <sub>3</sub> :P123 (mol)	1:3,1:0,022
pH solution de peptisation	3.1-3.3
Température de séchage (°C)	120
Température de calcination (°C)	550

### ***II.1.b.i. Synthèses par lots***

Le principe de ce mode d'extrapolation consiste à préparer plusieurs lots qui seront ensuite mélangés avant la préparation du catalyseur. Deux lots de 3g et deux lots de 4g ont été préparés en plus du solide AIP-C initialement préparé à 2,5g.

La forme des isothermes reste identique pour tous les solides (type II-IV selon l'IUPAC) et la répartition en taille de pore montre des largeurs de distribution poreuse équivalentes, comme montré Figure 2.

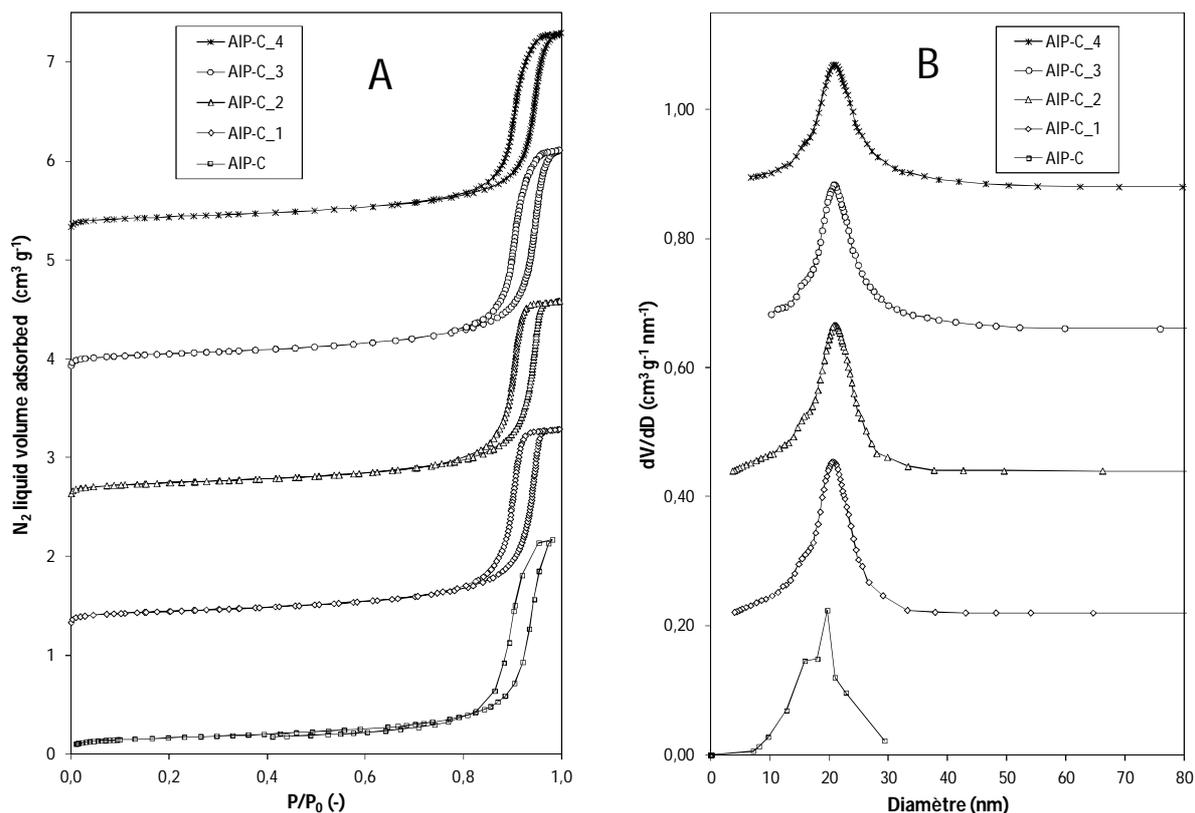


Figure 2. Synthèses par lots du support AIP-C : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

Le Tableau 4 présente les propriétés texturales de l'ensemble des solides synthétisés. Les quatre solides AIP-C\_1 à 4 présentent des propriétés texturales proches de celles de l'alumine de départ AIP-C, les volumes poreux et diamètres de pores restant du même ordre de grandeur. Les surfaces spécifiques présentent une valeur moyenne de  $334 \pm 17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ce qui représente une diminution d'environ 12% de la surface du solide de départ.

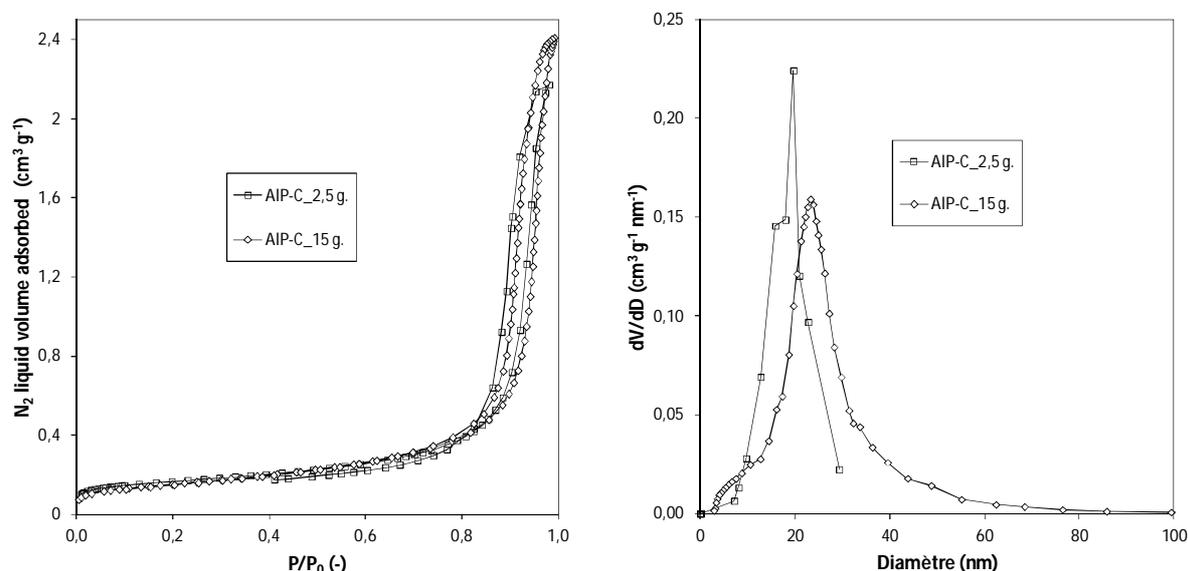
Tableau 4. Propriétés texturales de lots du support peptisation AIP-C - Extrapolation de la synthèse du support peptisation AIP-C par synthèses en série.

Préparations	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)	Masse attendue (g)
AIP-C_1	337	1,99	20,6	3,0
AIP-C_2	335	1,99	21,0	3,0
AIP-C_3	349	2,21	20,7	4,0
AIP-C_4	315	1,99	21,0	4,0
AIP-C	378	2,13	19,7	2,5

### II.1.b.ii. Extrapolation directe

Une étude d'extrapolation directe de la synthèse des supports peptisation a été mise en place de façon à préparer 15 grammes du support. L'extrapolation est basée sur le protocole décrit précédemment (chapitre II), la peptisation s'effectuant sur le mélange de deux lots de précipité (boehmite de départ). Le volume de la solution de peptisation devient important (environ 700 mL pour 15 grammes de support), donc les valeurs de la vitesse d'agitation et la position des pales d'agitation ont été optimisées de façon à avoir un mélange homogène.

La Figure 3 présente les isothermes et la répartition en taille de pore des solides AIP-C de départ et d'extrapolation directe. La forme des isothermes est identique pour les deux échantillons (type II-IV). La distribution en taille de pore montre un léger décalage vers les diamètres de pore plus grands dans le cas du solide extrapolé.



**Figure 3. Extrapolation directe du support peptisation AIP-C : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).**

Les propriétés texturales du solide provenant de l'extrapolation directe sont résumées dans le Tableau 5 et comparées à celles du support préparé à 2,5g. Les résultats montrent que l'extrapolation directe conserve la surface spécifique du solide de départ (-6%), avec un volume poreux et un diamètre de pore légèrement plus élevés dans le cas de l'extrapolation directe (augmentation d'environ 12% du volume poreux et de 15% du diamètre de pore). Ces résultats satisfaisants permettent de valider la méthode d'extrapolation directe (jusqu'à 15 grammes) des synthèses de supports peptisation.

**Tableau 5. Extrapolation directe à 15 grammes du support AIP-C.**

Support	Notes	Masse attendue (g)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
AIP-C	Extrapolation directe	15,0	355	2,41	23,2
	Support de départ	2,5	378	2,13	19,7

## II.2. Imprégnation des alumines sol-gel, peptisation extrapolées et de l'alumine Pural

Après l'extrapolation de la synthèse des alumines sol-gel et peptisation, les supports préparés ont été imprégnés selon le protocole décrit dans le chapitre III, c'est-à-dire par imprégnation à sec par le précurseur  $\text{Co}_3\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}$  ( $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ). Toutefois, la quantité de support imprégné est considérablement plus élevée, 13g par rapport à 2g dans le cas des solides sol-gel et 11g par rapport à 0,5g dans le cas de solides peptisation.

### II.2.a. Catalyseur sol-gel

Le catalyseur sol-gel extrapolé a été préparé à une densité en molybdène théorique de  $5,2 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ , ce qui correspond à une teneur en  $\text{MoO}_3$  de 28,7%.

La Figure 4 présente l'isotherme et la distribution en taille de pore du catalyseur préparé par imprégnation de 13g d'alumine sol-gel et celle du support de départ. Le catalyseur sol-gel extrapolé conserve la forme de l'isotherme du support, type II-IV. La largeur de la distribution poreuse du catalyseur sol-gel extrapolé est plus étroite que la largeur de son support de départ et montre une diminution de la taille de pore dont la distribution est centrée autour d'environ 4 nm au lieu de 10 nm sur le support de départ.

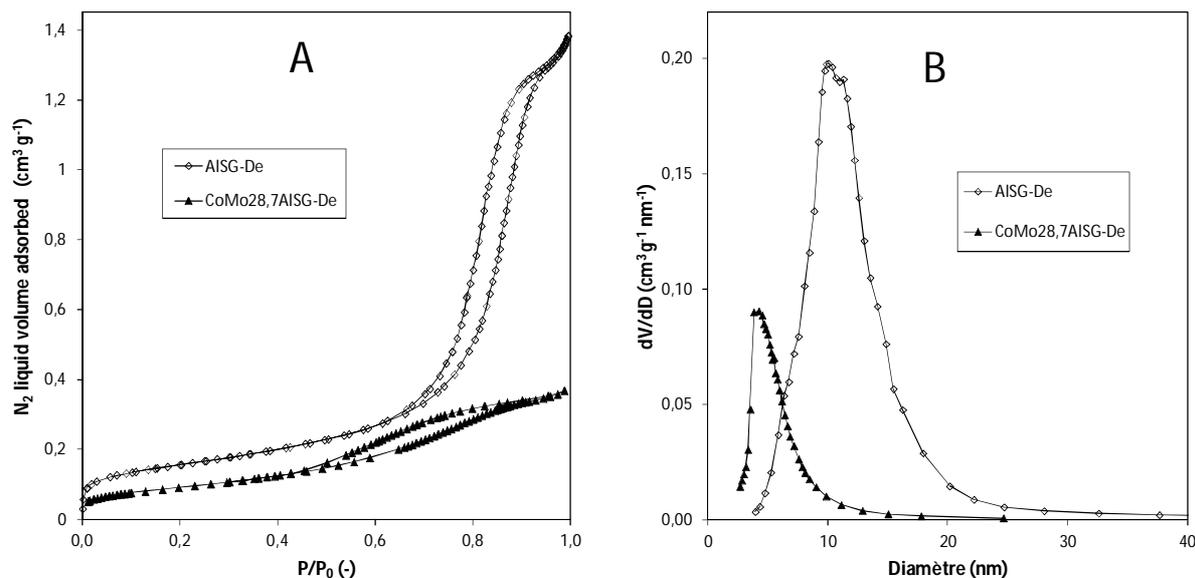


Figure 4. Catalyseur sol-gel extrapolé CoMo28,7AISG-De et support de départ AISG-De - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

Le Tableau 6 présente les propriétés texturales du catalyseur CoMo28,7AISG-De et celles du support AISG-De ainsi que celles des solides sol-gel non extrapolés.

Tableau 6. Propriétés texturales des catalyseurs sol-gel CoMo28,7AISG-De et CoMo26,1AISG-D et supports correspondants AISG-De et AISG-D – Extrapolation de catalyseurs sol-gel.

Echantillon	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	dMo <sub>réelle</sub> (at/nm <sup>2</sup> )
AISG-De	360	1,38	10,1	-
CoMo28,7AISG-De	330*	0,55*	4,3	5,7
AISG-D	407	1,00	7,6	-
CoMo26,1AISG-D	354*	0,76*	7,4	4,6

(\*) Propriétés corrigées du fait de l'introduction de la phase active.

Comme dans le cas de la préparation de faibles quantités de catalyseur à partir d'alumines sol-gel, des diminutions des propriétés texturales après les étapes d'imprégnation et de calcination sont observées. Ainsi, la surface spécifique diminue d'environ 9% lors de l'imprégnation de 13g d'alumine, contre 13% pour catalyseurs sol-gel préparé en faible quantité. L'imprégnation d'une grande quantité de ce support conduit à d'importantes diminutions du diamètre de pore (57%) et du volume poreux (60%), alors que l'imprégnation de ce support non extrapolé conduit à une diminution du diamètre de pore de seulement 3% et du volume poreux de 24%. L'imprégnation est

exothermique, et dans le cas d'une plus grande quantité de solide, la quantité de chaleur dégagée peut être plus difficilement évacuée et conduire aux modifications texturales observées.

La variation de surface observée conduit à une densité en molybdène réelle de  $5,7 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$  pour le catalyseur sol-gel extrapolé.

La Figure 5 présente un spectre Raman typique du catalyseur CoMo28,7AISG-De. Ce spectre est similaire à celui du solide CoMo26,1AISG-D (cf. chapitre III) et présente une raie large autour de  $952 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à une espèce polymolybdate bien dispersée<sup>1</sup> ainsi qu'une raie de très faible intensité vers  $690 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>2</sup>. Ce résultat est remarquable dans la mesure où la  $d\text{Mo}_{\text{réelle}}$  est de  $5,7 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ . Ainsi on obtient un solide pour lequel la  $d\text{Mo}_{\text{réelle}}$  est supérieure à  $5,5 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$  sans formation de  $\text{CoMoO}_4$ , ce qui correspond au même ordre de grandeur des densités maximales déposées sur une alumine- $\gamma$  grâce à l'ajout des agents complexants ( $5,5 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ )<sup>3</sup>. On peut rappeler en effet que le catalyseur CoMo22,8AISG-G dont la  $d\text{Mo}_{\text{réelle}}$  est de  $5,8 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$  contient du  $\text{CoMoO}_4$  (voir chapitre III). De plus lors de l'imprégnation du support extrapolé correspondant à ce catalyseur, une chute du  $V_p$  et du  $D_p$  est observée, ce qui, d'après les résultats précédents, devrait conduire à la formation de cet oxyde massif (voir par exemple CoMo29,1AISG-H, chapitre III).

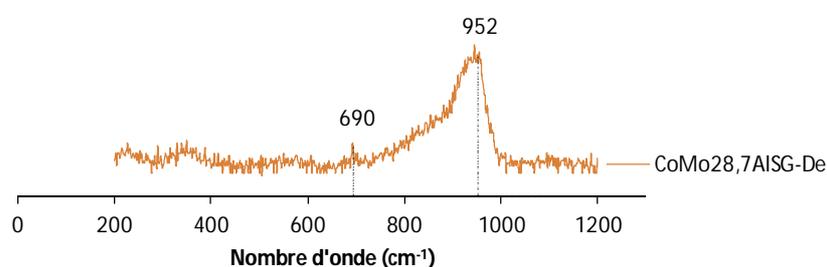


Figure 5. Spectre Raman du catalyseur CoMo28,7AISG-De.

## II.2.b. Catalyseur peptisation

Le catalyseur peptisation extrapolé (CoMo24,8AIP-Ce) a été préparé à 24,8% en  $\text{MoO}_3$ . La Figure 6 présente l'isotherme et la distribution en taille de pore du catalyseur préparé à partir de l'imprégnation de 11g du mélange de différents lots de support AIP-C ainsi que celle d'une alumine peptisation AIP-C représentative des différents lots préparés. Le Tableau 7 regroupe les propriétés texturales correspondantes ainsi que, pour rappel, celles des solides non extrapolés.

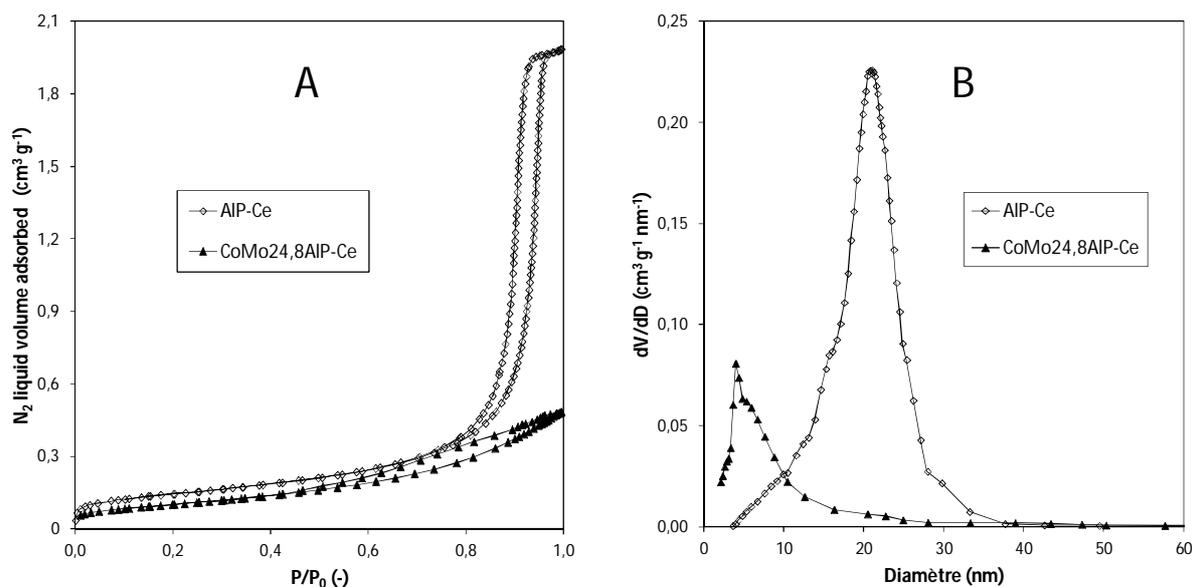


Figure 6. Catalyseur peptisation extrapolé CoMo24,8AIP-C et support de départ correspondant AIP-Ce (alumine représentative des différents lots préparés) - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

La forme de l'isotherme du catalyseur CoMo24,8AIP-C reste du même type que celle du support de départ (type II-IV). La distribution poreuse du catalyseur est décalée vers des diamètres plus petits et est centrée autour de 4 nm.

Tableau 7. Propriétés texturales du catalyseur peptisation extrapolé CoMo24,8AIPe et du support de départ correspondant AIP-Ce (alumine représentative des différents lots préparés) – Extrapolation de catalyseurs peptisation.

Catalyseur	S <sub>BET</sub> * (m <sup>2</sup> /g)	Vp* (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)	dM <sub>O</sub> réelle (at/nm <sup>2</sup> )
AIP-Ce**	335	1,99	21,0	-
CoMo24,8AIP-Ce	367	0,67	4,0	4,1
AIP-C	378	2,13	19,7	-
CoMo24,8AIP-C	307	0,95	7,2	4,9

(\*) Propriétés corrigées du fait de l'introduction de la phase active

(\*\*) Propriétés texturales d'une alumine représentative des différents lots de support AIP-C mélangés avant imprégnation.

Comme dans le cas de l'imprégnation de petites quantités de support, une diminution des propriétés texturales après les étapes d'imprégnation et de calcination sont observées. Lors de l'imprégnation de 11g d'alumine peptisation AIP-C, la surface spécifique varie d'environ 10% alors

que le diamètre de pore diminue de 66% et le volume poreux diminue de 80%. Ces diminutions de diamètre de pore et volume poreux sont plus importantes que les celles observées sur les imprégnations en faible quantité de support (55% sur le volume poreux et 63% sur le diamètre de pore). Ce comportement a également été observé sur les catalyseurs sol-gel, ce qui confirme que l'imprégnation de quantités importantes de ces supports conduit à des diminutions des propriétés texturales plus accentuées. La variation de surface observée conduit à une densité en molybdène réelle de  $4,1 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ .

La Figure 7 présente deux spectres Raman typiques du catalyseur CoMo<sub>24,8</sub>AIP-Ce. En effet, certains spectres obtenus présente la raie large autour de  $952 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'une espèce polymolybdate bien dispersée alors que sur d'autres spectres sont observés un massif avec des raies à  $820, 940$  et  $950 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à du  $\text{CoMoO}_4$ . Sur ce même solide préparé en faible quantité la dispersion du molybdène était correcte (chapitre III) mais la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avait été mise en évidence. Cette moins bonne dispersion des espèces molybdène et cobalt semble donc liée à l'extrapolation (imprégnation d'une grande quantité de ce support). En effet, lors de l'imprégnation d'une grande quantité de support AIP-Ce (11g), une diminution plus importante du diamètre de pore ( $D_p$  divisé par 5) et du volume poreux ( $V_p$  divisé par 4) est observée que lors de l'imprégnation de 0,5g de support ( $D_p$  divisé par 3 et  $V_p$  divisé par 2). Il est donc envisageable qu'un effondrement plus important du support conduise plus facilement à la formation d'oxyde massif tel  $\text{CoMoO}_4$ .

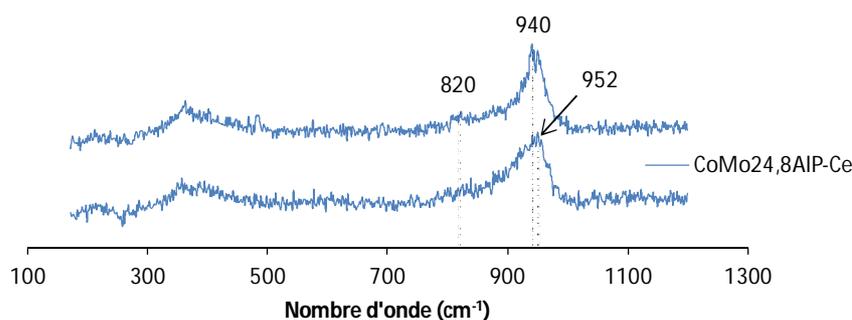


Figure 7. Spectre Raman du catalyseur CoMo<sub>24,8</sub>AIP-Ce.

### II.2.c. Préparation en plus grande quantité du catalyseur référence à partir de l'alumine commerciale Pural SB3

11g d'alumine Pural (Al-Pural) ont été imprégnés par le précurseur  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  avec une densité en molybdène théorique  $4 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ , ce qui correspond à une teneur en  $\text{MoO}_3$  de 14,1%. L'alumine Al-Pural est obtenue par calcination de la boehmite commerciale Pural SB3 (calcination sous air à 550 °C pendant 4 heures, rampe d'augmentation de température =  $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Le Tableau 8 présente les propriétés texturales du support de départ, du catalyseur extrapolé (CoMo14,1Al-Purale) et du catalyseur préparé en faible quantité (CoMo14,1Al-Pural).

**Tableau 8. Propriétés texturales du catalyseur référence préparé en faible quantité et extrapolé et support de départ - Extrapolation de la préparation CoMo14,1Al-Pural.**

Catalyseur	Masse support imprégné (g)	$S_{\text{BET}}^*$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p^*$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Dp (nm)	$d\text{Mo}_{\text{réelle}}$ ( $\text{at}/\text{nm}^2$ )
Al-Pural	-	179	0,46	7,3	-
CoMo14,1Al-Pural	1,0	196	0,45	7,3	3,6
CoMo14,1Al-Purale	11,0	224	0,49	6,6	3,4

L'imprégnation d'une quantité plus importante d'alumine commerciale Al-Pural conduit à l'obtention d'un catalyseur avec des variations de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre de pore d'environ 10% par rapport à celles du solide préparé en faible quantité. Les isothermes obtenues sont du même type IV et les distributions en taille de pore donnent une distribution légèrement plus étroite pour le catalyseur extrapolé (Figure 8).

Ce support commercial apparaît donc moins sensible à l'imprégnation que les solides élaborés lors de cette étude. En effet, les propriétés des alumines commerciales sont optimisées lors de leur élaboration pour une meilleure résistance à l'imprégnation.

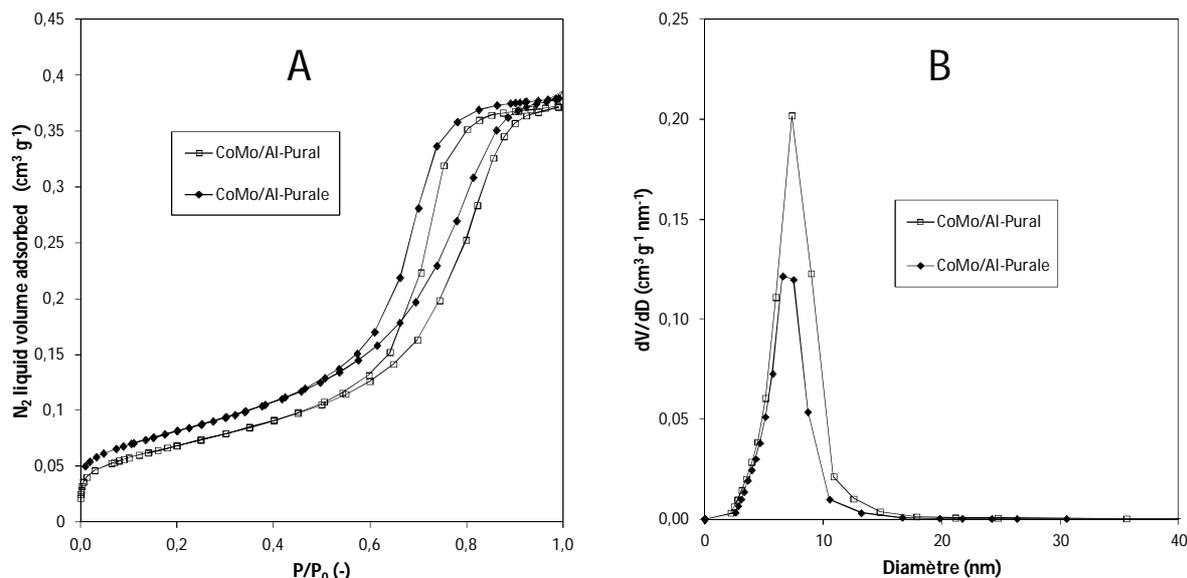


Figure 8. Extrapolation de catalyseur référence - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

### II.3. Extrapolation de synthèses de catalyseurs voie directe

En raison des résultats intéressants obtenus par la voie de synthèse directe, plusieurs solides ont été sélectionnés pour le test micro pilote sur charge réelle : 3 solides présentant des gammes de taille de pores différents (D27\_dp15, D27\_dp10-15 et D25\_dp5-10) ainsi qu'un solide à forte teneur en molybdène (D43\_dp15).

Le Tableau 9 présente les paramètres de synthèse utilisés pour la préparation des catalyseurs retenus pour le test gazole.

Tableau 9. Paramètres de synthèse des catalyseurs voie directe choisis pour le test gazole.

Catalyseur	Composition molaire étape précipitation Al(NO <sub>3</sub> ):H <sub>2</sub> O:NH <sub>4</sub> OH	Composition molaire étape peptisation Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :HNO <sub>3</sub> :P123:Précurseur
D25_dp5-10	1:27,8:103,4	1:0,8:0,011:0,013
D27_dp10-15		1:3,1:0,022:0,014
D27_dp15		1:3,1:0,034:0,014
D43_dp15		1:3,1:0,034:0,033

### II.3.a. Synthèses par lots

Le solide D27\_dp15e a été préparé par cette méthode. Le principe de ce mode d'extrapolation consiste à préparer plusieurs lots qui seront ensuite mélangés avant la mise en forme. Deux synthèses ont donc été effectuées avec des masses finales de 5,3 et 6,1g (solides D27\_dp15e\_1 et D27\_dp15e\_2). Les isothermes et la distribution en taille de pore de ces deux catalyseurs et celles du solide D27\_dp15 préparé en plus faible quantité (3,8g) sont présentées Figure 9.

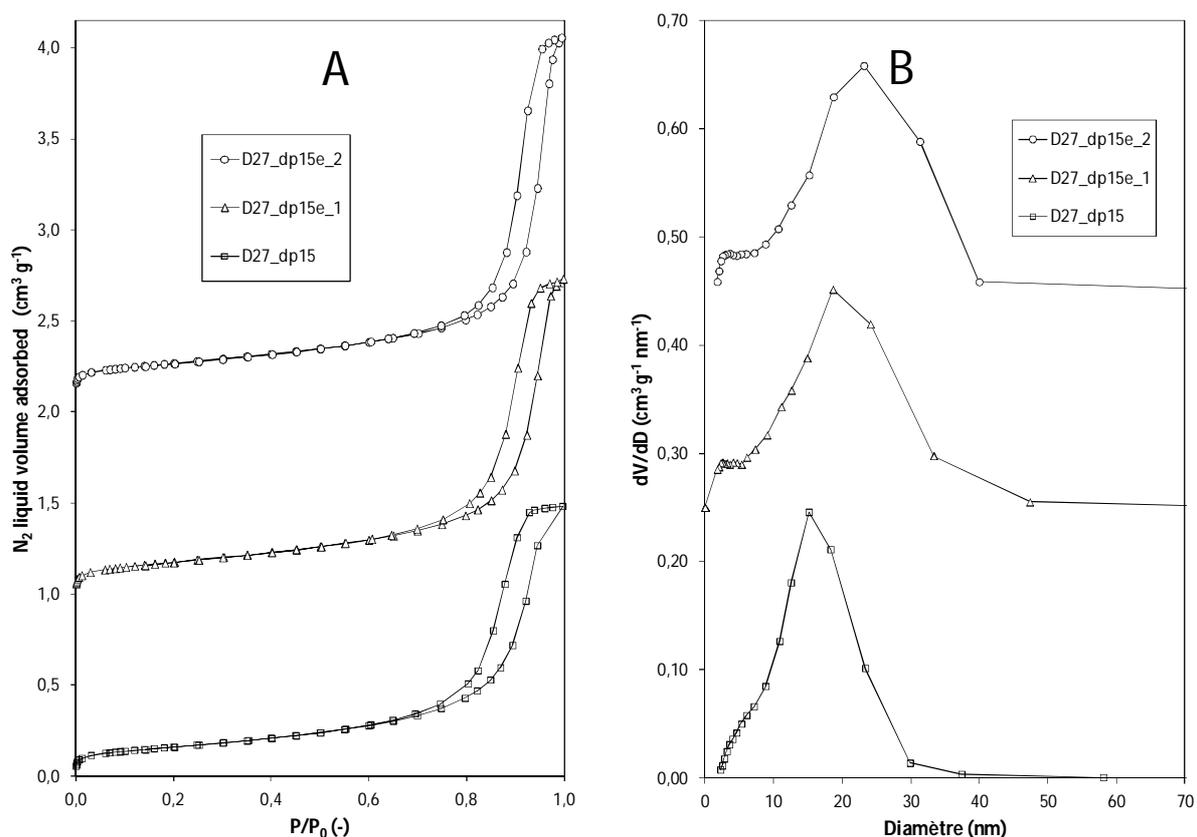


Figure 9. Extrapolation catalyseur D27\_dp15 par synthèses en série - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B).

La même forme d'isotherme est observée sur tous les solides (type II-IV). Les catalyseurs D27\_dp15e\_1 et 2 présentent des largeurs de distribution de taille de pores plus grandes que celle du catalyseur D27\_dp15 avec un décalage vers des diamètres de pore plus élevés. Les propriétés texturales des différents solides sont regroupées dans le Tableau 10.

**Tableau 10. Propriétés texturales de la série de synthèses du catalyseur D27\_dp15.**

Catalyseur	Masse attendue (g)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)	$dM_{\text{O}}^{\text{réelle}}$ ( $\text{at}/\text{nm}^2$ )	Type isotherme
D27_dp15e_1	5,3	412	1,64	18,7	2,7	II-V
D27_dp15e_2	6,1	390	1,70	23,2	2,9	II-V
D27_dp15	3,8	374	1,48	15,1	3,0	II-V

*Remarque: Les différents lots de catalyseurs ont été mélangés avant la mise en forme. Le lot final de catalyseur obtenu après mélange sera dénommé D27\_dp15e (=D27\_dp15e\_1+ D27\_dp15e\_2).*

Les catalyseurs préparés en série (D27\_dp15e\_1 et D27\_dp15e\_2) présentent des surfaces spécifiques et des volumes poreux voisins, avec un écart inférieur à 5% ce qui est satisfaisant. On note cependant un écart plus important sur la taille des pores, avec une variation de 20% entre les solides 1 et 2. Par rapport au solide préparé en faible quantité, les surfaces des solides D27\_dp15e\_1 et D27\_dp15e\_2 sont du même ordre de grandeur (écart inférieur à 10%), tandis que les volumes poreux et les diamètres de pore s'avèrent supérieurs, entre 11 et 15% pour le volume poreux et entre 24 et 54% pour le diamètre de pore.

Ainsi l'extrapolation de la synthèse par lots de cinq ou à six grammes permet de conserver la surface spécifique, avec cependant une taille de pore supérieure à celle du solide préparé en faible quantité.

### II.3.b. Extrapolation directe

Une étude de l'extrapolation de la synthèse de catalyseurs voie directe a été mise en place de façon à préparer des quantités supérieures à 20 grammes du catalyseur final pour les solides D27\_dp15 et D43\_dp15. Comme dans le cas de l'extrapolation directe des supports peptisés, deux ou trois lots de précipité sont préparés puis mélangés avant l'étape de peptisation pendant laquelle on ajoute la phase active.

Le Tableau 11 présente les propriétés texturales des deux catalyseurs préparés par extrapolation directe (D27\_dp15e et D43\_dp15e) ainsi que celles des solides correspondants préparés en faible quantité (D27\_dp15 et D43\_dp15).

**Tableau 11. Propriétés texturales de catalyseurs voie directe - Extrapolation de la synthèse.**

Catalyseur	Masse théorique attendue (g)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{BET}^*$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$V_p^*$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)	$dM_{o\text{réelle}}$ (at/nm <sup>2</sup> )
D27_dp15e	22,7	377	572	1,38	2,09	14,7	3,0
D27_dp15	3,8	374	567	1,48	2,25	15,1	3,0
D43_dp15e	30,6	272	594	1,06	2,31	15,2	6,6
D43_dp15	5,5	314	685	1,25	2,73	15,3	5,7

Les deux échantillons D27\_dp15 et D27\_dp15e présentent des propriétés physiques proches, avec un écart sur les surfaces spécifiques, volume poreux et diamètre de pore inférieur à 5% ce qui est satisfaisant. Les formes d'isothermes (type II-IV selon l'IUPAC) restent similaires pour les deux catalyseurs et les deux distributions sont centrées autour de 15 nm (Figure 10A et Figure 10B).

Dans le cas des solides D43\_dp15 et D43\_dp15e, les diamètres de pore sont équivalents, par contre le solide extrapolé présente une diminution de surface d'environ 13% et une diminution de volume poreux d'environ 15% par rapport au solide préparé en faible quantité. Toutefois, le diamètre de pore est identique à celui du solide préparé en faible quantité. De même, les formes des isothermes restent du même type II-IV pour les deux solides et les distributions poreuses sont équivalentes (Figure 10C et Figure 10D).

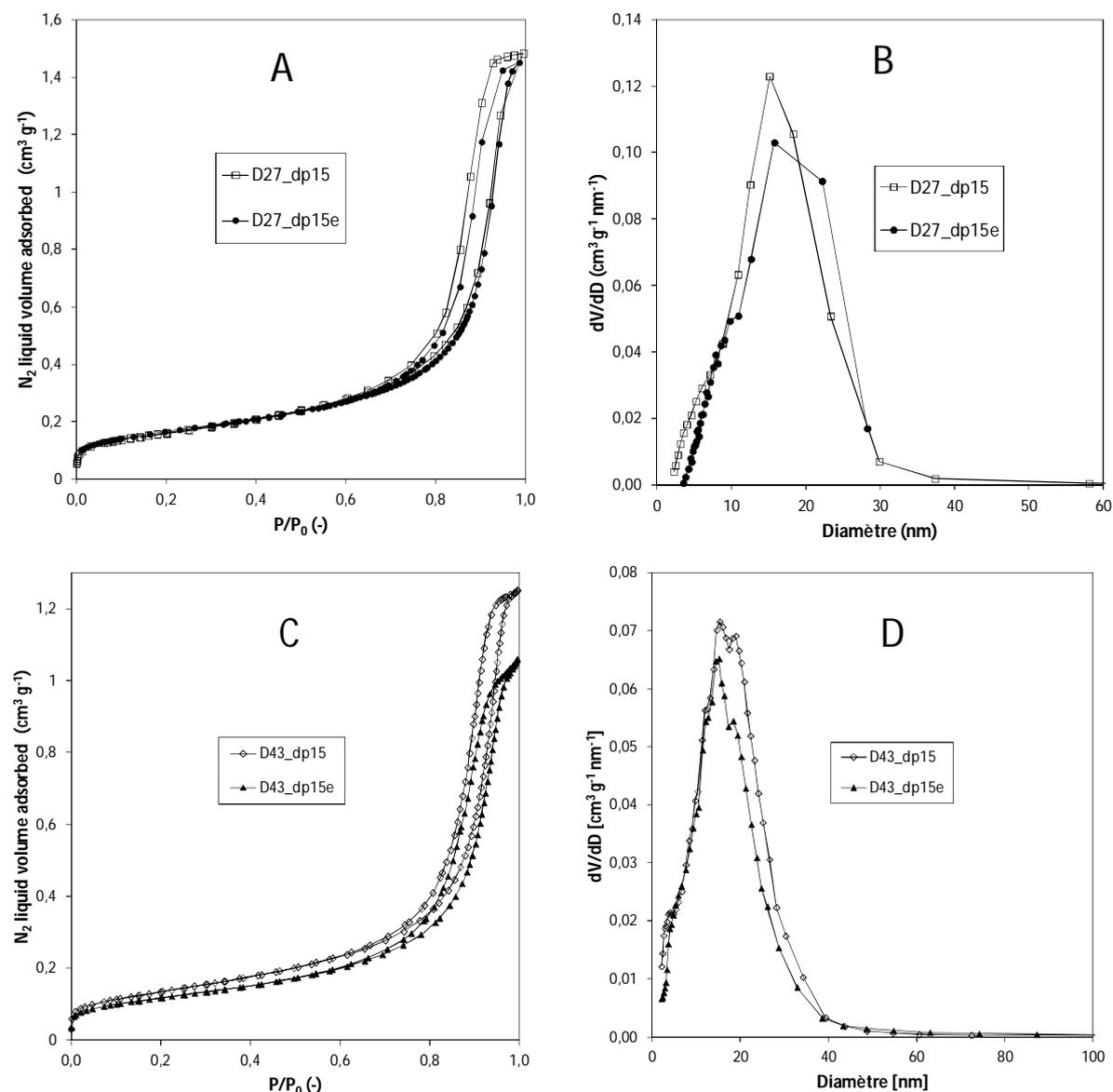


Figure 10. Extrapolation directe des catalyseurs D27\_dp15 et D43\_dp15 - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A, C) et distribution en taille de pore BJH à la désorption (B, D).

Après validation de la méthode d'extrapolation directe, les solides D25\_dp5-10 et D27\_dp10-15 ont été préparés directement à 20 grammes. Les propriétés texturales de cette série de solides est présentée précédemment dans le Chapitre IV : Catalyseurs voie directe, et sont récapitulées dans le Tableau 12.

**Tableau 12. Propriétés texturales des catalyseurs voie directe extrapolés – Extrapolation de la synthèse.**

Solide	Type d'isotherme	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{BET}}^*$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p^*$ (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)	$d\text{Mo}_{\text{réelle}}$ (at/nm <sup>2</sup> )
D25_dp5-10e	II-IV	390	569	0,81	1,18	5,0/10,0	2,7
D27_dp10-15e	II-IV	382	578	1,22	1,84	9,9/15,2	3,0

(\*) Propriétés corrigées du fait de l'introduction de la phase active

## II.4. Conclusion

La synthèse de 15g d'alumine sol-gel a nécessité l'ajustement des paramètres de synthèse de façon à obtenir des résultats reproductibles. La modification de ces paramètres a conduit à l'obtention de supports sol-gel avec des propriétés texturales différentes de celles du solide préparé par lot de 2g, ce qui était attendu. Toutefois les propriétés texturales obtenues restent adéquates dans le cadre de l'étude. Concernant les supports peptisation, des méthodes d'extrapolation directe et par lots ont également été mises en place. Les propriétés texturales des solides issus de ces deux extrapolations des supports peptisation restent conformes à celles du support préparé en faible quantité, sans nécessité d'ajustement des paramètres de synthèse.

Lors de la préparation des catalyseurs, les propriétés texturales des solides après imprégnation d'une grande quantité de supports (masse > 11 g) sol-gel et peptisation montrent une fragilité plus grande de ces supports à l'imprégnation que dans le cas des imprégnations en petite quantité (masse < 1 g). Toutefois, les propriétés texturales des catalyseurs extrapolés restent adéquates pour l'étude. L'imprégnation de l'alumine Pural en grande quantité conduit à une légère modification de ses propriétés texturales, indiquant une plus grande stabilité de ce support commercial. Pour la synthèse des catalyseurs voie directe, des méthodes d'extrapolation directe et par lots ont été développées. Pour ce type de catalyseurs nous avons réussi à extrapoler directement à des quantités supérieures à 20 grammes en conservant les propriétés texturales des solides synthétisés en faibles quantités.

Les analyses Raman ont montré que l'extrapolation de la synthèse sol-gel ne modifie pas la nature des espèces supportées comparativement à la synthèse en petite quantité. Dans le cas du solide peptisé, l'extrapolation de cette synthèse provoque un effondrement très important du support et la formation de l'oxyde CoMoO<sub>4</sub>.

### III. Catalyseurs extrapolés

#### III.1. Mise en forme des catalyseurs (Pastillage)

Les catalyseurs ne pouvant pas être introduits sous forme de poudre dans le réacteur du test pilote, une étape de mise en forme des solides s'est donc avérée donc nécessaire.

##### III.1.a. Procédure de mise en forme

La procédure de mise en forme des catalyseurs consiste dans un premier temps à pastiller le catalyseur (sous forme de poudre initialement) de façon à obtenir des pastilles d'épaisseur entre 1,7 et 2,0 mm. Les pastilles sont ensuite cassées manuellement en petits morceaux puis légèrement broyées de façon à réduire la taille de ces morceaux ; enfin un tamisage permet de récupérer des grains de taille comprise entre 0,3 et 0,5 mm. Lors de la première mise en place de la procédure, la fraction inférieure à 3 mm a été pastillée à nouveau, mais un effet important de ce deuxième pastillage a été observé sur les propriétés texturales, notamment sur la surface spécifique (le catalyseur concerné est le solide peptisation CoMo<sub>24,8</sub>AIP-Ce). Donc ce deuxième pastillage n'a pas été répété ultérieurement. Le Figure 11 présente un schéma de la méthodologie employée pour la mise en forme des catalyseurs.

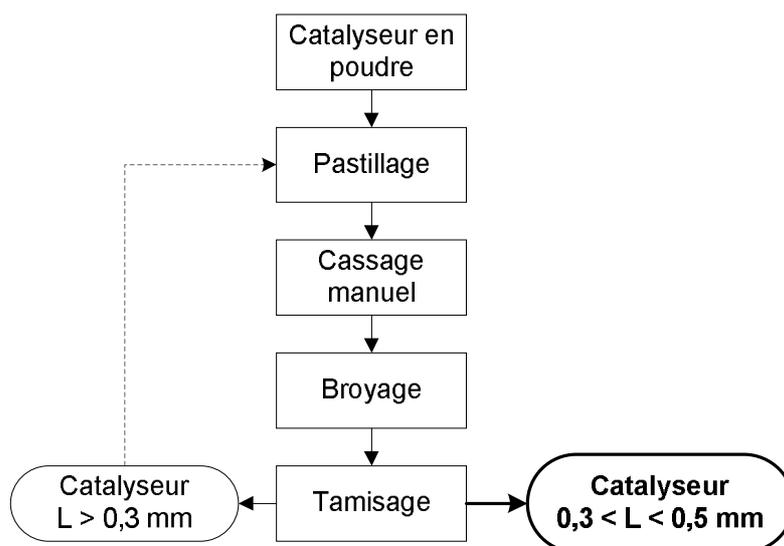


Figure 11. Méthodologie de mise en forme de catalyseurs (étape de repastillage en pointillé).

### III.1.b. Paramètres de pastillage

Afin de préparer des pastilles d'épaisseur comprise entre 1,7 et 2,0 mm et qui présentent une compacité tactile et visuelle acceptables, une étude des paramètres de pastillage a été nécessaire sur chaque catalyseur de façon à déterminer les conditions optimales pour chaque famille de solides. Les paramètres de pastillage à considérer sont la pression de pastillage, le diamètre du moule et la quantité de catalyseur à pastiller. Les paramètres ont été établis de façon à employer une pression minimale tout en obtenant une tenue mécanique acceptable de la pastille. Lors des essais effectués, il est apparu que le temps sous pression de la pastille a une influence sur son homogénéité. Donc tous les essais de pastillage ont été menés avec un temps sous pression supérieur à cinq minutes. Le Tableau 13 regroupe les valeurs des paramètres de pastillage déterminées pour chaque catalyseur.

**Tableau 13. Paramètres de pastillage de catalyseurs (épaisseur de pastilles entre 1,7 et 2 mm).**

Catalyseur	Masse (g)	Force (tons)	Diamètre de moule (mm)
D25_dp5-10	0,6	5	20
D27_dp10-15	1,6	5	20
D27_dp15e	1,6	5	40
D43_dp15e	1,6	7	40
CoMo28,7AISG-De	0,6	9	20
CoMo24,8AIP-Ce*	0,6	10	20
CoMo14,1Al-Purale	0,6	10	20

(\*) Catalyseur repastillé (après pastillage et tamisage la fraction inférieure à 0,3 mm a été repastillée).

Les forces employées pour obtenir des pastilles acceptables sont très élevées. Ainsi la pression employée la plus faible de la série (force rapportée à la surface appliquée) est de 390 bars. Toutefois, cette méthode de mise en forme a été la plus simple à mettre en œuvre selon les moyens disponibles au laboratoire. En effet des méthodes plus appropriées comme l'extrusion demandent un appareillage spécifique ainsi qu'une quantité beaucoup plus élevée de solide.

## **III.2. Caractérisations physico-chimiques à l'état oxyde**

### **III.2.a. Propriétés texturales des catalyseurs mis en forme**

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les distributions en taille de pore obtenues pour les différents catalyseurs extrapolés et après la mise en forme sont présentées Figure 12 et Figure 13. Tous les solides conservent la forme de l'isotherme après pastillage, type II et IV. Des diminutions systématiques plus ou moins grandes sur les volumes poreux sont également observées.

Dans le cas de solides préparés par imprégnation à sec (Figure 12), les distributions poreuses sont conservées après la mise en forme.

Sur les solides voie directe (Figure 13), les distributions en taille de pore après pastillage sont décalées vers des tailles de pore plus faibles et dans le cas des solides à diamètre de pore supérieur à 10 nm (D27\_dp15e et D43\_dp15eP), les distributions sont moins larges. De plus, les solides voie directe qui ont montré des distributions poreuses bimodales (D25\_dp5-10e et D27\_dp10-15e) avant pastillage passent à des distributions centrées sur un seul diamètre de pore après la mise en forme.

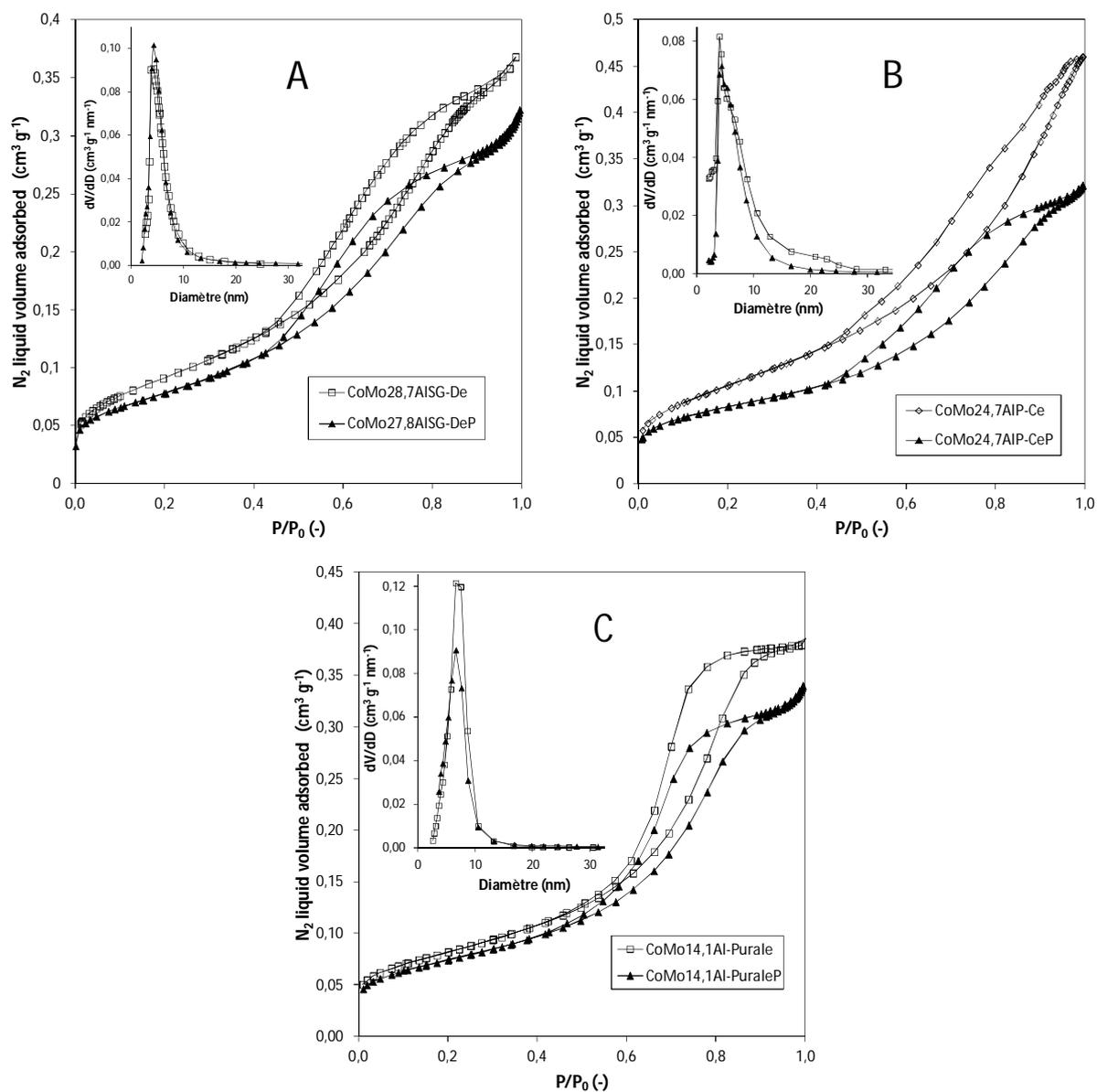


Figure 12. Catalyseurs extrapolés et après la mise en forme CoMo28,7AISG-DeP, CoMo24,7AIP-CeP et CoMo14,1Al-PuraleP - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution en taille de pore BJH à la désorption.

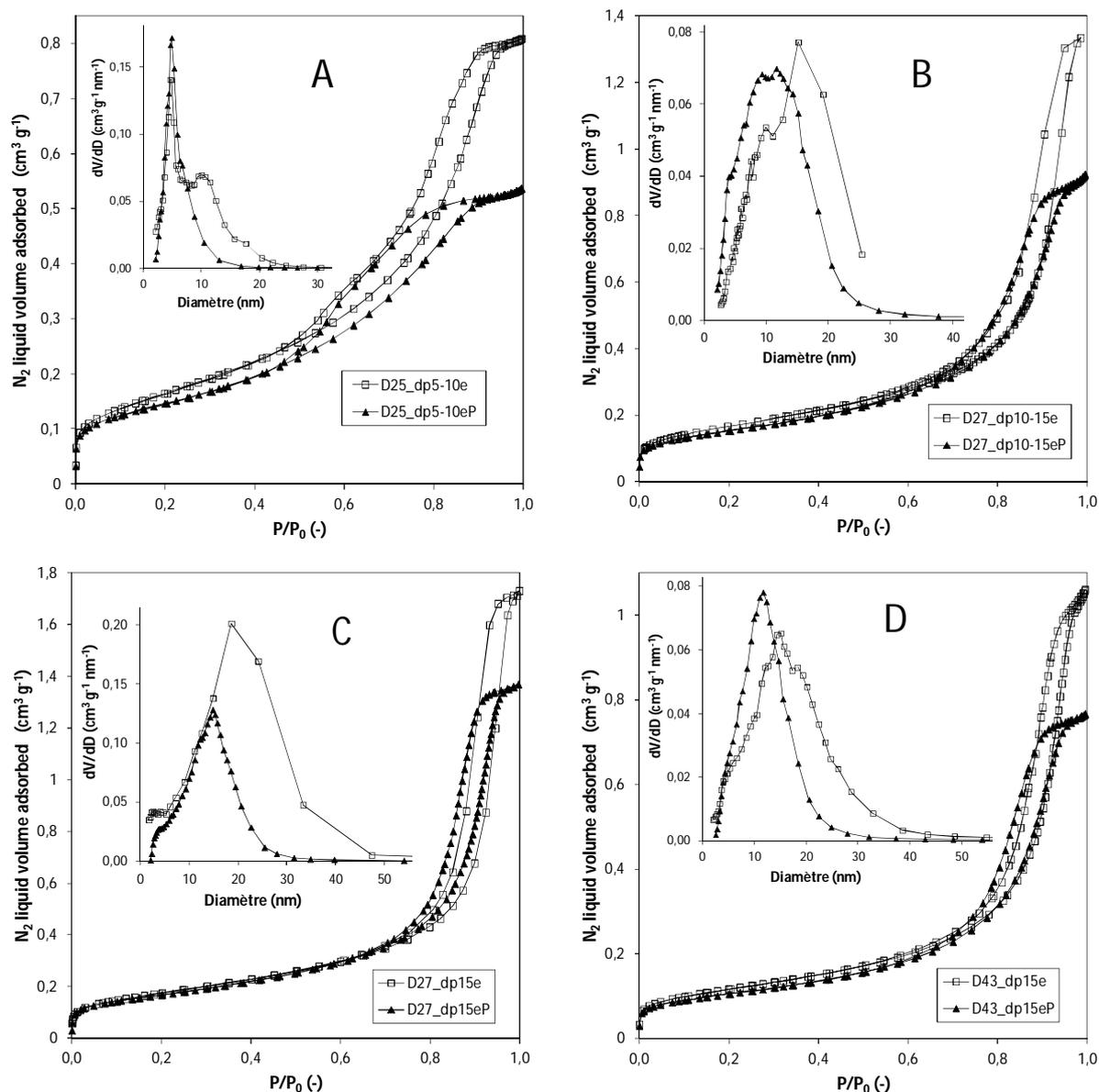


Figure 13. Catalyseurs voie directe extrapolés et après la mise en forme D25\_dp5-10eP (A), D27\_dp10-15eP (B), D27\_dp15eP (C) et D43\_dp15eP (D) - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution en taille de pore BJH à la désorption.

Le Tableau 14 résume les propriétés texturales des catalyseurs extrapolés mis en forme, comparées à celles des mêmes catalyseurs avant pastillage. Le pastillage des catalyseurs conduit à des diminutions systématiques des surfaces spécifiques sur toute la série de solides. Les pourcentages de diminution de surface sont d'environ 25% pour le catalyseur peptisation, qui a subi un repastillage, et entre 3 et 13% pour le reste de la série. On peut aussi noter que la pression la plus basse employée correspond au solide D27\_dp15e, lequel montre la diminution de surface la plus faible après mise en forme (3%).

En ce qui concerne les diamètres de pore, les catalyseurs imprégnés sur les alumines sol-gel, peptisation et Pural, avec des tailles de pore avant mise en forme entre 4,0 et 6,6 nm, conservent le même diamètre de pore après pastillage. Les solides voie directe extrapolés avec des distributions de tailles de pore bimodales, D25\_dp5-10e et D27\_dp10-15e, conservent une seule taille de pore correspondant à la taille de pore la plus faible, 4,9 et 11,6 nm respectivement. Les solides voie directe extrapolés D27\_dp15e et D43\_dp15e, avec les tailles de pore les plus grandes de la série avant pastillage (21 et 15,2nm), présentent des diminutions importantes des diamètres de pore, de 30 et 25% respectivement. Ces résultats montrent une fragilité des solides présentant de grands diamètres de pores à la procédure de mise en forme employée.

**Tableau 14. Propriétés texturales des catalyseurs extrapolés avant et après la mise en forme – Mise en forme de catalyseurs.**

Code	Catalyseurs extrapolés			Catalyseurs extrapolés mis en forme			
	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)	dMo <sub>réelle</sub> (at/nm <sup>2</sup> )
CoMo28,7AISG-De	330*	0,55*	4,3	287*	0,51*	4,3	6,6
CoMo24,8AIP-Ce	367*	0,67*	4,0	276*	0,47*	4,4	5,5
CoMo14,1Al-Purale	224*	0,49*	6,6	207*	0,41*	6,6	3,4
D25_dp5-10e	390	0,81	5,0/10,0	340	0,54	4,9	3,1
D27_dp10-15e	382	1,22	9,9/15,2	344	0,92	11,6	3,3
D27_dp15e	401**	1,67**	21,0**	390	1,44	14,9	2,9
D43_dp15e	272	1,06	15,2	243	0,77	11,7	7,4

(\*) Propriétés corrigées du fait de l'introduction de la phase active.

(\*\*) Catalyseur extrapolé par lots de synthèses : les propriétés texturales présentées sont calculées comme la moyenne de celles des différents lots de solides synthétisés.

### III.2.b. Spectroscopie Raman des catalyseurs mis en forme

La série de catalyseurs mis en forme a été caractérisée par spectroscopie Raman afin de déterminer les espèces de la phase active présentes sur les précurseurs oxydes. Les Figure 14 et Figure 15 montrent les spectres Raman représentatifs de chaque catalyseur.

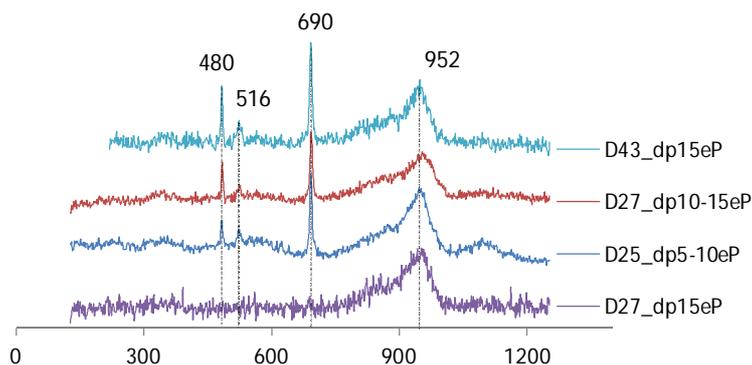


Figure 14. Spectres Raman des catalyseurs extrapolés et mise en forme préparés par voie directe.

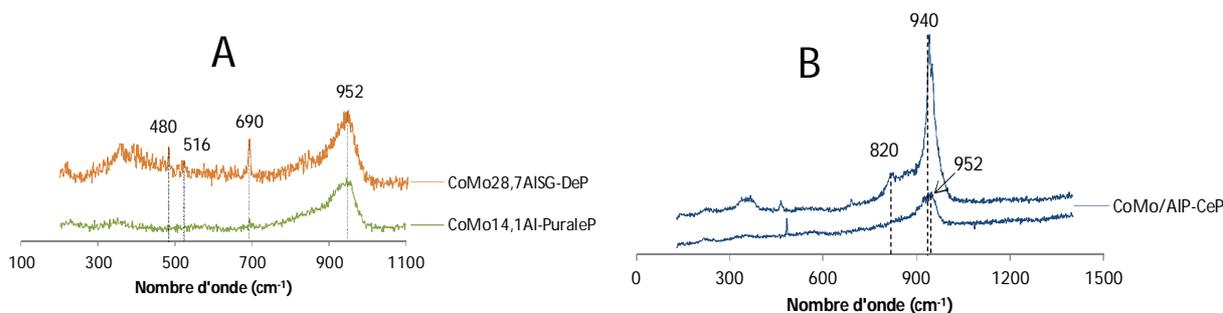


Figure 15. Spectres Raman des catalyseurs mise en forme préparés par imprégnation à sec – Bien dispersés (A), dispersion limite (B).

Les spectres des quatre catalyseurs voie directe présentent des raies larges autour de 952  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des espèces polymolybdates bien dispersées sur la surface du support<sup>1</sup>. Ainsi bien que le catalyseur D43\_dp15eP ait une densité en molybdène très élevée (7,4  $\text{at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ , voir Tableau 14), il conserve une bonne dispersion. Néanmoins les analyses SPX à l'état oxyde sur ces solides voie directe (chapitre IV) ont révélé des pertes du molybdène à la surface du support ce qui signifie qu'une fraction de ce métal est localisé dans la matrice d'alumine. Ce comportement peut donc fausser le calcul de la densité en molybdène, laquelle considère que tout le molybdène est à la surface de l'alumine. De plus, comme dans le cas des solides imprégnés en petite quantité, on observe aussi pour les catalyseurs D25\_dp5-10eP, D27\_dp10-15eP et D43\_dp15eP des raies à 690, 480 et 516  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées à l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>2</sup>. Ce composé n'est pas clairement identifié sur le solide D27\_dp15eP (seule une raie 690  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité à très faible est détectée) alors qu'il était présent sur le catalyseur D27\_dp15 (cf. chapitre IV), mais vraisemblablement en faible quantité.

Les spectres des catalyseurs CoMo<sub>28,7</sub>AlSG-DeP, CoMo<sub>14,1</sub>Al-PuraleP et CoMo<sub>24,8</sub>AIP-CeP sont globalement en accord avec les spectres des catalyseurs extrapolés et/ou des solides imprégnés en petites quantités. En effet ils présentent tous le massif vers 952 cm<sup>-1</sup> correspondant à un polymolybdate bien dispersé. On remarquera ainsi que le catalyseur sol-gel ne contient toujours pas de CoMoO<sub>4</sub> malgré une dMo<sub>réelle</sub> de 6,6 at<sub>Mo</sub>·nm<sup>-2</sup>.

De plus l'espèce Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est également identifiée sur le spectre de ce catalyseur sol-gel extrapolé et mis en forme (raies de faible intensité, en accord avec le spectre du catalyseur extrapolé). Quant au catalyseur CoMo<sub>24,8</sub>AIP-CeP, ces spectres montrent que le composé CoMoO<sub>4</sub> est présent sur ce solide comme ce qui a été observé après extrapolation. Ainsi la mise en forme de tous ces solides ne semble pas modifier la nature des espèces mises en évidence après extrapolation.

### III.2.c Conclusion

La mise en forme des catalyseurs nécessaire à leur évaluation en test gazole conduit à des diminutions systématiques des surfaces spécifiques sur toute la série de solides, inférieures à 13% lorsqu'un seul pastillage est effectué. La taille de pore est conservée sur les solides à petits diamètres (entre 4 et 6 nm), alors que des diminutions entre 25 et 30% sont observées sur les solides avec des diamètres supérieurs à 10 nm.

Il est à noter que la mise en forme de ces nouveaux supports a été effectuée selon des techniques de laboratoire non optimisées par rapport aux techniques industrielles et qu'une rationalisation de cette étape pourrait conduire à une diminution des contraintes imposées sur les solides, et donc à une meilleure conservation de leurs propriétés texturales.

On notera aussi que la mise en forme des solides ne semble pas modifier la nature des espèces mises en évidence après extrapolation.

Enfin on peut noter que l'étape de mise en forme par pastillage des solides extrapolés induisant une chute de la surface, on obtient alors un catalyseur bien dispersé ne contenant pas de CoMoO<sub>4</sub> malgré une dMo<sub>réelle</sub> calculée à partir de la surface finale de 6,6 at<sub>Mo</sub>·nm<sup>-2</sup>.

## IV. Test catalytiques sur gazole

Les catalyseurs extrapolés mis en forme ont été testés en HDS du gazole. Une charge de type SRGO a été utilisée dans cette étude. La charge contient 11270 ppm de soufre, 27,7% poids d'aromatiques (18,2% de mono-aro, 7,5% de di-aro et 2,0% de tri-aro), une masse volumique de 0,86 g.mL<sup>-1</sup> et 135 ppm d'azote. Tous les tests ont été effectués selon les conditions décrites en annexes.

Le micro-pilote permet de tester un volume fixe de 10 cm<sup>3</sup> de catalyseur. Pour ce test réalisé à iso-volume, la densité des catalyseurs est un paramètre important : une densité plus importante permet d'introduire une quantité de phase métallique plus élevée, ce qui potentiellement permet d'obtenir une conversion plus grande. Le Tableau 15 donne donc la masse de chaque catalyseur correspondant à un volume de 10 cm<sup>3</sup> et le nombre de moles de MoO<sub>3</sub> introduites dans le réacteur.

**Tableau 15. Masse de catalyseur chargé, teneur en molybdène et quantité de matière (mol Mo) pour chaque catalyseur – Test micro-pilote gazole, catalyseurs extrapolés et mise en forme.**

Catalyseur	Masse (g)	n <sub>Mo</sub> (mol)
D25_dp5-10eP	7,11	1,23.10 <sup>-2</sup>
D27_dp10-15eP	4,84	0,91.10 <sup>-2</sup>
D27_dp15eP	3,97	0,74.10 <sup>-2</sup>
D43_dp15eP	5,50	1,64.10 <sup>-2</sup>
CoMo28,7AISG-DeP	9,69	1,93.10 <sup>-2</sup>
CoMo24,8AIP-CeP	9,44	1,63.10 <sup>-2</sup>
CoMo14,1Al-PuraleP	7,91	0,78.10 <sup>-2</sup>

Les catalyseurs les plus denses sont les catalyseurs imprégnés, sur les alumines sol-gel, peptisation et Pural. Dans la série des solides voie directe, la densité augmente logiquement avec la teneur en molybdène et avec la diminution du diamètre de pore.

La Figure 16 présente les taux de soufre résiduels obtenus aux différentes températures de test pour tous les solides testés. Sur un gazole contenant initialement 11270 ppm du soufre, la série de catalyseurs testés permet d'obtenir des teneurs en soufre résiduel entre 10 et 133 ppm à 370°C. Cette figure montre également que les performances des solides sont globalement corrélées à la quantité molaire de molybdène (et donc aussi de cobalt) introduit dans le réacteur. Ainsi les catalyseurs les moins performants (D27\_dp15eP, D27\_dp10-15eP et CoMo14,1Al-PuraleP) correspondent aux n<sub>Mo</sub> les plus faibles dans le réacteur.

Le catalyseur présentant les meilleures performances de la série est le solide CoMo28,7AISG-DeP (taux de soufre résiduel les plus faibles). De plus, alors que ce catalyseur est préparé par imprégnation classique sans ajouts de modifiants, la valeur de 9,6 ppm obtenue à 370°C est du même ordre de grandeur que celles obtenues sur ce pilote pour des catalyseurs commerciaux modifiés par l'ajout d'agents organiques<sup>4, 5</sup>. Ce solide s'avère particulièrement prometteur puisqu'il présente des performances très intéressantes malgré des étapes d'extrapolation et de mise en forme pouvant être encore optimisées. Quatre catalyseurs sont plus performants que le catalyseur référence CoMo14,1Al-PuraleP. Pour 100 ppm de soufre résiduel, le gain en température est de 6 °C pour le catalyseur D25\_dp5-10eP, 11 °C pour le catalyseur CoMo24,8AIP-CeP, 14 °C pour le catalyseur D43\_dp15eP et de plus de 20 °C pour le catalyseur CoMo28,7AISG-DeP.

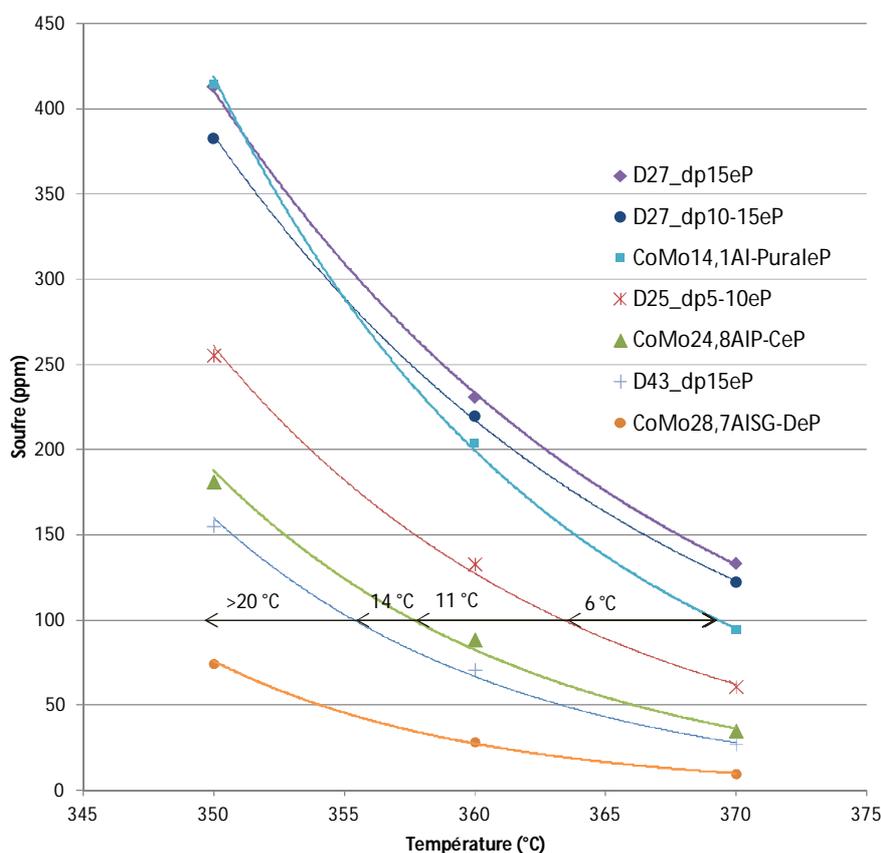


Figure 16. Taux de soufre résiduel en fonction de la température - Test micro-pilote gazole, catalyseurs extrapolés et mis en forme.

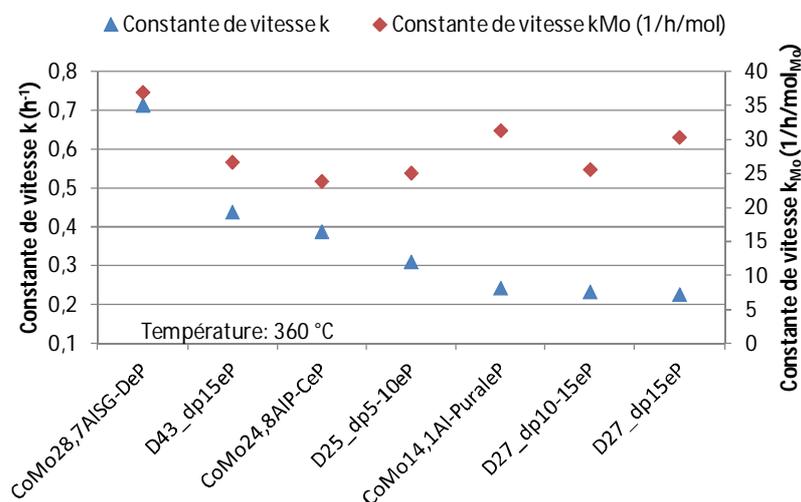
Les constantes de vitesse apparentes en  $h^{-1}$  déduites des teneurs en soufre résiduel sont présentées dans le Tableau 16. Les solides préparés sont donc intéressants puisque leurs

performances s'avèrent soit légèrement inférieures soit supérieures voire très supérieures à celles d'un catalyseur préparé à partir d'une alumine commerciale aux propriétés optimisées.

**Tableau 16. Constantes de vitesse des catalyseurs en fonction de la température de réaction.**

Catalyseur	Constante de vitesse $k$ ( $\text{h}^{-1}$ )		
	350 °C	360 °C	370 °C
D25_dp5-10eP	0,213	0,309	0,475
D27_dp10-15eP	0,167	0,232	0,324
D27_dp15eP	0,159	0,226	0,309
D43_dp15eP	0,283	0,438	0,732
CoMo28,7AISG-DeP	0,426	0,714	1,252
CoMo24,8AIP-CeP	0,260	0,388	0,639
CoMo14,1Al-PuraleP	0,159	0,243	0,375

En raison des différentes quantités de molybdène introduites dans le réacteur, il est nécessaire de comparer les performances exprimées en constantes de vitesse apparentes ramenées par mole de molybdène ( $k_{\text{Mo}}$ ). Les valeurs obtenues à 360°C sont présentées dans la Figure 17.



**Figure 17. Constantes de vitesse  $k$  à et  $k_{\text{Mo}}$  à 360 °C.**

Globalement les valeurs des  $k_{\text{Mo}}$  sont du même ordre de grandeur, ce qui confirme que les performances pour 10 mL de catalyseur étaient à peu près proportionnelles à la quantité de métaux

actifs dans le réacteur. Ceci est remarquable dans la mesure où ces catalyseurs sont préparés via des méthodologies très différentes dont certaines conduisent à une perte de métaux dans le support. Ainsi la méthode de synthèse directe permet de préparer un solide chargé à 43% MoO<sub>3</sub> qui conserve une constante de vitesse par mole de Mo du même ordre de grandeur que celle de solides imprégnés contenant 27% en MoO<sub>3</sub>. Néanmoins de petites nuances concernant les  $k_{Mo}$  peuvent être apportées :

- Le catalyseur sol-gel CoMo28,7AISG-DeP reste le plus performant par mole de Mo avec la constante  $k_{Mo}$  la plus importante de la série (37 h<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>).

- Le deuxième groupe correspond au catalyseur voie directe D27\_dp15eP et au catalyseur référence CoMo14,1Al-PuraleP, qui présentent des  $k_{Mo}$  du même ordre de grandeur, autour de 31 h<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. Ce groupe est composé d'un solide imprégné bien dispersé (CoMo14,1Al-PuraleP) et d'un solide voie directe (D27\_dp15eP) pour lequel il a été montré dans le chapitre IV que la perte de métaux dans le support à l'état oxyde était limitée. Une étude de la sulfuration en phase liquide de ce solide devra être réalisée pour vérifier si la répartition des métaux dans ce solide n'est pas modifiée lors de cette étape.

- Et finalement le groupe constitué par le catalyseur voie directe à forte teneur en molybdène D43\_dp15eP, les solides voie directe à diamètres de pore ajustés D25\_dp5-10eP et D27\_dp10-15eP et le catalyseur peptisation CoMo24,8AIP-CeP, qui présentent des  $k_{Mo}$  autour de 25 h<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> en moyenne. La constante par mole de Mo la plus faible est obtenue pour le solide CoMo24,8AIP-CeP (24 h<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>). Ceci peut être attribué à la présence de CoMoO<sub>4</sub> mis en évidence par spectroscopie Raman sur le précurseur oxyde de ce solide, et qui implique qu'une légère fraction du molybdène ne peut pas être impliquée dans la formation de la phase active.

De plus, dans la série de solides testés, la gamme de taille de pore varie de 4 à 15 nm. Dans le cadre de l'étude de l'hydrodésulfuration de charge réelle, on peut penser que des tailles de pores plus importantes permettent une meilleure diffusion de la charge, or le catalyseur le plus performant de la série CoMo28,7AISG-DeP en taux de soufre résiduel et en constante de vitesse par mol de Mo possède le diamètre le plus petit (4 nm). De plus les constantes de vitesse rapportées par mol de molybdène des solides voie directe à différents diamètres de pore D25\_dp5-10eP et D27\_dp10-15eP sont similaires (25,07 et 25,59 respectivement), avec des diamètres de pores de 5,9 et 11,6 nm respectivement. Il ne semble donc pas que le diamètre de pore soit un paramètre déterminant pour les performances catalytiques en HDS du gazole. Néanmoins, la gamme de taille de pore est à relier avec la densité du catalyseur et donc indirectement à ses performances, par le biais de la quantité de phase active introduite dans le réacteur. Ainsi dans la série des solides voie directe, la diminution de

la taille de pore conduit à une augmentation de la densité et donc de la quantité de molybdène introduit dans le réacteur, entraînant une augmentation de la conversion pour 10 mL de catalyseur.

Ainsi cette étude a permis de synthétiser des catalyseurs très chargés en métaux tout en conservant une activité par mole de Mo identique à celle obtenue pour un catalyseur chargé à 14%pds MoO<sub>3</sub>. Pour certains solides (CoMo28,7AISG-DeP), une légère augmentation du  $k_{Mo}$  est même observée.

## V. Caractérisations physico-chimiques à l'état sulfure

Quatre solides testés en HDS du gazole ont été sélectionnés pour une étude de la phase sulfure après activation en phase liquide par SPX et METHR : il s'agit des solides les plus performants pour chaque type de synthèse, solide sol-gel CoMo28,7AISG-DeP, solide peptisation CoMo24,8AIP-CeP, solide voie directe D43\_dp15eP, et solide de référence CoMo14,1Al-PuraleP. Les protocoles de sulfuration en phase liquide sont identiques à ceux décrits dans les annexes. Les solides extrapolés pastillés ont été broyés avant ces études.

### V.1. Caractérisation par Microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR)

La morphologie de la phase active des catalyseurs sélectionnés a été étudiée par METHR. Les Figure 18 à Figure 21 présentent des clichés représentatifs des catalyseurs CoMo28,7AISG-DeP, CoMo24,8AIP-CeP, D43\_dp15eP et CoMo14,1Al-PuraleP. Ces clichés montrent des feuillets de MoS<sub>2</sub> dispersés et plus ou moins empilés à la surface de l'alumine (vus par la tranche).

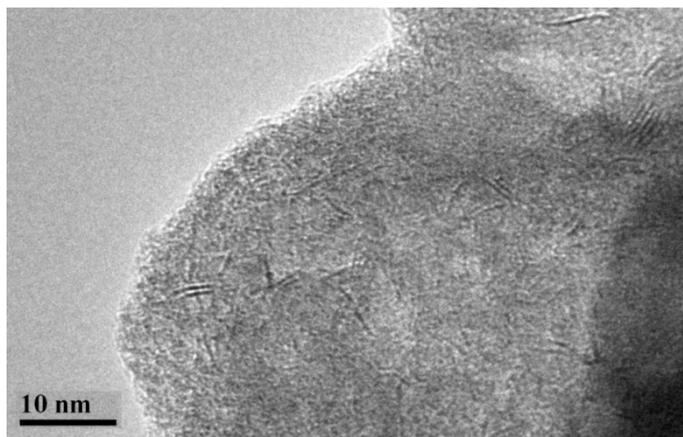


Figure 18. Cliché METHR de l'échantillon CoMo28,7AISG-DeP sulfuré en phase liquide.

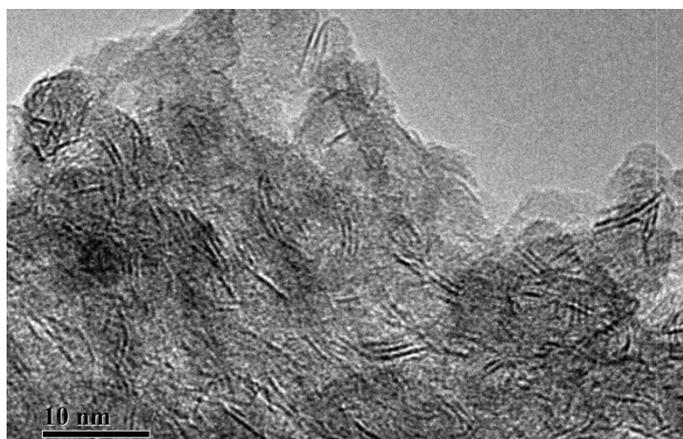


Figure 19. Cliché METHR de l'échantillon CoMo24,8AIP-CeP sulfuré en phase liquide.



Figure 20. Cliché METHR de l'échantillon D43\_dp15eP sulfuré en phase liquide.

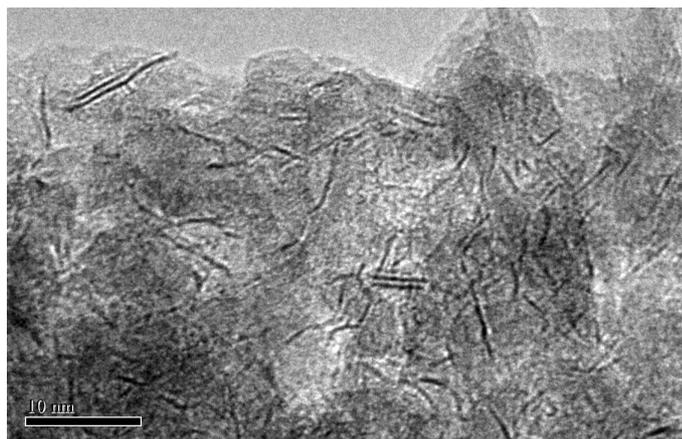


Figure 21. Cliché METHR de l'échantillon CoMo14,1Al-PuraleP sulfuré en phase liquide.

Les distributions en longueur et empilement des feuillets des catalyseurs sulfurés en phase liquide sont présentées dans la Figure 22.

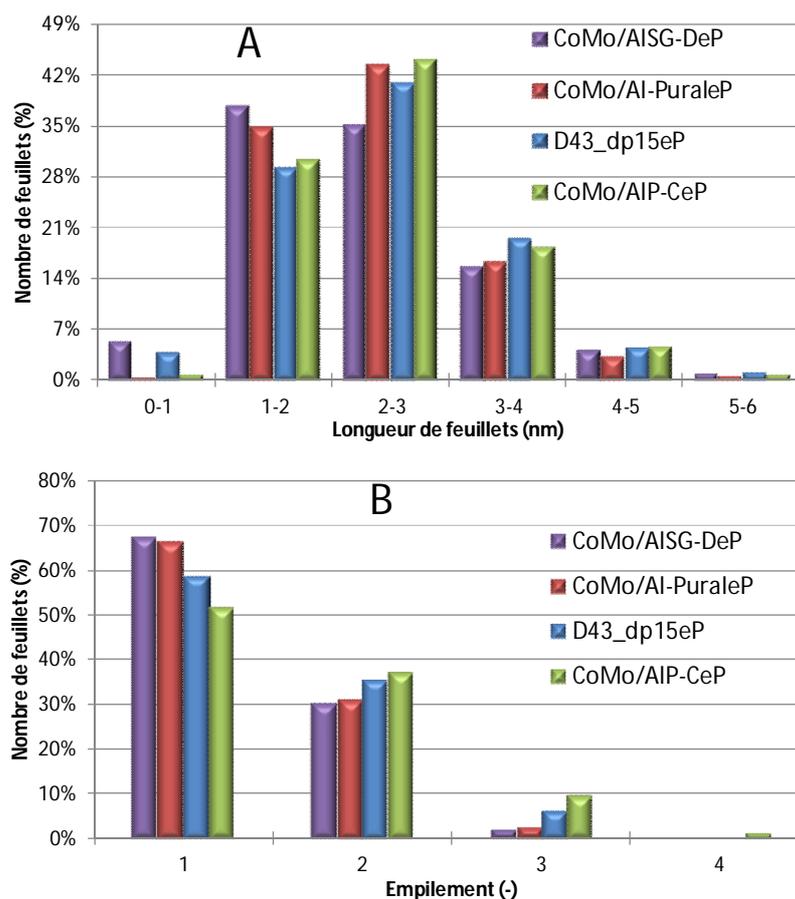


Figure 22. Répartition des feuillets de MoS<sub>2</sub> des catalyseurs sulfurés en phase liquide – Distribution de feuillets par longueur (A), distribution de feuillets par empilement (B)

Globalement, on observe deux groupes de solides, le solide sol-gel CoMo28,7AISG-DeP présentant un maximum de feuillets entre 1 et 2 nm alors que sur les solides CoMo14,1Al-PuraleP, CoMo24,8AIP-CeP et D43\_dp15eP, le maximum correspond à des feuillets de longueur comprise entre 2 et 3nm.

Concernant la distribution de l'empilement des feuillets, les solides CoMo24,8AIP-CeP et D43\_dp15eP présentent les empilements les plus importants.

Le Tableau 17 regroupe l'empilement moyen et la longueur moyenne des feuillets des solides sulfurés en phase liquide.

**Tableau 17. Empilement moyen et longueur moyenne des catalyseurs sulfurés en phase liquide**

Code	Sulfuration liquide Catalyseurs extrapolés mis en forme	
	Longueur moyenne (nm)	Empilement moyen
CoMo28,7AISG-DeP	2,4	1,4
CoMo24,8AIP-CeP	2,7	1,6
D43_dp15eP	2,7	1,5
CoMo14,1Al-PuraleP	2,5	1,4

Pour les solides CoMo28,7AISG-DeP et CoMo14,1Al-PuraleP les longueurs moyennes sont proches, de l'ordre de 2,5 nm. Les valeurs d'empilement moyen sont identiques et égales à 1,4. Les solides CoMo24,8AIP-CeP et D43\_dp15eP présentent quant à eux une longueur moyenne (2,7 nm) et un empilement moyen (1,6) légèrement supérieurs. La morphologie de la phase active n'évolue donc pas de manière significative avec la teneur en Mo. Néanmoins les valeurs plus faibles des longueurs pour les solides sol gel et plural est en faveur d'un nombre de sites actifs légèrement plus élevé pour une quantité de MoS<sub>2</sub> donnée.

## V.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

### V.2.a. Détermination des taux de sulfuration et des quantités relatives de phase CoMoS

Le Tableau 18 rassemble les énergies de liaison des photopics Mo3d ainsi que les résultats obtenus après décomposition de ces photopics pour les catalyseurs CoMo28,7AISG-DeP,

CoMo24,8AIP-CeP, D43\_dp15eP et CoMo14,1Al-PuraleP après sulfuration en phase liquide. Les taux de sulfuration du molybdène (% MoS<sub>2</sub>) sont de l'ordre de 70-75%, avec une teneur en Mo oxyde d'environ 15%, ce qui est généralement observé après sulfuration de précurseurs oxydes classiques<sup>6</sup>. Pour le catalyseur sol gel une valeur un peu supérieure (81%) et une proportion de Mo<sup>VI</sup> de 10%, ceci indique que ce solide est légèrement mieux sulfuré.

**Tableau 18. Energies de liaison des photopics Mo<sub>3d</sub> et pourcentages des composés à base de Mo (Mo<sup>IV</sup>, Mo<sup>V</sup>, Mo<sup>VI</sup>) - Catalyseurs sulfurés en phase liquide.**

Catalyseur	E Mo <sub>3d<sub>5/2</sub></sub> (Mo <sup>IV</sup> ) (eV)	E Mo <sub>3d<sub>5/2</sub></sub> (Mo <sup>V</sup> ) (eV)	E Mo <sub>3d<sub>5/2</sub></sub> (Mo <sup>VI</sup> ) (eV)	Mo <sup>IV</sup> (%)	Mo <sup>V</sup> (%)	Mo <sup>VI</sup> (%)
CoMo28,7AISG-DeP	229,1	231,1	232,7	80,9	9,1	10,0
CoMo24,8AIP-CeP	229,2	231,0	232,6	74,7	7,8	17,5
D43_dp15eP	229,1	230,8	232,7	67,3	16,1	16,5
CoMo14,1Al-PuraleP	229,0	230,5	232,5	70,7	16,3	13,0

Le Tableau 19 regroupe les énergies de liaison des photopics Co2p et la quantification des composés à base de cobalt, estimée à partir de la décomposition des spectres du Co2p.

**Tableau 19. Energies de liaison des photopics Co<sub>2p</sub> et pourcentages des composés à base de Co (Co oxyde, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, CoMoS) - Catalyseurs sulfurés en phase liquide.**

Catalyseur	E CoMoS <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (eV)	E CoS <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (eV)	E CoO <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (eV)	Co oxyde (%)	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> (%)	CoMoS (%)
CoMo28,7AISG-DeP	778,9	778,2	781,4	42,1	14,3	43,6
CoMo24,8AIP-CeP	778,9	778,2	781,6	39,9	18,6	41,6
D43_dp15eP	779,0	778,2	781,6	50,8	14,3	35,0
CoMo14,1Al-PuraleP	779,0	778,2	781,4	34,6	36,5	28,9

Les énergies de liaison de tous les solides sont similaires pour chaque composante quantifiée. Les deux catalyseurs sol-gel et peptisation montrent des pourcentages importants et équivalents de phase CoMoS, respectivement 43,6 et 41,6%. Pour les deux autres solides des pourcentages plus faibles sont observés. Ainsi le solide sol-gel présente des pourcentages équivalents et importants après sulfuration en phase gaz et en phase liquide. Ceci peut être lié à ses très bonnes performances en HDS du thiophène et en HDS du gazole. Le solide peptisation présente un % de phase CoMoS plus important après sulfuration en phase liquide. A l'opposé, les solides voie directe et Pural présentent

des teneurs en phase CoMoS moins importantes après sulfuration en phase liquide (par exemple pour le solide Plural : 48,7% en phase gaz contre 28,9% en phase liquide). Ce résultat est en accord avec leurs performances catalytiques : ces catalyseurs sont performants par mol de molybdène en HDS du thiophène et moins actifs en HDS du gazole par rapport aux performances des autres solides. Les masses de catalyseur, et les teneurs métalliques étant toutefois très différentes pour ces quatre solides, il demeure nécessaire de quantifier la quantité réelle de phase CoMoS introduite dans le réacteur pour chaque catalyseur pour conclure de manière définitive sur leurs performances catalytiques.

### V.2.b. Estimation du taux de recouvrement des feuillets de MoS<sub>2</sub>

La méthodologie employée pour déterminer le taux de recouvrement a été décrit précédemment (chapitre III). De façon similaire, nous avons pu estimer, à partir des données SPX et HREM, le taux de recouvrement des pavés de MoS<sub>2</sub> par le promoteur pour les catalyseurs sulfurés en phase liquide. Les différentes étapes des calculs effectués pour avoir cette estimation du nombre d'atomes de Co par feuillet de MoS<sub>2</sub> sont indiquées dans le Tableau 20.

Ces résultats confirment que la quantité de Co impliquée dans la formation de la phase active ne suffit pas à recouvrir la totalité des bords des cristallites, avec un taux de recouvrement variant entre 0,38 et 0,63. Pour tous les solides, les taux de recouvrement après sulfuration en phase liquide sont autour d'un recouvrement du Co sur la moitié des bords et des coins des feuillets comme suggéré par Herry<sup>5</sup>. Toutefois on observe un recouvrement légèrement plus important pour le solide sol-gel qui pourrait être en accord avec la valeur plus élevée de  $k_{Mo}$  obtenue pour ce solide.

**Tableau 20. Estimation du taux de recouvrement des pavés de MoS<sub>2</sub> par le promoteur pour 1,0.10<sup>22</sup> atomes Catalyseurs sulfurés en phase liquide.**

	SG-DeP	P-CeP	D43_dp15eP	PuraleP
% atomique Mo apparent (*)	2,79	3,72	5,15	2,03
% atomique Co apparent (*)	1,70	1,06	2,05	0,93
% MoS <sub>2</sub>	80,9	74,7	67,3	70,7
% CoMoS	43,6	41,6	35,0	28,9
Nombre d'atomes de Mo en MoS <sub>2</sub> (X)	2,3.10 <sup>20</sup>	2,8.10 <sup>20</sup>	3,5.10 <sup>20</sup>	1,4.10 <sup>20</sup>
Nombre d'atomes de Co en CoMoS (W)	7,4.10 <sup>19</sup>	4,4.10 <sup>19</sup>	7,2.10 <sup>19</sup>	2,7.10 <sup>19</sup>
Nombre d'atomes de Mo + Co en CoMoS et MoS <sub>2</sub> (X) + (W)	3,0.10 <sup>20</sup>	3,2.10 <sup>20</sup>	4,2.10 <sup>20</sup>	1,7.10 <sup>20</sup>
Taille moyenne des feuillets	24	27	27	24
Nombre d'atomes par feuillet (N)	61	75	75	61
Nombre d'atomes de bords + coins (N <sub>b+c</sub> )	24	27	27	24
Nombre de feuillets (Z) = (X+W) / (N)	4,9.10 <sup>18</sup>	4,3.10 <sup>18</sup>	5,6.10 <sup>18</sup>	2,7.10 <sup>18</sup>
Nombre d'atomes de Co par feuillet (C) = (W) / (Z)	15,0	10,3	12,8	10
Estimation du taux de recouvrement (C) / (N <sub>b+c</sub> )	0,63	0,38	0,48	0,42

(\*) Les pourcentages atomiques de Mo et de Co apparents sont calculés à partir des rapports  $I_{Mo}/I_{Al}$  et  $I_{Co}/I_{Al}$  et prennent donc en compte les différences observées sur ces valeurs. Seuls les atomes de Mo et de Co détectés par SPX sont considérés, les métaux non détectés ne pouvant participer à la phase active puisque étant soit agglomérés dans des particules peu ou pas sulfurables (par exemple CoMoO<sub>4</sub>) soit incorporés profondément sous la surface (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

### V.3. Corrélation avec les performances catalytiques

Parmi les catalyseurs évalués en HDS d'un gazole straight Run, quatre d'entre eux ont donc été caractérisés à l'état sulfure. Leurs performances catalytiques varient fortement pour 10 mL introduits dans le réacteur. Néanmoins, les masses volumiques de ces solides et leurs teneurs en Mo et Co étant très différentes, les quantités de métaux actifs introduits dans le réacteur varient également beaucoup selon le catalyseur. Ainsi il a été montré que ces performances dépendent fortement du nombre de moles de Mo (et donc aussi de Co) contenues dans ces 10 mL. Par conséquent la densité de ces catalyseurs (et donc la porosité des catalyseurs) est un facteur

important dans l'obtention d'une activité volumique élevée. Plus celle-ci est grande (plus la porosité est faible – tant que ça ne nuit pas à la diffusion des réactifs), plus la masse de solide est élevée et plus la quantité de métaux actifs dans le réacteur sera importante. Il reste à savoir si les performances catalytiques peuvent être corrélées à la quantité de phase active dans le réacteur pour chaque solide, à savoir le nombre de moles de Co en phase CoMoS (calcul décrit en annexes). Cette quantité molaire a été calculée en prenant en compte la masse de catalyseur introduite, la teneur nominale en Co, le pourcentage de phase CoMoS déterminé par SPX et les teneurs relatives en Co déterminées par SPX. On ne prend ainsi en compte que le Co visible par SPX, c'est-à-dire le Co que l'on suppose accessible à la sulfuration. La Figure 23 report donc la quantité molaire de Co en phase CoMoS présent dans le réacteur en fonction de la constante de vitesse apparente pour les trois températures de réaction. Une relation linéaire apparaît nettement entre les deux paramètres, mettant en évidence que les performances catalytiques de ces catalyseurs sont directement corrélées au nombre de sites actifs promus. Ainsi aucun de ces solides ne permet la création de nouveaux sites plus actifs.

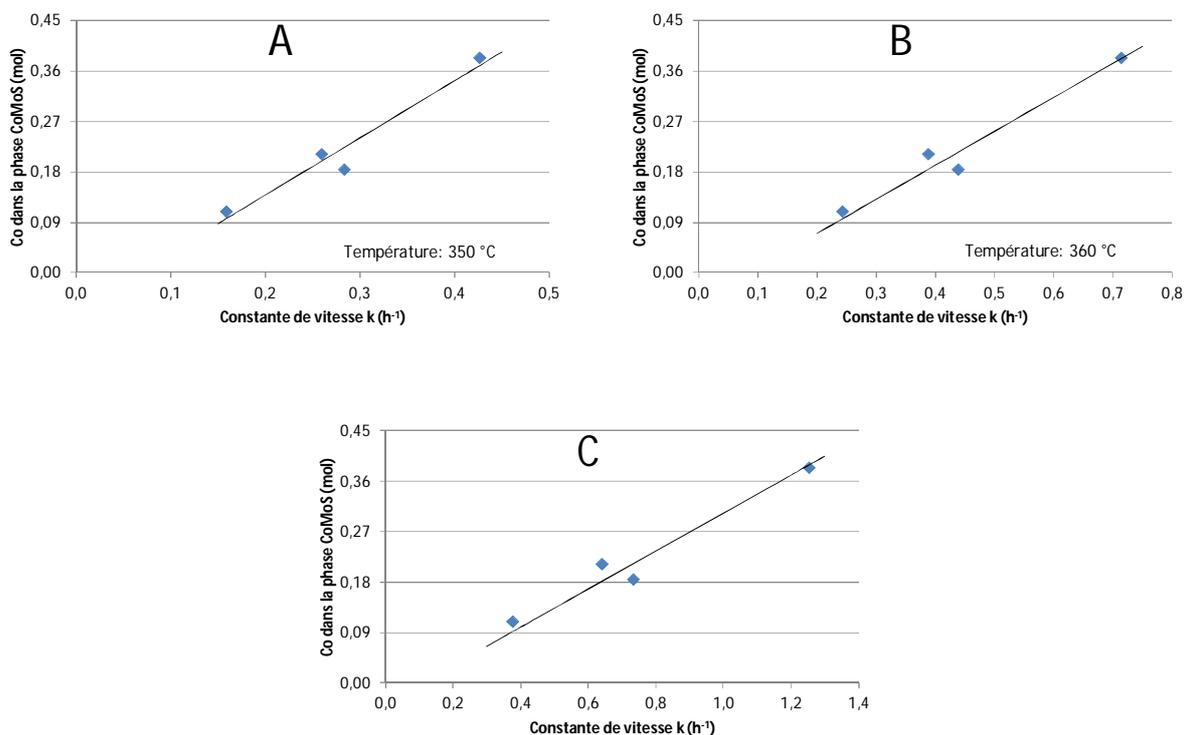


Figure 23. Quantité molaire de Co en phase CoMoS présent dans le réacteur en fonction de la constante de vitesse apparente pour les trois températures de réaction : A) 350 °C, B) 360 °C et C) 370 °C.

L'origine des quantités différentes de phase active est donc reliée majoritairement aux quantités en métaux actifs introduits pour chaque solide, c'est-à-dire aux masses de catalyseurs dans le réacteur. En effet, les tailles des feuillets de MoS<sub>2</sub> et leurs taux de recouvrements par le Co du même ordre de grandeur pour les quatre catalyseurs vont dans ce sens. Il n'est donc pas aberrant de constater que les constantes de vitesse calculées par mole de Mo introduit sont du même ordre de grandeur avec toutefois de légères variations selon le type de solide. Ces variations de  $k_{Mo}$  peuvent être expliquées par les caractérisations de la phase active de ces solides, mais aussi des précurseurs oxydes avant activation :

- Ainsi le catalyseur le plus performant de la série par mole de Mo, CoMo28,7AISG-DeP, est un catalyseur assez fortement chargé en Mo et en Co tout en étant bien dispersé à l'état oxyde (un peu de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est toutefois mis en évidence par Raman). Par conséquent les métaux actifs ne sont pas perdus dans la formation d'oxydes massiques indésirables. De plus à l'état sulfuré, il présente des feuillets de MoS<sub>2</sub> les plus petits, avec un taux de sulfuration du molybdène et un pourcentage de phase CoMoS élevés qui bénéficie donc d'une configuration favorable à la formation d'un nombre important de sites actifs par mole de Mo. La valeur du taux de recouvrement des feuillets de MoS<sub>2</sub> par le Co obtenue pour ce solide est également en accord avec cette conclusion.

- Le second solide avec le  $k_{Mo}$  le plus grand est CoMo14,1Al-PuraleP. Ce solide est le précurseur oxyde le mieux dispersé à l'état oxyde (ni Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ni CoMoO<sub>4</sub>), ce qui permet d'optimiser l'utilisation des métaux pour la formation de la phase active. A l'état sulfure, la taille de ses feuillets plus faible que dans le cas des deux solides suivants permet de maximiser le nombre de sites actifs.

- Les deux derniers catalyseurs avec les  $k_{Mo}$  les plus faibles sont donc d'une part le CoMo24,8AIP-CeP sur lequel a été mis en évidence CoMoO<sub>4</sub>, et d'autre part D43\_dp15eP dans lequel une fraction des métaux est perdue dans la matrice alumine et qui présente du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. De plus, ces solides présentent après activation les feuillets les plus grands.

## VI. Conclusion

Ce chapitre présente les performances catalytiques en HDS du gazole des solides sélectionnés à partir de leurs performances catalytiques en HDS du thiophène.

En raison de la quantité importante de catalyseur nécessaire à la réalisation du test pilote, une extrapolation des procédures de synthèse des supports s'est avérée nécessaire. L'extrapolation de la synthèse sol-gel a nécessité l'ajustement des paramètres de synthèse de façon à obtenir des résultats reproductibles. La modification des paramètres de synthèse a conduit à l'obtention de

propriétés texturales légèrement différentes de celles du solide préparé par lot de 2g, mais néanmoins adéquates dans le cadre de cette étude. Les extrapolations des synthèses des alumines peptisation ont conduit à des propriétés texturales similaires à celles du support préparé en faible quantité, sans nécessité d'ajustement des paramètres de synthèse.

Les propriétés texturales des catalyseurs ont montré une fragilité plus grande de ces supports à l'imprégnation que dans le cas des imprégnations en petite quantité. Toutefois, les propriétés texturales des catalyseurs extrapolés restent adéquates pour l'étude. L'extrapolation de la synthèse des catalyseurs voie directe a permis d'obtenir directement des solides à des quantités supérieures à 20 grammes en conservant les propriétés texturales des solides synthétisés en faibles quantités.

Une procédure de mise en forme des catalyseurs a été élaborée pour l'emploi de ces solides en micro pilote sur charge réelle. Néanmoins les pressions employées pour avoir des pastilles de compacité tactile et visuelle acceptables sont excessivement élevées, ce qui a conduit à des diminutions systématiques des surfaces spécifiques. Toutefois ces diminutions restent inférieures à 13% dans le cas d'un seul passage sous presse. Les diamètres de pores subissent une diminution d'autant plus élevée que les valeurs sont grandes sur le solide de départ : une diminution d'environ 25% est observée pour des diamètres de pore initiaux supérieurs à 10nm.

L'extrapolation des synthèses et la mise en forme des solides ne modifient pas la nature des espèces supportées comparativement aux synthèses en petites quantités, sauf dans le cas du solide peptisé pour lequel cette synthèse provoque un effondrement très important du support et la formation de l'oxyde  $\text{CoMoO}_4$ .

L'évaluation des solides en HDS d'un gazole contenant initialement 11270 ppm de soufre a permis d'obtenir des teneurs en soufre résiduel entre 9,6 et 133,1 ppm à 370°C. Concernant le meilleur catalyseur préparé par imprégnation classique sur une alumine sol-gel, la valeur de 9,6ppm obtenue à 370°C est du même ordre de grandeur que celles des catalyseurs commerciaux modifiés par l'ajout d'agents organiques. Ce solide s'avère donc particulièrement prometteur puisqu'il présente des performances très intéressantes malgré des étapes d'extrapolation et de mise en forme non optimisées. Ce catalyseur sol-gel reste le plus performant lorsque l'on compare les vitesses par mole de molybdène pour s'affranchir des teneurs en Mo différentes.

Dans le cas de solides voie directe à diamètre de pore 15 nm, l'augmentation de la teneur en molybdène de 27 à 43% conduit à des performances considérablement améliorées tout en conservant une constante de vitesse par mole de Mo du même ordre de grandeur.

Dans la gamme de taille de pore étudiée (de 4 à 15 nm), ce paramètre ne semble pas être déterminant concernant les performances en hydrodésulfuration de charge réelle. Néanmoins une diminution de la taille de pore entraîne une augmentation de la densité des catalyseurs, permettant l'introduction d'une plus grande quantité de phase active dans le réacteur.

Les performances catalytiques de ces catalyseurs sont linéairement corrélées au nombre de sites actifs promus. Aucun de ces solides ne permet la création de nouveaux sites plus actifs comparativement aux autres catalyseurs. Ainsi le catalyseur le plus performant est celui qui possède le plus de sites actifs. L'origine des quantités différentes de phase active est reliée principalement aux quantités en métaux actifs introduits dans le réacteur, c'est-à-dire aux masses de catalyseurs dans le réacteur.

## Références

1. Payen, E.; Grimblot, J.; Lavalley, J. C.; Daturi, M.; Maugé, F., Vibrational Spectroscopy in the Study of Oxide (Excluding Zeolites) and Sulfide Catalysts. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd: 2006.
2. Tang, C.-W.; Wang, C.-B.; Chien, S.-H., Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta* 2008, 473, 68-73.
3. Blanchard, P.; Payen, E.; Grimblot, J.; Poulet, O.; Loutaty, R., Effects of ethylenediamine on the preparation of HDS catalysts: Comparison between Ni-Mo and Co-Mo based solids. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, G.F. Froment, B. D. a. P. G., Ed. Elsevier: 1997; Vol. Volume 106, pp 211-223.
4. Frizi, N.; Blanchard, P.; Payen, E.; Baranek, P.; Lancelot, C.; Rebeilleau, M.; Dupuy, C.; Dath, J. P., Genesis of new gas oil HDS catalysts: Study of their liquid phase sulfidation. *Catalysis Today* 2008, 130, 32-40.
5. Herry, S.; Chassard, O.; Blanchard, P.; Frizi, N.; Baranek, P.; Lancelot, C.; Payen, E.; van Donk, S.; Dath, J. P.; Rebeilleau, M., Preparation of highly active gas oil HDS catalyst by modification of conventional oxidic precursor with 1,5-pentanediol. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, E.M. Gaigneaux, M. D. S. H. P. A. J. J. A. M. a. P. R., Ed. Elsevier: 2010; Vol. Volume 175, pp 567-570.
6. Herry, S., *Thèse de doctorat*. Université de Sciences et Technologies de Lille: France, 2006.



## **Conclusion générale**

---



## CONCLUSION GENERALE

Actuellement, le développement de catalyseurs d'HDS performants fait l'objet de nombreuses études. Les voies de recherche se focalisent sur l'optimisation de la phase active, au travers de l'utilisation de nouveaux précurseurs, l'ajout de dopants, l'emploi d'agents organiques, mais également sur l'amélioration du support classique, l'alumine- $\gamma$ , ou le développement de nouveaux supports. Il est admis que les propriétés chimiques du support peuvent modifier la morphologie de la phase active et la fraction de cobalt présent dans la phase CoMoS. Parallèlement, les propriétés physiques des supports peuvent aussi jouer un rôle indirect mais primordial sur l'activité. Ainsi des surfaces spécifiques élevées sont recherchées afin de favoriser une bonne dispersion des espèces métalliques. De même une taille de pore et un volume poreux élevés sont le gage d'un dépôt de quantités importantes de phase active et d'une diffusion aisée des réactifs et produits de réaction. Dans ce but, les synthèses des alumines en présence d'agents de structure se sont récemment développées et mettent en évidence des propriétés texturales améliorées par rapport à celles des alumines classiques.

Ce travail avait donc pour but l'étude de la synthèse d'alumines mésoporeuses en présence des structurants utilisées comme supports de catalyseurs d'HDS. Ainsi, deux voies de synthèses des alumines ont été retenues, une synthèse de type sol-gel (SG) et une synthèse avec une étape de mésostructuration post synthèse (PSM). Ces alumines sont ensuite imprégnées pour l'obtention de catalyseurs CoMo supportés. De plus, une troisième voie de synthèse directe de catalyseurs, dans laquelle les précurseurs de la phase active sont introduits en cours de préparation de l'alumine, a été développée.

Les résultats obtenus par la voie de mésostructuration post synthèse (PSM) montrent que cette approche permet l'obtention d'alumines présentant des propriétés texturales attrayantes. Un contrôle aisé de la taille de pore (et donc du volume poreux) est possible par le biais de l'étape de peptisation, tout en maintenant des surfaces spécifiques autour de  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . En effet, des surfaces spécifiques entre  $380$  et  $411 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , avec des tailles de pore comprises entre  $11,7$  et  $19,7 \text{ nm}$  et des volumes poreux entre  $1,26$  et  $2,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  sont obtenus. Dans le cas des alumines sol-gel, l'ensemble des solides préparés présente des propriétés physiques intéressantes et variées: surfaces spécifiques entre  $340$  et  $480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , volumes poreux entre  $0,67$  et  $1,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et diamètres de pore entre  $4,9$  et  $11,4 \text{ nm}$ .

Des alumines sol-gel et post synthèse (peptisation) ont été sélectionnées pour préparer des catalyseurs cobalt molybdène par imprégnation avec une solution de  $(\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4)\text{Co}_3$  et une

densité en molybdène de  $4 \text{ at}_{\text{Mo}} \cdot \text{nm}^{-2}$ . L'étape d'imprégnation des alumines entraîne pour les deux séries une modification plus ou moins importante des propriétés texturales selon les solides.

Sur la série de catalyseurs préparés à partir des alumines peptisation présentant de grandes surfaces et des diamètres de pore importants (supérieurs à 10 nm), les diminutions de surface spécifique et de diamètre de pore sont d'autant plus importantes que la valeur de départ est plus grande. L'étude des propriétés texturales aux différents stades de la préparation nous a permis de déterminer que cette modification intervient lors de l'étape d'imprégnation par la solution contenant les précurseurs. Concernant les solides sol-gel, les évolutions des propriétés texturales ne semblent pas prévisibles à partir des valeurs initiales d'aire spécifique et de diamètre de pore des supports, les supports présentant les valeurs les plus élevées n'étant pas les plus fragiles. Au final, la série de catalyseurs peptisation possède des surfaces spécifiques entre 230 et  $360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et des diamètres de pores entre 4,0 et 15,3 nm et les catalyseurs préparés à partir des alumines sol-gel des surfaces spécifiques entre 230 et  $450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et des diamètres de pore entre 4,0 et 7,4 nm. Il apparaît donc que l'on maintient pour ces solides des valeurs de surface spécifique et taille de pore très attrayantes par rapport à celles des alumines classiques.

Les catalyseurs ont été testés en HDS du thiophène à  $300^\circ\text{C}$ . Les résultats catalytiques obtenus sur les deux séries sont très prometteurs : les meilleures conversions pour les séries de catalyseurs peptisés et sol-gel sont respectivement de  $186,1 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  et de  $209,4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Ces valeurs de conversion sont inédites pour des catalyseurs HDS préparés à partir des précurseurs oxydes de la phase active sans ajout ni modifiant. La meilleure performance du solide sol-gel a été attribuée à un nombre de sites CoMoS plus important dû à une meilleure dispersion des métaux à l'état sulfure et un plus fort taux de sulfuration du molybdène et non à des différences de la morphologie de la phase active et du taux de recouvrement des feuillets de  $\text{MoS}_2$  par le Co.

Le mode de synthèse directe, basé sur le protocole de préparation des alumines peptisées, a conduit à l'obtention de catalyseurs ayant des surfaces spécifiques supérieures à celles des alumines peptisation préparées avec les mêmes paramètres de synthèse, avec des diamètres de pore équivalents. Cette nouvelle voie de synthèse, relativement simple à mettre en œuvre, permet donc de contourner le problème d'effondrement de la texture du support lors de l'imprégnation. Le SPX a montré qu'une partie du molybdène et du cobalt n'est pas détectée en surface et se trouve donc dans la matrice alumine. Cette incorporation des espèces métalliques pourrait être à l'origine de la conservation de la structure poreuse et de l'augmentation de la surface spécifique. Les solides présentent des conversions importantes en HDS du thiophène et très supérieures à celles des catalyseurs supportés sur l'alumine correspondante. Le meilleur catalyseur de la série, chargé à 27 %

en masse de  $\text{MoO}_3$ , présente une activité en HDS du thiophène à  $300^\circ\text{C}$  de  $187,4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Cette performance s'avère supérieure à celle de son homologue imprégné malgré un taux de recouvrement des feuillets de  $\text{MoS}_2$  par le Co plus faible vraisemblablement dû à l'incorporation du cobalt dans l'alumine, et a été reliée à la présence de plus petits feuillets de  $\text{MoS}_2$ .

La synthèse voie directe permet de s'affranchir des limitations en teneur dues au volume poreux lors d'une imprégnation à sec et permet donc de préparer des catalyseurs très chargés en molybdène. La capacité de ces catalyseurs voie directe à admettre des teneurs aussi importantes que 43%  $\text{MoO}_3$ , en conservant une bonne dispersion, a été vérifiée par spectroscopie Raman. Sur deux séries de solides voie directe, l'augmentation de la teneur en molybdène de 27 à 39 et 43%  $\text{MoO}_3$  conduit à une augmentation de la vitesse de conversion en HDS du thiophène de plus de 60%. Ainsi, une vitesse de conversion de  $137,4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$  a été obtenue à  $273^\circ\text{C}$  pour un catalyseur à 43% en  $\text{MoO}_3$ , ce qui représente une performance hors norme pour un catalyseur d'HDS préparé sans ajout ni modifiant. L'augmentation de la conversion a été attribuée à une augmentation de la quantité de cobalt détectée en surface par SPX, avec un pourcentage de phase CoMoS au moins maintenu et une meilleure décoration des feuillets de  $\text{MoS}_2$ .

Nous basant sur les excellents résultats obtenus en HDS du thiophène, les meilleurs catalyseurs, un pour chaque famille sol-gel, peptisé et voie directe, ont été retenus pour un test sur charge réelle de type gazole. La synthèse voie directe, pour laquelle la taille de pore peut être aisément modulée, a été mise à profit pour préparer des solides conservant de bonnes propriétés texturales avec des tailles de pores entre 5 et 15 nm afin de vérifier l'influence de la porosité sur l'activité en HDS de gazoles contenant donc des molécules plus lourdes. A notre connaissance, l'utilisation d'alumines mésoporeuses dans un test d'hydrodésulfuration de gazoles n'avait jamais été reportée. La préparation de grandes quantités de solide et leur mise en forme, indispensables pour le test gazole, ont introduit des difficultés supplémentaires et ont été mises au point au cours de cette étude.

L'évaluation des solides en HDS d'un gazole straight run (SRGO) contenant initialement 11270 ppm de soufre a permis d'obtenir des teneurs en soufre résiduel entre 9,6 et 133,1 ppm à  $370^\circ\text{C}$ . Concernant le meilleur catalyseur préparé par imprégnation classique sur une alumine sol-gel, la valeur de 9,6 ppm obtenue à  $370^\circ\text{C}$  est du même ordre de grandeur que celles des catalyseurs commerciaux modifiés par l'ajout d'agents organiques. Ce solide s'avère donc particulièrement prometteur puisqu'il présente des performances très intéressantes malgré des étapes d'extrapolation et de mise en forme non optimisées. Ce catalyseur sol-gel reste le plus performant lorsque l'on compare les vitesses par mole de molybdène.

Dans le cas des solides voie directe à diamètre de pore 15 nm, l'augmentation de la teneur en molybdène de 27 à 43% conduit à des performances considérablement améliorées tout en conservant une constante de vitesse par mole de Mo du même ordre de grandeur. Indépendamment du coût des matières premières, une approche pour l'amélioration des performances est donc l'augmentation de la teneur en molybdène, autorisée par cette nouvelle synthèse voie directe. Dans ce cas et contrairement à l'imprégnation classique, les catalyseurs, même fortement chargés, conservent la même activité par mole de molybdène.

Dans la gamme de taille de pore étudiée (de 4 à 15 nm), ce paramètre ne semble pas être déterminant concernant les performances en hydrodésulfuration de charge réelle. Néanmoins une diminution de la taille de pore entraîne une augmentation de la densité des catalyseurs, permettant l'introduction d'une plus grande quantité de phase active dans le réacteur.

Il a été de plus montré que les performances catalytiques en HDS du SRGO de ces catalyseurs sont linéairement corrélées au nombre de sites actifs promus CoMoS. Aucun de ces solides ne permet la création de nouveaux sites plus actifs. Ainsi le catalyseur le plus performant est celui qui possède le plus de sites actifs. L'origine des quantités différentes de phase active a été attribuée principalement aux quantités en métaux actifs introduits dans le réacteur qui dépendent fortement de la densité du catalyseur. Par conséquent, les constantes de vitesse calculées par mole de Mo introduit sont du même ordre de grandeur pour tous ces solides avec toutefois de légères variations selon le type de catalyseur. Des paramètres tels que taille de feuillets de MoS<sub>2</sub>, taux de sulfuration, taux de recouvrements, dispersion des précurseurs oxydes correspondants sont à prendre en compte pour expliquer ces variations.

En perspectives, un complément d'analyses des solides en phase sulfure serait nécessaire pour mieux comprendre le comportement complexe des solides étudiés et en particulier l'impact de la texture sur la morphologie de la phase active et sur la promotion. De plus, l'étape de mise en forme des catalyseurs mésoporeux abordée lors de cette étude est un point clé pour une future utilisation de ces solides pour les charges réelles et nécessiterait une phase complète d'optimisation.

Pour ces nouveaux supports, nous avons travaillé avec un unique rapport Co/Mo égal à 0,5 imposé par la stœchiométrie du précurseur utilisé. Dans de nombreux solides, nous avons observé après l'étape de calcination la formation d'entités Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui cependant ne nuisaient pas aux performances catalytiques. Il apparaît donc intéressant de faire varier ce rapport Co/Mo notamment vers les plus faibles valeurs et d'en chercher l'optimum pour nos nouvelles synthèses.

Toujours dans le cadre du raffinage pétrolier, ces nouvelles méthodes de synthèses menant à des solides très actifs, pourraient s'avérer extrêmement intéressantes pour améliorer les performances catalytiques de catalyseurs NiMo(W) de prétraitement intervenant en amont des procédés de craquage catalytique et d'hydrocraquage pour l'hydrotraitement de coupes distillats sous vide, beaucoup plus lourdes que la charge gazole pour laquelle nous n'avons pas vu d'influence directe de la porosité des catalyseurs sur les résultats catalytiques.



## **Annexes : Techniques expérimentales**

---



## I. Test catalytique sur molécule modèle (thiophène)

Des tests catalytiques en HDS du thiophène ont été effectués sur les catalyseurs obtenus. Le test est réalisé à pression atmosphérique sur une masse de 200 mg de catalyseur dans un microréacteur en verre. Dans notre cas, les catalyseurs utilisés sont toujours sous forme de poudre.

### I.1. Protocole opératoire et conditions de test

La sulfuration ou activation du précurseur oxyde est réalisée in-situ par un mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S dans les proportions 90/10 avec un débit total de 100 mL.min<sup>-1</sup>. La rampe en température s'effectue à raison de 6 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 400 °C. Après un palier de deux heures, le four est refroidi jusqu'à la température de réaction désirée (300 °C ou 273 °C), température à laquelle le solide est mis en contact avec le flux de H<sub>2</sub> contenant le thiophène. La pression de vapeur saturante du thiophène est maintenue à une valeur constante de 50 torrs grâce au bain d'eau thermostaté à 15 °C. Ceci permet d'obtenir une fraction molaire en thiophène de 6,6% avec un débit d'hydrogène fixé à 10 mL.min<sup>-1</sup>. Le flux d'H<sub>2</sub>S n'est interrompu que lorsque le thiophène passe réellement dans le réacteur.

### I.2. Analyse des échantillons

Au cours de la réaction, chaque 40 minutes le mélange gazeux en sortie du réacteur est prélevé puis injecté dans un chromatographe en phase gazeuse. Les chromatogrammes montrent 4 pics de sortie : butane (t=5 min), butène 2 cis et trans (5,8 et 5,9 min) et butène-1 (6,1 min), thiophène non converti (10,5 min). Les produits d'hydrogénation du thiophène comme l'hydrothiophène (7,2-8,2 min) et le tétrahydrothiophène (20,4-22 min) ne sont pas observés dans notre cas.

Le taux de conversion  $\alpha$  est calculé au cours du temps par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\sum \frac{S_i}{4}}{\sum (\frac{S_i}{4} + \frac{1}{3,4} S_t + \frac{1}{3,4} S_{ht})}$$

$S_i$  : Surface produit i de désulfuration

$S_t$  : Surface thiophène

$S_{ht}$  : Surface hydrothiophène ou tétrahydrothiophène

Les résultats obtenus peuvent être exprimés en vitesse de conversion du thiophène,  $v$  ( $\text{L.h}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$ ) :

$$v = \frac{\alpha \cdot D_{\text{thio}}}{m_{\text{cata}}}$$

Débit  $\text{H}_2 = 1,2 \text{ L.h}^{-1} \rightarrow D_{\text{thio}} = 9,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$  ou  $0,0848 \text{ L.h}^{-1}$

### I.3. Tests de reproductibilité

La reproductibilité du test a été vérifiée pour deux échantillons sol-gel passés chacun deux fois en test. Le Tableau 1 présente les conversions obtenues avec l'écart entre les deux tests.

**Tableau 1. Résultats de reproductibilité du test thiophène à 300 °C des catalyseurs sol-gel.**

Catalyseur	Conversion 1 ( $\text{L.h}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ )	Conversion 2 ( $\text{L.h}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ )	Ecart (%)
CoMo26,1AISG-D	209,5	211,2	0,8
CoMo22,8AISG-B	145,9	147,6	1,2

La reproductibilité du test a été vérifiée également pour les catalyseurs peptisés. Ainsi, le Tableau 2 présente les conversions obtenues pour deux échantillons peptisés avec l'écart entre les deux tests.

**Tableau 2. Résultats de reproductibilité du test thiophène à 300 °C des catalyseurs peptisation.**

Catalyseur	Conversion 1 ( $\text{L.h}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ )	Conversion 2 ( $\text{L.h}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ )	Ecart (%)
CoMo25,4AIP-B	147,1	145,0	1,4
CoMo24,8AIP-C	186,1	189,1	1,6

Dans les deux cas, les faibles écarts obtenus montrent la bonne reproductibilité du test.

## II. Tests catalytiques sur charge réelle en micro-pilote

La charge de gazole utilisée lors des tests catalytiques en micro-pilote est de type SRGO OPE 5016, contenant 11270 ppm de soufre ; elle a été dopée avec du diméthylsulfure (DMDS) à 2% en poids et a été utilisée comme charge de sulfuration. Les principales caractéristiques de cette charge sont donnée dans le Tableau 3.

**Tableau 3. Principales caractéristiques de la charge OPE 5016.**

Masse Volumique @ 15°C	0,8604 g/ml
Cetane Index ASTM D 4737	53,74 -
Cetane Index ASTM D 976	50,68 -
Color ASTM D1500	0,9 -
Total Nitrogen by Chemiluminescence	135,0 ppm
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 20°C	8 132 mm <sup>2</sup> /s
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 40°C	4 680 mm <sup>2</sup> /s
Bromine Number ASTM D1159	1,4 g Br/100g
Sulphur by XRF LQ=8ppm	11270,0 ppm wt
Aromatics HPLC IP391 Mono	18,2 % wt
Aromatics HPLC IP391 Di	7,5 % wt
Aromatics HPLC IP391 Tri	2,0 % wt
Aromatics HPLC IP391 Total	27,7 % wt

### II.1. Description du micro-pilote

Le micro-pilote installé au laboratoire (Figure 1) est constitué d'un réacteur de 0,8 cm de diamètre interne présentant une longueur isotherme de lit catalytique de 40 cm. Le four est équipé de cinq coquilles de chauffe commandées par des régulateurs de type West 4400 permettant d'atteindre des températures maximales de 400°C. Une pompe HPLC de modèle 305 Gilson permet l'injection du gazole dans l'unité. Le flux gazeux est géré par un débitmètre massique de type Brooks 5850 TR. En sortie de réacteur, un déverseur de type Mity-Mite (MM) permet de maintenir la pression du réacteur à 35 bars ( $\pm$  0,5 bars) tout en récupérant simultanément à pression atmosphérique les phases liquide et gazeuse. En aval du Mity-Mite, un échantillonneur permet le

prélèvement d'échantillons liquides (dans les « strippers ») en sortie de test à pression atmosphérique tout en canalisant la phase gazeuse vers un chromatographe rapide ( $\mu$ -GC).

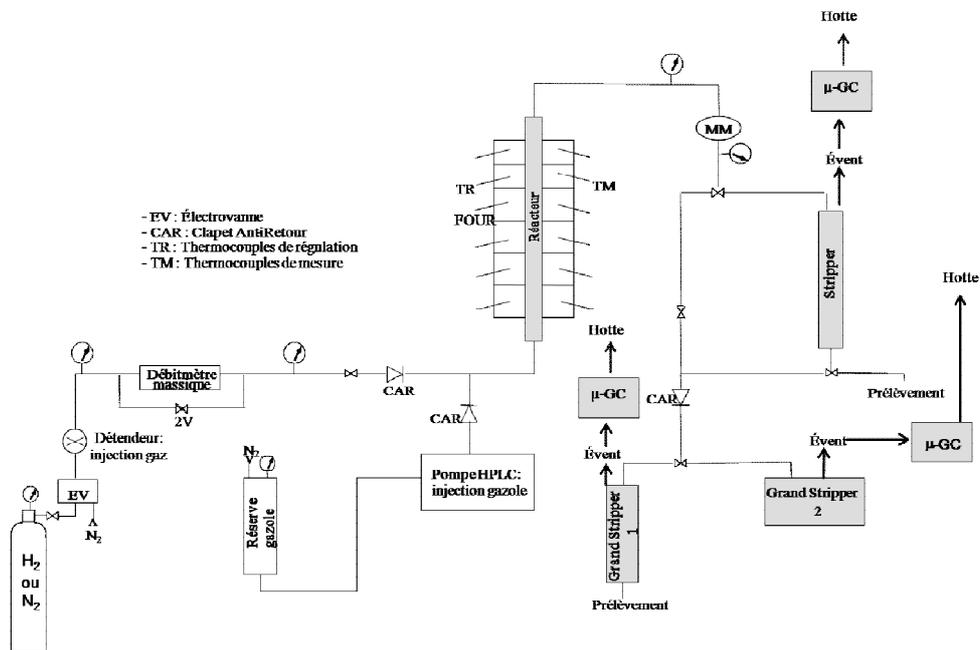


Figure 1. Schéma fonctionnel du micro-pilote.

## II.2. Protocole opératoire et conditions de test

Le déroulement d'un test catalytique en micro-pilote sur charge réelle comporte plusieurs étapes :

- le chargement du réacteur,
- le séchage du catalyseur,
- le mouillage du lit catalytique,
- la sulfuration,
- le test du catalyseur à différentes températures,
- les analyses des phases gaz et liquides.

### II.2.a. Chargement du réacteur

Le réacteur présente un diamètre interne  $D$  de 8 mm, avec une longueur isotherme du lit catalytique de 40 cm. La taille réduite du diamètre du réacteur ainsi que les faibles débits liquides

appliqués pendant les tests impliquent de diluer le catalyseur dans un inerte de petite taille, le carbure de silicium (SiC), de manière à éviter le passage de la charge par des chemins préférentiels. Aux extrémités du réacteur, deux lits de particules de SiC de tailles différentes sont placés afin d'éviter l'entraînement du lit catalytique dans le reste du circuit réactionnel. La Figure 2 reporte le profil du réacteur après chargement.

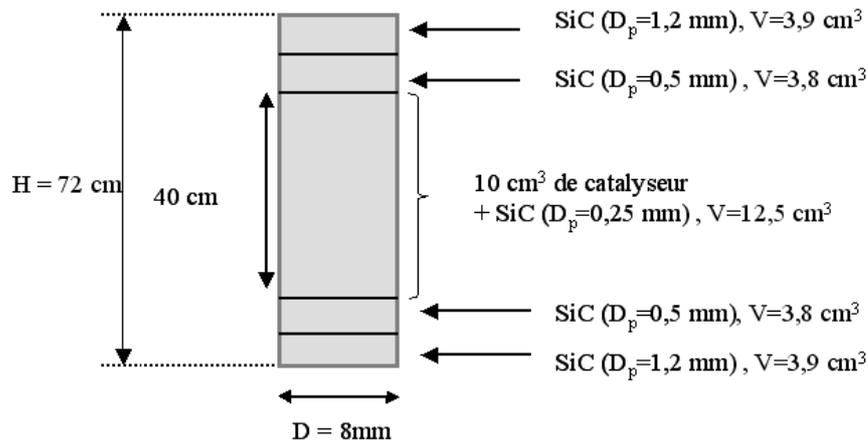


Figure 2. Vue de profil du réacteur chargé (coupe longitudinale).

### II.2.b. Séchage du catalyseur

Le séchage est effectué à pression atmosphérique sous flux d'azote à une température de  $30^\circ\text{C}$  pendant 60 heures quel que soit le catalyseur étudié.

### II.2.c. Mouillage du catalyseur

Avant d'être sulfuré, le catalyseur est préalablement mouillé à une température de  $80^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. Cette étape est réalisée sous une pression d'hydrogène de 35 bars avec la charge de sulfuration (OPE 3158) dopée à 2% en poids de DMDS et à une VVH de  $10 \text{ h}^{-1}$ , la VVH étant définie comme le débit volumique de phase liquide par unité de volume de catalyseur. On travaille ainsi à VVH élevée afin d'optimiser le mouillage de tous les extrudés.

### II.2.d. Sulfuration

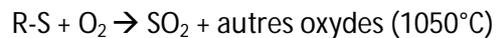
Elle est réalisée avec une VVH de 2 h<sup>-1</sup> (soit un débit de charge de 0,02 L.h<sup>-1</sup>) et un débit d'hydrogène de 5 NL.h<sup>-1</sup>. Deux paliers de température sont effectués, l'un à 220 °C pendant 3 heures et l'autre à 350 °C pendant 11 heures. A la fin de ce dernier palier, l'étape d'activation est terminée et le test débute.

### II.2.e. Test et prélèvements

Les catalyseurs sont testés à VVH=2 h<sup>-1</sup> avec la charge OPE 5016. Deux prélèvements liquides sont effectués pour chaque température : 350, 360 et 370 °C. La rampe de température appliquée est de 30 °C.h<sup>-1</sup> avec une période de stabilisation de la température de 12 heures. Les échantillons de gazole désulfuré sont alors prélevés à pression atmosphérique puis « strippés » ex-situ à l'azote afin d'éliminer l'H<sub>2</sub>S piégé dans la phase liquide.

## II.3. Analyses des échantillons liquides

La teneur résiduelle en soufre global dans les gazoles désulfurés est ensuite déterminée par fluorescence UV. L'appareil utilisé est l'ANTEK 9000S. La méthode de dosage est basée sur la pyrofluorescence<sup>TM</sup>, méthode brevetée de quantification rapide et exacte. La combustion à haute température, suivie de la quantification de SO<sub>2</sub> par fluorescence UV permet l'analyse d'échantillons contenant de 500 ppb à plusieurs pourcents de soufre. Le signal issu de la fluorescence est alors amplifié par un photomultiplicateur. Le mécanisme mis en jeu est le suivant :



Deux méthodes d'analyse correspondant à deux gammes de teneurs en soufre ont été utilisées pour déterminer la teneur en soufre résiduel des échantillons de gazole : l'une allant de 50 à 300 ppm et la seconde de 0 à 100 ppm.

## II.4. Loi de vitesse de la réaction d'HDS

Le bilan de matière sur le soufre dans une tranche fixe de volume  $dV$  de réacteur, considéré comme un réacteur piston en régime permanent, s'écrit :  $F_S + v_S r dV = F_S + dF_S$ , c'est-à-dire  $-r dV = dF_S$  soit  $-r dV = d(QS)$ , où  $F_S$  et  $F_S + dF_S$  sont les flux de soufre en entrée et sortie de la tranche  $dV$ ,  $Q$  est le débit volumique,  $v_S$  est le coefficient stœchiométrique du S,  $r$  est la vitesse de réaction et  $S$  est la concentration en soufre. Si  $Q$  est uniforme et pour une cinétique d'ordre  $n$  par rapport au soufre, la relation s'écrit  $kdV/Q = -dS/S^n$ , où  $k$  est la constante de vitesse et  $n$  l'ordre de la réaction par rapport au soufre. Son intégration entre l'entrée et la sortie du réacteur permet d'aboutir à une relation entre la constante de vitesse apparente de la réaction  $k$ , le débit volumique de phase liquide par unité de volume de catalyseur  $VVH$ , la teneur en soufre initiale  $S_0$  et la teneur en soufre de l'effluent  $S$ , en envisageant une loi de vitesse d'ordre  $n$  ( $n > 1$ ) par rapport au soufre. La relation

$$k = \frac{VVH}{n-1} \left( \frac{1}{S^{n-1}} - \frac{1}{S_0^{n-1}} \right) \text{ est ainsi obtenue avec :}$$

- $k$  : constante apparente de vitesse en  $h^{-1}$ ,
- $VVH = 2 h^{-1}$  dans les conditions de test ;
- $S_0$  : concentration en soufre initiale de la charge à désulfurer (11270 ppm),
- $S$  : concentration en soufre à la température considérée,
- $n$  : ordre moyen par rapport au soufre.

## III. Préparation des échantillons sulfurés

Des échantillons sulfurés en phase gaz ou liquide sont préparés pour les analyses SPX et METHR.

### III.1. Sulfuration en phase gaz

Les échantillons sulfurés en phase gaz sont activés dans un microréacteur en verre en suivant le même protocole de sulfuration que celui utilisé lors des tests thiophène. Ainsi les échantillons ont

été analysés pour une température de sulfuration de 400 °C pendant 2 heures le test est réalisé à pression atmosphérique sur une masse d'environ 100 mg de catalyseur.

La sulfuration ou activation du précurseur oxyde est réalisée in-situ par un mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S dans les proportions 90/10 avec un débit total de 100 mL.min<sup>-1</sup>. La rampe en température s'effectue à raison de 6 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 400 °C pendant un palier de deux heures. Après le palier atteint, le microréacteur est fermé, de façon à éviter le contact à l'air, et sorti du four. Ainsi le microréacteur est refroidi rapidement à température ambiante.

### **III.2. Sulfuration en phase liquide**

Les échantillons sulfurés en phase liquide sont activés en micro-pilote en suivant le même protocole de sulfuration que celui utilisé lors des tests catalytiques. Ainsi les échantillons ont été analysés pour une température de sulfuration de 350 °C pendant 11 heures.

Une fois la température et le temps atteints, le réacteur est refroidi rapidement jusqu'à 30°C. L'injection du mélange de sulfuration (gazole + DMDS à 2% en poids) est alors stoppée et le pilote est dépressurisé. Le réacteur est alors déchargé sous un flux d'azote dans du toluène pour un premier lavage et transféré et conservé en boîte à gants sous argon. L'échantillon est ensuite transféré dans du pentane en boîte à gants pour un second lavage. Pour l'analyse SPX, quelques grains de solide sont extraits du pentane et placés dans un réacteur étanche sous flux d'N<sub>2</sub>, ensuite un séchage à 40°C pendant 15 heures sous N<sub>2</sub> est alors effectué afin d'éliminer le solvant avant l'analyse. Pour l'analyse METHR, il n'est pas nécessaire d'éliminer le solvant, l'échantillon à analyser est broyé dans le pentane et une goutte de suspension est déposée sur la grille d'observation.

## **IV. Caractérisations physico-chimiques**

### **IV.1. Adsorption – désorption d'azote**

Les propriétés physiques des échantillons ont été mesurées par physisorption d'azote. Cette méthode permet de mesurer la surface spécifique (méthode BET), la répartition poreuse (méthode BJH ou NLDFT) et le volume poreux. Par ailleurs, l'analyse de la forme de l'isotherme et de l'hystérèse entre l'adsorption et la désorption permet d'accéder à des informations précieuses sur la morphologie du composé étudié.

### IV.1.a. Principe

Le principe de cette méthode consiste à adsorber une monocouche d'azote à la surface du solide. La température d'adsorption est la température d'azote liquide, soit -196 °C. La mesure se fait donc aux faibles valeurs de pression relative ( $P/P_0 < 0,2$ ). La surface spécifique est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe BET (Brunauer, Emmett, Teller) :

$$\frac{1}{W \cdot \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

avec :  $W$ , masse adsorbée

$W_m$ , masse adsorbée d'une monocouche

$P$ , pression de l'adsorbat

$P_0$ , pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbat à la température de l'isotherme

$C$ , constante B.E.T., liée à l'énergie d'adsorption de la première couche

Les valeurs de  $W_m$  et  $C$ , déterminées à partir de l'équation précédente, ainsi que la valeur de la surface utile d'une molécule d'azote (en général 16,2 Å<sup>2</sup>) permettent de calculer la surface de l'échantillon.

La répartition poreuse est obtenue par traitement BJH (Barrett, Joyner, Halenda) de la branche de désorption de l'isotherme. A partir de l'équation de Kelvin, et en supposant des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, il est possible de relier le volume adsorbé pour une pression  $P$  à un rayon de pore :

$$\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = - \frac{f \cdot V_m \cdot \gamma}{(r_p - t) \cdot R \cdot T}$$

avec :  $f$ , facteur propre à la forme de pores ( $f = 2$  pour un pore cylindrique)

$V_m$ , volume molaire de l'azote liquide ( $V_m = 34,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\gamma$ , tension superficielle de l'azote liquide ( $\gamma = 8,88 \text{E-}03 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$r_p$ , rayon du ménisque

$t$ , épaisseur de la monocouche adsorbée

$R$ , constante des gaz parfaits

$T$ , température absolue en °K

#### IV.1.b. Conditions d'analyse

Une masse connue d'échantillon (environ 0,100 g) est dégazée à 250 °C pendant 8 h. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est effectuée à -196 °C sur un appareil TRISTAR de MICROMERITICS.

#### IV.1.c. Interprétation des isothermes

L'allure des isothermes d'adsorption physique est un bon indicateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. L'analyse de ces isothermes peut être faite par comparaison avec la classification de l'IUPAC<sup>1</sup>. L'isotherme d'adsorption de type I (Figure 3) est obtenue avec des adsorbants purement microporeux qui se remplissent à des pressions relatives d'autant plus basses que la taille de pores est faible.

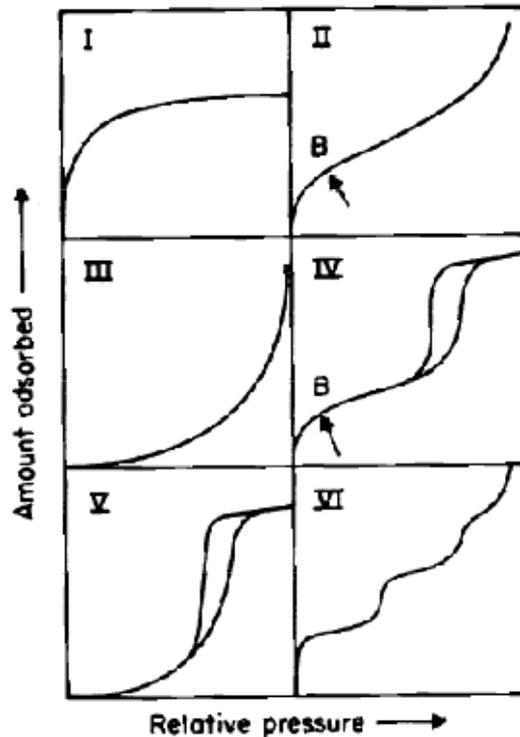


Figure 3. Classification des isothermes d'adsorption physiques donnée par l'IUPAC<sup>1</sup>.

L'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. L'isotherme d'adsorption de type IV présente une allure similaire à celle de type II pour les basses pressions relatives. Néanmoins, pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une

condensation capillaire dans les mésopores aux hautes valeurs de  $P/P_0$ . La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et une hystérèse est généralement observée à la désorption. Les isothermes d'adsorption de type III et V sont beaucoup plus rares. L'inversion de courbure au départ de l'isotherme d'adsorption caractérise une interaction adsorbant/adsorbat faible. Ce type d'isotherme est par exemple observé dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau sur une surface hydrophobe. L'isotherme d'adsorption à marches de type VI est observée uniquement dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches se forment les unes après les autres (c'est le cas pour certains carbonés).

## IV.2. Diffractions des rayons X (DRX)

### IV.2.a. Principe

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde ( $\lambda$ ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg (équation 1.1) :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (1.1)$$

avec :  $d_{hkl}$ , distance réticulaire

$\theta$ , angle de Bragg (rad)

$\lambda$ , longueur d'onde du faisceau incident (Å), dans notre cas,  $\lambda = 1,5406$

$n$ , ordre des raies

### IV.2.b. Conditions d'analyses

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D5005 utilisant une source  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5406$  Å) comme source de rayons X. Les diffractogrammes ont été enregistrés pour  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$  (larges angles) par pas de  $0,05^\circ$  (un pas toutes les 2 s). Les diffractogrammes aux larges angles permettent de déterminer la structure cristalline de l'échantillon analysé par comparaison avec la base de données JCPDS.

### IV.3. Spectroscopie Raman (LRS)

Les spectres sont enregistrés avec une microsonde Raman infinity de type XY de marque Horiba Jobin-Yvon, équipée d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. La longueur d'onde excitatrice est la raie à 532,16 nm d'un laser YAG. Un filtre atténuateur est utilisé pour diminuer la puissance du laser et il a été vérifié qu'à cette puissance, aucune dégradation des échantillons analysés n'est observée.

### IV.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

#### IV.4.a. Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX ou XPS pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface particulièrement bien adaptée à la caractérisation des catalyseurs. Elle permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent également être extraites des spectres SPX normalisés en se basant sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie.

Le spectromètre utilisé est de type ESCALAB 220XL (VG Scientific). Un monochromateur permet d'obtenir une largeur de spot de 1 mm, la puissance fournie est de 100 Watts. Le vide dans la chambre d'analyse de l'appareil est de l'ordre de  $10^{-10}$  torr. La source utilisée est la raie  $K\alpha$  de l'aluminium, son énergie est de 1486,6 eV. La profondeur d'analyse est limitée par le libre parcours moyen des électrons dans la matière. Le signal enregistré est donc représentatif de la composition des premières couches atomiques (au maximum 10 nm).

Le photopic de l'Al2p, dont l'énergie de liaison est fixée à 74,6 eV, est utilisé comme référence pour recalibrer 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'Al2p positionné à 74,6 eV,
- soustraction de la contribution des raies satellites  $K\alpha_3$  et  $K\alpha_4$ ,
- utilisation d'une ligne de base de type Shirley,

- décomposition des spectres à l'aide d'une fonction mixte gaussienne-lorentzienne (G/L=30%).

La spectroscopie SPX permet de quantifier, à partir de l'intensité des signaux obtenus pour chaque élément analysé d'un échantillon donné, le pourcentage atomique de l'élément considéré en se basant sur le modèle du solide infiniment épais. L'aire normalisée  $\alpha_i$  est obtenue à partir de la formule suivante :

$$\alpha_i = \frac{I_i}{SF_i \cdot T_i \cdot (1486,6 - EI_i)^{0,75}}$$
, où  $I_i$ ,  $SF_i$ ,  $T_i$  et  $EI_i$  représentent respectivement l'aire du pic SPX, la section efficace, le facteur de transmission et l'énergie de liaison de l'élément  $i$ . Le calcul de l'aire normalisée pour un élément  $i$  conduit alors au pourcentage atomique  $X_i$  de l'élément considéré dans l'échantillon : 
$$X_i = \frac{\alpha_i}{\sum_i \alpha_i}$$
.

#### IV.4.b. Conditions d'analyse

Les catalyseurs sulfurés (cf. III. Préparation des échantillons sulfurés) sont introduits dans la chambre du spectromètre à l'aide d'une boîte à gants sous gaz inerte ( $N_2$ ) relié à l'appareil. Ainsi, lors de toutes les étapes de sulfuration, de lavage, de stockage et de transfert en chambre d'analyse, les solides ne sont jamais mis en contact avec l'air. L'absence de réoxydation importante des catalyseurs lors de leur transfert a été vérifiée pour tous les solides analysés par l'absence de sulfates très facilement mis en évidence par cette technique (pic du  $S_{2p}$  à 169 eV).

Une méthodologie de décomposition des spectres SPX du  $S_{2p}$ , du  $Mo_{3d}$  ainsi que du  $Co_{2p}$  a été mise au point en se basant sur des études précédemment réalisées sur ce type d'échantillons<sup>2-4</sup>. Elle permet d'isoler les différentes espèces à base de Mo et de Co et ainsi de quantifier l'évolution de ces espèces au cours de la sulfuration en phase liquide ou en phase gaz. Les décompositions ont été réalisées avec le logiciel CASA XPS.

#### IV.4.c. Décomposition des spectres SPX du $S_{2p}$ et $Mo_{3d}$

Les spectres SPX du  $Mo_{3d}$  des échantillons sulfurés présentent une enveloppe complexe composée des contributions des différentes espèces à base de Mo et du niveau 2s du soufre. A un état chimique

du molybdène correspond un doublet associé aux niveaux 3d5/2 et 3d3/2. Au cours de la sulfuration, les différentes espèces à base de Mo qui sont mises en évidence sont :

- Mo<sup>IV</sup> : MoS<sub>2</sub>,
- Mo<sup>V</sup> : oxysulfures de Mo<sup>V</sup>,
- Mo<sup>VI</sup> : Mo oxyde non sulfuré.

La décomposition s'effectue en plusieurs étapes : dans un premier temps, le spectre du S2p doit être décomposé car cela permet d'obtenir les positions et intensités du photopic S2s présent dans le niveau du Mo3d. En effet, pour une espèce donnée, les positions et intensités des spectres du S2p et S2s sont liées entre elles par des relations mathématiques puisqu'il s'agit de deux niveaux de cœur. Ainsi, la connaissance des caractéristiques des spectres du S2p permet grâce à ces relations de déduire les positions et intensités des pics du S2s et ce, pour les deux types de soufre rencontrés dans ces solides : S<sup>2-</sup> et S<sub>2</sub><sup>2-</sup> (S).

Ensuite, le spectre du Mo3d est décomposé en 8 composantes (6 pour le Mo3d et 2 pour le S2s). De même pour chaque espèce de Mo, des relations (ou contraintes) peuvent être établies entre les pics Mo3d5/2 et Mo3d3/2. Ces contraintes sont issues de la littérature et d'analyse de solides de référence.

Dans un premier temps, le spectre du S2p est décomposé en 4 contributions (S<sub>2p3/2</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2p1/2</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2p3/2</sub><sup>-</sup>, S<sub>2p1/2</sub><sup>-</sup>). Les contraintes reliant ces composantes sont résumées dans le Tableau 4, les relations suivantes devant en effet être respectées :

- $I(S_{2p3/2})/I(S_{2p1/2}) = 2$ , I étant l'aire du pic ;
- $EI(S_{2p1/2}) - EI(S_{2p3/2}) = 1,2$  eV, EI étant l'énergie de liaison.

**Tableau 4. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions du S2p.**

Contribution	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
S <sub>2p3/2</sub> <sup>2-</sup> (A)	A = FWHM <sub>Al2p</sub> * 0,84 (±0,1 eV)	/	161,9 ; 161,3
S <sub>2p1/2</sub> <sup>2-</sup> (A')	A*1,1		A*0,5
S <sub>2p3/2</sub> <sup>-</sup> (B)	A*1	/	163,3 ; 162,7
S <sub>2p1/2</sub> <sup>-</sup> (B')	A*1,1		B*0,5

Remarque 1 : « x ; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur des pics est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al2p, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

En ce qui concerne la décomposition du spectre SPX du Mo<sub>3d</sub>, les contraintes suivantes doivent être respectées :

- $I(S_{2p})/I(S_{2s})$  est compris entre 1,3 et 1,5 ;
- $EI(S_{2s}) - EI(S_{2s3/2})$  est compris entre 64 et 65 eV ;
- $I(Mo_{3d3/2})/I(Mo_{3d5/2}) \approx 0,67$  ;
- $EI(Mo_{3d3/2}) - EI(Mo_{3d5/2}) = 3,15$  eV.

L'ensemble des contraintes appliquées est résumé dans le Tableau 5 et un exemple de décomposition est présenté sur la Figure 4.

**Tableau 5. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions du Mo3d.**

Contribution	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
$S_{2s}^{2-}$ (C)	$C = FWHM_{Al2p} * 1,32$ ( $\pm 0,1$ eV)	(A+A')/1,5; (A+A')/1,3	226,3 ; 225,9
$S_{2s}^{-}$	C*1	(B+B')/1,5; (B+B')/1,3	227,7 ; 227,3
$Mo_{3d5/2}^{4+}$ (D)	$D = FWHM_{Al2p} * 0,85$	/	229,2 ; 228,7
$Mo_{3d3/2}^{4+}$	D*1	D*0,62	D + 3,15
$Mo_{3d5/2}^{5+}$ (E)	$E = FWHM_{Al2p} * 0,92$	/	231,5 ; 230,5
$Mo_{3d3/2}^{5+}$	E*1	E *0,66	E + 3,15
$Mo_{3d5/2}^{6+}$ (F)	$F = FWHM_{Al2p} * 1,15$	/	233,5 ; 232,5
$Mo_{3d3/2}^{6+}$	F*1	F *0,66	F + 3,15

Remarque 1 : « x ; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur des pics du Mo est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al2p, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

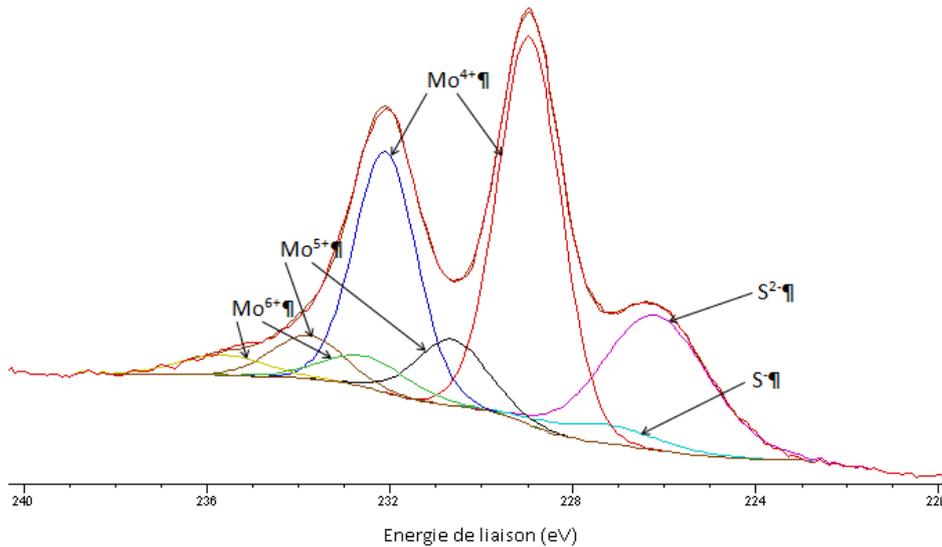


Figure 4. Exemple de décomposition du spectre SPX du Mo<sub>3d</sub> (catalyseur CoMo26,1A1SG-D).

#### IV.4.d. Décomposition du spectre SPX du Co2p

Le spectre du Co présente un doublet associé aux niveaux 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub>, deux structures satellites plus ou moins intenses suivant les composés ainsi que des pics Auger. Son enveloppe spectrale est donc extrêmement complexe à décomposer si l'on désire prendre un compte la totalité des pics qui la compose. La stratégie employée ici a été d'isoler successivement les enveloppes spectrales des différentes espèces à base de Co présentes sur les catalyseurs sulfurés, à savoir :

- le Co en environnement oxyde,
- le Co sulfuré sous forme de l'espèce Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>,
- le Co sulfuré et participant à la formation de la phase CoMoS.

Les enveloppes spectrales de ces différentes espèces à base de Co ont été déterminées à partir d'échantillons de références. Il est important de noter que ces décompositions sont purement « mathématiques » et que l'objectif est d'obtenir une signature spectrale pour chacune des trois espèces. Chaque enveloppe est ainsi la somme d'un certain nombre de contributions liées les unes aux autres par des contraintes. La décomposition finale des spectres du Co2p des catalyseurs sulfurés est donc réalisée en utilisant ces trois signatures spectrales, dont on admet que seule l'intensité globale varie.

Plusieurs étapes sont donc nécessaires afin de parvenir à décomposer le spectre du cobalt (Figure 5) étant donné qu'il s'agit d'isoler les contributions ainsi que les contraintes reliant ces contributions pour chaque espèce de Co.

Dans un premier temps, les contraintes du Co en environnement oxyde sont déterminées en décomposant le spectre du Co2p du catalyseur à l'état oxyde. Nous avons observé que les décompositions du cobalt à l'état oxyde varient selon les familles de solides analysés. Il a ainsi été possible de déterminer un jeu de contraintes commun à tous les solides d'une même famille, sol-gel et peptisés. Par contre, concernant les catalyseurs voie directe, il n'a pas été possible de déterminer un ensemble unique de paramètres pour cette famille, les contraintes sont donc établies pour chaque solide. L'ensemble des contraintes déterminées est présenté dans les Tableau 6 à Tableau 14.

**Tableau 6. Contraintes de la phase oxyde obtenues à partir du spectre SPX du niveau 2p du Co des catalyseurs sol-gel : CoMo26,1AISG-D et CoMo28,7AISG-DeP sulfurés en phase gaz à 450°C/2h et CoMo28,7AISG-DeP sulfurés en phase liquide à 350°C/11h.**

Contribution Co oxyde	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoO <sub>3/2</sub> (A)	FWHM <sub>Al2p</sub> * 1,443 (±0,1 eV)		781,4 ; 781,6
CoO <sub>1/2</sub>	A * 1,021	A * 0,500	A + 15,94
SatO1	A * 1,571	A * 0,569	A + 3,49
SatO2	A * 1,336	A * 0,248	A + 6,53
SatO3	A * 1,336	A * 0,368	A + 21,59
SatO4	A * 1,188	A * 0,036	A + 25

Remarque 1 : « x; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur du CoO<sub>3/2</sub> est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al<sub>2p</sub>, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

**Tableau 7. Contraintes de la phase oxyde obtenues à partir du spectre SPX du niveau 2p du Co des catalyseurs peptisés : CoMo24,8AIP-C sulfuré en phase gaz à 450°C/2h et CoMo24,8AIP-CeP sulfuré en phase liquide à 350°C/11h.**

Contribution Co oxyde	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoO <sub>3/2</sub> (A)	FWHM <sub>Al2p</sub> * 1,443 (±0,1 eV)		781,4 ; 781,6
CoO <sub>1/2</sub>	A * 1,05	A * 0,455	A + 15,9
SatO1	A * 1,633	A * 0,414	A + 3,28
SatO2	A * 1,271	A * 0,224	A + 6,7
SatO3	A * 1,336	A * 0,281	A + 21,8
SatO4	A * 1,188	A * 0,036	A + 25

Remarque 1 : « x; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur du CoO<sub>3/2</sub> est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al<sub>2p</sub>, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

**Tableau 8. Contraintes de la phase oxyde obtenues à partir du spectre SPX du niveau 2p du Co des catalyseurs voie directe : D27\_dp15 sulfuré en phase gaz à 450°C/2h et D27\_dp15eP sulfuré en phase liquide à 350°C/11h.**

Contribution Co oxyde	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoO <sub>3/2</sub> (A)	FWHM <sub>Al2p</sub> * 1,346 (±0,1 eV)		781,4 ; 781,6
CoO <sub>1/2</sub>	A * 1,005	A * 0,490	A + 15,9
SatO1	A * 1,571	A * 0,596	A + 3,7
SatO2	A * 1,156	A * 0,199	A + 6,7
SatO3	A * 1,247	A * 0,348	A + 21,5
SatO4	A * 1,188	A * 0,043	A + 24,8

Remarque 1 : « x; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur du CoO<sub>3/2</sub> est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al<sub>2p</sub>, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

**Tableau 9. Contraintes de la phase oxyde obtenues à partir du spectre SPX du niveau 2p du Co des catalyseurs voie directe : D27\_dp10-15e sulfuré en phase gaz à 450°C/2h et D27\_dp10-15eP sulfuré en phase liquide à 350°C/11h.**

Contribution Co oxyde	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoO <sub>3/2</sub> (A)	FWHM <sub>Al2p</sub> * 1,38 (±0,1 eV)		781,4 ; 781,6
CoO <sub>1/2</sub>	A * 1,005	A * 0,490	A + 15,9
SatO1	A * 1,571	A * 0,596	A + 3,7
SatO2	A * 1,156	A * 0,199	A + 6,7
SatO3	A * 1,247	A * 0,348	A + 21,5
SatO4	A * 1,188	A * 0,043	A + 24,8

Remarque 1 : « x; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur du CoO<sub>3/2</sub> est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al<sub>2p</sub>, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

**Tableau 10. Contraintes de la phase oxyde obtenues à partir du spectre SPX du niveau 2p du Co des catalyseurs voie directe : D25\_dp5-10e sulfuré en phase gaz à 450°C/2h et D25\_dp5-10eP sulfuré en phase liquide à 350°C/11h.**

Contribution Co oxyde	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoO <sub>3/2</sub> (A)	FWHM <sub>Al2p</sub> * 1,38 (±0,1 eV)		781,4 ; 781,6
CoO <sub>1/2</sub>	A * 1,005	A * 0,450	A + 15,9
SatO1	A * 1,571	A * 0,500	A + 3,7
SatO2	A * 1,156	A * 0,170	A + 6,7
SatO3	A * 1,247	A * 0,320	A + 21,5
SatO4	A * 1,188	A * 0,043	A + 24,8

Remarque 1 : « x; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur du CoO<sub>3/2</sub> est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al<sub>2p</sub>, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

**Tableau 11. Contraintes de la phase oxyde obtenues à partir du spectre SPX du niveau 2p du Co des catalyseurs voie directe : D39\_dp5-10 sulfuré en phase gaz à 450°C/2h.**

Contribution Co oxyde	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoO <sub>3/2</sub> (A)	FWHM <sub>Al2p</sub> * 1,346 (±0,1 eV)		781,4 ; 781,6
CoO <sub>1/2</sub>	A * 1,005	A * 0,482	A + 15,9
SatO1	A * 1,571	A * 0,580	A + 3,59
SatO2	A * 1,156	A * 0,187	A + 6,7
SatO3	A * 1,374	A * 0,335	A + 21,39
SatO4	A * 1,188	A * 0,043	A + 24

Remarque 1 : « x; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur du CoO<sub>3/2</sub> est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al<sub>2p</sub>, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

**Tableau 12. Contraintes de la phase oxyde obtenues à partir du spectre SPX du niveau 2p du Co des catalyseurs voie directe : D43\_dp15 sulfuré en phase gaz à 450°C/2h.**

Contribution Co oxyde	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoO <sub>3/2</sub> (A)	FWHM <sub>Al2p</sub> * 1,487 (±0,1 eV)		781,4 ; 781,6
CoO <sub>1/2</sub>	A * 1,005	A * 0,490	A + 15,9
SatO1	A * 1,571	A * 0,570	A + 3,59
SatO2	A * 1,156	A * 0,187	A + 6,7
SatO3	A * 1,374	A * 0,355	A + 21,39
SatO4	A * 1,188	A * 0,043	A + 24,8

Remarque 1 : « x; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur du CoO<sub>3/2</sub> est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al<sub>2p</sub>, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

**Tableau 13. Contraintes de la phase oxyde obtenues à partir du spectre SPX du niveau 2p du Co du catalyseur voie directe : D43\_dp15eP sulfuré en phase liquide à 350°C/11h.**

Contribution Co oxyde	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoO <sub>3/2</sub> (A)	FWHM <sub>Al2p</sub> * 1,498 (±0,1 eV)		781,4 ; 781,6
CoO <sub>1/2</sub>	A * 1,005	A * 0,490	A + 15,9
SatO1	A * 1,571	A * 0,570	A + 3,59
SatO2	A * 1,156	A * 0,187	A + 6,7
SatO3	A * 1,374	A * 0,355	A + 21,39
SatO4	A * 1,188	A * 0,043	A + 24,8

Remarque 1 : « x; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur du CoO<sub>3/2</sub> est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al<sub>2p</sub>, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

**Tableau 14. Contraintes de la phase oxyde obtenues à partir du spectre SPX du niveau 2p du Co du catalyseur préparé à partir d'une alumine commercial : CoMo14,1Al-Pural sulfuré en phase gaz à 450°C/2h et sulfuré en phase liquide à 350°C/11h.**

Contribution Co oxyde	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoO <sub>3/2</sub> (A)	FWHM <sub>Al2p</sub> * 1,498 (±0,1 eV)		781,4 ; 781,6
CoO <sub>1/2</sub>	A * 1,005	A * 0,490	A + 15,9
SatO1	A * 1,571	A * 0,570	A + 3,59
SatO2	A * 1,156	A * 0,187	A + 6,7
SatO3	A * 1,374	A * 0,355	A + 21,39
SatO4	A * 1,188	A * 0,043	A + 24,8

Remarque 1 : « x; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur du CoO<sub>3/2</sub> est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al<sub>2p</sub>, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

Il s'agit ensuite de déterminer les contraintes du sulfure de cobalt Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> à partir d'un solide référence Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. L'alumine utilisée correspond à un support peptisé, lequel à été imprégné à 4 % poids en CoO. Toutefois, en raison de l'impossibilité du Co à se sulfurer totalement, l'introduction des paramètres liés à l'oxyde est nécessaire afin d'obtenir, par déduction, ceux liés à l'espèce Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (Tableau 15).

**Tableau 15. Contraintes de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  obtenues à partir du spectre SPX du niveau 2p du Co d'un solide  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré en phase gaz à 450°C/2h.**

Contribution $\text{Co}_9\text{S}_8$	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
$\text{CoS}_{3/2}$ (B)	$\text{FWHM}_{\text{Al}2p} * 1,07$ ( $\pm 0,1$ eV)		778,16 ; 779,36
$\text{CoS}_{1/2}$	B * 1,20	B * 0,458	B + 15,2
SatS0	B * 0,68	B * 0,073	B + 1,4
SatS1	B * 1,84	B * 0,646	B + 2,2
SatS2	B * 1,88	B * 0,284	B + 18,09
SatS3	B * 2,34	B * 0,294	B + 23,79

Remarque 1 : « x; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur du  $\text{CoS}_{3/2}$  est, dans tous les cas, déduite de celle de l' $\text{Al}_{2p}$ , ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

Et finalement, les spectres des solides  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurés sont décomposés en utilisant les signatures spectrales du Co oxyde et du  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Comme précédemment, la contribution de la phase mixte  $\text{CoMoS}$  est obtenue par déduction (Tableau 16). Un exemple de décomposition du spectre du  $\text{Co}2p$  d'un échantillon sulfuré est présenté Figure 5.

**Tableau 16. Contraintes de la phase  $\text{CoMoS}$  obtenues à partir du spectre SPX du niveau 2p du Co du solide  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfuré en phase gaz à 450°C/2h ou sulfuré en phase liquide à 350°C/11h.**

Contribution $\text{CoMoS}$	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
$\text{CoMoS}_{3/2}$ (C)	$\text{FWHM}_{\text{Al}2p} * 1$ ( $\pm 0,1$ eV)		778,8 ; 779,1
$\text{CoMoS}_{1/2}$	C * 1,345	C * 0,520	C + 15,04
SatCM1	C * 3,12	C * 0,311	C + 3,76
SatCM2	C * 1,51	C * 0,122	C + 21,28
SatCM3	C * 1,40	C * 0,041	C + 26,66
SatCM4	C * 3,00	C * 0,100	C + 16,33

Remarque 1 : « x; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur du  $\text{CoMoS}_{3/2}$  est, dans tous les cas, déduite de celle de l' $\text{Al}_{2p}$ , ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

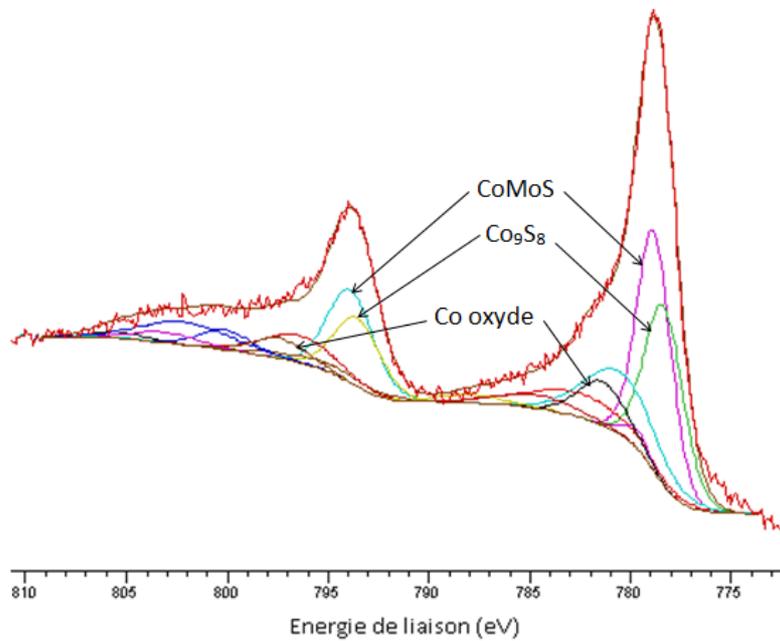


Figure 5. Exemple de décomposition du spectre SPX du Co<sub>2p</sub> (catalyseur CoMo26,1AISG-D).

#### IV.5. Microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR)

Les échantillons ont été étudiés par microscopie électronique à transmission sur un microscope TECNAI (200 kV) équipé d'un filament en LaB<sub>6</sub>. Les solides sulfurés sont dispersés dans du pentane en boîte à gants. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur une grille en cuivre à trous de 200 mesh, recouverte d'un film de carbone à trous. Cette grille est préparée au dernier moment en boîte à gants afin d'éviter au maximum tout contact avec l'air et donc toute réoxydation.

L'étude statistique consistant à mesurer la longueur ainsi que l'empilement des feuillettes de MoS<sub>2</sub> a été réalisée sur 800 à 1000 cristallites par échantillon d'après les photos obtenues par MET des différents échantillons sulfurés et en utilisant le logiciel Visilog. La limite de détection des feuillettes est d'environ 7Å.

#### IV.6. Calcul du nombre de moles de phase CoMoS introduite dans le réacteur

Afin de corrélérer les performances catalytiques en HDS du thiophène et du gazole on a déterminé le nombre de moles de cobalt dans la phase active pour les 0,2 g (test thiophène) et pour les 10 cm<sup>3</sup>

(test gazole) de catalyseur introduits dans le réacteur du test. Le calcul sera expliqué à partir des résultats SPX obtenus pour le catalyseur CoMo26,1AISG-D à l'état sulfure et de la quantité de catalyseur employé pour le test thiophène.

D'abord, les pourcentages atomiques vus par SPX sont corrigés en excluant le carbone. Le Tableau 17 présente la composition atomique en pourcentage vu par SPX et la composition atomique après la correction due à la présence de carbone.

**Tableau 17. Compositions atomiques vues par SPX et après correction du carbone – Calcul du nombre de moles de cobalt dans la phase CoMoS (catalyseur CoMo26,1AISG-D)**

Composition atomique	Al <sub>2p</sub> (%)	O <sub>1s</sub> (%)	Mo <sub>3d</sub> (%)	S <sub>2p</sub> (%)	Co <sub>2p</sub> (%)	C <sub>1s</sub> (%)
Vu par SPX	28,4	47,8	4,1	10,8	2,0	6,8
Après correction du carbone	<b>30,47</b>	<b>51,34</b>	<b>4,39</b>	<b>11,61</b>	<b>2,18</b>	-

D'une autre part, en utilisant la masse de catalyseur et la teneur nominale, la composition molaire de tous les éléments (Mo, Co, Al et O) est déterminée. Dans l'exemple, 0,2 g du catalyseur CoMo26,1SG-D avec une teneur nominal de 26,1% en MoO<sub>3</sub> et 6,8% en CoO.

Pour 0,2 g de catalyseur :

$$\begin{array}{l}
 5,22 \cdot 10^{-2} \text{ g MoO}_3 \rightarrow 3,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol Mo} \\
 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ g CoO} \rightarrow 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol Co} \\
 1,34 \cdot 10^{-1} \text{ g Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol Al}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}} \right\} \rightarrow 1,16 \cdot 10^{-1} \text{ g de Co, Mo et Al}$$

$$\rightarrow 0,2 \text{ g} - 1,16 \cdot 10^{-1} \text{ g} = 8,35 \cdot 10^{-2} \text{ g O} \rightarrow 5,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}$$

Avec le nombre de mol de chaque élément du catalyseur on calcule le pourcentage molaire correspondant :

$$3,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol Mo} \rightarrow 4,32\%$$

$$1,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol Co} \rightarrow \boxed{2,16\%}$$

$$2,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol Al} \rightarrow 31,36\%$$

$$5,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol O} \rightarrow 62,16\%$$

Donc pour retrouver le nombre de moles de cobalt et de molybdène dans le réacteur « vu par SPX », on fait une correction de la composition du métal vu par SPX par rapport à la composition du métal calculé à partir de la teneur nominal:

$$\text{Moles de Co dans le réacteur: } 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol Co} \cdot \frac{\mathbf{2,18} \text{ (\% atomique du Co après correction du C)}}{\mathbf{2,16} \text{ (\% molaire du Co dans 0,2 g de catalyseur)}}$$

$$\rightarrow \text{Moles de Co dans le réacteur} = 1,83 \cdot 10^{-4}$$

Finalement, en utilisant le pourcentage de la phase CoMoS, déterminé à partir de la décomposition du spectre SPX cobalt (41,3% dans le cas du catalyseur CoMo26,1SG-D), le nombre de moles de cobalt dans la phase CoMoS :

$$\text{Moles de Co dans la phase CoMoS} = 1,83 \cdot 10^{-4} \cdot 0,413 = \mathbf{7,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

## Références

1. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity *Pure and Applied Chemistry* 1985, 57, 603-619.
2. Herry, S., *Thèse de doctorat*. Université de Sciences et Technologies de Lille: France, 2006.
3. Frizi, N.; Blanchard, P.; Payen, E.; Baranek, P.; Rebeilleau, M.; Dupuy, C.; Dath, J. P., Genesis of new HDS catalysts through a careful control of the sulfidation of both Co and Mo atoms: Study of their activation under gas phase. *Catalysis Today* 2008, 130, 272-282.
4. Gandubert, A. D.; Krebs, E.; Legens, C.; Costa, D.; Guillaume, D.; Raybaud, P., Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study. *Catalysis Today* 2008, 130, 149-159.

## RESUME

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) sont de type CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'amélioration de leurs performances catalytiques peut être envisagée par le développement de nouveaux supports ou l'amélioration des propriétés du support industriellement utilisé, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ. La synthèse d'alumines mésoporeuses en présence de structurants utilisées comme supports de catalyseurs d'HDS a été étudiée. Deux voies de synthèses des alumines sont présentées : sol-gel (SG) et modification post synthèse (PSM). Ces voies de synthèses ont permis d'obtenir des alumines avec des propriétés texturales améliorées par rapport aux alumines conventionnelles. Ces supports ont été imprégnés par une solution de (Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>38</sub>H<sub>4</sub>)Co<sub>3</sub>. L'étape d'imprégnation des alumines SG et PSM entraîne une modification plus ou moins importante des propriétés texturales. Une voie de synthèse directe (VD) de catalyseurs HDS, basée sur la synthèse des alumines PSM mais avec l'ajout des précurseurs de la phase active pendant la préparation de l'alumine, a également été développée. La synthèse VD permet de contourner le problème d'effondrement de la texture du support lors de l'imprégnation et permet aussi d'augmenter considérablement la teneur en phase active. Les résultats catalytiques en HDS du thiophène des catalyseurs de chaque famille ont mis en évidence des performances très intéressantes en comparaison avec des catalyseurs classiques. Les meilleurs catalyseurs SG et PSM ainsi que quatre solides VD (trois à diamètres de pore différents et un fortement chargé) ont été mis en forme pour leur évaluation en HDS du gazole. Les performances catalytiques obtenues sont dans la plupart des cas supérieures à celle obtenue pour un catalyseur référence et pour les catalyseurs les plus performants se sont avérées inédites pour des catalyseurs HDS préparés sans ajout ni modifiant.

Mots clés : Hydrodésulfuration, alumine, structurant, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, synthèse directe, thiophène, gazole.

## ABSTRACT

Hydrodesulfurization (HDS) catalysts are alumina supported (Ni) CoMo catalysts. HDS catalytic performance can be enhanced by the development of new carriers or the improvement of the properties of the industrial alumina carrier, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ. The synthesis of mesoporous alumina with templating agents used as carriers of HDS catalysts are studied. Two ways of alumina synthesis are presented: sol-gel (SG) and post synthesis modification (PSM). These alumina carriers exhibit improved textural properties compared to conventional alumina. These supports were impregnated with a solution of (Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>38</sub>H<sub>4</sub>) Co<sub>3</sub>. The wetness impregnation step of these aluminas modifies their textural properties. A direct synthesis way (VD) of HDS catalysts, based on the synthesis of PSM aluminas but with the addition of the precursors of the active phase during the preparation of the support, is also developed. VD synthesis avoids textural modification properties of the alumina during the wetness impregnation step and also allows significant increase of the active phase content. The catalytic results in HDS of thiophene for solids of each family showed very interesting performance in comparison with that of conventional catalysts. The high performance SG and PSM catalysts as well as four VD catalysts (three with different pore diameters and one highly loaded) were shaped for straight run gas oil HDS (SRGO) test. The catalytic performances obtained are in most cases higher than those obtained for a reference catalyst and for the most efficient catalysts, were found unprecedented for HDS catalysts prepared without additives.

Key words : Hydrodesulfurization, alumina, templating agent, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, direct synthesis, thiophene, gas oil.