

Université Lille 1 – Sciences et Technologies

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

présentée par

Lucie Plais

Pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lille 1

Discipline : Chimie

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

**Catalyseurs d'hydrotraitement Mo/Al₂O₃ doublement promus
préparés à partir d'hétéropolyanions d'Anderson :
Suivi de la sulfuration par Quick-EXAFS**

Soutenue le 12 octobre 2017

Jury

Dr Christophe Geantet , Directeur de Recherche CNRS, IRCELYON,	Rapporteur
Dr Gerhard Pirngruber , Ingénieur de Recherche, IFPen,	Rapporteur
Dr Xavier Carrier , Professeur, Université Pierre et Marie Curie,	Examineur
Dr Jean-François Paul , Professeur, Université de Lille,	Examineur
Dr Carole Lamonier , Professeur, Université de Lille,	Directrice de thèse
Dr Valérie Briois , Directrice de Recherche CNRS, Synchrotron SOLEIL,	Directrice de thèse
Dr Christine Lancelot , Maître de Conférences, Université de Lille,	Encadrante

Table des matières

Nomenclature	1
Liste des abréviations	2
Introduction générale	3
Chapitre I : Etude bibliographique	9
<i>I. Le raffinage</i>	9
I.1. L'hydrodézotation (HDN)	9
I.2. L'hydrodésulfuration (HDS)	10
<i>II. Les catalyseurs d'hydrotraitement</i>	12
II.1. Préparation des catalyseurs	12
II.2. Description de la phase active	13
II.2.1. Phase active non promue MoS ₂	13
II.2.2. Phases actives promues : CoMoS et NiMoS	14
II.3. Utilisation d'hétéropolyanions comme précurseurs des catalyseurs d'HDS	17
<i>III. Catalyseurs mixtes : CoNiMoS</i>	20
<i>IV. Caractérisation de la phase active</i>	24
IV.1. Caractérisation ex-situ par microscopie électronique	25
IV.2. Caractérisation ex-situ par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	26
IV.3. Caractérisation in-situ par spectroscopie Raman	30
IV.4. Caractérisation in-situ par absorption des rayons X	34
<i>Conclusion</i>	39
<i>Références bibliographiques</i>	40
Chapitre II : Utilisation de la chimiométrie pour le traitement des données d'absorption des rayons X	45
<i>Introduction</i>	45
<i>I. Absorption des rayons X et chimiométrie</i>	45
I.1. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)	45
I.2. Ligne de lumière ROCK	48
<i>II. La chimiométrie</i>	51
II.1. Analyse en composante principale (ACP)	52
II.2. Résolution de courbes multivariées par la méthode des moindres carrés (MCR-ALS)	55
II.2.1. Analyse factorielle évolutive (EFA)	57
II.2.2. Détection des variables pures (Pure)	58
II.2.3. Déficience de rang d'une matrice	59
<i>III. Conditions expérimentales</i>	60
III.1. Cellules expérimentales	60
III.1.1. Sulfuration suivie par XAS	60
III.1.2. Sulfuration suivie par spectroscopie Raman	62
III.2. Conditions d'acquisition des données expérimentales	62

<i>IV. Traitement des données</i>	62
IV.1. Extraction	62
IV.2. Normalisation	63
IV.3. Routine MCR-ALS	64
IV.4. Artemis	70
<i>Références bibliographiques</i>	73
Chapitre III : Etude de la sulfuration de composés modèles au molybdène	76
<i>Introduction</i>	76
<i>I. Résultats de l'analyse ex-situ des composés modèles</i>	76
I.1. Corrélation entre position du seuil, degré d'oxydation, nombre de ligands ou distances métal-ligand	76
I.2. Liaisons caractéristiques	79
I.3. Structure de l'intermédiaire de sulfuration MoS ₃	82
I.4. Etude par spectroscopie Raman de l'alumine sous H ₂ S/H ₂ en température	84
<i>II. Sulfuration in-situ des composés modèles</i>	85
II.1. Décomposition thermique de (NH ₄) ₂ MoS ₄ sous atmosphère H ₂ /H ₂ S	85
II.2. Décomposition thermique de (NH ₄) ₂ MoO ₂ S ₂ sous H ₂ S/H ₂	89
II.3. Décomposition thermique de [N(CH ₃) ₄] ₄ Mo ₆ O ₆ S ₁₄ sous H ₂ S/H ₂	94
II.4. Décomposition thermique de (NH ₄) ₂ Mo ₃ S ₁₃ .nH ₂ O sous H ₂ S/H ₂	99
II.5. Sulfuration du composé à structure cubane [Mo ₃ S ₄ (acac) ₃ (H ₂ O) ₃] ₄ .SiW ₁₂ O ₄₀	105
<i>Conclusions</i>	109
<i>Références bibliographiques</i>	110
Chapitre IV : Sulfuration du cobalt et du nickel dans des catalyseurs supportés monométalliques	112
<i>Introduction</i>	112
<i>I. Etude de composés de référence au cobalt</i>	113
I.1. Sulfuration de CoSO ₄ .7H ₂ O	113
I.2. Décomposition en température de CoS ₂	119
I.2.1. Caractérisation à température ambiante du CoS ₂ commercial	119
I.2.2. Décomposition de CoS ₂ commercial en température sous H ₂ S/H ₂	121
<i>II. Catalyseurs monométalliques supportés au cobalt</i>	126
II.1. Synthèse des catalyseurs	126
II.2. Caractérisations des catalyseurs oxydes	127
II.2.1. Catalyseurs Co/Al ₂ O ₃ après séchage et après calcination	127
II.2.2. Catalyseurs Co/SiO ₂ après séchage et après calcination	129
II.3. Sulfurations in-situ des catalyseurs Co/Al ₂ O ₃	132
II.3.1. Sulfuration du catalyseur CosecAl	132
II.3.2. Sulfuration du catalyseur CocalAl	141
II.4. Sulfurations in-situ des catalyseurs Co/SiO ₂	147
II.4.1. Sulfuration du catalyseur CosecSi	147
II.4.2. Sulfuration du catalyseur CocalSi	154
II.5. Conclusion	159
<i>III. Etude d'un composé de référence au nickel</i>	161
<i>IV. Catalyseurs monométalliques supportés au nickel</i>	165

IV.1. Synthèse des catalyseurs oxydes	165
IV.2. Caractérisations des catalyseurs oxydes	165
IV.2.1. Catalyseurs Ni/Al ₂ O ₃ après séchage et après calcination	165
IV.2.2. Catalyseurs Ni/SiO ₂ après séchage et après calcination	168
IV.3. Sulfuration in-situ des catalyseurs au nickel	170
IV.3.1. Sulfuration des catalyseurs supportés sur silice : NisecSi et NicalSi	170
IV.3.2. Sulfuration des catalyseurs supportés sur alumine : NisecAl et NicalAl	179
IV.4. Conclusion	188
<i>Références bibliographiques</i>	190
Chapitre V : Etude de la sulfuration de catalyseurs d'hydrodésulfuration préparés à partir du dimère d'Anderson	193
<i>Introduction</i>	193
<i>I. Etude des catalyseurs mono promus, CoMo/Al₂O₃</i>	194
I.1. Synthèse des catalyseurs Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃ et Co _{0,5} Mo/Al ₂ O ₃	194
I.2. Caractérisations	194
I.2.1. Spectroscopie Raman	194
I.2.2. Diffraction des rayons X	196
I.2.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température au seuil K du Mo	196
I.2.4. Spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température au seuil K du Co	198
I.3. Suivi de l'activation du catalyseur CoMo/Al ₂ O ₃ préparé à partir de l'HPA après séchage	201
I.3.1. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Mo	201
I.3.2. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Co	203
I.4. Sulfuration du catalyseur CoMo/Al ₂ O ₃ déshydraté	209
I.4.1. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Mo	209
I.4.2. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Co	211
I.5. Catalyseur HPA calciné, Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal	213
I.5.1. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Mo	213
I.5.2. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Co	215
I.6. Sulfuration du catalyseur de référence Co _{0,5} Mo-REF	218
I.6.1. Sulfuration de Co _{0,5} Mo-REF au seuil K du Mo	218
I.6.2. Sulfuration de Co _{0,5} Mo-REF au seuil K du Co	220
I.7. Suivi par spectroscopie Raman de la sulfuration des catalyseurs CoMo/Al ₂ O ₃	224
I.8. Discussion des résultats obtenus pour les catalyseurs CoMo/Al ₂ O ₃	229
I.8.1. Premier intermédiaire de sulfuration du molybdène	229
I.8.2. Comparaison des profils de concentrations aux deux seuils	233
<i>II. Etude des catalyseurs mono promus, NiMo/Al₂O₃</i>	241
II.1. Synthèse des catalyseurs	241
II.2. Caractérisations	241
II.2.1. Spectroscopie Raman	241
II.2.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X à 77K	242
II.3. Sulfuration du catalyseur Ni ₅ Mo ₁₀ -sec	243
II.3.1. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Mo	243
II.3.2. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Ni	245
II.4. Sulfuration du catalyseur après déshydratation : Ni ₅ Mo ₁₀ -deshy	248
II.4.1. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Mo	248
II.4.2. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Ni	250
II.5. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -cal	252

II.5.1. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Mo	252
II.5.2. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Ni	255
II.6. Discussion	257
II.6.1. Premier intermédiaire de sulfuration du molybdène	257
II.6.2. Comparaison des profils de concentration obtenus pour Mo et Ni	259
III. Sulfuration des catalyseurs NiCoMo/Al₂O₃.....	264
III.1. Préparation des catalyseurs Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃ , Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo/Al ₂ O ₃ et CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	264
III.2. Caractérisations	264
III.2.1. Résultats RAMAN	264
III.2.2. Diffraction des rayons X	266
III.2.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X	267
III.3. Catalyseur HPA séché, Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec	269
III.3.1. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Mo	269
III.3.2. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Co	271
III.3.3. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Ni	273
III.4. Catalyseur HPA séché déshydraté in-situ : Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy	275
III.4.1. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Mo	275
III.4.2. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Co	278
III.4.3. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Ni	280
III.5. Etude de la sulfuration du catalyseur HPA calciné : Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal	282
III.5.1. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Mo	282
III.5.2. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Co	284
III.5.3. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Ni	286
III.6. Catalyseur standard calciné : Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF	288
III.6.1. Sulfuration de Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF au seuil K du Mo	288
III.6.2. Sulfuration de Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF au seuil K du Co	290
III.6.3. Sulfuration de Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF au seuil K du Ni	292
III.7. Etude du catalyseur CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -sec	294
III.7.1. Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Mo	294
III.7.2. Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Co	296
III.7.3. Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Ni	298
III.8. Etude du catalyseur CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -cal	299
III.8.1. Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Mo	299
III.8.2. Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Co	301
III.8.3. Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Ni	303
III.9. Discussion	305
III.9.1. Mécanisme de sulfuration du molybdène	305
III.9.2. Comparaison des profils de concentrations aux trois seuils	308
IV. Caractérisations ex-situ des phases sulfures	314
IV.1. Microscopie électronique en transmission (MET)	314
IV.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	317
IV.3. Comparaison des résultats obtenus par XPS et par XAS	319
IV.3.1. Comparaison des spéciations obtenues pour le molybdène	319
IV.3.2. Comparaison des spéciations obtenues au cobalt et au nickel	320
IV.4. Activité catalytique en HDS du thiophène	321
IV.5. Conclusions	324
Conclusion générale	329

Nomenclature

S_t = ligand sulfure terminal,

O_t = ligand oxygène terminal,

S_p = ligand sulfure pontant,

$\{S_2\}_p$ = ligand disulfure qui est pontant

$\{S_2\}_t$ = ligand disulfure qui est terminal

Liste des abréviations

STM : Scanning Tunneling Microscope

DFT : Density Functional Theory

XPS : X-Ray Photoelectron Spectrometry

TEM : Transmission Electron Microscopy

HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy

STEM-HAADF : Scanning Transmission Electron Microscopy High Angle Annular Dark Field

RPE : Résonance paramagnétique électronique

XAS : X-ray Absorption Spectroscopy

HDN : Hydrodézazotation

HYD : Hydrogénation

DDS : Désulfuration directe

DBT : Dibenzothiophene

4-MDBT : 4-Methyldibenzothiophene

4,6-DMDBT : 4,6-Dimethyldibenzothiophene

HPA : Hétéropolyanion

DMDS : Diméthyldisulfure

ACP : Analyse en Composantes Principales

MCR-ALS : Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares

EFA : Evolving Factor Analysis

SVD : Singular Value Decomposition

SIMPLISMA : SIMPLe to use Interactive Self-modeling Mixture Analysis

Introduction générale

Nos ressources en pétrole sont en constante diminution, ce qui oblige les raffineurs à traiter des charges pétrolières de plus en plus lourdes. L'extraction du pétrole situé dans les couches géologiques de plus en plus profondes a un inconvénient majeur car le pétrole brut contient alors un pourcentage plus élevé d'impuretés (composés soufrés, azotés, oxydés ou métalliques...). Ces impuretés ont des conséquences environnementales et économiques importantes si elles ne sont pas efficacement éliminées. Les composés azotés ou soufrés sont en effet nocifs pour l'environnement, car ils sont à l'origine des pluies acides et la teneur en composés soufrés est ainsi régulée par des normes environnementales avec des limitations de plus en plus sévères (la norme Euro 5 limite la teneur en soufre des rejets à 10 ppm en Europe). Les molécules contenant des hétéroatomes sont également des poisons pour les catalyseurs intervenant dans des procédés de raffinage comme l'hydrocraquage ou dans des procédés en aval permettant la réduction des oxydes d'azote (NO_x) par le biais de pots catalytiques. Le traitement de charges pétrolières de plus en plus lourdes et la présence de normes drastiques stimulent la recherche de catalyseurs de plus en plus performants dans le domaine de l'hydrotraitement.

Les catalyseurs d'hydrotraitement permettent d'éliminer les impuretés contenant du soufre et de l'azote favorisant ainsi les réactions d'hydrodésulfuration (HDS), d'hydrodézotation (HDN) et d'hydrogénation (HYD). Les phases actives des catalyseurs d'hydrotraitement les plus utilisés sont des phases de type sulfures métalliques nommées "CoMoS" ou "NiMoS", généralement supportées sur une alumine de grande aire spécifique. Dans la phase active, le cobalt se substitue au molybdène selon le modèle décrit par Topsoe [1][2]. Ces catalyseurs peuvent être préparés à partir d'hétéropolyanions (HPA) qui permettent d'introduire dans le même précurseur oxyde, le promoteur (Co ou Ni) et le molybdène afin de préserver ce voisinage après la sulfuration. En effet, ces catalyseurs ont montré une meilleure activité d'hydrodésulfuration par rapport aux catalyseurs préparés de manière classique, en utilisant une co-imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt (II) [3][4][5].

De nos jours, l'utilisation de coupes lourdes rend nécessaire le développement de catalyseurs pour l'hydrodésulfuration en présence de composés aromatiques ou contenant de l'azote connus pour inhiber les réactions d'hydrodésulfuration. Notre étude porte sur la préparation et caractérisation de catalyseurs d'hydrotraitement bi-promus préparés à partir de sels de cobalt/nickel de l'hétéropolyanion dimérique d'Anderson ($\text{Co}_3(\text{Ni}_3)\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$). Ce catalyseur «hybride» combine deux types de sites actifs à l'échelle nanométrique, des sites actifs "CoMoS" efficaces en hydrodésulfuration et des sites actifs "NiMoS" opérant lors de l'hydrogénation ou de l'hydrodénitrogénéation. L'étape d'activation d'un catalyseur d'hydrotraitement est la sulfuration, qui permet à partir d'un précurseur oxyde d'obtenir la phase active $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$. Malgré différentes études sur la sulfuration, la genèse du site actif est encore mal connue. Il est communément supposé que pour favoriser la formation de la phase active, il faut que le molybdène se sulfure avant le promoteur [6][7] ou de façon concomitante [8][9][10], cet ordre de sulfuration diminuant en effet la probabilité que le promoteur se ségrège en des phases sulfures monométalliques. C'est dans cette optique que sont développées toutes les préparations utilisant des ligands chélatants [11][10][12][13] pour retarder au maximum la sulfuration du promoteur. Le suivi de la sulfuration tant du côté du molybdène que du promoteur pourrait permettre d'établir les conditions de

formation optimales de la phase active, en cherchant à déterminer le moment où le promoteur est réellement associé au molybdène pour former la phase active.

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est une technique d'analyse de la matière qui permet d'accéder à la structure locale moyenne autour d'un élément choisi et à la structure électronique moyenne de cet élément. Cette technique permet d'observer un changement de la distribution de positions des atomes voisins. Les récents développements, notamment sur la ligne de lumière ROCK au synchrotron SOLEIL, permettent d'obtenir un spectre XAS en moins d'une seconde (Quick-EXAFS), ce qui en fait une technique de choix pour les études résolues dans le temps. En effet, il est ainsi possible d'obtenir une description complète et fine de la cinétique de sulfuration pour corréler l'évolution des propriétés catalytiques aux changements de structure locale et de structure électronique de la phase active des catalyseurs.

Le suivi des transformations chimiques résolues dans le temps par absorption des rayons X génère un volume de données important. L'analyse des données par chimométrie est une approche récente [14][15] dans le cadre de l'absorption des rayons X mais qui a fait ses preuves pour d'autres techniques spectroscopiques telles que l'infrarouge et la spectroscopie Raman [16]. L'analyse en composantes principales (ACP) et la résolution de courbes multivariées (MCR-ALS) [17][18][19] sont les outils chimométriques qui permettent de décomposer les données expérimentales en un produit de spectres dit purs par leur concentration dans le mélange. Chaque spectre est une combinaison des spectres purs des espèces présentes à cette température. En accord avec la loi de Beer Lambert à laquelle la spectroscopie d'absorption X obéit, cette méthode analytique permet ainsi d'obtenir les spectres d'absorption de ces espèces pures ainsi que le profil de concentration associé.

Ce travail de thèse est donc principalement orienté sur l'étude de la genèse des phases actives de catalyseurs bi-promus par le suivi par XAS de la sulfuration *in situ*.

Le premier chapitre bibliographique décrit les voies de synthèses classiques et celles utilisant des hétéropolyanions pour la préparation des catalyseurs d'hydrodésulfuration, ainsi que la morphologie des phases actives CoMoS ou NiMoS obtenues après sulfuration. Ce chapitre répertorie également l'ensemble des études de la littérature portant sur les catalyseurs bi-promus et fait un point sur les données caractéristiques de la phase active pouvant être obtenues par microscopie électronique, spectroscopie de photoélectrons X, spectroscopies Raman et absorption des rayons X.

Le second chapitre introduit la technique d'absorption des rayons X ainsi que la ligne ROCK au synchrotron SOLEIL sur laquelle ont été collectés les spectres pendant la réaction formant la phase active en hydrodésulfuration. Dans ce chapitre a également été expliqué le principe de l'analyse chimométrique utilisée pour extraire les informations pertinentes que sont les spectres des espèces participant à la réaction et les profils de concentration.

Le chapitre 3 regroupe les études de la sulfuration de quelques composés modèles au molybdène. Les composés modèles utilisés sont des sulfures et oxysulfures de molybdène, où le molybdène est au degré d'oxydation +VI, +V ou +IV, qui ont été synthétisés et caractérisés en utilisant la diffraction des rayons X et les spectroscopies Raman et d'absorption des rayons X à basse température. Les sulfurations ont été suivies par spectroscopie d'absorption des rayons X avec pour objectif de mieux comprendre les intermédiaires de réaction impliqués dans la formation de la phase active quand on part de stades plus ou moins avancés dans la sulfuration. On cherchera à répondre à la question de

savoir s'il existe un intermédiaire commun avant la formation de MoS_2 . Ce chapitre servira en outre de base de données structurales importantes pour expliquer la sulfuration dans les catalyseurs bi-promus étudiés dans cette thèse.

Le chapitre 4 se focalise sur la sulfuration des promoteurs, cobalt et nickel supportés sur alumine, lorsqu'ils ne sont pas en présence de molybdène. Il existe très peu d'études dans la littérature qui se sont intéressées à la nature des phases sulfures monométalliques formées lorsque le promoteur se sulfure [20], et les bases de données en absorption des rayons X concernant les sulfures de cobalt ou de nickel sont peu développées. Ces informations seront essentielles à la compréhension du mécanisme de sulfuration des catalyseurs d'hydrodésulfuration contenant à la fois du molybdène et du cobalt (nickel). Les sulfurations seront suivies par spectroscopie d'absorption X et spectroscopie Raman *in situ* et l'effet du traitement du précurseur oxyde avant sulfuration (séchage ou calcination) sera discuté.

Enfin le chapitre 5 décrit dans un premier temps l'activation des catalyseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CoNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par absorption des rayons X, en utilisant les résultats préalablement acquis pour la sulfuration des composés modèles au molybdène (chapitre 3) et des composés monométalliques $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (chapitre 4). Au sein d'une famille de catalyseurs, nous nous sommes intéressés à l'influence du prétraitement que subit le précurseur oxyde avant sa sulfuration : séchage, séchage et déshydratation et calcination. Les phases sulfures formées sont caractérisées *ex-situ* par spectroscopie de photoélectrons X pour évaluer les taux de sulfuration du molybdène et quantité de phases CoMoS et NiMoS et par microscopie électronique pour déterminer la morphologie de la phase active. Nous avons pu confronter la nature et la quantification des phases molybdène, cobalt et nickel, présentes après sulfuration, déterminées par XPS à celles obtenues par XAS. Une première approche des performances catalytiques des catalyseurs bi-promus a été réalisée en HDS du thiophène, au regard des résultats de caractérisation et des performances des catalyseurs mono-promus.

Références bibliographiques

- [1] H. Topsøe, "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 322, pp. 3–8, 2007.
- [2] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, and S. Morup, "In Situ Mössbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts : Evidence for and Nature of a Co-Mo-S Phase," *J. Catal.*, vol. 68, pp. 433–452, 1981.
- [3] J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, and D. Guillaume, "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 Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2 ," *Catal. Today*, vol. 130, no. 1, pp. 41–49, 2008.
- [4] C. I. Cabello, F. M. Cabrerizo, A. Alvarez, and H. J. Thomas, "Decamolybdodicobaltate(III) heteropolyanion: Structural, spectroscopical, thermal and hydrotreating catalytic properties," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 186, no. 1–2, pp. 89–100, 2002.
- [5] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, and E. Payen, "Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no. 1–4, pp. 548–556, 2007.
- [6] N. Frizi *et al.*, "Genesis of new gas oil HDS catalysts: Study of their liquid phase sulfidation," *Catal. Today*, vol. 130, no. 1, pp. 32–40, 2008.
- [7] N. Frizi *et al.*, "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," *Catal. Today*, vol. 130, no. 2–4, pp. 272–282, 2008.
- [8] A. De Jong, V. De Beer, J. Van Veen, and J. Niemantsverdriet, "Surface science model of a working cobalt-promoted molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalyst: characterization and reactivity," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 96, pp. 17722–17724, 1996.
- [9] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and J. W. Niemantsverdriet, "On the formation of cobalt-molybdenum sulfides in silica-supported hydrotreating model catalysts," *Top. Catal.*, vol. 13, no. 1–2, pp. 99–108, 2000.
- [10] L. Medici and R. Prins, "The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ hydrotreating catalysts," *J. Catal.*, vol. 163, pp. 38–49, 1996.
- [11] R. Cattaneo, F. Rota, and R. Prins, "An XAFS Study of the Different Influence of Chelating Ligands on the HDN and HDS of γ -Al₂O₃-Supported NiMo Catalysts," *J. Catal.*, vol. 199, pp. 318–327, 2001.
- [12] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and J. W. Niemantsverdriet, "Correlation between hydrodesulfurization activity and order of Ni and Mo sulfidation in planar silica-supported NiMo catalysts: The influence of chelating agents," *J. Catal.*, vol. 197, no. 1, pp. 26–33, 2001.
- [13] M. S. Rana, J. Ramirez, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeno, and S. K. Maity, "Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent," *J. Catal.*, vol. 246, no. 1, pp. 100–108, 2007.
- [14] W. H. Cassinelli *et al.*, "Multivariate curve resolution analysis applied to time-resolved synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy monitoring of the activation of copper alumina catalyst," *Catal. Today*, vol. 229, pp. 114–122, 2014.
- [15] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, C. Pichon, and V. Briois, "Co-K and Mo K edges Quick-XAS

- study of the sulphidation properties of Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts,” *Comptes Rendus Chim.*, pp. 1–15, 2015.
- [16] M. Garrido, F. X. Rius, and M. S. Larrechi, “Multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) applied to spectroscopic data from monitoring chemical reactions processes,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 390, no. 8, pp. 2059–2066, 2008.
- [17] A. de Juan and R. Tauler, “Multivariate Curve Resolution (MCR) from 2000: Progress in Concepts and Applications,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 36, no. 3–4, pp. 163–176, 2006.
- [18] A. de Juan, J. Jaumot, and R. Tauler, “Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem,” *Anal. Methods*, vol. 6, no. 14, p. 4964, 2014.
- [19] M. Alier and R. Tauler, “Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems Multivariate Curve Resolution of incomplete data multisets,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 127, pp. 17–28, 2013.
- [20] A. Rochet, A. Ribeiro Passos, C. Legens, and V. Briois, “Sulphidation study of a dried Ni/Al₂O₃ catalyst by time-resolved XAS-MS combined with in situ Raman spectroscopy and multivariate Quick-XAS data analysis,” *Catal. Struct. React.*, vol. 3, no. 1–2, pp. 33–42, 2017.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

Table des matières

Chapitre I : Etude bibliographique	9
<i>I. Le raffinage</i>	<i>9</i>
I.1. L'hydrodézazotation (HDN).....	9
I.2. L'hydrodésulfuration (HDS).....	10
<i>II. Les catalyseurs d'hydrotraitement</i>	<i>12</i>
II.1. Préparation des catalyseurs.....	12
II.2. Description de la phase active.....	13
II.2.1. Phase active non promue MoS ₂	13
II.2.2. Phases actives promues : CoMoS et NiMoS.....	14
II.3. Utilisation d'hétéropolyanions comme précurseurs des catalyseurs d'HDS.....	17
<i>III. Catalyseurs mixtes : CoNiMoS</i>	<i>20</i>
<i>IV. Caractérisation de la phase active</i>	<i>24</i>
IV.1. Caractérisation <i>ex-situ</i> par microscopie électronique.....	25
IV.2. Caractérisation <i>ex-situ</i> par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	26
IV.3. Caractérisation <i>in-situ</i> par spectroscopie Raman.....	30
IV.4. Caractérisation <i>in-situ</i> par absorption des rayons X.....	34
<i>Conclusion</i>	<i>39</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>40</i>

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Le raffinage

Le soufre est présent dans le pétrole brut sous la forme de composés hétéroatomiques dont la nature et la concentration (au maximum 4%) dépendent de son origine. Nos ressources en pétrole étant en forte diminution il est extrait de couches géologiques de plus en plus profondes et contient de plus en plus d'impuretés, or les normes européennes concernant les rejets en soufre autorisés sont en constante diminution. En effet, dans le tableau 1 montrant l'évolution des teneurs maximales en soufre autorisées dans les rejets on remarque que la teneur maximale en 2009 est de 10 ppmS seulement alors qu'elle était de 2000 ppmS avant 1996. Cette contrainte nécessite une recherche constante de catalyseurs de plus en plus performants.

Tableau 1 : Teneurs maximales (en ppm S) admises dans l'Union européenne.[1]

	Avant 1996	1996	2000	2005	2009
Essence, ppm S	350	350	150	50	10
Gazole, ppm S	2000	500	350	50	10

Il faut également noter que la consommation annuelle de catalyseurs d'hydrotraitement est de 100 000 t/an, ce qui représente à peu près 10% du marché mondial des catalyseurs.

Dans une raffinerie, le pétrole brut est fractionné en coupes par distillation basée sur des différences de températures d'ébullition. Ce processus permet de séparer en fonction de la longueur des chaînes alkyles, les coupes pétrolières qui sont ensuite transformées en molécules valorisables. On obtient après raffinage les produits pétroliers suivants (du plus lourd au plus léger) : le bitume, les huiles de base, le gazole, le kérosène, l'essence et enfin les gaz tels que le propane ou le butane.

L'hydroraffinage met en jeu deux types de réaction : l'hydrotraitement et l'hydrocraquage. Dans une raffinerie, l'étape d'hydrotraitement intervient en amont car ce procédé permet d'enlever les impuretés présentes dans le pétrole telles que le soufre, l'azote, l'oxygène ou les métaux. En effet, les catalyseurs d'hydrocraquage sont à base de zéolithe et s'empoisonnent fortement en présence de soufre et d'azote [2]. En conséquence l'hydrotraitement représente une étape très importante lors du raffinage puisqu'elle permet de préserver les catalyseurs d'hydrocraquage de l'empoisonnement. L'hydrocraquage consiste à couper des liaisons C-C ou à effectuer des réarrangements C-C en vue d'augmenter l'indice d'octane. Ces catalyseurs nécessitent une acidité forte, c'est pourquoi le plus souvent il s'agit de catalyseurs à base de zéolithe.

I.1. L'hydrodézazotation (HDN)

Les composés hétéroatomiques azotés désactivent les catalyseurs de craquage, il est donc important de vérifier que la concentration en composés azotés est faible dans le pétrole avant l'étape d'hydrocraquage. Les composés azotés les plus présents dans le pétrole brut sont l'indole (A), le carbazole (B), la pyridine (C), la quinoline (D) et l'acridine (E) représentés figure 1.

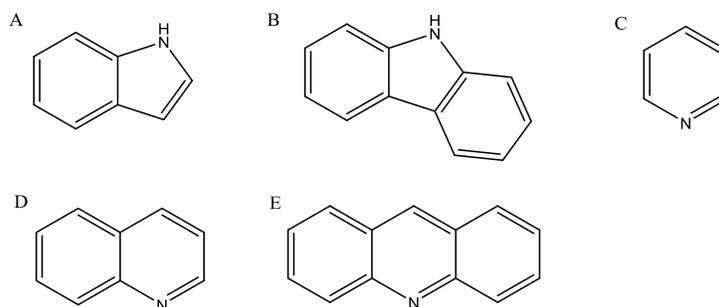


Figure 1 : Représentation de molécules azotées : A. l'indole, B. le carbazole, C. la pyridine, D. la quinoline, E. l'acridine.

Ces composés sont répertoriés dans trois groupes suivant qu'il s'agit de composés neutres, de composés faiblement ou fortement basiques.[2] Les composés azotés basiques réagissent avec les sites acides des catalyseurs d'hydrocraquage, ce sont donc des inhibiteurs forts. Laredo et al.[3] indiquent que l'effet inhibiteur des composés azotés est très présent même lorsque leur concentration est inférieure à 5 ppm N. Les auteurs ont également montré que l'indole (A) et le carbazole (B), qui sont des composés azotés neutres, ont un effet inhibiteur comparable à celui de la quinoline (D) qui est un composé azoté basique. Les explications proposées à ce fort effet inhibiteur de l'indole et du carbazole sont une étape d'hydrogénation les rendant basiques [4][5] ou une polymérisation à la surface du catalyseur des composés azotés. [6][7]

La réaction d'hydrodézazotation (HDN) s'effectue généralement sous forte pression d'hydrogène et à des températures élevées, selon la réaction suivante (Figure 2). La liaison C-N dans un cycle aromatique étant beaucoup plus forte que dans une molécule aliphatique il faut d'abord faire une hydrogénation du cycle avant de pouvoir couper la liaison. Le mécanisme implique donc obligatoirement l'hydrogénation préalable d'un des cycles aromatiques, ce qui nécessite d'utiliser une phase active permettant à la fois une hydrogénation et une hydrodézazotation de la molécule. Les catalyseurs utilisés pour cette réaction sont du type NiMoS ou NiWS.[8][9][10]

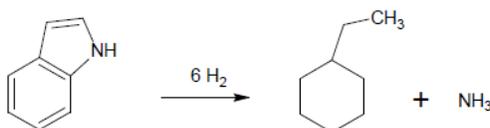


Figure 2 : Réaction d'hydrodézazotation : transformation de l'indole en éthylcyclohexane.

1.2. L'hydrodésulfuration (HDS)

Le soufre est également un poison pour les catalyseurs d'hydrocraquage contenant du platine ou du palladium. De plus, la combustion du soufre en dioxyde de soufre (SO_2 et SO_3) constitue un problème environnemental puisqu'une fois dans l'atmosphère il réagit avec le dioxygène et l'eau pour former de l'acide sulfurique H_2SO_4 , composé responsable des pluies acides. La présence de normes environnementales de plus en plus strictes vise donc à contrôler la quantité de soufre rejeté.

La réaction d'hydrodésulfuration peut se faire suivant deux mécanismes différents, l'hydrogénation (HYD) ou la désulfuration directe (DDS) dont les schémas de principes réactionnels sont présentés ci-dessous dans le cas du dibenzothiophène :

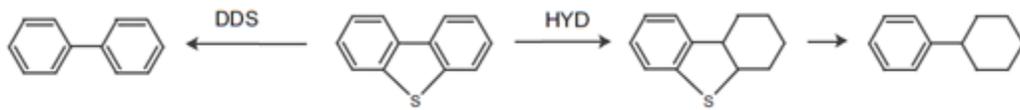


Figure 3 : Illustration des 2 voies prédominantes d'hydrodésulfuration en prenant l'exemple du dibenzothiophène. [11]

La voie HYD implique l'hydrogénation préalable d'au moins un cycle aromatique. Elle présente donc plusieurs étapes d'hydrogénation suivies d'une étape de désulfuration. Cette voie est moins sensible aux effets stériques et prédomine pour les composés soufrés les plus lourds. La désulfuration directe (DDS) ne fait pas intervenir d'étapes d'hydrogénation, elle est prédominante avec des composés peu encombrés, tels que les thiophènes ou benzothiophènes. Lors de la réaction d'hydrodésulfuration plusieurs produits sans soufre peuvent être obtenus correspondant à l'hydrogénation plus ou moins complète du produit de départ.

La réaction d'hydrodésulfuration dépend donc fortement de la molécule soufrée présente dans le pétrole brut. La figure 4 présente d'une façon simplifiée la relation qu'il existe entre la vitesse de réaction et l'encombrement stérique autour de l'atome de soufre dans les composés polluants du pétrole.

Plus la molécule contenant l'atome de soufre est encombrée stériquement et plus la réaction d'hydrodésulfuration sera difficile. Le composé aromatique le moins encombré est donc le thiophène, puisqu'il s'agit d'une molécule composée d'un cycle insaturé de quatre carbones et d'un soufre sans substituants alkyls. Cette molécule réagit le plus facilement avec la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement et est souvent utilisée comme molécule modèle dans les tests d'hydrodésulfuration en laboratoire. En revanche si la molécule possède plusieurs cycles aromatiques et/ou plusieurs substituants alkyls alors l'hydrodésulfuration devient plus difficile. De plus si les carbones en alpha du soufre sur le cycle aromatique possèdent un groupement méthyl alors l'encombrement stérique de la molécule freine l'hydrodésulfuration. Les deux composés stériquement encombrés qui ont été identifiés parmi les plus difficiles à désulfurer sont le 4-méthyl dibenzothiophène (4-MDBT) et le 4,6-diméthyl dibenzothiophène (4,6-DMDBT), dont les structures sont présentées en figure 4. En utilisant des pétroles bruts plus lourds, on s'attend à ce que la concentration de ce type de composés réfractaires à l'hydrodésulfuration soit de plus en plus élevée. [8]

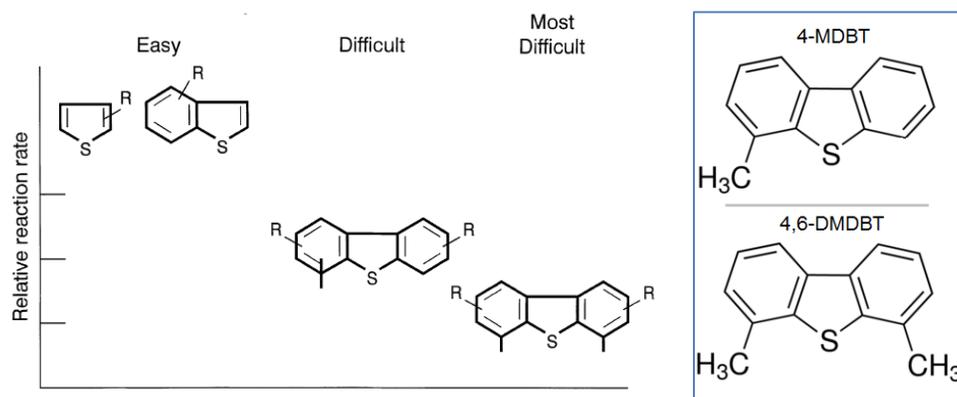


Figure 4 : Diagramme présentant la vitesse de réaction en fonction de la nature de la molécule soufrée.[12]

II. Les catalyseurs d'hydrotraitement

Les catalyseurs les plus utilisés pour l'hydrodésulfuration et l'hydrodézotation sont des catalyseurs à base de disulfure de molybdène (MoS_2) supporté sur de l'alumine γ promu par des atomes de nickel ou de cobalt. D'autres supports peuvent être utilisés, notamment la silice ou l'oxyde de titane. Cependant le coût élevé de l'oxyde de titane et la nature peu dispersive de la silice font que l'alumine qui possède de bonnes propriétés mécaniques, reste le support majoritairement utilisé dans l'industrie pour la réaction d'hydrodésulfuration.

II.1. Préparation des catalyseurs

Plusieurs étapes successives sont nécessaires pour former la phase active. En général une solution d'imprégnation est préparée par dissolution en phase aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt(II) et/ou nitrate de nickel(II). On distingue ensuite deux types d'imprégnation : l'imprégnation à sec [13] ou l'imprégnation en excès de solvant [14]. Lors d'une imprégnation avec excès, le support est immergé dans un grand volume de solution d'imprégnation. Il y a ensuite diffusion des espèces dans les pores de l'alumine par gradient de concentration puis un équilibre s'établit progressivement entre la concentration des espèces à déposer à la surface du support et celle de la solution. L'inconvénient majeur de cette méthode est que le solvant en excès étant ensuite enlevé, on ne maîtrise pas la quantité exacte de sel déposé sur le support. L'imprégnation à sec consiste à mouiller le support avec un volume de solution égal au volume poreux, c'est la méthode utilisée industriellement. Cette méthode de synthèse est suivie d'une étape de maturation, pour permettre une meilleure dispersion des espèces à la surface du catalyseur. Viennent ensuite le séchage et la calcination du catalyseur. Selon Prins et al.[15] une calcination à haute température permet de former des interactions fortes entre le promoteur et le support Al_2O_3 . Il a été montré par spectroscopie Mössbauer que plus la température de calcination est élevée, plus on a de Co^{2+} incorporé dans l'alumine, formant la structure spinelle CoAl_2O_4 . Une telle formation de CoAl_2O_4 constitue une perte du promoteur puisque cette phase est difficilement sulfurable et a peu de chance de contribuer à la formation de la phase active CoMoS [16]. Pour limiter la formation de cette phase, la température optimale de calcination est donc de 400-500°C.[17] Au niveau du laboratoire, la sulfuration du catalyseur oxyde s'effectue en phase gaz sous flux

de H_2/H_2S pour former la phase active $CoMoS$ ou $NiMoS$. Cette étape d'activation diffère des conditions industrielles qui sont généralement effectuées sous pression d'hydrogène avec des charges liquides contenant des composés soufrés comme agents sulfurants [18][19].

II.2. Description de la phase active

II.2.1. Phase active non promue MoS_2

Des études sur des catalyseurs d'HDS modèles (supportés sur Au) ainsi que des calculs DFT ont montré que le disulfure de molybdène MoS_2 se présente sous forme de feuillets trigonaux ou hexagonaux plus ou moins déformés qui s'empilent.[20] Les feuillets présentent deux types de bords, les bords Mo (« Mo-edge ») ou les bords S (« S-edge ») (Figure 5).

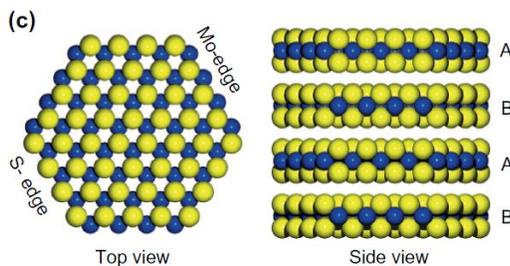


Figure 5 : Schéma d'une particule hexagonale de MoS_2 et empilement de feuillets de MoS_2 . [21]

L'empilement des feuillets est dû à des interactions faibles de type Van der Waals entre les feuillets. Des études corrélant la chimisorption d'oxygène à l'activité catalytique des feuillets ont conclu que les sites actifs de la réaction de désulfuration sont situés au niveau des bords des feuillets (100),[22][23] le plan basal (002) étant inerte.[24] L'orientation des feuillets vis-à-vis du support (parallèle ou perpendiculaire) est donc très importante puisqu'elle influence fortement le nombre de sites actifs disponibles lors de la catalyse comme discuté par Shimada et al.[25] (Figure 6).

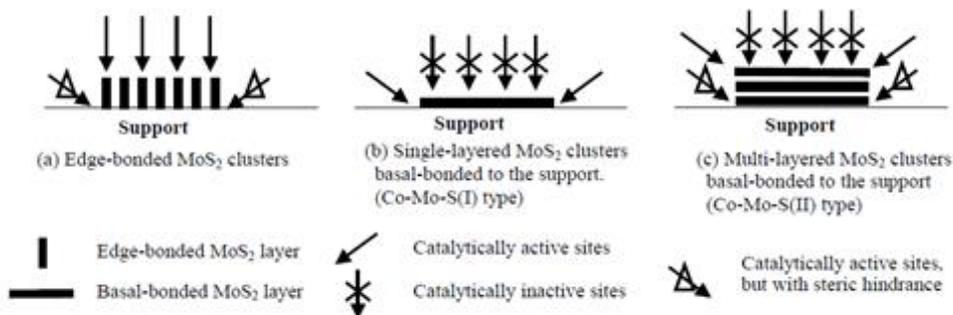


Figure 6 : Schéma de l'orientation des feuillets de MoS_2 à la surface d'un support et conséquences sur l'accessibilité des sites actifs. [25]

Selon ce modèle, lorsque des feuillets, empilés ou non, sont liés au support via le plan basal (« basal-bonded »), peu de sites actifs sont disponibles à cause de l'encombrement stérique causé par le support (Figure 6 b et c). Au contraire lorsque les feuillets sont liés au support via les côtés (« edge-bonded ») le nombre de sites actifs disponible augmente (Figure 6a).

Daage et Chianelli [26] ont proposé un modèle concernant l'hydrogénation du dibenzothiophène (DBT), le modèle « Rim-edge ». Selon eux il existe deux types de sites sur un empilement de feuillets MoS₂, la concentration de chaque type dépendant du degré d'empilement des couches MoS₂.

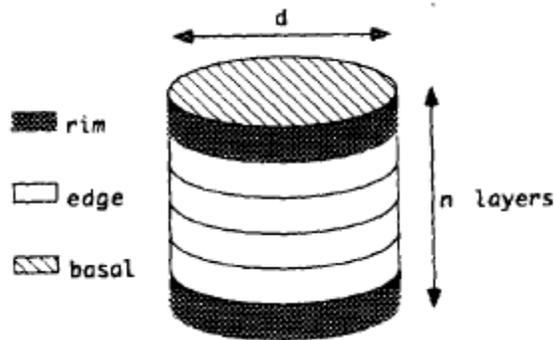


Figure 7 : Modèle « Rim-edge » pour une particule de MoS₂. [26]

Une première hypothèse du modèle « Rim-edge » considère une phase active où l'hydrogénation a lieu uniquement sur les sites « Rim » c'est-à-dire la couche juste en dessous de la phase basale. Les sites « Rim » sont donc actifs en hydrogénation ainsi qu'en hydrodésulfuration alors que les sites « Edge » sont actifs uniquement en hydrodésulfuration. Une seconde hypothèse de ce modèle présente un empilement de feuillets où toutes les couches sont chimiquement indépendantes et ont le même comportement vis-à-vis de l'hydrogénation. Dans cette seconde hypothèse l'hydrogénation a lieu sur les sites appelés « corner », c'est-à-dire sur les bords des sites rim ou edge suivant la couche. La concentration des différents sites actifs dépend de la morphologie des cristallites de MoS₂, c'est-à-dire du nombre de couches de MoS₂ empilées, ce nombre pouvant être visualisé par microscopie électronique à transmission (TEM). Les auteurs ont montré que la seconde hypothèse, où les couches sont chimiquement indépendantes, est acceptable lorsque l'on utilise de petites molécules telles que le thiophène. [26] En revanche pour décrire le comportement de plus grosses molécules il faut utiliser la première hypothèse car il est nécessaire de prendre en compte les gênes stériques. Ces gênes stériques causent des interférences avec les couches adjacentes, les couches ne sont donc plus chimiquement indépendantes.

Baubet et al. [27] ont étudié l'influence de la température et de l'atmosphère (H₂S pur ou mélange H₂/H₂S) sur la morphologie des particules de MoS₂. Le contrôle de la morphologie des particules permet de faire varier la quantité de bords Mo ou de bords S exposés. Par exemple, un calcul DFT a montré que si la sulfuration se fait avec du H₂S pur alors la particule de MoS₂ sera triangulaire, on aura uniquement des bords Mo exposés. [28] En revanche si le gaz utilisé durant la sulfuration est un mélange H₂/H₂S alors la particule sera hexagonale et on aura les deux types de bords. Cette même étude a conclu que dans les conditions de l'hydrodésulfuration, les feuillets de MoS₂ thermodynamiquement stables auront la forme d'un hexagone déformé exposant 60 % de bord Mo et 40 % de bord S.

II.2.2. Phases actives promues : CoMoS et NiMoS

L'activité en hydrodésulfuration des catalyseurs d'hydrotraitement peut être améliorée en utilisant une quantité non stœchiométrique de promoteur, le cobalt ou le nickel, qui viennent se substituer au

molybdène dans la phase active pour former les phases dites « CoMoS » et « NiMoS » (figure 8). Cette phase mixte fut mise en évidence pour la première fois par spectroscopie Mössbauer en 1981 par Wivel et al.[29]

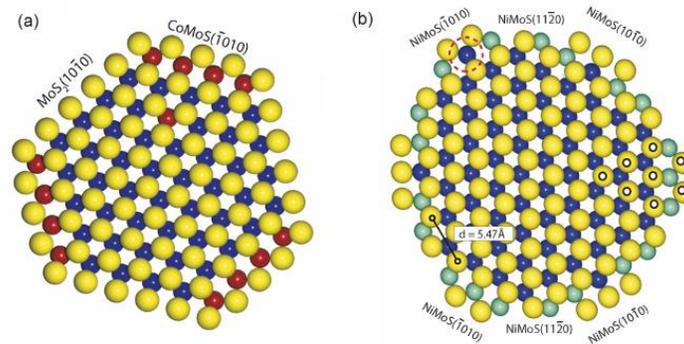


Figure 8 : (a) Feuille CoMoS et (b) feuille NiMoS, avec en jaune les atomes de soufre, en rouge le cobalt, en bleu clair le nickel et en bleu foncé le molybdène.[30]

D'après des études théoriques effectuées sur un support modèle tel que l'or, le cobalt qui se substitue au molybdène se trouve majoritairement en bordure du feuillet, au niveau des bords S (-1010) des feuillets Co-Mo-S.[20] Le nickel, quant à lui, semble se répartir indifféremment sur les 2 types de bords du feuillet MoS₂, de façon aléatoire.

L'ajout des promoteurs entraîne une modification de la morphologie de la phase active, comme montré figure 8. Lauritsen et al.[30] ont étudié la morphologie de la phase active en fonction du promoteur utilisé. En effet la promotion au cobalt induit une morphologie de feuillet hexagonal, alors qu'elle est plutôt triangulaire avec des catalyseurs non promus de type MoS₂. En revanche pour NiMoS les résultats sont nuancés puisque la morphologie dépend de la taille du feuillet. Pour de petits feuillets elle sera de préférence dodécagonale alors que pour les grosses particules il s'agit d'un triangle tronqué (proche de CoMoS). Il est important de noter que ces morphologies ont été observées par microscopie à effet tunnel (STM) sur des supports modèles à base d'or, Au(111).[22]

Les études par STM ont récemment fourni des images directes de la façon dont ces réactions de désulfuration peuvent se dérouler. En effet, elles ont permis de mettre en évidence la présence de sites « Brim » qui apparaissent brillants sur les images STM et sont situés à proximité des bords des particules de CoMoS.[31][20] On a constaté que grâce à leur caractère métallique les sites « Brim » peuvent réagir avec les réactifs contenant du soufre. En outre, lorsque l'hydrogène est disponible sur les sites voisins sous la forme de groupes SH, des réactions de transfert d'hydrogène peuvent avoir lieu.[32] Il a notamment été observé que le thiophène peut être à la fois hydrogéné et décyclisé sur ces sites. Les sites Brim sont des sites permettant l'adsorption des molécules réfractaires, qui doivent être éliminées dans la production de diesel à très faible teneur en soufre. Ces sites ont également l'avantage de ne pas être empoisonnés par H₂S. Ainsi, cette étude permet de comprendre pourquoi les réactions d'hydrotraitement ne sont pas inhibées par H₂S. Cependant, les sites Brim et leurs protons acides voisins

interagissent fortement avec les molécules basiques contenant de l'azote, ils sont donc inhibés par les molécules azotées [33].

L'effet du support sur la morphologie des particules étant très important,[34] ces résultats peuvent être différents pour des supports tel que l'alumine γ .

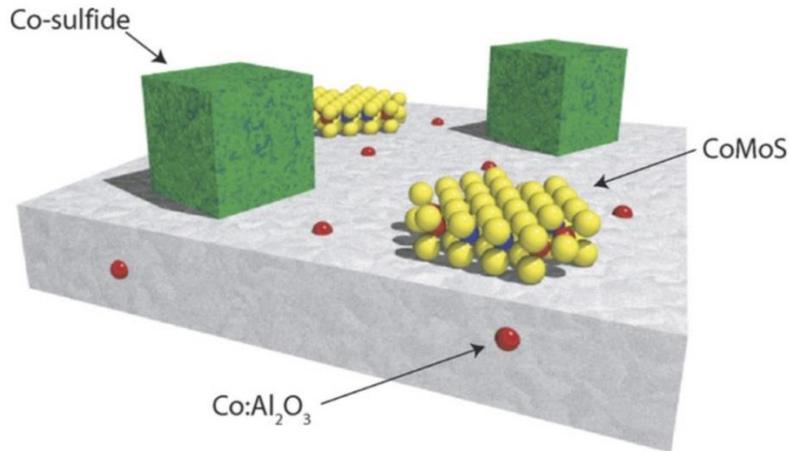


Figure 9 : Schéma des espèces présentes dans les catalyseurs d'hydrodésulfuration de type CoMoS/Al₂O₃.

Le cobalt est présent dans trois phases différentes : (i) inséré dans Al₂O₃, (ii) sous forme de sulfure de cobalt inactif Co_xS_y, (iii) sous forme de sulfure bimétallique non stœchiométrique qui est la phase active « CoMoS ».[30]

Lors de la sulfuration des précurseurs oxydes préalablement calcinés il se forme plusieurs phases sur le support alumine. On obtient en effet deux types de sulfures de cobalt dont une phase sulfure de cobalt monométallique Co_xS_y et la phase active CoMoS. Le cobalt n'est actif que lorsqu'il vient se substituer au molybdène sur les bords des feuillettes, la phase contenant le sulfure de cobalt monométallique n'a donc aucune influence sur l'activité catalytique et est non désirée puisqu'elle contribue à une perte de promoteur. Pour un catalyseur sulfuré contenant du nickel, le nickel se trouve également sous la forme de deux sulfures de nickel à la surface du catalyseur [35][36]. Comme pour le cobalt, il se forme la phase active de type NiMoS correspondant à du nickel substitué au molybdène ainsi qu'une phase sulfure monométallique Ni_xS_y inactive en hydrodésulfuration.

En outre il peut y avoir des oxydes persistants résultant de l'intercalation du cobalt (ou de nickel) dans l'alumine (Co(Ni)Al₂O₄) ou formés lors de la préparation tels que Co₃O₄, NiO, MoO₃ ou Ni(Co)MoO₄ et difficilement sulfurables. Pour éviter la formation de ces phases il a été montré qu'il existe un rapport optimal entre le cobalt et le molybdène, compris entre 0,33 et 0,5, correspondant à une activité maximale du catalyseur. [37] Dans le cas où le promoteur utilisé est le nickel, le rapport optimal observé est le même que pour le cobalt (Figure 10). En effet, Gao et al.[35] ont montré que pour les catalyseurs de type NiMoS l'activité en hydrodésulfuration est maximale lorsque le rapport Ni/(Ni+Mo) vaut 0,33, lorsque le rapport Ni/(Ni+Mo) est supérieur à 0,33 l'activité du catalyseur en hydrodésulfuration du DBT décroît fortement.

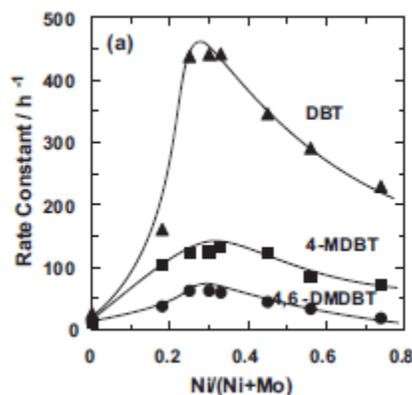


Figure 10 : Evolution de la constante de vitesse de la transformation du DBT, 4-MDBT et 4,6-DMDBT sur des catalyseurs Ni-MoS₂/Al₂O₃ avec différents ratios Ni/(Ni+Mo) [35]

Les promoteurs, cobalt ou nickel, permettent d'augmenter l'activité catalytique de la phase active en créant des sites vacants insaturés sur les bords des feuillets de disulfures de Mo. Ces sites vacants sont les sites actifs durant la réaction d'hydrodésulfuration. Une étude de Sun et al.[38] a également montré que le promoteur permet d'améliorer la dissociation de l'hydrogène sur la surface du catalyseur en augmentant la densité électronique autour du soufre. La dissociation de l'hydrogène et la présence de groupes S-H à la surface du catalyseur sont très importants durant la réaction d'hydrodésulfuration.

Dans l'industrie, le choix des catalyseurs commerciaux (CoMoS, NiMoS) habituellement supportés sur alumine, dépend des propriétés recherchées (hydrogénation ou hydrodésulfuration) et implique des conditions de fonctionnement (pression, température) adaptées et liées à la teneur en soufre du pétrole brut et au taux de réduction en soufre souhaité en fin de réaction.[39]

II.3. Utilisation d'hétéropolyanions comme précurseurs des catalyseurs d'HDS

Parmi les hétéropolyanions (HPA) souvent utilisés pour préparer les catalyseurs d'hydrodésulfuration, les HPA d'Anderson basés sur l'espèce (NH₄)₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] et son dimère (NH₄)₆[Co₂Mo₁₀O₃₈H₄] ont été beaucoup étudiés.

Le dimère d'Anderson [40] (figure 11) est constitué de 2 plans perpendiculaires contenant chacun 5 octaèdres MO₆ liés entre eux par les arêtes et arrangés autour d'un atome central qui est également dans un arrangement octaédrique. Les atomes centraux sont des atomes de cobalt au degré d'oxydation +III. La formule générale de cet HPA est [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]⁶⁻, sous forme de sel d'ammonium, il est donc entouré de six ions ammonium en contre-cations. Dans une étape de synthèse supplémentaire, les six contre cations ammoniums peuvent être substitués par trois atomes de cobalt pour former Co₃[Co₂Mo₁₀O₃₈H₄].[41][42] Cette substitution permet également d'obtenir un rapport promoteur/métal optimal et fixé par la stœchiométrie du sel à 0,5 puisque pour 10 atomes de molybdène il y a 2 atomes de Co³⁺ dans la structure et 3 atomes bivalents en contre-cation. Le nickel est également un bon promoteur pour les catalyseurs d'hydrodésulfuration mais à ce jour aucun protocole n'a permis de remplacer sans équivoque le cobalt (III) du centre de la structure par du nickel.

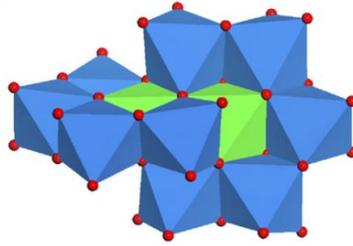


Figure 11 : Structure du dimère d'Anderson. Les octaèdres bleus représentent MoO_6 et les octaèdres verts le promoteur Co(III)O_6 .

Dans le cas du sel d'ammonium $(\text{NH}_4)_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ le système cristallin est monoclinique primitif, et la maille contient quatre entités HPA comme présenté figure 12. Cette maille correspond à la formule générale des dimères d'Anderson.

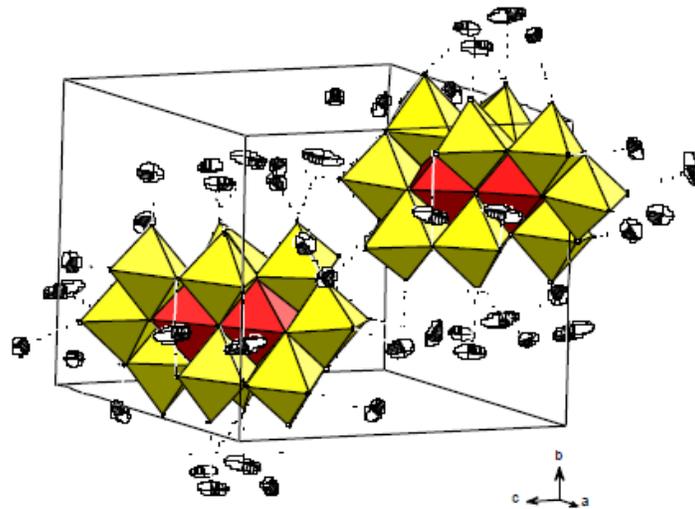


Figure 12 : maille cristallographique du sel $(\text{NH}_4)_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ [43]

La structure cristalline de $\text{Co}_3[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ est également connue et permet de décrire l'ordre local autour de chaque cation comme présenté dans le tableau 2.[41]

Tableau 2 : Distances interatomiques aux seuils K du molybdène et du cobalt pour $\text{Co}_3[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$.

Seuil K Mo	N	Distance (Å)	Seuil K Co	N	Distance (Å)
Mo-O	2	1,71	Co-O	5	1,94
Mo-O	2	1,94	Co-O	1,2	2,15
Mo-O	2	2,31	Co-Co	0,54	2,79
Mo-Co	0,45	3,31	Co-Mo	0,4	2,98
Mo-Mo	2	3,36	Co-Mo	2,45	3,29

Dans cette structure les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents, du côté du molybdène on distingue trois types d'oxygène différents contre deux coté cobalt. La liaison Mo-Co à 3,31 Å au seuil K du Mo montre effectivement que le molybdène et le cobalt sont proches dans le précurseur.

Une étude de Lamonier et al.[13] a montré que la structure d'Anderson était préservée à la surface du catalyseur lors des premières étapes de la synthèse du catalyseur, à savoir pendant l'imprégnation, la maturation et le séchage du catalyseur. En revanche, lors de la calcination la structure de l'hétéropolyanion n'est plus préservée à la surface du catalyseur. Ce résultat, déterminé par spectroscopie Raman, montre que quel que soit l'hétéropolyanion de départ on observe après calcination une bande large centrée sur 945 cm^{-1} , attribuée à la formation d'une phase polymolybdate bien dispersée à la surface du support. Cette dégradation de la structure HPA observée après calcination permet néanmoins d'obtenir des catalyseurs d'hydrodésulfuration plus actifs que des catalyseurs classiques. La proximité initiale entre le cobalt et le molybdène est bénéfique même après dégradation de l'HPA lors de la calcination et permet une meilleure promotion de la phase active.[44]

Concernant l'activité des catalyseurs préparés à partir de précurseurs hétéropolyanioniques, Martin et al.[43] ont analysé la différence d'activité entre des catalyseurs à base de l'HPA d'Anderson et des catalyseurs dit classiques (figure 13) en fonction de la charge en molybdène sur le catalyseur. Pour les catalyseurs préparés par co-imprégnation ayant tous un rapport Co/Mo optimal de 0,5, l'activité maximale en hydrodésulfuration du thiophène ne dépasse pas les 30%. Dans ce cas, l'activité maximale est atteinte lorsque la charge en MoO_3 sur le catalyseur est de 10%. En revanche si on s'intéresse à la courbe relative au catalyseur à base d'HPA, l'activité est maximale lorsque la charge du catalyseur est de 14% en MoO_3 .

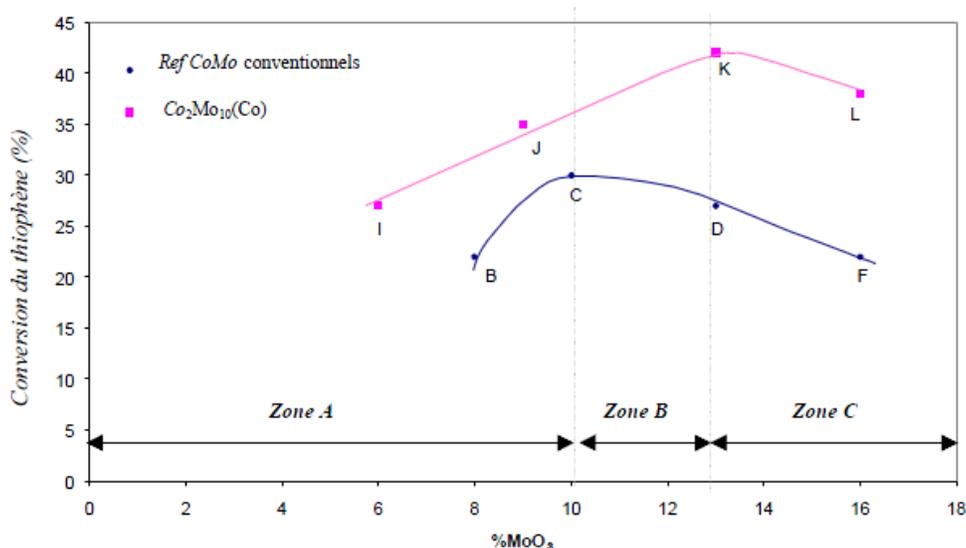


Figure 13 : Comparaison des résultats obtenus en HDS du thiophène avec différents catalyseurs HPA (points I, J, K et L) et conventionnels (points B, C, D, F) de même rapport Co/Mo=0.5.[43]

On remarque que l'activité en HDS du thiophène des catalyseurs à base de $\text{Co}_3[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ est plus importante que l'activité des catalyseurs CoMo classiques quelle que soit la teneur en Mo. De plus dans

la zone B, on voit que la conversion des catalyseurs conventionnels chute, alors que la conversion croît linéairement avec la teneur en molybdène pour ceux préparés à partir de l'HPA. Ces résultats confirment la difficulté à charger en métaux les catalyseurs conventionnels et montre aussi que les catalyseurs HPA présentent une meilleure dispersion du métal sur le support alumine à plus forte teneur.

Ces résultats ont été confirmés par Cabello et al.[45] pour des catalyseurs formés à partir du monomère d'Anderson $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (appelés aussi CoMo_6) supporté sur alumine γ . Les résultats des tests catalytiques en HDS du thiophène montrent que l'activité du catalyseur $\text{CoMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ est similaire à celle observée pour un catalyseur traditionnel $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cependant dans cette étude le rapport $[\text{Co}]/([\text{Co}][\text{Mo}])$ du catalyseur HPA est considérablement inférieur à celui de la méthode classique (0,25-0,4).

III. Catalyseurs mixtes : CoNiMoS

Dans le but de limiter les rejets en soufre, il est nécessaire de développer de nouveaux catalyseurs permettant une désulfuration profonde, et ce même en présence d'aromatiques ou de composés azotés connus pour inhiber les réactions d'hydrodésulfuration. L'emploi de catalyseurs à base de molybdène supportés, promus simultanément par du cobalt et du nickel, pourrait permettre de répondre à ce nouveau défi. En effet, un tel catalyseur « hybride » posséderait à la fois des sites CoMoS et des sites NiMoS . L'intérêt d'un tel catalyseur vient du fait que les phases actives de type CoMoS sont particulièrement efficaces lors de la réaction de désulfuration directe (hydrogénolyse), les sites NiMoS possédant quant à eux des propriétés hydrogénantes indispensables pour effectuer l'hydrogénation des composés aromatiques ou l'hydrodézotation.

L'utilisation de catalyseurs bi-promus pour l'hydrodésulfuration est une approche récente. En effet, le premier article évoquant des catalyseurs bi-promus au cobalt et au nickel date des années 1980, par Laine et al.[46] Les auteurs ont étudié une série de catalyseurs contenant du molybdène, du nickel et du cobalt supportés sur de l'alumine γ , préparés par imprégnation successive. Les auteurs ont fait varier le ratio entre les deux promoteurs $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co})$ en maintenant un rapport $(\text{Ni}+\text{Co})/\text{Mo}$ constant. Les tests catalytiques en HDS du thiophène effectués sur des catalyseurs avec un ratio $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co})$ compris entre 0 et 1 montrent une activité catalytique optimale entre 0,7 et 0,8. Cependant les auteurs ont nuancé le résultat obtenu puisqu'il dépend beaucoup de la méthode de préparation du catalyseur. En effet, d'autres études ont trouvé des rapports optimaux $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co})$ différents [47][48].

L'activité des catalyseurs trimétalliques est selon certaines études beaucoup plus grande comparée à celle de catalyseurs mono-promus au cobalt.[49][47] En effet, Lee et al.[49] ont étudié l'addition de 1,9 wt% de nickel à un catalyseur commercial de type $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contenant 2,5 wt% de cobalt, sur l'hydrodésulfuration d'une fraction pétrolière contenant 3,9 wt% de soufre. Ils ont conclu que le catalyseur trimétallique $\text{NiCoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente une meilleure activité en HDS comparé au catalyseur commercial $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. De même, Nakamura et al.[50] ont synthétisé un catalyseur trimétallique $\text{NiCoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ qu'ils ont comparé à des catalyseurs mono promus CoMo et NiMo supportés sur alumine γ . Les auteurs ont estimé que la constante de vitesse du premier ordre pour la conversion du DBT (k_{HDS}) est la somme de la constante de réaction du premier ordre de la voie DDS (k_{D}) et de la constante de réaction du premier ordre de la voie HYD (k_{H}). A partir des résultats obtenus concernant les constantes

de réaction et en étudiant l'effet inhibiteur de NH_3 et H_2S sur les différents catalyseurs, ils sont parvenus à la conclusion que le catalyseur trimétallique contient à la fois des sites NiMoS et CoMoS, puisque l'activité catalytique de NiCoMo est la somme des valeurs des constantes de vitesse HYD et DDS pour NiMo et CoMo. Le catalyseur trimétallique est alors le catalyseur le plus actif en présence de H_2S pour la conversion du DBT. Selon Nakamura et al.[50] il n'y aurait donc pas de sites mixtes NiCoMo dans les catalyseurs trimétalliques, uniquement une combinaison de sites CoMoS et NiMoS.

Plus récemment, Yin et al.[51] ont synthétisé des catalyseurs trimétalliques en mélangeant de l'heptamolybdate d'ammonium avec du nitrate de nickel ou du nitrate de cobalt ($\text{Ni}(\text{Co})/\text{Mo} = 1$). Une étape de calcination de 6 heures à 250°C est faite puis les catalyseurs sont sulfurés en phase liquide à 320°C pendant 12h (sous 3 wt% de CS_2 dans du cyclohexane). Les résultats (figure 14) montrent une activité nettement plus importante pour le catalyseur trimétallique par rapport aux catalyseurs bimétalliques, puisque la concentration du DBT passe de 26 wt% avec une phase active bimétallique à 0,3 wt% avec le catalyseur NiCoMo.

	NiMo	CoMo	NiCoMo
DBT	26.5	25.6	0.3
4H-DBT	1.4	1.1	Trace ^a
6H-DBT	0.3	0.2	Trace
BP	23.8	28.0	39.8
CHB	43.6	40.5	57.2
BCH	4.4	4.6	2.7
HYD/DDS ^b	2.02	1.61	1.51

DBT dibenzothiophene, *4H-DBT* tetrahydrodibenzothiophene, *6H-DBT* hexahydrodibenzothiophene, *BP* biphenyl, *CHB* cyclohexylbenzene, *BCH* bicyclohexane

^a Trace: amount of product is less than 0.01 wt%

^b HYD/DDS: the ratio of hydrogenation products (BCH and CHB) and direct desulfurization product (BP)

Figure 14 : Distribution des produits obtenus (wt%) lors de la transformation catalytique du DBT pour trois catalyseurs NiMo, CoMo, NiCoMo [51].

Kabe et al.[52] ont des résultats plus nuancés, puisque selon eux, l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement trimétalliques est meilleure que celle de leurs analogues bimétalliques uniquement lorsque c'est le nickel qui est ajouté à un catalyseur CoMo/ Al_2O_3 . En effet, lorsque du cobalt est ajouté à un catalyseur NiMo/ Al_2O_3 alors on observe la perte de l'effet promoteur du nickel.

Pour certains auteurs l'activité catalytique des trimétalliques est plus faible que celle de leurs analogues mono-promus. C'est le cas de Homma et al.[53] selon qui la plus faible activité des catalyseurs trimétalliques en hydrodésulfuration du thiophène est le signe que la phase CoNiMo possède moins de sites actifs que des catalyseurs mono-promus. Une explication proposée est la formation d'une phase sulfurée supplémentaire inactive contenant du Co et du Ni. Aucune structure n'est cependant proposée.

Laurenti et al.[54] ont synthétisé des catalyseurs trimétalliques dans le but de comparer leurs activités à celle de catalyseurs bimétalliques classiques. Cependant l'approche choisie par cette équipe est différente puisque la promotion s'effectue par ajout d'acétylacétonate de cobalt ou de nickel sur des feuillets de MoS₂ supportés et mis en suspension dans du méthanol à 65°C pendant 6 heures. L'ajout des promoteurs Co et Ni s'effectue de manière successive ou bien simultanée. Lorsque l'ajout des deux promoteurs sur les feuillets de MoS₂ se fait de façon simultanée, le suivi de la concentration en Co et Ni dans la solution d'imprégnation en fonction du temps a permis de déterminer que le cobalt réagit mieux et plus rapidement que le nickel avec MoS₂ quel que soit le support utilisé. L'activité catalytique des catalyseurs doublement promus a ensuite été évaluée par hydrodésulfuration du thiophène et du 4,6-DMDBT à 340°C. Les résultats montrent que l'activité du catalyseur trimétallique est plus faible que celle du catalyseur CoMoS quelle que soit la méthode de préparation des catalyseurs. Il semblerait en effet que l'ajout du second promoteur entraîne une perte d'activité du premier promoteur. Les auteurs ont émis l'hypothèse que cette perte d'activité est due à l'inaccessibilité d'une partie des sites actifs provoquée par l'excès d'acétylacétonate de cobalt ou de nickel.[55]

L'utilisation de deux métaux de transition en tant que promoteur entraîne des complications supplémentaires, puisqu'un potentiel effet de compétition entre les deux métaux lors de la substitution du molybdène peut apparaître. De plus, il a été montré que le cobalt réagit plus rapidement avec la phase active que le nickel, il semblerait donc que le cobalt soit favorisé en cas de compétition entre les deux métaux de transition lors de la promotion.[54][55]

Des catalyseurs trimétalliques contenant du cobalt et du nickel comme promoteurs ont également été synthétisés par Nikulshin et al.[56] en utilisant des HPA de type monomère d'Anderson. Dans cette publication, les activités de plusieurs catalyseurs ont été comparées dont Ni₃-CoMo₆/Al₂O₃ et Ni₂-NiMo₆/Al₂O₃. Dans un premier temps le sel d'Anderson est préparé, (NH₄)_{6-x}[X(OH)₆Mo₆O₁₈]·nH₂O, avec X=Co(II) ou Ni(II). Le catalyseur est ensuite préparé par co-impregnation à sec d'une solution contenant le sel d'Anderson (CoMo₆ ou NiMo₆) et du Ni(NO₃)₂·6H₂O. Les catalyseurs ont été testés en HDS d'une fraction diesel. Les résultats ont montré que le catalyseur Ni₂-NiMo₆ est plus actif que Ni₃-CoMo₆. Les auteurs ont également remarqué que l'ajout de nitrate de nickel lors de l'impregnation du support permet une augmentation de l'activité catalytique. Plus récemment, cette même équipe a étudié l'influence de l'ajout d'un second promoteur à un catalyseur à base de Co₂Mo₁₀, possédant cette fois la structure du dimère d'Anderson et non du monomère.[57] Dans ce cas la procédure de préparation est la suivante, du carbonate de cobalt ou de nickel, de l'acide citrique et le sel du dimère d'Anderson Co₂Mo₁₀(am) sont chauffés à 50°C dans de l'eau pour former la solution d'imprégnation. Les catalyseurs ainsi préparés, Co_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ et Ni_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ (avec X= 1, 3 ou 6) sont ensuite séchés à l'air à 110°C pendant 5 heures sans calcination, puis sulfurés. L'augmentation du nombre de cobalt comme contre-cation dans les catalyseurs Co_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ (X=1,3 ou 6) a diminué le pourcentage de cobalt dans la phase CoMoS et a conduit à l'augmentation du sulfure de cobalt (figure 15). De même, l'augmentation de la quantité de nickel en contre-cation dans les catalyseurs Ni_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ entraîne la diminution du nickel dans la phase active NiCoMoS, passant de 47% à 25% alors que le pourcentage de cobalt dans la phase active reste constant à 62%.

Catalyst	Co percentage in			Ni percentage in		
	CoMoS	Co ₉ S ₈	Co ²⁺	NiMoS	NiS	Ni ²⁺
Mo/Al ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	63	2	35	–	–	–
Co ₁ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	55	9	36	–	–	–
Co ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	50	15	35	–	–	–
Co ₆ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	31	31	38	–	–	–
Ni ₁ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	62	3	35	47	28	25
Ni ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	63	2	35	44	28	28
Ni ₆ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	62	2	36	25	40	35

Figure 15 : Pourcentages mesurés par XPS des espèces de cobalt et de nickel présentes à la surface des catalyseurs Co(Ni)_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ après sulfuration [57]

Pour un ratio promoteur/Mo de 0,5 le catalyseur trimétallique Ni₃-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ possède une plus grande activité que son homologue au cobalt (38,8% de conversion du DBT vs. 26,4% de conversion avec CoMoS).

Le tableau 3 regroupe les résultats catalytiques des différents catalyseurs trimétalliques NiCoMo proposés dans la littérature.

L'amélioration de l'activité catalytique des catalyseurs NiCoMo comparé aux phases mono-promues ne fait donc pas l'unanimité de l'ensemble des études sur le sujet. Il existe un grand nombre de voies de préparations différentes pour former des catalyseurs d'hydrotraitement et l'activité catalytique dépend fortement du choix de la synthèse du précurseur oxyde (tableau 3).

Tableau 3 : récapitulatif des synthèses des catalyseurs NiCoMo et résultats obtenus

Ratio Ni/Ni+Co	% MoO ₃	préparation	sulfuration	Molécule test	résultat	REF
0,4	9,9 wt%	Addition de nitrate de Ni à CoMo/Al ₂ O ₃	Gaz – 450°C pendant 3h (10% H ₂ S/H ₂)	fraction de pétrole	NiCoMo plus actifs que CoMo	[49]
0,33	11 wt%	Imprégnations successives	<i>Non mentionné</i>	DBT	NiCoMo plus actifs	[50]
0,5	<i>Non mentionné</i>	Précurseur (NH ₄)HX ₂ (OH) ₂ (MoO ₄) ₂ X= Co et/ou Ni	<i>Non mentionné</i>	DBT	NiCoMo plus actifs il reste 0,3 % (en masse) de DBT après HDS contre 25,6 % (en masse) pour CoMoS	[51]
0,33	15,8 wt%	Ajout de Ni à CoMoS/Al ₂ O ₃	<i>Non mentionné</i>	DBT	NiCoMo plus actifs 75% de conversion contre 61% pour CoMoS	[52]
0,33	15,8 wt%	Ajout de Co à NiMoS/Al ₂ O ₃	<i>Non mentionné</i>	DBT	Pas d'amélioration 61 % de conversion pour NiCoMo et idem pour CoMoS	[52]
0,5	9,3 wt%	Imprégnations successives	Gaz	HDS Thiophène et HYD benzène	Taux faibles NiCoMo (36,9 mol/h en HDS et 3,9 mol/h en HYD) par rapport à CoMo (64.8 mol/h HDS et 6,8 mol/h HYD).	[53]
0,25	9,66 wt%	Méthode « acac », ajout d'acétylacétonate de Co et ou Ni à MoS ₂	Gaz pour test thiophène	Thiophène et 4,6-DMDBT	Moins actifs, 6,09x10 ⁻⁶ mol.g ⁻¹ .s ⁻¹ en HDS thiophène et 14,6x10 ⁻⁸ mol.g ⁻¹ .s ⁻¹ en HDS 4,6-DMDBT (vs. 8,05 x10 ⁻⁶ et 16,7 x10 ⁻⁸ pour CoMoS).	[54] [55]
0,75	9,9 wt%	Co-imprégnation de HPA (CoMo ₆ ou NiMo ₆) et Ni(NO ₃) ₂	Gaz pour test thiophène	HDS thiophène et HYD benzène	HDS NiCoMo 1,5 fois moins actif que NiMoS. HYD NiCoMo 2,25 fois moins actif que NiMoS.	[56]
0,33	10,2 wt%	Co-imprégnation de HPA (Co ₂ Mo ₁₀) + Co(Ni)CO ₃ + acide citrique	Liquide (DMDS)	DBT	NiCoMo plus actif (29,4 % de conversion vs 18,8 % pour CoMoS)	[57]

IV. Caractérisation de la phase active

La caractérisation des catalyseurs préparés est importante pour pouvoir relier leurs activités catalytiques à des caractéristiques structurales. En effet, la caractérisation des catalyseurs d'hydrodésulfuration permet d'obtenir des informations importantes comme la morphologie de la phase active à la surface du support ou bien d'éventuels intermédiaires formés durant la sulfuration de la phase active.

Les techniques de caractérisation des catalyseurs d'hydrodésulfuration les plus souvent rencontrées sont la microscopie, qui permet de visualiser la morphologie de la phase active (longueur moyenne et empilement) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) qui permet par décomposition des pics au molybdène et au promoteur de quantifier les différentes phases présentes. Cependant ces deux techniques ne se font pas dans les conditions de réaction puisque le catalyseur est caractérisé lors du retour à température ambiante et sous ultra-vide. Peu de techniques de caractérisation permettent de comprendre la formation de la phase active sous flux de H_2S/H_2 . La spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption des rayons X que nous présenterons ici également sont deux techniques qui ont permis de mettre en évidence des intermédiaires de réaction lors de la sulfuration *in-situ* des catalyseurs.

IV.1. Caractérisation *ex-situ* par microscopie électronique

La caractérisation par microscopie électronique en transmission (TEM) des catalyseurs d'hydrodésulfuration permet une description directe de la microstructure des feuillets de MoS_2 sur le support alumine. C'est la première technique de caractérisation à révéler la structure de la phase active MoS_2 , se présentant sous la forme de feuillets de taille nanométrique plus ou moins empilés.[58]

L'échantillon est irradié par un large faisceau d'électrons avec une énergie allant de 80 à 300 keV.[59]

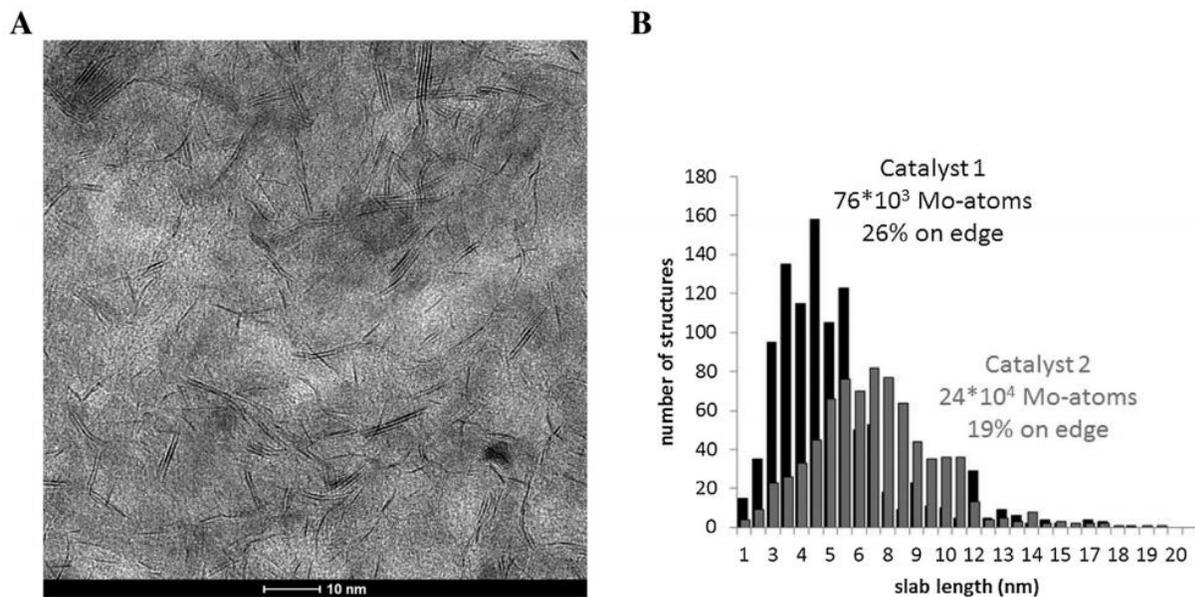


Figure 16 : (A) image TEM des feuillets de MoS_2 pour un catalyseur $NiMo/Al_2O_3$ (catalyseur 2) et (B) distribution de la longueur des feuillets pour les catalyseurs 1 et 2.[60]

C'est la seule technique expérimentale qui donne une image des feuillets comme illustré figure 16 A. Les feuillets de MoS_2 se présentent sous la forme de bâtonnets noirs plus ou moins empilés déposés sur alumine. L'analyse des clichés de microscopie se fait par comptage de la longueur des différents feuillets observés ainsi que de l'empilement des feuillets. Cela permet de remonter à une distribution en taille et empilement moyen des feuillets. C'est le cas de l'étude sur deux catalyseurs $NiMo/Al_2O_3$ différents [60]

dont le diagramme de distribution des longueurs de feuillets est présenté figure 16 B. On remarque que la longueur moyenne du catalyseur 2 est plus grande (environ 7 nm) que celle du catalyseur 1 (environ 5 nm). Toutes ces informations peuvent ensuite être corrélées à l'activité catalytique du catalyseur, en effet à même teneur en phase active, des feuillets plus petits exposent une plus grande quantité de sites de bords potentiellement promus. De nombreuses études ont utilisé la microscopie électronique en transmission comme technique de caractérisation. [61][62][57] Cette technique permet également de comparer la dispersion des cristallites de MoS_2 à la surface des catalyseurs sur plusieurs supports et a montré qu'il existe en effet des différences importantes de morphologie et de dispersion suivant le support utilisé.[34] La microscopie électronique permet également de visualiser d'autres structures présentes lors de la sulfuration des catalyseurs d'hydrodésulfuration, tel que des cristallites de Co_9S_8 ou NiS_x , présenté figure 17.

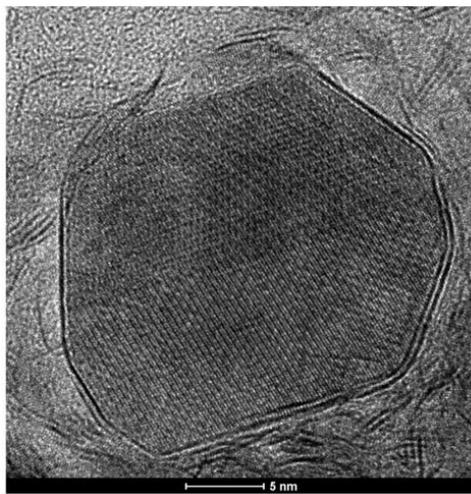


Figure 17 : image TEM de NiS_x entouré de feuillets MoS_2 pour un catalyseur NiMo massif.[60]

La microscopie électronique en transmission permet donc à partir d'images de la surface du catalyseur de connaître la morphologie ainsi que la dispersion de la phase active à la surface. Cette technique est adaptée à la comparaison de deux voies de préparation entre elles, puisqu'elle permet de relier l'empilement et la taille des feuillets à l'activité du catalyseur. En revanche, il est compliqué de comparer les résultats obtenus par deux équipes de recherche différentes puisque le comptage des feuillets s'effectue manuellement et peut différer légèrement d'un utilisateur à l'autre.

L'une des difficultés avec les études HRTEM sur les catalyseurs MoS_2 est qu'il est impossible d'obtenir des informations sur la morphologie des faces basales, offrant trop peu de contraste quand elles sont perpendiculaires au faisceau d'électrons. Ce type de feuillet peut néanmoins être visualisé per STEM-HAADF, comme le montrent des études récentes, puisque dans cette technique le contraste est proportionnel à Z^2 . [63][64]

IV.2. Caractérisation *ex-situ* par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface particulièrement utilisée lors de la caractérisation de catalyseurs

d'hydrodésulfuration. En effet, c'est la technique communément utilisée à ce jour pour connaître la spéciation des différents éléments à la surface du catalyseur, que ce soit du côté du molybdène ou du promoteur (cobalt/nickel).

Gandubert et al.[65] ont rationalisé en 2007 la décomposition des pics Mo, Co et Ni pour identifier et quantifier les différentes espèces présentes à la surface du catalyseur. Ainsi la figure 18 montre que le molybdène existe sous trois différentes formes présentant des degrés d'oxydation différents : Mo(4+) correspondant à la phase active MoS₂, ainsi que Mo(5+) et Mo(6+) représentant respectivement la phase intermédiaire et l'oxyde initial dont on peut calculer les proportions relatives.

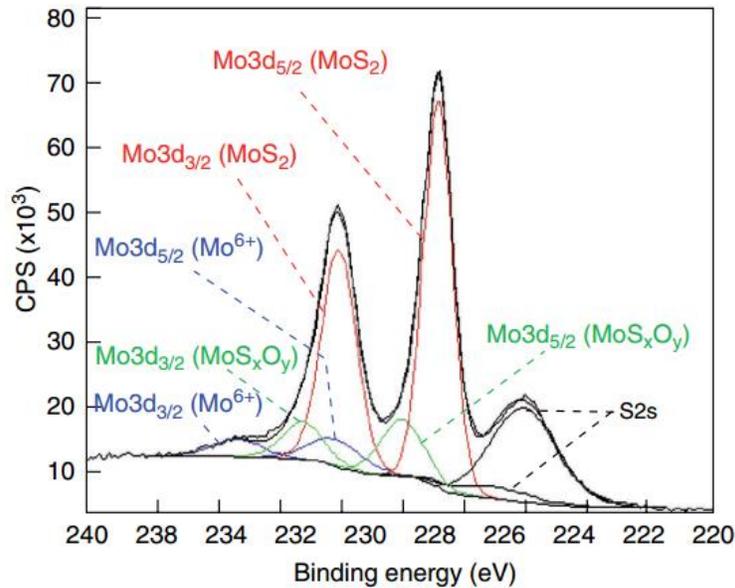


Figure 18 : décomposition du photopic de MoS₂/Al₂O₃ [65]

Pour l'espèce Mo(4+) caractéristique de la phase finale MoS₂ le doublet se situe à $229,0 \pm 0,1$ eV (Mo^{IV} 3d_{5/2}) et à $232,1 \pm 0,1$ eV (Mo^{IV} 3d_{3/2}). Le Mo(6+) en environnement oxyde est caractérisé par deux doublets à $232,2 \pm 0,1$ eV (Mo^{VI} 3d_{5/2}) et $235,3 \pm 0,1$ eV (Mo^{VI} 3d_{3/2}). Enfin, la position des doublets de la phase intermédiaire caractéristique d'un molybdène au degré d'oxydation +V apparaît à $230,2 \pm 0,1$ eV (Mo^V 3d_{5/2}) et à $233,4 \pm 0,1$ eV (Mo^V 3d_{3/2}).[66]

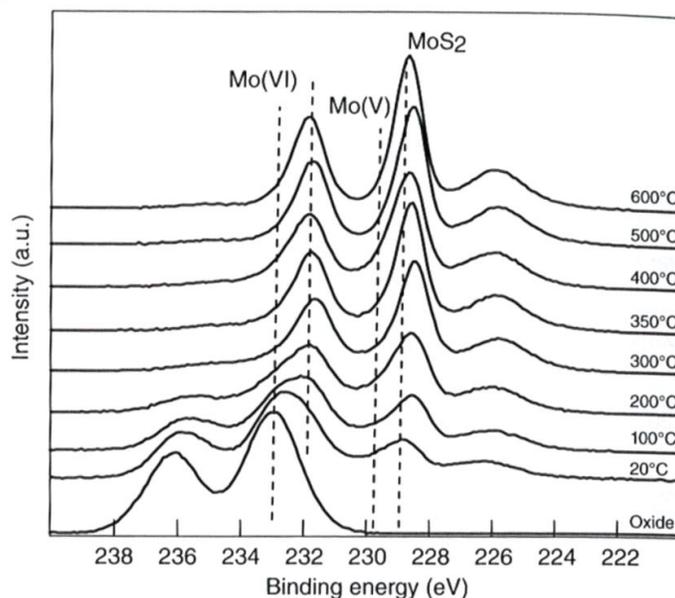


Figure 19 : déplacement du pic de Mo 3d en fonction de la température de sulfuration [59]

Des caractérisations XPS de catalyseurs sulfurés à différentes températures de sulfuration ont été réalisées pour suivre la formation de la phase active MoS₂ (figure 19).[59] On voit que la température a un effet important sur la formation de la phase active. Entre 20 et 350°C, le pourcentage de l'oxyde de molybdène Mo(VI) décroît tandis que la phase active MoS₂ Mo(IV) se forme progressivement. A partir de 350°C la quantité de phase active reste stable à environ 80 % (figure 20). La quantité de phase oxysulfure reste stable quel que soit la température de sulfuration, entre 15 et 18 %. On remarque également qu'une légère proportion de l'oxyde initial (5 %) est réfractaire à la sulfuration.

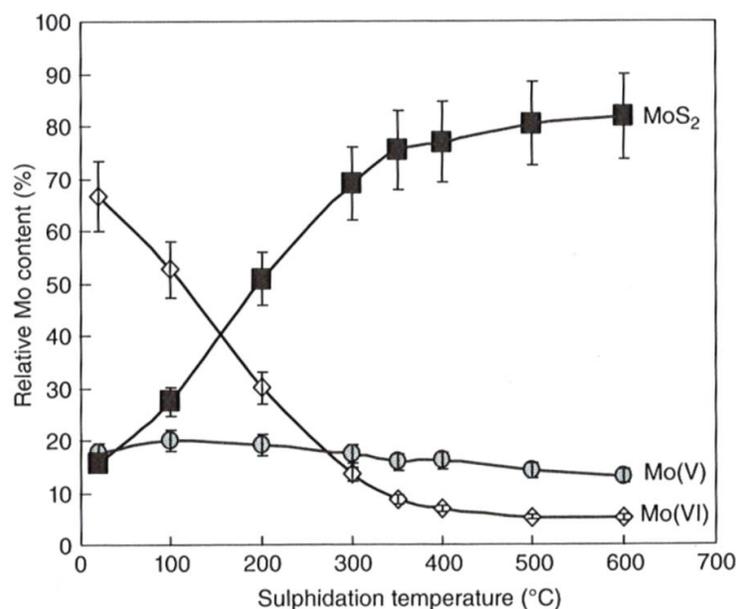


Figure 20 : pourcentage de chaque phase obtenue lors de la sulfuration d'un catalyseur Mo/Al₂O₃ en fonction de la température.[59]

Lorsqu'un promoteur est ajouté au catalyseur MoS₂/Al₂O₃ on peut alors également caractériser par XPS les espèces formées après sulfuration. Pour le cobalt, 3 phases sont observées : une phase cobalt oxyde

Co(II), le cobalt dans la phase active CoMoS et enfin le sulfure de cobalt CoS_x. Le décalage en énergie des deux sulfures de cobalt est d'environ 0,55 eV, ce qui est peu et correspond à la limite de résolution des spectromètres actuels. La figure 21 présente la décomposition du photopic Co 2p permettant d'accéder aux différentes contributions des phases cobalt.

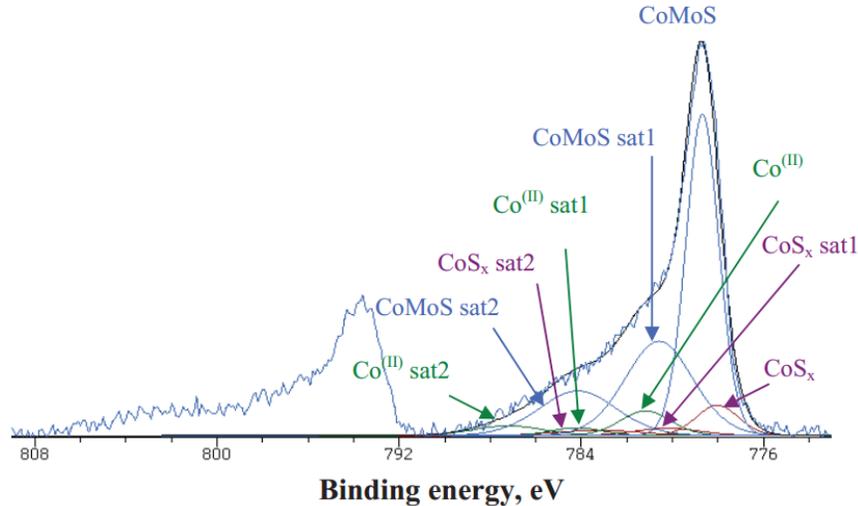


Figure 21 : décomposition du pic de Co 2p pour CoMoS/Al₂O₃. [55]

La quantification des différentes phases se base sur la décomposition des pics associés à chaque phase en respectant les contraintes spectrales sur les positions, les largeurs à mi-hauteur et les aires des différentes contributions associées à la phase oxyde et à la phase CoS_x (pic principal et pics satellites). La décomposition d'un spectre Ni 2p après sulfuration est présentée figure 22, on y retrouve la phase active NiMoS, l'oxyde de nickel et une phase sulfure de nickel NiS_x. [67][68]

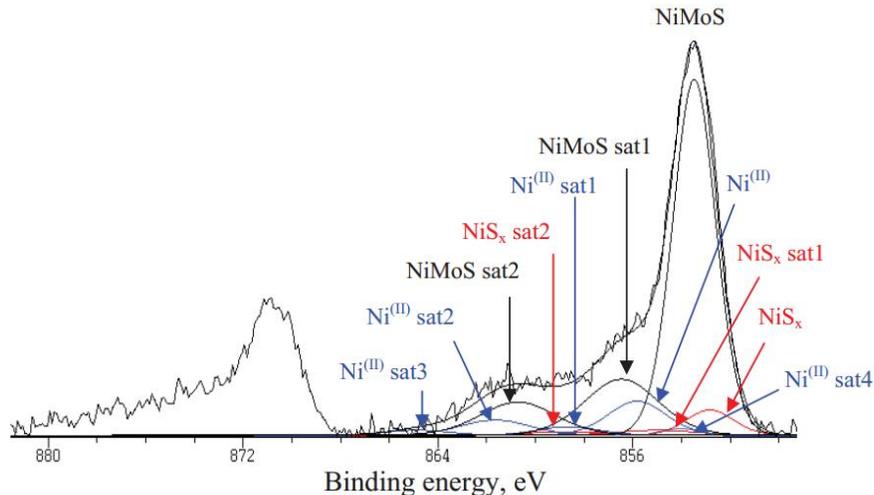


Figure 22 : décomposition du photopic de NiMoS [55]

La proportion des différentes phases obtenues par décomposition des pics du cobalt a été étudiée en fonction de la température (figure 23). [59] On remarque que la quantité de Co(II) diminue lentement en fonction de la température pour se stabiliser à environ 30 % entre 350 et 600°C. La phase CoMoS est présente même lors d'une sulfuration à température ambiante à hauteur de 30 %, puis la quantité de phase CoMoS augmente jusqu'à atteindre son maximum vers 350°C, autour de 50 %. Entre 400 et 600°C

la quantité de phase CoMoS diminue progressivement au profit des sulfures de cobalt, montrant un départ du cobalt de la phase active pour former des phases inactives. A 400°C, température de sulfuration couramment employée pour l'activation du catalyseur, les proportions sont donc les suivantes : 45 % de phase CoMoS, 27,5 % de sulfure de cobalt et 27,5% d'oxyde de cobalt.

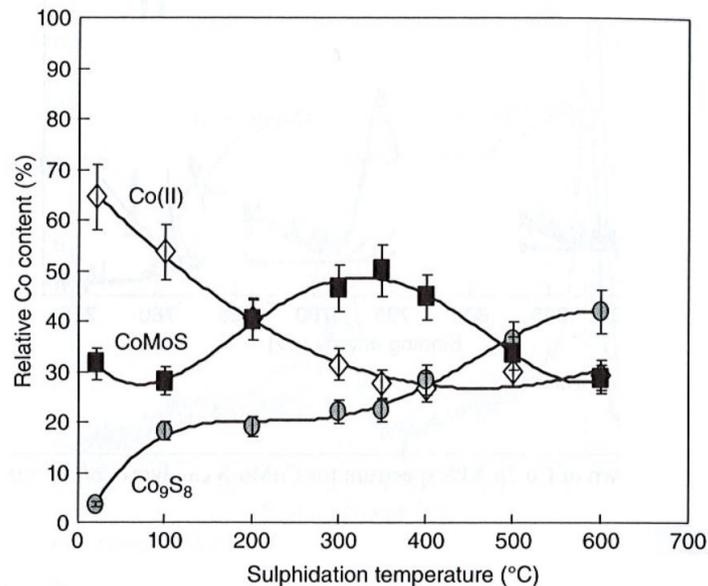


Figure 23 : pourcentage de chaque phase cobalt obtenue lors de la sulfuration d'un catalyseur CoMo/Al₂O₃ en fonction de la température.[59]

L'XPS est une technique de caractérisation puissante permettant une spéciation des différences phases présentes à la surface du catalyseur. Cette technique permet également du côté du promoteur de différencier les différentes phases sulfures obtenues, phase active (NiMoS, CoMoS) et sulfure monométallique (CoS_x, NiS_x).

IV.3. Caractérisation *in-situ* par spectroscopie Raman

Une technique d'ordre local a été fréquemment utilisée en laboratoire pour étudier la sulfuration de catalyseurs d'hydrodésulfuration : il s'agit de la spectroscopie Raman. En effet, la spectroscopie Raman est particulièrement adaptée à l'étude des catalyseurs en conditions d'activation (i.e. dans une cellule, sous atmosphère H₂/H₂S et en température). Il est possible sur un spectre Raman de bien distinguer à la fois les vibrations des liaisons Mo-O (entre 800 et 1000 cm⁻¹) et les vibrations des liaisons Mo-S (entre 420 et 480 cm⁻¹) [69] [70].

En 1983, Schrader et Cheng publient les positions des bandes de vibration Mo-O et Mo-S de plusieurs composés modèles oxydes, oxy-sulfures et sulfures [70]. Ils étudient dans ce même article la sulfuration de plusieurs catalyseurs formés par imprégnation à sec d'heptamolybdate d'ammonium sur un support alumine. Les catalyseurs sont séchés à 110°C pendant 4 heures puis calcinés à 500°C pendant 6 heures. Dans un premier temps, les catalyseurs sont chauffés à 400°C pendant 1 h sous hélium, puis sous H₂S/H₂ (10%, 60mL/min). Les résultats montrent qu'il ne suffit que de 15 min sous H₂S/H₂ à 400°C pour que la phase active soit formée. Les catalyseurs Mo/Al₂O₃ sont également sulfurés à des températures intermédiaires de 150°C, 250°C et 350°C. Les spectres obtenus sont complexes, surtout à faibles

températures de sulfuration, mais ils confirment la présence d'oxyde de molybdène (VI), d'oxysulfures de molybdène et de sulfures de molybdène (Mo(V) ou Mo(IV)) suivant la température de sulfuration.

La sulfuration de catalyseurs promus par du cobalt a également été étudiée par Schrader et Cheng.[71] Le spectre de CoMo/Al₂O₃ obtenu après 2 heures de sulfuration ne montre pas de raies supplémentaires en particulier de phases de type Co₉S₈. En effet, même en présence d'un promoteur seules les raies caractéristiques de MoS₂ à 386 et 407 cm⁻¹ sont visibles sur les spectres Raman. Il est cependant noté, en comparaison avec les résultats obtenus sur les catalyseurs non promus [70] que la présence de cobalt affecte énormément l'intensité des vibrations associées aux premières espèces réduites d'oxysulfures de Mo observées à basse température sur Mo/Al₂O₃ alors que celles associées aux vibrations des entités disulfures (S-S localisés entre 500-540 cm⁻¹) le sont moins. Ces résultats montrent que la présence de cobalt affecte les cinétiques de sulfuration des entités, les espèces sont alors réduites plus rapidement et il devient plus difficile de caractériser les espèces oxysulfures Mo(VI) intermédiaires présentes sur le support. Il est également observé que la présence de cobalt affecte la formation de MoS₂ avec la présence de raies caractéristiques de MoS₂ de faible intensité. Ce résultat a été interprété comme une réduction de la taille des cristallites de MoS₂ en présence de cobalt [72] bien qu'une alternative proposée, au vu de la forte augmentation du taux de réduction comparé à la sulfuration, serait une inhibition de la formation de MoS₂ à 350°C par la présence d'une phase précurseur réduite convertible en MoS₂ à plus haute température.

En 1989, Payen et al.[73] ont approfondi l'étude de la sulfuration sur des catalyseurs Mo/Al₂O₃ hydratés et déshydratés. Le résultat obtenu pour un catalyseur déshydraté est présenté figure 24.

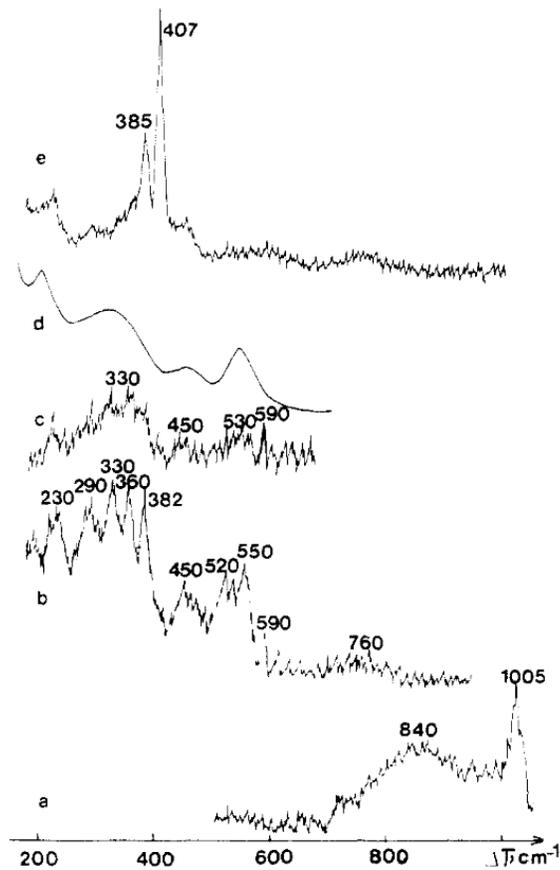


Figure 24 : sulfuration d'un catalyseur déshydraté, a) oxyde, b) après 5 min à 330 K sous H_2/H_2S , c) après 1 h à 470 K, d) MoS_3 de référence, e) après 3 h à 620 K [73]

Pour un catalyseur déshydraté (figure 24a), le spectre Raman de l'espèce oxyde montre deux pics à 1005 cm^{-1} et 840 cm^{-1} , qui correspondent respectivement aux modes de vibrations d'une liaison $Mo=O_t$ d'espèces MoO_x liées à la surface et aux modes de vibrations de $Mo-O$ de polyoxomolybdates. Aucune raie caractéristique de MoO_3 n'a été détectée. Après seulement 5 min sous H_2/H_2S à 330 K (figure 24, b) des changements brutaux apparaissent, les pics des polyoxométallates ne sont plus détectés et on note de nouvelles raies entre 230 et 600 cm^{-1} . Ces raies sont associées, en conjonction avec des résultats de RPE obtenus sur un système analogue, à la présence d'un intermédiaire sulfure $Mo(V)$. Les auteurs ont obtenu après 1 heure un spectre (figure 24c) comparable à MoS_3 (figure 24d). Enfin après 3 heures à 620 K, seule la phase MoS_2 est visible (figure 24e). En comparant les spectres Raman obtenus lors de la sulfuration d'un catalyseur préalablement déshydraté à celui d'un catalyseur hydraté, les auteurs sont arrivés à la conclusion que la phase intermédiaire MoS_3 est plus difficile à observer sur un catalyseur hydraté.

Après de nombreuses découvertes, concernant notamment la caractérisation des phases MoS_3 et MoS_2 , par spectroscopie Raman dans les années 1980-2000, la caractérisation des catalyseurs pendant l'activation a par la suite stagné et il a fallu attendre l'arrivée de nouveaux spectromètres Raman équipés de détecteurs pixellisés plus efficaces en rapport signal/bruit pour voir de nouvelles études Raman.

Rochet et al.[74] ont couplé deux spectroscopies, la spectroscopie d'absorption des rayons X en mode Quick-EXAFS et la spectroscopie Raman (figure 25) pour suivre la sulfuration *in-situ* des espèces Mo d'un catalyseur NiMo/ δ -Al₂O₃ déshydraté. Les auteurs ont ainsi pu montrer par absorption des rayons X que 5 espèces sont nécessaires pour expliquer toutes les variations observées dans les spectres expérimentaux. Le couplage avec la spectroscopie Raman leur a permis de conclure quant à la nature des espèces chimiques intermédiaires. En effet, il a été montré que l'espèce 2 (le premier intermédiaire) est un oxysulfure de molybdène greffé à la surface du support et contenant des ligands oxo/sulfido pontants, des ligands disulfido et des ligands terminaux (thio et oxo). La troisième composante (deuxième intermédiaire) présente des caractéristiques d'une espèce oxysulfure de Mo(IV) avec des soufres pontants (Mo-S-Mo), des ligands disulfures (Mo-(S₂)-Mo) et des liaisons Mo-S terminales. Enfin, l'espèce 4 est une espèce totalement sulfurée identifiée comme MoS₃.

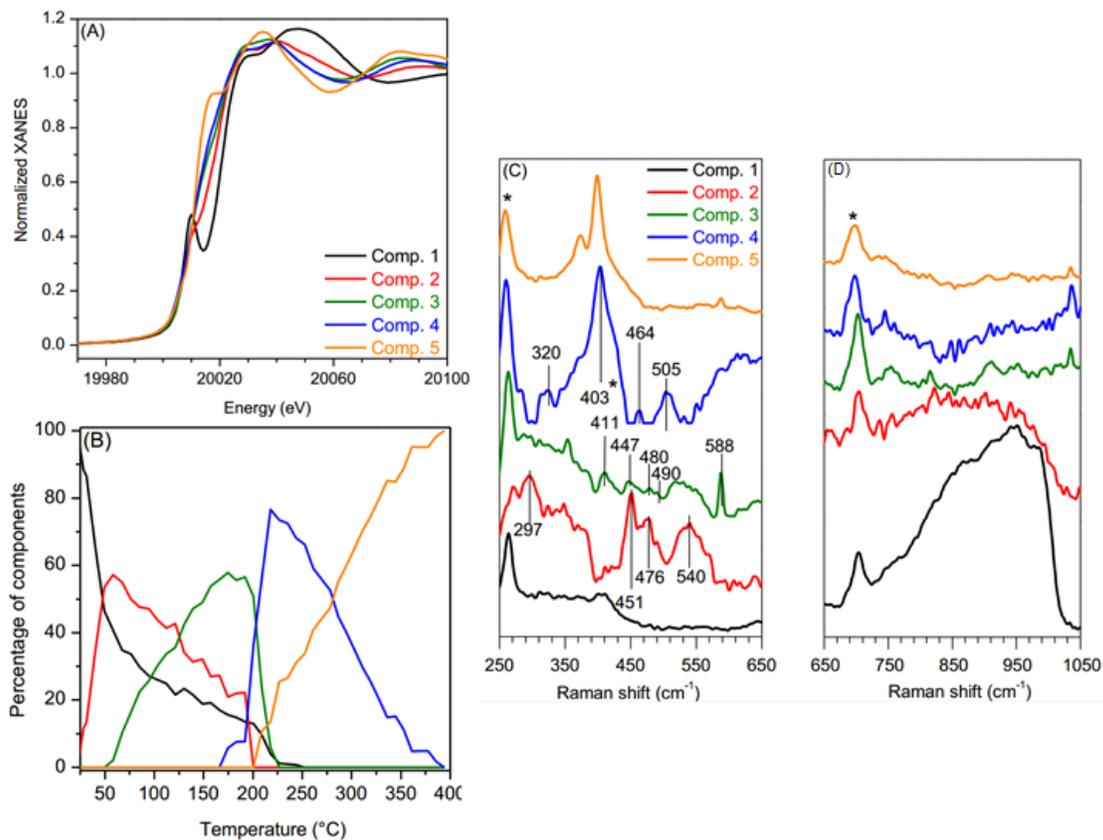


Figure 25 : Résultats MCR-ALS de la sulfuration du catalyseur NiMo/ δ -Al₂O₃ calciné et déshydraté, (A) spectres XAS des espèces pures obtenus par chimométrie, (B) profil de concentration. (C) et (D) Spectres Raman purs obtenus par chimométrie. [74]

La combinaison des deux techniques a permis aux auteurs de conclure quant à la structure des composés intermédiaires.

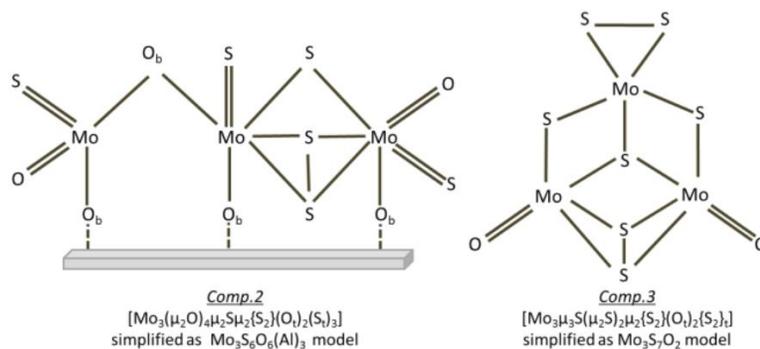


Figure 26 : Modèles $\text{Mo}_3\text{S}_6\text{O}_6(\text{Al})_3$ et $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{O}_2$ permettant d'expliquer les spectres expérimentaux comp.2 et comp.3 respectivement. [74]

Le spectre EXAFS du premier intermédiaire (comp.2) peut être reproduit en utilisant le modèle $\text{Mo}_3\text{S}_6\text{O}_6(\text{Al})_3$. Cet intermédiaire est donc un composé trimère greffé à la surface de l'alumine (figure 26). Pour Comp.3, le modèle $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{O}_2$ inspiré de la structure de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ [75] est satisfaisant pour simuler le spectre EXAFS obtenu (figure 26). L'ajout de ligand oxo est nécessaire pour obtenir une meilleure simulation EXAFS mais n'est cependant pas observée en spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman est un outil de caractérisation essentiel à la compréhension du processus d'activation des catalyseurs d'hydrodésulfuration. En effet, les raies observées en spectroscopie Raman permettent d'affiner les simulations des espèces intermédiaires obtenues par spectroscopie des rayons X, permettant ainsi de proposer une structure pour les espèces intermédiaires.

IV.4. Caractérisation *in-situ* par absorption des rayons X

L'impact de la spectroscopie d'absorption X pour décrire l'ordre local dans des catalyseurs hétérogènes est reconnu depuis des décennies. En effet l'absorption des rayons X fut dans un premier temps utilisée pour une caractérisation *ex-situ* des catalyseurs. Il était alors possible de caractériser l'état initial du catalyseur oxyde ainsi que l'état final après sulfuration, le plus souvent à température ambiante et sous atmosphère neutre. C'est le cas de Parham et Merrill qui ont étudié en 1984 la sulfuration d'un catalyseur $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. [76] La sulfuration est arrêtée à différentes températures, puis l'échantillon est analysé à température ambiante sous gaz inerte. Le spectre XAS de la sulfuration à 100°C montre deux contributions, une oxyde Mo-O à $1,73 \text{ \AA}$ et un sulfure de molybdène Mo-S à $1,8 \text{ \AA}$. A ce stade pas d'ordre à plus longue distance n'est observé, il y aurait donc uniquement des liaisons terminales oxydes et sulfures. La sulfuration du catalyseur à 300°C présente bien les liaisons caractéristiques de MoS_2 , on observe une contribution Mo-S à $2,41 \text{ \AA}$ et une contribution Mo-Mo à $3,16 \text{ \AA}$. A 500°C , la structure ne change pas mais l'intensité des différentes contributions augmente. La spectroscopie X permet aussi de décrire l'interface entre la phase active et le support. Ainsi, en 1997 Leliveld et al. [77] expliquent la présence d'une contribution Mo-O à $2,0 \text{ \AA}$ sur les catalyseurs sulfurés comme étant due à l'interaction entre la phase active et le support au travers d'une liaison Mo-O-Al, montrant que ce catalyseur est réfractaire à la sulfuration. Cette liaison permettrait cependant de stabiliser les petites particules de MoS_2 . Les auteurs ont également étudié la sulfuration du catalyseur à plusieurs températures intermédiaires. [78] Des caractérisations *ex-situ* ont également été effectuées sur des catalyseurs de type NiMoS et des catalyseurs CoMoS promus par du phosphore. [79]

A partir des années 2000, le développement dans le domaine de l'absorption des rayons X du mode Quick-EXAFS a permis de considérablement diminuer les temps d'acquisitions des spectres XAS, permettant ainsi une caractérisation *operando* du catalyseur lors de la sulfuration. Ainsi l'équipe de Prins a montré que la sulfuration du molybdène dans un catalyseur NiMo/SiO₂ se découpe en 4 régions différentes, dont deux régions intermédiaires (figure 27).[80]

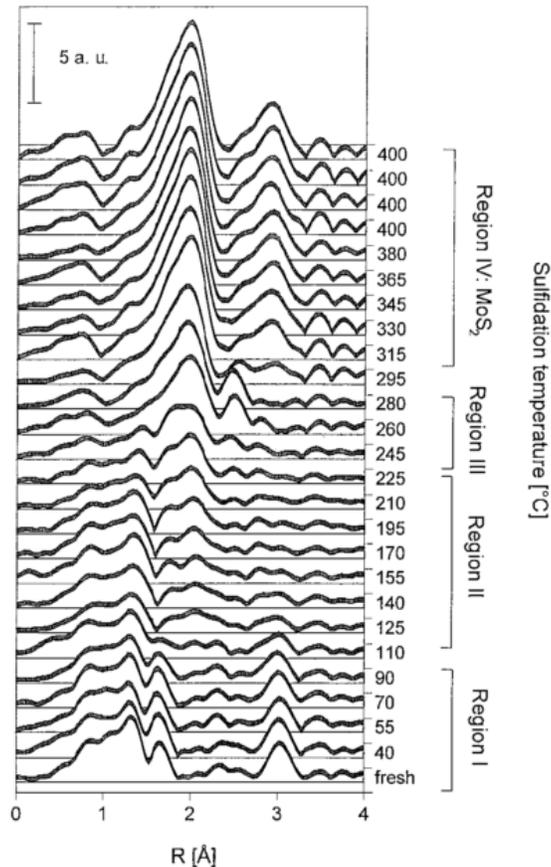


Figure 27 : Transformées de Fourier des oscillations EXAFS des spectres obtenus lors de la sulfuration de NiMo/SiO₂ [80]

L'analyse de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS des deux régions intermédiaires montre que l'on forme dans un premier temps un oxysulfure, puis une espèce Mo(IV)-S qui est similaire à du MoS₃. La sulfuration du nickel s'effectue quant à elle à de plus faibles températures. La même étude a été faite pour des catalyseurs CoMoS.[81][82]

La sulfuration des catalyseurs d'hydrodésulfuration passe par des transformations chimiques complexes, impliquant le plus souvent un ou plusieurs intermédiaires, qui peuvent désormais être visibles par XAS. Cependant les spectres enregistrés pendant la sulfuration sont tous un mélange de plusieurs espèces intermédiaires présentes à cette température. Depuis 2015, l'application d'outils chimiométriques aux données expérimentales permet une meilleure exploitation des spectres récoltés durant l'activation des catalyseurs.

Au seuil K du molybdène, Rochet et al.[83] ont étudié la sulfuration d'un catalyseur non-promu $\text{Mo}/\delta\text{Al}_2\text{O}_3$. La figure 28 présente l'évolution des transformées de Fourier des spectres EXAFS mesurés pendant la sulfuration (15% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, 400°C à 3°C/min).

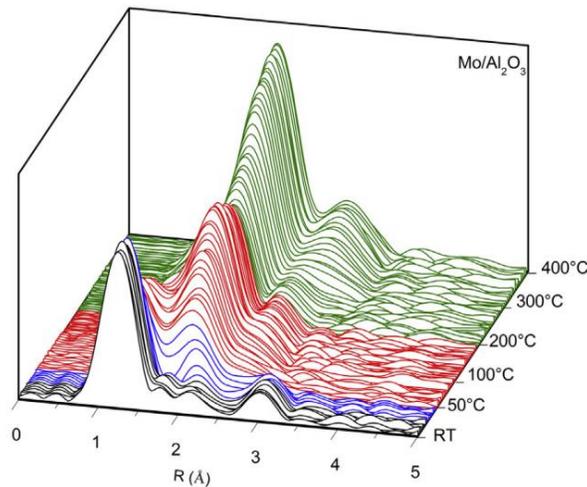


Figure 28 : Evolution des transformées de Fourier des spectres EXAFS mesurés au seuil K du Mo en fonction de la température de sulfuration pour un catalyseur $\text{Mo}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [83]

Les auteurs ont montré en utilisant des techniques chimiométriques que l'activation du catalyseur faisait intervenir quatre espèces chimiques différentes, l'espèce oxyde initial (Mo-comp1), la phase active MoS_2 (Mo-comp4) et 2 intermédiaires de réaction (Mo-comp2 et Mo-comp3) (figure 29).

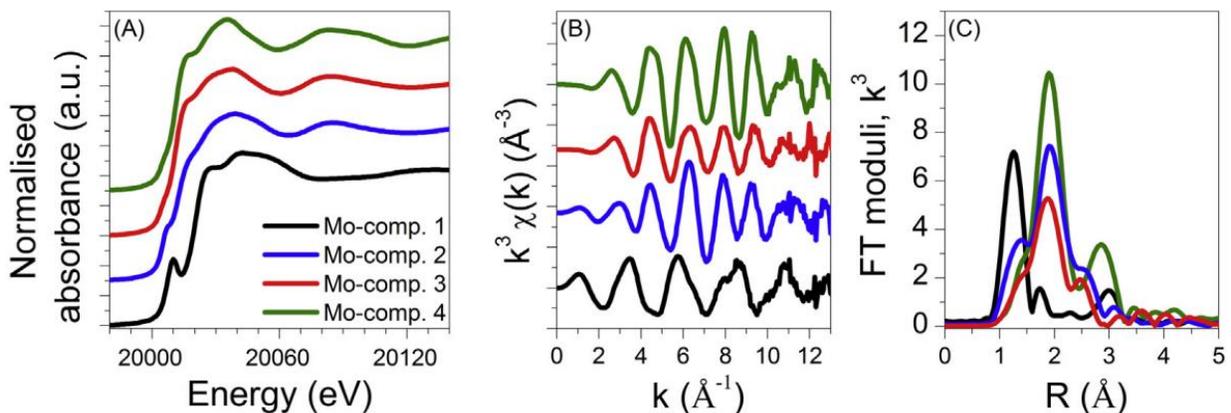


Figure 29 : résultats obtenus par MCR-ALS pour le catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (A) spectres XANES, (B) spectres EXAFS et (C) transformée de Fourier des spectres obtenus. [83]

Le spectre XAS du composé initial, spectre noir sur la figure 29, présentait sur le spectre XANES les caractéristiques d'un oxyde de molybdène. Ce composé initial se transforme en un premier intermédiaire, spectre bleu, présentant les caractéristiques d'un composé oxysulfure de molybdène. En effet, on peut observer sur la transformée de Fourier une contribution Mo-O et une contribution Mo-S. Cependant aucun modèle n'avait été proposé concernant la structure du composé oxysulfure. Le

troisième spectre correspond à une phase proche de MoS_3 . Enfin, le dernier spectre obtenu par MCR-ALS correspondait bien à MoS_2 .

Pour les catalyseurs promus au nickel, il est également possible de suivre la sulfuration au seuil K du nickel (figure 30 A). Pour un catalyseur $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné et déshydraté *in-situ* avant la sulfuration deux espèces oxydes sont présentes initialement, le nickel oxyde en configuration octaédrique (comp.Ni-1) et le nickel sous forme d'aluminate de nickel (comp.Ni-2), visibles sur la figure 30 B. Les deux oxydes se transforment directement en un sulfure de nickel (comp.Ni-3) possédant une contribution Ni-S à 2,21 Å. Le spectre sulfure de nickel présente un reste de raie blanche attribuée à une fraction d'aluminate de nickel réfractaire à la sulfuration. [83]

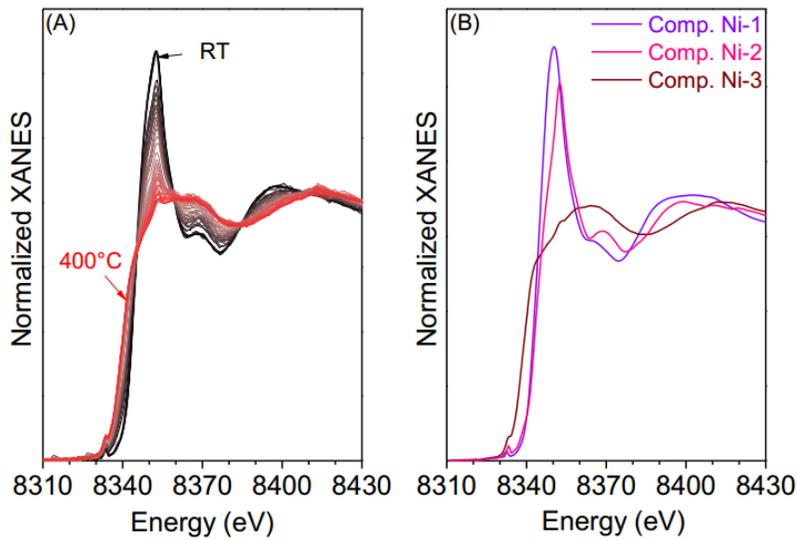


Figure 30 : Evolution des spectres XANES (au seuil K du nickel) pendant la sulfuration du nickel dans un catalyseur $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et spectres XANES des espèces pures obtenues par MCR-ALS. [83]

La sulfuration des catalyseurs de type $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au seuil K du cobalt préparés à partir d'heptamolybdate d'ammonium et de carbonate de cobalt supporté sur TiO_2 présentent trois espèces principales présentées figure 31.[84] Le profil de concentration présente une espèce oxyde (en noir) correspondant bien au catalyseur oxyde, se transformant en une espèce intermédiaire (en rouge) présente à 50 % entre 30 et 40 min de réaction. L'espèce finale, en vert, est majoritaire à 400°C (75 % environ)

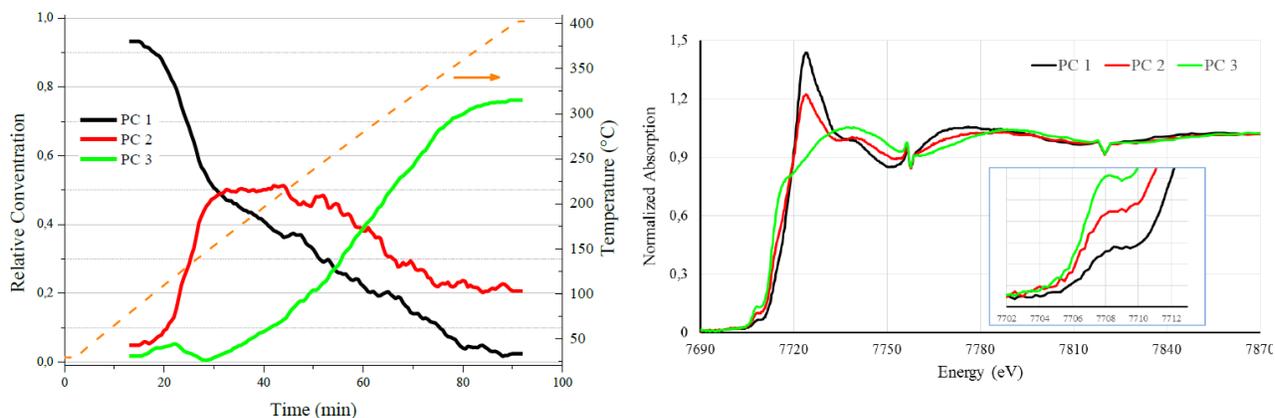


Figure 31 : profil de concentration des espèces pures et spectres XAS associés.[84]

Plusieurs problèmes se sont posés durant l'acquisition des données puisque le faible rapport signal/bruit et la présence de « glitch » permet uniquement une analyse de la partie XANES des spectres. De plus, peu de conclusions ont été tirées du spectre intermédiaire, qui présenterait à la fois les caractéristiques d'un oxyde de cobalt et celles d'un sulfure de cobalt.

Jusqu'à présent, aucune analyse par chimométrie des données d'absorption des rayons X n'a permis de séparer des espèces CoMoS ou NiMoS des espèces monométalliques CoS_x et NiS_x . En effet, l'évolution simultanée des deux sulfures de cobalt ou de nickel complique la séparation des espèces par des outils chimométriques.

Conclusion

La réaction d'hydrodésulfuration est très importante puisqu'elle permet d'enlever le soufre du pétrole brut. Elle nécessite des catalyseurs de type MoS_2 supportés sur alumine. Les taux de rejet en soufre doivent être de plus en plus bas pour respecter les normes environnementales, mais parallèlement les concentrations en molécules soufrées plus réfractaires à la désulfuration dans les pétroles bruts plus lourds augmentent. Ces deux raisons font qu'il est nécessaire d'améliorer l'activité catalytique des catalyseurs d'HDS. Cette amélioration passe par une meilleure compréhension de la formation de la phase active lors de l'étape de sulfuration.

La structure des hétéropolyanions d'Anderson présente dans une même entité les promoteurs (Co et/ Ni) ainsi que le molybdène, ce qui en fait un précurseur de choix pour la formation des catalyseurs d'hydrodésulfuration. En effet, la proximité entre les précurseurs et le molybdène permet d'obtenir une meilleure promotion de la phase active et donc des catalyseurs plus actifs. Deux promoteurs sont les plus souvent utilisés, le cobalt et le nickel, permettant l'obtention de phases actives (CoMoS et NiMoS) aux caractéristiques différentes. En effet, les catalyseurs NiMoS ont des propriétés hydrogénantes alors que les catalyseurs CoMoS sont plus actifs en hydrodésulfuration. Nous avons vu dans ce chapitre qu'il est également possible de préparer des catalyseurs trimétalliques CoNiMoS, possédant en théorie les propriétés catalytiques des deux phases. Cependant, l'étude bibliographique a montré que selon les études l'activité des catalyseurs trimétalliques n'est pas toujours meilleure que les phases mono-promues NiMoS et CoMoS.

La caractérisation du catalyseur après sulfuration s'effectue classiquement par microscopie électronique en transmission, pour déterminer la morphologie de la phase active et par XPS pour avoir accès à la quantité de phase promue active.

L'activation qui est une étape clé dans la formation de catalyseurs d'HDS performants peut être maintenant mieux comprise grâce à des outils de caractérisation comme la spectroscopie d'absorption X qui permettent le suivi *in situ* de la sulfuration. Des études récentes montrent que le couplage du XAS avec d'autres techniques *in situ* comme la spectroscopie Raman donne accès à la nature et à l'évolution des intermédiaires de sulfuration en particulier pour les espèces molybdène.

Références bibliographiques

- [1] C. Geantet and M. Breyse, "La contribution de la recherche française à l'hydrotraitement catalytique," 2007. [Online]. Available: http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/CD_Catalyse/pdf/08-Breyse-Geantet-mep-Cor-V.pdf. [Accessed: 04-May-2015].
- [2] M. Sau, K. Basak, U. Manna, M. Santra, and R. P. Verma, "Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions," *Catal. Today*, vol. 109, no. 1–4, pp. 112–119, 2005.
- [3] G. C. Laredo S, J. A. De los Reyes H, J. Luis Cano D, and J. Jesús Castillo M, "Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 207, no. 1–2, pp. 103–112, 2001.
- [4] T. C. Ho, "Hydrodenitrogenation Catalysis," *Catal. Rev.*, vol. 30, no. 1, pp. 117–160, 1988.
- [5] E. O. Odebunmi and D. F. Ollis, "Catalytic Hydrodeoxygenation .3. Interactions Between Catalytic Hydrodeoxygenation of Meta-Cresol and Hydrodenitrogenation of Indole," *J. Catal.*, vol. 80, no. 1, pp. 76–89, 1983.
- [6] D. Dong, S. Jeong, and F. E. Massoth, "Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke," *Catal. Today*, vol. 37, no. 3, pp. 267–275, 1997.
- [7] S. H. Yang and C. N. Satterfield, "Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor. Effect of hydrogen sulfide," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, no. 23, pp. 20–25, 1984.
- [8] E. Hillerová, Z. Vít, and M. Zdražil, "Magnesia supported Ni-Mo sulfide hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation catalysts prepared by non-aqueous impregnation," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 118, no. 2, pp. 111–125, 1994.
- [9] U. S. Ozcan, L. Zhang, S. Ni, and E. Moctezuma, "Investigation of the role of nickel and the effect of as phase sulfur compounds on the performance of NiMo/Al₂O₃ hydrodenitrogenation catalysts," *J. Catal.*, vol. 148, pp. 181–193, 1994.
- [10] A. Olalde and G. Perot, "Selectivity of hydrodenitrogenation catalysts," *Appl. Catal.*, vol. 13, pp. 373–384, 1985.
- [11] A. S. Walton, J. V. Lauritsen, H. Topsøe, and F. Besenbacher, "MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy," *J. Catal.*, vol. 308, pp. 306–318, 2013.
- [12] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, and H. Topsøe, "Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 189, no. 2, pp. 205–215, 1999.
- [13] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, and E. Payen, "Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no. 1–4, pp. 548–556, 2007.
- [14] C. Bara *et al.*, "Aqueous-Phase Preparation of Model HDS Catalysts on Planar Alumina Substrates: Support Effect on Mo Adsorption and Sulfidation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 50, pp. 15915–15928, 2015.
- [15] R. Prins, "Catalytic hydrodenitrogenation," *Adv. Catal.*, vol. 46, pp. 399–464, 2001.
- [16] C. Wivel, B. S. Clausen, R. Candia, S. Morup, and H. Topsoe, "Mössbauer emission studies of calcined CoMo/Al₂O₃ catalysts: Catalytic significance of Co precursors," *J. Catal.*, vol. 87, no. 2, pp. 497–513, 1984.
- [17] H. Topsoe and B. S. Clausen, "Importance of Co-Mo- S Type Structures in Hydrodesulfurization," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 26, no. October 2013, pp. 395–420, 1984.
- [18] K.-S. Cho, H.-R. Seo, and Y.-K. Lee, "A new synthesis of highly active Ni₂P/Al₂O₃ catalyst by liquid phase phosphidation for deep hydrodesulfurization," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 6, pp. 470–474, 2011.
- [19] G. Marroquín, J. Ancheyta, and J. A. I. Díaz, "On the effect of reaction conditions on liquid phase sulfiding of a NiMo HDS catalyst," *Catal. Today*, vol. 98, pp. 75–81, 2004.

- [20] J. V. Lauritsen *et al.*, "Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts," *J. Catal.*, vol. 197, pp. 1–5, 2001.
- [21] J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, E. Laegsgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, and F. Besenbacher, "Cluster-support interactions and morphology of MoS₂ nanoclusters in a graphite-supported hydrotreating model catalyst.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 42, pp. 13950–13958, 2006.
- [22] S. J. Tauster, T. A. Pecoraro, and R. R. Chianelli, "Structure and Properties of Molybdenum Sulfide : Correlation of O₂ Chemisorption with Hydrodesulfurization Activity," *J. Catal.*, vol. 63, pp. 515–519, 1980.
- [23] O. P. Bahl, E. L. Evans, and J. M. Thomas, "The Identification and Some Properties of Point Defects and Non-Basal Dislocations in Molybdenite Surfaces," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 306, no. 1484, pp. 53–65, 1968.
- [24] M. Salmeron, G. A. Somorjai, A. Wold, R. Chianelli, and K. S. Liang, "The adsorption and binding of thiophene, butene and H₂S on the basal plane of MoS₂ single crystals," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 2, pp. 105–107, 1982.
- [25] H. Shimada, "Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance," *Catal. Today*, vol. 86, no. 1–4, pp. 17–29, 2003.
- [26] M. Daage, "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The 'Rim-Edge' Model," *Journal of Catalysis*, vol. 149, no. 2, pp. 414–427, 1994.
- [27] B. Baubet, E. Devers, A. Hugon, E. Leclerc, and P. Afanasiev, "The influence of MoS₂ slab 2D morphology and edge state on the properties of alumina-supported molybdenum sulfide catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 487, pp. 72–81, 2014.
- [28] H. Schweiger, "Shape and Edge Sites Modifications of MoS₂ Catalytic Nanoparticles Induced by Working Conditions: A Theoretical Study," *J. Catal.*, vol. 207, no. 1, pp. 76–87, 2002.
- [29] C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Morup, and H. Topsoe, "On the catalytic significance of a Co-Mo-S phase in Co-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ Mössbauer emission spectroscopy and activity studies," *J. Catal.*, vol. 68, no. 2, pp. 453–463, 1981.
- [30] J. V. Lauritsen *et al.*, "Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts," *J. Catal.*, vol. 249, no. 2, pp. 220–233, 2007.
- [31] S. Helveg *et al.*, "Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS₂ Nanoclusters," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 5, pp. 951–954, 2000.
- [32] H. Topsoe, "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 322, pp. 3–8, 2007.
- [33] P. Zeuthen, K. G. Knudsen, and D. D. Whitehurst, "Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment," *Catal. Today*, vol. 65, pp. 307–314, 2001.
- [34] E. J. . Hensen *et al.*, "The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles," *J. Catal.*, vol. 199, no. 2, pp. 224–235, 2001.
- [35] Q. Gao, T. N. K. Ofori, S. G. Ma, V. G. Komvokis, C. T. Williams, and K. Segawa, "Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts," *Catal. Today*, vol. 164, no. 1, pp. 538–543, 2011.
- [36] H. Schweiger, P. Raybaud, and H. Toulhoat, "Promoter sensitive shapes of Co(Ni)MoS nanocatalysts in sulfo-reductive conditions," *J. Catal.*, vol. 212, no. 1, pp. 33–38, 2002.
- [37] a. D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, and P. Raybaud, "Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study," *Catal. Today*, vol. 130, no. 1, pp. 149–159, 2008.
- [38] M. Sun, J. Adjaye, and A. E. Nelson, "Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 263, no. 2, pp. 131–143, 2004.

- [39] C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel," *Catal. Today*, vol. 86, no. 1–4, pp. 211–263, 2003.
- [40] J. S. Anderson, "Constitution of the Poly-acids," *Nature*, pp. 850–850, 1937.
- [41] C. Martin *et al.*, "Evidence and characterization of a new decamolybdocobaltate cobalt salt: An efficient precursor for hydrotreatment catalyst preparation," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 17, pp. 4438–4448, 2005.
- [42] J. Moreau, O. Delpoux, E. Devers, M. Digne, and S. Loridant, "Impregnation of decamolybdocobaltate heteropolyanions over γ -alumina: Detailed description of the physico-chemical phenomena," *Langmuir*, vol. 29, no. 1, pp. 207–215, 2013.
- [43] C. Martin, "Catalyseurs d'hydrodesulfuration prepares a partir d'heteropolyanions," Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.
- [44] J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, and D. Guillaume, "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 Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2 ," *Catal. Today*, vol. 130, no. 1, pp. 41–49, 2008.
- [45] C. I. Cabello, I. L. Botto, and H. J. Thomas, "Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis: 1. $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ as alternative of Co-Mo/g- Al_2O_3 hydrotreating catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 197, no. 1, pp. 79–86, 2000.
- [46] J. Laine, F. Severino, and R. Golding, "Comparative Study of the Activity of Cobalt and Nickel as Promoters of HDS Catalysts," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, vol. 34, no. A, pp. 387–393, 1984.
- [47] O. V. Klimov *et al.*, "CoNiMo/ Al_2O_3 catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil," *Catal. Today*, vol. 271, pp. 56–63, 2016.
- [48] C. Caceres, J. L. G. Fierro, A. Lopez Agudo, F. Severino, and J. Laine, "Relation between Hydrodesulfurization Activity and the State of Promoters in Precursor Calcined Ni-Co-Mo/ Al_2O_3 Catalysts," *J. Catal.*, vol. 97, pp. 219–227, 1986.
- [49] D. K. Lee, S. I. Lee, and S. I. Woo, "Effects of Transition metal Addition To CoMo/ γ - Al_2O_3 Catalyst On the Hydrotreating Reactions of Atmospheric Residual Oil," *Appl. Catal. A-general*, vol. 109, no. 2, pp. 195–210, 1994.
- [50] H. Nakamura, M. Amemiya, and K. Ishida, "Inhibition effect of hydrogen sulfide and ammonia on NiMo/ Al_2O_3 , CoMo/ Al_2O_3 , NiCoMo/ Al_2O_3 catalysts in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene," *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 48, no. 5, pp. 281–289, 2005.
- [51] C. Yin *et al.*, "Novel Binary Promoter NiCoMo Layered Molybdate Catalyst : Synthesis , Characterization and Hydrodesulfurization Property," *Catal. Letters*, vol. 144, pp. 285–292, 2014.
- [52] W. Qian *et al.*, "Elucidation of promotion effect of nickel on Mo/ Al_2O_3 and Co-Mo/ Al_2O_3 catalysts in hydrodesulfurization using a ^{35}S radioisotope tracer method," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 227, pp. 19–28, 2002.
- [53] J. Leglise and T. Homma, "Investigation of CoNiMo/ Al_2O_3 catalysts : Relationship between H_2S adsorption and HDS activity," vol. 106, pp. 238–242, 2005.
- [54] T. K. T. Ninh, D. Laurenti, E. Leclerc, and M. Vrinat, "Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 487, pp. 210–218, 2014.
- [55] T. K. T. Ninh, "Une nouvelle approche dans l'évaluation de l'effet de support des catalyseurs d'hydrodesulfuration," Université Claude Bernard - Lyon 1, 2013.
- [56] P. A. Nikulshin, N. N. Tomina, A. A. Pimerzin, A. Y. Stakheev, I. S. Mashkovsky, and V. M. Kogan, "Effect of the second metal of Anderson type heteropolycompounds on hydrogenation and hydrodesulphurization properties of $\text{XMo}_6(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}_3\text{-XMo}_6(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 393, no. 1–2, pp. 146–152, 2011.

- [57] A. V. Mozhaev, P. A. Nikulshin, A. A. Pimerzin, K. I. Maslakov, and A. A. Pimerzin, "Investigation of co-promotion effect in NiCoMoS/Al₂O₃ catalysts based on Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and nickel citrate," *Catal. Today*, pp. 8–13, 2015.
- [58] S. S. Pollack, J. V. Sanders, and R. E. Tischer, "High-reflectance and single layer MoS₂: two new forms," *Appl. Catal.*, vol. 8, no. 3, pp. 383–388, 1983.
- [59] H. Toulhoat and P. Raybaud, *Catalysis by transition metal sulphides*, TECHNIP, 2013.
- [60] S. Eijsbouts, X. Li, J. Bergwerff, J. Louwen, L. Woning, and J. Loos, "Nickel sulfide crystals in Ni-Mo and Ni-W catalysts: Eye-catching inactive feature or an active phase in its own right?," *Catal. Today*, p. article in press, 2016.
- [61] S. Eijsbouts, J. J. L. Heinerman, and H. J. W. Elzerman, "MoS₂ structures in high-activity hydrotreating catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 105, no. 1, pp. 53–68, 1993.
- [62] P. a. Nikulshin, A. V. Mozhaev, K. I. Maslakov, A. a. Pimerzin, and V. M. Kogan, "Genesis of HDT catalysts prepared with the use of Co₂Mo₁₀HPA and cobalt citrate: Study of their gas and liquid phase sulfidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 158–159, pp. 161–174, 2014.
- [63] A. Carlsson, M. Brorson, and H. Topsoe, "Morphology of WS₂ nanoclusters in WS₂/C hydrodesulfurization catalysts revealed by high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) imaging," *J. Catal.*, vol. 227, no. 2, pp. 530–536, 2004.
- [64] M. Brorson, A. Carlsson, and H. Topsoe, "The morphology of MoS₂, WS₂, Co-Mo-S, Ni-Mo-S and Ni-W-S nanoclusters in hydrodesulfurization catalysts revealed by HAADF-STEM," *Catal. Today*, vol. 123, no. 1–4, pp. 31–36, 2007.
- [65] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, and E. Payen, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Surface Quantification of Sulfided CoMoP Catalysts Relation Between Activity and Promoted Sites Part I : Influence of the Co / Mo Ratio," *oil gas Sci. Technol.*, vol. 62, no. 1, pp. 79–89, 2007.
- [66] J. C. C. Muijsers *et al.*, "Sulfidation Study of Molybdenum Oxide Using MoO₃/SiO₂/Si(100) Model Catalysts and Mo₃(IV)-Sulfur Cluster Compounds," *J. Catal.*, vol. 157, no. 2, pp. 698–705, 1995.
- [67] K. Marchand, C. Legens, D. Guillaume, and P. Raybaud, "of the Optimal Promoter Edge Decoration of HDT NiMoS vs CoMoS Catalysts," *oil gas Sci. Technol.*, vol. 64, no. 6, pp. 719–730, 2009.
- [68] B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, C. Pichon, C. Legens, and P. Lecour, "Influence of the promoter's nature (nickel or cobalt) on the active phases 'Ni(Co)MoS' modifications during deactivation in HDS of diesel fuel," *Catal. Today*, vol. 149, no. 1–2, pp. 2–10, 2010.
- [69] C. P. Cheng and G. L. Schrader, "Characterization of supported molybdate catalysts during preparation using laser Raman spectroscopy," *J. Catal.*, vol. 60, pp. 276–294, 1979.
- [70] G. L. Schrader ' and C. P. Cheng, "In Situ Laser Raman Spectroscopy of the Sulfiding of Mo/Al₂O₃ Catalysts," *J. Catal.*, vol. 80, pp. 369–385, 1983.
- [71] G. L. Schrader and C. P. Cheng, "Sulfiding of cobalt molybdate catalysts: Characterization by Raman spectroscopy," *J. Catal.*, vol. 85, pp. 488–498, 1984.
- [72] V. H. J. de Beer, "Some structural aspects of the CoO-MoO₃-gamma-Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst," Eindhoven University of Technology, 1975.
- [73] E. Payen, S. Kasztelan, S. Houssenbay, R. Szymanski, and J. Grimblot, "Genesis and characterization by laser Raman spectroscopy and high-resolution electron microscopy of supported molybdenum disulfide crystallites," *J. Phys. Chem.*, vol. 93, pp. 6501–6506, 1989.
- [74] A. Rochet *et al.*, "New Insights on the Intermediate Species during Sulfidation of NiMo Bimetallic Catalyst using Combined in situ Spectroscopies."
- [75] A. Muller, S. Sakar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, and M. Dartmann, "Directed Synthesis of [Mo₃S₁₃]²⁻, an Isolated Cluster Containing Sulfur Atoms in Three Different States of Bonding," *Angew. Chem. Int. Engl.*, vol.

17, no. 7, p. 535, 1978.

- [76] T. G. Parham and R. P. Merrill, "An EXAFS Study of the Structure of Supported Cobalt Molybdate Catalysts as a Function of Sulfiding Temperature," *J. Catal.*, vol. 85, pp. 295–310, 1984.
- [77] R. G. Leliveld, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, and D. C. Koningsberger, "A Mo–K Edge XAFS Study of the Metal Sulfide-Support Interaction in (Co)Mo Supported Alumina and Titania Catalysts," *J. Catal.*, vol. 165, pp. 184–196, 1997.
- [78] R. G. Leliveld, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, and D. C. Koningsberger, "The Sulfidation of γ -Alumina and Titania Supported (Cobalt) Molybdenum Oxide Catalysts Monitored by EXAFS," *J. Catal.*, vol. 171, pp. 115–129, 1997.
- [79] P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, C. Pichon, T. S. Nguyen, and M. Lacroix, "In situ EXAFS study of the sulfidation of a hydrotreating catalyst doped with a non chelating organic additive," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 60, no. 5, pp. 791–799, 2005.
- [80] R. Cattaneo, T. Weber, T. Shido, and R. Prins, "A Quick EXAFS Study of the Sulfidation of NiMo/SiO₂ Hydrotreating Catalysts Prepared with Chelating Ligands," *J. Catal.*, vol. 191, pp. 225–236, 2000.
- [81] C. Geantet *et al.*, "In situ QEXAFS investigation at Co K-edge of the sulfidation of a CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalyst," *Catal. Letters*, vol. 73, no. 2–4, pp. 95–98, 2001.
- [82] T. Kubota, N. Rinaldi, K. Okumura, T. Honma, and S. Hirayama, "Applied Catalysis A : General In situ XAFS study of the sulfidation of Co–Mo/B₂O₃/ Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts prepared by using citric acid as a chelating agent," vol. 373, pp. 214–221, 2010.
- [83] A. Rochet *et al.*, "Influence of the Preparation Conditions of Oxidic NiMo/Al₂O₃ Catalysts on the Sulfidation Ability: A Quick-XAS and Raman Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 42, pp. 23928–23942, 2015.
- [84] D. Oliveira de Souza, "Quick-Exafs and Hydrotreating Catalysts : Chemometric Contributions," Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2015.

Chapitre 2 :

**Utilisation de la chimiométrie pour le traitement des données
d'absorption des rayons X**

Table des matières

Chapitre II : Utilisation de la chimiométrie pour le traitement des données d'absorption des rayons X	45
<i>Introduction</i>	45
<i>I. Absorption des rayons X et chimiométrie</i>	45
I.1. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)	45
I.2. Ligne de lumière ROCK	48
<i>II. La chimiométrie</i>	51
II.1. Analyse en composante principale (ACP)	52
II.2. Résolution de courbes multivariées par la méthode des moindres carrés (MCR-ALS)	55
II.2.1. Analyse factorielle évolutive (EFA)	57
II.2.2. Détection des variables pures (Pure)	58
II.2.3. Déficience de rang d'une matrice	59
<i>III. Conditions expérimentales</i>	60
III.1. Cellules expérimentales	60
III.1.1. Sulfuration suivie par XAS	60
III.1.2. Sulfuration suivie par spectroscopie Raman	62
III.2. Conditions d'acquisition des données expérimentales	62
<i>IV. Traitement des données</i>	62
IV.1. Extraction	62
IV.2. Normalisation	63
IV.3. Routine MCR-ALS	64
IV.3.1. MCR-ALS pour les données ne présentant pas de déficience de rang	65
IV.3.2. MCR-ALS dans le cas de données présentant une déficience de rang	67
IV.4. Artemis	70
<i>Références bibliographiques</i>	73

Chapitre II : Utilisation de la chimimétrie pour le traitement des données d'absorption des rayons X

Introduction

Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation *in situ* de l'activation de catalyseurs sont la spectroscopie d'absorption X en mode Quick-EXAFS et la spectroscopie Raman, technique couplée à l'analyse des gaz à la sortie du réacteur par spectrométrie de masse.

Dans un premier temps nous présenterons la spectroscopie d'absorption des rayons X, ses caractéristiques de mise en œuvre sur la ligne ROCK, le principe de l'analyse EXAFS puis l'approche chimimétrique utilisée pour déterminer les espèces intermédiaires et leur profil de concentration.

D'autres techniques de caractérisation plus classiques ont été utilisées, tels que la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X, la microscopie ou l'XPS. Ces techniques sont présentées dans l'annexe 1.

I. Absorption des rayons X et chimimétrie

I.1. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption X correspond à l'excitation d'un électron de niveau de cœur d'un atome donné, par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure ou égale à l'énergie de liaison de l'électron. Cette technique consiste à mesurer les variations du coefficient d'absorption μ d'un échantillon soumis à un rayonnement X en fonction de l'énergie des photons incidents. Le flux de photons X d'intensité I_0 arrive sur l'échantillon d'épaisseur x , une partie de ces photons est absorbée par le matériau et une partie du flux d'intensité I est non-absorbée par l'échantillon et le traverse, en respectant la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot e^{(-\mu(E)x)}$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption linéaire à l'énergie E des photons.

Le coefficient d'absorption présente des discontinuités appelées seuils d'absorption, qui sont associées à l'éjection des électrons des différentes couches électroniques des atomes. Le seuil est par conséquent caractéristique d'un élément donné. Le spectre d'absorption des rayons X obtenus peut se décomposer en plusieurs parties (Figure 1). La première partie du spectre appelée XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) concerne le pré-seuil ainsi que le seuil. Dans la région du pré-seuil les photons sont très peu absorbés car pas assez énergétiques pour ioniser l'élément. Cependant des transitions électroniques peuvent avoir lieu lorsque l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron de l'atome absorbeur tout en étant inférieure à l'énergie d'ionisation des électrons de cœur E_0 . Dans ce cas des transitions électroniques peuvent avoir lieu vers les premiers niveaux inoccupés et on observe un pré-pic dans la région du pré-seuil. Ces transitions doivent obéir aux règles de sélection associées à cette spectroscopie, en l'occurrence les règles de Laporte. Expérimentalement les seuils K des complexes de métaux de symétrie tétraédrique présentent un pré-seuil intense, contrairement aux symétries centro-

symétriques comme la symétrie octaédrique. Le pré-seuil permet donc de conclure quant à la symétrie du site de l'atome absorbant.[1]

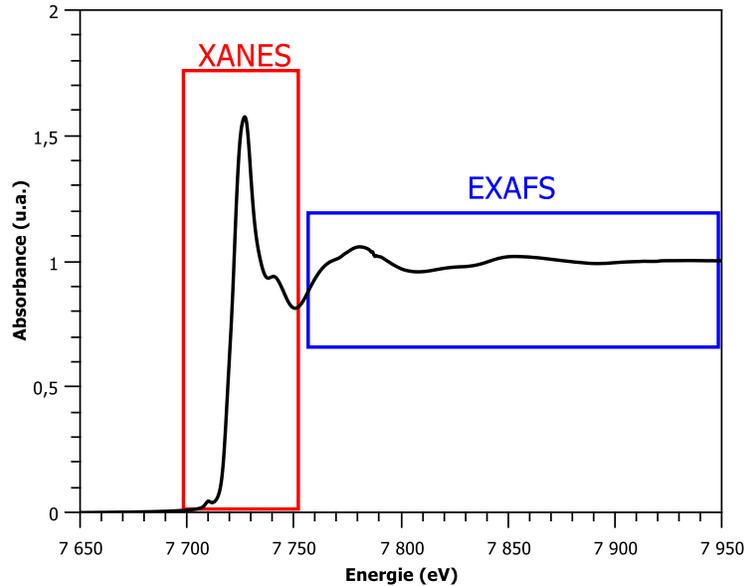


Figure 1 : Les principales régions d'un spectre XAS en prenant l'exemple du seuil K du cobalt

Si l'énergie du photon augmente et devient égale à E_0 alors on observe une très forte augmentation du coefficient d'absorption, appelé seuil d'absorption. La partie XANES des spectres, c'est-à-dire le pré-seuil et le seuil, permet de déterminer une structure électronique moyenne ainsi que l'ordre local (symétrie, angles de liaisons) de l'élément absorbé.

Lorsque l'énergie du photon est supérieure à E_0 , le photoélectron est éjecté vers les états du continuum avec une énergie cinétique correspondant à la différence entre l'énergie des photons ($h\nu$) et l'énergie de liaison (E_0) selon l'équation suivante :

$$E_c = h\nu - E_0$$

On obtient alors le spectre EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) lorsque $E > E_0$, qui donne accès à la nature et au nombre de voisins de l'atome absorbé ainsi qu'aux distances entre l'atome absorbé et ses voisins. Il s'étend de 50 à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption. Les oscillations observées sur un spectre EXAFS résultent d'un phénomène d'interférences dans l'état final entre l'onde sortante associée au photoélectron et celles réfléchies par les atomes voisins.

La fréquence des oscillations EXAFS dépend donc de la distance entre l'atome central et ses voisins, alors que l'amplitude des oscillations dépend du nombre de voisins, de leur nature chimique et du désordre au sein des couches de voisins.

Le signal EXAFS est défini comme la différence entre le coefficient d'absorption mesuré et l'absorption atomique,[2] l'absorption atomique étant l'absorption de l'atome absorbé en l'absence de tous voisins.

$$X(h\nu) = \frac{\mu(h\nu) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

Si on considère k le vecteur d'onde associé au photoélectron, défini par :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

avec m la masse d'un électron, \hbar la constante de Planck réduite et enfin E_0 l'énergie d'ionisation de l'électron de cœur.

Le signal EXAFS a une forme dans l'espace réciproque remarquable puisqu'il peut s'exprimer comme une somme de sinusoides amorties portant sur les j couches de voisins autour de l'atome absorbeur. L'équation suivante est correcte dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique et en se limitant au processus de diffusion simple d'un seul photoélectron :

$$X(k) = S_0^2 \sum_j N_j F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \frac{\sin(2kr_j + \Phi_{aj}(k))}{kr_j^2}$$

avec N_j le nombre d'atomes dans la $j^{\text{ème}}$ sphère de coordination, r_j la distance moyenne entre l'atome absorbeur et la $j^{\text{ème}}$ sphère de coordination, σ_j le facteur de Debye-Waller qui traduit l'effet de désordre au sein de la couche j sur le signal EXAFS en tenant en compte du désordre thermique et du désordre structural de l'échantillon. $F_j(k)$ correspond à l'amplitude de rétrodiffusion de l'atome voisin de type j et $\Phi_{aj}(k)$ est le déphasage total subi par le photoélectron lors de la traversée du potentiel atomique de l'atome absorbeur et du potentiel atomique de l'atome retro-diffuseur j , ce paramètre dépend donc de la nature chimique des atomes rétrodiffuseurs et de l'atome central. $e^{-2r_j/\lambda_j(k)}$ est le facteur d'amortissement lié aux pertes élastiques du photoélectron associé au libre parcours moyen élastique fini λ du photoélectron. Enfin, S_0^2 est le facteur de réduction d'amplitude due aux processus multiélectroniques associés à l'absorption d'un photon par l'atome absorbeur. Il traduit donc le fait que les électrons de l'atome absorbant, autres que le photoélectron, ne sont pas de simples spectateurs dans le phénomène d'absorption. Ce facteur est indépendant de k et ne dépend que du type d'atome absorbeur.

En 1971, Sayers, Stern et Lytle ont expliqué à partir de la théorie de l'ordre à courte portée que la transformée de Fourier du signal EXAFS donne des informations sur les plus proches voisins [3]. Les simulations des transformées de Fourier des composés modèles, dont la structure est connue, permettent de déterminer les paramètres d'amplitude S_0^2 et σ_j associés à un type d'atomes absorbeur. Le paramètre σ_j permet de faire correspondre l'échelle en k des fonctions théoriques utilisées pour la simulation avec l'échelle en k de notre extraction du signal EXAFS. Une fois ces paramètres déterminés il est alors possible de les fixer dans les simulations des composés ayant des structures inconnues pour obtenir le nombre de liaisons N , les distances R entre l'atome absorbeur et ses proches voisins ainsi que σ le facteur de Debye-Waller.

I.2. Ligne de lumière ROCK

La technique d'absorption des rayons X s'opère sur rayonnement synchrotron qui est une source de rayons X unique par son intensité, son accordabilité sur un domaine en énergie large couvrant l'ensemble des seuils des éléments du tableau périodique et sa faible divergence. Même si on commence à voir apparaître des dispositifs de laboratoire performants en termes de qualité des spectres collectés [4], ces spectromètres ne peuvent cependant pas entrer en compétition avec les lignes sur rayonnement synchrotron dans le domaine des acquisitions avec une grande résolution temporelle, comme c'est le cas de la ligne ROCK.

Les lignes de lumière dédiées aux analyses par spectroscopie d'absorption X disposent d'un ensemble d'optiques (monochromateurs, miroirs, ...) permettant de mettre en forme le faisceau de photons et d'en sélectionner l'énergie adéquate.

La ligne de lumière ROCK (Rocking Optics for Chemical Kinetics) au Synchrotron SOLEIL est une ligne de spectroscopie d'absorption des rayons X dédiée à l'étude des processus cinétiques rapides sur des nanomatériaux utilisés principalement dans le domaine de la catalyse et des batteries [5][6][7].

Pour maximiser la transmission du faisceau, le miroir M1 est installé dans l'anneau de stockage à 10,15 m de la source (aimant de courbure de 1.72 T). Le miroir M1 fait 1,1 m de long et est en silicium revêtu d'une couche d'iridium (50 nm) sur une couche de liant en chrome incliné à 2,25 mrad par rapport au faisceau entrant, il permet de dévier vers le haut un faisceau focalisé horizontalement selon sa forme toroïdale. En outre, ce miroir peut être courbé cylindriquement selon une direction perpendiculaire au faisceau. Cette courbure cylindrique permet d'obtenir en sortie un faisceau parallèle dans le plan vertical. Le faisceau est dit alors collimaté dans le plan vertical. La courbure du miroir est réglable pour adapter la collimation du faisceau au courant de la machine (figure 2).

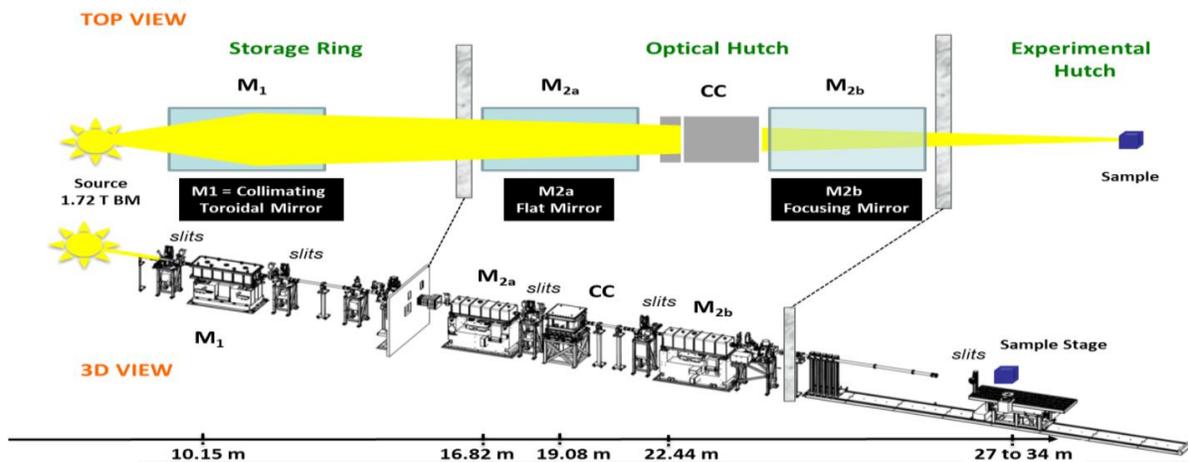


Figure 2 : disposition optique sur la ligne ROCK [5]

Dans la cabane optique, les miroirs M2a et M2b entourent les monochromateurs Quick-EXAFS de type « channel-cut » (CC). Ces miroirs sont revêtus de 3 bandes (Pt, Pd et B₄C) utilisées pour éliminer les harmoniques d'ordre élevé avec un coefficient de rejet allant de 10⁴ à 10⁸ selon l'énergie. Dans le cadre

de cette thèse, les bandes utilisées sont B_4C pour le monochromateur Si(111) et Pd pour Si(220). L'inclinaison des deux miroirs est donc modulée entre 1,75 et 5,2 mrad pour définir l'énergie de coupure au-delà de laquelle la réflexion du faisceau est quasi-nulle. Pour nos mesures, l'inclinaison des miroirs M2a et M2b est de 2,75 mrad. De plus, M2a réduit la charge thermique arrivant sur les monochromateurs, permettant de conserver pour le monochromateur un refroidissement encore efficace avec de l'eau. La longueur des deux miroirs est de 1,1 m. M2a est un miroir plat refroidi à l'eau qui conserve donc la collimation verticale du faisceau à l'entrée du monochromateur alors que M2b est un miroir réglable de courbure cylindrique de manière à focaliser verticalement le faisceau à la position de l'échantillon. M2a et M2b dévient donc respectivement le faisceau vers le haut et vers le bas.

Les monochromateurs disponibles sur ROCK sont des versions améliorées du prototype développé par le groupe du Pr Frahm [8]. Ils sont composés d'un cristal de type « channel cut » dont les deux surfaces des cristaux sont taillées dans un bloc unique de silicium et qui sont parfaitement parallèles l'une à l'autre. Le cristal est monté sur une table inclinée qui oscille autour d'un angle de Bragg central sélectionné par un goniomètre principal.

Le montage optique est spécialement conçu pour le suivi *operando* de réactions chimiques à un ou plusieurs seuils. Le changement rapide de saut de seuil est basé sur une utilisation alternée des deux monochromateurs Quick-EXAFS et des pistes des miroirs M2a et M2b.

En effet, la ligne possède deux monochromateurs dont les cristaux Si(111) et Si(220) permettent de travailler à des énergies allant de 4 à 40 keV. Le monochromateur QEXAFS de la ligne ROCK se présente sous la forme de deux sous-unités distinctes, chacune étant un monochromateur QEXAFS indépendant, qui sont installées le long du trajet des rayons X (figure 3). Pour les éléments dont le seuil est à basse énergie (comme par exemple le cobalt à 7709 eV et le nickel à 8333 eV) c'est le monochromateur Si(111) qui est utilisé alors que pour le molybdène, dont le seuil est à 20 000 eV, il faut utiliser le monochromateur Si(220). L'unité non utilisée est abaissée pour permettre au faisceau de passer au-dessus du cristal ou pour un mode de saut de seuil entre les 2 faces du channel cut. Seulement 20 secondes sont nécessaires pour passer d'un monochromateur à l'autre.

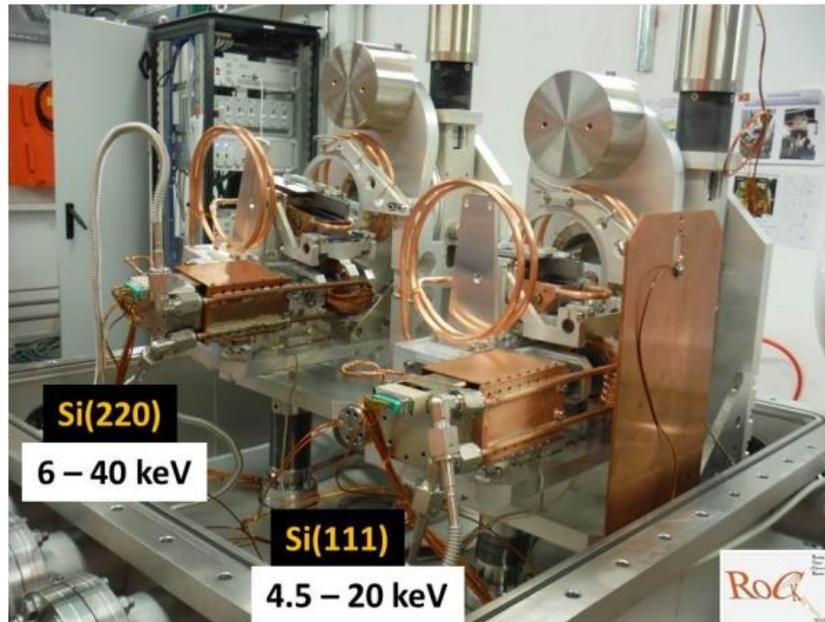


Figure 3 : photo des deux monochromateurs installés sur la ligne de lumière ROCK.

La cabane expérimentale de la ligne ROCK présente des spécificités qui lui sont propres. En effet, il est possible de faire varier la position de la table d'expérience entre 27 et 34 m [5], soit de part et d'autre du point de focalisation dans le plan horizontal du miroir M1 localisé à 32.68m. La taille du faisceau à 32,68 m est de 400 microns (H) x 150 microns (V) FWHM. Hors de cette position, on peut augmenter d'un ordre de grandeur la taille du faisceau dans chaque direction, par exemple à 27m, la taille est ~ 4mm (H) x 1 à 2 mm(V). L'avantage de ce déplacement d'échantillons est que l'on conserve le flux de photons délivré par les optiques mais qu'on module la densité de photons déposée sur l'échantillon. Au point de focalisation (32.68m) on obtient le plus petit faisceau avec une densité de photons élevée qui permet de travailler dans des environnements confinés (capillaires de faible taille). Au plus proche de l'anneau (27 m) on obtient un faisceau large ayant une densité de photon faible sur l'échantillon. Un faisceau large et peu dense permet d'être plus représentatif de l'ensemble du lit catalytique et préserve également les échantillons de dégâts d'irradiation. Le flux du faisceau, montré figure 4 entre 6 et 40 keV, montre qu'il est supérieur à 10^{12} ph/s entre 7 et 17 keV ce qui permet une résolution de 25 ms avec un bon rapport signal/bruit. Il est à noter que compte tenu des cinétiques étudiées, la résolution temporelle couramment utilisée sur la ligne est de 250 ms en mode transmission.

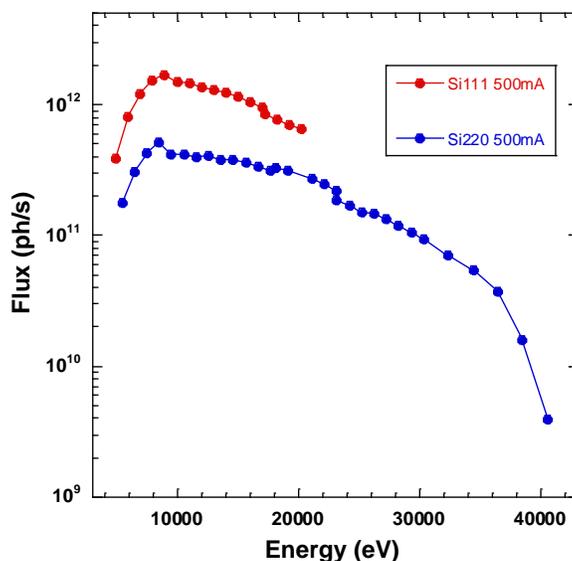


Figure 4 : flux du faisceau monochrome en fonction de l'énergie de rayons X pour les monochromateurs Si(111) et Si(220) à 500 mA

Le système de détection est constitué de trois chambres à ionisation de gaz placées sur le trajet des rayons X, dont deux sont de part et d'autre de l'échantillon. Les deux chambres à ionisation permettent de mesurer l'intensité du faisceau incident et celle du faisceau transmis. La troisième chambre est placée après une feuille de référence (figure 5). La nature des gaz dans les chambres à ionisation dépend du monochromateur utilisé. En effet avec le monochromateur Si(111), à l'énergie des seuils du cobalt et du nickel, le gaz utilisé est N_2 alors qu'avec le monochromateur Si(220), au seuil K du molybdène, il s'agit d'un mélange composé d'un tiers d'argon et de deux tiers de N_2 . Les détecteurs sont donc échangés à chaque saut de seuil par un système pneumatique développé sur la ligne.

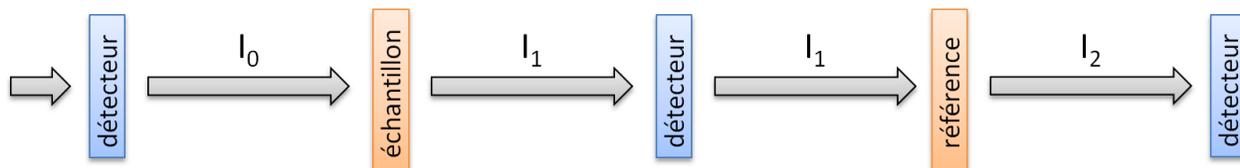


Figure 5 : Principe de détection par transmission (I_0 : intensité du faisceau incident, I_1 et I_2 intensités du faisceau transmis après l'échantillon et après la référence respectivement)

Dans le cadre de nos mesures, la fréquence d'oscillation des deux monochromateurs est de 2 Hz, ce qui permet d'obtenir un spectre expérimental toutes les 250 ms.

II. La chimométrie

Le terme « chimométrie » décrit toutes les techniques et opérations mathématiques utilisées pour l'interprétation de données chimiques. L'analyse *in-situ* avec la résolution temporelle disponible sur la ligne ROCK de catalyseurs génère une très importante quantité de données, il est donc important d'utiliser de nouveaux outils pour un traitement efficace des données obtenues. Deux outils

complémentaires pour l'analyse des données *in-situ* sont l'analyse en composantes principales (ACP) et la résolution multivariée en utilisant la méthode des moindres carrés (MCR-ALS).

II.1. Analyse en composante principale (ACP)

L'analyse en composantes principales des données spectroscopiques est un outil permettant de déterminer le nombre de composantes présentes dans des mélanges lorsqu'une matrice contenant les données expérimentales est disponible. L'idée principale de l'ACP est de réduire la dimensionnalité d'un ensemble de données composé d'un grand nombre de variables reliées entre elles tout en conservant autant que possible la variance présente dans l'ensemble des données. L'ACP permet donc d'obtenir un nouveau jeu de données contenant des composantes principales (CP) décorréélées les unes des autres et qui sont classées par ordre d'importance, les premières permettent donc d'expliquer la quasi-totalité de la variation des données expérimentales. Cela revient à expliquer la variation d'un ensemble de données expérimentales en utilisant un nombre restreint de variables, qui sont donc des combinaisons linéaires des variables originales.

Soit D la matrice expérimentale contenant q spectres de k valeurs d'absorbance (k valeurs d'énergie interpolée) :

$$D = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{q1} & \cdots & a_{qk} \end{pmatrix}$$

L'algorithme de décomposition en valeurs singulières (SVD) permet de décomposer D en un produit de 3 sous-matrices :

$$D = U S V^t$$

avec U une matrice orthogonale de dimension q x n

$$U = \begin{pmatrix} U_{11} & \cdots & U_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{q1} & \cdots & U_{qn} \end{pmatrix} \text{ vérifiant } U^t \cdot U = I$$

S une matrice diagonale de dimension n x n contenant des valeurs positives ou nulles (ou valeurs singulières) ordonnées en ordre descendant

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix}$$

et V^t une matrice orthogonale de dimension n x k:

$$V^t = \begin{pmatrix} V_{11} & \cdots & V_{1k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{n1} & \cdots & V_{nk} \end{pmatrix} \text{ vérifiant également } V^t \cdot V = I$$

Le produit de la matrice $U.S$ est la matrice carrée de dimension $n \times n$ contenant les scores associées alors que la matrice S contient les valeurs singulières du système égales à la racine carrée des vecteurs propres des matrices $D.D^t$ ou $D^t.D$ [9]. La matrice V^t représente les vecteurs propres de $D^t.D$.

Pour utiliser l'algorithme SVD décrit ci-dessus dans le cas de spectres XAS, une matrice de lignes D doit être construite contenant les spectres XAS expérimentaux interpolés sur la même grille énergétique. A partir des valeurs singulières dans la matrice de sortie S , on peut déterminer combien de vecteurs propres sont nécessaires pour reproduire les spectres XAS expérimentaux.

Le résultat de l'ACP, c'est-à-dire les valeurs singulières et vecteurs propres des données expérimentales, est donné sous plusieurs formes. C'est le cas de la figure 6 qui représente les 6 premières lignes de la matrice V^t obtenues par ACP pour la décomposition en température de $(NH_4)_2MoO_2S_2$ sous H_2S/H_2 . On notera que les composantes principales (ou vecteurs propres) ne sont pas des spectres XANES à proprement parler. La première composante est la seule qui a une allure de spectre XANES (au signe près) car elle est la moyenne de l'ensemble des données du jeu mais elle n'est pas pour autant représentative d'une espèce chimique. Les composantes successives prennent en compte les fluctuations observées sur le jeu des données avec la condition que chacune des composantes soit orthogonale à la précédente.

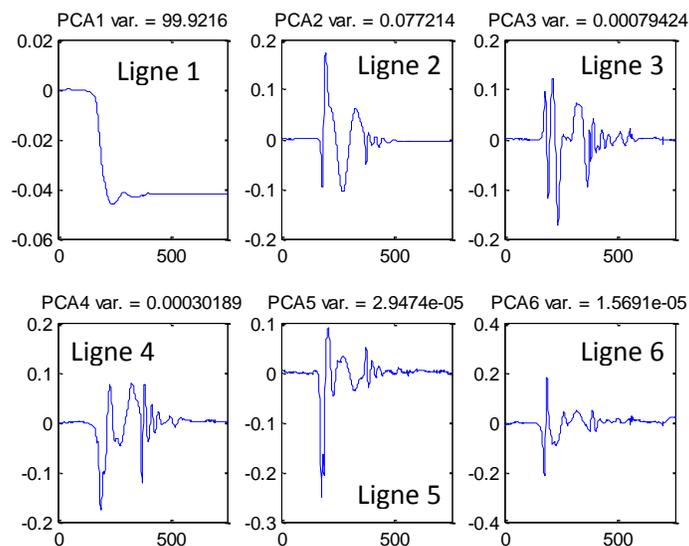


Figure 6 : Représentation des 6 premières composantes ACP obtenues lors de la décomposition en température de $(NH_4)_2MoO_2S_2$ sous H_2S/H_2

Chaque composante principale explique une certaine quantité de la variance du système analysé, ici on a respectivement 99,9 % pour PCA1, puis 0,077 % pour PCA2, 0,00079 % pour PCA3, 0,00030 % pour PCA4, 0,000029 % pour PCA 5 et enfin 0,000015 % pour PCA6. Pour mieux comprendre où se trouve la limite entre les composantes contenant des informations réelles et celles contenant majoritairement du bruit il faut tracer le « scree plot », qui affiche en fonction du nombre de composantes les valeurs singulières successives ordonnées de façon décroissante (figure 7). Il s'agit des valeurs de la matrice diagonale S . Une représentation logarithmique est bien adaptée dans le cas des analyses de données XAS.

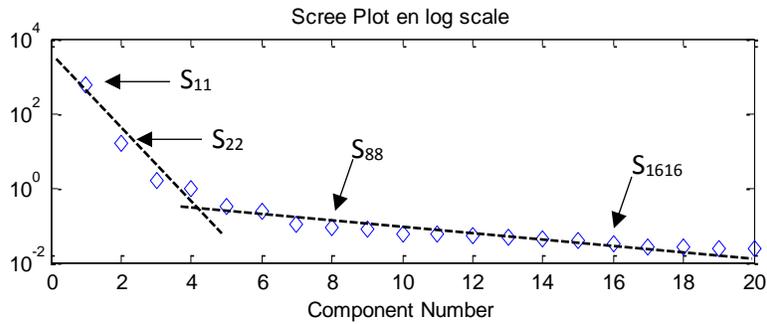


Figure 7 : Représentation logarithmique du « Scree plot » des valeurs propres obtenues par ACP pour la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

Rochet et al.[10] ont effectué l'analyse ACP de données XAS et ils expliquent que la cassure observée dans la rampe permet de déterminer le nombre minimum de composantes nécessaires. Les deux représentations montrent que cette cassure a lieu entre la quatrième et la cinquième composante, il y a donc 4 composantes principales dans le jeu de données illustrant la méthode en Figure 7.

Une autre méthode permettant de conclure quant à la présence dans ce jeu de données de 4 composantes principales est de représenter le produit $U_i \cdot U_j$, par exemple pour la composante i versus la composante j on trace U_{ni} vs U_{nj} (figure 8). Dans le cas d'un suivi d'une cinétique dans laquelle les spectres sont de fait ordonnés intrinsèquement, il est attendu que des trajectoires soient observées avec cette représentation. Ainsi sur la figure 8, on observe une trajectoire bien définie et linéaire pour la représentation de PCA1 en fonction de PCA2, c'est le signe de la présence de deux variables indépendantes importantes pour la décomposition de ce jeu de données. C'est également le cas pour toutes les représentations incluant les composantes 1 à 4. En revanche pour les représentations impliquant la composante PCA5, les points sont disposés aléatoirement et ne forment pas de trajectoires. On peut donc en conclure que PCA5 n'est pas une composante importante pour ces données et que l'on a 4 composantes indépendantes.

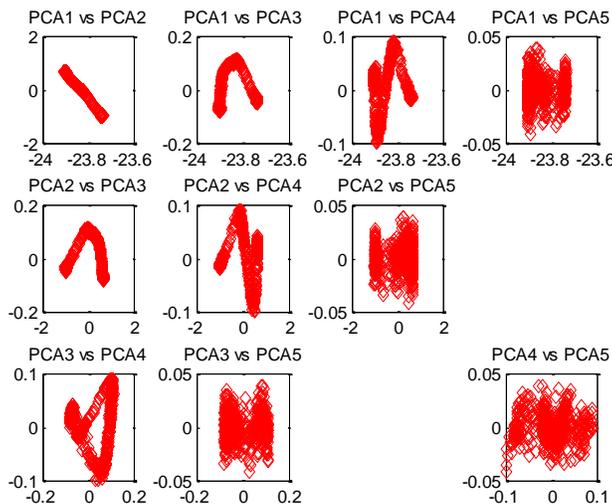


Figure 8 : projection des scores dans l'espace des composantes pour la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

L'analyse en composantes principales permet également de faire une représentation des scores calculés par la décomposition en valeurs singulières pour chaque composante en fonction des coordonnées de la réaction (figure 9). Cette représentation, qui trace les colonnes de la matrice U en fonction du nombre de spectres mesurés, permet une visualisation directe du nombre de composantes principales obtenues. Selon le même principe que pour la représentation précédente, dans le cadre d'un suivi d'une cinétique, il est attendu de voir des trajectoires pour la représentation des composantes significatives. La représentation de la figure 9 confirme dans le cas de la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ la présence de 4 composantes principales. En effet, les composantes 5 et 6 ont un rapport signal/bruit très important, sans trajectoire établie contrairement aux 4 premières ; ces composantes contiennent donc majoritairement du bruit.

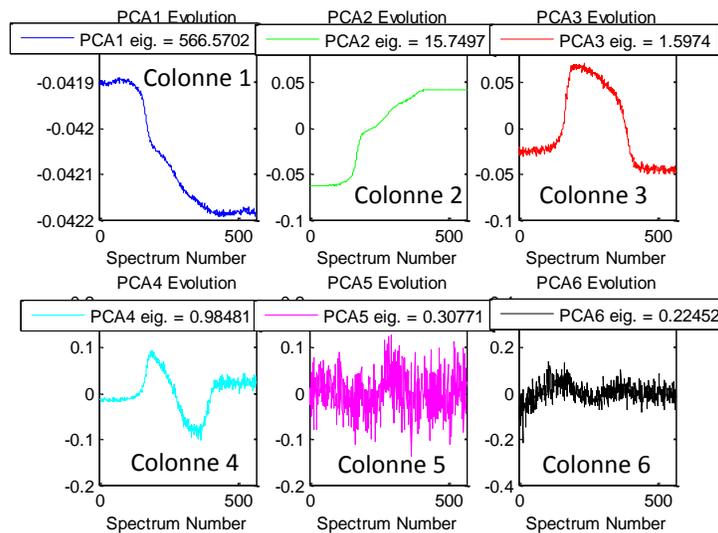


Figure 9 : représentation des scores calculés par la décomposition en valeurs singulières pour chaque composante pour la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

Le but de l'ACP est donc d'extraire les informations importantes d'un jeu de données expérimentales, pour en simplifier la description et l'analyse. Cependant, l'ACP permet uniquement de déterminer les valeurs propres d'un jeu de données et non pas des spectres ou des espèces chimiques. Une fois l'analyse ACP effectuée, il faut utiliser la résolution par courbe multivariée pour aller plus loin dans l'exploitation des données.

II.2. Résolution de courbes multivariées par la méthode des moindres carrés (MCR-ALS)

La résolution multivariée (dont la MCR-ALS fait partie) est une famille de méthodes visant à résoudre l'analyse des mélanges à partir de données expérimentales satisfaisant une relation de bilinéarité comme celle associée à la loi de Beer-Lambert [11][12]. En effet par l'utilisation de cette méthode il est possible à partir des spectres d'un mélange d'effectuer l'extraction des spectres purs de ce mélange et leur proportion dans le mélange autrement dit le profil de concentration des espèces pures du mélange.

Cette méthode d'analyse est couramment utilisée dans le domaine de la spectroscopie infrarouge, mais elle est une approche récente dans le traitement des données d'absorption des rayons X démarrée

simultanément à SOLEIL [10][13], Lille [14] et à l'ESRF [15]. Le potentiel de cette technique est d'autant plus important lors de manipulation *in-situ*, lorsque la quantité de données récoltées est considérable [13][14].

Lorsque la MCR-ALS est appliquée à des spectres XAS (figure 10), on obtient à partir de la matrice contenant q spectres expérimentaux D ($q \times k$) en ligne le profil de concentration des espèces pures (matrice C , $q \times n$) ainsi que les spectres XAS associés (matrice S^T , $n \times k$). La matrice E ($q \times k$) est la matrice erreur, contenant la variation résiduelle du jeu de données, souvent majoritairement du bruit. On notera que dans l'analyse MCR-ALS, les données expérimentales, *ie* les spectres, sont toujours écrits selon les lignes de la matrice D .

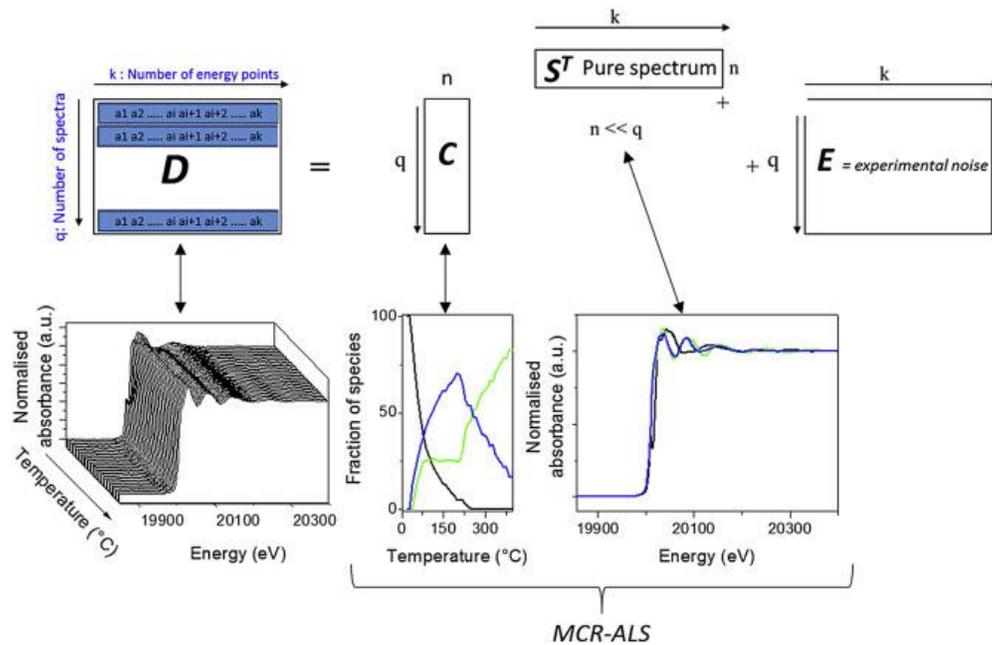


Figure 10 : Représentation schématique de la résolution multivariée sur des données de spectroscopie d'absorption des rayons X [10]

La décomposition mathématique d'une seule matrice de données, quelle que soit la méthode utilisée, est connue pour être soumise à des ambiguïtés et de nombreux ensembles de matrices C et S^T appariés peuvent reproduire l'ensemble de données d'origine avec la même qualité [16].

Lors de l'analyse de données par MCR-ALS, plusieurs contraintes peuvent être appliquées, de nature chimique ou mathématique suivant la réaction, qui vont donner contrairement à l'ACP une signification physico-chimique au problème mathématique et ainsi permettre d'extraire des spectres des composantes pures (figure 11). L'une des contraintes appliquées est la **non-négativité** des spectres, si les valeurs mesurées durant une expérience sont toujours positives. Il est également possible d'appliquer une contrainte d'**unimodalité** au système, ne permettant donc qu'un seul maximum pour chaque courbe dans un profil de concentration. Enfin, il y a également la **contrainte de fermeture** pour les systèmes dont la masse ne varie pas durant la réaction. Avec cette contrainte, la somme des concentrations de

toutes les espèces impliquées dans la réaction est égale à une valeur constante en tout point de la réaction.

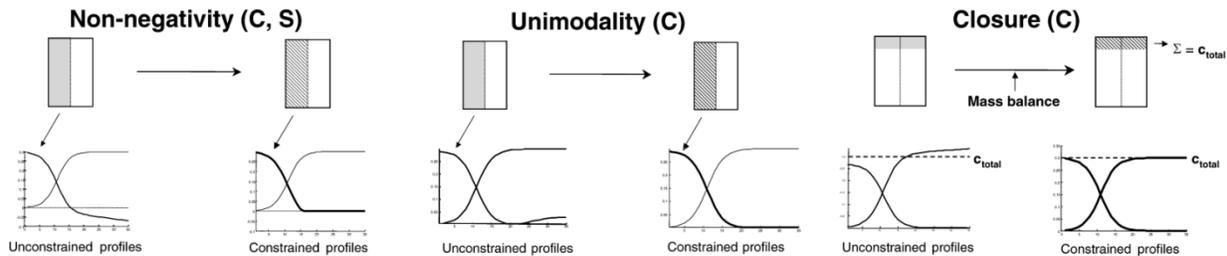


Figure 11 : Illustration des différentes contraintes applicables à un jeu de données expérimentales pendant une analyse par MCR-ALS [17]

Nous avons donc vu que la MCR-ALS permet de décomposer la matrice de données D en un produit de deux matrices C , contenant les profils de concentration et la matrice des espèces pures S^T . La première étape de minimisation par MCR-ALS est la détermination du nombre de composantes présentes dans le mélange, qui est souvent obtenu grâce à une analyse en composantes principales en amont. L'algorithme construit ensuite une estimation initiale soit à partir de la matrice C contenant les profils de concentration, c'est le principe de l'analyse factorielle évolutive (EFA)[18][19]. Il est également possible de construire une estimation initiale à partir de la matrice des spectres purs (S^T) en utilisant l'algorithme SIMPLISMA [20][21]. Dans le cas où l'estimation initiale est faite sur la matrice C , la MCR-ALS calcule par moindres carrés une estimation de la matrice S^T à partir de la matrice D et de l'estimation initiale de C . Puis à partir de l'estimation de la matrice S^T obtenue une nouvelle estimation de C est calculée. Enfin la matrice D est reconstruite en utilisant les estimations des matrices S^T et C afin de déterminer le résidu E correspondant à la différence entre la matrice D expérimentale et la matrice D reconstruite. Le processus est itératif jusqu'à ce que les données convergent. En fin de minimisation le pourcentage de variance expliquée et le manque d'ajustement (Lack of fit) permettent de vérifier la bonne décomposition des données.

II.2.1. Analyse factorielle évolutive (EFA)

L'analyse factorielle évolutive (EFA) [18][19] est basée sur le calcul successif des valeurs singulières de sous matrices de la matrice de données. L'analyse EFA s'effectue en deux étapes. La première, EFA en sens direct, indique l'apparition des espèces tout au long de la transformation chimique (figure 12 a) ici matérialisée selon l'axe des abscisses par l'apparition successive des spectres. Dans l'exemple donné figure 12 et tiré des travaux de thèse de L. Blanchet [19], l'analyse factorielle évolutive en sens direct montre que l'espèce bleue est initialement présente, l'espèce verte apparaît aux alentours de la ligne 6 et l'espèce rouge à la ligne 80 de la matrice expérimentale D . La seconde étape, EFA en sens inverse, détermine la disparition des espèces chimiques. Ainsi on remarque sur la figure 12 b que l'espèce initiale disparaît ligne 25, l'espèce intermédiaire est présente jusqu'à la ligne 248. L'espèce finale représentée en rouge ne disparaît pas signifiant qu'elle reste présente à la fin de la réaction. A l'issue des calculs en sens direct et sens inverse et compte tenu du choix au préalable du nombre de composantes nécessaires pour rendre compte de la variance du système et basé sur les outils de représentation SVD expliqués précédemment, on obtient une première estimation du profil de concentration qui sera celle utilisée

dans la première boucle de minimisation par moindres carrés de la méthode MCR-ALS. La notion de lignes successives est équivalente aux spectres successifs acquis pendant la réaction.

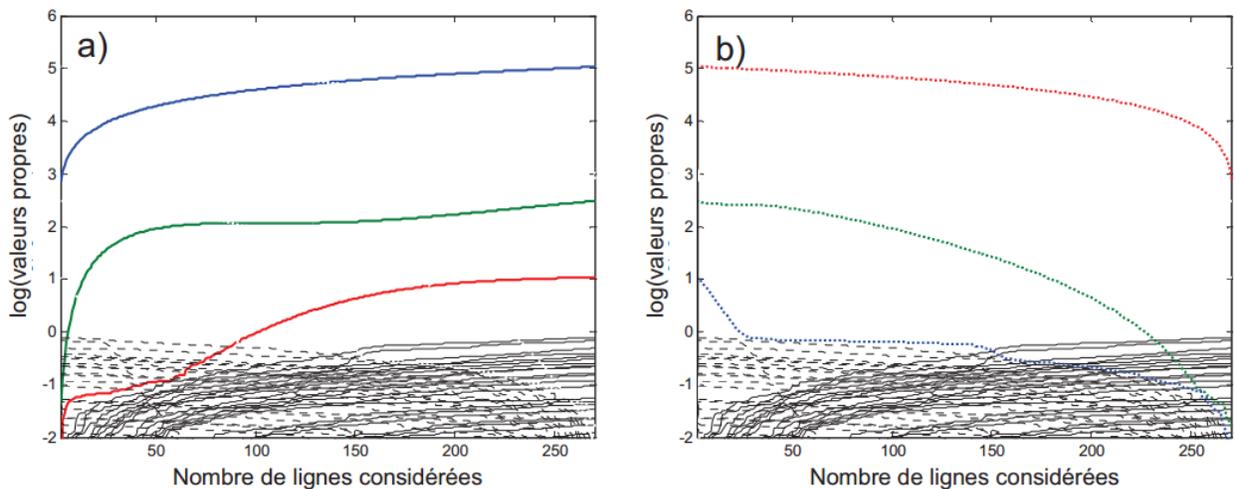


Figure 12 : analyse factorielle évolutive d'une matrice de données a) en sens direct et b) en sens inverse [19]

L'analyse factorielle évolutive sera utilisée uniquement pour le traitement des données au seuil K du molybdène, car nous nous sommes rendu compte qu'elle permet dans ce cas une meilleure séparation des espèces que la détection des variables pures (par la méthode associée à l'algorithme SIMPLISMA). Nous supposons que cela résulte de la forme particulière des spectres d'absorption X pour cet élément au seuil K. Leur forme est essentiellement basée sur une fonction arc tangente se déplaçant en énergie avec peu de structures remarquables au niveau du seuil.

II.2.2. Détection des variables pures (Pure)

Il est également possible d'estimer les spectres des variables pures (matrice S^T) à partir de l'algorithme SIMPLISMA [20][21] (SIMPLE to use Interactive Self-Modelling Algorithm). Dans ce cas, l'algorithme détermine les variables pures le long de la dimension spectrale, en utilisant comme estimation initiale des spectres expérimentaux. Dans l'exemple de la sulfuration du cobalt dans l'échantillon Co/Al_2O_3 après séchage présenté figure 13 ce sont les spectres 4, 11, 413 et 969 qui possèdent les absorbances les plus pures, c'est-à-dire dont les spectres possèdent des caractéristiques spectrales les plus différentes les unes des autres. La matrice expérimentale contient 991 spectres expérimentaux, on remarque donc que l'espèce de départ est représentée par le spectre 4 et l'espèce finale par le spectre 969, ce qui est logique puisque les premiers et les derniers spectres sont considérés comme les espèces les plus pures et donc très souvent sélectionnés par l'algorithme.

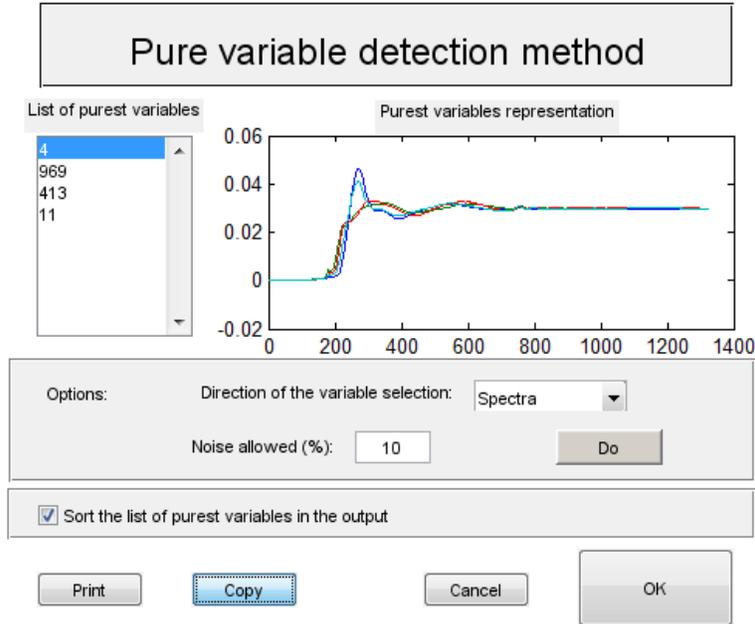


Figure 13 : spectres obtenus pendant la sulfuration de CosecAl sous H₂S/H₂ en utilisant l’algorithme SIMPLISMA

II.2.3. Déficience de rang d’une matrice

Durant l’analyse par MCR-ALS il est possible pour certaines données expérimentales d’observer une déficience de rang qui correspond à une sous-estimation du nombre de composantes principales par rapport au nombre d’espèces chimiques réellement présentes dans le mélange étudié. Une telle situation peut se produire pour plusieurs raisons, il est possible qu’au début d’une réaction chimique il existe plus d’une composante ou bien que deux composantes évoluent parallèlement durant un processus chimique. Dans ces cas, au lieu de détecter toutes les composantes du mélange initial ou impliquées dans l’évolution parallèle une seule composante va être mathématiquement extraite, son spectre étant donc une combinaison linéaire des spectres purs. Pour surmonter ce problème il existe plusieurs solutions dont l’augmentation du rang d’une matrice [22][23]. Cette technique consiste à regrouper dans une même matrice plusieurs jeux de données provenant du même système dont on aura fait varier un paramètre de réaction (rampe en température, nature de l’atmosphère...) [19].

Par cette méthode, on ajoute de l’information sur les espèces chimiques en présence et leur évolution au cours du temps. Supposons deux matrices D1 et D2 ayant en commun plusieurs ou l’ensemble de leurs espèces chimiques décrites par la matrice S^T, avec des profils de concentration décrits respectivement par les matrices C1 et C2, la résolution du système :

$$\begin{pmatrix} D1 \\ D2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C1 \\ C2 \end{pmatrix} [S^T] + \begin{pmatrix} E1 \\ E2 \end{pmatrix}$$

va permettre de résoudre l’ensemble de composantes pures impliquées. En effet, si deux espèces présentent une covariance dans le système D1 et pas dans le système D2, le traitement des deux jeux de données lèvent l’ambiguïté existante sur la détermination des spectres purs des deux espèces.

III. Conditions expérimentales

III.1. Cellules expérimentales

III.1.1. Sulfuration suivie par XAS

Pour effectuer le suivi par absorption des rayons X de l'activation de catalyseurs hétérogènes, plusieurs sortes de cellules ont été développées par Lytle et al.[24], Kampers et al.[25] et Clausen et Topsoe [26]. Il existe deux grandes sortes de cellules, celles qui sont basées sur un modèle de réacteur à écoulement idéal pour imiter les réactions catalytiques et celles qui utilisent le modèle de réacteur à lit fixe utilisant des pastilles optimisées pour la spectroscopie d'absorption des rayons X, au détriment des performances catalytiques. La cellule utilisée sur la ligne ROCK est conçue pour imiter de près les réactions catalytiques où la poudre est doucement pressée dans la cavité du porte échantillon (figure 14) [7].

Cette cellule communément dénommée cellule SAXO s'utilise à pression atmosphérique et pour des températures allant jusqu'à 600°C. Elle se compose de trois parties (figure 14) : le support (a), le porte échantillon (b) et le bloc de chauffage (c).

Le porte échantillon est composé de plusieurs pièces, incluant un élément central, ainsi que deux plaques avant et arrière percées pour permettre le passage du faisceau. Des feuilles de graphite d'environ 500 µm d'épaisseur sont placées entre la partie centrale et les plaques afin d'assurer une étanchéité au gaz. On peut utiliser également une feuille de mica de 25 µm plaquée sur la partie centrale et pressée contre la plaque percée par une feuille de graphite elle-même contenant une ouverture pour le faisceau. L'utilisation de fenêtre de mica permet un éventuel couplage avec la spectroscopie Raman. L'assemblage de ces éléments permet au catalyseur réactionnel d'être confiné dans la cavité (5 mm x 8 mm) de l'élément central du porte échantillon.

Pour assurer une répartition homogène des gaz à travers la poudre, deux frittés cylindriques en acier inoxydable sont placés à l'entrée et à la sortie du gaz au niveau de la cavité du support d'échantillon. Ce dispositif limite la formation de chemins de gaz préférentiels à travers la poudre. En outre, l'utilisation de feuilles de graphite et de 10 vis serrées pour maintenir l'assemblage évite toute fuite de gaz à ce niveau. L'assemblage entre l'entrée et la sortie des gaz du porte échantillon et le bloc de chauffage est assuré par deux raccords inoxydables.

L'ensemble du support échantillon s'insère dans un bloc chauffé, possédant une résistance bobinée. La chaleur est transférée d'abord par contact entre la résistance et le bloc (partie C6 sur la figure 14), puis à tout le bloc par conduction et enfin au porte échantillon par contact avec la plaque arrière. Pour maximiser le transfert thermique, l'ensemble du support échantillon est maintenu dans le bloc chauffé par deux pièces vissées, ce qui permet aux surfaces de rester en contact pendant la régulation de température.

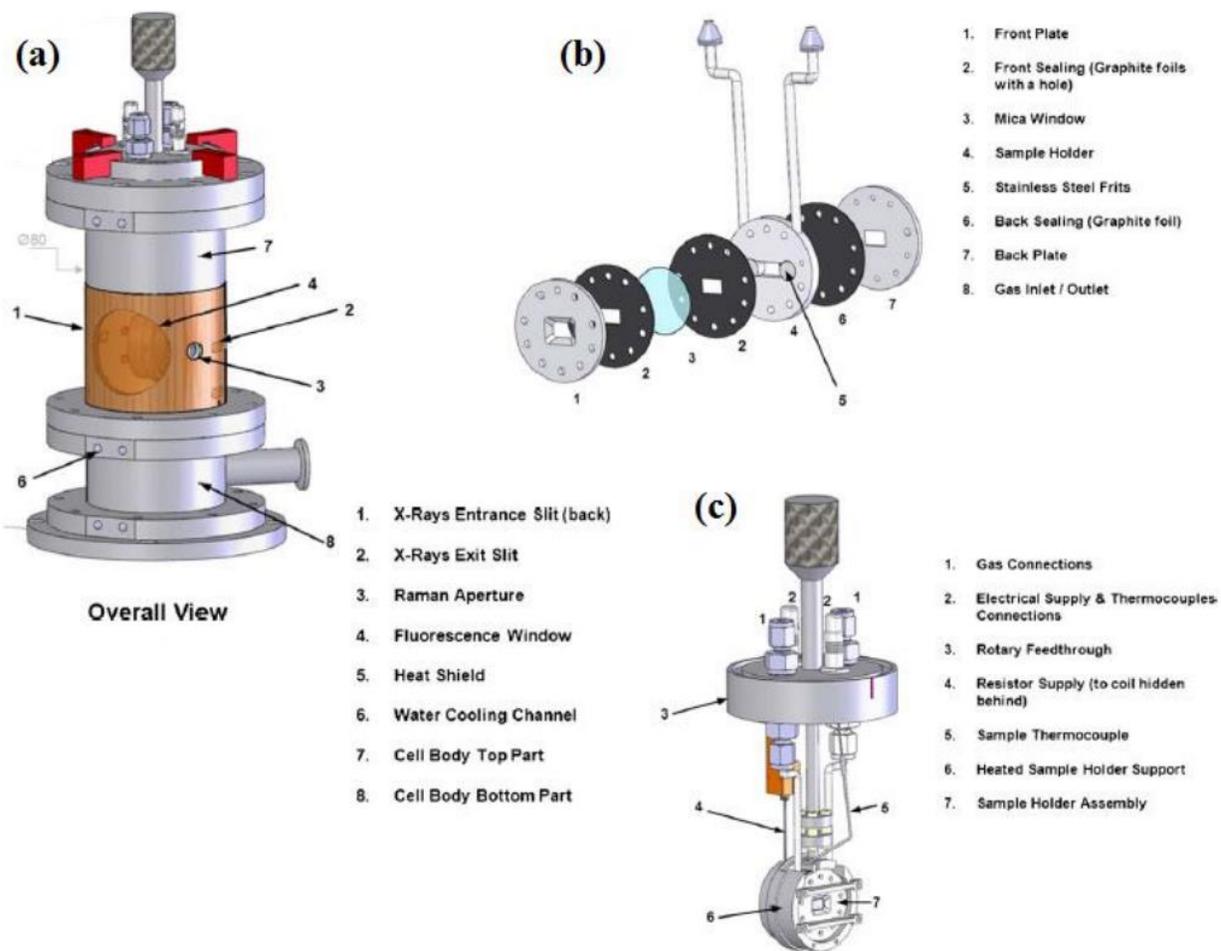


Figure 14 : (a) vue globale de la cellule SAXO utilisée pour la sulfuration, (b) vue éclatée du porte échantillon et (c) schéma de la connexion entre le porte échantillon et la cellule de sulfuration.[7]

La cellule décrite est très utilisée pour des couplages, notamment entre la spectroscopie d'absorption des rayons X et la spectroscopie Raman. Cependant pour certains catalyseurs dont la réponse en spectroscopie Raman est faible (cela sera le cas pour les composés monométalliques de Co et Ni au chapitre 4 ou HPA du chapitre 5), il peut être parfois compliqué d'optimiser la quantité de catalyseur nécessaire à une réponse optimale à la fois en XAS et en Raman. Pour les catalyseurs dont la réponse en spectroscopie Raman est faible, une autre cellule est utilisée, permettant également un suivi de la sulfuration du catalyseur mais dans ce cas sans couplage avec la spectroscopie d'absorption des rayons X.

Pour les échantillons monométalliques (Co(Ni)/Al₂O₃ et Co(Ni)/SiO₂) dont la sulfuration est présentée au chapitre 4, 22 mg de catalyseur et 8 mg de nitrure de bore sont placés dans un porte échantillon de 2 mm d'épaisseur de cavité.

Pour les catalyseurs d'hydrodésulfuration présentés au chapitre 5 entre 20 et 30 mg de catalyseur sont placés dans un porte échantillon de 2 mm d'épaisseur. Le nitrure de bore, utilisé comme diluant, est ajouté si besoin pour permettre d'obtenir au total 30 mg de poudre (catalyseur + nitrure de bore).

III.1.2. Sulfuration suivie par spectroscopie Raman

Le suivi par spectroscopie Raman de la sulfuration de catalyseurs d'hydrodésulfuration s'effectue avec une cellule commerciale de type Harrick (Harrick Sci. high temperature reaction chamber) permettant d'atteindre une température de 500°C sous 1 à 3 bars. Cette cellule se compose d'un socle rectangulaire contenant en son centre le porte échantillon. Un dôme qui dans le cas de la sulfuration sous H₂/H₂S est en quartz vient recouvrir le porte échantillon (figure 15).

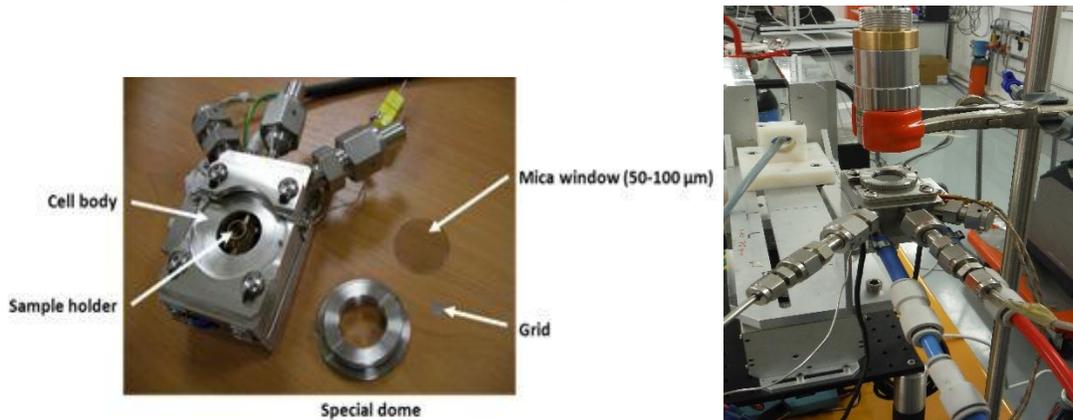


Figure 15 : Description de la cellule Harrick et cellule Harrick lors du suivi de la sulfuration de nos catalyseurs par spectroscopie Raman

Le socle rectangulaire comporte trois orifices de gaz (dont 2 sont seulement utilisés) pour évacuer, pressuriser ou faire circuler du gaz à travers l'échantillon. Le corps de la cellule et la fixation de la fenêtre sont en acier inoxydable chimiquement résistant.

III.2. Conditions d'acquisition des données expérimentales

Lors des analyses *in-situ* suivies par spectroscopie d'absorption des rayons X, une première mesure XAS est effectuée à température ambiante aux seuils K des promoteurs et du molybdène puis les catalyseurs sont sulfurés à 400°C avec une rampe en température de 3°C/min sous 15 mL/min de 10% H₂S/H₂. Les deux monochromateurs présents sur la ligne ROCK permettent un saut d'énergie entre les seuils K des promoteurs et le seuil K du molybdène toutes les 30 secondes, pour suivre simultanément la sulfuration des 2 ou 3 éléments sur le même échantillon. Les données sont collectées à chaque seuil pendant 27 sec. Après la montée en température, un palier de 2 heures à 400°C est effectué, avec cette fois-ci un saut entre seuils toutes les 305 secondes. Enfin, lorsque la cellule est refroidie à 30°C après sulfuration, une dernière mesure XAS est enregistrée aux seuils des promoteurs et à celui du molybdène, de 605 secondes par seuil.

IV. Traitement des données

IV.1. Extraction

L'acquisition des données sur la ligne ROCK produit des fichiers binaires au format nexus, qu'il faut alors convertir en fichier ascii. Pour cela de nouveaux outils développés par O. Roudenko, ingénieur transverse au sein de la division expérience de SOLEIL, ont été mis en place sur la ligne ROCK pour permettre une extraction simplifiée des données. Un exemple d'extraction est donné figure 16.

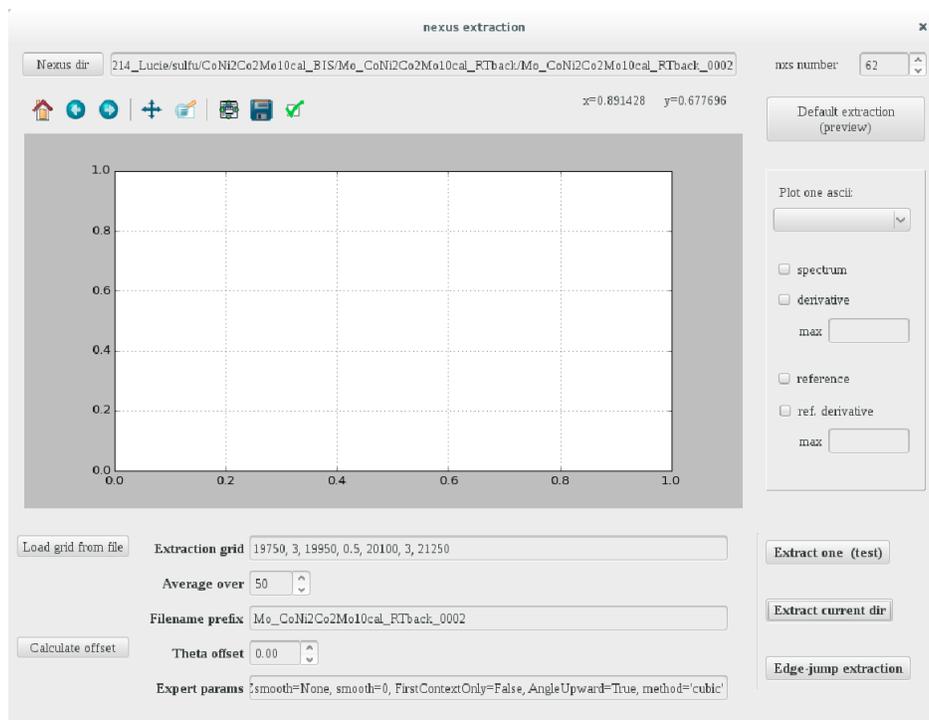


Figure 16 : extraction des spectres txt au seuil K du Mo de la rampe en température en utilisant `extract_gui`

Grille pour le nickel : pas de 2 eV entre 8100 et 8300 eV, pas de 0,2 eV entre 8300 et 8450 eV et enfin pas de 2 eV jusqu'à 9380 eV

Grille pour le cobalt : pas de 2 eV entre 7580 et 7690 eV, puis des pas de 0.2 eV jusqu'à 7820 eV et à nouveau des pas de 2 eV jusqu'à 8300 eV.

Grille pour le molybdène : pas de 3 eV entre 19800 et 19950 eV, puis de 0,5 eV entre 19950 et 20100 eV et enfin de 3 eV jusqu'à 21300 eV.

IV.2. Normalisation

Chaque spectre d'absorption collecté sur la ligne ROCK possède un spectre de référence associé, correspondant à une feuille métallique de l'élément sondé. En utilisant l'interface graphique pour les utilisateurs `normal_gui` les maximums de la dérivée première des références sont alignés pour tous les spectres expérimentaux de la réaction. Chaque spectre ainsi réaligné en énergie est ensuite normalisé en fonction de paramètres testés sur un spectre dit « pivot » et qui sont recalculés pour chaque spectre. L'utilisation de cette interface permet ainsi de normaliser un très grand nombre de spectres rapidement. Un exemple de normalisation est donné figure 17.

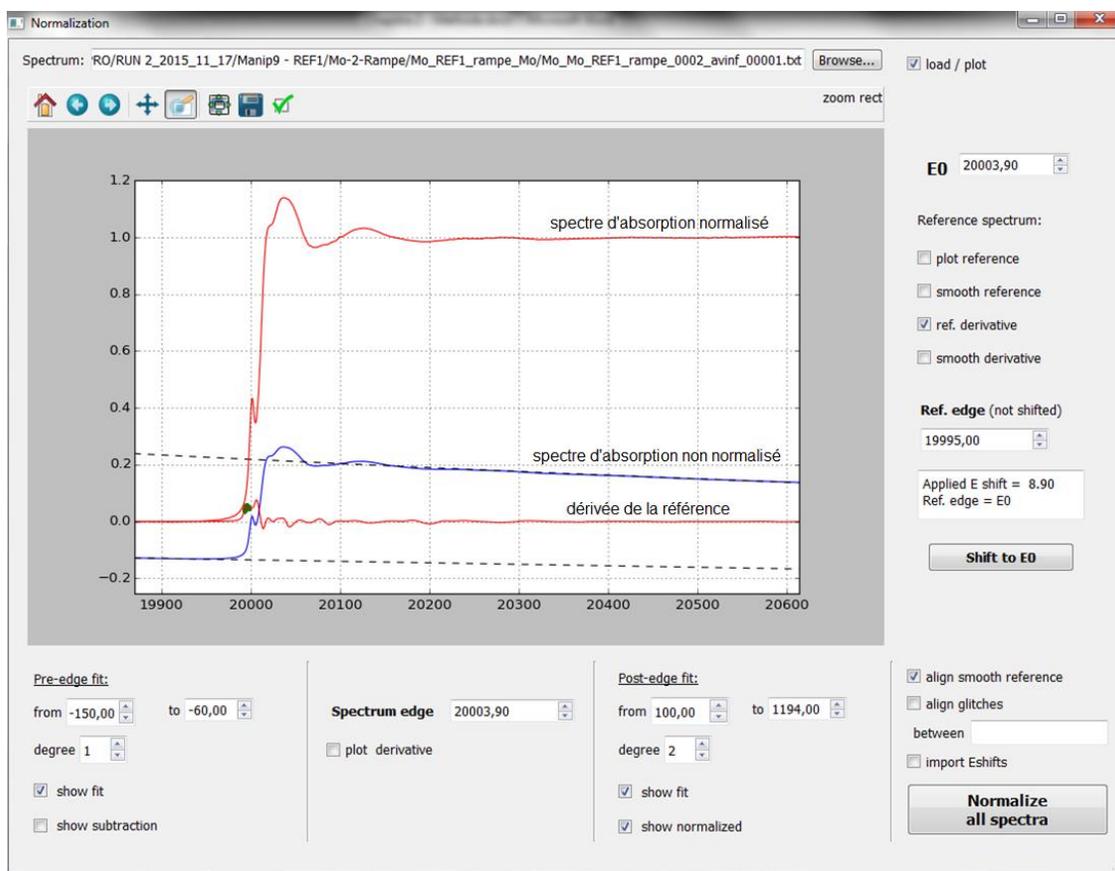


Figure 17 : normalisation des spectres au seuil K du Mo de la rampe en température en utilisant normal_gui

Normalisation pour le molybdène : $E_0 = 20003,9$ eV ; pré-seuil linéaire calculé entre -150 et -60 eV et post-seuil (polynôme de degré 2) calculé entre 100 et 1194 eV.

Normalisation pour le cobalt : $E_0 = 7709$ eV ; pré-seuil linéaire de -150 à -30 eV ; post-seuil (polynôme de degré 2) de 40 à 504,8 eV. En spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt les spectres expérimentaux sont alignés sur le « glitch » situé entre 7780 et 7800 eV. Le spectre qui sert de pivot pour l'alignement est quant à lui calibré en énergie sur la feuille de référence mesurée en même temps que lui et pour laquelle le maximum de la dérivée première est fixé à 7709 eV.

Normalisation pour le nickel : $E_0 = 8333$ eV ; pré-seuil linéaire de -300 à -60 eV ; post-seuil (polynôme de degré 2) de 150 à 1000 eV. Le spectre qui sert de pivot pour l'alignement est quant à lui calibré en énergie sur la feuille de référence en associant la position du 1^{er} maximum de la dérivée première à 8333 eV.

IV.3. Routine MCR-ALS

Expérimentalement, nous utilisons la chaîne de programme développé par Roma Tauler fonctionnant sous MATLAB pour effectuer les décompositions par MCR-ALS. Il s'agit d'une boîte à outils gratuite (<http://www.mcrals.info/>) [27].

Dans cette section, nous allons illustrer les différentes étapes de la mise en œuvre d'une minimisation par cet outil pour un système classique, ne présentant pas de déficience de rang ainsi que pour un système déficient.

IV.3.1. MCR-ALS pour les données ne présentant pas de déficience de rang

Dans un premier temps on choisit la matrice contenant les spectres expérimentaux que l'on veut décomposer par MCR-ALS, dans ce cas X (figure 18, flèche rouge). Puis il faut indiquer le nombre de composantes nécessaires pour expliquer la variance de ce jeu de données, déterminée en utilisant la décomposition en valeurs singulières (SVD). Dans l'exemple que nous avons choisi qui concerne la sulfuration du molybdène dans un catalyseur HDS il y a 4 composantes principales (figure 18(B)).

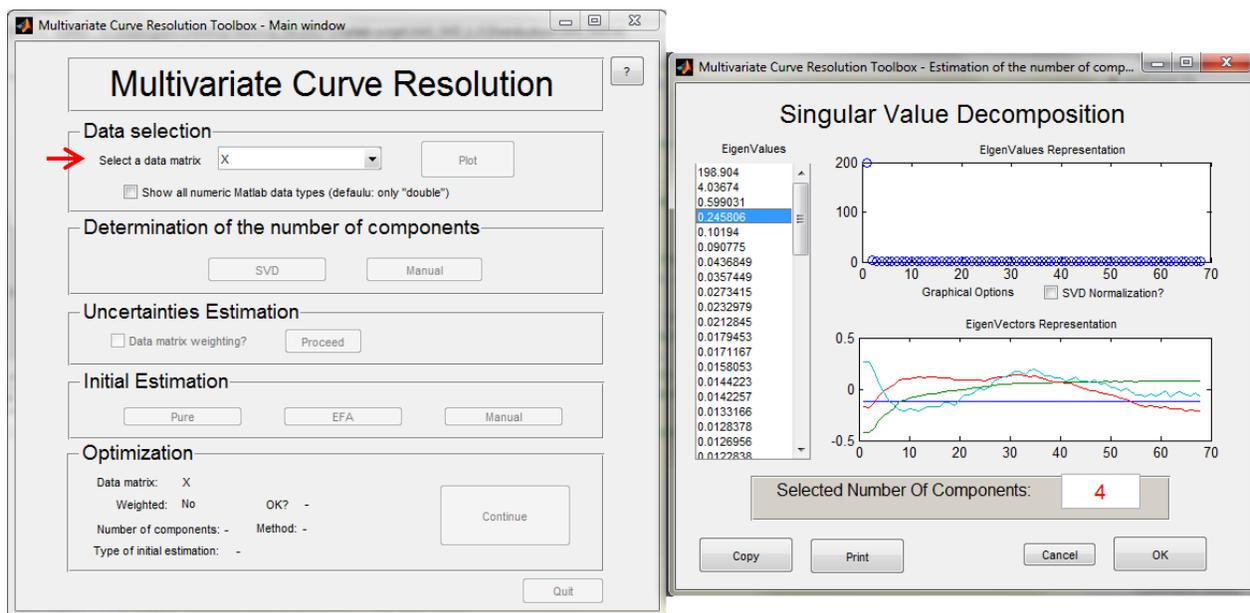


Figure 18 : Sélection de la matrice et détermination du nombre de composantes principales en utilisant la MCR-ALS

Une estimation initiale des spectres XAS de ces composantes est ensuite effectuée en utilisant la détection des variables pures (Pure) (figure 19(A)). Il est également possible d'utiliser l'analyse factorielle évolutive (EFA) (figure 19(B)) et dans ce cas on obtient une estimation initiale de la matrice de concentration. Les données collectées au seuil K du molybdène seront décomposées en utilisant EFA alors que pour les seuils K du Co et du Ni nous avons choisi d'utiliser Pure.

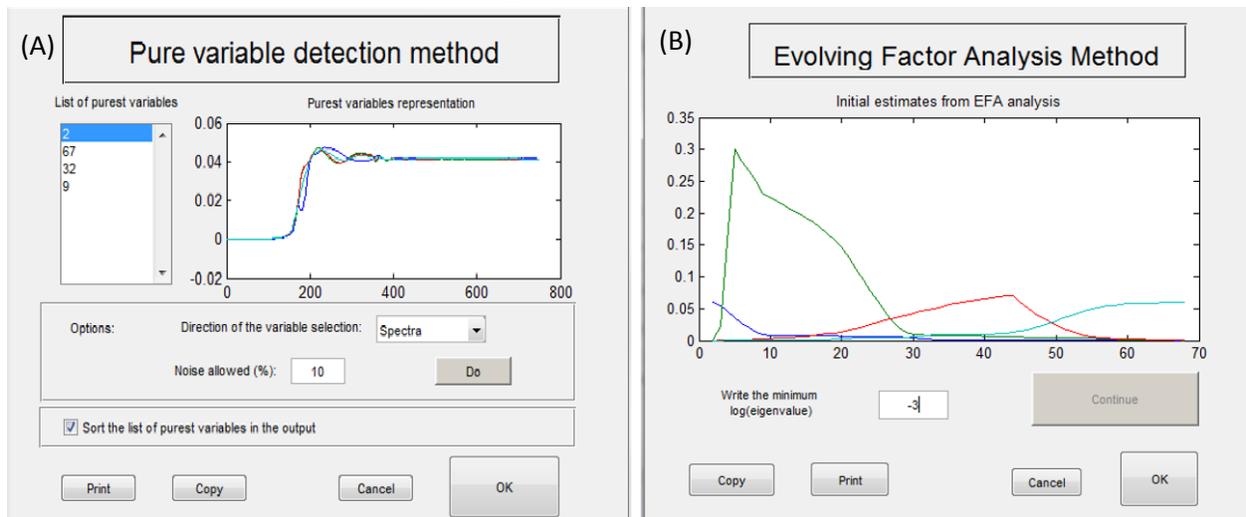


Figure 19 : estimation initiale des composantes lors de la sulfuration du molybdène en utilisant (A) PURE et (B) EFA

Les contraintes sont ensuite appliquées, dans un premier temps sur les profils de concentration (figure 20). La contrainte de non-négativité est toujours appliquée pour toutes les composantes principales. En revanche l'unimodalité, qui peut être appliquée sur un ou plusieurs profils de concentration, ne sera pas tout le temps utilisée. La fermeture du système est toujours appliquée.

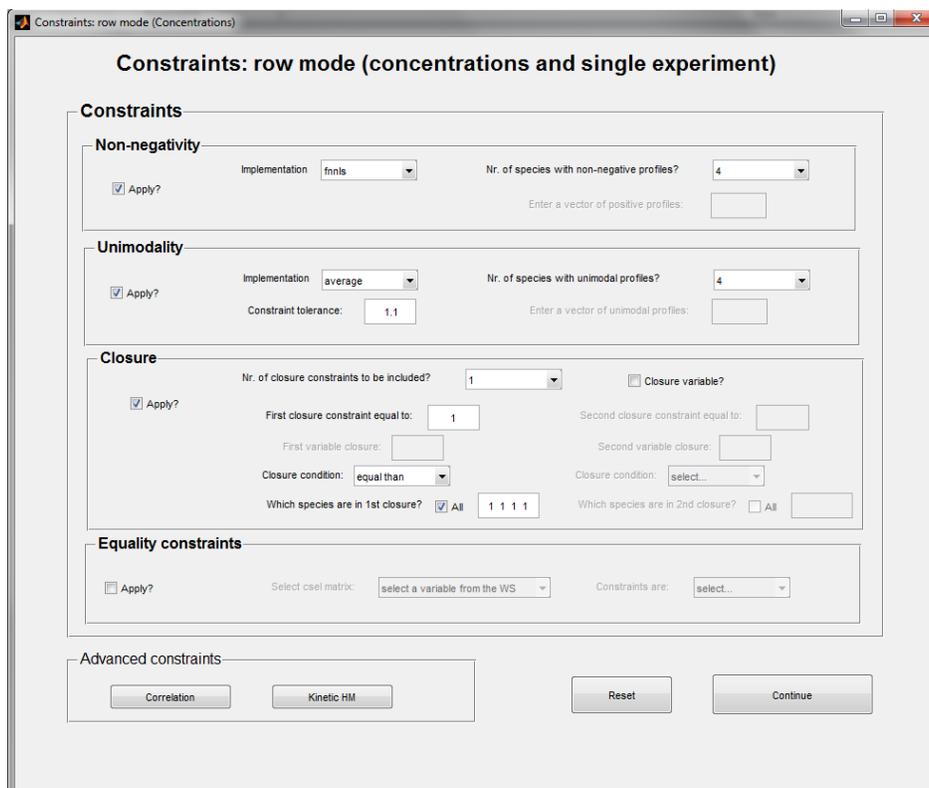


Figure 20 : contraintes appliquées sur les profils de concentration

Du côté des spectres XAS des espèces pures, une seule contrainte est appliquée pour ne pas obtenir de spectres XAS négatifs (figure 21).

The screenshot shows a software dialog box titled "Constraints: column mode (spectra and single technique)". It is organized into four main sections, each with an "Apply?" checkbox and various configuration options:

- Non-negativity:** The "Apply?" checkbox is checked. The "Implementation" dropdown is set to "fnls". The "Nr. of species with non-negative profiles?" dropdown is set to "4". There is a text input field for "Enter a vector of positive profiles:".
- Unimodality:** The "Apply?" checkbox is unchecked. The "Implementation" dropdown is set to "select...". The "Nr. of species with unimodal profiles?" dropdown is set to "select...". There is a text input field for "Constraint tolerance:" and another for "Enter a vector of unimodal profiles:".
- Closure:** The "Apply?" checkbox is unchecked. It includes a "Nr. of closure constraints to be included?" dropdown set to "select...". There is a "Closure variable?" checkbox which is unchecked. Below this are two columns of input fields: "First closure constraint equal to:", "Second closure constraint equal to:", "First variable closure:", and "Second variable closure:". There are also "Closure condition:" dropdowns set to "select..." and "Which species are in 1st closure?" and "Which species are in 2nd closure?" checkboxes, both set to "All". A red box labeled "Row closure is" is visible on the left side of this section.
- Equality constraints:** The "Apply?" checkbox is unchecked. It includes a "Select csel matrix:" dropdown set to "select a variable from the WS" and a "Constraints are:" dropdown set to "select...".

At the bottom of the dialog are three buttons: "Reset", "Back", and "Continue".

Figure 21 : contraintes appliquées aux spectres XAS des espèces pures

IV.3.2. MCR-ALS dans le cas de données présentant une déficience de rang

Dans ce cas, la première étape décrite figure 18 reste la même. Mais pour lever la déficience de rang selon la direction des concentrations qui caractérise certains jeux de données une seconde matrice est ajoutée à la première dans MATLAB. On a donc deux sous-matrices dans la matrice principale (figure 22).

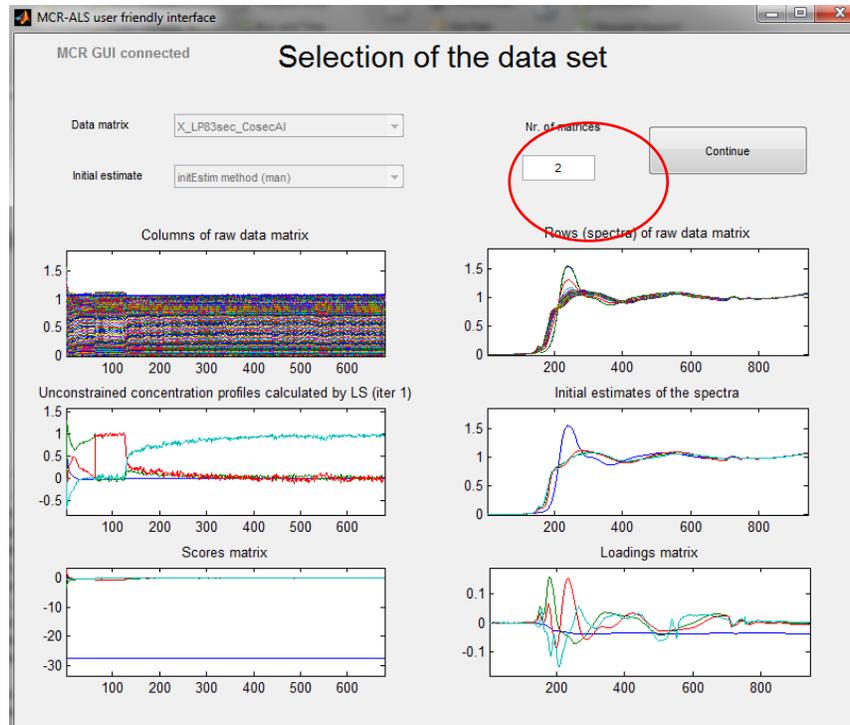


Figure 22 : sélection des données dans le cas d'une matrice principale contenant 2 sous-matrices

Pour traiter ce jeu de données nous avons utilisé des matrices dont le nombre de lignes (spectres) ont été augmentées conduisant à une résolution qui présentera une matrice commune S^T et des matrices de concentrations associées à chaque jeu de données : cette méthode basée sur la concaténation de 2 jeux de données dans la direction des colonnes correspond à une résolution dite column wise augmented data matrix (C dimension). En effet, ce sont le nombre de spectres expérimentaux qui sont augmentés et non pas le pas en énergie entre chaque point. Il faut ensuite définir le nombre de spectres qui correspondent au premier jeu de données (dans ce cas 62 spectres) ainsi qu'à la seconde sous-matrice (617 spectres) (figure 23).

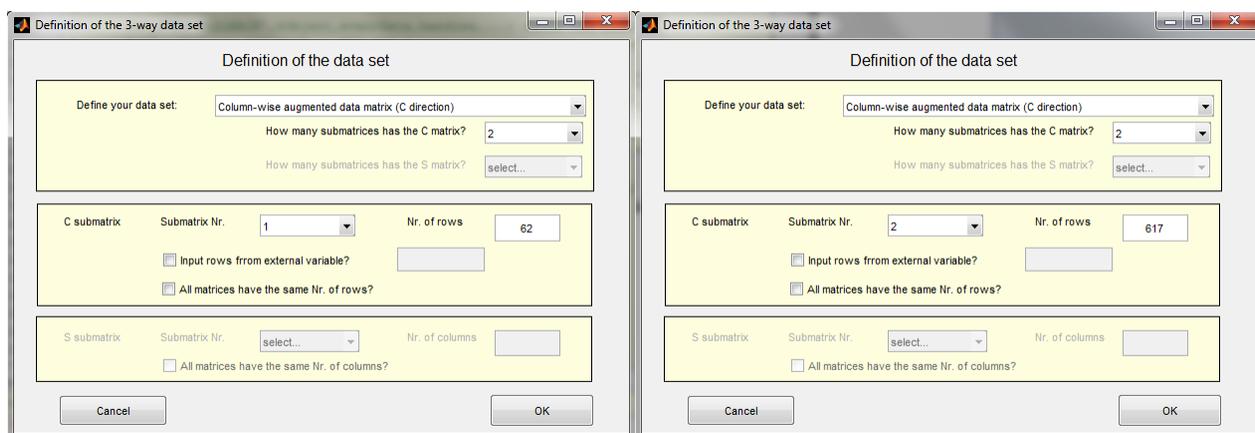


Figure 23 : sélection du nombre de spectres dans chaque sous-matrice

Par la suite les contraintes de non-négativité, d'unimodalité et de fermeture sont imposées, comme pour une analyse classique (figure 24). Dans ce cas une contrainte supplémentaire peut être ajoutée sous la forme d'une matrice, Csel, correspondant à une matrice profils de concentration. Le résultat MCR-ALS donne une matrice concentration dont les valeurs sont comprises entre 0 et 1 (correspondant à 0 et 100%). Ainsi la matrice Csel permet par exemple d'imposer que le premier spectre expérimental soit composé à 100% de l'espèce initiale.

Figure 24 : contraintes imposées aux profils de concentration dans le cas de la résolution d'une matrice déficiente de rang

Enfin, la contrainte de non négativité est imposée aux spectres XAS des espèces pures (figure 25). Selon les cas, une matrice Scel peut être ajoutée pour contraindre la MCR-ALS à partir d'un spectre XAS connu. Pour cela, une matrice type spectre est créée et contient le (ou les) spectre(s) connu(s) d'une (ou plusieurs) espèce(s) présente(s) dans le mélange.

Constraints: column mode (spectra and single technique)

Constraints

Non-negativity

Apply? Implementation: fnnls Nr. of species with non-negative profiles?: 4
 Enter a vector of positive profiles:

Unimodality

Apply? Implementation: select... Nr. of species with unimodal profiles?: select...
 Constraint tolerance: Enter a vector of unimodal profiles:

Closure

Apply? Nr. of closure constraints to be included?: select... Closure variable?
 First closure constraint equal to: Second closure constraint equal to:
 First variable closure: Second variable closure:
 Row closure is Closure condition: select... Closure condition: select...
 Which species are in 1st closure? All Which species are in 2nd closure? All

Equality constraints

Apply? Select csel matrix: Scel Constraints are: equal than

Reset Back Continue

Figure 25 : contraintes imposées aux spectres XAS des espèces pures dans le cas de la résolution d'une matrice déficiente de rang

IV.4. Artemis

La simulation des transformées de Fourier des spectres EXAFS obtenus est réalisée en utilisant le logiciel Artemis qui fait partie de la suite de programme développée par B. Ravel et M. Newville [28][29]. Les simulations sont dans un premier temps effectuées sur des composés de référence dont la structure cristalline est connue. Cette étape est essentielle pour tous les éléments sondés durant la transformation chimique (dans notre cas le molybdène, le cobalt et le nickel) car elle permet de déterminer les valeurs du paramètre de réduction d'amplitude et de enot. Ces valeurs seront utilisées dans un second temps pour réaliser les simulations des transformées de Fourier de composés inconnus obtenus par MCR-ALS et ainsi identifier la structure de ces composés. Pour le molybdène les composés de référence $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, Na_2MoO_4 et MoS_2 ont été simulés entre 2,8 et 11,7 \AA^{-1} pour nous permettre d'obtenir une valeur moyenne d'amplitude S_0^2 de 0,835 et un enot moyen de -3,98 eV (tableau 1).

Tableau 1 : simulations des transformées de Fourier mesurées à 77 K des composés de référence $Co_3Co_2Mo_{10}O_{38}H_4$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, Na_2MoO_4 et MoS_2 au seuil K du molybdène.

$Co_5Mo_{10}O_{38}H_4$	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	R factor	X ² red	Enot (eV)	Amp
Mo-O	1,71	2*	0,002	0,014	1186	-5,28	0,853
Mo-O	1,95	2*	0,007				
Mo-O	2,28	2*	0,004				
Mo-Co	3,04	0,4*	0,019				
Mo-Co	3,32	1*	0,019				
Mo-Mo	3,34	2*	0,006				
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	R factor	X ² red	Enot (eV)	Amp
Mo-O	1,72	2*	0,0004	0,047	274	-2,16	0,711
Mo-O	1,94	2*	0,0030				
Mo-O	2,21	1,7*	0,0078				
Mo-Mo	3,24	1,7*	0,0005				
Mo-Mo	3,41	1,7*	0,0004				
Na_2MoO_4	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	R factor	X ² red	Enot (eV)	Amp
Mo-O	1,78	4*	0,001	0,014	299	-2,56	0,872
Mo-Na	3,74	6*	0,009				
MoS_2	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	R factor	X ² red	Enot (eV)	Amp
Mo-S	2,40	6*	0,002	0,014	5057	-3,73	0,900
Mo-Mo	3,17	6*	0,002				

* valeurs fixes, issues de la structure cristallographique

Au seuil K du cobalt, les simulations sont effectuées en utilisant un k-range compris entre 3,5 et 10,3 Å⁻¹ ce qui correspond à un facteur d'amplitude S_0^2 moyen de 0,718 et un enot de -1,31 eV (tableau 2).

Tableau 2 : simulations des transformées de Fourier mesurées à 77 K des composés de référence $Co_3Co_2Mo_{10}O_{38}H_4$, Co_3O_4 et CoO au seuil K du cobalt.

$Co_5Mo_{10}O_{38}H_4$	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	R factor	X ² red	Enot (eV)	Amp
Co-O	1,87	1,6*	0,005	0,014	563	-1,55	0,913
Co-O	1,94	0,8*	0,001				
Co-O	2,08	3,6*	0,005				
Co-Co	2,80	0,4*	0,004				
Co-Mo	3,10	0,8*	0,007				
Co-Mo	3,29	2*	0,004				
Co-Mo	3,58	0,4*	0,001				
Co_3O_4	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	R factor	X ² red	Enot (eV)	Amp
Co-O	1,91	5,3*	0,003	0,011	299	-1,54	0,582
Co-Co	2,86	4*	0,003				
Co-Co	3,37	8*	0,005				
CoO	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	R factor	X ² red	Enot (eV)	Amp
Co-O	2,11	6*	0,013	0,019	1083	-0,84	0,660
Co-Co	3,02	12*	0,006				

* valeurs fixes, issues de la structure cristallographique

Au nickel, les simulations sont effectuées en utilisant un k-range compris entre 3,8 et 12,5 Å⁻¹, avec le facteur d'amplitude S₀² associée de 1,017 et enot à -1,10 eV, la fenêtre d'extraction utilisée est de type Kaiser-Bessel (dk=2).

Tableau 3 : simulations des transformées de Fourier mesurées à 77 K des composés de référence NiO et Ni(H₂O)₆ au seuil K du nickel.

<i>NiO</i>	R(Å) exp	N	σ ² (Å ²)	R factor	X ² red	Enot (eV)	Amp
Ni-O	2,08	6*	0,008	0,011	4570	-3,39	1,087
Ni-Ni	2,97	12*	0,006				
Ni-O	3,54	8*	0,004				
Ni-Ni	4,30	6*	0,002				
Ni-O	4,48	24*	0,036				
Ni-Ni	5,15	24*	0,007				
<i>Ni(H₂O)₆</i>	R(Å) exp	N	σ ² (Å ²)	R factor	X ² red	Enot (eV)	Amp
Ni-O	2,06	6*	0,004	0,004	844	1,18	0,948

* valeurs fixes, issues de la structure cristallographique

Références bibliographiques

- [1] C. Cartier Dit Moulin, M. Verdaguer, and V. Briois, "Seuils d'absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination," in *Actualité Chimique*, 2000, pp. 31–40.
- [2] D. C. Koningsberger and R. Prins, *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. 1988.
- [3] D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle, "New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray-absorption fine structure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 27, no. 18, pp. 1204–1207, 1971.
- [4] G. T. Seidler, D. R. Mortensen, A. S. Ditter, N. A. Ball, and A. J. Remesnik, "A Modern Laboratory XAFS Cookbook," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 712, p. 12015, 2016.
- [5] V. Briois, C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, T. Moreno, V. Pinty, A. Carcy, R. Girardot, and E. Fonda, "ROCK: the new Quick-EXAFS beamline at SOLEIL," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 712, p. 12149, 2016.
- [6] E. Fonda, A. Rochet, M. Ribbens, L. Barthe, S. Belin, and V. Briois, "The SAMBA quick-EXAFS monochromator: XAS with edge jumping," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 19, no. Pt 3, pp. 417–24, 2012.
- [7] C. La Fontaine, L. Barthe, A. Rochet, and V. Briois, "X-ray absorption spectroscopy and heterogeneous catalysis: Performances at the SOLEIL's SAMBA beamline," *Catal. Today*, vol. 205, pp. 148–158, 2013.
- [8] R. Frahm, M. Richwin, and D. Lützenkirchen-Hecht, "Recent Advances and New Applications of Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy," *Phys. Scripta*, vol. T115, pp. 974–976, 2005.
- [9] M. Maeder and A. D. Zuberbühler, "Nonlinear Least Squares Fitting of Multivariate Absorption Data," *Anal. Chem.*, vol. 62, no. 25, pp. 2220–2224, 1990.
- [10] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, C. Pichon, and V. Briois, "Co-K and Mo K edges Quick-XAS study of the sulphidation properties of Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts," *Comptes Rendus Chim.*, pp. 1–15, 2015.
- [11] M. Alier and R. Tauler, "Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems Multivariate Curve Resolution of incomplete data multisets," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 127, pp. 17–28, 2013.
- [12] A. de Juan, J. Jaumot, and R. Tauler, "Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem," *Anal. Methods*, vol. 6, no. 14, p. 4964, 2014.
- [13] W. H. Cassinelli, L. Martins, A. R. Passos, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. Rochet, and V. Briois, "Multivariate curve resolution analysis applied to time-resolved synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy monitoring of the activation of copper alumina catalyst," *Catal. Today*, vol. 229, pp. 114–122, 2014.
- [14] D. Oliveira de Souza, "Quick-Exafs and Hydrotreating Catalysts : Chemometric Contributions," Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2015.
- [15] A. Voronov, A. Urakawa, W. van Beek, N. E. Tsakoumis, H. Emerich, and M. Rønning, "Multivariate

- curve resolution applied to in situ X-ray absorption spectroscopy data: An efficient tool for data processing and analysis," *Anal. Chim. Acta*, vol. 840, pp. 20–27, 2014.
- [16] R. Tauler, A. Smilde, and B. Kowalski, "Selectivity, local rank, three-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution," *J. Chemom.*, vol. 9, no. 1, pp. 31–58, 1995.
- [17] A. de Juan and R. Tauler, "Multivariate Curve Resolution (MCR) from 2000: Progress in Concepts and Applications," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 36, no. 3–4, pp. 163–176, 2006.
- [18] M. Maeder, "Evolving factor analysis for the resolution of overlapping chromatographic peak," *Anal. Chem.*, vol. 59, pp. 527–530, 1987.
- [19] C. Ruckebusch and L. Blanchet, "Multivariate curve resolution: A review of advanced and tailored applications and challenges," *Anal. Chim. Acta*, vol. 765, pp. 28–36, 2013.
- [20] W. Windig and J. Guilment, "Interactive self-modeling mixture analysis," *Anal. Chem.*, vol. 63, no. 14, pp. 1425–1432, 1991.
- [21] M. R. J. Hachey, A. Bogomolov, K. C. Gordon, and T. Rades, "How Using Raman Spectroscopy and SIMPLISMA Can Accelerate the Study of Polymorphs: A Case Study Using Carbamazepine," *Am. Pharm. Rev.*, vol. June, pp. 17–21, 2004.
- [22] C. Ruckebusch, A. De Juan, L. Duponchel, and J. P. Huvenne, "Matrix augmentation for breaking rank-deficiency: A case study," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 80, no. 2, pp. 209–214, 2006.
- [23] J. Saurina, S. Hernández-Cassou, R. Tauler, and A. Izquierdo-Ridorsa, "Multivariate resolution of rank-deficient spectrophotometric data from first-order kinetic decomposition reactions," *J. Chemom.*, vol. 12, no. 3, pp. 183–203, 1998.
- [24] F. W. Lytle, R. B. Gregor, E. C. Marques, D. R. Sandstrom, G. H. Via, and J. H. Sinfelt, "Structural genesis of Pt on SiO₂ : Determination by X-ray absorption spectroscopy," *J. Catal.*, vol. 95, no. 2, pp. 546–557, 1985.
- [25] F. W. H. Kampers, T. M. J. Maas, J. Van Grondelle, P. Brinkgreve, and D. C. Koningsberger, "An in situ cell for transmission EXAFS measurements on catalytic samples," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 60, no. 8, pp. 2635–2638, 1989.
- [26] B. S. Clausen and H. Topsøe, "In Situ high pressure, high temperature XAFS studies of Cu-based catalysts during methanol synthesis," *Catal. Today*, vol. 9, no. 1–2, pp. 189–196, 1991.
- [27] J. Jaumot, R. Gargallo, A. De Juan, and R. Tauler, "A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: A new tool for multivariate curve resolution in MATLAB," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 76, no. 1, pp. 101–110, 2005.
- [28] B. Ravel and M. Newville, "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 12, no. 4, pp. 537–541, 2005.
- [29] B. Ravel and M. Newville, "geological materials ATHENA and ARTEMIS : Interactive Graphical Data Analysis using IFEFFIT," *Phys. Scr.*, vol. T115, pp. 1007–1010, 2005.

Chapitre 3 :

Etude de la sulfuration de composés modèles au molybdène

Table des matières

Chapitre III : Etude de la sulfuration de composés modèles au molybdène	76
<i>Introduction</i>	<i>76</i>
<i>I. Résultats de l'analyse ex-situ des composés modèles</i>	<i>76</i>
I.1. Corrélation entre position du seuil, degré d'oxydation, nombre de ligands ou distances métal-ligand	76
I.2. Liaisons caractéristiques.....	79
I.3. Structure de l'intermédiaire de sulfuration MoS ₃	82
I.4. Etude par spectroscopie Raman de l'alumine sous H ₂ S/H ₂ en température	84
<i>II. Sulfuration in-situ des composés modèles</i>	<i>85</i>
II.1. Décomposition thermique de (NH ₄) ₂ MoS ₄ sous atmosphère H ₂ /H ₂ S.....	85
II.2. Décomposition thermique de (NH ₄) ₂ MoO ₂ S ₂ sous H ₂ S/H ₂	89
II.3. Décomposition thermique de [N(CH ₃) ₄] ₄ Mo ₆ O ₆ S ₁₄ sous H ₂ S/H ₂	94
II.4. Décomposition thermique de (NH ₄) ₂ Mo ₃ S ₁₃ .nH ₂ O sous H ₂ S/H ₂	99
II.5. Sulfuration du composé à structure cubane [Mo ₃ S ₄ (acac) ₃ (H ₂ O) ₃] ₄ .SiW ₁₂ O ₄₀	105
<i>Conclusions</i>	<i>109</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>110</i>

Chapitre III : Etude de la sulfuration de composés modèles au molybdène

Introduction

Afin de mieux comprendre l'activation des phases d'Anderson supportées sur alumine, nous avons pris le parti d'étudier la sulfuration de quelques-uns des systèmes modèles de molybdène dont nous avons fait les synthèses. Cette approche n'est pas nouvelle en soi et d'autres que nous ont exploré cette voie dans le passé y compris par XAS [1][2][3][4]. Il est à noter que toutes les études présentées dans la littérature convergent vers la formation de MoS_2 à l'issue de la décomposition en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Il nous semblait intéressant de parcourir le même chemin armé des outils d'analyse multivariée de données XAS qui permettent aujourd'hui une compréhension plus fine des réactions impliquées dans les décompositions en température par l'isolement des spectres purs des espèces et la variation de concentration de ces espèces.

I. Résultats de l'analyse *ex-situ* des composés modèles

L'annexe 1 présente les différents oxysulfures et sulfures de molybdène synthétisés et caractérisés en utilisant la spectroscopie Raman, la diffraction et l'absorption des rayons X. Neuf composés ont été synthétisés pour servir de base de données. Chaque composé possède un degré d'oxydation ainsi qu'un environnement qui lui est propre, permettant ainsi d'obtenir des corrélations entre l'énergie à mi-hauteur, le degré d'oxydation du molybdène ainsi que la nature des voisins l'entourant. Cette analyse sur les composés modèles nous a permis en outre de nous documenter sur les environnements cristallographiques caractéristiques des oxysulfures et sulfures de molybdène, les différents types de liaisons avec le ligand soufre et les distances caractéristiques entre atomes de Mo dans ces composés selon leur degré d'oxydation. Nous présentons ci-dessous la synthèse des résultats présentés en annexe.

I.1. Corrélation entre position du seuil, degré d'oxydation, nombre de ligands ou distances métal-ligand

Sur la figure 1 est reporté l'ensemble des spectres XANES enregistrés au seuil K du molybdène sur les composés modèles synthétisés et caractérisés en annexe. Les positions des énergies à mi-hauteur, $E_{1/2}$, obtenues sur ces spectres XANES sont rassemblées dans le tableau 1. Cette valeur est associée à une feuille de métal de référence de molybdène dont le maximum de la dérivée première est positionné à 20003,9 eV en accord avec les conventions prises par le groupe allemand de Haumann. [5][6] Ce choix nous permet d'inclure dans les résultats obtenus pour notre collection de spectres certains de ceux publiés dans le domaine par ce groupe. [5][6] Afin de compléter notre description de la variation de la position du seuil d'absorption en fonction de l'état d'oxydation ou de l'environnement, nous avons ajouté quelques-unes des références oxydes que nous avons utilisées comme composés modèles lors de l'analyse EXAFS au chapitre 2.

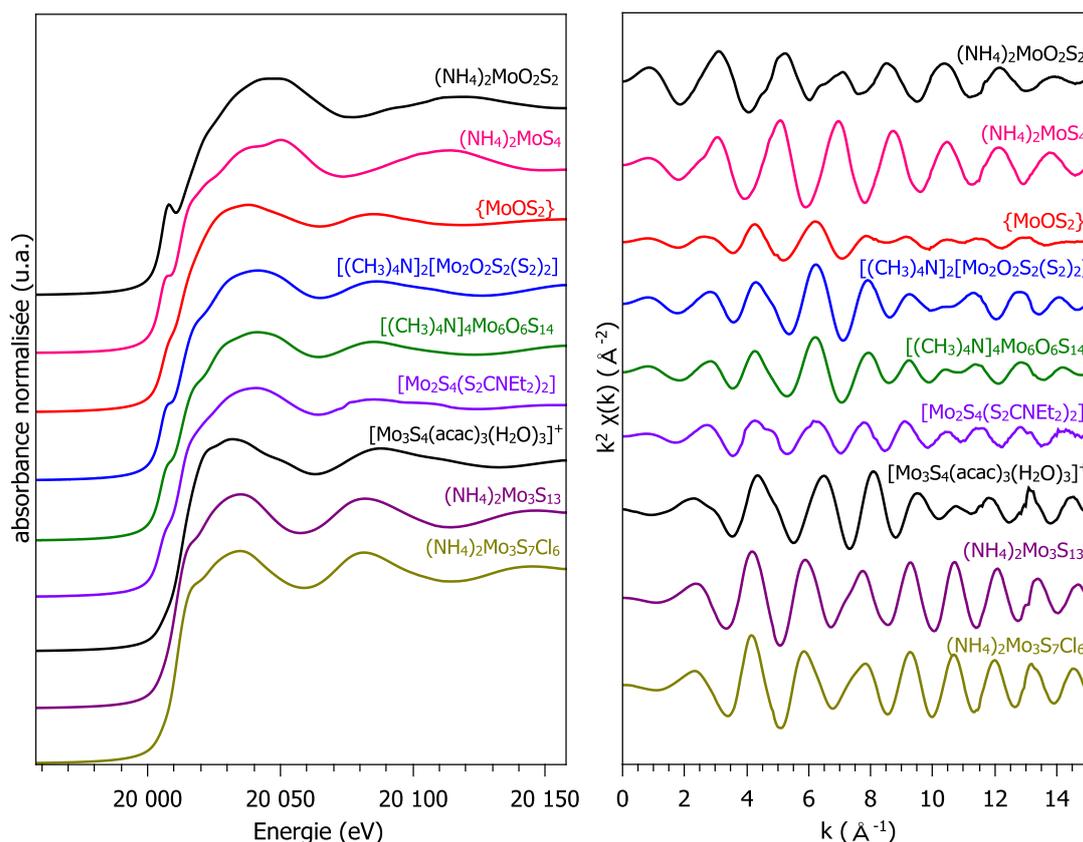


Figure 1 : spectres XANES et oscillations EXAFS collectés à 77K des composés modèles au molybdène

Tableau 1 : corrélation entre l'environnement du Mo, son degré d'oxydation et l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption

		Mo(VI) E(eV)	Mo(V) E(eV)	Mo(IV) E(eV)
OXYDES	Na ₂ MoO ₄	20018,4		
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	20017,6		
	MoO ₃	20017,6		
	MoO ₂			20014,7
	(NH ₄) ₂ MoO ₂ S ₂	20013,1		
OXY-SULFURES	{MoOS ₂ }		20011,4	
	[(CH ₃) ₄ N] ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₂ (S ₂) ₂]		20011,4	
	[N(CH ₃) ₄] ₄ Mo ₆ O ₆ S ₁₄		20011,2	
SULFURES	[Mo ₃ S ₄ (acac) ₃ (H ₂ O) ₃] ₄ ·SiW ₁₂ O ₄₀			20011,9
	(NH ₄) ₂ Mo ₃ S ₇ Cl ₆			20011,0
	(NH ₄) ₂ MoS ₄	20010,9		
	[Mo ₂ S ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂]		20010,9	
	MoS ₂			20010,4
	(NH ₄) ₂ Mo ₃ S ₁₃			20010,2

L'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X pour obtenir une corrélation de la position de la rampe d'absorption au seuil K de l'atome absorbant ($E_{1/2}$) avec le degré d'oxydation formel de ce dernier est assez fréquente dans la littérature. Dans le cas du molybdène, on constate figure 2 qu'il y a une grande variation de $E_{1/2}$ pour un degré d'oxydation formel du molybdène. Si la position à mi-hauteur des oxydes (+VI) est au-dessus de 20017 eV, la substitution des oxygènes par des sulfures la fait varier entre 20017,5 [5] et 20013,1 eV, pour finir autour de 20011 eV pour $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. La même analyse peut être réalisée pour les composés Mo(V) et Mo(IV). On constate en fait sur la figure 2 que la dispersion autour des droites de corrélation reportées est faible au sein d'une famille avec une seule nature de ligands (oxyde de molybdène ou sulfure de molybdène) et devient importante au sein de la famille des oxy-sulfures de molybdène. La dispersion s'explique par une grande variation du nombre de ligands O et S autour du Mo qui affecte énormément la position en énergie de l'orbitale moléculaire anti-liante vide vers laquelle transite le photoélectron lors de l'absorption du photon [7]. Le recouvrement entre les orbitales atomiques de l'oxygène et du molybdène est plus fort qu'entre le soufre et le molybdène ce qui entraîne un déplacement des niveaux anti-liants vides à plus hautes énergies expliquant par là même le positionnement à plus haute énergie du seuil d'absorption des oxydes par rapport aux sulfures. La corrélation de $E_{1/2}$ avec le nombre de ligands oxo ou sulfure (sans distinction de la nature sulfido ou disulfido) dans la première sphère de coordination avec la position du seuil n'est néanmoins guère plus satisfaisante comme le montre la figure 3 avec des facteurs de mérite autour de 0,85. Ceci reflète la grande variance des distances métal-ligand pour les différents ligands oxo, sulfido et disulfido qui eux-mêmes varient avec le degré d'oxydation formel du Mo. En fait la meilleure des corrélations possible est obtenue en traçant figure 4 la distance métal-ligand moyenne (issue des résultats de diffraction de rayons X) dans la première sphère de coordination du Mo. Pour les composés de molybdène analysés dans ce travail, la dispersion se resserre autour de la droite de corrélation avec un facteur de mérite de 0.886.

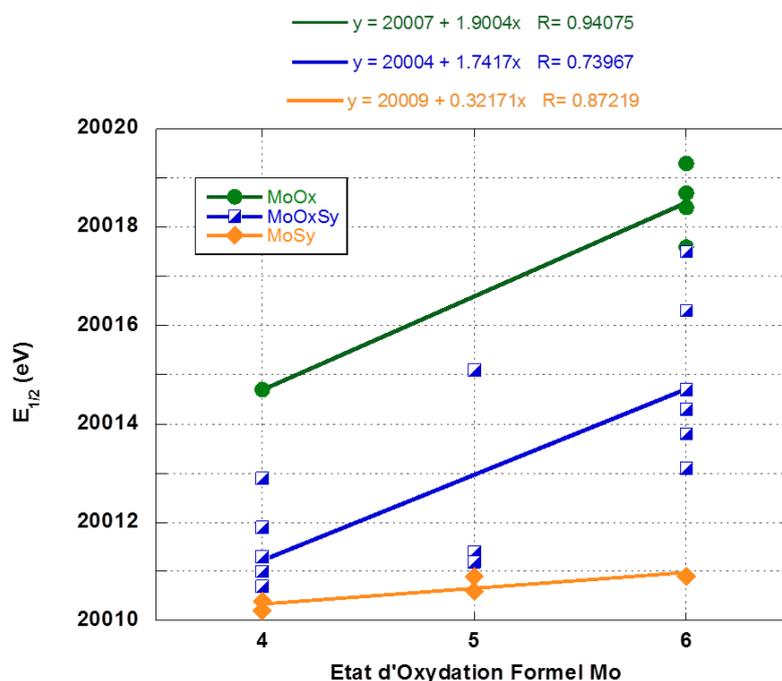


Figure 2 : Position en énergie à mi-hauteur du seuil K du molybdène en fonction du degré d'oxydation formel du Mo pour les composés du tableau 1 et de certains composés publiés par le groupe de Haumann dans [5][6]

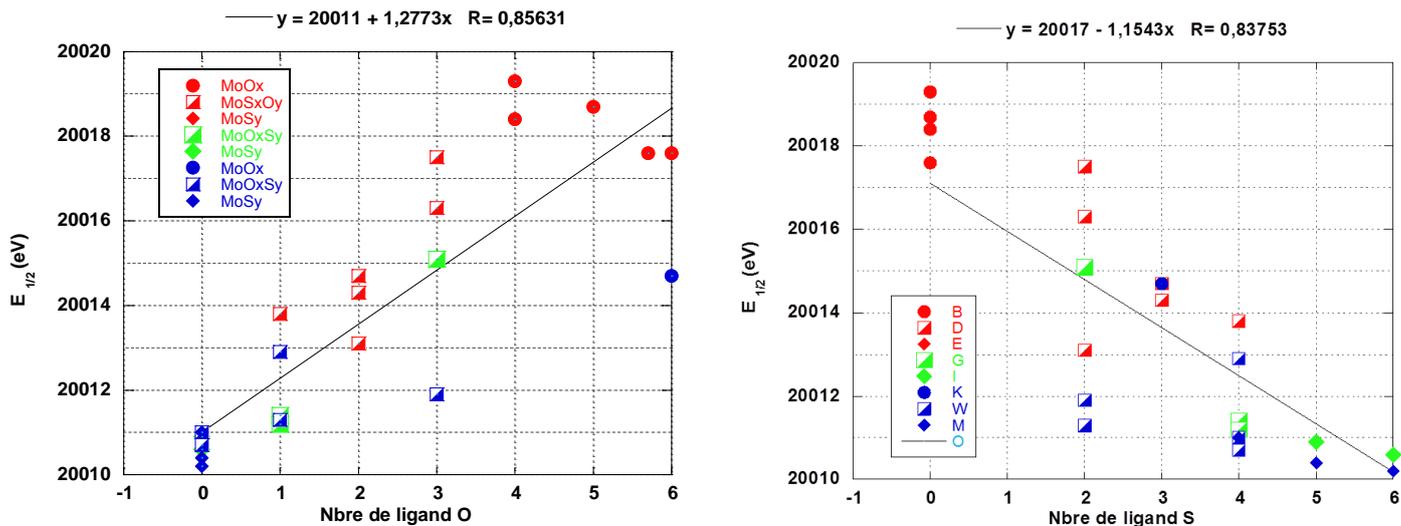


Figure 3 : Position en énergie à mi-hauteur du seuil K du molybdène en fonction du nombre de ligands O ou S autour du Mo dans la première sphère de coordination des composés du tableau 1 et de ceux publiés par le groupe de Haumann dans [5][6]

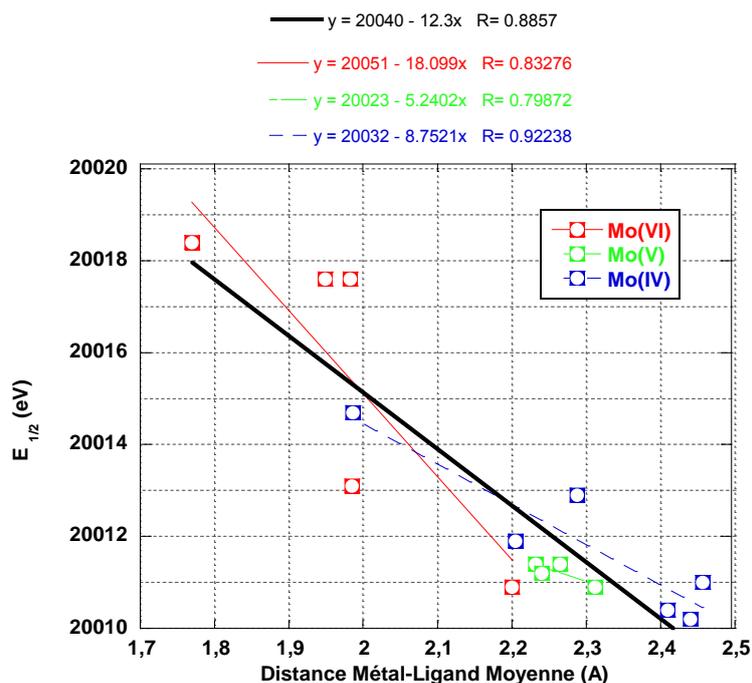


Figure 4 : Position en énergie à mi-hauteur du seuil K du molybdène en fonction de la distance moyenne métal-ligand dans la première sphère de coordination des composés du tableau 1 et de ceux publiés par le groupe de Haumann dans [5][6]

I.2. Liaisons caractéristiques

Durant notre analyse des composés modèles sulfures et oxysulfures nous avons relevé les positions de certaines contributions des transformées de Fourier des composés modèles étudiés et obtenu des valeurs caractéristiques de certaines distances métal-ligand, ces distances métal-ligand variant en fonction du degré d'oxydation du Mo.

Dans un premier temps, les distances cristallographiques de certains composés de référence sont présentées tableau 2.

Tableau 2 : liaisons caractéristiques présentes dans certains composés modèles caractérisés en annexe de ce chapitre et obtenues par diffraction

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ [1]	N	R(Å)	R(Å) exp	$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2^{2-}$ [8]	N	R(Å)	R(Å) exp
Mo-Ot	2	1,72	1,75	Mo-Ot	1	1,67	1,68
Mo-St	2	2,21	2,22	Mo-Sp	2	2,32	2,34
				Mo-{S ₂ }t	2	2,41	2,40
				Mo-Mo	1	2,82	2,85
$[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ [9]	N	R(Å)	R(Å)	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ [10]	N	R(Å)	R(Å)
Mo-St	1	2,04	1,87	Mo-S	1	2,36	2,38
Mo-Sp	2	2,31	2,27	Mo-{S ₂ }t	6	2,45	2,45
Mo-Sl	2	2,45	2,41	Mo-Mo	2	2,72	2,73
Mo-Mo	1	2,80	2,85				

La figure 5 reporte les transformées de Fourier présentées en annexe.

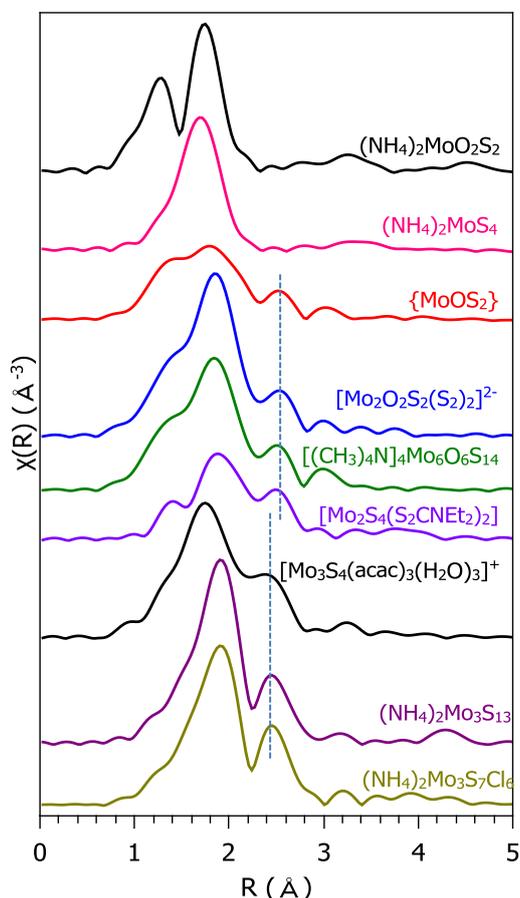


Figure 5: transformées de Fourier des composés modèles présentés en annexe

Les liaisons caractéristiques de chaque composé synthétisé sont déterminées à partir de simulations, en ajoutant des contributions. Les transformées de Fourier peuvent alors être déconvoluées sous la forme de plusieurs contributions, comme présenté figure 6 dans les cas de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$, $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ et MoS_2 .

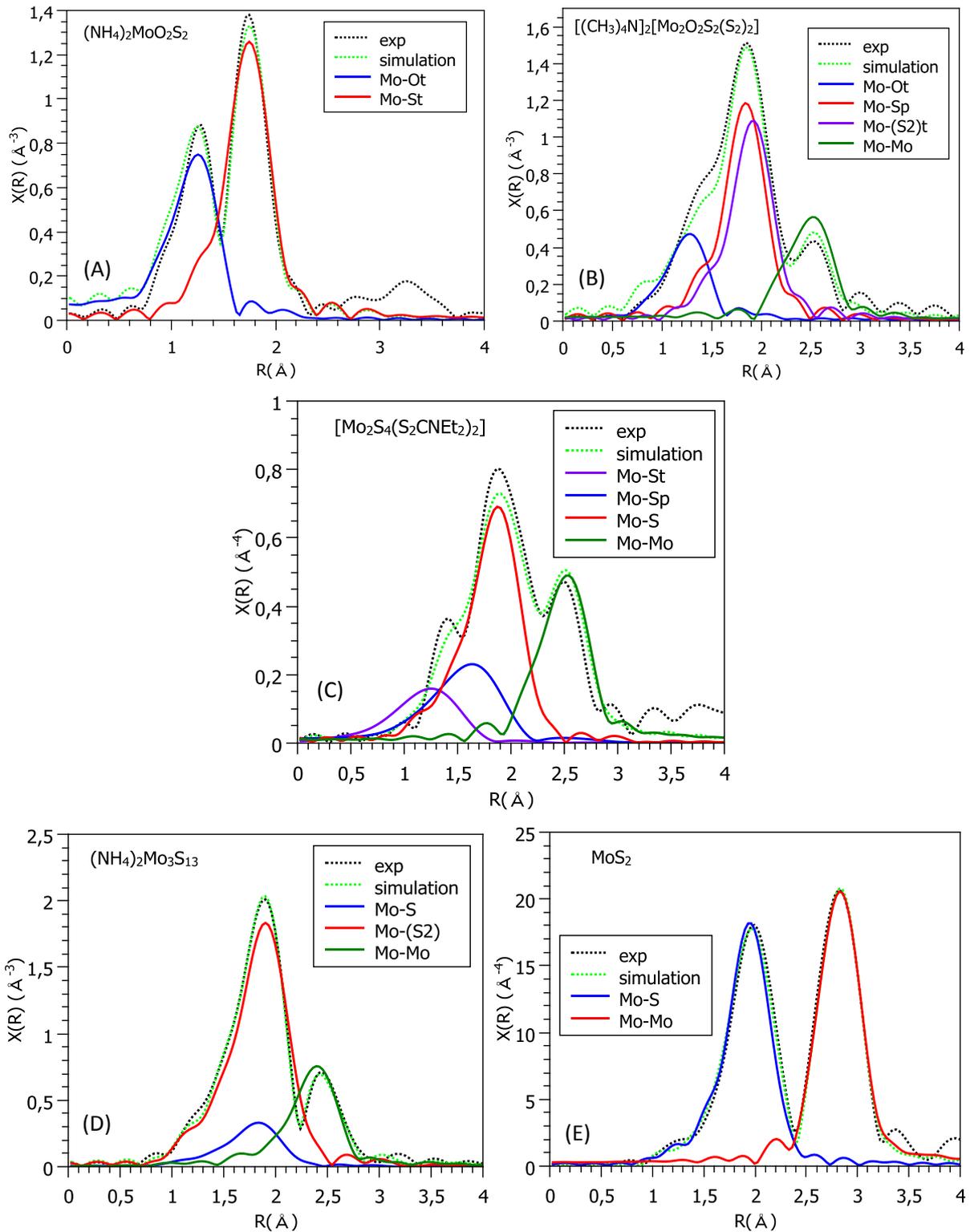


Figure 6 : Transformées de Fourier expérimentales et obtenues par simulation et chemins utilisés pour expliquer le signal obtenu pour (A) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$, (B) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$, (C) $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$, (D) $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ et (E) MoS_2 .

A partir de ces décompositions et des données de la littérature, il est possible de répertorier les distances caractéristiques des sulfures et oxysulfures de molybdène en fonction de son degré

d'oxydation (tableau 3). Ces résultats nous serviront de base de données lors de l'étude de la sulfuration de catalyseurs d'hydrotraitement (chapitre 5).

Tableau 3 : contributions Mo-O, Mo-S et Mo-Mo en fonction du degré d'oxydation du molybdène reportées dans les structures cristallographiques

Mo	Mo (VI) R (Å)	Mo(V) R (Å)	Mo(IV) R (Å)
O _t	1,72	1,66- 1,68	2,19 [#]
S _t	2,18-2,22	1,94 [°] -2,04	
Sp	-	2,30-2,32	2,28 [≈] 2,41 [°]
{S ₂ } _t		2,41-2,47	2,41-2,49
{S ₂ } _p	-	2,30 [□] - 2,44	2,42- 2,49
μ ₃ -S		2,39	2,34-2,36
Mo		2,80-2,83	2,72 [≈] -2,74 3,17 [°]

[#] associé à une molécule d'eau

[°] Mo₂S₄(S₂CN(C₄H₉)₂)₂[11]

[□] Mo₂S₄(S₂CN(C₂H₅)₂)₂[9]

[≈] que l'on retrouve dans la phase MoS₃ et [°] que l'on retrouve dans la phase MoS₂

I.3. Structure de l'intermédiaire de sulfuration MoS₃

Avant d'exposer les résultats obtenus pendant la sulfuration de certains composés modèles au molybdène il nous semble important de faire un point sur la structure de la phase MoS₃ postulée comme intermédiaire de la sulfuration des oxydes de molybdène en MoS₂.

En effet, des études concernant la formation de la phase active MoS₂ ont observé une phase intermédiaire riche en soufre, MoS₃, et ont cherché à en caractériser la structure. L'analyse des fonctions de distribution radiale (RDF) a indiqué que MoS₃ pouvait être considéré comme un composé dont la structure possède une liaison métal-soufre similaire à celle de l'anion W₃S₉²⁻[12]. En 1980, Liang et al.[2] ont proposé un nouveau modèle structural pour MoS₃ (figure 7 (A)) basé sur la structure déterminée par absorption des rayons X (EXAFS) et par spectroscopie de photoélectrons (XPS). Ce modèle comprend un arrangement en chaîne d'atomes de molybdène, qui ont une coordination de type prismatique trigonale avec six atomes de soufre premiers voisins. Les atomes adjacents de molybdène sont reliés par trois atomes de soufre le long de la chaîne. La structure possède alternativement une distance métal-métal plus courte liée à la présence d'une liaison S-S de type disulfure. Selon cette description, on observe donc deux distances Mo-Mo, une courte distance à 2,76 Å et une plus longue à 3,15 Å. La formule chimique globale associée à cet arrangement structural de MoS₃ est Mo^V(S₂²⁻)_{1/2}(S²⁻)₂. D'autres études sont apparues en accord avec cette structure, en particulier avec la présence de deux distances Mo-Mo différentes.[13]

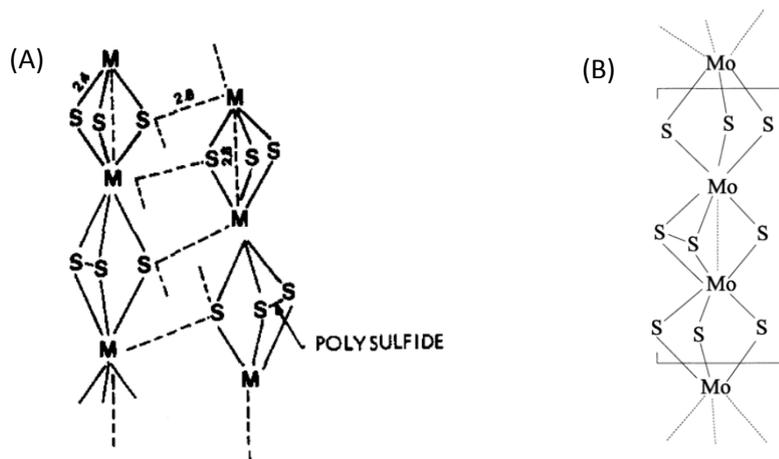


Figure 7 : (A) Structure de MoS₃ selon Liang et al.[2] et (B) structure de MoS₃ selon Hibble et al.[3]

En 1995, Hibble et al.[3] ont synthétisé par quatre méthodes différentes la phase MoS₃ qu'ils ont ensuite caractérisée par absorption des rayons X. Trois voies de synthèse utilisent la décomposition du tetrathiomolybdate d'ammonium, (NH₄)₂MoS₄. La première se fait par décomposition en température, à 200°C pendant 24 heures sous vide dynamique. Le tetrathiomolybdate est également décomposé par ajout d'acide chlorhydrique ou par ajout de piperazine dihydrochlorique. La dernière synthèse se fait par sulfuration sous H₂S de molybdate de sodium en milieu acide. Les quatre voies de synthèse ont donné des spectres d'absorption similaires, avec une liaison Mo-S à 2,43 Å et une distance entre les atomes de molybdènes de 2,77 Å. La liaison Mo-Mo à longue distance (3,15 Å) relevée par les travaux de Liang et al.[2] n'est pas observée dans les travaux de Hibble, ce que les auteurs expliquent par l'éventuelle présence d'impuretés MoS₂ dans la phase MoS₃ synthétisée dans les études précédentes. En s'appuyant sur des données EXAFS et infrarouge [3] un modèle en chaîne légèrement différent de celui proposé par Liang et al [2] a été alors postulé par Hibble et al. pour rendre compte de l'absence de la distance longue Mo-Mo à 3,16 Å. Il s'appuie sur l'enchaînement d'unités similaires de type Mo₂S₉ [3]. Avec ce modèle, MoS₃ présente toujours comme formulation Mo^V(S₂²⁻)_{1/2}(S²⁻)₂ (figure 7 (B))[3].

La même année, Weber et al.[4] revisitent la structure de MoS₃ en faisant réagir du MoS₃ avec des solutions de NH₃ et KCN. En effet ces réactions forment respectivement (NH₄)₂[Mo^{IV}₃S₁₃].H₂O et K₅[Mo^{IV}₃S₄(CN)₉.2H₂O. Dans les deux complexes formés l'XPS révèle que le molybdène est au degré d'oxydation +IV. Les auteurs ont donc conclu que la structure proposée par Liang et al.[2] où le molybdène est au degré d'oxydation +V en configuration de type prisme trigonale est impossible. Les analyses XPS du pic S_{2p} effectuées par Weber et al.[4] leur ont également permis de montrer la présence de plusieurs types de ligands soufre dans la structure de MoS₃, notamment des disulfures pontants et terminaux (S₂²⁻) et des sulfures pontants (S²⁻). Ils ont donc pu proposer un nouveau modèle de polymérisation des clusters trimétalliques {Mo^{IV}₃} tels que {Mo₃S₇}⁴⁺ et {Mo₃S₄}⁴⁺ représentés figure 8 par les unités (I), (II), (III) et (IV). Dans ce modèle les unités peuvent se lier entre elles de deux façons différentes. Si deux unités adjacentes ont un soufre terminal, la liaison peut se faire *via* une liaison [Mo-(S)₂-Mo] (flèches rouge). Si uniquement une unité possède un soufre terminal alors la liaison formée est du type {Mo-S-Mo} (flèches bleues). Les molybdènes possédant des disulfures terminaux ne sont pas modifiés (flèches noires).

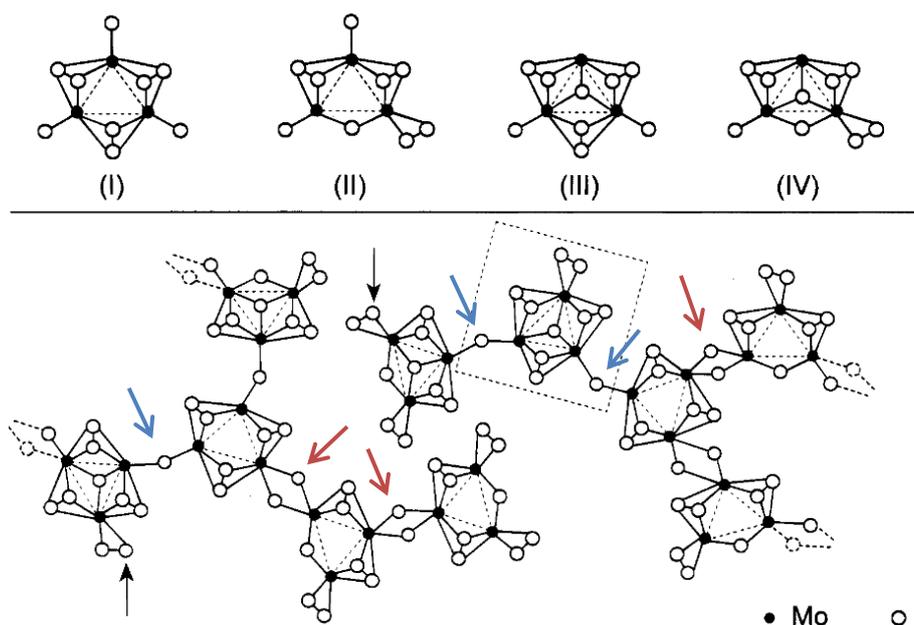


Figure 8 : modèle de polymérisation des clusters (I), (II), (III) et (IV) proposé pour la structure de MoS_3 [4]

Enfin en 2004, Hibble et al.[14] ont modélisé la structure de MoS_3 par Monte Carlo Inverse. Un nouveau modèle en chaîne basé sur la formulation $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{S}_2^{2-})_{1/2}(\text{S}^{2-})_2$ a été proposé dans lequel les ligands disulfures pontent chaque atome de molybdène et où le molybdène est au degré d'oxydation +IV (figure 9).

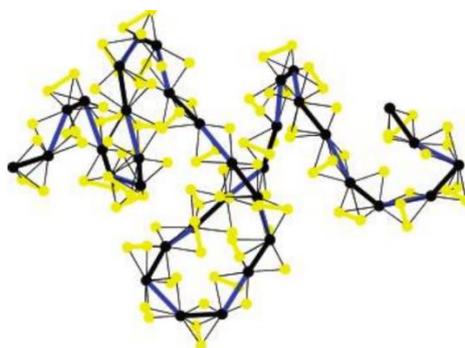


Figure 9 : structure de $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{S}_2^{2-})_{1/2}(\text{S}^{2-})_2$ selon Hibble et al.[14]

Ce modèle qui rend compte des résultats de diffraction de neutrons réfute le modèle de Weber et al. [4] mais a au moins le mérite de clore le débat au sujet du degré d'oxydation du molybdène dans ce composé en s'accordant avec l'étude de Weber sur $\text{Mo}(\text{IV})$.

Quel que soit le modèle structural proposé pour MoS_3 (Hibble ou Weber) les auteurs s'accordent sur les distances Mo-S et Mo-Mo observables qui sont de 2,41 et 2,76 Å.

I.4. Etude par spectroscopie Raman de l'alumine sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ en température

L'alumine est le diluant que nous avons utilisé dans ce chapitre, pour permettre de nous rapprocher des conditions de nos catalyseurs d'hydrodésulfuration. Nous avons donc effectué une expérience correspondant à un blanc contenant uniquement de l'alumine pour déterminer son comportement en spectroscopie Raman sous 15 mL/min de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (90/10). Les résultats montrent la formation de liaisons disulfures « S_2^{2-} », situées à 533 cm^{-1} , dans la fenêtre de température de 60 à 270 °C (figure 10).[15] Ce fait peut-être connu des scientifiques travaillant dans le domaine est peu reporté dans la

littérature et les seules publications faisant état de l'adsorption de H₂S sur alumine, et de sa désorption pour former de l'eau, résultent des études en IR.[15]

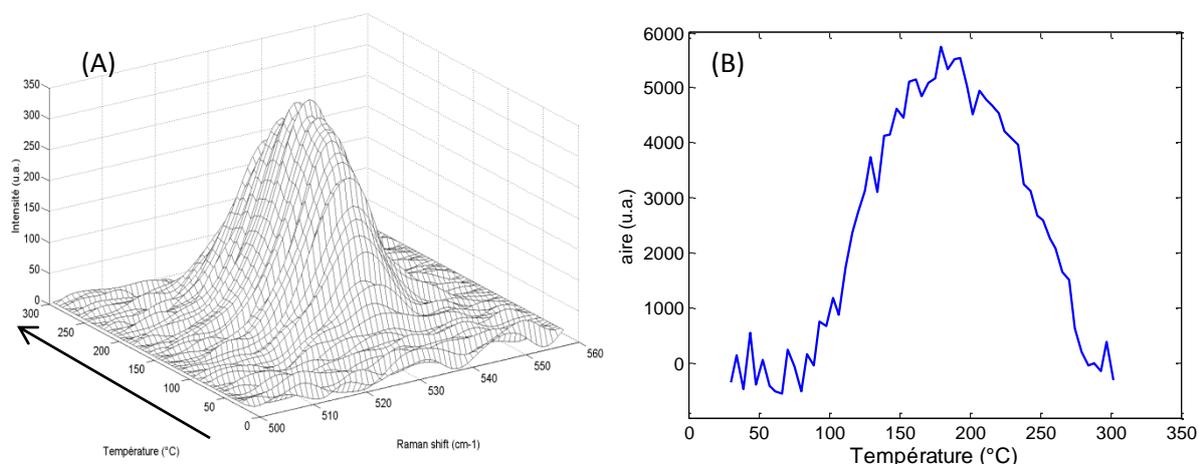


Figure 10 : (A) évolution en température des liaisons disulfures et (B) aire de la raie à 533 cm⁻¹ obtenue en spectroscopie Raman lors la sulfuration de l'alumine en fonction de la température

II. Sulfuration *in-situ* des composés modèles

Les sulfurations ont été réalisées avec la cellule SAXO décrite dans le chapitre 2 de cette thèse en utilisant comme dit précédemment l'alumine comme diluant. La rampe en température est de 3°C/min entre 25 et 400°C, sous 15 mL/min de 10 % H₂S/H₂. A 400°C un palier en température est effectué pendant 10 min, puis le four est refroidi à température ambiante et une dernière acquisition de 10 min est collectée.

II.1. Décomposition thermique de (NH₄)₂MoS₄ sous atmosphère H₂/H₂S

La décomposition de (NH₄)₂MoS₄ est la plus documentée dans la littérature, c'est donc par cette transformation que nous avons décidé de commencer.

En effet, la décomposition en température de (NH₄)₂MoS₄ a été étudiée sous différentes atmosphères par de nombreux groupes [16][17] avec comme motivations applicatives la préparation de MoS₂ utilisable comme catalyseur non supporté pour le procédé d'HDS [18][19][20][21] ou comme lubrifiants [22] mais aussi des intérêts plus fondamentaux, c'est-à-dire la compréhension de la structure du composé amorphe MoS₃. [23]

Les données expérimentales et notamment l'analyse des transformées de Fourier des oscillations EXAFS montrent une décomposition impliquant un composé intermédiaire entre (NH₄)₂MoS₄ et MoS₂ (figure 11 (B)). En effet le composé (NH₄)₂MoS₄ ne présente pas de voisins en seconde sphère de coordination. Or à partir de 170°C on voit clairement apparaître une contribution vers 2,5 Å (sans correction de phase), appartenant donc à un composé intermédiaire, en outre la contribution Mo-S pour ce composé à une intensité très réduite signe d'une amorphisation du matériau. On peut également constater qu'à partir de 250°C la contribution Mo-Mo à 3,0 Å (sans correction de phase) caractéristique de MoS₂ commence à apparaître.

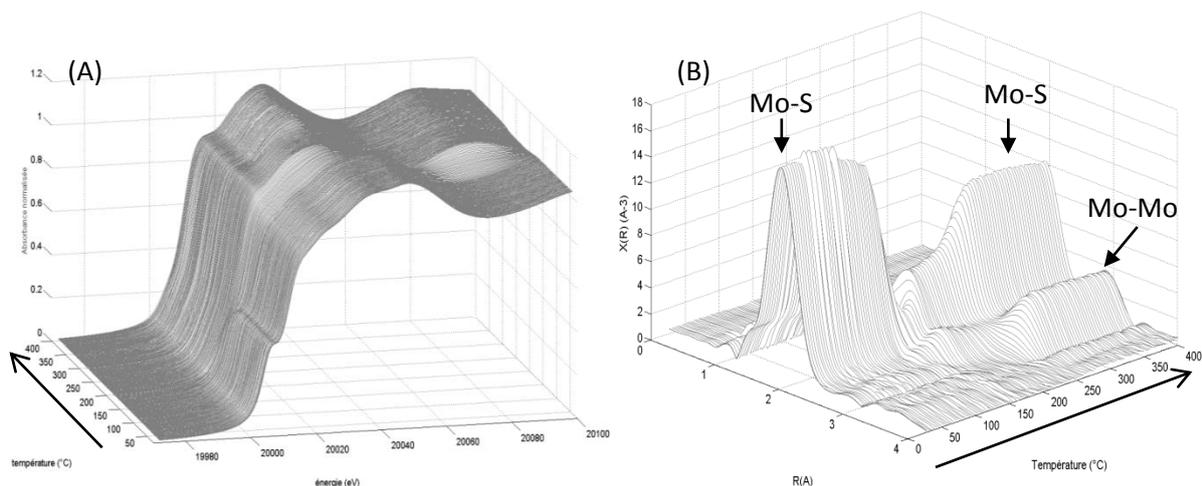


Figure 11: (A) Spectres XANES et (B) transformées de Fourier des spectres EXAFS obtenus pendant la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ dilué dans l'alumine (33%) sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ en fonction de la température de sulfuration

Afin d'extraire les spectres purs des phases chimiques impliquées dans la décomposition, nous avons traité les données expérimentales par ACP et MCR-ALS. L'analyse des évolutions des trajectoires associées aux scores des composantes principales montre qu'il existe 3 ou 4 composantes principales permettant d'expliquer la variance de ce jeu de données expérimentales. La figure 13 représentant le « scree plot » permet de conclure plus facilement car on observe une cassure entre la 3^{ème} et la 4^{ème} composante : on a donc 3 composantes principales. Cette observation est confirmée par la représentation de la trajectoire des « scores » calculés par la SVD pour chaque composante. L'analyse MCR-ALS est effectuée avec trois composantes dans les conditions décrites en annexe (figures S43 et S44)

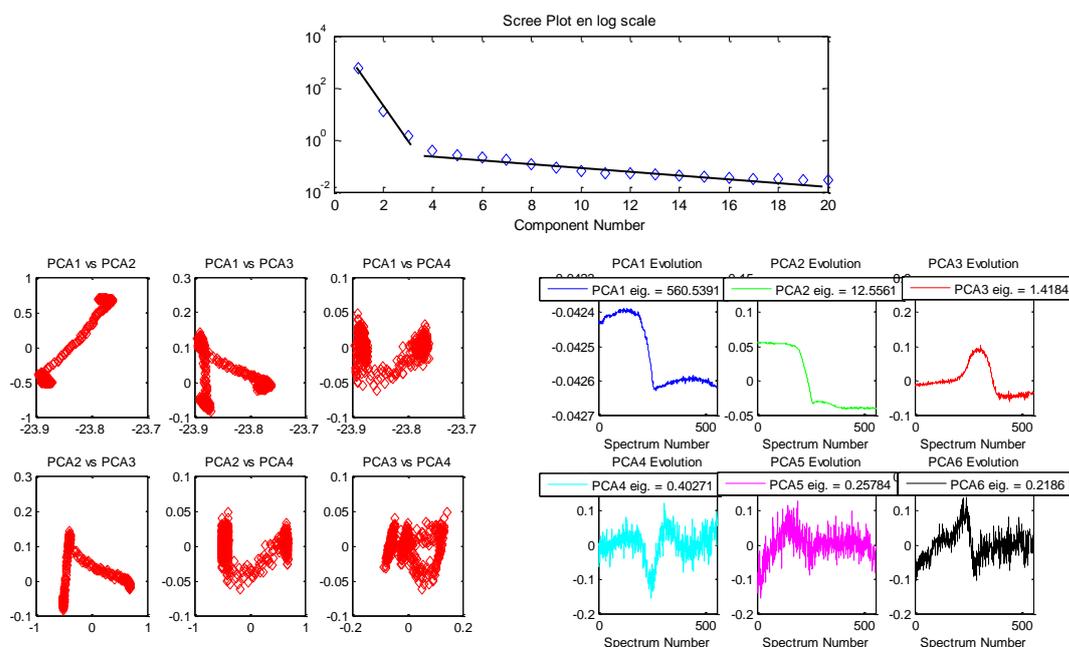


Figure 12 : résultats ACP de la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

Les résultats de l'analyse par MCR-ALS montrent que le composé $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ se décompose en une espèce intermédiaire, sûrement MoS_3 (en rouge, figure 13) à partir de 120°C. L'intermédiaire de

réaction est majoritaire entre 200 et 250°C puis à partir de 300°C l'espèce finale est formée à 100%. Les transitions d'une espèce à l'autre sont très rapides. Les transitions de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ vers MoS_3 , puis de MoS_3 vers MoS_2 libèrent du soufre, mais le spectre d'adsorption/désorption de H_2S présente uniquement une vague de désorption. Cette vague de désorption intense coïncide grandement avec la désorption du soufre vu sur l'alumine (figure 13), ce qui est confirmé en spectroscopie Raman (en figure S45 annexe).

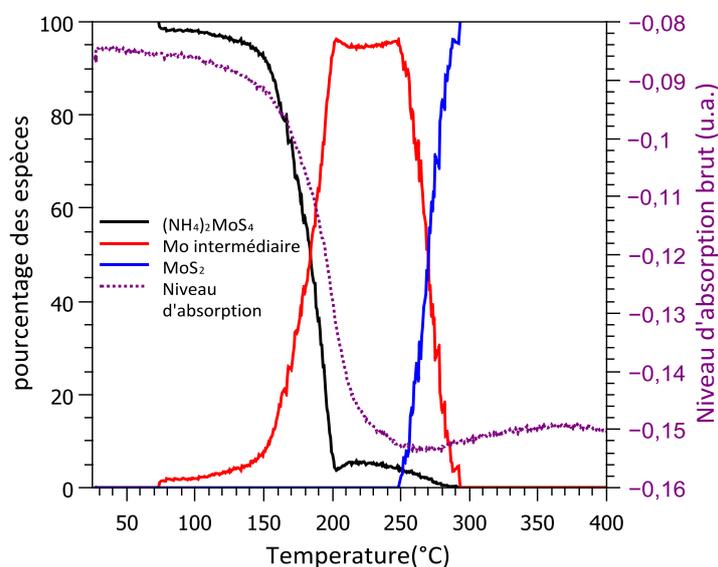


Figure 13 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS et variation de l'absorption brute des spectres XAS mesurée pendant la décomposition en présence de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ pour $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ dilué dans l'alumine

Les spectres XAS des espèces pures déterminés par MCR-ALS sont présentés figure 14. Les transformées de Fourier montrent bien que l'on a 3 composantes aux caractéristiques structurales différentes. L'espèce de départ $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ présente une contribution Mo-S et aucun second voisin. L'espèce intermédiaire possède des liaisons Mo-S plus longues que l'espèce initiale, ainsi qu'une contribution de seconds voisins à environ 2,5 Å (sans correction de phase). Enfin, l'espèce finale possède une transformée de Fourier caractéristique de MoS_2 .

Les résultats des simulations des espèces rencontrées lors de la décomposition en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ sont présentés tableau 4. Les simulations des spectres EXAFS des composantes déterminés par MCR-ALS confirment la séquence de transformations décrites par les réactions (1) et (2) données ci-dessous. L'intermédiaire de réaction possède $5 \pm 0,2$ liaisons Mo-S à 2,39 Å ainsi que $1,3 \pm 0,2$ voisins Mo à 2,79 Å, ce qui est en accord avec les distances généralement reportées dans la littérature pour MoS_3 [3]. MoS_3 se transforme en MoS_2 comme le montre la simulation avec les deux contributions caractéristiques à 2,40 et 3,18 Å de cette structure (les transformées de Fourier et les simulations des espèces MoS_3 et MoS_2 sont présentées en annexe 2, figures S46 à S48).

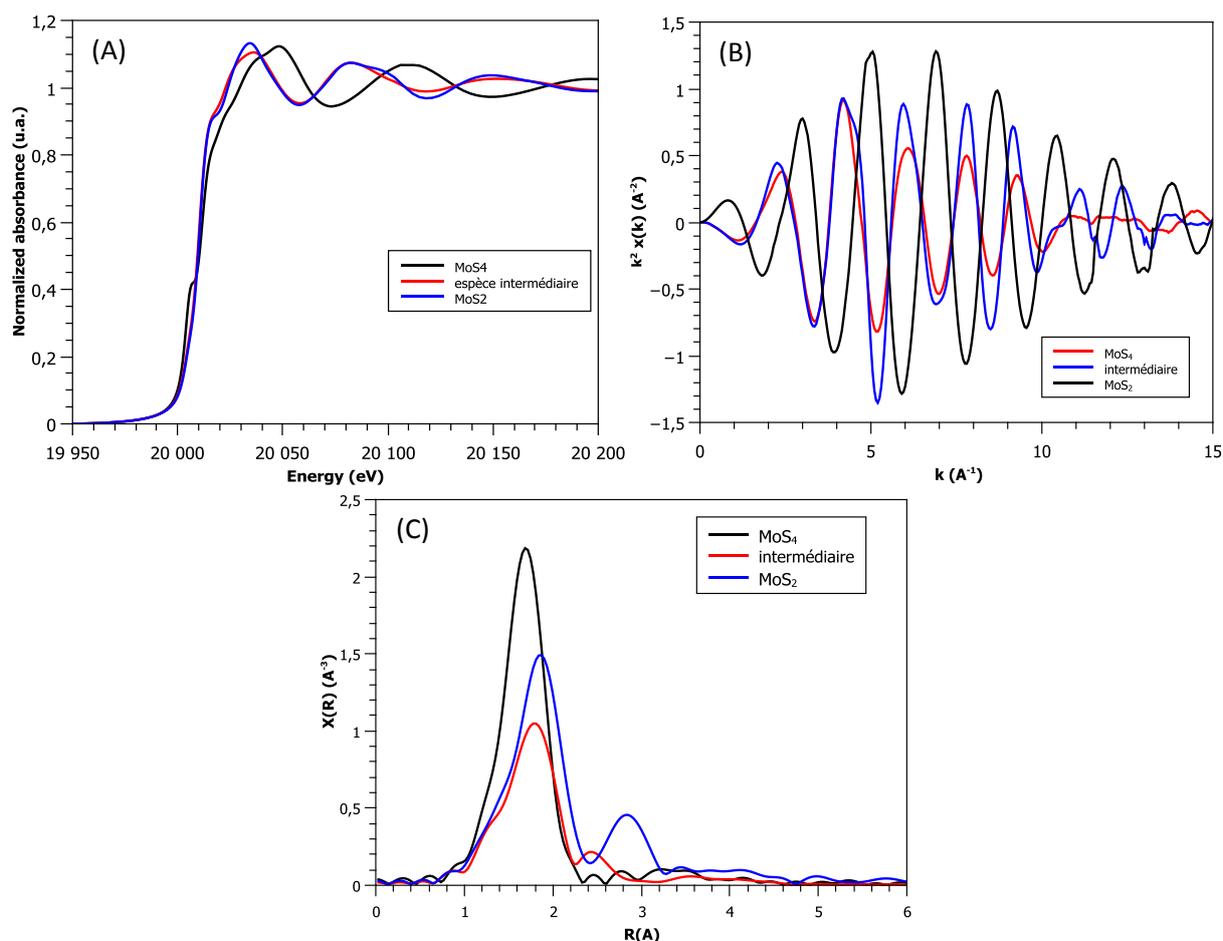
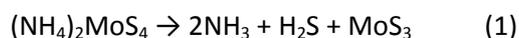


Figure 14 : (A) spectres XANES, (B) oscillations EXAFS et (C) transformées de Fourier des oscillations pour les 3 composantes obtenues par MCR-ALS lors de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

Tableau 4 : Résultats des simulations de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ à 77 K, de l'espèce intermédiaire MCR2 (1 à 3 Å) et du MoS_2 final MCR3 (1 à 3,4 Å)

MCR1	N	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S	$4,4 \pm 0,1$	2,20	2,18	0,001	-0,76	0,002	847
MCR 2	N	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S	$5,1 \pm 0,2$	2,40	2,39	0,009	-7,9	0,002	2547
Mo-Mo	$1,3 \pm 0,2$	2,79	2,79	0,009			
MCR 3	N	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S	$5,5 \pm 0,2$	2,41	2,40	0,005	-4,7	0,009	2091
Mo-Mo	$3,1 \pm 0,4$	3,18	3,18	0,006			

Sur la figure 15 A on observe l'évolution des masses des différents fragments mesurés en sortie du réacteur correspondant au contre-cation ammonium, les masses 17 et 18 correspondant respectivement aux fragments NH_3 et NH_4^+ . La perte des contre-cations s'effectue donc entre 150 et 200°C, ce qui correspond à la transition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ vers l'espèce intermédiaire sur le profil de concentration obtenu par MCR-ALS (figure 13), selon la réaction :



L'évolution de la concentration en H_2S en sortie de réacteur présentée figure 15 B en rouge est très bruitée, mais elle permet néanmoins d'observer une légère libération de sulfure d'hydrogène vers

200°C, en accord avec la réaction (1). A partir de 250°C, la conversion de MoS₃ en MoS₂ intervient selon la réaction :

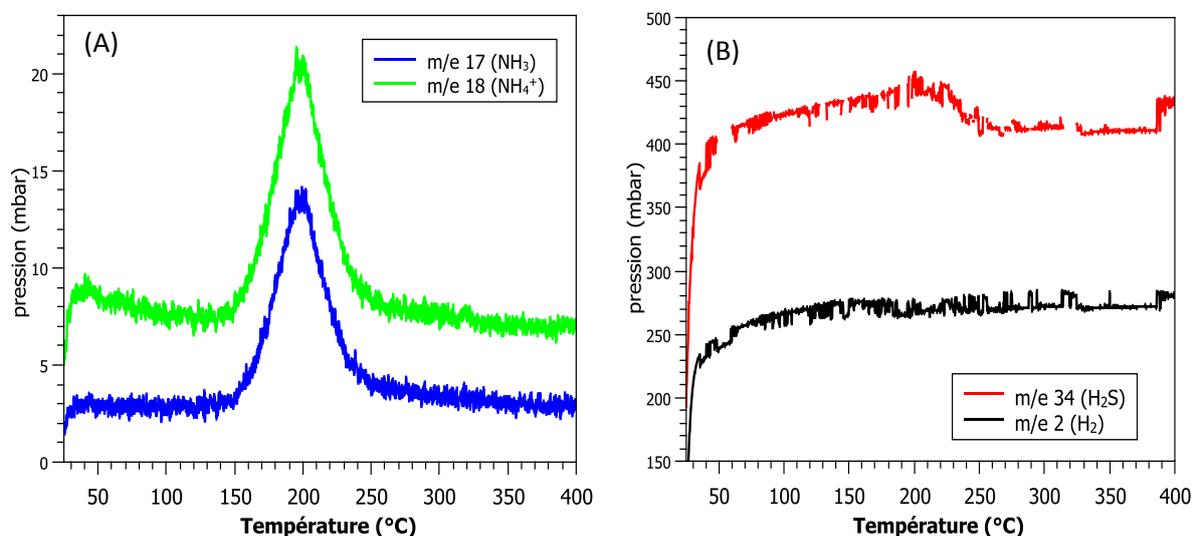


Figure 15 : Résultats du spectromètre de masse pour (A) les masses 17 (NH₃) et 18 (NH₄⁺) et (B) H₂ et H₂S

La décomposition de (NH₄)₂MoS₄ a été étudiée par Brito et al.[24] sous atmosphère inerte N₂. Les auteurs ont observé deux décompositions successives, la première ayant lieu entre 120 et 260°C et correspondant à une transition formant MoS₃. La seconde transition permet de former la phase active MoS₂, et a lieu entre 300 et 800°C. Kalthod et Weller ont montré qu'après une décomposition sous hélium à 450°C pendant 60 min le molybdène possède un environnement riche en soufre (S/Mo≈2,3),[25] il faut en effet pour avoir le rapport S/Mo=2 atteindre une température d'environ 800°C. Brito et al.[24] ont également effectué la décomposition sous atmosphère réductrice (N₂+H₂) et ont remarqué que dans ce cas la première transition ne change pas et a lieu entre 180 et 230°C alors que la deuxième transition apparaît beaucoup plus tôt, à 230°C, ce qui est plus en accord avec nos résultats. La nature de l'atmosphère module donc les domaines en température des transformations, les expériences faites par Brito sous N₂/H₂ sont plus proches de nos conditions de décomposition.

II.2. Décomposition thermique de (NH₄)₂MoO₂S₂ sous H₂S/H₂

Le suivi de la décomposition thermique de (NH₄)₂MoO₂S₂ sous atmosphère H₂S/H₂ est présenté figure 16. Le spectre à 25°C possède certaines caractéristiques oxyde, comme le pré-seuil. Vers 100°C le pré-seuil disparaît et on commence à voir apparaître l'épaule caractéristique du sulfure de molybdène vers 200°C. Sur l'évolution des transformées de Fourier, on voit clairement l'évolution de la sulfuration du molybdène. En effet, jusqu'à 100°C on a uniquement les contributions Mo-O et Mo-S du composé (NH₄)₂MoO₂S₂ qui sont présentes. Entre 100°C et 250°C on observe une période de transition, avec un ou plusieurs intermédiaires, dont un possède une contribution localisée à 2,5 Å (sans correction de phase). Enfin, à partir de 250°C, les contributions de la phase MoS₂ sont clairement présentes.

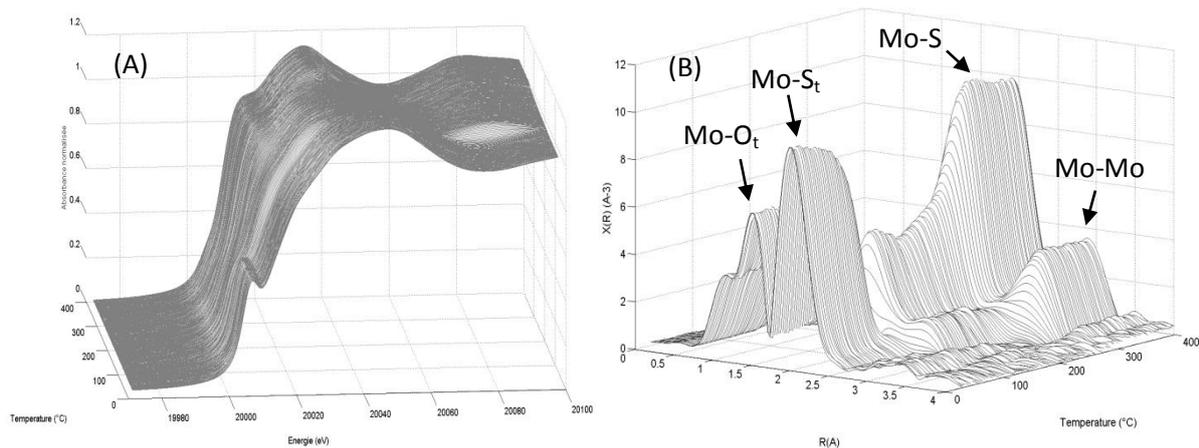


Figure 16 : (A) Spectres XANES et (B) transformées de Fourier des spectres EXAFS obtenus pendant la sulfuration de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ dilué dans Al_2O_3 sous flux de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$

L'analyse ACP montre qu'il faut 4 composantes pour expliquer les données expérimentales (figure S49 en annexe). En effet, sur la première figure la rupture de pente apparaît entre la 4^{ème} et la 5^{ème} composante. En observant la projection des scores dans l'espace des composantes, on remarque que les figures PCA1vsPCA4, PCA2vsPCA4 et PCA3vsPCA4 présentent des trajectoires bien définies ce qui n'est pas le cas pour la composante 5. Ce résultat est confirmé par la représentation des trajectoires des « scores » calculés par la SVD pour chaque composante où les composantes 5 et 6 ne possèdent que du bruit. Dans ce jeu de données il faut donc 4 composantes pour expliquer la variance observée du jeu de données.

La MCR-ALS a donc été réalisée avec 4 composantes en utilisant la contrainte d'unimodalité sur toutes les composantes (figures S50 et S51 en annexe). Les transformées de Fourier des espèces 1 et 4 correspondent bien aux composés $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ de départ et à la phase MoS_2 finale (figure 17 (D)). En revanche le second intermédiaire (spectre vert) possède beaucoup de contributions peu intenses, à l'exception d'une contribution localisée autour de 3 Å dont la partie imaginaire est en opposition de phase avec la contribution au même endroit de MoS_2 .

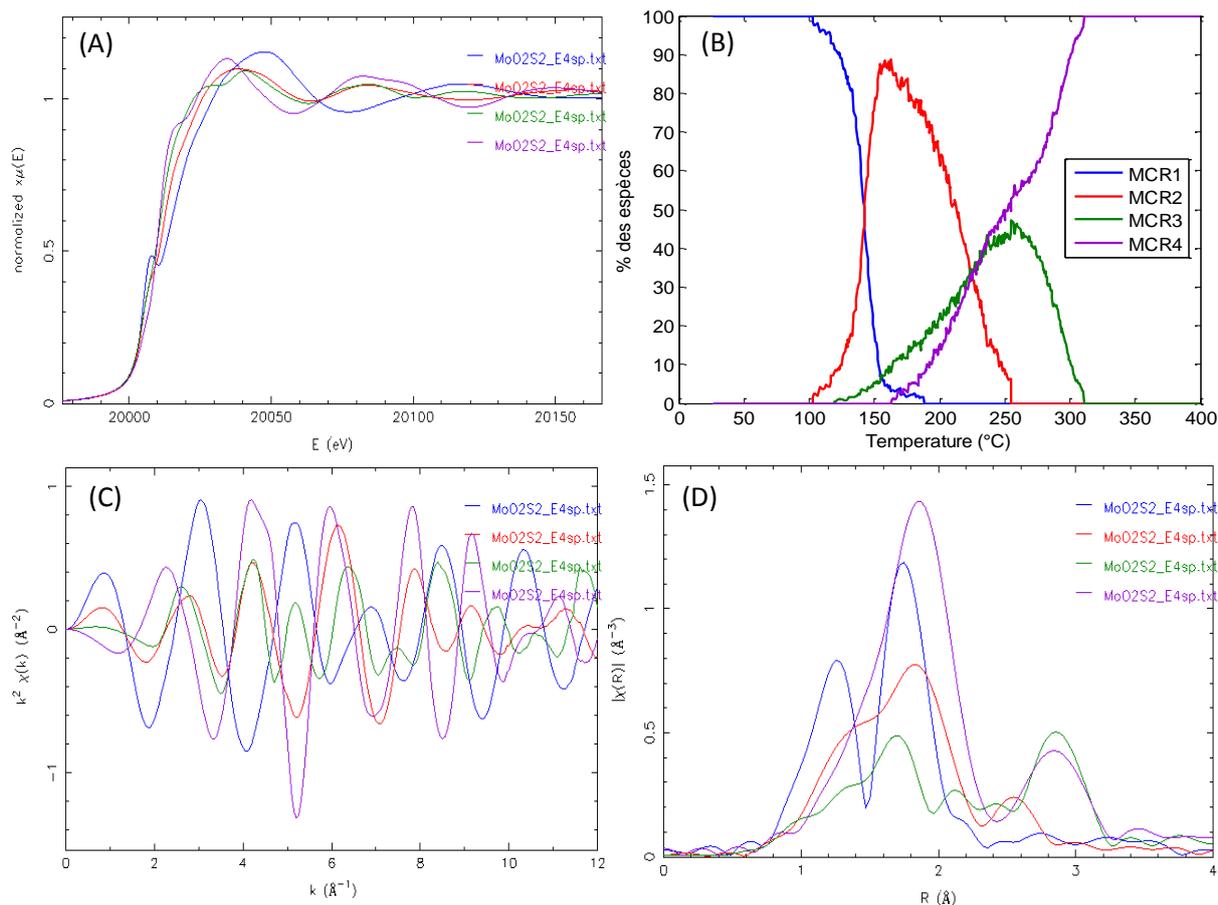


Figure 17 : (A) spectres XANES, (B) profils de concentration, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier obtenus par MCR-ALS de la sulfuration en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ dilué dans Al_2O_3 (4cp, unimodalité, fermeture)

Considérant que la sulfuration de l'oxyde ou l'oxysulfure de molybdène passe souvent par l'intermédiaire MoS_3 , nous avons essayé d'analyser les données de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ en utilisant comme second intermédiaire le spectre XAS de MoS_3 obtenu par MCR-ALS pendant la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Pour cela nous avons créé une matrice nommée Scel contenant le spectre XAS du composé MoS_3 , obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Nous avons uniquement imposé que le spectre XAS de l'espèce intermédiaire soit MoS_3 . Si notre hypothèse est fautive alors la MCR-ALS ne donnera pas de résultats cohérents, soit en divergeant, soit en donnant des espèces intermédiaires 1 et finale incohérentes avec des structures connues d'oxysulfures ou avec MoS_2 . Mais ce n'est pas le cas ici puisque la MCR-ALS converge (figure S52 en annexe) et les spectres XANES obtenus semblent cohérents (figure 18 B).

L'espèce $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ initiale se transforme à partir de 100°C vers une espèce intermédiaire 1 (en rouge) dont le profil de concentration est présenté figure 18 (B). L'intermédiaire 1 est majoritaire entre 150 et 210°C . Puis à partir de 160°C le deuxième intermédiaire, MCR3 correspondant à MoS_3 se forme et atteint un maximum de 90% à 275°C . Enfin, le MoS_3 se transforme en MoS_2 , qui est présent à 100% à partir de 320°C . Une première analyse des transformées de Fourier nous permet de dire que le composé MCR2 (en rouge) possède des liaisons Mo-O localisé à $1,3 \text{ \AA}$ (sans correction de phase). Il y a également des liaisons Mo-S ainsi que des contributions Mo-Mo. L'espèce finale possède bien les caractéristiques de MoS_2 .

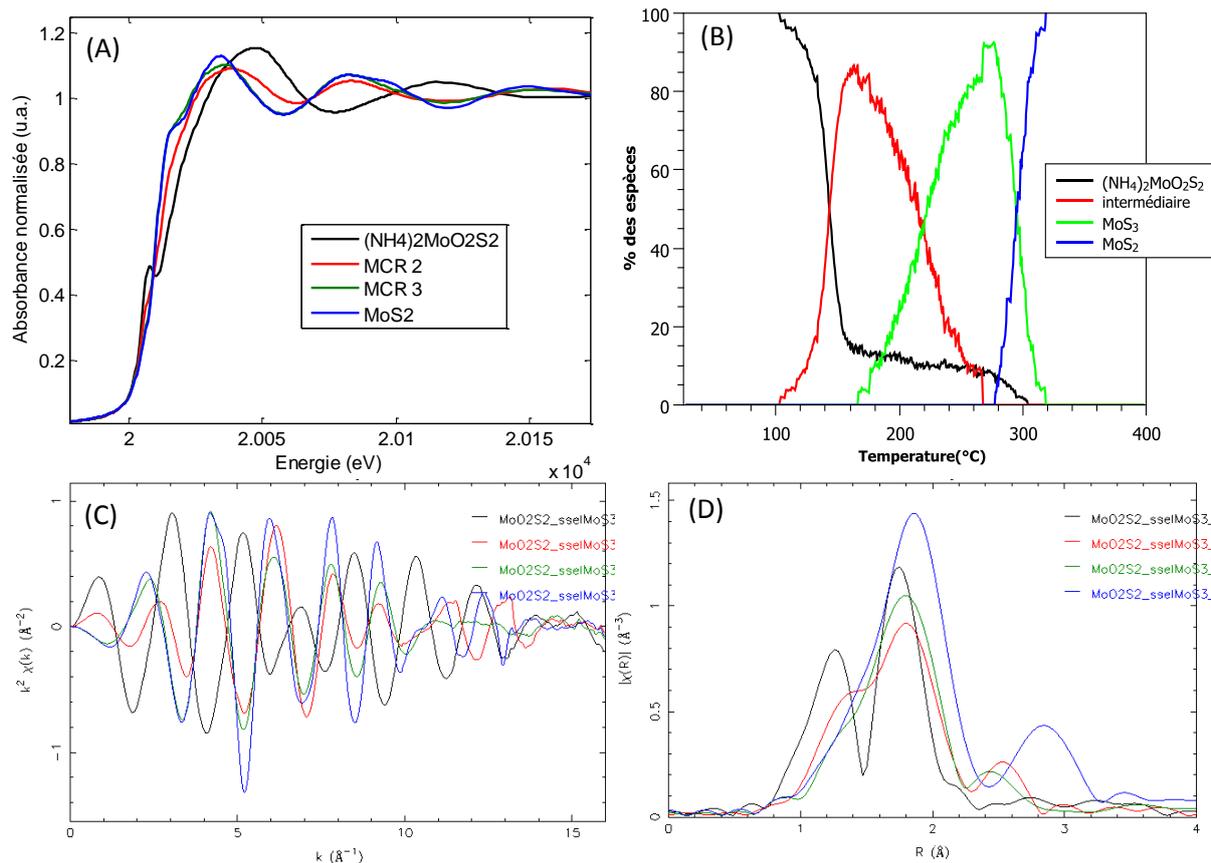


Figure 18 : (A) spectres XANES, (B) profils de concentration, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier obtenus par MCR-ALS de la sulfuration en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ dilué dans Al_2O_3 (4cp, unimodalité, fermeture, Scel avec MoS_3)

Le résultat des simulations des différentes transformées de Fourier est présenté dans le tableau 5. Les spectres des simulations sont présentés en annexe 2, figures S55 à S58.

Tableau 5 : Résultats des simulations de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$, des espèces intermédiaires MCR2 (1 à 3 Å) et MCR3 (1 à 3 Å) ainsi que du MoS_2 final (1 à 3,4 Å)

MCR1	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-O	$1,5 \pm 0,1$	1,75	0,0004	5,00	0,018	533
Mo-S	$1,8 \pm 0,1$	2,23	0,0010			
MCR 2	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-O	$0,9 \pm 0,1$	1,67	0,001	-2,99	0,011	934
Mo-S	$2,2 \pm 0,4$	2,34	0,001			
Mo-S	$1,6 \pm 0,4$	2,47	0,001			
Mo-Mo	$0,5 \pm 0,2$	2,84	0,002			
MCR 3	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S	$5,1 \pm 0,2$	2,39	0,009	-7,99	0,002	2547
Mo-Mo	$1,3 \pm 0,2$	2,79	0,009			
MoS ₂	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S	$5,1 \pm 0,2$	2,40	0,005	-5,60	0,007	3355
Mo-Mo	$1,9 \pm 0,3$	3,17	0,004			

Le premier intermédiaire conserve une liaison Mo-O terminale, on observe également un début de polymérisation, puisque l'on commence à observer de l'ordre à moyenne distance correspondant

aux contributions Mo-Mo. La contribution Mo-Mo de 2,84 Å est tout à fait compatible avec une structure possédant des Mo(V). Les liaisons Mo-S terminales à 2,22 Å initialement observées dans $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ deviennent des liaisons pontantes et disulfure, à respectivement à 2,34 et 2,47 Å (tableau 2). Le spectre XAS obtenu possède toutes les contributions que l'on peut observer dans le composé $\{\text{MoOS}_2\}$ dont la structure a été proposée par Genuit et al.[1]

Si l'on compare le spectre de MCR2 obtenu par MCR-ALS avec celui de $\{\text{MoOS}_2\}$ synthétisé *ex-situ* on remarque que les spectres XAS sont très similaires. C'est d'autant plus visible lorsque l'on compare les oscillations EXAFS puisque celles-ci sont en phase jusqu'à 10 Å⁻¹ (figure 19).

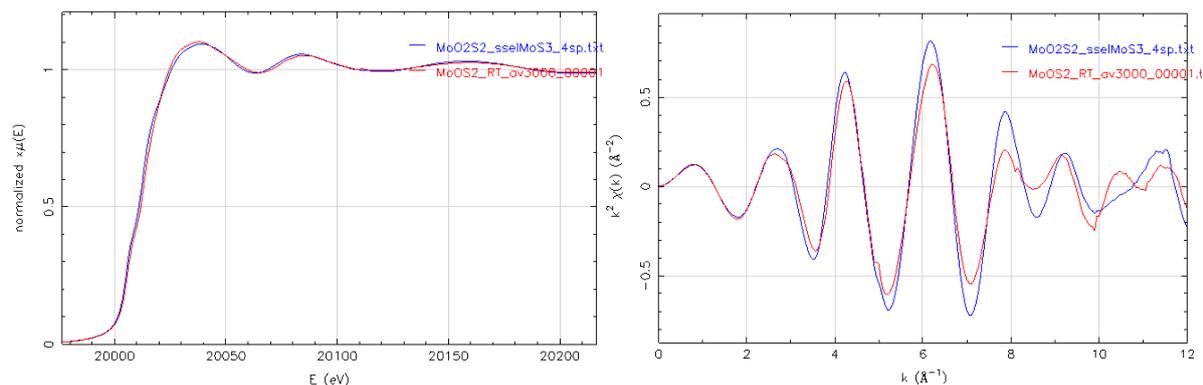
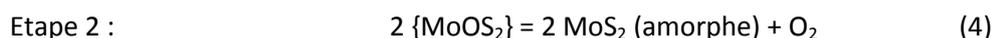


Figure 19 : comparaison des spectres XANES et des oscillations EXAFS du composé MCR2 obtenu par MCR-ALS pendant la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ et du $\{\text{MoOS}_2\}$ *ex-situ* obtenu par ajout d'acide chlorhydrique à une solution contenant $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$.

Dans la littérature il a été observé que l'oxysulfure $\{\text{MoOS}_2\}$ pouvait être un intermédiaire lors de la décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ selon la réaction suivante : [16][26]

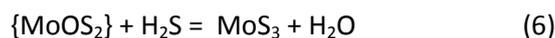


Prasad et al.[16] ont étudié la décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ et ont observé deux transitions. La première démarre à 132°C et est à son maximum vers 174°C, avec une perte de masse observée de 21,5 % qui correspond à la perte des contre-cations ammonium ainsi qu'à 1 oxygène. La seconde transition a lieu entre 380 et 430°C et correspond à une perte de masse de 8,9% ce qui correspond à la formation du disulfure de molybdène. Les auteurs ne peuvent cependant pas conclure quant à la structure du composé intermédiaire $\{\text{MoOS}_2\}$, cet intermédiaire peut selon eux tout aussi bien être un mélange de composés oxysulfures.

L'analyse des gaz en sortie de réacteur par spectrométrie de masse présentée figure 20 montre une décomposition liée à la perte d'eau puisqu'elle est observée sur toutes les fractions contenant des oxygènes. Cette décomposition a lieu entre 130 et 160°C ce qui correspond très exactement à la formation de la première espèce intermédiaire, $\{\text{MoOS}_2\}$, sur le profil de concentration déterminé par analyse MCR-ALS des données XAS (figure 18(B)). Nous avons vu lors de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ que la perte des cations ammonium s'effectue entre 150 et 200°C. Entre l'espèce initiale et le première intermédiaire (flèche noire sur le spectromètre de masse figure 20) on perd donc une

molécule d'eau et les 2 contre-cations ammonium, ce qui est en accord avec l'étape 1 décrite ci-dessus par la réaction (3).

Puis entre l'espèce $\{\text{MoOS}_2\}$ et le second intermédiaire MoS_3 on perd à nouveau une molécule d'eau comme le montrent les spectres de masse selon la réaction décrite par la réaction (6) (flèche rouge sur le spectromètre de masse figure 20). Cette étape diffère du mécanisme proposé dans la littérature (réaction (4)) n'impliquant pas MoS_3 . Cependant notre étude étant effectuée sous mélange $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ il est plus facile de former une phase riche en soufre telle que MoS_3 , contrairement aux décompositions de la littérature réalisées sous azote.



La phase MoS_3 formée se transforme ensuite en MoS_2 , selon la réaction (2) déjà décrite lors de la décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Le spectromètre de masse suivant les évolutions du sulfure d'hydrogène et de l'hydrogène ne montre pas de variations intenses.

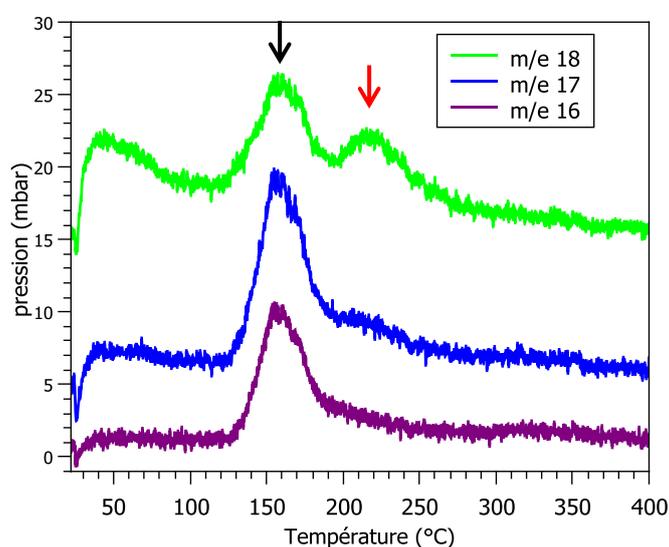


Figure 20 : Résultats du spectromètre de masse pour les masses 16 (O^{2-}), 17 (OH^-/NH_3) et 18 ($\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$) mesurés lors de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

II.3. Décomposition thermique de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

La décomposition thermique de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ n'a jamais été reportée dans la littérature. L'analyse des spectres d'absorption présentés figure 21(A) montre une variation intense autour de 250°C . L'évolution des transformées de Fourier permet de déterminer que cette variation est due à la formation de la phase active MoS_2 , puisque la contribution Mo-Mo à $3,18 \text{ \AA}$ est observée. D'autre part le composé initial semble stable jusqu'à 100°C , ensuite on observe un mélange d'espèces mais qui semble néanmoins présenter une contribution Mo-Mo légèrement plus courte que la contribution de la phase originale ($2,6$ vs $2,5 \text{ \AA}$, sans correction de phase).

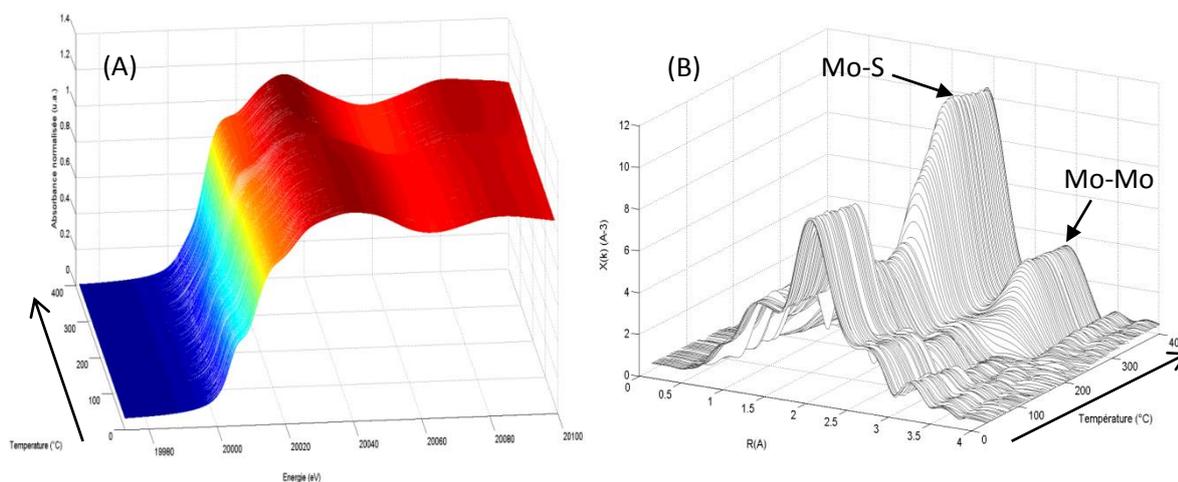


Figure 21 : (A) Spectres XANES et (B) transformées de Fourier des spectres expérimentaux obtenus pendant la sulfuration de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ dilué dans Al_2O_3 sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$

L'analyse de la première figure obtenue par ACP montre une rupture de pente entre la 3^{ème} et la 4^{ème} composante (figure S59 en annexe). Ce résultat est confirmé par l'analyse des deux autres figures, où les composantes 4, 5 et 6 contiennent beaucoup de bruit sans trajectoire définie.

Une première analyse par MCR-ALS des données expérimentales avec 3 composantes principales (figure S60), en utilisant le paramètre unimodalité pour toutes les composantes nous donne les résultats de la figure 22. On remarque que la composante initiale et la composante finale peuvent être facilement attribuées puisqu'elles possèdent les caractéristiques de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ et de MoS_2 . En revanche pour l'espèce intermédiaire, les oscillations EXAFS sont faibles et beaucoup de contributions sont observées sur le spectre de la transformée de Fourier, compliquant l'identification.

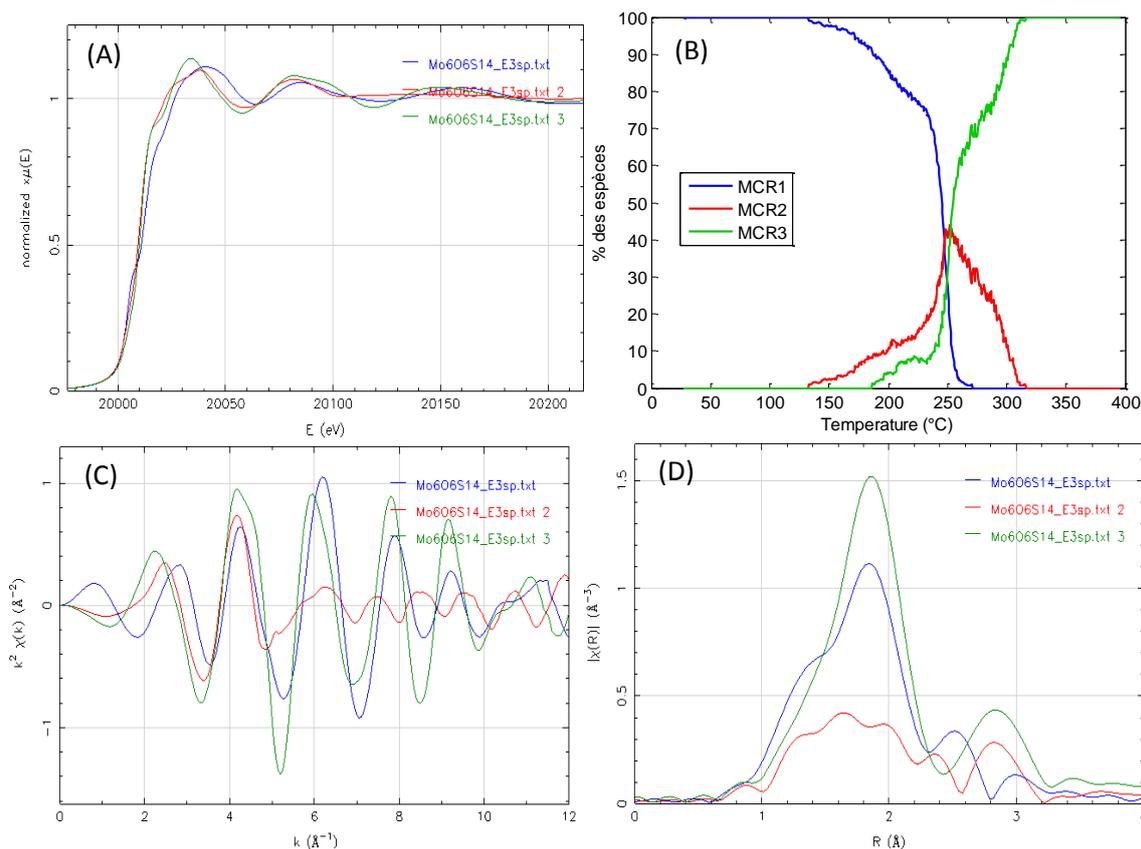


Figure 22 : (A) spectres XANES, (B) profils de concentration, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier obtenus par MCR-ALS de la sulfuration en température de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ dilué dans Al_2O_3 (3cp, unimodalité, fermeture)

Nous nous sommes donc posé la question de la présence réelle de cette espèce intermédiaire qui on peut le noter ressemble beaucoup à l'intermédiaire observé pendant la sulfuration de $(NH_4)_2MoO_2S_2$ obtenu lors de l'analyse sans ajout de Scel (figure 17). Nous avons appliqué la même démarche que celle utilisée pour la sulfuration de $(NH_2)_4MoO_2S_2$ et donc créé une matrice Scel contenant le spectre XAS de l'intermédiaire MoS_3 . L'utilisation de MoS_3 comme intermédiaire est concluante, la MCR-ALS converge facilement et le pourcentage de variance expliqué est très bon 99,9999 % (figures S62 et S63 en annexe).

Le spectre XAS de l'espèce intermédiaire a été imposé comme étant MoS_3 . Pour confirmer les résultats obtenus, il est donc essentiel de comparer le spectre initial avant sulfuration avec la première composante obtenue par MCR-ALS (figure 23 (A)). Dans ce cas, les deux spectres sont bien superposables, ce qui prouve que MoS_3 est bien un intermédiaire de réaction.

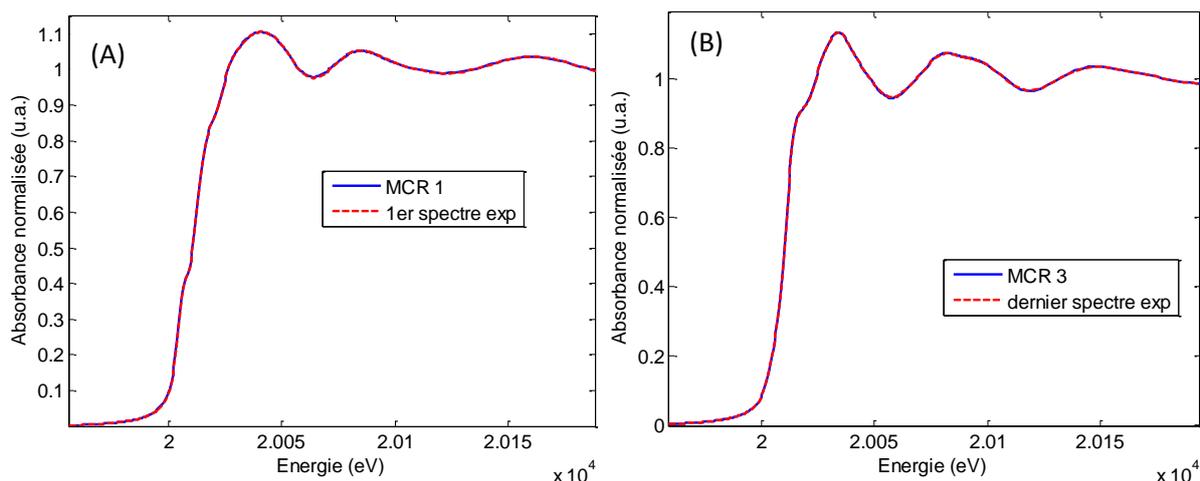


Figure 23 : (A) comparaison du premier spectre expérimental avec la composante MCR 1 et (B) du dernier spectre expérimental avec le spectre de MCR 3 obtenu dans le cas de la sulfuration de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ en imposant Ssel avec MoS_3

Le profil de concentration obtenu montre que l'espèce initiale $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ est convertie à partir de 150°C en l'espèce intermédiaire (profil rouge, figure 24). L'espèce intermédiaire MoS_3 est peu présente durant la réaction puisqu'elle est majoritaire uniquement entre 245 et 270°C. L'espèce finale MoS_2 (profil bleu, figure 24) commence à se former à 250°C. A partir de 320°C on obtient très majoritairement MoS_2 . On peut en revanche se poser la question de la présence réelle des 2% du composé de départ à 400°C, d'autant que la composante 3, correspondant à MoS_2 , obtenue par MCR-ALS est identique au dernier spectre expérimental à 400°C (figure 23 B). Cette incertitude de 2% est très certainement à considérer comme étant dans la barre d'erreur des déterminations de concentration que permet la MCR-ALS.

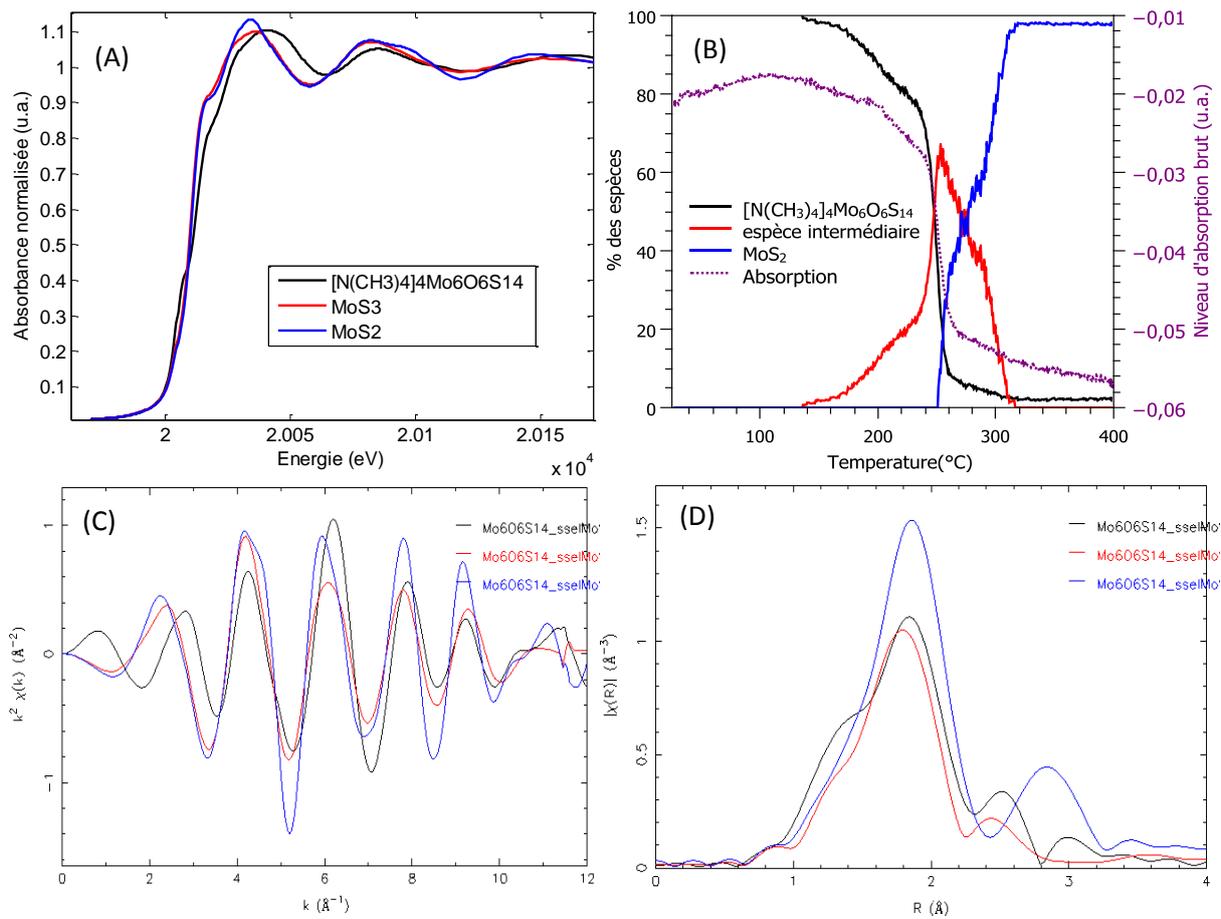


Figure 24 : (A) spectres XANES, (B) profils de concentration, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier obtenus par MCR-ALS de la sulfuration en température de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ dilué dans Al_2O_3 (3cp, unimodalité, fermeture, Scel avec MoS_3)

La simulation de l'espèce 3 obtenue en fin de rampe correspond bien à MoS_2 on a 5,5 liaisons Mo-S à 2,41 \AA et 2,3 liaisons Mo-Mo à 3,18 \AA . La sulfuration de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ forme donc MoS_2 à partir de 320 $^{\circ}C$ (tableau 6). La superposition des transformées de Fourier avec les simulations obtenues pour MoS_3 et MoS_2 est présentée en annexe 2, figures S64 à S66.

Tableau 6 : Résultats des simulations de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ à 77 K, de l'espèce intermédiaire MoS_3 (1 à 3 \AA) et du MoS_2 final (1 à 3,4 \AA)

MCR1	N	R(\AA)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-O	$1,2 \pm 0,1$	1,68	0,002	-2,18	0,014	854
Mo-S	$1,0 \pm 0,2$	2,35	0,005			
Mo-S	$2,8 \pm 0,6$	2,41	0,008			
Mo-Mo	$0,9 \pm 0,1$	2,84	0,003			
Mo-Mo	$0,9 \pm 0,8$	3,49	0,009			
MoS₃	N	R(\AA)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S	$5,1 \pm 0,2$	2,40	0,009	-7,9	0,002	2547
Mo-Mo	$1,3 \pm 0,2$	2,79	0,009			
MoS₂	N	R(\AA)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S	$5,5 \pm 0,2$	2,41	0,005	-5,09	0,008	1416
Mo-Mo	$2,3 \pm 0,3$	3,18	0,005			

L'analyse par spectrométrie de masse (figure 25) confirme la présence d'une transition entre 250 et 270°C avec libération d'eau ainsi que la décomposition des contre-cations $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ (sous la forme de $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ avec un m/e de 44, $(\text{CH}_3)\text{S}^+$ à 47 et leurs fragments). On observe aussi une consommation de H_2S entre 210°C et 250°C (figure 26). Ces observations nous permettent de décrire la transition de l'espèce initiale vers l'intermédiaire MoS_3 selon la réaction :

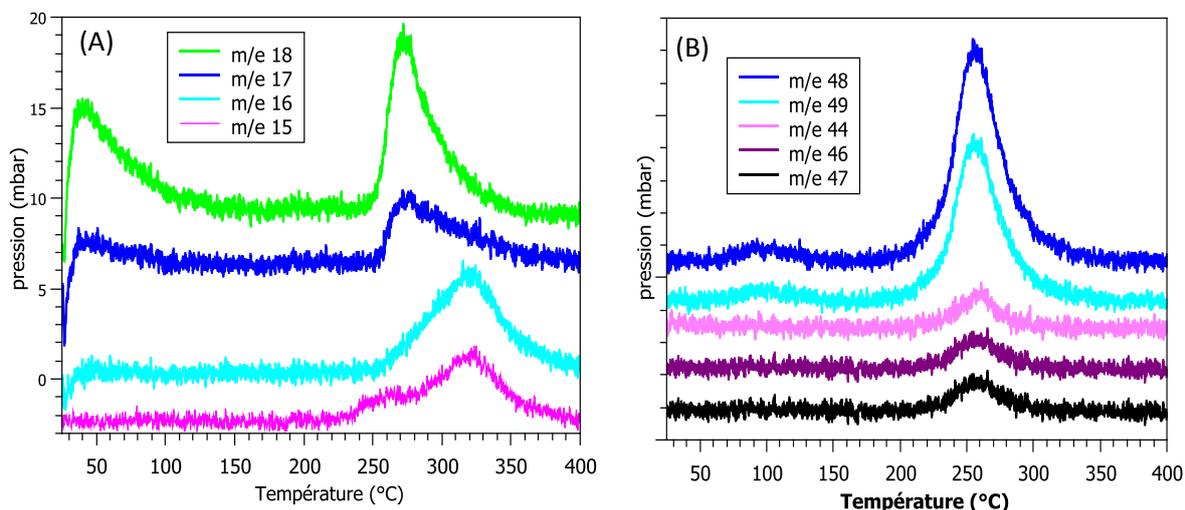
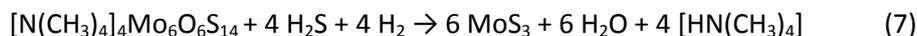


Figure 25 : Résultats issus du spectromètre de masse pour (A) les masses 15, 16, 17 et 18 et (B) les masses 44, 46, 47, 48 et 49 lors de la décomposition sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$.

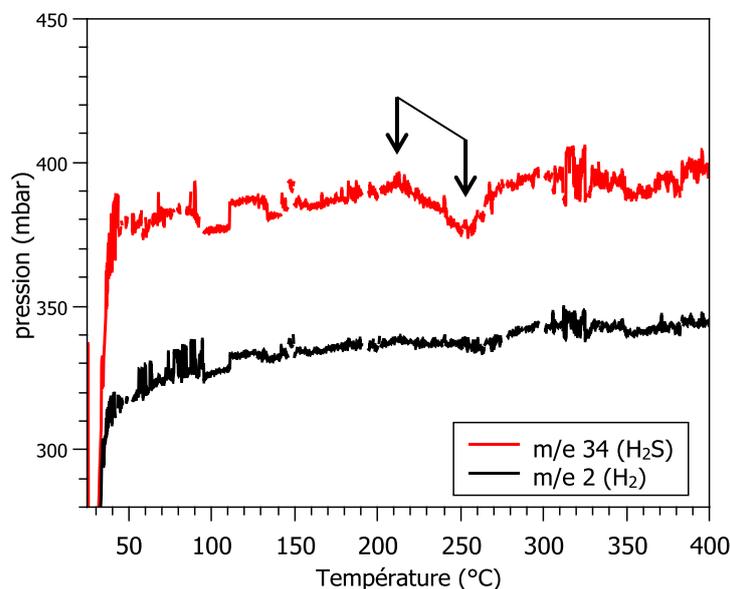


Figure 26 : Résultats du spectromètre de masse obtenus pour H_2S et H_2 lors de la décomposition de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$

II.4. Décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

Lors du traitement en température de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ sous atmosphère $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ peu de variations sont observées. La raie blanche reste la même et on a une légère variation de l'intensité des oscillations vers 300°C (flèche noire sur la figure 27). En revanche, sur la figure présentant l'évolution des transformées de Fourier (figure 27 (B)) il est plus facile de voir la contribution Mo-Mo à 3,0 Å (sans

correction de phase) apparaît à 300°C lors de la formation de MoS₂. Entre 300°C et 320°C, on notera une évolution assez discontinue de l'évolution des transformées de Fourier, signe qu'une transition brutale entre (NH₄)₂Mo₃S₁₃ et MoS₂ survient dans ce domaine en température.

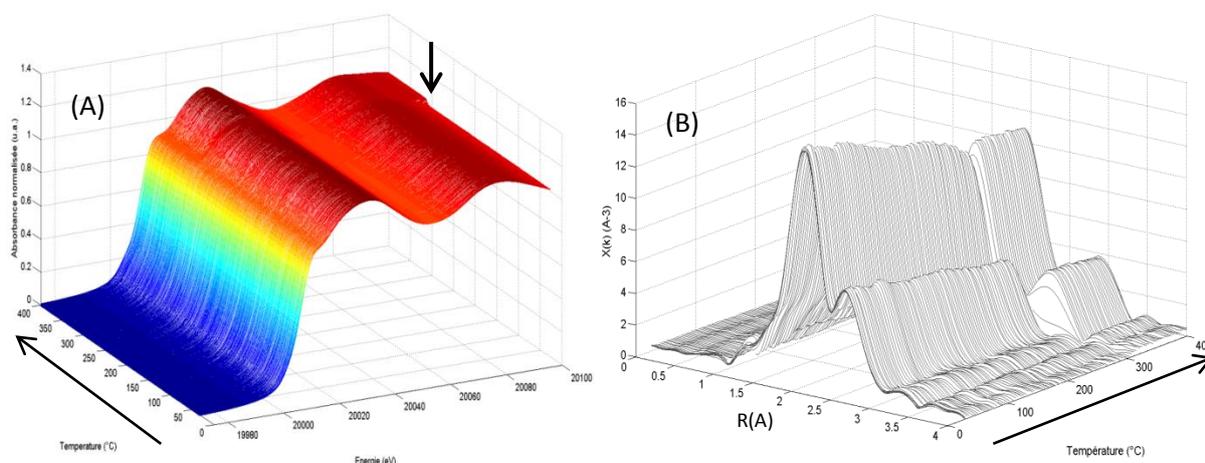


Figure 27 : (A) Spectres XANES et (B) transformées de Fourier des spectres expérimentaux obtenus pendant la décomposition de (NH₄)₂Mo₃S₁₃ sous flux de H₂/H₂S

L'analyse par ACP suggère qu'il faut trois composantes principales pour expliquer la variation des spectres expérimentaux. En effet, sur la représentation dite « scree plot » la cassure entre les deux pentes intervient entre la 3^{ème} et la 4^{ème} composante. La projection des scores dans l'espace des composantes présente une trajectoire continue pour les représentations ACP_i vs ACP_j pour i,j < 4. La représentation des trajectoires des « scores » calculés par la SVD contient majoritairement du bruit pour les composantes 4, 5 et 6.

L'analyse MCR-ALS est effectuée dans les conditions suivantes : avec unimodalité sur les 3 composantes, les spectres XAS obtenus et les profils de concentration doivent être positifs et on impose la conservation de masse du système. Dans ces conditions on a un pourcentage de variance expliqué de 99,9998 % (figures S68 et S69).

La figure 28 représente le profil de concentration des 3 espèces pures obtenues par MCR-ALS. L'espèce initiale se transforme progressivement en un intermédiaire, qui est majoritaire entre 260 et 310°C. L'intermédiaire est ensuite brutalement consommé pour former MoS₂. Il est intéressant de noter que l'analyse de l'évolution du niveau d'absorption brute du signal XAS corrélée à l'adsorption/désorption de H₂S suggère également 3 transitions, une première se devine autour de 110°C, une seconde vers 260°C et une troisième correspondant à la transition observée en absorption des rayons X, vers 310°C.

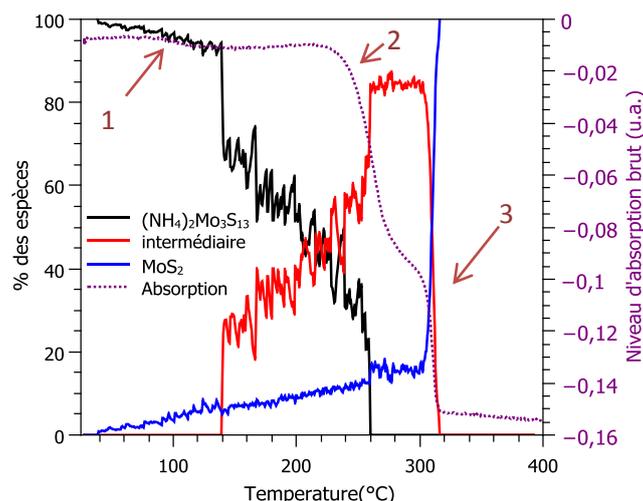
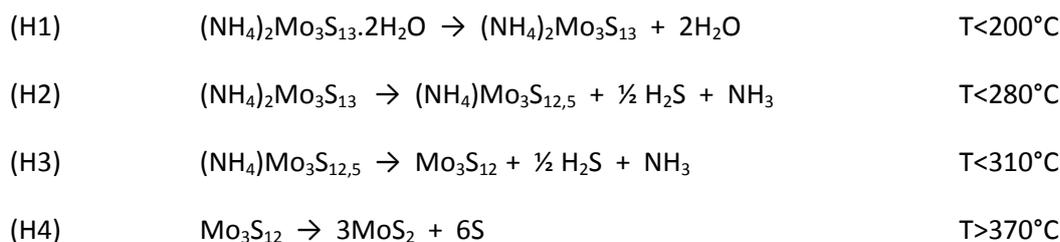


Figure 28 : profil de concentration et variation du niveau brute d'absorption pour la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ sous flux $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

Hibble et al.[27] ont étudié la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ sous N_2 par thermogravimétrie, par diffraction et par absorption des rayons X sur synchrotron. La thermogravimétrie donne 3 intermédiaires, du $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ déshydraté à $T < 200^\circ\text{C}$, du $(\text{NH}_4)\text{Mo}_3\text{S}_{12,5}$ entre 200 et 280°C et du Mo_3S_{12} entre 280 et 370°C , les contre-cations sont totalement libérés après 280°C . Par EXAFS, ils ont déterminé que la contribution Mo-Mo initialement à $2,735 \text{ \AA}$ change vers 360°C pour former la contribution Mo-Mo caractéristique de MoS_2 à $3,17 \text{ \AA}$. C'est également à cette température qu'apparaissent les pics de diffraction caractéristiques de MoS_2 .

Brito et al.[24] proposent aussi la formation d'un intermédiaire « Mo_3S_{12} » entre 210 et 400°C déterminé par thermogravimétrie pendant la décomposition du composé sous atmosphère inerte. La décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est donc globalement décrite par Hibble par la succession de réactions :



Hibble et al. [27] avaient proposé pour l'espèce Mo_3S_{12} la disparition du soufre apical pour former une espèce ayant comme coordinence moyenne 6 sulfures de nature disulfure (3 ligands disulfure autour de chaque Mo) comme représenté sur la figure 29.

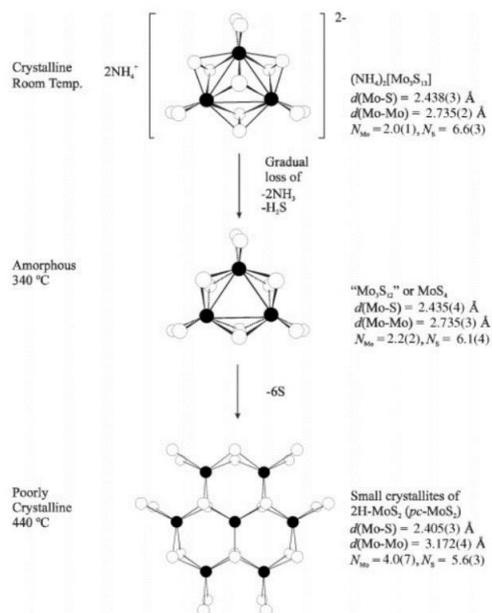


Figure 29 : mécanisme de décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ proposé par Hibble et al.[27]

Nous avons noté lors de la caractérisation Raman de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (figure S32 en annexe) que le soufre apical présentait une vibration caractéristique à 473 cm^{-1} . La caractérisation Raman effectuée simultanément aux mesures Quick-EXAFS permet de confirmer le modèle de Hibble et al. puisqu'on décrit les évolutions observées entre RT et 150°C par une diminution significative de la raie à 473 cm^{-1} en accord avec la disparition de la liaison Mo-S apicale, suivi de la décomposition des disulfures pontants amorcée quant à elle dès le début de la chauffe et s'achevant vers 250°C - 300°C (figure 30).

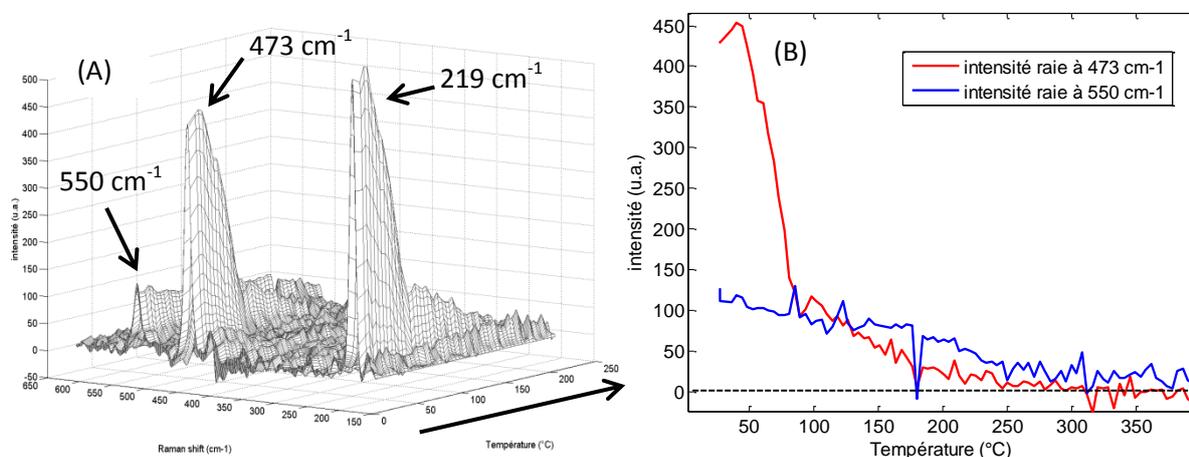


Figure 30 : (A) Spectres Raman obtenus pendant la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dans la cellule SAXO entre 25 et 250°C et (B) variation de l'intensité des raies à 473 cm^{-1} et 550 cm^{-1} en fonction de la température

La mise en relation des évolutions des espèces déduites du Raman, en traçant les intensités des raies à 473 et 550 cm^{-1} , et de la spéciation par MCR-ALS du Quick-EXAFS, présentée figure 28, suggère bien que la formation de la composante MCR2 est associée à la disparition du S apical. Les informations complémentaires issues de l'analyse des effluents gazeux en sortie du réacteur mesurés par spectrométrie de masse et présentées figure 31(A) montrent que l'accélération de la formation de l'espèce MCR2 à 260°C coïncide avec la décomposition des contre-cations ammoniums. Cette

transition entre l'espèce intermédiaire et l'espèce finale s'accompagne d'une libération de H₂S associée à une consommation de H₂ (figure 31(B)).

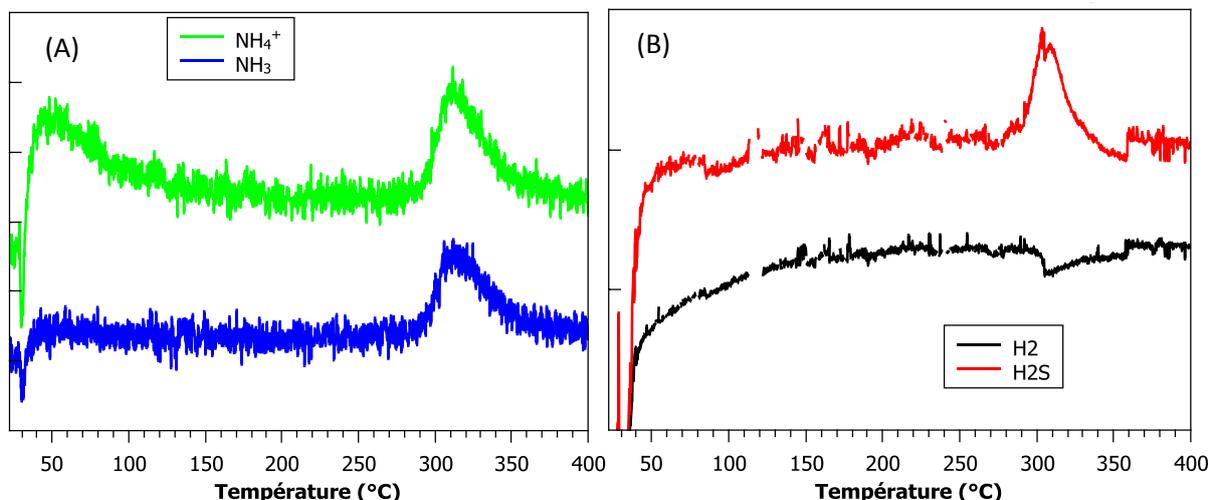


Figure 31 : Résultats du spectromètre de masse pour (A) les masses 17 (NH₃) et 18 (NH₄⁺) et (B) H₂ et H₂S obtenus pour la décomposition en température de (NH₄)₂Mo₃S₁₃ sous flux H₂S/H₂

En comparant ces observations avec les réactions proposées par Hibble et al, nous associons l'espèce MCR2 à un probable mélange de (NH₄)Mo₃S_{12,5} et Mo₃S₁₂. Dans notre cas, les réactions conduisant à la formation de MoS₂ interviennent à plus basse température (310°C) que celles proposées par Hibble ce qui résulte très certainement de la nature différente des atmosphères utilisées dans chaque étude.

Les spectres XANES, EXAFS et les transformées de Fourier des composantes obtenues sont présentés figure 32. On remarque que deux composantes sont identiques, la première et la deuxième. En effet, les oscillations EXAFS sont en phase, l'intermédiaire possède des oscillations légèrement moins intenses qui pourraient tout aussi bien être dues à l'amortissement associé à l'augmentation du facteur de Debye-Waller avec la température ou à la perte de soufre autour du Mo comme nous venons de le discuter sur la base des résultats Raman [24][27].

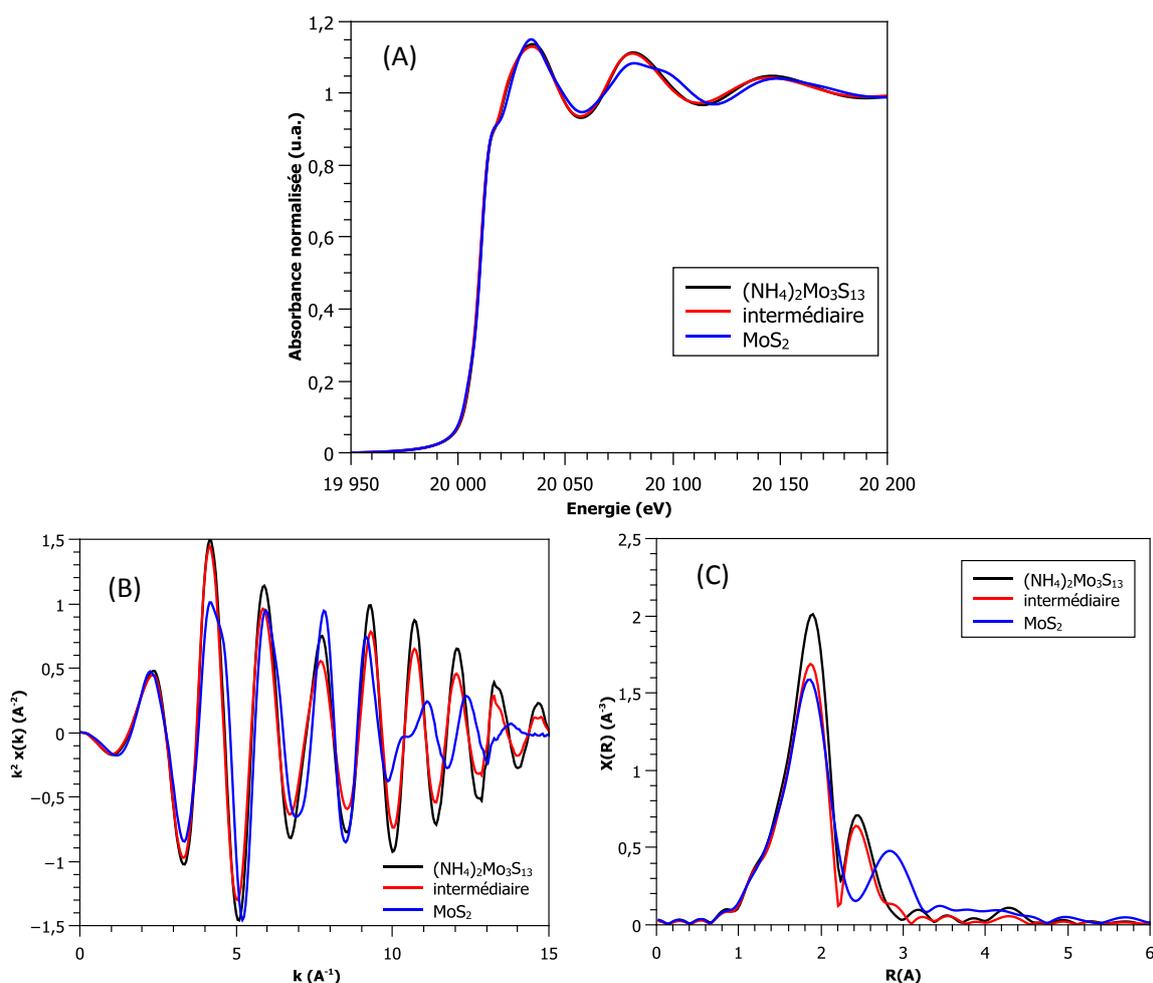


Figure 32 : (A) spectres XANES, (B) oscillations EXAFS et (C) transformées de Fourier des spectres obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ avec 3 composantes

La simulation de l'espèce finale correspond bien à la formation de l'espèce MoS_2 avec 6 liaisons Mo-S à 2,41 Å et environ 3 liaisons à longues distances caractéristiques des contributions molybdène seconds voisins MoS_2 à 3,18 Å (tableau 7). L'espèce intermédiaire (MCR1) est reproduite par un nombre moyen de 6,9 S à 2,45 Å. Cette simulation est en excellent accord avec la simulation de l'espèce initiale mesurée à 77 K (figure S35) qui présentait 1 liaison à 2,38 Å, 6 liaisons Mo-S à 2,45 Å et 2 liaisons Mo-Mo à 2,73 Å.

Tableau 7 : Résultats des simulations de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ MCR1, de l'espèce intermédiaire MCR2 (1 à 3 Å) et du MoS_2 final MCR3 (1 à 3,4 Å)

MCR1	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S	$6,9 \pm 0,1$	2,45	0,009	-3,25	0,001	293
Mo-Mo	$2,0 \pm 0,1$	2,74	0,002			
MCR2	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S	$6,7 \pm 0,2$	2,45	0,006	-3,95	0,002	580
Mo-Mo	$2,3 \pm 0,2$	2,74	0,004			
MoS_2	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S	$6,1 \pm 0,2$	2,41	0,005	-4,7	0,010	2372
Mo-Mo	$3,3 \pm 0,3$	3,18	0,006			

Enfin, l'espèce intermédiaire MCR2 avec $6,7 \pm 0,2$ voisins soufre ne semble pas rendre compte de la perte du soufre apical proposé par Hibble et que nous avons mis en évidence par spectroscopie Raman. Cela peut résulter de plusieurs origines :

- 1) MCR2 apparaît comme un mélange d'espèces dont l'une n'a pas vraiment de structure connue $(\text{NH}_4)\text{Mo}_3\text{S}_{12,5}$
- 2) Nous sommes aussi probablement à la limite de la MCR-ALS tant les structures locales des espèces que l'on cherche à séparer sont proches ne permettant pas de bien les résoudre.

Il est intéressant de noter que sans la combinaison des techniques (Raman, spectrométrie de masse, XAS) l'analyse XAS par MCR-ALS aurait pu conclure au mieux que la spéciation par MCR-ALS ne permettait pas de trancher sur l'interprétation de Hibble, au pire que le modèle de Hibble était faux. On comprend ici tout l'intérêt des combinaisons de techniques pour des analyses aussi fines de spéciation.

II.5. Sulfuration du composé à structure cubane $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

La sulfuration du composé à structure cubane a également été effectuée entre 25 et 400°C sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. L'évolution des spectres XANES ainsi que des transformées de Fourier des oscillations EXAFS sont présentées figure 33. On note des différences entre le premier spectre de la rampe et le dernier, notamment au niveau de l'épaule dans le seuil caractéristique de la formation de MoS_2 (flèche noire). L'évolution des transformées de Fourier semble indiquer que la phase MoS_2 se forme à partir de 300°C.

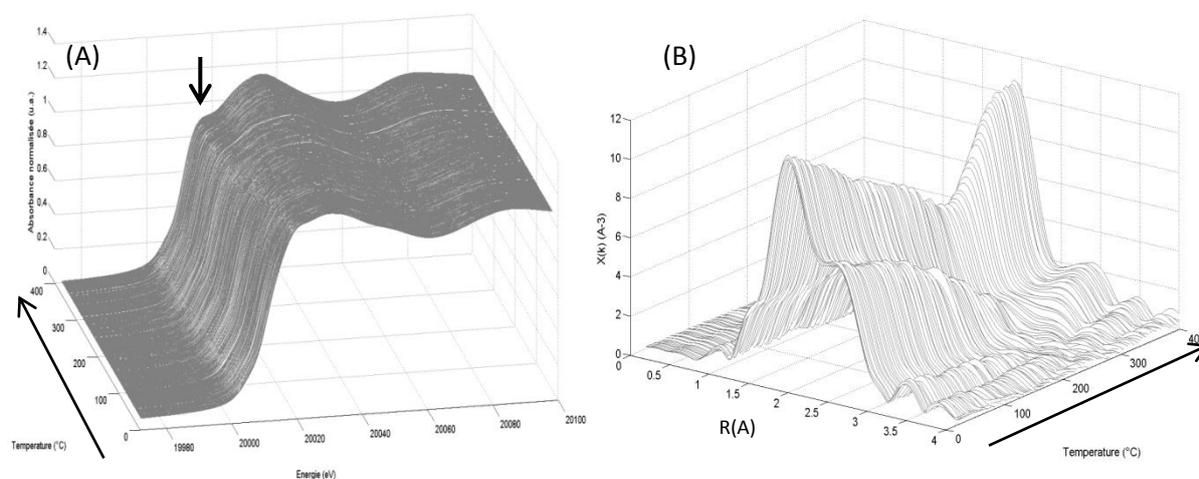


Figure 33 : (A) Spectres XANES et (B) transformées de Fourier des spectres expérimentaux obtenus pendant la décomposition de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sous flux de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$

L'analyse du « scree plot » présente une rupture de pente entre la 4^{ème} et la 5^{ème} composante (figure S74). Cela est confirmé par la projection des scores dans l'espace des ACP où aucune trajectoire sur les représentations contenant la composante 5 n'est observée. De plus sur la représentation des trajectoires des « scores » calculés par la SVD pour chaque composante on observe majoritairement du bruit sur les figures des composantes 5 et 6. Les analyses MCR-ALS ont donc été effectuées avec 4 composantes principales. L'analyse par MCR-ALS a été effectuée en utilisant le paramètre d'unimodalité sur les 4 composantes (figure S75 en annexe).

Le profil des concentrations obtenu avec 4 composantes est présenté figure 34. L'espèce initiale se transforme en une espèce intermédiaire, MCR2, qui est majoritairement présente entre 160 et

240°C. Le second intermédiaire, MCR3, apparaît à 180°C et est à son maximum à 290°C. Enfin, cet intermédiaire est converti en l'espèce finale, qui atteint 100% à partir de 370°C.

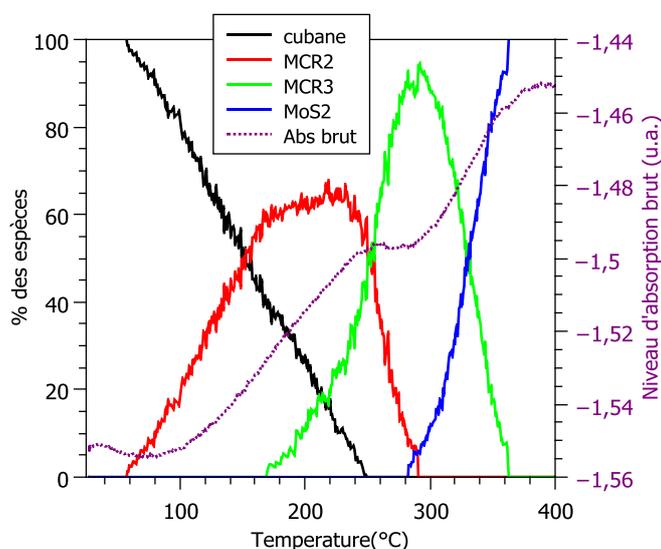


Figure 34 : profil de concentration et variation du niveau brute d'absorption $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (4cp, unimodalité, fermeture)

Les spectres XANES, EXAFS et les transformées de Fourier sont présentées figure 35. Le premier intermédiaire (spectre rouge) possède les mêmes oscillations que la structure cubane initiale (spectre noir), avec des oscillations plus faibles. On peut penser que cette espèce MCR2 est due à l'effet d'amortissement du facteur de Debye-Waller associé à l'augmentation de la température. Il y aurait en réalité donc un seul intermédiaire (MCR3), dont la simulation est présentée ci-dessous.

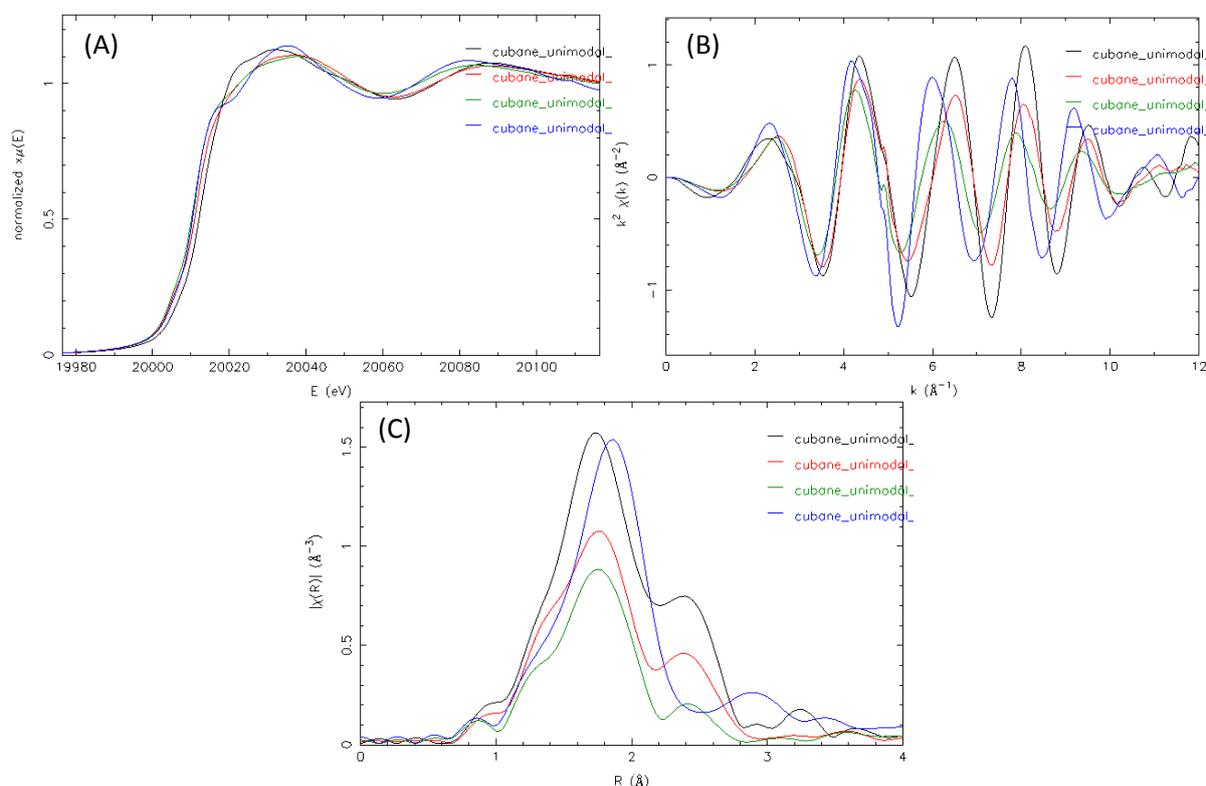


Figure 35 : (A) spectres XANES, (B) oscillations EXAFS et (C) transformées de Fourier des spectres obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration du cubane avec 4 composantes

Cet intermédiaire possède la structure de MoS₃ avec un molybdène possédant des liaisons Mo-S à 2,36 Å et des contributions Mo-Mo à 2,79 Å (tableau 8). Au-delà de 370°C du disulfure de molybdène est formé avec un nombre d'atome de molybdène en seconds voisins beaucoup plus faible que la phase MoS₂ obtenue pour les décompositions des autres structures. On a en effet environ 1,2 voisins Mo alors qu'en moyenne des phases MoS₂ obtenues pour les autres sulfurations présentent 3 voisins Mo. Nous sommes donc en présence de feuillets en moyenne plus petits que ceux obtenus pour les autres décompositions. L'ajout du palier ne permet pas de modifier la taille des cristallites obtenues (spectres des simulations en annexe figures S77 à S79).

Tableau 8 : Résultats des simulations du cubane à 77 K, de l'espèce intermédiaire MCR3 (1 à 3 Å) et du MoS₂ final MCR3 (1 à 3,4 Å)

MCR1	N	R(Å)	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	X ² red
Mo-O	2,5 ± 0,2	2,08	0,005	-3,07	0,002	549
Mo-S	3,2 ± 0,2	2,32	0,002			
Mo-Mo	2,3 ± 0,1	2,76	0,002			
MCR 3	N	R(Å)	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	X ² red
Mo-S	3,8 ± 0,1	2,36	0,008	-8,26	0,004	52
Mo-Mo	2,4 ± 0,5	2,79	0,016			
MCR 4	N	R(Å)	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	X ² red
Mo-S	5,5 ± 0,2	2,41	0,005	-4,94	0,004	106
Mo-Mo	1,2 ± 0,3	3,18	0,003			

Le spectromètre de masse présente une variation pour les masses suivantes : 17, 18, associées à la perte d'eau et les masses 26, 27, 39, 41, 42, 43 associées au ligand acétylacétonate. A partir de 250°C, il y a décomposition des ligands acétylacétonate liée à la transition entre [Mo₃S₄(acac)₃(H₂O)₃]₄.SiW₁₂O₄₀ et MoS₃, selon la réaction :



La consommation de H₂S qui démarre vers 250°C est associée à la transformation de MoS₃ en MoS₂ selon la réaction (2).

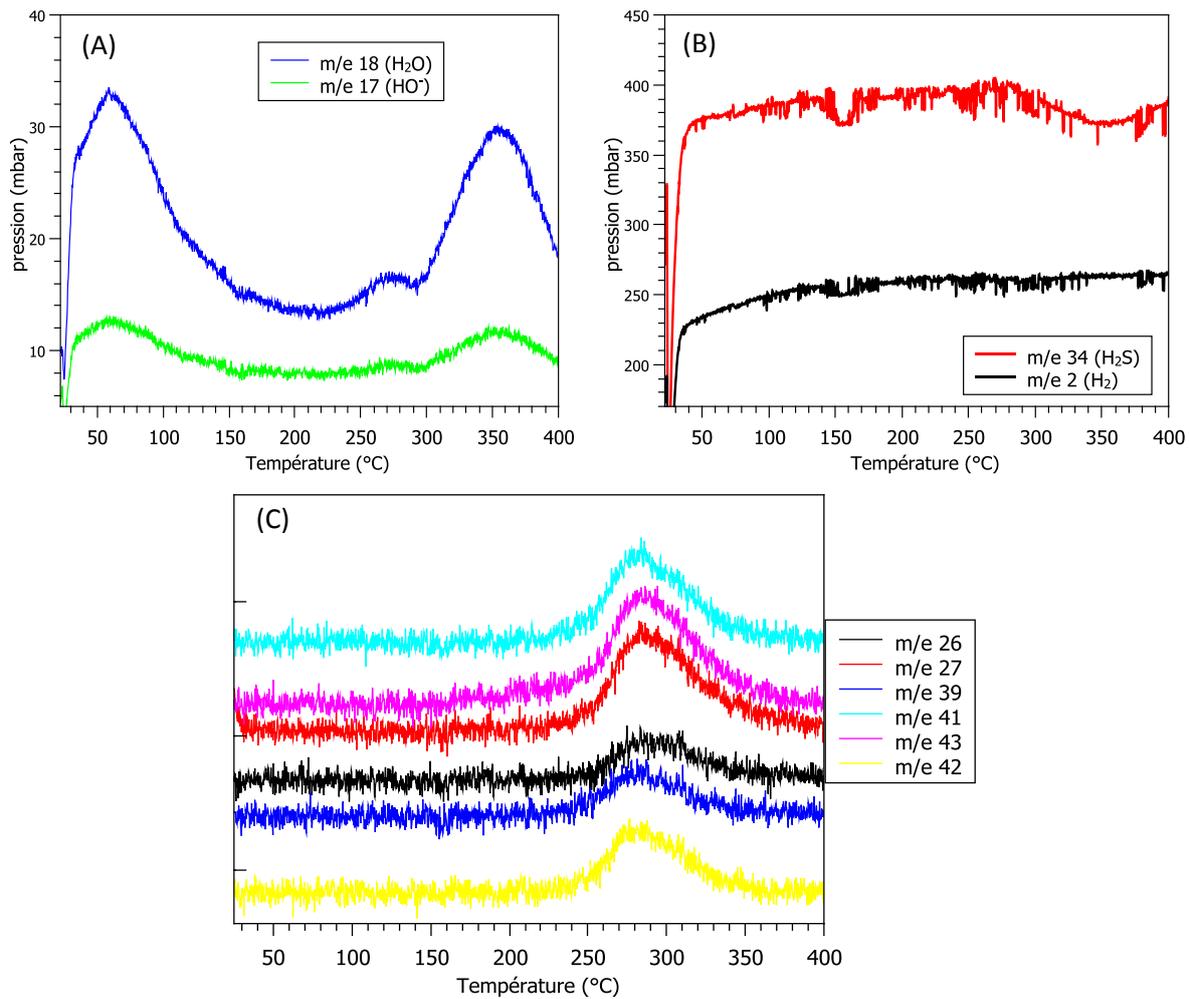


Figure 36 : Résultats du spectromètre de masse pour (A) les masses 17 et 18, (B) H₂S et H₂ et (C) les masses 26, 27, 39, 41, 42, 43 mesuré lors de la décomposition du composé à structure cubane sous flux de H₂S/H₂

Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié la sulfuration de plusieurs composés massiques au molybdène pouvant intervenir lors de la sulfuration des catalyseurs d'hydrotraitement à base de molybdène. Les sulfurations se font sous atmosphère réductrice, le molybdène peut alors présenter plusieurs degrés d'oxydation au cours de l'activation du catalyseur, il est généralement +VI en début de réaction, +V en tant qu'intermédiaire de sulfuration et enfin +IV lorsqu'il est sous la forme MoS₂ ou MoS₃. Nous avons donc étudié la sulfuration de composés molybdène ayant (1) des degrés d'oxydation différents (et étant donc plus ou moins proches de l'état final) et (2) des divers environnements d'atomes d'oxygène et de soufre.

Nous avons remarqué que quel que soit l'espèce initiale et son degré d'oxydation, la sulfuration fait toujours intervenir le même intermédiaire de réaction, MoS₃, qui se transforme ensuite en MoS₂ final sauf pour la décomposition en température de (NH₃)₂Mo₃S₁₃.nH₂O. Nous constatons que le passage par l'espèce MoS₃ observé pour 4 des 5 systèmes étudiés intervient dans la gamme 140-310°C avec un maximum de concentration atteint entre 225 et 280°C selon les échantillons.

L'obtention de l'intermédiaire MoS₃ a été imposée avec succès dans deux cas, avec (NH₄)₂MoO₂S₂ et [N(CH₃)₄]₄Mo₆O₆S₁₄. En effet, pour ces deux transformations l'ajout dans une matrice Scel du spectre de MoS₃ obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de (NH₄)₂MoS₄ permet d'obtenir des spectres d'absorption et des profils de concentration cohérents.

La présence du composé amorphe {MoOS₂} observé dans la littérature [16] est confirmée lors de la sulfuration de (NH₄)₂MoO₂S₂. L'obtention du spectre XAS de cet intermédiaire sera profitable lorsque nous étudierons la sulfuration des catalyseurs d'hydrotraitement, du côté du molybdène.

Tableau 9 : conclusions sur les différentes étapes de sulfuration des composés au molybdène massique

Mo(VI)	Mo(V)	Mo(IV)	Mo(IV)	Mo(IV)
(NH ₄) ₂ MoO ₂ S ₂	{MoOS ₂ }		MoS ₃	MoS ₂
(NH ₄) ₂ MoS ₄			MoS ₃	MoS ₂
	[N(CH ₃) ₄] ₄ Mo ₆ O ₆ S ₁₄		MoS ₃	MoS ₂
		[Mo ₃ S ₄] ⁴⁺	MoS ₃	MoS ₂
		(NH ₄) ₂ Mo ₃ S ₁₃	Mo ₃ S ₁₂	MoS ₂

Références bibliographiques

- [1] D. Genuit, I. Bezverkhy, and P. Afanasiev, "Solution preparation of the amorphous molybdenum oxysulfide MoOS_2 and its use for catalysis," *J. Solid State Chem.*, vol. 178, pp. 2759–2765, 2005.
- [2] J. P. deNeufville and R. R. C. K. S. Liang, S. P. Cramer, D. C. Johnston, C. H. Chang, A. J. Jacobson, "Amorphous MoS_3 and WS_3 ," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 42, pp. 345–356, 1980.
- [3] S. J. Hibble *et al.*, "Mo K-edge EXAFS and S K-edge absorption studies of the amorphous molybdenum sulfides $\text{MoS}_{4.7}$, MoS_3 and $\text{MoS}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 2$)," *Inorg. Chem.*, vol. 34, no. 21, pp. 5109–5113, 1995.
- [4] T. Weber, J. C. Muijsers, and J. W. Niemantsverdriet, "The Structure of Amorphous MoS_3 ," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 9194–9200, 1995.
- [5] P. Schrapers *et al.*, "Sulfido and cysteine ligation changes at the molybdenum cofactor during substrate conversion by formate dehydrogenase (fdh) from rhodobacter capsulatus," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 7, pp. 3260–3271, 2015.
- [6] S. Reschke *et al.*, "Identification of a bis-molybdopterin intermediate in molybdenum cofactor biosynthesis in escherichia coli," *J. Biol. Chem.*, vol. 288, no. 41, pp. 29736–29745, 2013.
- [7] C. Cartier Dit Moulin, M. Verdaguer, and V. Briois, "Seuils d'absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination," in *Actualité Chimique*, 2000, pp. 31–40.
- [8] W. Clegg, N. Mohan, A. Müller, A. Neumann, W. Rittner, and G. M. Sheldrick, "Crystal and molecular structure of $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$: A compound with two $(\text{S}_2)^{2-}$ ligands," *Inorg. Chem.*, vol. 19, no. 7, pp. 2066–2069, 1980.
- [9] J. T. Huneke and J. H. Enemark, "The Mo=S bond distance in di-sulfido-bis[sulfido(N,N-diethyldithiocarbamate)molybdenum(V)]," *Inorg. Chem.*, vol. 17, no. 12, pp. 3698–3699, 1978.
- [10] E. Diemann, A. Müller, and P. J. Aymonino, "Thermal Decomposition of $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 479, no. 8, pp. 191–198, 1981.
- [11] B. Spivack, Z. Dori, and E. I. Steifel, "The crystal structure of a Mo(V) complex having a multiple bonded terminal sulfur atom," *inorg nucl chem Lett.*, vol. 11, pp. 501–503, 1975.
- [12] E. Diemann, "Strukturuntersuchungen an nichtkristallinem Molybdäntrisulfid, Wolframtrisulfid und Molybdäntriselenid," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 432, pp. 127–135, 1977.
- [13] S. P. Cramer, K. S. Liang, A. J. Jacobson, C. H. Chang, and R. R. Chianelli, "EXAFS studies of amorphous molybdenum and tungsten trisulfides and triselenides," *Inorg. Chem.*, vol. 23, no. 9, pp. 1215–1221, 1984.
- [14] S. J. Hibble and G. B. Wood, "Modeling the structure of amorphous MoS_3 : a neutron diffraction and reverse Monte Carlo study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 3, pp. 959–965, 2004.
- [15] T. L. Slager and C. H. Amberg, "Infrared Investigation of H_2S Adsorption and Decomposition on Alumina and on Alumina Supported Molybdenum Sulfide," *Can. J. Chem.*, vol. 50, pp. 3416–3423, 1972.
- [16] T. P. Prasad, E. Diemann, and A. Müller, "Thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$,

- $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 35, no. 6, pp. 1895–1904, 1973.
- [17] R. I. Walton and S. J. Hibble, "In situ investigation of the thermal decomposition of ammonium tetrathiotungstate using combined time-resolved X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 6, pp. 1347–1355, 1999.
- [18] M. Zdrzil, "Recent advances in catalysis over sulphides," *Catal. Today*, vol. 3, no. 4, pp. 269–365, 1988.
- [19] S. Fuentes, G. Diaz, F. Pedraza, H. Rojas, and N. Rosas, "The influence of a new preparation method on the catalytic properties of CoMo and NiMo sulfides," *J. Catal.*, vol. 113, no. 2, pp. 535–539, 1988.
- [20] J. Bocarando *et al.*, "Unsupported Ni-Mo-W sulphide HDS catalysts with the varying nickel concentration," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 363, no. 1–2, pp. 45–51, 2009.
- [21] H. Nava, F. Pedraza, and G. Alonso, "Nickel-molybdenum-tungsten sulphide catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates," *Catal. Letters*, vol. 99, no. 1–2, pp. 65–71, 2005.
- [22] H. W. Wang, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Thermogravimetric-differential thermal analysis of the solid-state decomposition of ammonium tetrathiomolybdate during heating in argon," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 12, pp. 3079–3083, 1998.
- [23] R. I. Walton, A. J. Dent, and S. J. Hibble, "In situ investigation of the thermal decomposition of ammonium tetrathiotungstate using combined time-resolved X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction," *Chem Mater*, vol. 10, pp. 3737–3745, 1998.
- [24] J. L. Brito, M. Ilija, and P. Hernández, "Thermal and reductive decomposition of ammonium thiomolybdates," *Thermochim. Acta*, vol. 256, no. 2, pp. 325–338, 1995.
- [25] D. G. Kalthod and S. W. Weller, "Studies of Molybdenum Sulfide Catalysts: Effects of Pretreatment Sintering, Stoichiometry, and Oxygen Chemisorption," *J. Catal.*, vol. 95, pp. 455–464, 1985.
- [26] T. Weber, J. C. Muijsers, J. H. M. C. van Wolput, C. P. J. Verhagen, and J. W. Niemantsverdriet, "Basic Reaction Steps in the Sulfidation of Crystalline MoO_3 to MoS_2 , As Studied by X-ray Photoelectron and Infrared Emission Spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 33, pp. 14144–14150, 1996.
- [27] S. J. Hibble and M. R. Feaviour, "An in situ structural study of the thermal decomposition reactions of the ammonium thiomolybdates, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{S}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 10, pp. 2607–2614, 2001.

Chapitre 4 :

**Sulfuration du cobalt et du nickel dans des catalyseurs supportés
monométalliques**

Table des matières

Chapitre IV : Sulfuration du cobalt et du nickel dans des catalyseurs supportés monométalliques	112
<i>Introduction</i>	<i>112</i>
<i>I. Etude de composés de référence au cobalt</i>	<i>113</i>
I.1. Sulfuration de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	113
I.2. Décomposition en température de CoS_2	119
I.2.1. Caractérisation à température ambiante du CoS_2 commercial	119
I.2.2. Décomposition de CoS_2 commercial en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$	121
<i>II. Catalyseurs monométalliques supportés au cobalt</i>	<i>126</i>
II.1. Synthèse des catalyseurs	126
II.2. Caractérisations des catalyseurs oxydes	127
II.2.1. Catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après séchage et après calcination	127
II.2.2. Catalyseurs Co/SiO_2 après séchage et après calcination	129
II.3. Sulfurations in-situ des catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	132
II.3.1. Sulfuration du catalyseur CosecAl	132
II.3.2. Sulfuration du catalyseur CocalAl	141
II.4. Sulfurations in-situ des catalyseurs Co/SiO_2	147
II.4.1. Sulfuration du catalyseur CosecSi	147
II.4.2. Sulfuration du catalyseur CocalSi	154
II.5. Conclusion	159
<i>III. Etude d'un composé de référence au nickel</i>	<i>161</i>
<i>IV. Catalyseurs monométalliques supportés au nickel</i>	<i>165</i>
IV.1. Synthèse des catalyseurs oxydes	165
IV.2. Caractérisations des catalyseurs oxydes	165
IV.2.1. Catalyseurs $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après séchage et après calcination	165
IV.2.2. Catalyseurs Ni/SiO_2 après séchage et après calcination	168
IV.3. Sulfuration in-situ des catalyseurs au nickel	170
IV.3.1. Sulfuration des catalyseurs supportés sur silice : NisecSi et NicalSi	170
IV.3.2. Sulfuration des catalyseurs supportés sur alumine : NisecAl et NicalAl	179
IV.4. Conclusion	188
<i>Références bibliographiques</i>	<i>190</i>

Chapitre IV : Sulfuration du cobalt et du nickel dans des catalyseurs supportés monométalliques

Introduction

On a vu au chapitre 1 que la spéciation du molybdène, bien que non totalement élucidée, commençait à être bien documentée, notamment grâce à l'utilisation des techniques de chimométrie pour l'analyse des spectres Quick-EXAFS [1][2]. Du côté du promoteur, les descriptions sont beaucoup plus lacunaires, notamment pour la description des évolutions des espèces en température pendant la sulfuration. Bien souvent, une espèce sulfure « globale » est identifiée par la MCR-ALS alors que les caractérisations XPS et EXAFS réalisées après sulfuration à température ambiante montrent un mélange d'espèces sulfures : l'espèce active Ni(Co)MoS et des espèces sulfures monométalliques. Pour le cobalt, ces dernières sont identifiées comme Co_9S_8 par analyse EXAFS ou XPS [3]. En XPS, la différence de position entre le pic de CoMoS et celui de la phase Co_9S_8 étant très faible (0,5 eV) les quantifications par XPS de ces deux phases ne sont pas systématiquement présentées.[4][3] En outre, l'analyse EXAFS des spectres obtenus pendant la sulfuration est souvent réalisée sur des mélanges d'espèces avec des simulations qui excèdent parfois ce que le nombre de points indépendants de l'expérience autoriserait. Pour ce qui est du nickel, il a été proposé que le sulfure de nickel qui se forme est Ni_3S_2 . [5] En XPS on parle le plus souvent de NiS_x . [6]

Il est important de noter que les identifications de Co_9S_8 et Ni_3S_2 en absorption X reposent parfois sur des comparaisons voire des combinaisons linéaires des spectres XANES obtenus à l'issue de l'activation avec des spectres de ces phases dites massiques et non supportées et une grande variabilité de l'allure des spectres existe dans la littérature. [7][8][9][10] On peut alors être sceptique sur les identifications et quantifications.

Récemment, Rochet et al. [1] ont montré que le suivi par Quick-EXAFS de la sulfuration *in-situ* d'un nickel monométallique sur alumine δ permettait par analyse MCR-ALS de séparer les espèces monométalliques. Les auteurs ont en effet étudié la sulfuration du nickel sur alumine après séchage et cette étude leur a permis de mettre en évidence une transition entre un nickel riche en soufre, NiS_2 supporté vers la phase Ni_3S_2 supportée.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce chapitre qui vise à décrire la spéciation des phases cobalt et nickel supportées sur alumine et sur silice pendant la sulfuration sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ en combinant Quick-EXAFS, RAMAN et MCR-ALS. Le choix de l'étude du support silice s'explique d'une part par l'absence d'interaction forte avec le support conduisant à la formation d'aluminate de cobalt (ou nickel) dans le cas du support alumine. La silice est également un support peu dispersif qui permet la formation d'agrégats à la surface du catalyseur, ce qui permet d'obtenir des raies plus intenses lors de l'analyse par spectroscopie Raman.

Outre les études sur support, nous avons été amenés pour confirmer les caractérisations faites par Raman à étudier des phases massiques qui ont l'avantage de présenter de l'ordre à grande distance permettant une non-ambiguïté des interprétations. Il faut en effet mentionner que les sulfures de Co et Ni présentent un ordre local extrêmement désordonné et que leur identification par EXAFS repose souvent (excepté pour NiS_2 et CoS_2) sur l'analyse de la première sphère de coordination (Co-S, Ni-S,

et Métal-Métal entre 2,5 et 2,6 Å). L'apport des techniques complémentaires Raman et DRX s'il y a lieu est donc essentiel pour lever tout doute sur les identifications faites par EXAFS.

I. Etude de composés de référence au cobalt

La synthèse des sulfures de cobalt *ex-situ* (CoS_2 , Co_9S_8) que nous avons entrepris par voie hydrothermale n'a pas été concluante.[11][12] Les sulfures de cobalt s'oxydent très facilement, et malgré toutes nos précautions les échantillons préparés *ex-situ* en laboratoire étaient oxydés lors des analyses en spectroscopie d'absorption des rayons X et par diffraction des rayons X. Pour identifier notamment les intermédiaires de réaction, ainsi que les sulfures de cobalt formés en fin de réaction, nous avons sulfuré un précurseur massique, du sulfate de cobalt et nous avons étudié la décomposition en température sous flux $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ du disulfure de cobalt.

I.1. Sulfuration de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Nous avons choisi dans un premier temps de synthétiser un sulfure de cobalt *in-situ*, à partir de sulfate de cobalt $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ selon la procédure décrite par Pasquariello et al [13] et présentée figure 1.

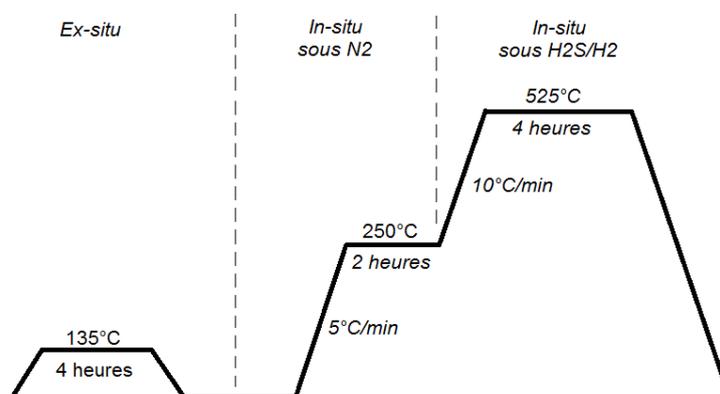


Figure 1 : conditions de synthèse de Co_9S_8 à partir de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [13]

Ainsi, pour obtenir le composé Co_9S_8 , nous avons dans un premier temps effectué un prétraitement en étuve, de 4 heures à 135°C. Puis sur ROCK la déshydratation s'est poursuivie sous N_2 , à 250°C pendant 2 heures. La sulfuration est démarrée pendant la rampe en température de 10°C/min entre 250 et 525°C sous 20 mL/min de 0,05 % $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Un palier à 525°C de 4 heures est ensuite effectué avant de redescendre en température.

Une analyse en diffraction des rayons X est réalisée à température ambiante, sous argon et sans remise à l'air de la poudre récupérée après sulfuration (figure 2). La voie de synthèse utilisée permet d'obtenir en fin de réaction Co_9S_8 . [13] La formule de Scherrer permet d'estimer la taille des particules à 26 nm, la taille des particules obtenue est plus faible que celle reportée dans [13] (38 nm) en utilisant la même voie de synthèse.

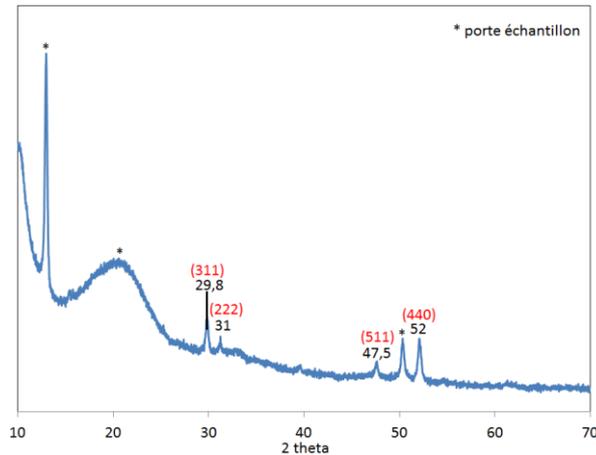


Figure 2 : diffractogramme de l'échantillon obtenu après sulfuration de CoSO_4 déshydraté, les indices (hkl) viennent de la fiche JCPDS du Co_9S_8 cubique (JCPDS : 86-2273)

Les données expérimentales du suivi par XAS de la sulfuration en température du sulfate de cobalt sont présentées figure 3(A). On remarque que la transition du sulfate de cobalt déshydraté vers un sulfure de cobalt est progressive et semble être complète vers 450°C . En effet, la raie blanche intense caractéristique des phases oxydes de cobalt a totalement disparu à cette température. La variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption figure 3(B) confirme la présence d'une transition entre 420 et 450°C . Le pré-seuil intense observé sur la phase sulfure est caractéristique d'un cobalt dans un environnement non-centrosymétrique [14]. Ledoux [15] a analysé en détail le pré-seuil des sulfures de cobalt et a conclu que pour le composé CoS_2 , dont tous les atomes de cobalt sont en configuration octaédrique, le pré-seuil n'est pas très intense. En revanche un composé tel que Co_9S_8 présente un pré-seuil qui peut être jusqu'à 7 fois plus intense que celui CoS_2 . [15] Cela est dû au fait que dans le composé Co_9S_8 il y a 8 atomes de cobalt en configuration tétraédrique pour un cobalt octaédrique.

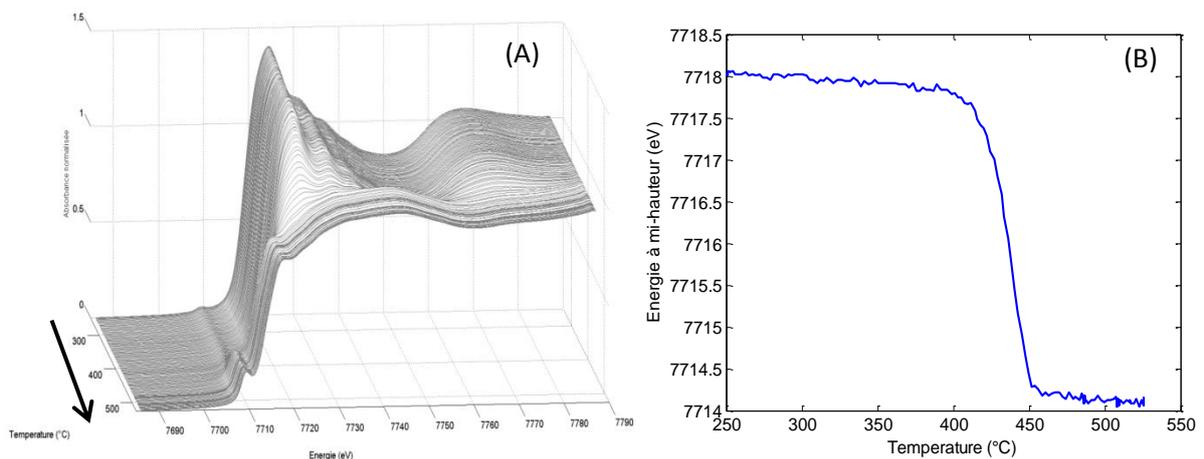


Figure 3 : (A) spectres XANES obtenus pendant la rampe en température de la sulfuration de CoSO_4 déshydraté sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (0,05 %) et (B) variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température

Pour mieux comprendre la sulfuration du sulfate de cobalt, une analyse en composantes principales (ACP) est effectuée sur les spectres expérimentaux. Les résultats sont présentés ci-dessous en figure 4. L'analyse par composante principale montre assez clairement qu'il faut 3 composantes pour expliquer la variance de ce jeu de données. Les données ont donc été traitées par MCR-ALS avec trois

composantes, les conditions et la validation de la décomposition MCR-ALS sont reportées en annexe (figure S1 et S2).

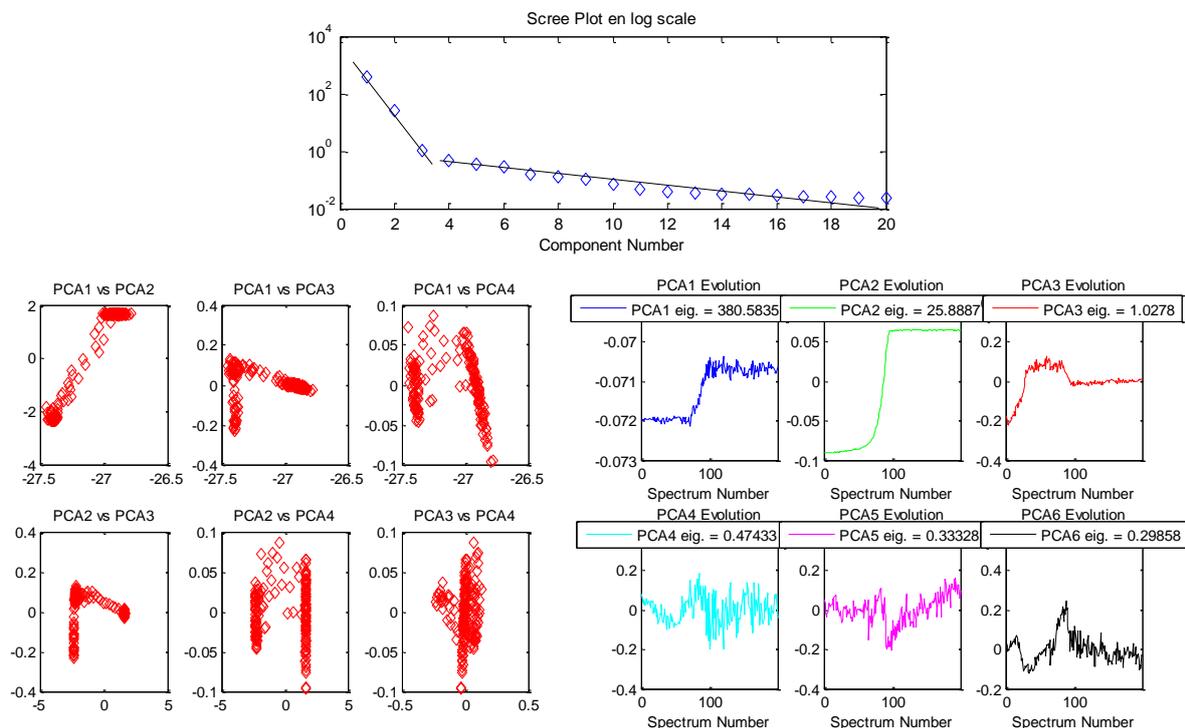


Figure 4 : Analyse ACP des spectres obtenus lors de la sulfuration de CoSO_4 déshydraté

Sur le profil de concentration (figure 5) on observe une transition brutale du sulfate de cobalt déshydraté vers un composé intermédiaire (profil rouge) survenant entre 400 et 450°C. A la température de 460°C, quand l'intermédiaire atteint une proportion de 90 % du cobalt présent dans l'échantillon, on observe une transition lente vers une espèce finale caractérisée par le profil de concentration bleu.

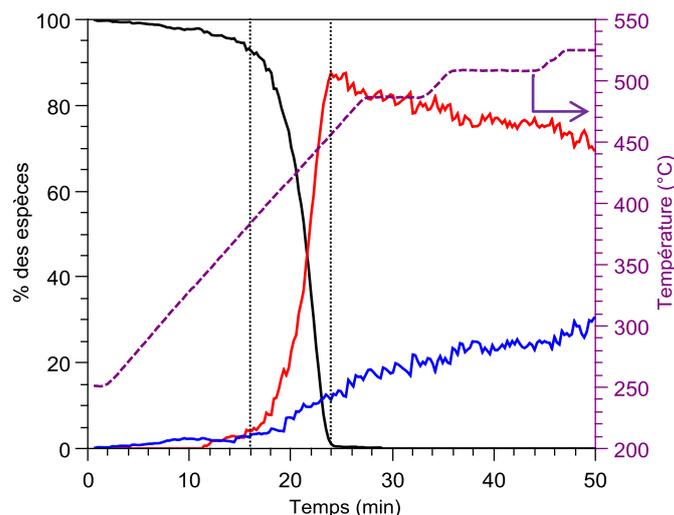


Figure 5 : profil de concentration des espèces obtenues par MCR-ALS lors de la sulfuration de CoSO_4 déshydraté

Une modification du niveau d'absorption brute associée à l'adsorption/désorption de H₂S (mesurée grâce au suivi de niveau d'absorption brute de l'échantillon à énergie fixe) intervient lors de la transition observée sur le profil de concentration (figure 6) entre 400 et 450°C, correspondant à une libération de H₂S. Cette libération de H₂S confirmée par spectrométrie de masse s'explique par la réaction suivante lors de la transition entre le sulfate de cobalt et Co₉S₈ :

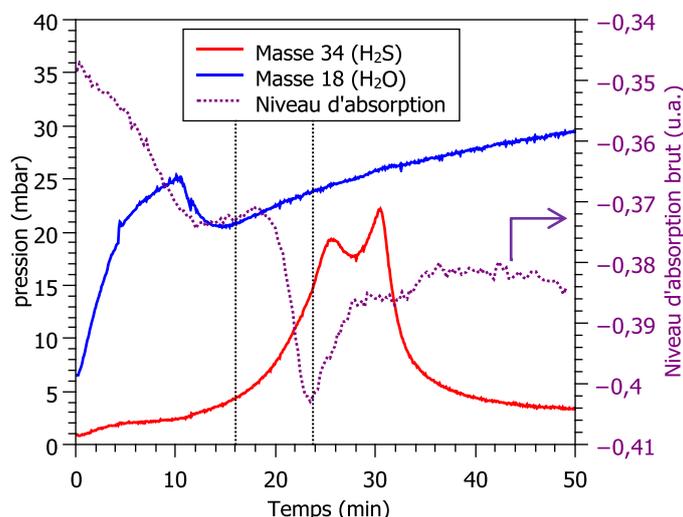
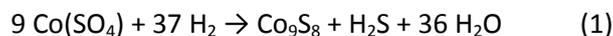


Figure 6 : évolution du niveau d'absorption brute du signal EXAFS et des masses 18 et 34 du spectromètre de masse

La première composante obtenue par MCR-ALS correspond au sulfate de cobalt déshydraté mesuré expérimentalement à 250°C avant introduction de H₂S/H₂. Elle est identique au premier spectre des données expérimentales (figure S2 (B) en annexe). Les oscillations EXAFS des spectres rouge et bleu sont identiques à leur amortissement près que l'on peut attribuer à un effet de la température : nous en concluons donc que ces deux composantes sont une seule et même espèce chimique identifiée par diffraction X après retour à température ambiante comme étant Co₉S₈. Nous leur donnons le nom de Co₉S₈-BT (pour basse température) et Co₉S₈-HT (pour haute température).

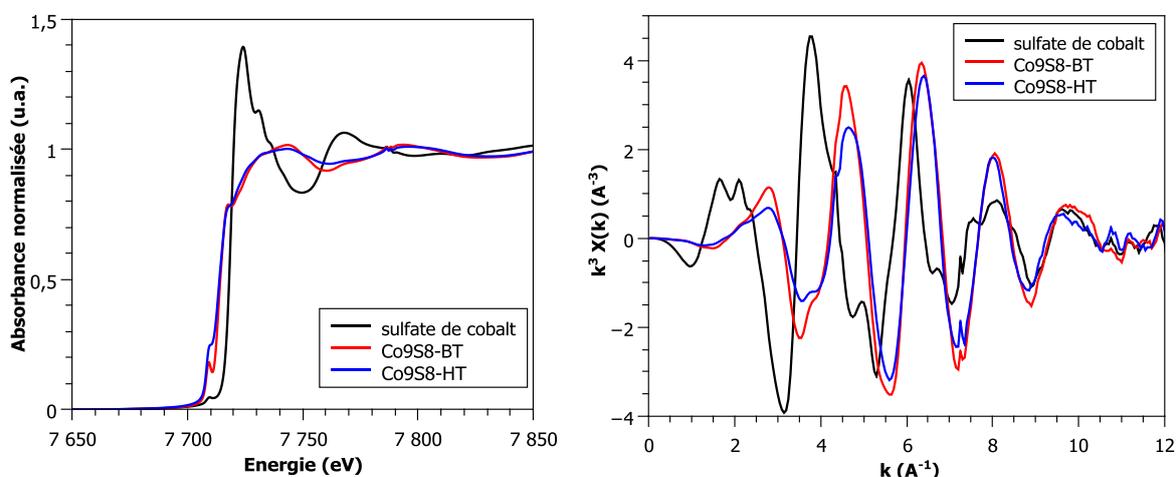


Figure 7 : résultats MCR-ALS de la sulfuration en température du sulfate de cobalt déshydraté

Les simulations des spectres EXAFS associés aux phases sulfures de cobalt extraites par MCR-ALS sont présentées dans le tableau 1. Les spectres des simulations obtenues sont présentés en annexe (figure S3 et S4).

Tableau 1 : Résultat des simulations de Co_9S_8 -BT (entre 1 et 3 Å) et Co_9S_8 -HT (entre 1 et 4,2 Å).

Co_9S_8 -BT	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	σ^2 (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	2,8 ± 0,1	2,19	2,22	0,009	-0,42	0,001	72
Co-Co	2,0 ± 0,1	2,51	2,50	0,015			
Co_9S_8 -HT	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	σ^2 (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	1,8 ± 0,1	2,19	2,22	0,009	-0,68	0,004	60
Co-Co	2,6 ± 0,1	2,50	2,50	0,015			
Co-Co	0,5 ± 0,2	3,93	3,51	0,008			

On remarque que pour les deux espèces obtenues par MCR-ALS durant la sulfuration de $Co(SO_4)_2$ déshydraté les premières contributions sont associées à des liaisons Co-S à 2,19 Å et Co-Co à 2,50 Å en accord avec la description de l'ordre local autour du Co dans Co_9S_8 (tableau 3 en annexe)[13][16]. La distance à 3,93 Å présente dans la simulation de Co_9S_8 -HT est une distance moyenne de deux distances observées dans la structure cristallographique de Co_9S_8 à 3,52 et 4,10 Å. On notera néanmoins un désaccord important avec les nombres de voisins Co-S obtenus pour Co_9S_8 qui est d'autant plus important que la température augmente. Ce désaccord résulte peut-être du modèle harmonique utilisé pour la simulation EXAFS qui pourrait ne plus être adapté pour cette structure à haute température et conduit à des coordinations sous évaluées, ou alors résulte d'une sous-stœchiométrie en soufre qui dépend de la température. Elle est en effet d'autant plus grande que la température est grande.

Lors du retour à température ambiante, des spectres sont collectés et une simulation est faite dans l'espace R entre 1 et 4,2 Å. Cette simulation dont les résultats sont présentés tableau 2 confirme cette fois-ci sans ambiguïté la présence de Co_9S_8 à température ambiante après sulfuration (spectre de la simulation figure S5 en annexe).

Tableau 2 : Résultat de la simulation de Co_9S_8 après retour à température ambiante

Co_9S_8 -RT	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX[16]	σ^2 (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	3,3 ± 0,3	2,24	2,22	0,012	3,94	0,006	269
Co-Co	3,7 ± 0,2	2,50	2,50	0,007			
Co-Co	3,0 ± 1,0	3,52	3,51	0,014			
Co-S	3,8 ± 1,3	4,10	4,11	0,011			

Le spectre XANES et les oscillations EXAFS de la phase Co_9S_8 sont présentés figure 8 et correspondent à celui publié par Bouwens et al.[17][18]

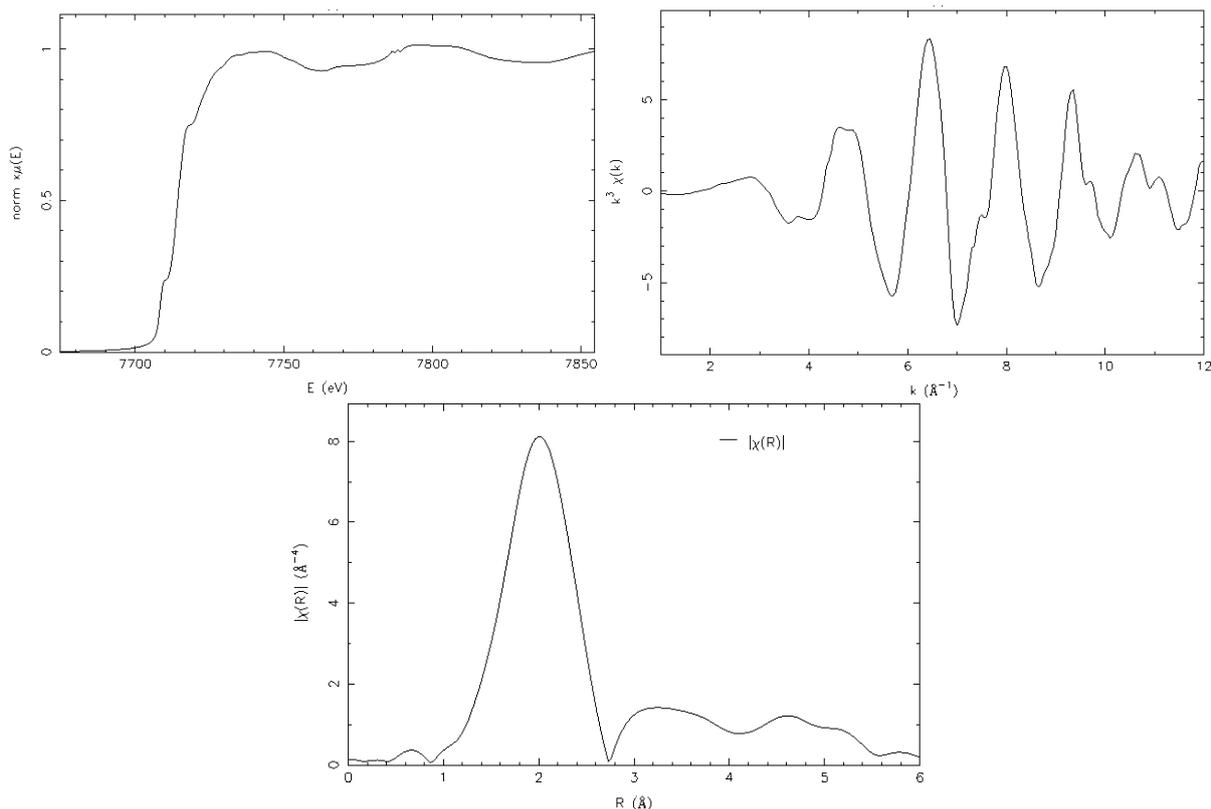


Figure 8 : spectre XANES, oscillation EXAFS et transformée de Fourier caractéristiques de Co_9S_8 , après sulfuration de CoSO_4 déshydraté à 525°C sous 500 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ et à température ambiante

La sulfuration de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été également caractérisée par spectroscopie Raman. Dans ce cas, la cellule Harrick que nous avons utilisée a limité la température de chauffe à 485°C . Le spectre du sulfate de cobalt déshydraté initial est présenté figure 9 A. L'étude de la formation de Co_9S_8 par spectroscopie Raman *in-situ* nous permet d'obtenir des informations concernant la position des modes de vibration caractéristiques de cette phase qui sont peu ou mal reportés dans la littérature. En effet, concernant Co_9S_8 plusieurs études ont déterminé deux bandes caractéristiques à 573 et 1085 cm^{-1} , qui sont bien en dehors des vibrations caractéristiques des sulfures de métaux de transition.[19][20] Le spectre Raman de Co_9S_8 lors du palier en température à 485°C possède deux raies à $322,7$ et $385,4\text{ cm}^{-1}$ (figure 9C). Nous avons également analysé la descente en température et remarqué que les raies caractéristiques de Co_9S_8 bougent en fonction de la température, se décalant vers des nombres d'onde plus élevés. En effet, après retour à température ambiante les deux raies sont localisées à $336,4$ et 400 cm^{-1} (figure 9B). L'écart entre la raie principale et la raie satellite conserve une valeur constante de 64 cm^{-1} . Ce décalage n'est pas dû à un changement d'atmosphère puisque les deux spectres sont enregistrés sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. L'annexe S6 présente le suivi Raman pendant la montée en température de 250°C à 485°C et la redescente en température après 40 min de palier à 485°C .

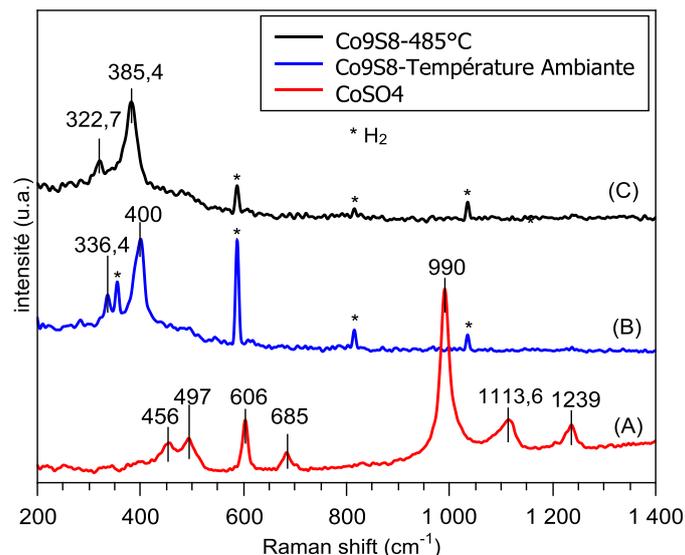


Figure 9 : Spectres Raman de la sulfuration de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (A) sulfate de cobalt déshydraté à 250°C sous N_2 , (B) Co_9S_8 formé lors du retour à température ambiante et (C) Co_9S_8 mesuré à 485°C (532 nm, 30 sec x 3 acquisitions)

L'étude par spectroscopie Raman de la sulfuration de CoSO_4 déshydraté permet donc de montrer que le sulfure de cobalt formé, Co_9S_8 , possède deux raies caractéristiques qui se décalent vers des nombres d'onde plus élevés lorsque la température diminue. Grâce à notre caractérisation *in-situ* de la sulfuration du CoSO_4 nous reportons le premier spectre fiable à température ambiante de Co_9S_8 (figure 9 B) : il présente deux raies à 336 et 400 cm^{-1} .

I.2. Décomposition en température de CoS_2

Dans une seconde expérience, nous avons procédé à la décomposition en température sous atmosphère de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (réalisée à 10 % H_2S mais aussi 0,05% H_2S) d'une phase CoS_2 commerciale (Alfa Aesar, 99,5%) dont nous avons vérifié la pureté par diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption X et spectroscopie Raman.

I.2.1. Caractérisation à température ambiante du CoS_2 commercial

Nous avons analysé le CoS_2 commercial à température ambiante par spectroscopie d'absorption des rayons X, sous flux de N_2 pour éviter toute réoxydation de l'échantillon. Les spectres XANES et EXAFS obtenus sont présentés figure 10. Le spectre XANES de CoS_2 présente un pré-seuil peu intense ainsi qu'une résonance dans le seuil d'absorption, à 7730 eV. Le spectre XAS obtenu est en accord avec la littérature.[21]

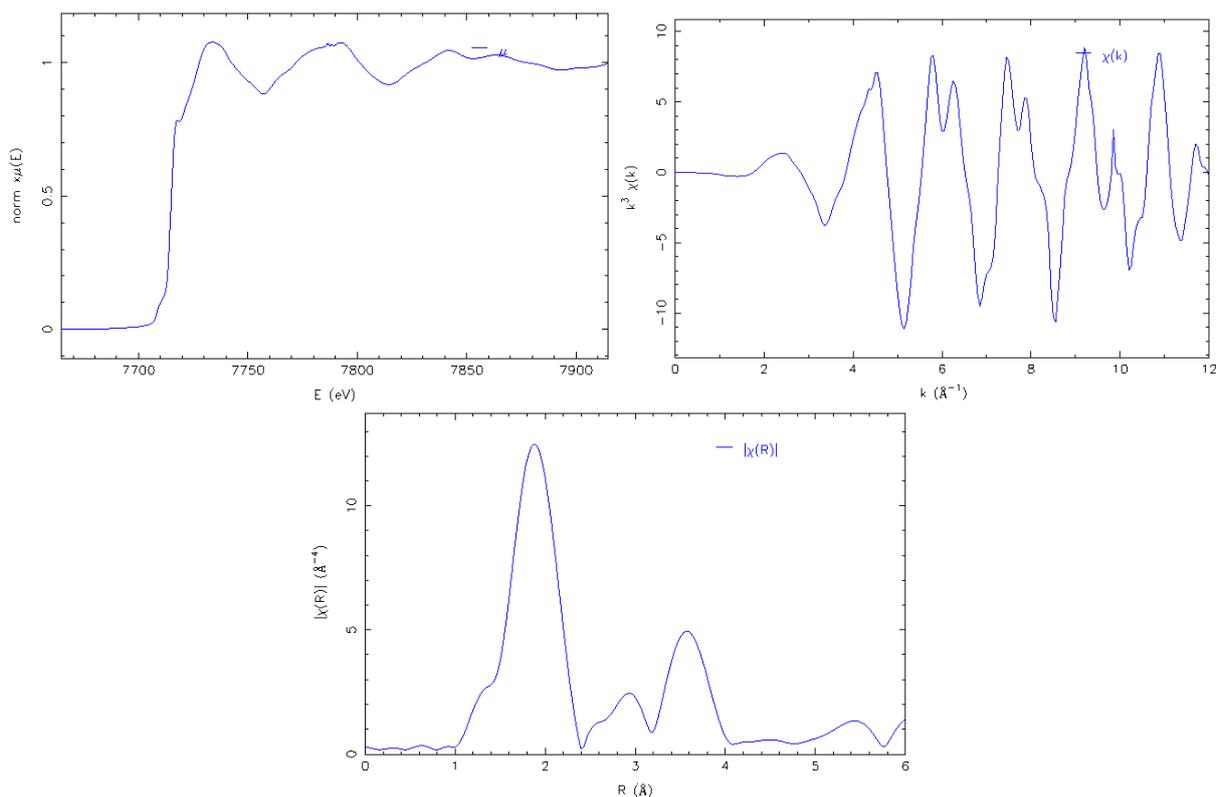


Figure 10 : spectres XANES, oscillations EXAFS et transformée de Fourier de CoS₂ à température ambiante, sous 10 mL/min de N₂

Les résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X montrent que le CoS₂ n'est pas oxydé et les résultats de la simulation de la transformée de Fourier du spectre EXAFS présentés tableau 3 confirment qu'il s'agit bien de CoS₂ (annexe S7). Les distances des liaisons obtenues par XAS sont identiques à celles de la structure cristallographique de CoS₂. [22]

Tableau 3 : Résultat de la simulation du CoS₂ commercial à température ambiante (spectre de la simulation en annexe, figure S7)

	N	R(Å)	R(Å) (DRX)	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	6*	2,31	2,32	0,0044	2,0	0,013	360
Co-S	6*	3,49	3,49	0,0082			
Co-S	2*	3,75	3,74	0,0044			
Co-Co	12*	3,91	3,91	0,0098			

* Valeurs issues de la structure cristalline [22], fixées dans la simulation

Le diffractogramme du composé de départ, CoS₂, est présenté figure 11. Les pics de diffraction observés sont tous associés à un plan cristallographique de CoS₂ en accord avec la littérature (indices hkl associés à la fiche JCPDS 41-1471 de CoS₂). [23][24][25] La formule de Scherrer permet d'estimer la taille des particules du CoS₂ commercial à 48 nm.

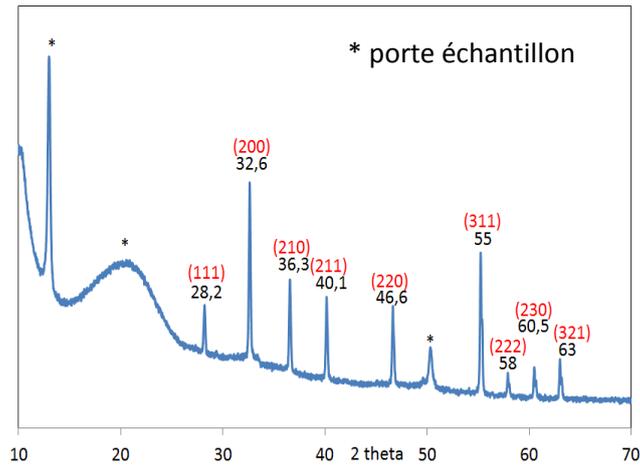


Figure 11 : diffractogramme du CoS_2 commercial (Alfa Aesar, 99,5 %)

1.2.2. Décomposition de CoS_2 commercial en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

La phase CoS_2 commerciale est traitée en température, de 25°C à 400°C avec une rampe de 10°C/min, sous flux de 10 mL/min de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (500ppm). Durant la rampe en température on voit en spectroscopie d'absorption des rayons X le spectre changer. Notamment au niveau du préseuil qui s'intensifie en cours de réaction (au-delà de 225°C) suggérant une transition d'une espèce où le cobalt est en configuration octaédrique vers une espèce en configuration tétraédrique.[15] Une résonance marquée par la flèche sur la figure 12 fait son apparition pendant le traitement. Les oscillations EXAFS changent de forme entre le début et la fin de la rampe. Le CoS_2 apparaît donc instable au-delà de 285°C.

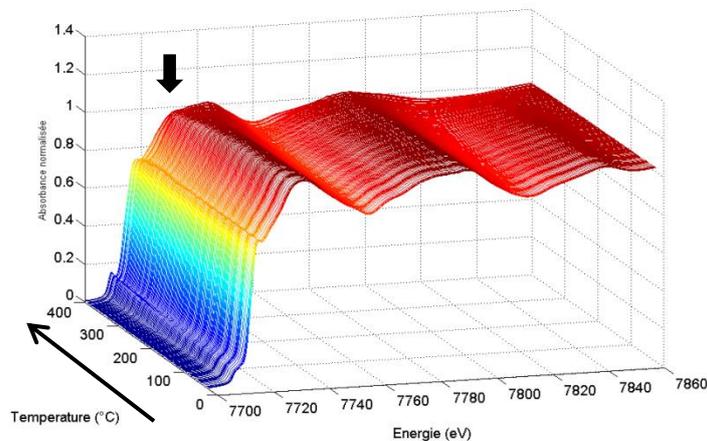


Figure 12 : Evolution des spectres XANES mesurés lors de la décomposition en température de CoS_2 sous (500 ppm) $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

L'analyse du « scree plot » obtenu par ACP montre une rupture de pente entre la 4^{ème} et la 5^{ème} composante (figure 13). Ce résultat est confirmé lorsque l'on regarde la projection des scores dans l'espace des composantes, ainsi que la représentation des trajectoires des scores calculés par la SVD pour chaque composante. Les données expérimentales seront donc traitées avec 4 composantes principales.

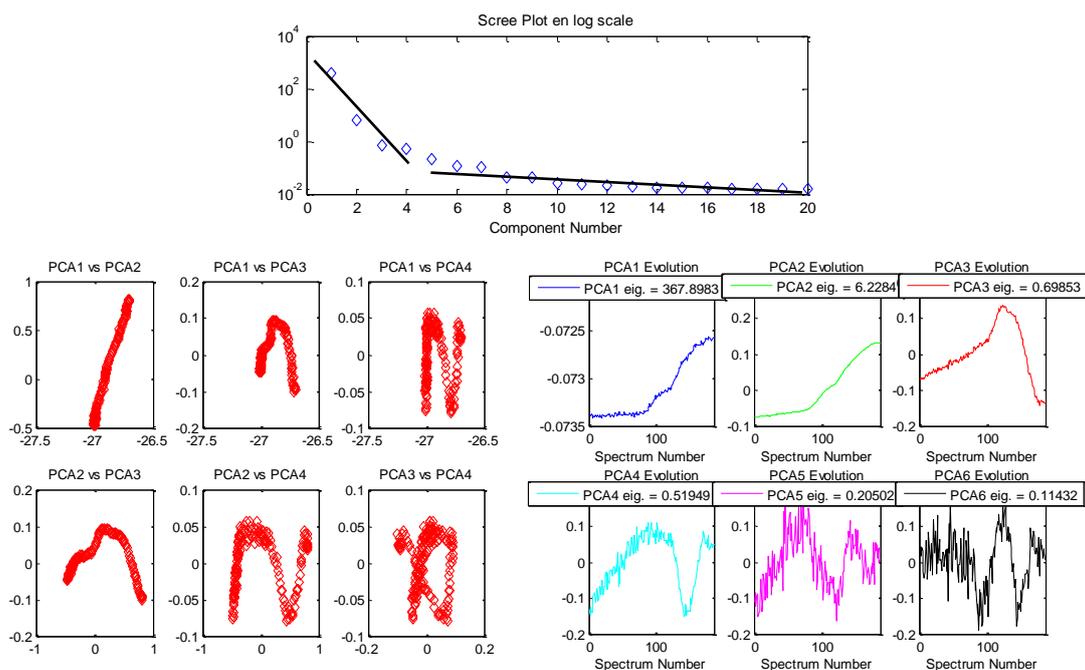


Figure 13 : résultats de l'analyse ACP de la décomposition de CoS_2 sous 500 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

Les conditions utilisées pour la décomposition MCR-ALS ainsi que la validation de la décomposition obtenue sont présentées en annexe, figures S8 et S9. Le CoS_2 initial se transforme en une espèce intermédiaire (MCR 2, figure 14) qui est majoritaire à 320°C, l'accélération de sa formation qui survient après 220°C est liée à une libération de H_2S au spectromètre de masse. La transition entre l'espèce intermédiaire MCR2 et la troisième MCR3 a lieu entre 300 et 375°C entraînant toujours une libération de H_2S et la consommation de H_2 comme observée sur le spectromètre de masse (figure 14 B). Il y a donc transition de CoS_2 vers un sulfure de cobalt moins riche en soufre et plus réduit. En revanche entre les espèces MCR3 et MCR4 ($T > 375^\circ\text{C}$) il n'y a pas de libération de H_2S observée sur le spectromètre de masse. L'évolution du niveau d'absorption brute lié à l'adsorption/désorption de H_2S est compatible avec les résultats du spectromètre de masse puisque la libération de H_2S commence dès 250°C.

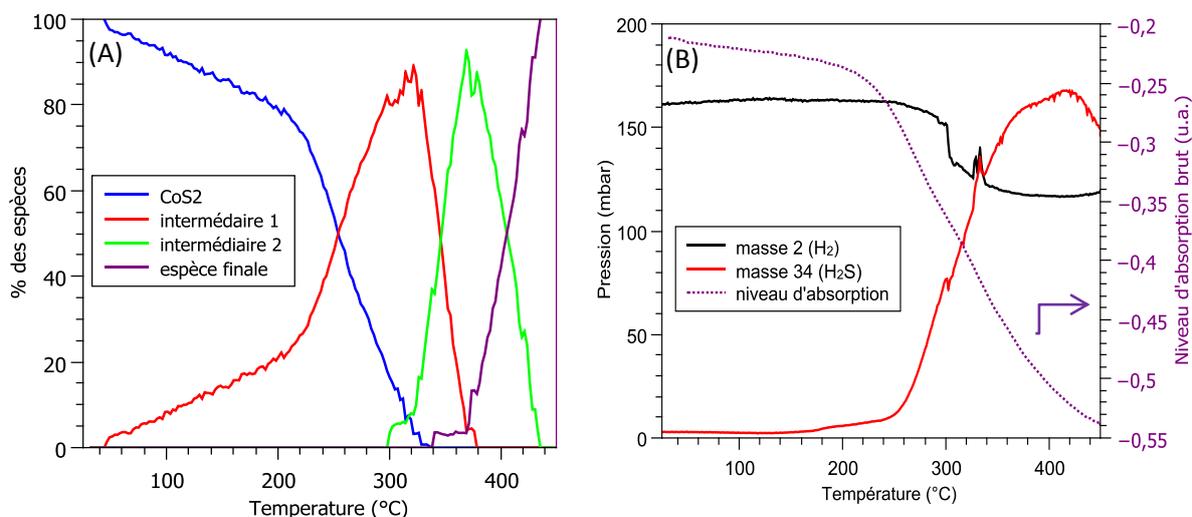


Figure 14 : (A) profils de concentration obtenus par MCR-ALS lors de la décomposition de CoS_2 sous 500 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ et (B) évolution des masses 2 (H_2) et 34 (H_2S) au spectromètre de masse et variation de l'absorption brute en fonction de la température, sous 500 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

Les spectres XANES de CoS_2 et des sulfures de cobalt obtenus par MCR-ALS présentent des différences majeures, notamment au niveau de la structure intense initialement présente à 7730 eV qui disparaît durant la réaction (flèche noire sur la figure 15). Si l'on regarde les oscillations EXAFS (figure 15 B) on remarque que l'espèce intermédiaire (MCR3) possède des oscillations similaires à celle de l'espèce finale (MCR4), alors que le 1^{er} intermédiaire (MCR2) est plutôt en phase avec l'espèce initiale. Les résidus correspondant à la différence entre les spectres expérimentaux et ceux reconstruits par MCR-ALS possèdent un reste de structure, cependant son intensité reste acceptable (intensité < 0,015) (Annexe S9).

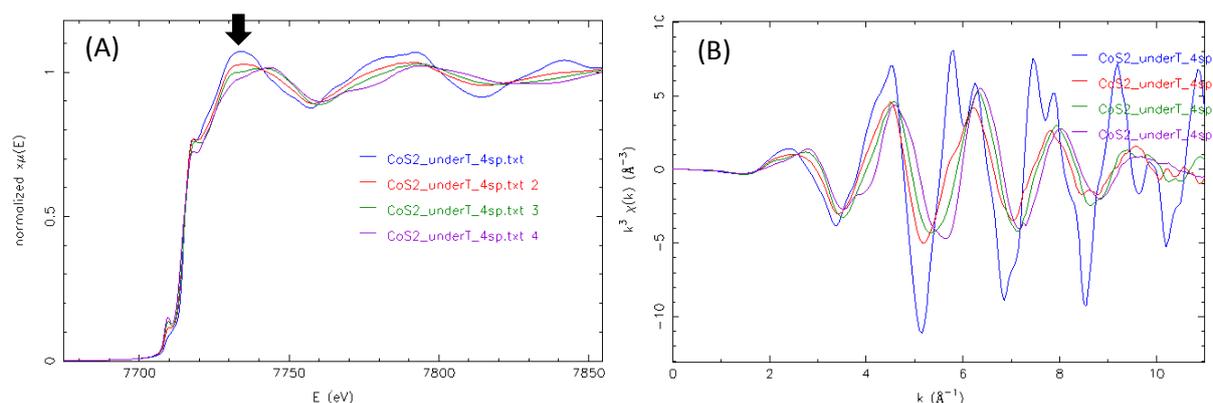


Figure 15 : spectres (A) XANES et (B) EXAFS obtenus par MCR-ALS lors de la décomposition de CoS_2

Les simulations des espèces obtenues par MCR-ALS sont présentées dans le tableau 4. La simulation de la première contribution de l'espèce MCR2 montre que l'ordre local autour du cobalt pour cette espèce est différent de l'espèce initiale CoS_2 et possède une 1^{ère} sphère de coordination de $4,8 \pm 0,3$ S à $2,27 \text{ \AA}$. Cette distance légèrement plus courte que celle de CoS_2 reportée à température ambiante ($2,31 \text{ \AA}$) n'est pas suffisamment discriminante pour dire si nous avons une nouvelle phase de sulfure de cobalt ou bien s'il s'agit de Co_9S_8 . L'espèce MCR4, obtenue en fin de réaction, possède les caractéristiques structurales de Co_9S_8 avec notamment une coordinence moyenne de $3,8 \pm 0,2$ S pour la première sphère de coordination à $2,21 \text{ \AA}$ compatible avec la symétrie Td adoptée par les 8/9 des Co dans la structure. Le second intermédiaire, MCR3, est également une phase Co_9S_8 dont le nombre de seconds voisins suggère qu'elle possède des tailles de cristallites plus petites que MCR4.

Tableau 4 : Résultat des simulations de MCR2 (entre 1 et $2,4 \text{ \AA}$), MCR3 (entre 1 et $4,2 \text{ \AA}$) et MCR4 (entre 1 et $4,2 \text{ \AA}$) obtenues lors de la décomposition en température de CoS_2 . (les spectres des simulations sont en annexe, figures S10-S12)

MCR2	N exp	R(\AA) exp	R(\AA) DRX	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Co-S	$4,8 \pm 0,3$	2,27	-	0,011	1,12	0,008	900
MCR3	N exp	R(\AA) exp	R(\AA) DRX	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Co-S	$4,2 \pm 0,2$	2,24	2,22	0,009	1,51	0,014	731
Co-Co	$0,8 \pm 0,2$	2,54	2,50	0,007			
Co-S	$1,2 \pm 0,6$	4,06	4,08	0,005			
MCR4	N exp	R(\AA) exp	R(\AA) DRX	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Co-S	$3,8 \pm 0,2$	2,21	2,22	0,011	0,92	0,008	432
Co-Co	$3,4 \pm 0,3$	2,51	2,50	0,016			
Co-S	$1,7 \pm 0,8$	4,12	4,08	0,013			

La décomposition de CoS_2 a également été suivie par spectroscopie Raman (figure 16). La phase CoS_2 mesurée à température ambiante possède une raie intense caractéristique à 390 cm^{-1} , en accord avec l'étude de Faber et al.[24] qui présente un spectre Raman de CoS_2 avec 3 raies caractéristiques, une intense à 393 cm^{-1} et deux bandes peu intenses à 417 et 289 cm^{-1} . Il est à noter que nous devinons également ces deux bandes dans notre étude. Les spectres Raman obtenus pour la phase Co_9S_8 sont comparables à ceux obtenus lors de l'étude précédente, en particulier les raies associées au Co_9S_8 bougent en fonction de la température (figure 16 B et C).

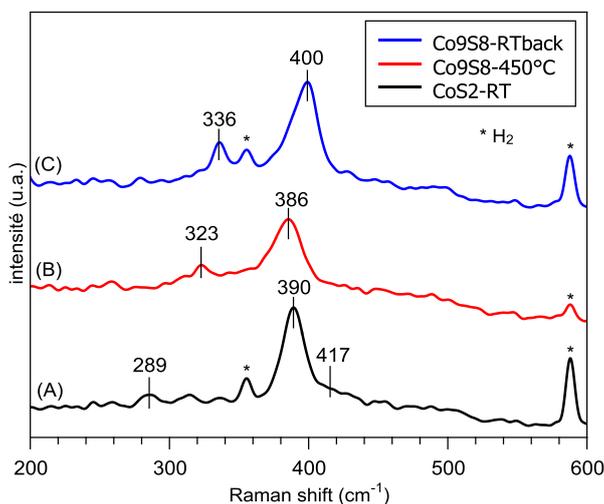


Figure 16 : spectres Raman de la décomposition en température de CoS_2 sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (A), CoS_2 commercial (B), Co_9S_8 mesuré à 450°C et (C) Co_9S_8 mesuré après retour à température ambiante (532 nm, 30 sec x 6 acquisitions)

En annexe (figure S14) est reporté le suivi en température par Raman de la décomposition de CoS_2 sous H_2S (500 ppm)/ H_2 jusqu'à 450°C . On notera qu'en accord avec la spéciation reportée ici par XAS, on observe que la phase CoS_2 , dont la raie caractéristique est localisée à 390 cm^{-1} à RT, est stable jusqu'à 150°C , contrairement à Co_9S_8 . Au-delà de 200°C , l'apparition du satellite localisé à 325 cm^{-1} qui fait écho à la raie intense localisée à 390 cm^{-1} est le signe en Raman de la formation de la phase Co_9S_8 . Entre 310 et 450°C la raie intense se déplace entre 389 cm^{-1} et 385 cm^{-1} , puis est déplacée vers les grandes valeurs de déplacement Raman lors de la redescente en température pour atteindre sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ à température ambiante la position de 400 cm^{-1} . Ce comportement est tout à fait similaire avec celui reporté pour la préparation de Co_9S_8 à partir de $\text{Co}(\text{SO}_4)$ déshydraté.

Lors de la descente en température aucune transformation des spectres d'absorption des rayons X n'est observée à l'exception d'un effet de la température sur les oscillations EXAFS. L'espèce formée à haute température et identifiée comme Co_9S_8 est donc stable.

Une simulation est également effectuée sur le spectre EXAFS obtenu lors du retour à température ambiante, sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. La transformée de Fourier des oscillations EXAFS mesurées sur l'échantillon CoS_2 décomposé en température sous 0,05 % de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, et analysé après retour à température ambiante, présente de nombreuses contributions à grandes distances caractéristiques du composé Co_9S_8 (données cristallographiques en colonne R DRX). Au vu du grand nombre de contributions présentes dans le composé nous avons considéré les liaisons Co-S à 2,13, 2,21 et 2,39 Å ensemble, et donc simulé leurs contributions comme une liaison moyenne à 2,22 Å (correspondant donc à 4,22 atomes de soufre). Nous n'avons pas pris en compte les contributions des soufres provenant du

cobalt en position octaédrique à grandes distances (4,30 et 5,55 Å) puisque celui-ci ne compte que pour 1/9^{ème} des atomes de cobalt dans la structure. En outre la simulation est réalisée uniquement avec des contributions de diffusion simple (spectre de la simulation en annexe, figure S13).

Tableau 5 : Résultats de la simulation du spectre EXAFS mesuré à température ambiante du Co_9S_8 formé par décomposition de CoS_2 à 450°C en considérant que la diffusion simple (1 à 6 Å)

	N	$R(\text{Å})$ DRX	$R(\text{Å})$ exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Co-S	0,89*	2,13			2,71	0,004	175
Co-S	2,66* → 4,22*	2,21	→ 2,22	0,008			
Co-S	0,67*	2,39					
Co-Co	2,66*	2,50	2,50	0,007			
Co-Co	5,3*	3,51	3,52	0,017			
Co-Co	5,3*	4,11	4,07	0,015			
Co-S	5,3*	4,08	4,03	0,006			
Co-Co	3,55*	4,29	-	-			
Co-S	0,88*	4,30	-	-			
Co-S	10,6*	5,38	5,43	0,017			
Co-Co	10,6*	5,54	5,53	0,010			
Co-S	2,66*	5,59	-	-			

*valeurs issues de la structure cristalline, fixées dans la simulation

Après décomposition à 450°C du CoS_2 commercial, l'échantillon est récupéré à température ambiante pour effectuer une analyse par diffraction des rayons X (figure 17). Tous les pics de diffraction sont attribués à des plans cristallins de Co_9S_8 (JCPDS 86-2273) [26]. La taille des particules est estimée à 67 nm par la formule de Scherrer. L'ensemble des résultats présentés ci-dessus confirme la présence d'une transition entre un cobalt riche en soufre, CoS_2 vers un sulfure de cobalt se formant à haute température ($T > 300^\circ\text{C}$), Co_9S_8 .

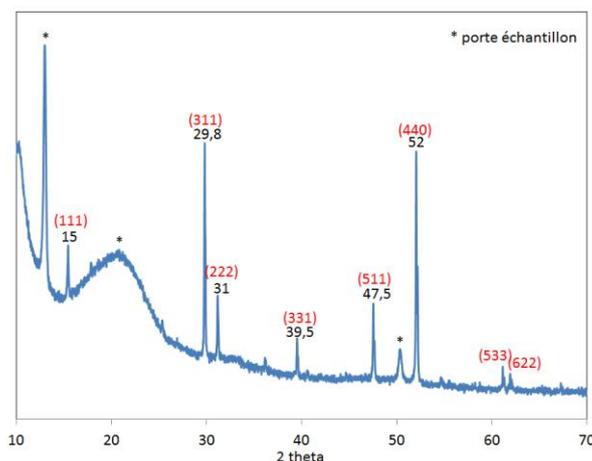


Figure 17 : diffractogramme du composé final, correspondant à Co_9S_8 obtenu par décomposition de CoS_2 commercial en température sous 500 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

De plus, la comparaison des spectres XANES et les oscillations EXAFS obtenus lors de la sulfuration de CoSO_4 (présenté dans la partie I.1) et lors de la décomposition de CoS_2 confirme que l'on forme bien la même espèce. En effet, les oscillations EXAFS sont en phase, les différences d'intensité observées sont dues à un effet de taille différente de cristallites formées selon 2 protocoles différents. La sulfuration du sulfate de cobalt en Co_9S_8 a formé des particules d'environ 26 nm, alors que la décomposition de CoS_2 en Co_9S_8 forme des cristallites beaucoup plus grosses (67 nm). Il est

intéressant de voir que l'effet de la taille des particules a également une influence sur la forme du spectre XANES (figure 18).

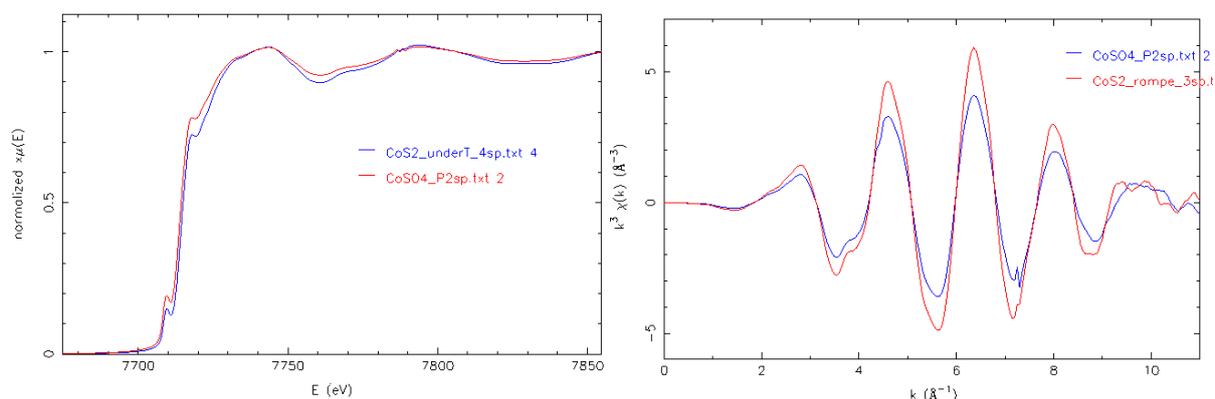


Figure 18 : comparaison des espèces finales obtenues par MCR-ALS pour la sulfuration de CoSO_4 (spectre bleu) et la décomposition de CoS_2 sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (spectre rouge).

II. Catalyseurs monométalliques supportés au cobalt

Dans cette partie nous avons cherché à mieux comprendre la sulfuration du cobalt supporté. Pour cela un suivi *in-situ* par absorption des rayons X ainsi que par spectroscopie Raman de la sulfuration de catalyseurs oxydes a été effectué. Le but est également d'obtenir une base de données des spectres d'absorption X des sulfures de cobalt supportés sur alumine, pour mieux comprendre la sulfuration du promoteur cobalt dans les catalyseurs d'hydrotraitement.

Des catalyseurs monométalliques au cobalt ont été préparés en utilisant deux supports différents : l'alumine γ utilisée majoritairement en industrie et de la silice. L'utilisation du support silice permet d'éliminer la composante aluminate $\text{Co}(\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ qui se forme durant de la calcination lorsque l'alumine est utilisée comme support.[27] En outre, l'influence du prétraitement (séchage et calcination) étant en partie au cœur de notre étude, nous avons été amenés à considérer aussi l'effet du prétraitement sur la spéciation du cobalt pendant la sulfuration des catalyseurs monométalliques.

II.1. Synthèse des catalyseurs

Le catalyseur est préparé par imprégnation de 5 g d'alumine γ trilobée (surface spécifique $260 \text{ m}^2/\text{g}$ et volume poreux V_p 1 mL/g) avec 5 mL d'une solution aqueuse contenant 0,854 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Une fois l'alumine imprégnée, une étape de maturation de 4 heures est effectuée sous atmosphère saturée en eau, pour permettre la diffusion des espèces dans les pores de l'alumine. Le catalyseur est ensuite séché à 100°C pendant 11 heures, sous air statique. Enfin une partie du catalyseur est calcinée à 500°C pendant 2 heures, sous flux d'air et avec une rampe en température de 1°C par minute. Les catalyseurs ainsi préparés seront appelés CosecAl et CocalAl.

Pour mieux comprendre la sulfuration du cobalt un catalyseur supporté sur silice est préparé en imprégnant 5 g de silice ($V_p=1,6 \text{ mL}$) avec 8 mL d'une solution contenant 0,854 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les étapes de maturation, séchage et calcination sont les mêmes que celles décrites pour les catalyseurs sur alumine. On a donc également CosecSi et CocalSi.

Pour tous les catalyseurs préparés le pourcentage massique de cobalt à la surface du support est de 4 % massique de CoO. Ce pourcentage de cobalt est analogue à celui qui sera utilisé avec les catalyseurs HPA au chapitre 5.

II.2. Caractérisations des catalyseurs oxydes

II.2.1. Catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après séchage et après calcination

Les catalyseurs ainsi préparés ont été caractérisés en utilisant la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la thermogravimétrie ATG-DSC, et la spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température (77 K).

II.2.1.1. Diffraction des rayons X sur poudre

En DRX seuls les pics de diffraction de l'alumine sont observés quel que soit le prétraitement du catalyseur (séché ou calciné), ce qui révèle la présence d'espèces de cobalt bien dispersées à la surface de l'alumine (figure S15).

II.2.1.2. Spectroscopie Raman

Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman comme présenté figure 19. Le catalyseur CosecAl conserve bien la bande caractéristique des nitrates à 1055 cm^{-1} . [28] Après calcination les raies obtenues sont assez proches de celles reportées pour Co_3O_4 (figure 19 B). Néanmoins leur élargissement ainsi que la légère variation des positions pourraient suggérer la présence d'un mélange d'oxyde : Co_3O_4 et CoAl_2O_4 . En effet, il a été montré que le CoAl_2O_4 en configuration spinelle inversée possède des raies caractéristiques très proches ($480, 519, 619$ et 690 cm^{-1}) de celles de Co_3O_4 . [29]

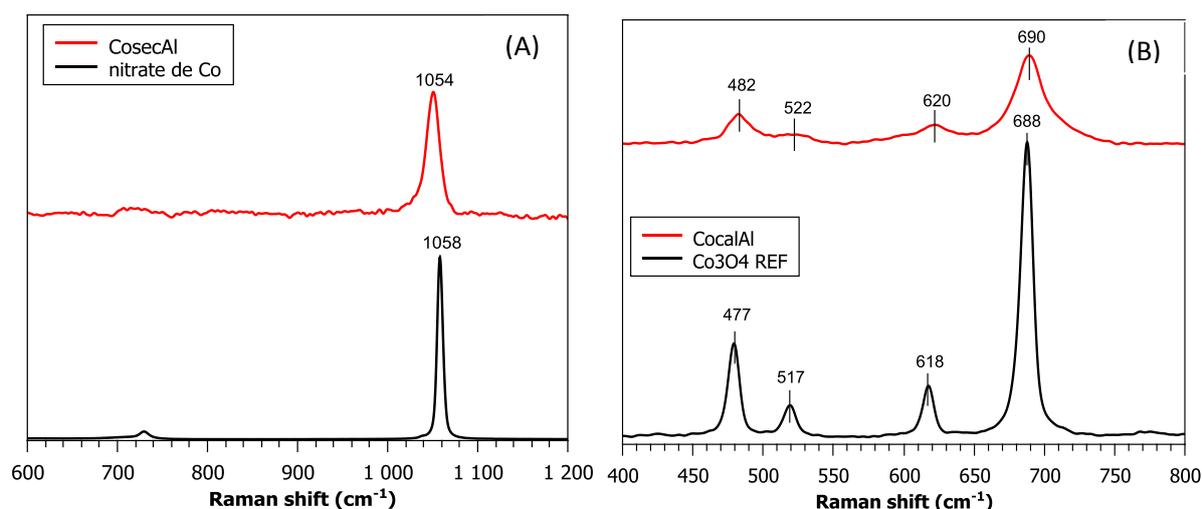


Figure 19 : spectres Raman de (A) CosecAl et du nitrate de cobalt et (B) de CocalAl et de Co_3O_4 référence. (785 nm, moyenne de 3 spectres de 10 acquisitions de 10 secondes)

II.2.1.3. ATG-DSC

L'ATG a été effectuée sur les catalyseurs après séchage, sur 20 mg de poudre, sous 20 mL/min de flux d'air. La rampe en température est de $10\text{ °C}/\text{min}$ entre 25 et 500 °C .

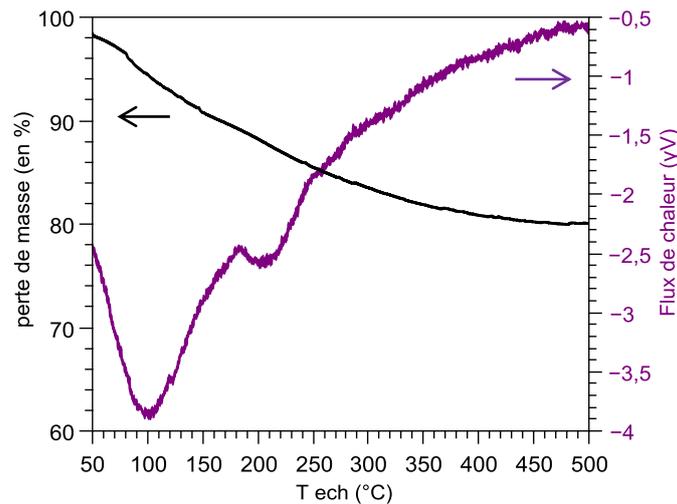


Figure 20 : résultats ATG-DSC pour CosecAl

La perte de masse entre 25 et 500°C est de 4 mg, ce qui représente environ 20% de la masse initiale. La première perte de masse à 100°C correspond à la perte d'eau. Vers 210°C, on a la perte endothermique liée à la perte des nitrates et transformation en Co_3O_4 [30].

II.2.1.4. Absorption des rayons X (XAS) à 77 K

Il est connu dans la littérature que lors de l'imprégnation du cobalt sur le support alumine, de nombreuses phases peuvent être dispersées à la surface de l'alumine [31]. En effet, lors de l'imprégnation l'aluminium présent dans le support Al_2O_3 peut se dissoudre pour former une structure de type hydroxyde double lamellaire, $[\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. [32] Le Co^{2+} peut également entrer dans le réseau de l'alumine pour former un type d'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) surfacique [31].

Des simulations par combinaison linéaire ont donc été effectuées sur le spectre CosecAl en utilisant les composés de référence suivant : une structure de type hydroxyde double lamellaire Co-HDL (avec $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ dans un rapport 2/1), du nitrate de cobalt en solution qui est équivalent à $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et de l'aluminate de cobalt. La simulation se fait sur le spectre XANES, et les résultats montrent (figure 21) que le spectre CosecAl contient 38 % de CoAl_2O_4 , 33 % de Co^{2+} hexahydraté en solution et enfin 29 % de cobalt de type HDL. Le spectre XAS de CosecAl présente 38 % d'aluminate de cobalt, ce qui peut sembler surprenant puisque le catalyseur n'est pas calciné. Ce résultat suggère une grande interaction du cobalt avec le support qui aurait conduit à la formation d'une phase de type CoAl_2O_4 probablement surfacique.

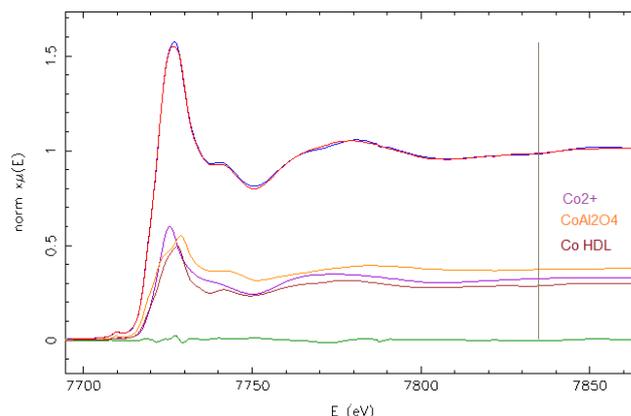


Figure 21 : simulation par combinaison linéaire du spectre XANES de CosecAl, le spectre vert correspond au résidu (R-factor 0,000054, X^2 red 0,0000451, enot 0,714).

La même procédure est faite sur le spectre XANES de CocalAl en utilisant en plus des 3 spectres de références celui de Co_3O_4 (figure 22). Le spectre expérimental est majoritairement composé de CoAl_2O_4 (53,4 %), de 30,5 % de Co_3O_4 ainsi que de 10 % de Co^{2+} de structure HDL et 6% de Co^{2+} hexahydraté en solution. On notera le bon accord entre les interprétations des résultats Raman et XAS, en particulier sur la phase calcinée qui suggère un mélange de spinelles Co_3O_4 et CoAl_2O_4 .

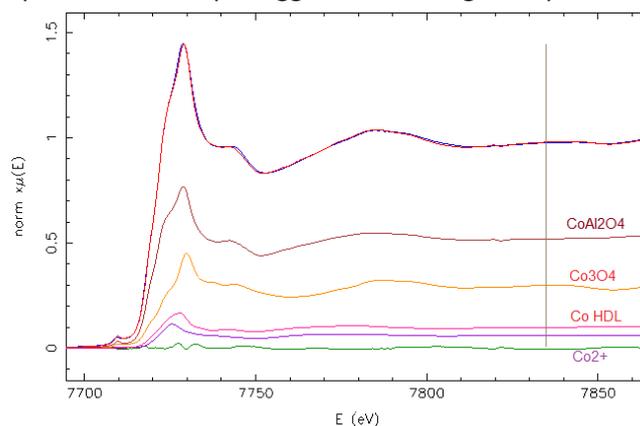


Figure 22 : simulation par combinaison linéaire des spectres XAS et EXAFS de CocalAl, le spectre vert correspond au résidu (R-factor 0,00004, X^2 red 0,0000329, enot 0,745).

La présence des différentes phases dans les catalyseurs CosecAl et CocalAl a été démontrée par des combinaisons linéaires, cependant les pourcentages obtenus des différentes phases sont à analyser avec précaution. En effet les spectres XAS des références ont été enregistrés à température ambiante alors que ceux des catalyseurs ont été collectés à 77K. La forme du spectre XANES pourrait être légèrement affectée par la température, dans des proportions moindres qu'en EXAFS mais cela peut induire des différences de proportion.

II.2.2. Catalyseurs Co/SiO_2 après séchage et après calcination

II.2.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre

Les catalyseurs au cobalt supportés sur silice ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre après séchage et après calcination. Les diffractogrammes obtenus sont présentés figure 23.

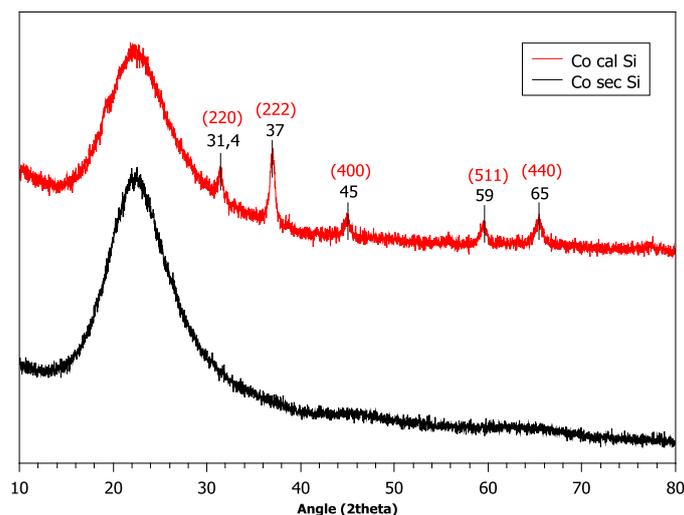


Figure 23 : diffractogramme de CosecSi et de CocalSi (JCPDS Co_3O_4 N°42-1467)

Sur le catalyseur de cobalt supporté sur silice après calcination on voit bien les pics de diffraction caractéristique de Co_3O_4 apparaître.[33] La silice est connue comme étant un support sur lequel les espèces ne se dispersent pas bien, permettant donc la formation d'agrégats bien visibles en diffraction. La formule de Scherrer permet d'estimer la taille des cristallites de Co_3O_4 , à 16 nm. En revanche aucune structure n'est visible sur le spectre de diffraction du catalyseur après séchage.

II.2.2.2. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman du CosecSi présente bien une bande intense à 1050 cm^{-1} , caractéristique des nitrates (figure 24 (A)). La vibration à 1050 cm^{-1} du nitrate de cobalt est caractéristique d'un ligand « libre » alors que les raies à 1027 et 1070 cm^{-1} sont des nitrates mono et/ou di-chélatants.[34][35] En accord avec la diffraction l'étape de calcination entraîne la formation de Co_3O_4 dont les raies caractéristiques sont bien visibles figure 24 (B).[36][37]

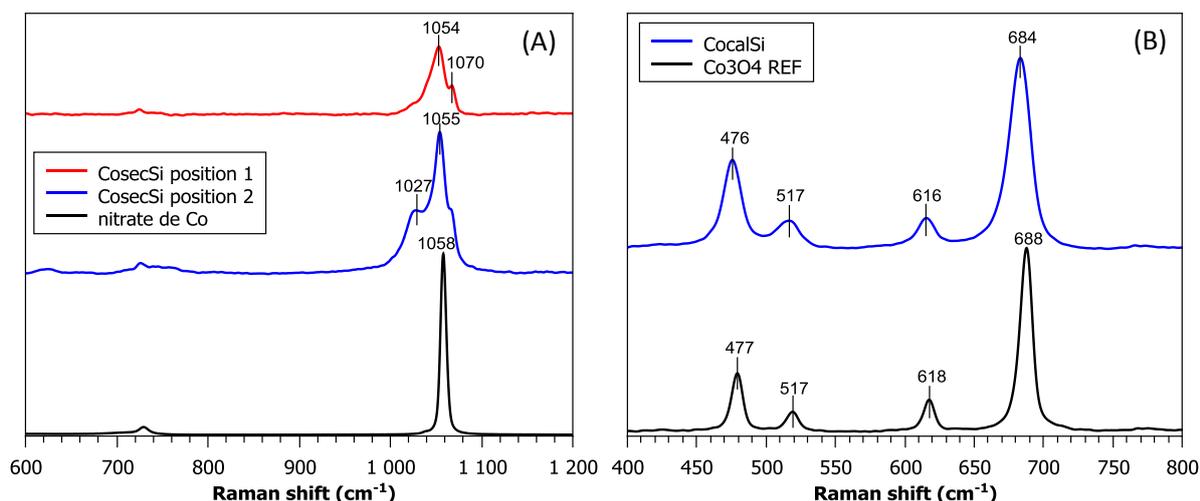


Figure 24 : spectres Raman de (A) CosecSi (deux grains différents) et du nitrate de cobalt et (B) CocalSi et Co_3O_4 de référence (785 nm, moyenne de 3 spectres, 10 acquisitions de 10 secondes).

II.2.2.3. ATG-DSC

L'ATG a été effectuée sur les catalyseurs après séchage, sur 20 mg de poudre, sous 20 mL/ min de flux d'air. La rampe en température est de 10 °C/min entre 25 et 500 °C .

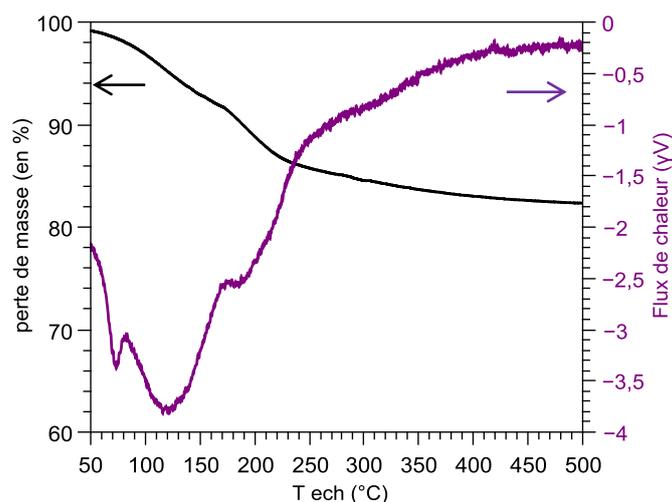


Figure 25 : résultats ATG-DSC de CosecSi

La perte de masse est de 3,5 mg pour le catalyseur CosecSi, soit 17,5 % de la masse initiale. Cette perte de masse correspond à la perte de l'eau et à la perte des nitrates lors de la formation de la phase Co_3O_4 . [30]

II.2.2.4. Absorption des rayons X (XAS) à 77 K

Le cobalt dans le catalyseur CosecSi possède un environnement similaire à un cobalt en solution aqueuse de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) comme déduit de la figure 26.

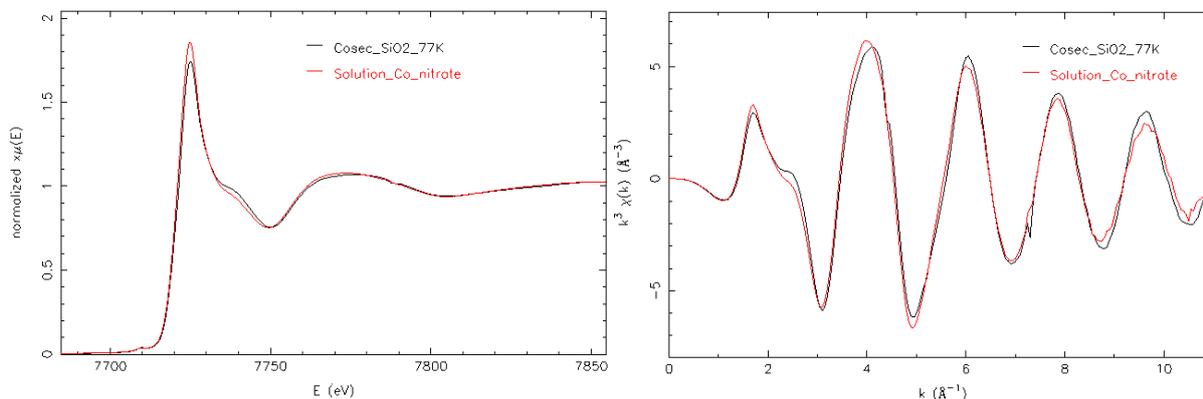


Figure 26 : comparaison entre les spectres XANES et EXAFS de CosecSi (spectre bleu) et de nitrate de cobalt en solution (spectre rouge)

Après calcination, le spectre XAS obtenu est identique au Co_3O_4 de référence, on forme donc de larges particules de Co_3O_4 sur le support silice.

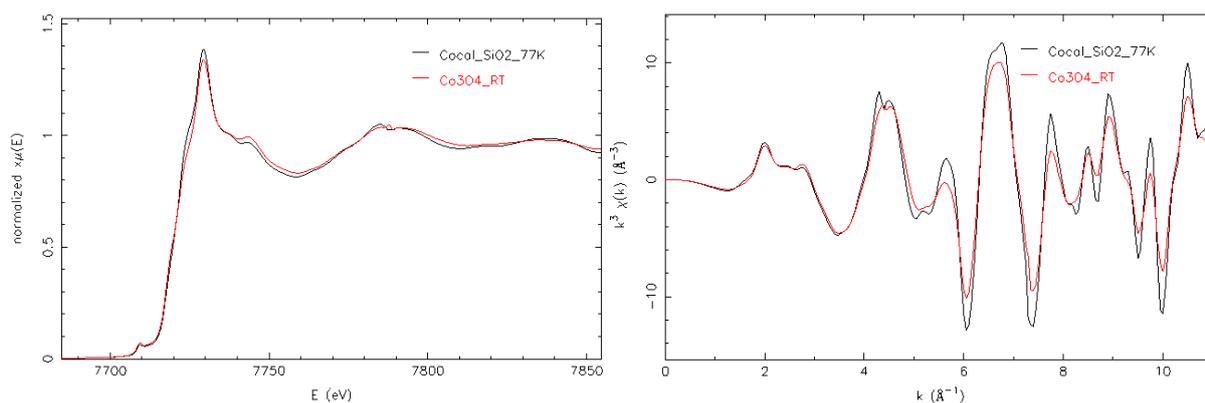


Figure 27 : Comparaison des spectres XANES et des oscillations EXAFS enregistrés sur CocalSi (spectre noir) et Co_3O_4 (spectre rouge)

II.3. Sulfurations *in-situ* des catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

En prenant en compte les informations obtenues lors de la sulfuration en température de CoSO_4 déshydraté, et de la mise en évidence d'une transition du disulfure de cobalt vers le Co_9S_8 lors de l'étude en température de CoS_2 , nous allons dans cette partie analyser la sulfuration de cobalt supporté sur alumine, dans des conditions proches de celles rencontrées lors de la sulfuration en laboratoire de catalyseurs d'hydrodésulfuration.

La sulfuration des catalyseurs est effectuée entre 25 et 400°C avec une rampe en température de 3°/min suivi d'un palier de 30 min à 400°C. La descente en température (3°C/min) sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a été également systématiquement enregistrée pour mettre en évidence d'éventuelles transitions de phase lors du retour à température ambiante.

II.3.1. Sulfuration du catalyseur CosecAl

II.3.1.1. Stabilité de la phase oxyde sous rayons X

Nous avons vu que le spectre d'absorption des rayons X mesuré à 77 K présentait un mélange de plusieurs espèces : 38 % de CoAl_2O_4 , 33 % de Co^{2+} hexahydraté et enfin 29 % de cobalt sous forme HDL. Ce catalyseur oxyde n'est pas stable sous faisceau car on observe une dégradation à température ambiante pour une exposition de 21 min (pour un courant stocké dans la machine de 500 mA, taille du faisceau 3 mm(H) x 0,75 mm(V)). Ce comportement est clairement mis en évidence par l'analyse MCR-ALS des spectres récoltés à température ambiante, avant le début de la réaction (figure 28). L'analyse par ACP et MCR-ALS effectuée sur ce jeu de données correspondant à l'exposition (sous flux de N_2) du CosecAl à température ambiante révèle 2 espèces : une espèce dont le spectre est représenté en noir figure 34 qui va se transformer majoritairement en l'espèce associée au spectre rouge.

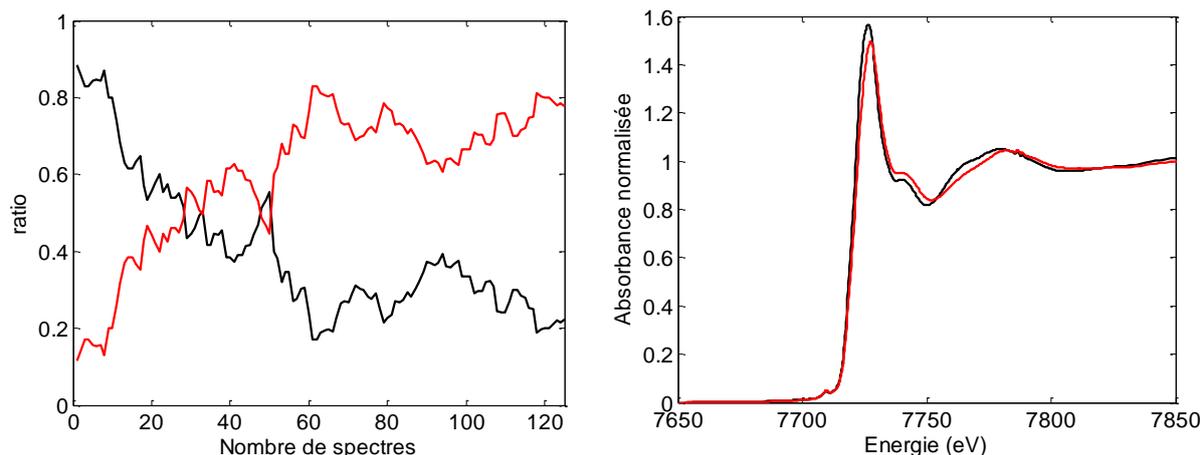


Figure 28 : profils de concentration et spectres XAS des espèces pures obtenues par MCR-ALS lors de la décomposition sous faisceau à température ambiante de Coscat

Le spectre noir qui est majoritaire avant exposition est un mélange d'oxydes. En effet, la 1^{ère} composante obtenue par MCR-ALS (spectre noir) présente majoritairement du Co en configuration HDL (45 %) complété par 33 % de Co²⁺ hexahydraté, 18 % de Co₃O₄ et 4 % de CoAl₂O₄ (figure 29 A). Le spectre rouge est également un mélange d'espèces oxydes. Le spectre de la dégradation sous faisceau présente 35 % de Co₃O₄, 33 % de Co en configuration HDL, 25 % de Co²⁺ hexahydraté et 7 % de CoAl₂O₄ (figure 29 B).

L' évolution majeure entre les deux combinaisons linéaires réside dans la proportion de Co₃O₄ qui augmente considérablement lors de la dégradation sous faisceau au détriment du Co²⁺ hexahydraté et Co-HDL.

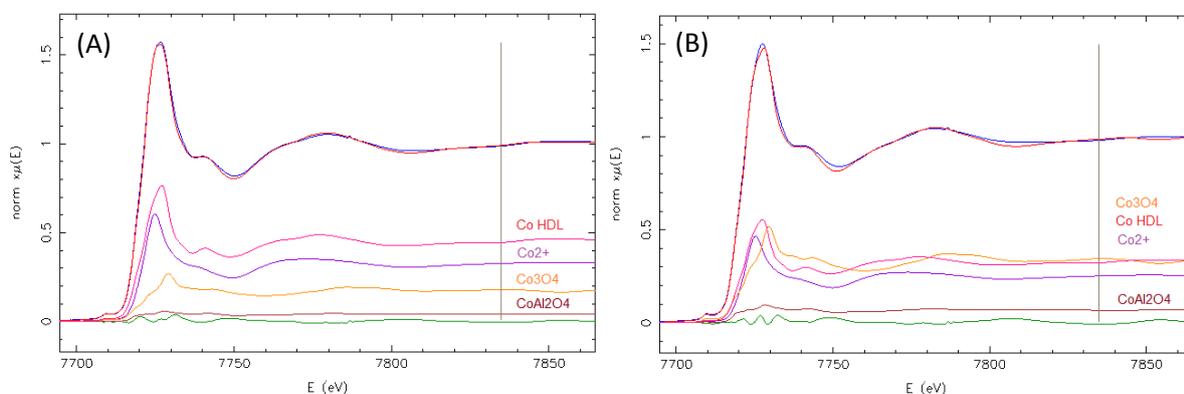


Figure 29 : simulation par combinaison linéaire des composantes MCR-ALS de Coscat MCR 1 (A) et de Coscat MCR 2 (B) obtenues après 21 min d'exposition sous faisceau de rayons X (MCR1 : Rf 0,000132, X²red 0,0001114, enot 0,028 ; MCR2 : Rf 0,000188, X²red 0,0001539 et enot 0,457)

Le catalyseur oxyde se dégrade sous faisceau, il faudra en tenir compte lors de l'analyse par MCR-ALS des données de la rampe en température sous H₂S/H₂.

II.3.1.2. Sulfuration in-situ de Coscat

L'évolution des spectres XANES obtenus pendant le traitement en température sous H₂S/H₂ est présentée figure 30 A. On remarque que la raie blanche intense caractéristique de la phase oxyde décroît et finit par disparaître vers 200°C (flèche rouge, figure 30(A)). La diminution de la structure intense à 7730 eV (flèche jaune) est le signe qu'une transition brutale a lieu vers 240°C. Cette

transition s'accompagne d'une variation brutale de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption comme illustré figure 30(B).

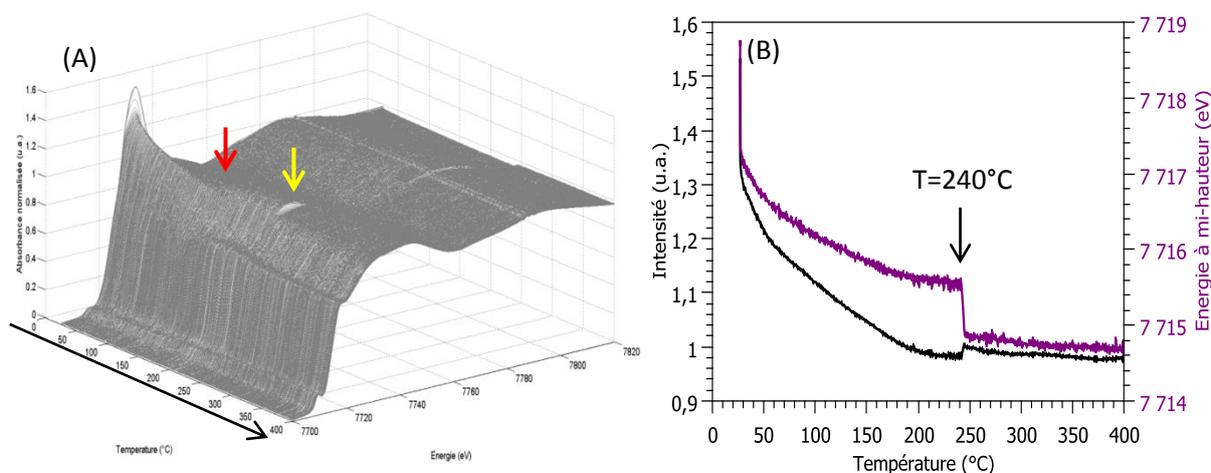


Figure 30 : (A) Evolution des spectres XANES de CosecAl lors de la sulfuration en température sous 10 % H₂S/H₂ et (B) variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption et de l'intensité de la raie blanche des spectres expérimentaux en fonction de la température

Sur le « scree plot » présenté figure 31 obtenu lors de l'analyse par ACP on voit une rupture de pente entre la 3^{ème} et la 4^{ème} composante, ce qui est confirmé par la projection des scores dans l'espace des composantes. En outre, la représentation des trajectoires des scores ne montre aucune trajectoire pour la 4^{ème} composante.

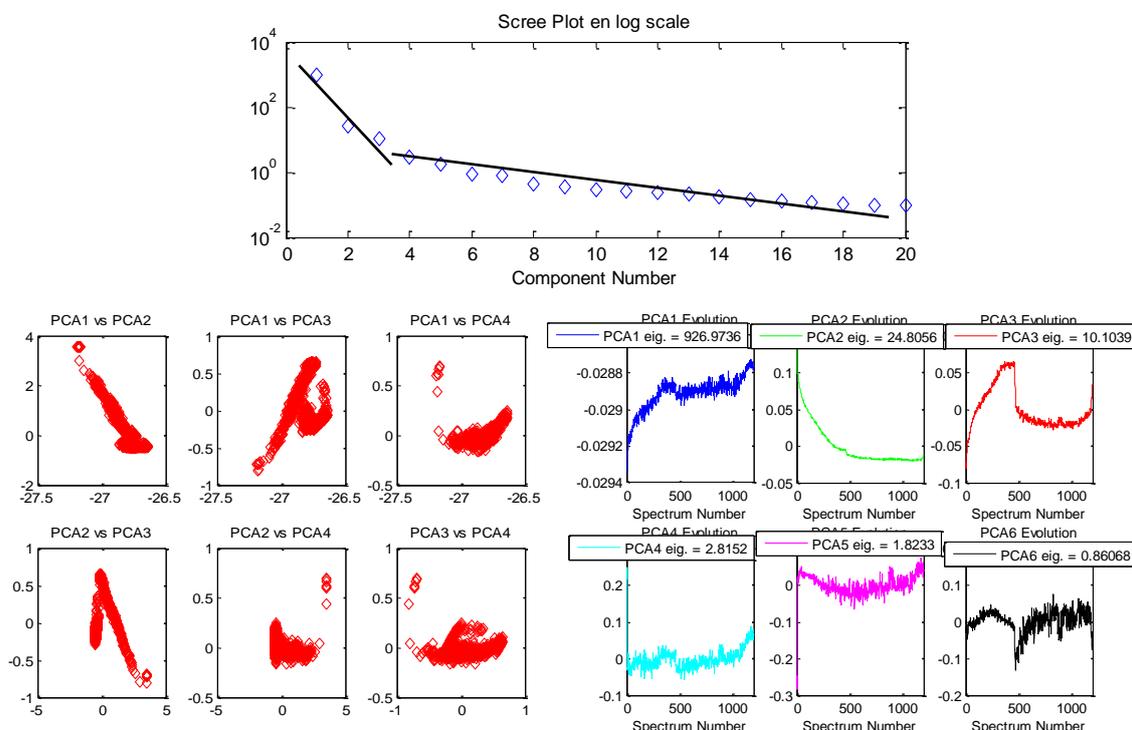


Figure 31 : résultats ACP pour le catalyseur CosecAl sulfuré sous 10 % H₂S/H₂

Néanmoins lorsque l'analyse par MCR-ALS est effectuée avec 3 composantes principales, un problème se pose puisque le spectre oxyde obtenu par MCR-ALS pour le jeu de données

mesurées sous H_2S , MCR1, n'est pas superposable au premier spectre de la rampe. Pour obtenir une bonne concordance entre MCR1 et le premier spectre expérimental de la sulfuration il faut ajouter une nouvelle composante oxyde, qui représente l'environnement du cobalt qui s'est dégradé sous faisceau (conditions de décomposition figures S16 et S17 en annexe). Il est important de noter que quelque soit le nombre de composantes principales, 3 ou 4, les deux phases sulfures de cobalt obtenues sont sensiblement les mêmes. Les résultats MCR-ALS pour 4 composantes principales sont présentés figure 32.

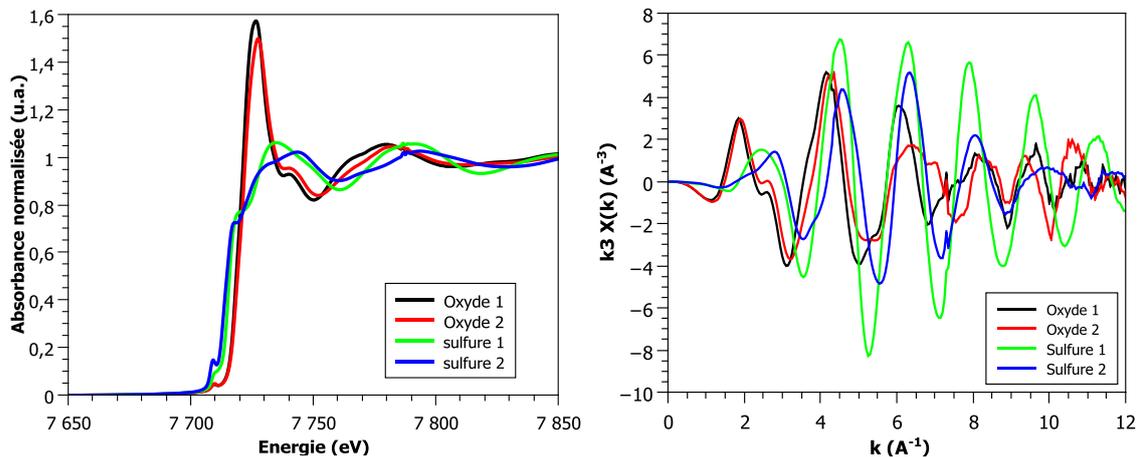


Figure 32 : spectres XANES et EXAFS obtenus par l'analyse MCR-ALS des données du suivi de la sulfuration en température de CosecAl

La présence des espèces caractérisées par les spectres noir et rouge résulte de l'instabilité sous rayons X d'une partie des espèces supportées sur CosecAl. L'espèce rouge est « furtive » puisque dès que l'on bascule sous H_2S/H_2 elle disparaît, notre analyse ne rend compte que de l'évolution de l'espèce dite oxyde 1 (spectre noir) pendant la rampe en température. Outre les espèces oxydes, l'analyse MCR-ALS reporte la présence de 2 espèces supplémentaires dont les caractéristiques spectroscopiques sont compatibles avec des phases de cobalt sulfurées (absence de raie blanche et déplacement de la rampe d'absorption par rapport aux spectres des espèces oxydes). La transition du sulfure 1 vers le sulfure 2 (spectres vert et bleu figure 33) correspond à la perte de l'épaule observé figure 30 et qui avait été signalé par une flèche jaune.

Les profils de concentration des quatre espèces obtenues sont présentés figure 33. L'oxyde MCR 1 disparaît vers $190^\circ C$ et on forme deux espèces inconnues CoS_x dont l'une est stable à basse température (MCR 3 espèce verte) alors que le second sulfure de cobalt est présent majoritairement à haute température (MCR 4 en bleu). Les proportions des deux sulfures s'inversent brutalement à $240^\circ C$, ce qui est en accord avec les premières observations effectuées lors de l'analyse de la variation des intensités des spectres XANES expérimentaux en fonction de la température ainsi que de la position de la rampe d'absorption (figure 30). La transition brutale entre les deux espèces sulfures donnant lieu à un déplacement brutal de la rampe d'absorption ($E_{1/2}$) des spectres d'absorption expérimentaux (figure 30 B) survenant à une température où il n'y a plus d'oxyde est interprétée sans ambiguïté comme le résultat d'une transition vers une phase de sulfure de cobalt plus réduite.

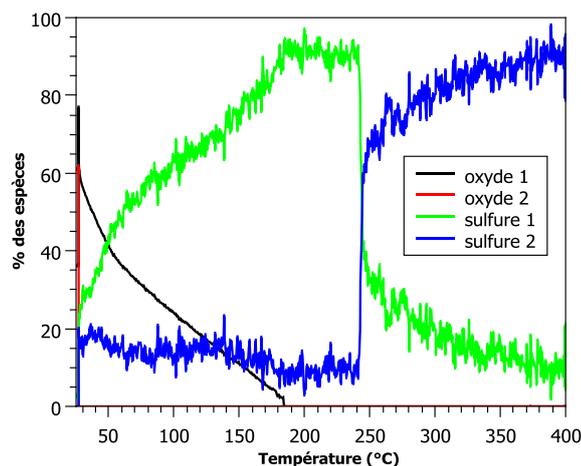


Figure 33 : profil de concentration des espèces déterminées par MCR-ALS pendant la sulfuration de CosecAl

Grâce à notre étude préliminaire de la décomposition en température de CoS_2 commercial, nous sommes enfin en mesure d'identifier les espèces sulfure 1 et sulfure 2 apparaissant lors de la sulfuration de CosecAl. La figure 34 compare les deux spectres sulfures extraits par MCR-ALS de la sulfuration de CosecAl avec les spectres obtenus par MCR-ALS lors de la décomposition sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ de CoS_2 associés à CoS_2 et Co_9S_8 , respectivement. La superposition quasi-parfaite du spectre du sulfure 2 avec celui de Co_9S_8 permet de conclure sans ambiguïté que la phase sulfure majoritaire formée à 400°C pour le catalyseur CosecAl est une phase Co_9S_8 .

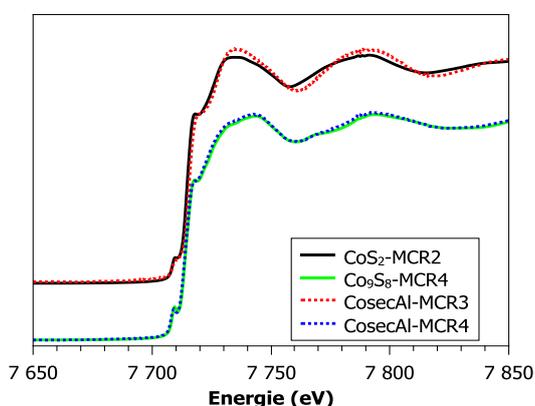


Figure 34 : comparaison des spectres XANES de CosecAl à 200 et 400°C avec les spectres de CoS_2 et Co_9S_8 obtenus lors de la décomposition de CoS_2

Cette interprétation est confirmée par spectroscopie Raman. La figure 35 compare ainsi le spectre Raman mesuré sur CosecAl à 400°C avec celui mesuré lors de la décomposition de CoS_2 sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ à 450°C. Les deux spectres sont identiques avec une raie à 386 cm^{-1} , correspondant au Co_9S_8 .

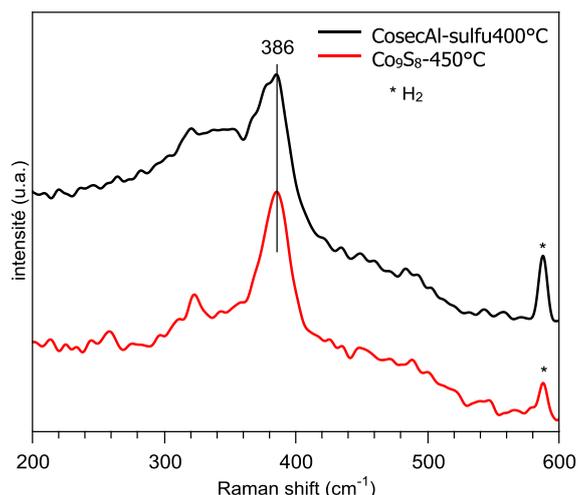


Figure 35 : comparaison des spectres Raman de CosecAl à 400°C et de Co₉S₈ à 450°C sous H₂S/H₂ (532 nm, 30 sec x 6 acquisitions)

En ce qui concerne l'espèce sulfure 1 (figure 34), bien que les spectres ne soient pas parfaitement superposables avec le spectre mesuré à 200°C pour la décomposition de CoS₂, on notera une parfaite superposition de la rampe d'absorption et du premier épaulement suggérant la formation de CoS₂. Les différences observées peuvent être dues à des tailles différentes de particules formées selon les deux expériences. Dans un cas les particules sont supportées alors que pour l'autre il s'agit d'un composé massif. La simulation de l'espèce sulfure 1 avec une sphère de coordination de 6 liaisons Co-S à 2,25 Å et 6 liaisons Co-S à 3,47 Å permet de conclure de façon claire à la formation de CoS₂ (tableau 6). Nous verrons dans la partie suivante consacrée au cobalt sur support SiO₂ que l'analyse Raman confirmera également l'identification de l'espèce sulfure 1 comme étant CoS₂. Cette nanostructuration de la phase CoS₂ supportée par rapport à la phase massive décrite pour le CoS₂ commercial est peut être également responsable du léger raccourcissement de la distance Co-S simulée (2,25 Å contre 2,32 Å pour la phase cristalline). Un effet analogue sur la simulation du NiS₂ supporté sur alumine δ (Nisec) avait été noté par Rochet et al.[1].

L'espèce sulfure 2 possède 4 liaisons Co-S à 2,20 Å et environ 3 liaisons Co-Co à 2,53 Å, ce qui est compatible avec un cobalt dans un environnement tétraédrique, que l'on retrouve dans la structure de Co₉S₈ (tableau 6). Les spectres des simulations sont présentés en annexe figures S18 et S19.

Tableau 6 : Résultat des simulations de sulfure 1 (entre 1 et 5 Å) et sulfure 2 (entre 1 et 3 Å) obtenus lors de la sulfuration de CosecAl.

Sulfure 1	N exp	R(Å)	R(Å) DRX	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	6,3 ± 0,3	2,25	2,32	0,007	0,72	0,004	266
Co-S	6,2 ± 0,8	3,47	3,48	0,012			
Co-S	3,5 ± 0,9	3,65	3,74	0,007			
Co-Co	12*	3,73	3,91	0,029			
Co-S	6*	4,63	4,55	0,014			
Sulfure 2	N exp	R(Å)	R(Å) DRX	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	3,8 ± 0,1	2,20	2,22	0,010	0,35	0,001	70
Co-Co	3,0 ± 0,2	2,53	2,50	0,016			

*valeurs fixes

Lors de la transition entre les sulfures de cobalt MCR 3 et MCR 4 à 240°C on observe une libération de H₂S et une consommation de H₂ (figure 36). Cette observation est compatible avec une transition en CoS₂, riche en soufre, vers Co₉S₈ selon l'équation :

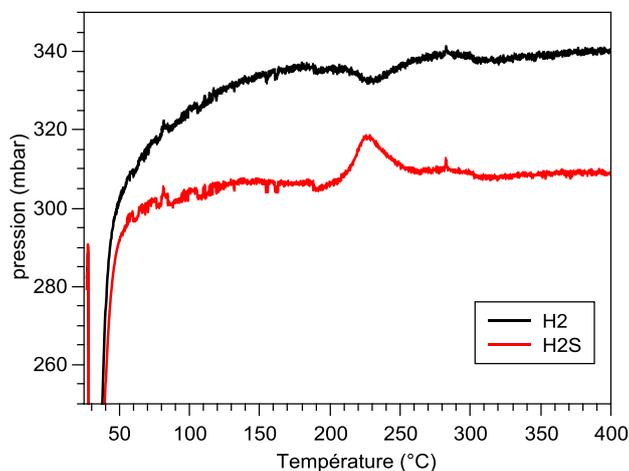


Figure 36 : résultat du spectromètre de masse pour les masses 2 (H₂) et 34 (H₂S) mesuré pour la sulfuration de CosecAl

II.3.1.3. Stabilité de la phase sulfurée Co₉S₈/Al₂O₃ après retour à température ambiante

Pour ce catalyseur, lors de la descente en température les spectres expérimentaux évoluent comme le montre la figure 37. Contrairement à ce qui a pu être observé sur Co₉S₈ formé par sulfuration du sulfate de cobalt ou de la décomposition de CoS₂, l'espèce Co₉S₈ formée majoritairement à la température de réaction de 400°C sur le support alumine n'est donc pas stable lors de la redescente en température. L'analyse de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption durant la descente présente une variation significative. En effet, à 400°C (figure 37(B)) cette énergie se trouve à 7714,8 eV alors qu'en fin de descente l'énergie passe à 7715,5 eV. On remarque que cette énergie à mi-hauteur de 7715,5 eV correspond à l'énergie à mi-hauteur observée pendant la rampe en température de ce catalyseur avant la transition brutale et associée à la présence de CoS₂.

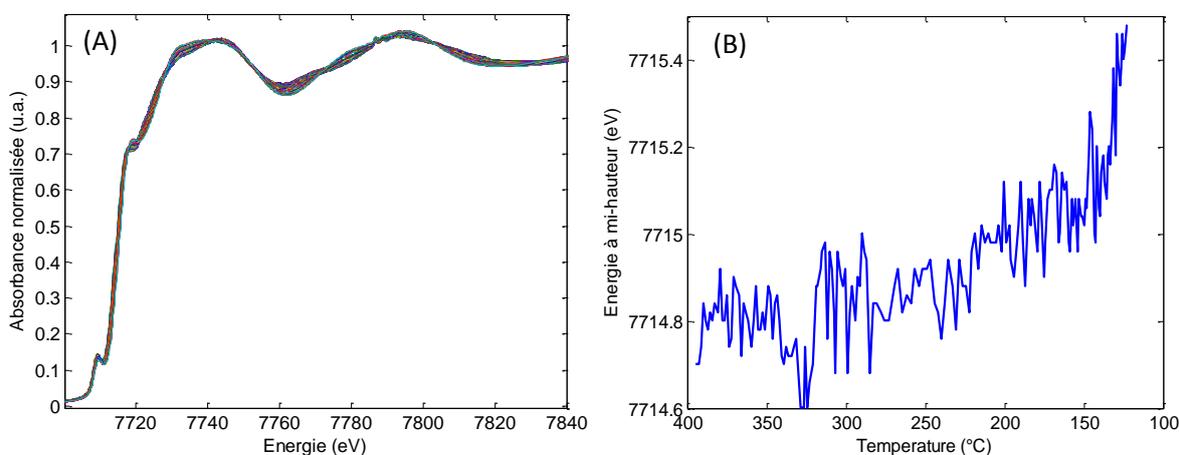


Figure 37 : (A) évolution des spectres XANES pendant la descente en température de CosecAl et (B) variation à mi-hauteur de l'énergie du seuil d'absorption

Une analyse par MCR-ALS est effectuée sur les données de la descente en température et RTback avec 3 composantes principales, les résultats sont présentés figure 38. L'espèce MCR1 correspond bien à l'espèce à la phase Co_9S_8 obtenue par l'analyse MCR-ALS des données de la montée en température. Le profil de concentration de cette espèce diminue progressivement pendant la descente en température pour former une seconde espèce (profil vert) qui augmente jusqu'à atteindre 80% de présence à 150°C puis disparaît brutalement à 135°C. La comparaison des oscillations EXAFS de ces deux espèces (figure 38 (C)) montre que les oscillations sont en phase, on a donc une espèce unique Co_9S_8 à haute et basse température. A partir de 145°C on forme une espèce MCR3 qui atteint 94% à température ambiante.

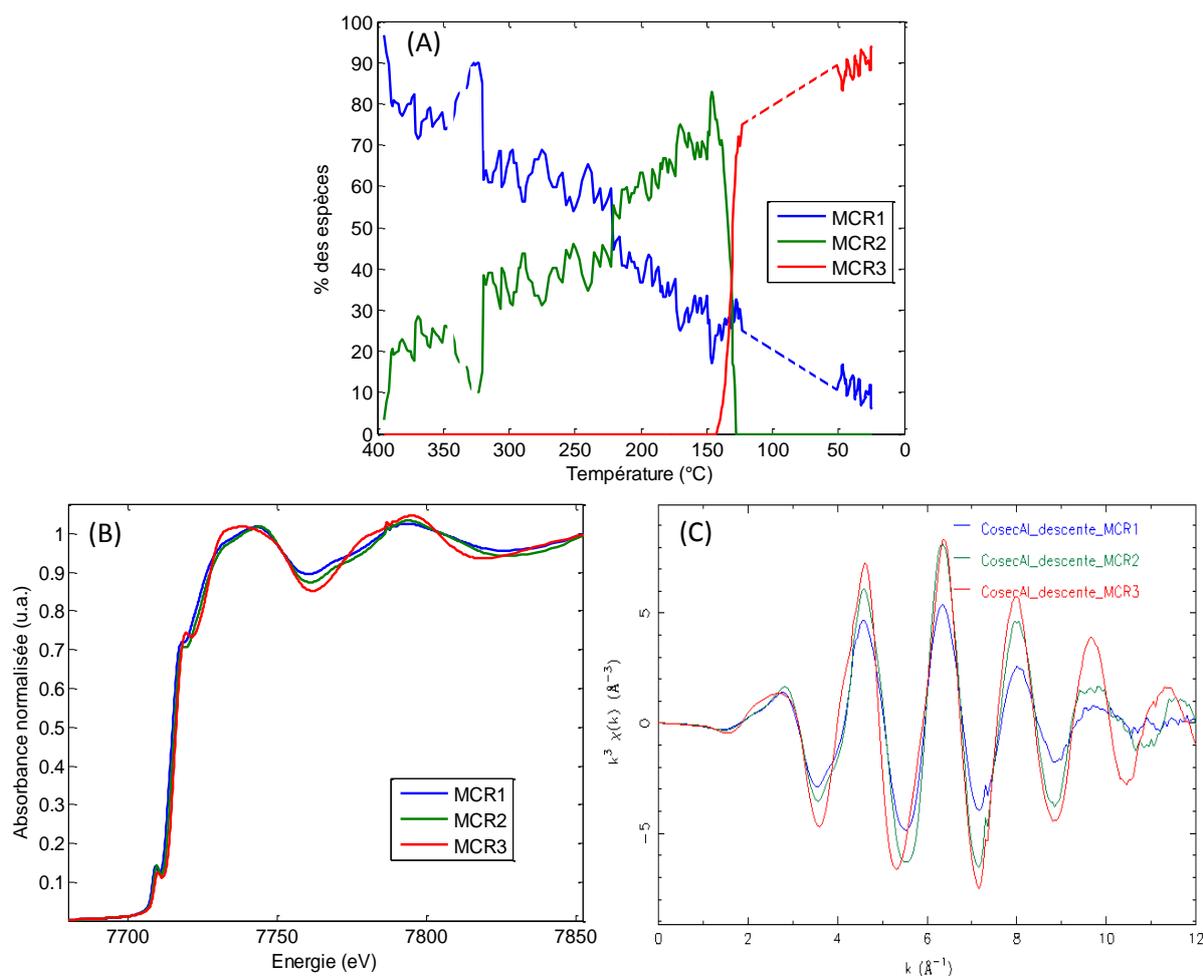


Figure 38 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES et (C) oscillations EXAFS obtenus par l'analyse MCR-ALS des données de la descente en température de CosecAl

Le spectre MCR3 est identique au spectre à température ambiante de CosecAl après sulfuration (figure S20) dont le résultat de la simulation est présenté tableau 7 et possède à la fois les contributions de la structure de CoS_2 (Co-S à 3,55 Å), ainsi que des contributions Co-Co à courte distance associées à Co_9S_8 (à 2,53 Å). La simulation est présentée en annexe figure S21.

Tableau 7 : Résultat de la simulation du spectre à température ambiante de CosecAl après sulfuration sous H_2S/H_2 (entre 1 et 3,6 Å), contributions associées à (1) Co_9S_8 (2) CoS_2

	N exp	R(Å)	R(Å) DRX	Ss2(Å ²)	Enot (eV)	R factor	X ² red
Co-S	4,9 ± 0,2	2,23		0,006	1,52	0,007	257
Co-Co	1,0 ± 0,4	2,54	2,50 (1)	0,009			
Co-S	3,9 ± 1,2	3,55	3,48 (2)	0,013			

La combinaison linéaire du CosecAl à température ambiante obtenue à partir des composantes déterminées par MCR-ALS de CoS_2 et Co_9S_8 même si elle n'est pas parfaite révèle qu'il y a une transition réversible de Co_9S_8 en CoS_2 lors de la descente en température. Les pourcentages obtenus (54 % de CoS_2 et 46 % de Co_9S_8). Cette simulation prouve qu'effectivement à température ambiante on n'est pas à 90 % de phase Co_9S_8 et 10 % de CoS_2 comme observé à 400°C. Le pourcentage de la phase Co_9S_8 diminue au profit de la phase CoS_2 . Cela confirme la simulation du spectre de CosecAl après sulfuration à température ambiante où une contribution significative Co-S à 3,55 Å caractéristique de CoS_2 vient s'ajouter à celle de Co_9S_8 .

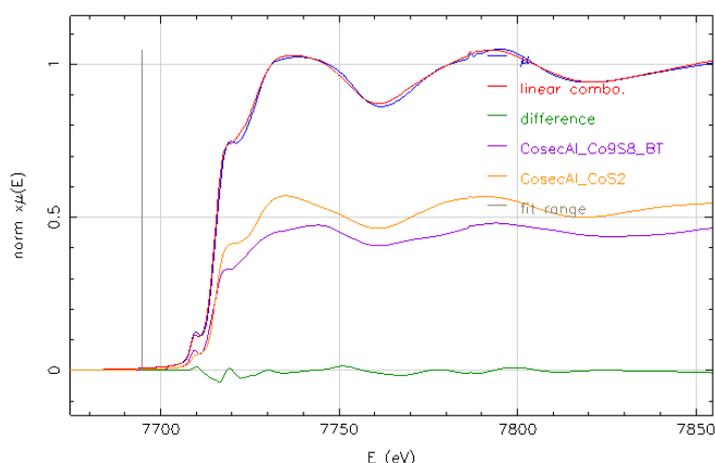


Figure 39 : combinaison linéaire de CosecAl mesuré à température ambiante après sulfuration à partir des spectres de CoS_2 (MCR2) obtenu lors de l'analyse MCR-ALS de la rampe en température et de Co_9S_8 -BT (MCR2) obtenu par MCR-ALS pendant la descente en température. (Rf 0,000123, X²red 0,0000940 et enot 0)

La comparaison des spectres Raman après retour à température ambiante après sulfuration présente deux bandes caractéristiques. Néanmoins la position des raies ne sont pas identiques à celles du Co_9S_8 de référence, ce qui est cohérent avec le mélange de sulfures CoS_2 (raie à 390 cm^{-1}) et Co_9S_8 (raie à 400 cm^{-1}) en proportion quasi-équivalentes lors du retour à température ambiante du catalyseur CosecAl.

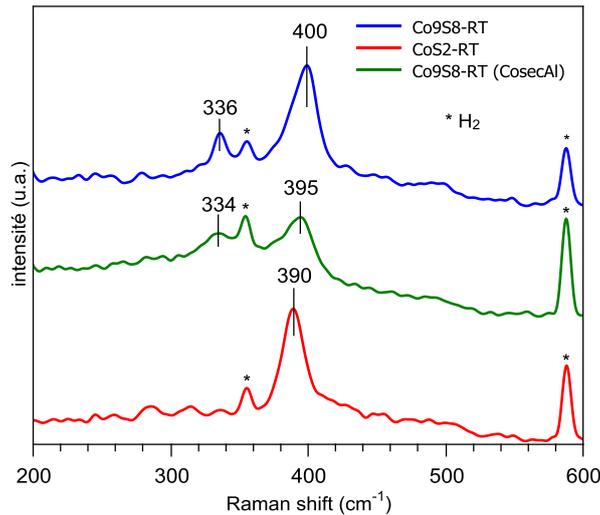
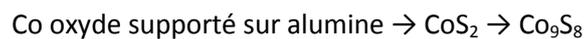


Figure 40 : comparaison du spectre Raman de CosecAl lors du retour à température ambiante après sulfuration et de Co₉S₈ et CoS₂ à température ambiante (532 nm, 30 sec x 6 acquisitions)

Conclusion partielle :

Nous avons donc dans cette partie montré que lorsque le cobalt est supporté sur de l'alumine on observe une transition du disulfure de cobalt CoS₂ vers du Co₉S₈. Cette transition a été confirmée avec différentes techniques de caractérisation. En effet, l'étude par des outils chimiométriques des données récoltées en spectroscopie d'absorption des rayons X a permis d'extraire deux sulfures de cobalt. Les simulations des premières contributions des transformées de Fourier ont confirmé la présence d'un cobalt sulfuré dans un environnement octaédrique qui à 240°C évolue vers un cobalt sulfuré tétraédrique. De plus le spectre XAS à 400°C du sulfure de cobalt CosecAl est identique au Co₉S₈ formé lors de la décomposition de CoS₂ commercial. La spectroscopie Raman confirme la présence de Co₉S₈ à 400°C. La séquence des transformations se résume donc par :



Le Co₉S₈ formé majoritairement à haute température n'est pas stable et on observe un mélange des deux sulfures de cobalt lors du retour à température ambiante présentant un enrichissement significatif en CoS₂.

II.3.2. Sulfuration du catalyseur CocalAl

II.3.2.1. Sulfuration de CocalAl

Après calcination, le spectre expérimental de la phase oxyde peut être décrit par une combinaison linéaire de spectres de différentes phases oxydes : 54 % de CoAl₂O₄, 30 % de Co₃O₄, 10 % de Co en configuration HDL et 6% de Co²⁺ hexahydraté.

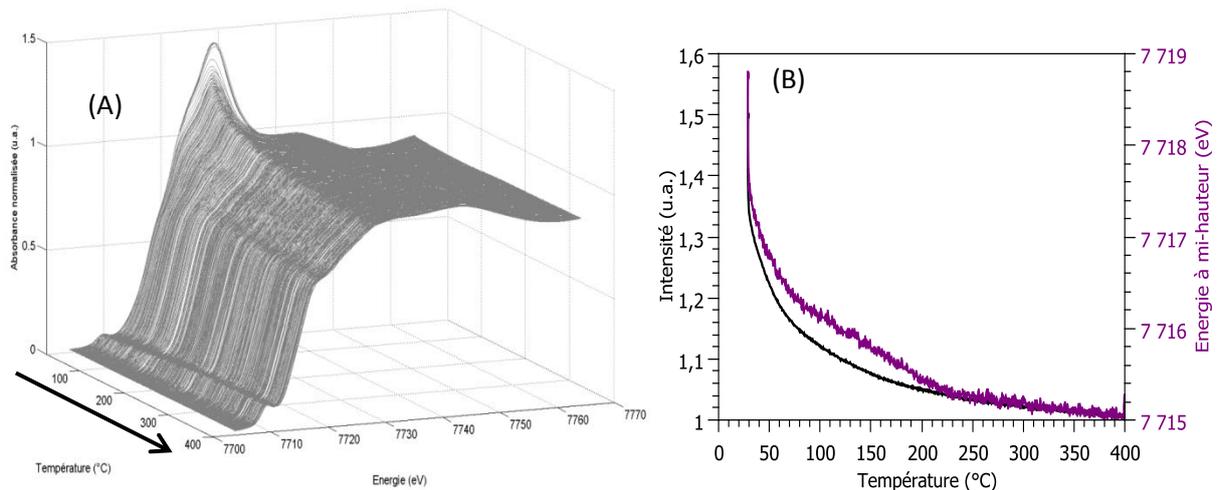


Figure 41 : (A) évolution des spectres XANES durant la sulfuration de CocalAl sous 10% H₂S/H₂ et (B) variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil et de la raie blanche en fonction de la température pour CocalAl

Malgré la présence de phases oxydes réputées difficilement sulfurables à la surface du catalyseur on observe sur la figure 41 (A) qui reporte l'évolution des spectres XANES en fonction de la température de sulfuration, une forte diminution de la raie blanche. On a également apparition d'un épaulement dans le seuil d'absorption, vers 7720 eV, qui est caractéristique d'un sulfure de cobalt. Contrairement au catalyseur séché, aucune transition brutale ne semble survenir pour la sulfuration du catalyseur calciné tant sur l'évolution de l'intensité de raie blanche et de la structure à 7730 eV que de la position de la rampe d'absorption (figure 41(B)). Les données expérimentales sont traitées par ACP et les résultats sont présentés figure 42. Sur le « scree plot » de l'ACP on observe une rupture de pente entre les composantes 3 et 4. Ce résultat est confirmé par la figure de la projection des scores dans l'espace des ACP où des trajectoires sont présentes dans un espace constitué des 3 premières composantes principales. La figure des trajectoires des scores pour chaque composante confirme que les composantes 4, 5 et 6 contiennent majoritairement du bruit.

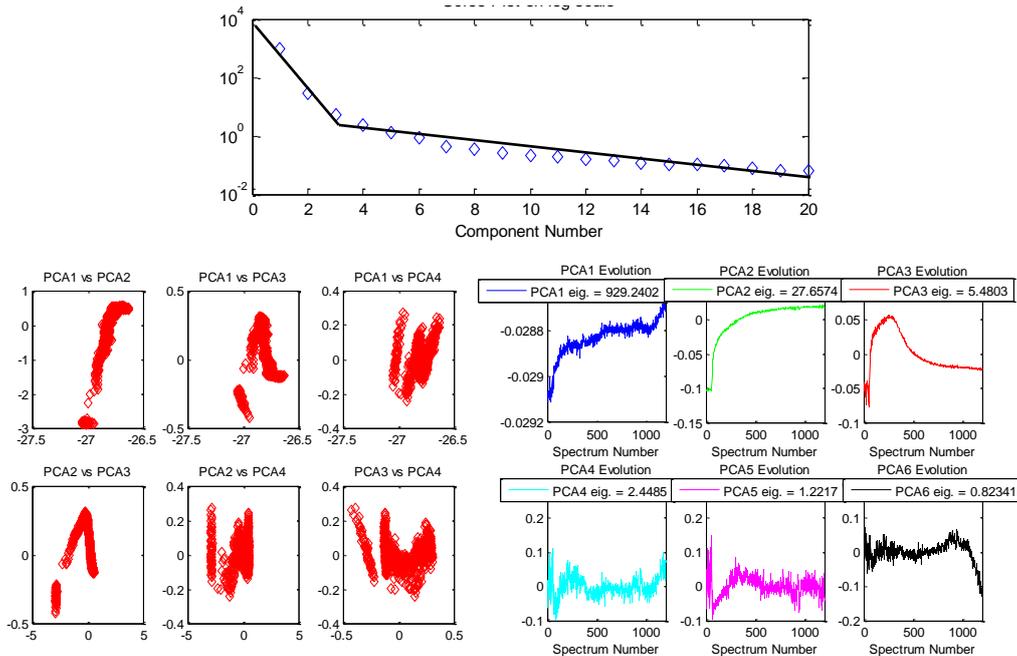


Figure 42 : résultats ACP pour la sulfuration en température du catalyseur CocalAl

Les premiers résultats MCR-ALS sont présentés figure 43 pour 3 composantes principales. Avec ces résultats, plusieurs problèmes se posent. En effet, si l'on regarde le spectre XANES de l'espèce intermédiaire on observe un reste de raie blanche, pour autant la transformée de Fourier du spectre EXAFS associé à cette espèce intermédiaire présente une première contribution qui est quant à elle plus proche de la contribution de la liaison Co-S (figure 43 (C)). Or dans la littérature, aucune espèce oxysulfure de cobalt n'a été répertoriée. Il est donc fort probable que l'espèce intermédiaire ne soit pas une espèce pure, mais plutôt un mélange d'oxyde et de sulfure de cobalt dont les évolutions en fonction de la température sont quasi-identiques au point de ne pouvoir les discriminer par MCR-ALS.

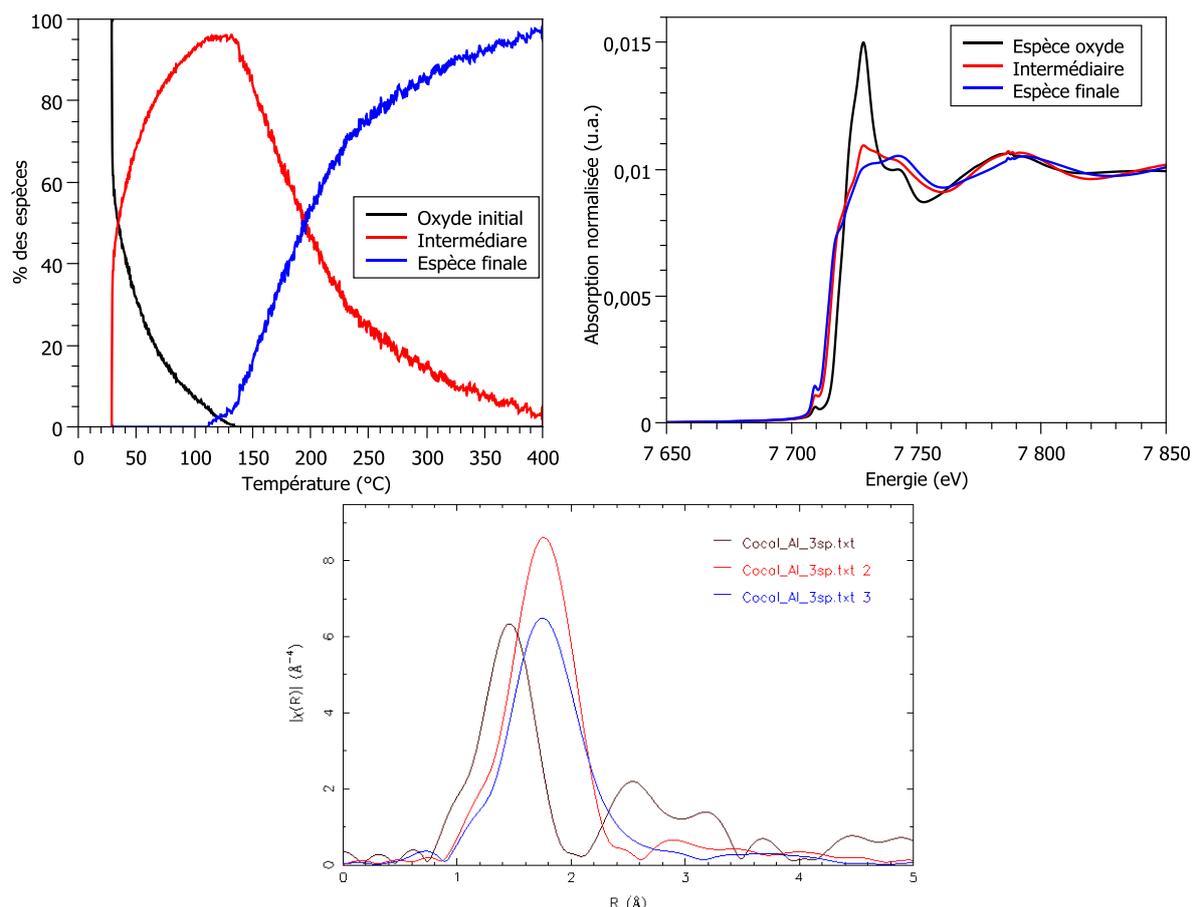


Figure 43 : profils de concentration, spectres XANES et transformées de Fourier obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration de CocalAl avec 3 composantes principales

Nous avons donc décidé de greffer aux données de la rampe de CocalAl la partie des données de la sulfuration de CosecAl qui ne contiennent plus l'oxyde initial (entre 200 et 400°C, figure 33). Les conditions utilisées pour la décomposition MCR-ALS sont présentées en annexe, figure S22.

On remarque avec cette méthode que les deux transitions observées précédemment sur la figure 43 (ie sans avoir ajouté le jeu de données issues de CosecAl) à 40 et 180°C sont conservées (figure 44). En revanche les transitions sont ici moins brutales. La concentration en oxyde de cobalt diminue très rapidement de 100 % à 60 % dès la mise sous H_2/H_2S du catalyseur formant simultanément les deux sulfures de cobalt, CoS_2 (en rouge, figure 44) et Co_9S_8 (en bleu, figure 44). Après cette première chute brutale à la mise en contact du catalyseur avec H_2S/H_2 , on remarque que les proportions des 3 espèces en présence évoluent lentement jusqu'à la seconde transition à 180°C. Cette évolution peut

expliquer l'extraction en première approximation de l'espèce intermédiaire contenant à la fois des caractéristiques oxyde et sulfure obtenue figure 43 pour les spectres purs. Il est à noter que le fort taux de sulfuration observé dès la température ambiante est en ligne avec l'augmentation massive observée sur le spectre du niveau d'absorption brute, associée à une forte adsorption de H_2S sur l'échantillon. L'adsorption de H_2S atteint son maximum à $130^\circ C$, ce qui correspond également au pic de concentration de l'espèce CoS_2 . Il y a par la suite une désorption de H_2S , qui correspond à la transition entre CoS_2 et Co_9S_8 . En fin de réaction on conserve 5% d'oxyde. Compte tenu du comportement que nous allons décrire pour CocalSi, qui se sulfure complètement en dépit de la présence de Co_3O_4 nous attribuons les 5% d'oxyde restants à un type d'aluminate de cobalt plus réfractaire à la sulfuration que les 49 % initialement présents et qui se sont sulfurés.

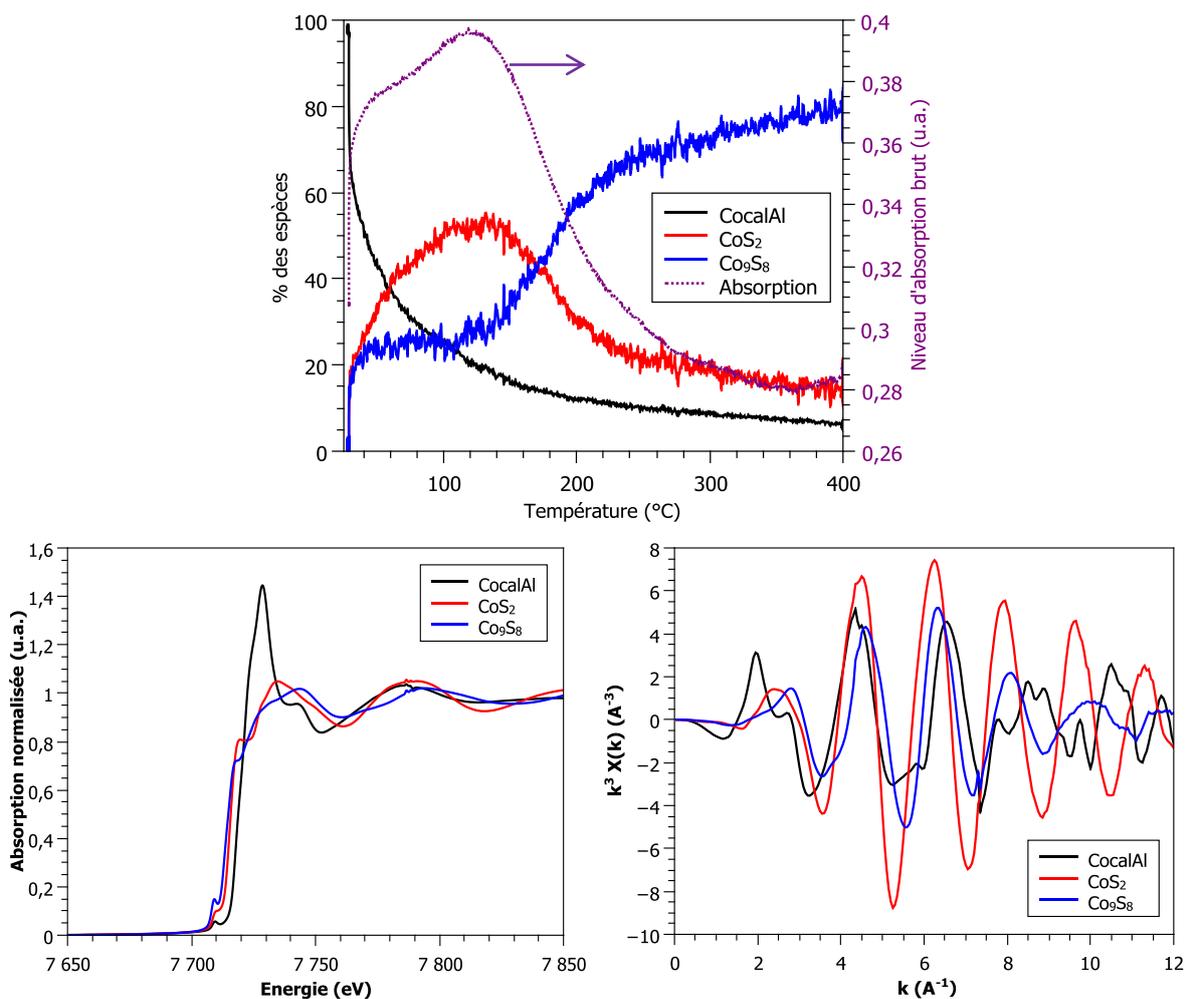


Figure 44 : profils de concentration, spectres XANES et oscillations EXAFS obtenus par MCR-ALS pour CocalAl sulfuré sous H_2S/H_2 lorsque l'on ajoute les données de CosecAl contenant uniquement les sulfures

En accord avec les profils de concentration obtenus par MCR-ALS on comprend pourquoi la variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température ne présente pas de variations brutales (figure 41(B)). Ceci est dû au fait que la transition de CoS_2 vers Co_9S_8 est beaucoup plus graduelle sur l'échantillon calciné que sur l'échantillon séché. Les spectres XAS associés aux profils de concentration précédents sont en accord avec les spectres de CoS_2 et Co_9S_8 obtenus lors de la sulfuration de CosecAl (figure 44). Une façon de vérifier la véracité des résultats obtenus dans ce cas est de comparer le premier spectre expérimental collecté à celui obtenu par MCR-ALS, MCR1

(annexe, figure S23). En effet, l'ajout d'une partie de la rampe de CosecAl lors du traitement de la rampe en température de CocalAl impose d'une certaine façon les spectres de MCR2 et MCR3 comme étant respectivement CoS_2 et Co_9S_8 . De fait si les deux espèces ne sont pas réellement présentes lors de la sulfuration de CocalAl alors la composante MCR 1 deviendrait aberrante. Ce n'est pas le cas ici puisque les deux spectres (figure S23 (B)) sont rigoureusement superposables, de plus le résidu associé à la différence entre spectres expérimentaux et reconstruits reste correct (figure S23 (A)).

Si l'on compare les spectres XAS des sulfures de cobalt obtenus par MCR-ALS de CocalAl (lorsque l'on greffe une partie des données de CosecAl) au spectre MCR3-CosecAl et MCR4-CosecAl, on remarque que pour le sulfure intermédiaire la partie EXAFS est identique mais la partie XANES possède une légère différence au niveau de l'épaule à 7717 eV (flèche noire, figure 45). Cette différence peut être due à des tailles de particules de CoS_2 différentes.

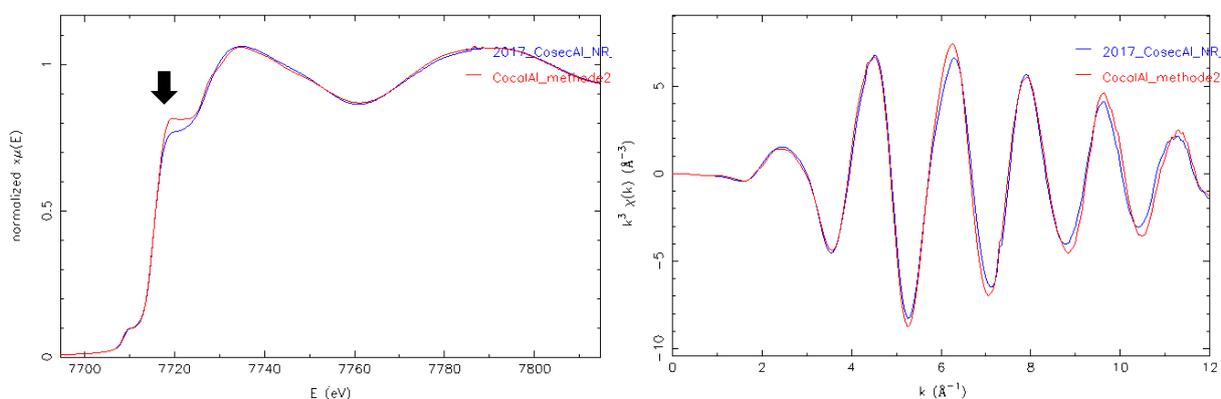


Figure 45 : spectres XANES et EXAFS du CoS_2 obtenus par MCR-ALS sur la sulfuration de CocalAl auxquels ont été ajoutées les données « sulfures » de CosecAl comparés au spectre de CoS_2 obtenu pour le système CosecAl (spectre bleu)

Les espèces finales sont quant à elles rigoureusement identiques, on forme donc le même sulfure de cobalt de type Co_9S_8 (figure 46).

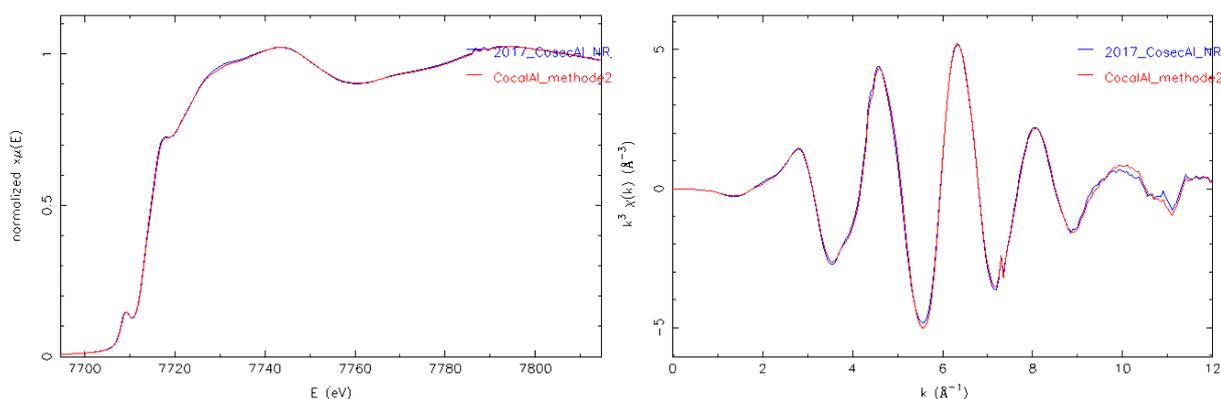


Figure 46 : spectres XANES et EXAFS du Co_9S_8 obtenus par MCR-ALS sur la sulfuration de CocalAl auxquels ont été ajoutées les données « sulfures » de CosecAl comparés aux spectres de Co_9S_8 obtenus pour le système CosecAl (spectre bleu)

Les simulations des spectres MCR-ALS des espèces sulfures de cobalt confirment la présence d'un cobalt intermédiaire dans un environnement octaédrique correspondant à CoS_2 et d'un cobalt à 400°C possédant les liaisons caractéristiques de Co_9S_8 .

Tableau 8 : Résultat des simulations de sulfure 1 (entre 1 et 3,5 Å) et sulfure 2 (entre 1 et 3 Å) obtenus lors de la sulfuration de CocalAl (les spectres des simulations sont présentés figure S24 et S25).

Sulfure 1	N exp	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Co-S	$6,5 \pm 0,3$	2,25	2,32	0,007	0,68	0,016	1484
Co-S	$5,3 \pm 1,6$	3,51	3,49	0,015			
Sulfure 2	N exp	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Co-S	$3,2 \pm 0,1$	2,18	2,22	0,008	0,23	0,002	16
Co-Co	$2,5 \pm 0,2$	2,53	2,50	0,012			

II.3.2.1. Stabilité de la phase sulfurée $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Al}_2\text{O}_3$ après retour à température ambiante

Pour ce catalyseur la descente en température entraîne une modification importante de la structure des spectres enregistrés puisque la structure intense localisée à 7730 eV et caractéristique de CoS_2 devient de plus en plus marquée. La variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption est de 7715,1 eV à 400°C alors qu'à température ambiante on passe à 7715,9 eV. Si l'on compare cette énergie, 7715,9 eV, aux résultats de la rampe en température de CocalAl présentés en figure 40 on remarque que cette position de rampe correspond à une température de montée d'environ 120°C. Or à 120°C sur le profil de concentration en figure 43 on est majoritairement en présence de CoS_2 . Lors du retour à température ambiante on forme donc un mélange d'espèces qui possèdent un degré d'oxydation proche de celui de CoS_2 .

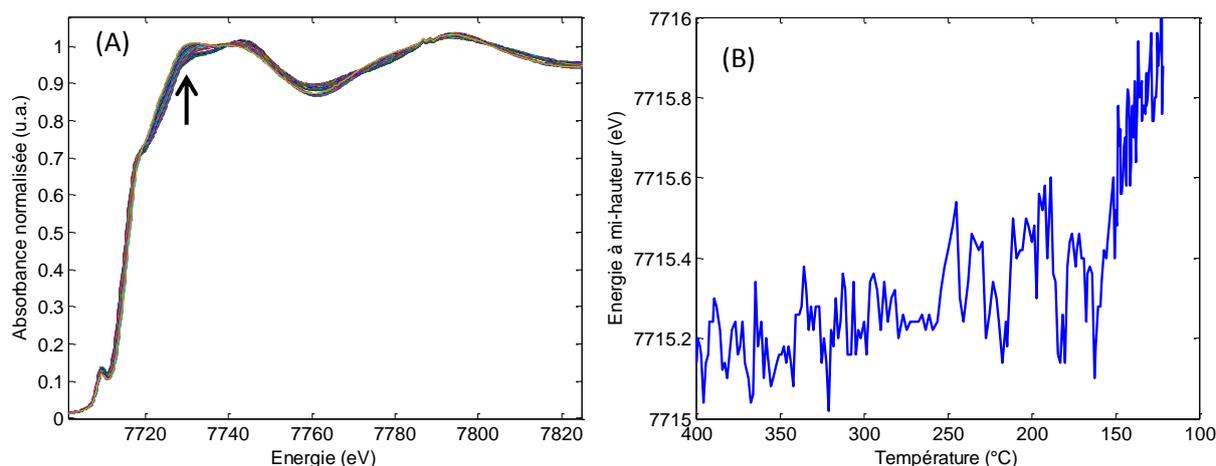


Figure 47 : (A) évolution des spectres XANES pendant la descente en température de CocalAl après sulfuration et (B) variation à mi-hauteur de l'énergie du seuil d'absorption

Une combinaison linéaire du spectre de CocalAl obtenu après sulfuration (à température ambiante) est présentée figure 48. Le résultat de la combinaison linéaire donne 8 % de l'espèce oxyde, 31 % de CoS_2 et 61 % de Co_9S_8 . Pour rappel à 400°C, on avait 5,5 % de l'espèce oxyde, 14 % de CoS_2 et 80,5 % de Co_9S_8 . Le pourcentage de phase oxyde reste le même et correspond à l'aluminate de cobalt qui ne s'est pas sulfuré. En revanche les proportions de CoS_2 et Co_9S_8 changent, avec un enrichissement en CoS_2 de +17 % à température ambiante.

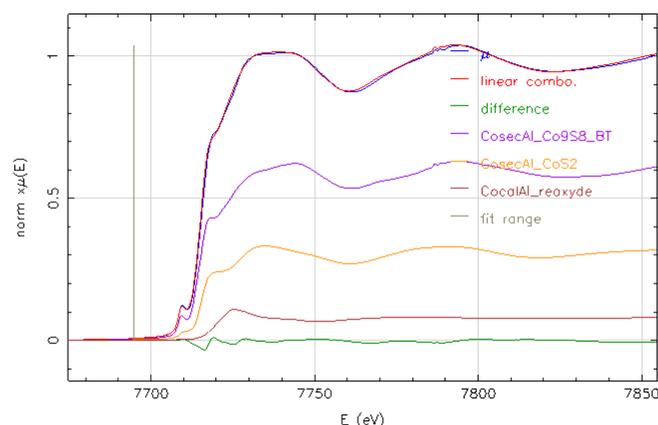


Figure 48 : combinaison linéaire de CocalAl mesuré à température ambiante après sulfuration à partir des spectres de CoS_2 obtenus lors de l'analyse MCR-ALS de la rampe en température, du cobalt réoxydé après sulfuration et de Co_9S_8 à basse température obtenu par MCR-ALS pendant la descente en température de CosecAl (Rf 0,000061, X^2_{red} 0,0000468, et enot 0).

Conclusion partielle :

Pour le catalyseur au cobalt supporté sur alumine après calcination, la MCR-ALS ne permet pas d'obtenir les spectres XAS des espèces pures, sans que l'on impose des contraintes au jeu de données. Nous avons donc greffé une partie des spectres expérimentaux de CosecAl contenant $\text{CoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Al}_2\text{O}_3$ à la rampe de CocalAl pour permettre de mieux séparer les espèces sulfurées lorsque le catalyseur est calciné. Cette méthode est concluante.

En conclusion de la partie sur les catalyseurs supportés sur alumine, nous avons mis en évidence dans cette partie que pour le cobalt supporté sur alumine quel que soit le prétraitement (séché ou calciné) le mécanisme est identique :



La transition de CoS_2 vers Co_9S_8 est brutale pour un catalyseur séché alors qu'elle est plus graduelle pour le catalyseur calciné. L'étude des descentes en température pour les catalyseurs séchés et calcinés après sulfuration à 400°C a permis de mettre en évidence l'instabilité des phases Co_9S_8 formées qui se transforment en partie en CoS_2 .

II.4. Sulfurations *in-situ* des catalyseurs Co/SiO_2

II.4.1. Sulfuration du catalyseur CosecSi

En utilisant la silice comme support, le catalyseur au cobalt après séchage possède un environnement identique à celui du cobalt en solution aqueuse. On a donc majoritairement du Co^{2+} en configuration octaédrique. La sulfuration du catalyseur est effectuée dans les mêmes conditions que pour les catalyseurs supportés sur alumine, avec une rampe en température de $3^\circ/\text{min}$ entre 25 et 400°C . L'évolution des spectres XANES obtenus pendant la sulfuration et des variations de l'énergie à mi-hauteur est présentée figure 49. On observe des discontinuités dans l'évolution de l'énergie à mi-hauteur à 60°C et 200°C reliées à l'avancement de la sulfuration de l'espèce oxyde CosecSi.

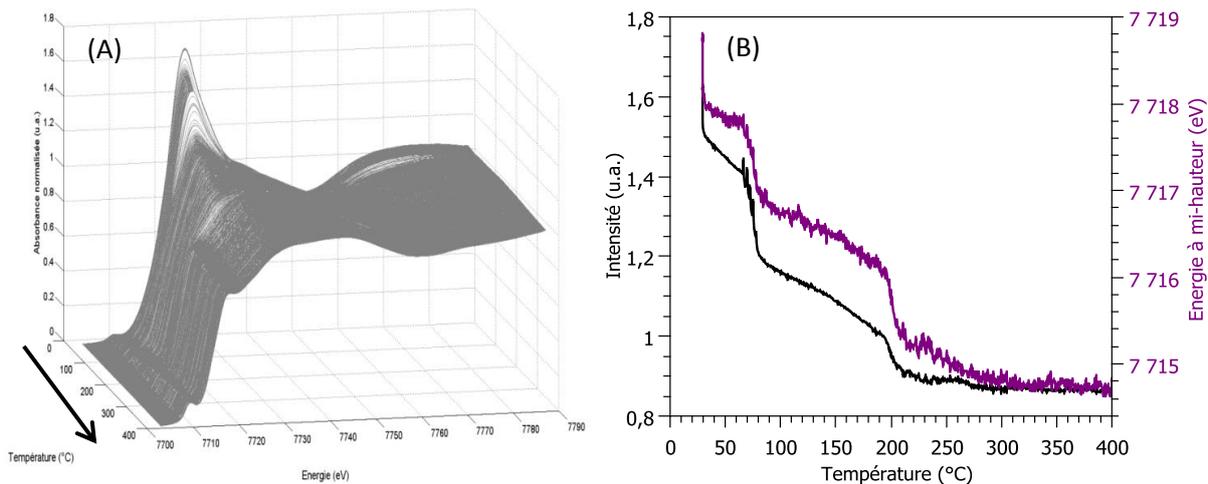


Figure 49: (A) évolution des spectres XANES de CosecSi lors de la sulfuration du catalyseur et (B) variation de l'énergie à mi-hauteur et de la raie blanche en fonction de la température

Les spectres expérimentaux sont analysés par ACP (figure 50) et les résultats montrent clairement qu'il faut 3 composantes principales pour expliquer la variance des données expérimentales.

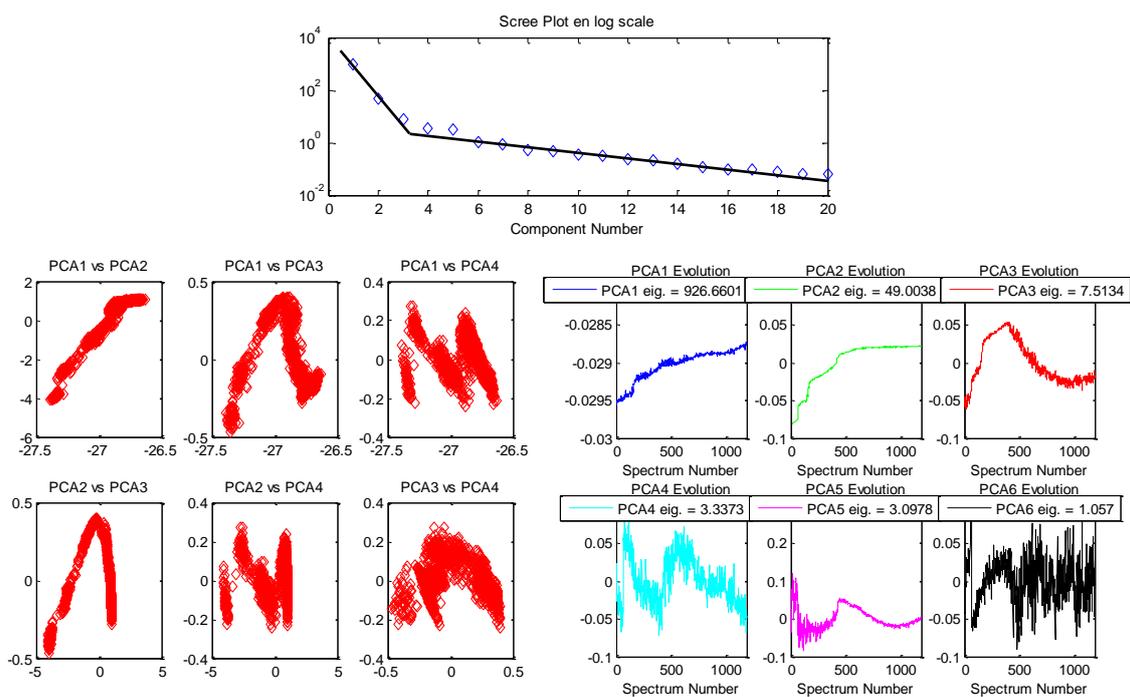


Figure 50 : résultats ACP pour la sulfuration en température du catalyseur CosecSi

Les résultats MCR-ALS de CosecSi sont cohérents avec les résultats obtenus pour CosecAl (conditions de décomposition en figure S26). En effet si l'on regarde les spectres XANES obtenus sur la figure 51 on remarque que l'oxyde initial se transforme en un sulfure de cobalt (spectre rouge) qui possède les caractéristiques spectrales de CoS_2 (pré-seuil peu intense et structure à 7730 eV). Il y a ensuite une transition à partir de 200°C qui forme un second sulfure de cobalt qui possède quant à lui les caractéristiques de Co_9S_8 (pré-seuil intense et épaulement à 7720 eV).

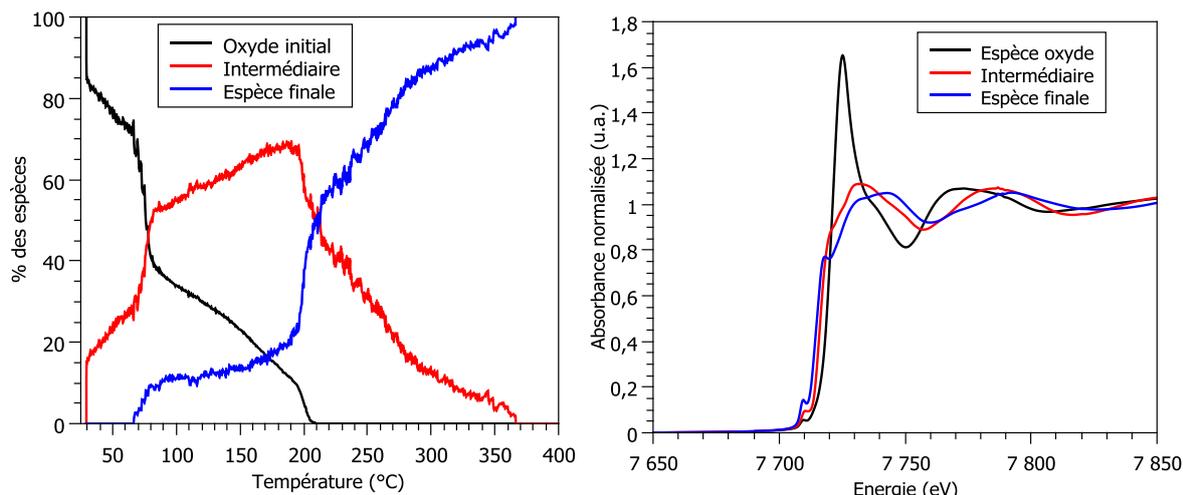


Figure 51 : résultats de l'analyse MCR-ALS (profil de concentration et spectre des espèces pures) obtenus pour la sulfuration de CosecSi sous H_2S/H_2

Cependant si l'on s'intéresse à l'espèce oxyde obtenue, MCR1, et qu'on la compare au premier spectre expérimental les résultats ne sont pas bons puisque les deux spectres ne sont pas du tout superposables en particulier dans le domaine de l'EXAFS (figure 52). Malgré tous nos essais, dont l'ajout des spectres à température ambiante pour donner plus de poids à la composante oxyde, il n'a pas été possible d'obtenir une concordance correcte entre les deux spectres oxydes.

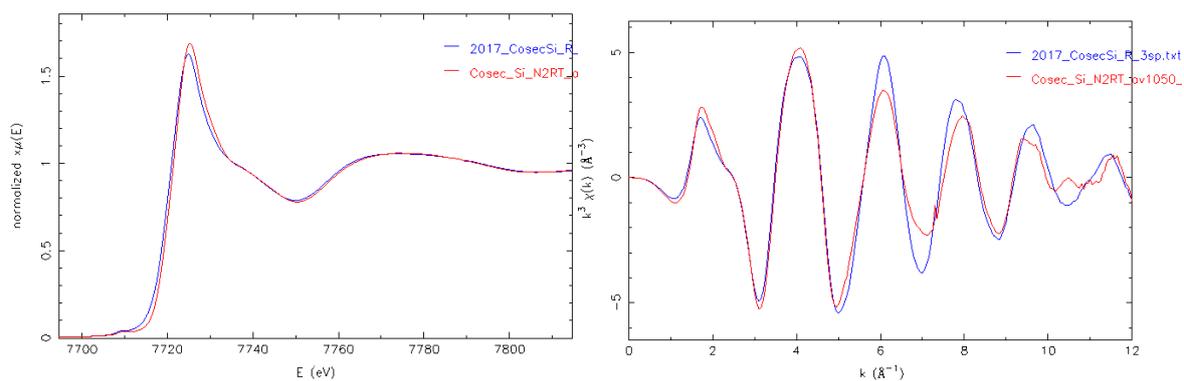


Figure 52 : comparaison des spectres XANES et EXAFS du premier spectre expérimental (spectre rouge) et de la composante oxyde obtenue par MCR-ALS (spectre bleu)

Pour obtenir une meilleure concordance entre le spectre oxyde déterminé par MCR-ALS et le premier spectre de la rampe, nous avons imposé que le premier spectre obtenu (MCR1) soit identique au premier spectre expérimental comme indiqué en légende de la figure S28.

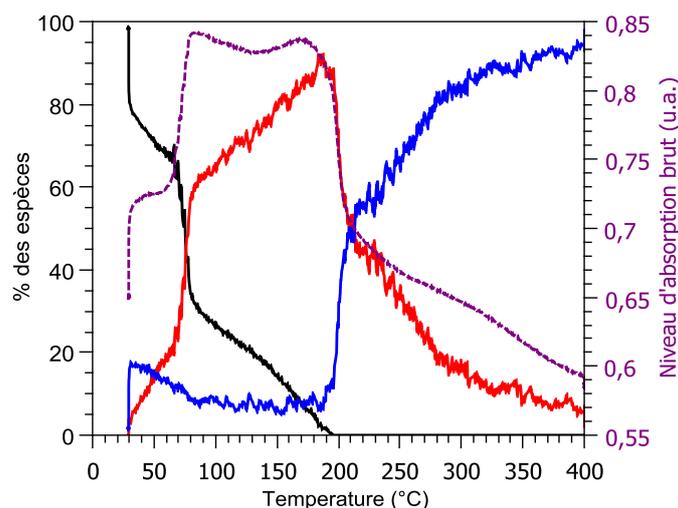


Figure 53 : profil de concentration obtenu par MCR-ALS pour les données de la sulfuration de CosecSi en utilisant une partie de rampe de CosecAl

On remarque avec cette nouvelle analyse que les positions en température des transitions sont les mêmes que celles observées figure 51, en effet les deux transitions importantes interviennent entre 50 et 100°C et entre 200 et 250°C pour les deux MCR-ALS. En revanche dans ce cas on obtient à 400°C un mélange du composé sulfure intermédiaire et du composé final. Il est intéressant de noter que les transitions observées sur les profils de concentration épousent remarquablement l'évolution de l'absorption brute de l'échantillon. La transformation de l'espèce oxyde en l'espèce sulfurée 1 (identifiée par Raman comme CoS_2) par étapes successives suit assez fidèlement l'adsorption successive de H_2S . Ensuite lors de la transition de l'espèce sulfurée 1 (ou CoS_2) vers l'espèce sulfurée 2 (ou Co_9S_8) on observe une désorption de H_2S d'abord brutale jusqu'à ce que les proportions de CoS_2 et Co_9S_8 soient sensiblement égales à 50 % puis plus lentement pour la fin de la conversion de CoS_2 en Co_9S_8 . A 400°C on a 90 % de Co_9S_8 et 10% de CoS_2 . La variation de l'énergie à mi-hauteur possède les mêmes variations que le profil de concentration de l'espèce oxyde. Cette variation de $E_{1/2}$ est donc bien corrélée à l'évolution de la sulfuration.

Les spectres XANES et EXAFS obtenus pour l'espèce intermédiaire et l'espèce finale correspondent bien à deux sulfures de cobalt (figure 54).

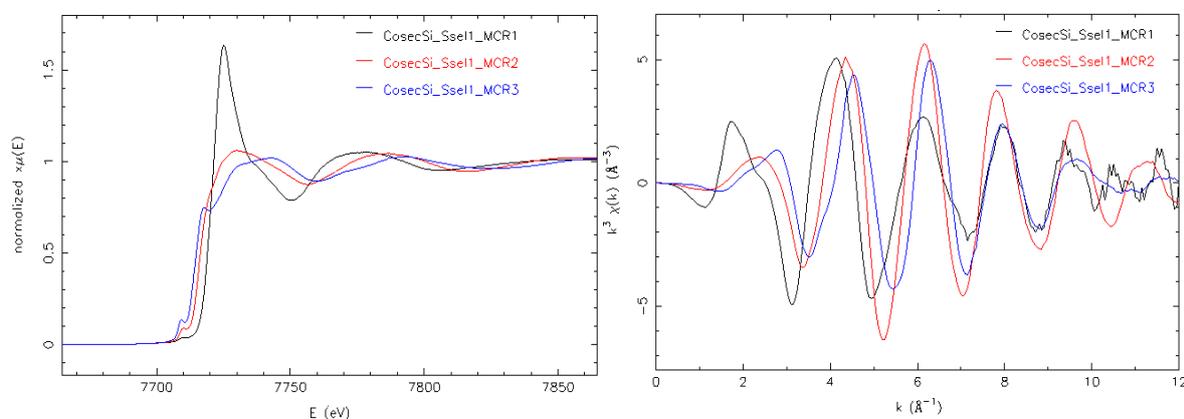


Figure 54 : spectres XANES et EXAFS des composantes obtenues par MCR-ALS pour la sulfuration de CosecSi

La comparaison du spectre XAS de l'intermédiaire de réaction obtenus par l'analyse MCR-ALS de la sulfuration de CosecSi est une combinaison linéaire de 77 % de la phase CoS_2 obtenue lors de la sulfuration de CosecAl et 23 % de l'oxyde de cobalt initial (figure 55). Dans ce cas la MCR-ALS en imposant peu les données expérimentales, puisque seul MCR1 a été imposé comme étant le premier spectre expérimental, ne permet pas de bien séparer les composantes. Néanmoins il semble que lorsque le cobalt est supporté sur silice l'intermédiaire de réaction soit également la phase CoS_2 .

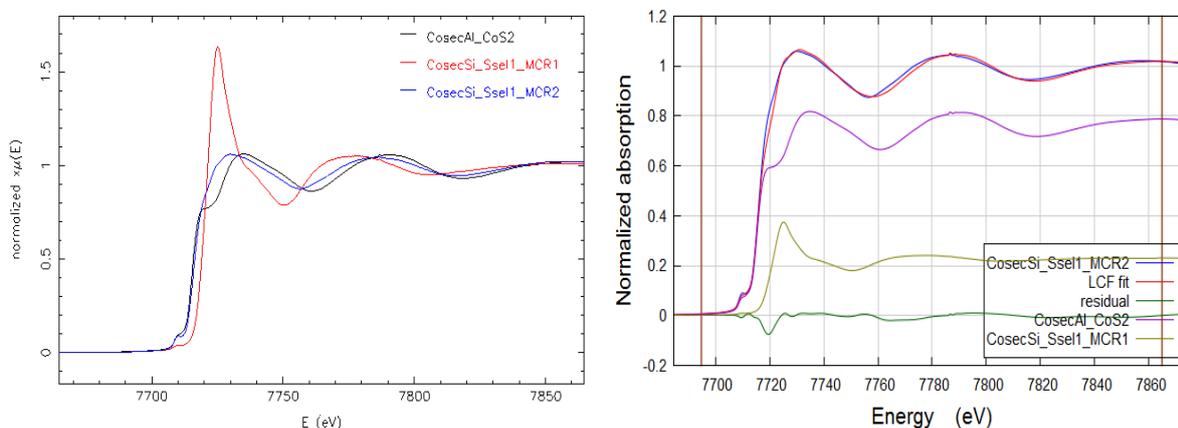


Figure 55 : (A) spectres XANES de MCR1, MCR2 et du CoS_2 obtenu par MCR-ALS pour la sulfuration de CosecAl et (B) combinaison linéaire du spectre MCR2 en utilisant les composantes MCR1 et CoS_2 (CosecAl) (Rf 0,0019 ; RedX²=0,0002327 ; enot 0)

Le second sulfure obtenu par MCR-ALS du jeu de données obtenus lors de la sulfuration de CosecSi possède les caractéristiques (pré-seuil intense, position du saut de seuil) de la phase Co_9S_8 (figure 56).

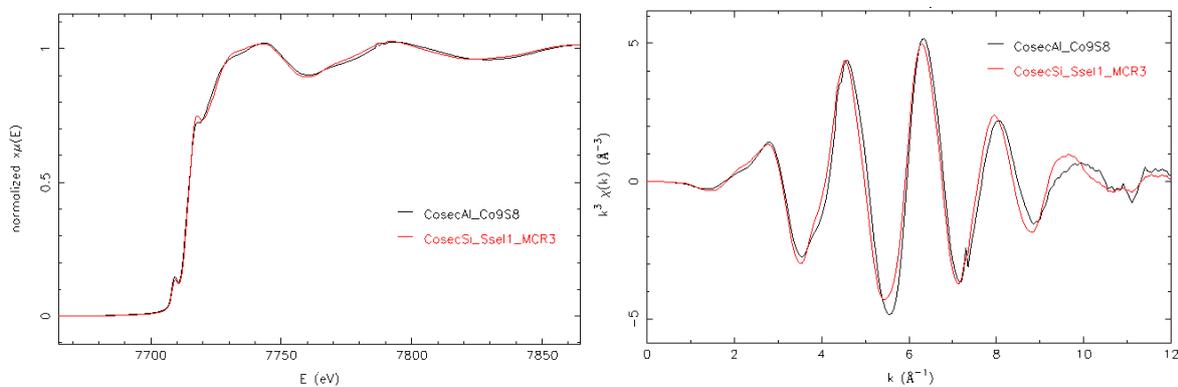


Figure 56 : spectres XANES et EXAFS du Co_9S_8 obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration de CosecSi comparés au spectre de Co_9S_8 obtenu pour le système CosecAl (spectre noir)

Dans une dernière analyse MCR-ALS nous avons donc greffé les données de la rampe en température de CosecAl pour permettre une meilleur extraction des phases CoS_2 et Co_9S_8 (figure S29). Les résultats sont présenté figure 57. A 400°C on a 90% de Co_9S_8 et 10% de CoS_2 .

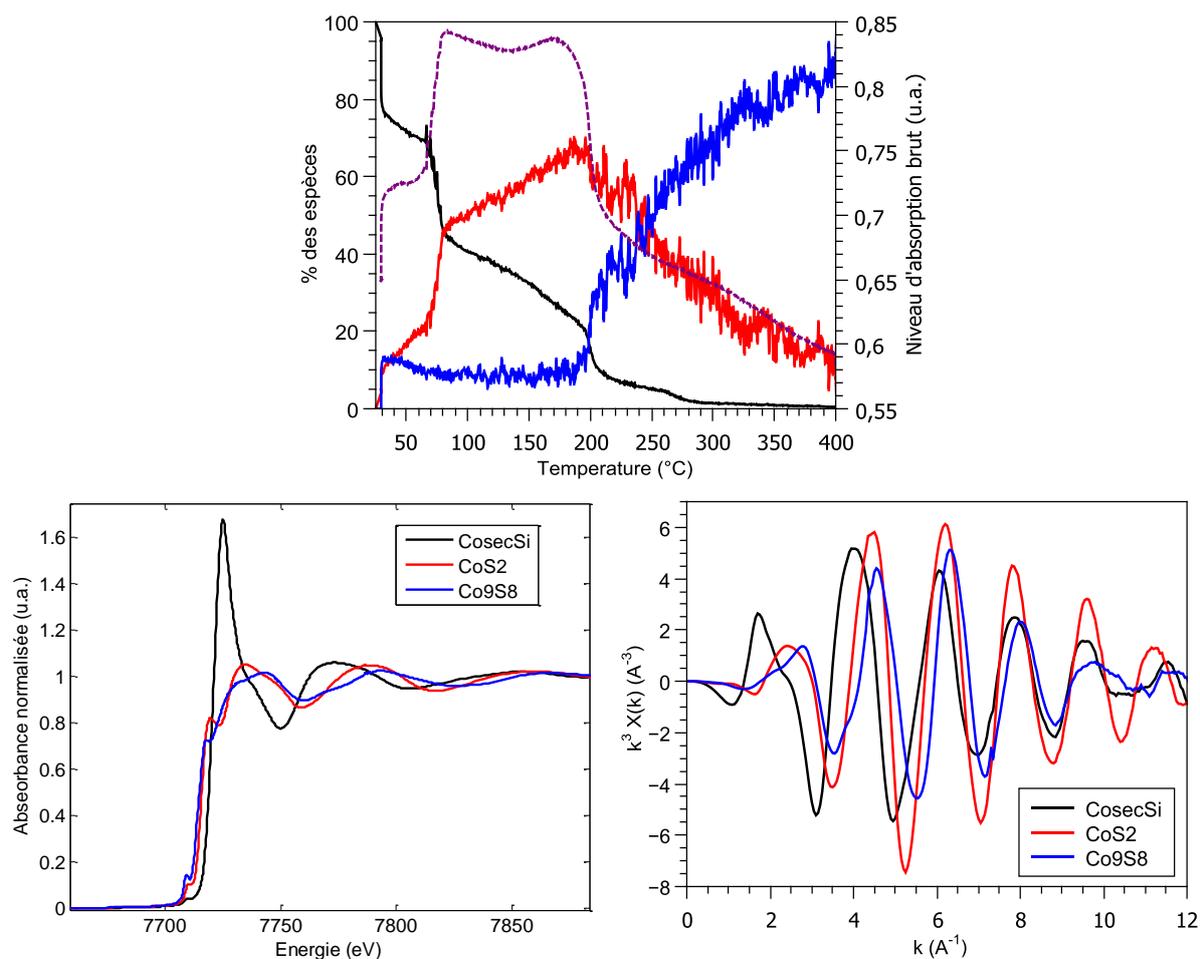


Figure 57 : profils de concentration, spectres XANES et EXAFS des composantes obtenues par MCR-ALS pour la sulfuration de CosecSi pour laquelle les données sulfurées de CosecAl ont été greffées.

Les simulations des composantes obtenues lors de la sulfuration de CosecSi lorsque les données de CosecAl ont été greffées sont concluantes avec la présence des phases CoS_2 intermédiaire et Co_9S_8 finale (tableau 9).

Tableau 9 : Résultat des simulations de sulfure 1 (entre 1 et 3,5 Å) et sulfure 2 (entre 1 et 3 Å) obtenus lors de la sulfuration de CosecSi (les spectres sont présentés en annexe, figures S31 et S32).

Sulfure 1	N exp	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Co-S	$6,4 \pm 0,3$	2,26	2,32	0,009	1,0	0,0012	1638
Co-S	$6,2 \pm 2,2$	3,51	3,49	0,023			
Sulfure 2	N exp	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Co-S	$3,6 \pm 0,1$	2,20	2,22	0,009	-0,09	0,0008	57
Co-Co	$2,2 \pm 0,1$	2,53	2,50	0,013			

Pour le catalyseur CosecSi peu de variation de la forme des spectres XANES n'a été observée pendant la descente en température, seule une augmentation des amplitudes des oscillations EXAFS associée à une diminution de la température est observée (figure 58). Cela signifie que les espèces formées à 400°C sur un support silice pour le catalyseur séché sont relativement stables.

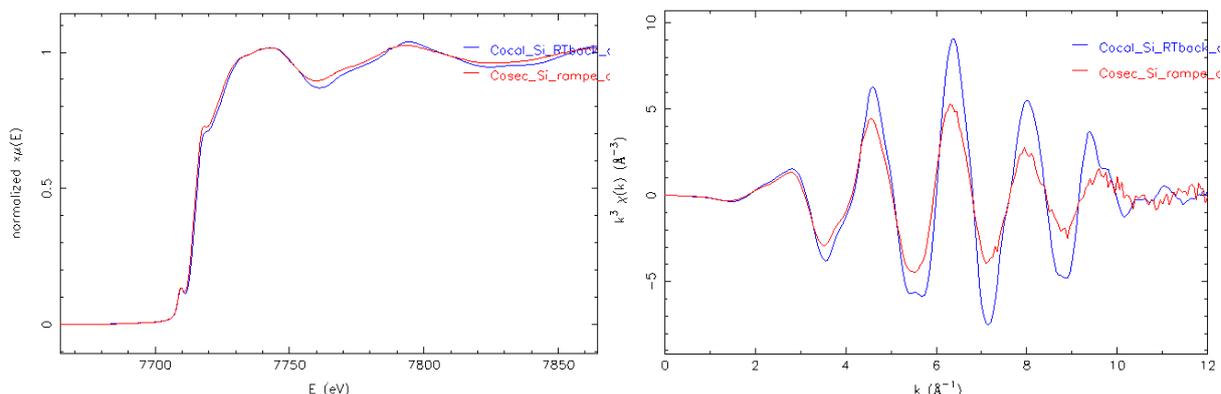


Figure 58 : comparaison des spectres XANES et EXAFS du spectre CosecSi après sulfuration à 400°C (rouge) et à température ambiante (bleu) sous H₂S/H₂

Le résultat de la simulation obtenue après sulfuration de CosecSi à température ambiante est présentée tableau 10. Le spectre de CosecSi après sulfuration est dominé par Co₉S₈, puisqu'on retrouve un cobalt dans un environnement tétraédrique possédant des liaisons caractéristiques de Co₉S₈ jusqu'à 4 Å. La simulation est présentée en annexe figure S33.

Tableau 10 : Résultat de la simulation du spectre de CosecSi mesuré à température ambiante après sulfuration sous H₂S/H₂ (entre 1 et 4,2 Å)

	N exp	R(Å)	R(Å) DRX	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	X ² red
Co-S	4,3 ± 0,2	2,22	2,22	0,006	2,15	0,008	741
Co-Co	1,1 ± 0,2	2,51	2,48	0,003			
Co-Co	2,1 ± 1,1	3,48	3,51	0,012			
Co-Co	1,6 ± 1,2	4,08	4,11	0,003			
Co-S	2,8 ± 1,6	4,04	4,11	0,003			

Lors du retour à température après sulfuration du catalyseur CosecSi une combinaison linéaire est réalisée à partir des spectres de CoS₂ et Co₉S₈, obtenus par MCR-ALS pendant la montée et la descente en température. Les proportions obtenues sont de 76% de Co₉S₈ et 24% de CoS₂. On rappelle qu'à 400°C l'analyse MCR-ALS concluait à 90% de Co₉S₈ et 10% de CoS₂.

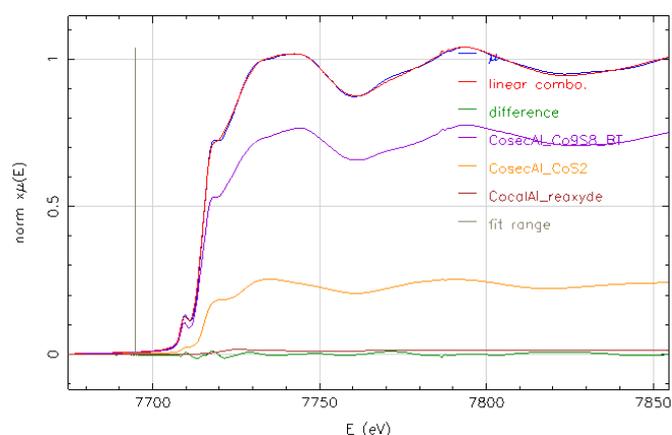


Figure 59 : combinaison linéaire de CosecSi mesuré à température ambiante après sulfuration à partir de CoS₂ et de Co₉S₈ obtenus lors de l'analyse MCR-ALS de la rampe en température (Rf 0,000028, X²red 0,0000211, et enot 0).

En conclusion la sulfuration du cobalt déposé sur silice après séchage passe également par une transition de CoS_2 vers Co_9S_8 , mais pour obtenir une séparation correcte des espèces les données « sulfures » de la rampe de CosecAl ont été utilisées.

II.4.2. Sulfuration du catalyseur CocalSi

L'étude du cobalt sur silice après calcination permet de s'affranchir de la présence de la phase CoAl_2O_4 . Néanmoins la silice étant un support ne permettant pas une bonne dispersion, la formation de grosses particules de Co_3O_4 (15,6 nm) caractérise cet échantillon.

On remarque sur l'évolution des données expérimentales pendant la sulfuration présentée figure 60 que l'oxyde de cobalt initial, Co_3O_4 se sulfure très doucement, jusqu'à une transition brutale vers 200°C. Cette transition est également observée sur le spectre de la variation à mi-hauteur du seuil d'absorption.

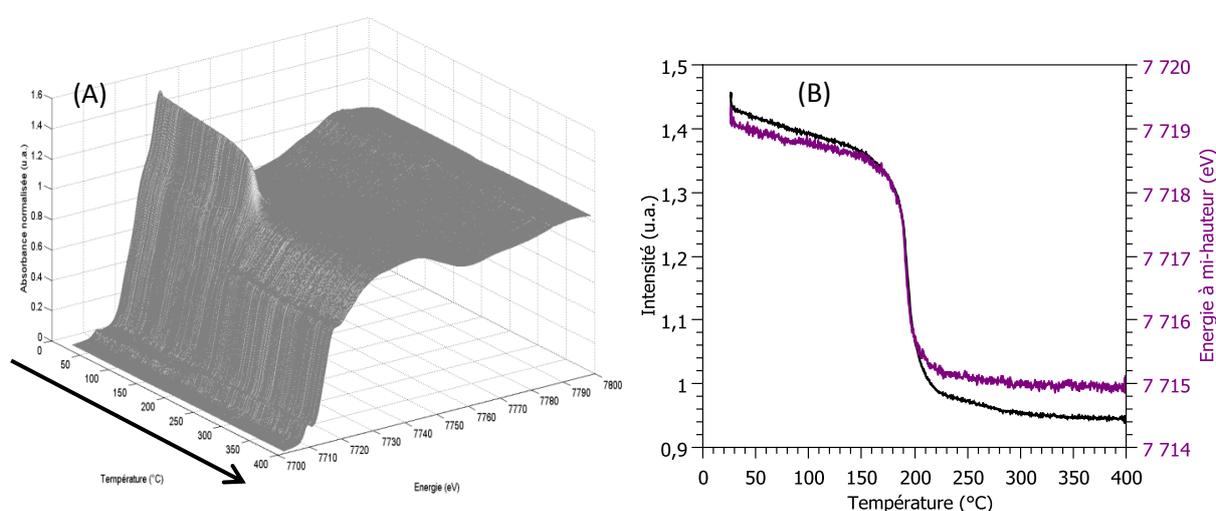


Figure 60 : (A) évolution des spectres XANES de CocalSi pendant la sulfuration sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ et (B) variation de l'énergie à mi-hauteur ainsi que de la raie blanche en fonction de la température

Comme pour le catalyseur CocalAl, l'analyse MCR-ALS de la sulfuration de CocalSi avec 3 composantes présente une espèce intermédiaire qui semble être un mélange de l'espèce oxyde et de l'espèce sulfurée dans le sens où la raie blanche caractéristique des oxydes persiste sur les spectres XANES. La MCR-ALS semble avoir du mal à séparer la composante oxyde des composantes sulfurées (les conditions utilisées sont présentés en annexe, figures S34 et S35).

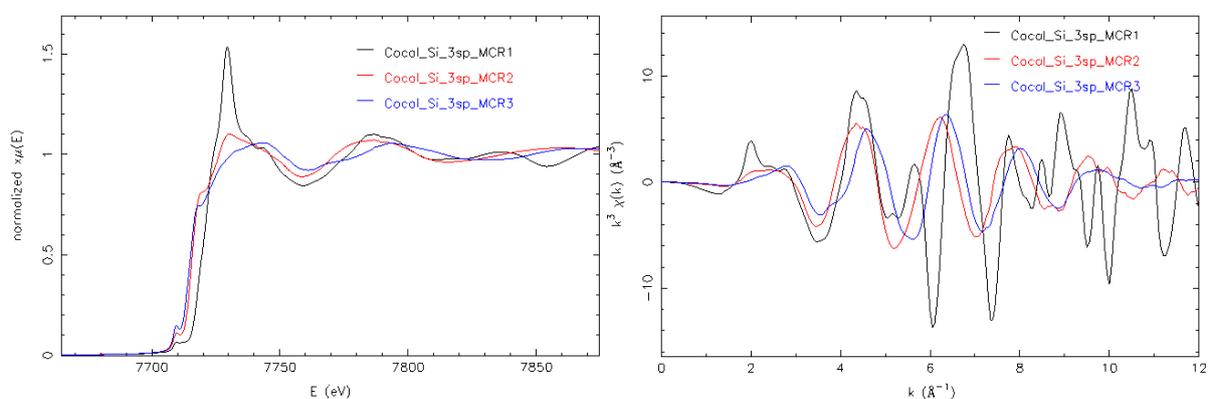


Figure 61 : résultats MCR-ALS obtenu pour la sulfuration de CocalSi

De la même façon, on applique la méthode consistant en l'ajout d'une partie de la rampe de CosecAl, pour exacerber les composantes sulfures de cobalt CoS_2 et Co_9S_8 (conditions figure S36).

Les profils de concentration (figure 62) sont en bon accord avec la variation des spectres expérimentaux observés en figure 60. En effet la concentration de l'oxyde initial (spectre noir) diminue progressivement pour former l'intermédiaire CoS_2 . A 200°C il y a une transition brutale qui forme le sulfure final, Co_9S_8 .

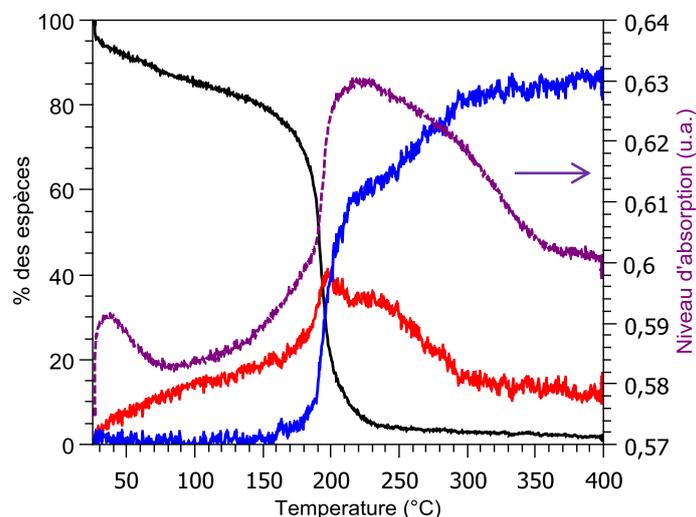


Figure 62 : profil de concentration obtenu par MCR-ALS pour CocalSi en utilisant une partie de la rampe de CosecAl

La structure intense présente sur le spectre intermédiaire (en rouge, figure 63) située à 7730 eV, est caractéristique de l'espèce CoS_2 . On remarque que l'espèce intermédiaire de la première analyse par MCR-ALS sans ajout des données de CosecAl (figure 61) montrait une résonance à 7720 eV, quant à elle caractéristique du cobalt oxyde.

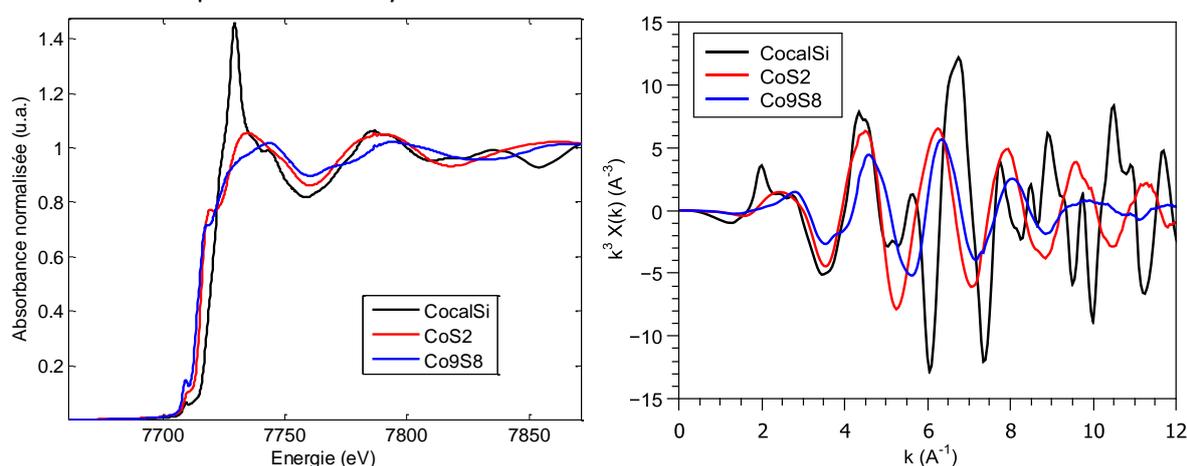


Figure 63 : spectres des composantes pures obtenues par MCR-ALS pour la sulfuration de CocalSi en utilisant une partie de la rampe de CosecAl

Le résidu associé est bon puisque son intensité ne dépasse pas 0,05, de plus le 1^{er} spectre expérimental est identique à la 1^{ère} composante MCR 1 (figure S37 en annexe).

La comparaison de l'espèce intermédiaire obtenue lors de la sulfuration de CocalSi est rigoureusement identique de l'espèce CoS_2 formé pendant la sulfuration du catalyseur CosecAl

(figure S38). Les espèces finales sont également les mêmes et correspondent donc à Co_9S_8 (figure S39).

Le résultat des simulations confirme les observations précédentes, on a bien CoS_2 comme composé intermédiaire et Co_9S_8 à 400°C . Les simulations sont présentées en annexe (figures S40 et S41).

Tableau 11 : Résultat des simulations de sulfure 1 (entre 1 et 3 Å) et sulfure 2 (entre 1 et 3 Å) obtenus lors de la sulfuration de CocalSi.

Sulfure 1	N exp	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Co-S	$6,2 \pm 0,3$	2,25	2,32	0,008	0,87	0,009	639
Co-S	$6,6 \pm 2,0$	3,52	3,49	0,022			
Sulfure 2	N exp	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Co-S	$3,3 \pm 0,1$	2,19	2,22	0,008	-0,25	0,0009	110
Co-Co	$3,1 \pm 0,2$	2,52	2,50	0,014			

Tout comme pour CocalAl l'analyse des gaz H_2 et H_2S en sortie du réacteur par spectrométrie de masse ne présente pas de fortes variations. La variation du niveau d'absorption brute de ce jeu de données est très différente de celle observée pour le catalyseur séché. Le niveau d'absorption brute relié à l'adsorption/désorption de H_2S suit l'évolution de l'espèce intermédiaire. On observe dans un premier temps une adsorption de H_2S pouvant correspondre à la sulfuration de CocalSi vers CoS_2 . Puis, à partir de 200°C il y a désorption de H_2S correspondant cette fois ci à la transition de CoS_2 vers Co_9S_8 .

Comme pour le catalyseur séché sur silice, le retour à température ambiante après calcination ne présente pas de transitions entre les 2 espèces, seule une augmentation des amplitudes des oscillations EXAFS associée à une diminution de la température est observée (figure 64).

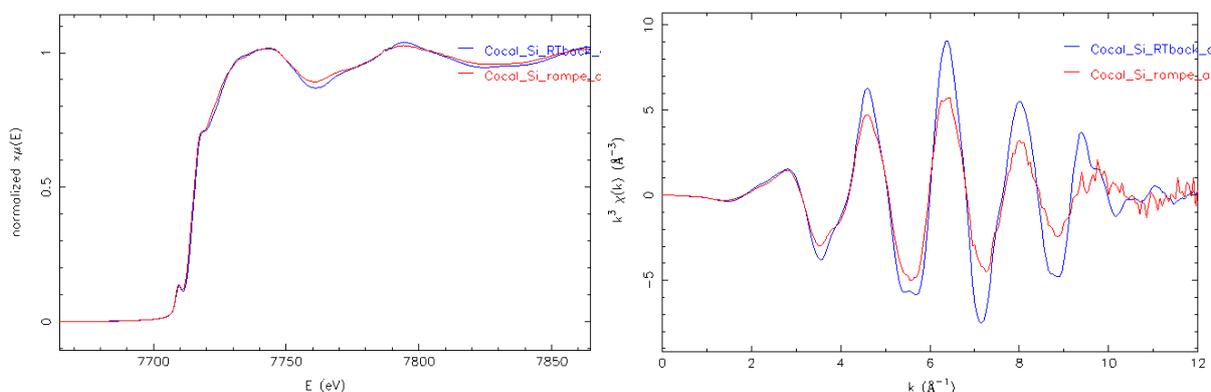


Figure 64 : comparaison des spectres XANES et EXAFS de CocalSi après sulfuration à 400°C (rouge) et à température ambiante (bleu) sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

La combinaison linéaire du catalyseur CocalSi présentée figure 65 a été effectuée à partir des spectres de CoS_2 et Co_9S_8 . Les pourcentages obtenus sont les suivants : 89 % de la phase Co_9S_8 et 11 % de la phase CoS_2 . Nous rappelons qu'à 400°C , l'analyse MCR-ALS conduisait à 85% de Co_9S_8 et 15% de CoS_2 .

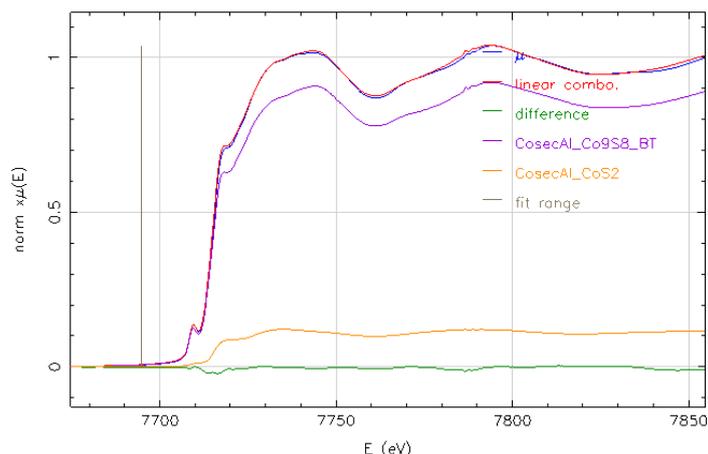


Figure 65 : combinaison linéaire de CocalSi après sulfuration à température ambiante à partir de CoS_2 et de Co_9S_8 obtenus lors de l'analyse MCR-ALS de la rampe en température (Rf 0,000133, χ^2_{red} 0,0001012, et enot 0).

La simulation du spectre de CocalSi après sulfuration (figure 66 et tableau 12), à température ambiante, présente les distances caractéristiques de Co_9S_8 (tableau 3, annexe chapitre 4).

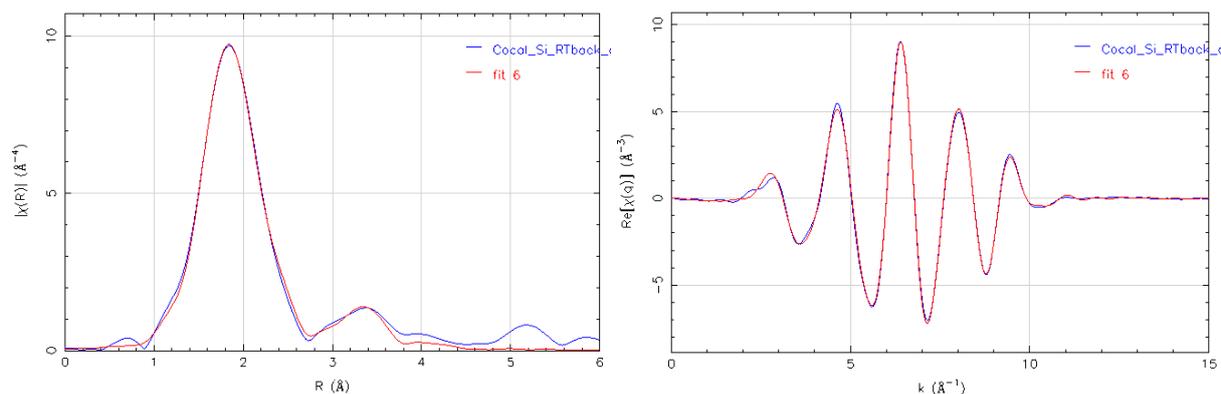


Figure 66 : transformée de Fourier (espace R et q) du spectre EXAFS mesuré à température ambiante sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ du CocalSi après sulfuration

Tableau 12 : Résultat de la simulation du spectre de CocalSi mesuré à température ambiante sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ après sulfuration (entre 1 et 4,2 Å)

	N exp	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2_{red}
Co-S	$4,3 \pm 0,2$	2,21	2,22	0,006	2,12	0,007	497
Co-Co	$1,5 \pm 0,2$	2,50	2,48	0,004			
Co-Co	$2,5 \pm 1,1$	3,48	3,51	0,014			
Co-Co	$1,7 \pm 0,9$	4,06	4,11	0,002			
Co-S	$3,3 \pm 1,3$	4,03	4,11	0,001			

Parmi les différents catalyseurs de cobalt monométalliques et les différents supports (alumine ou silice), le catalyseur CocalSi est celui pour lequel le suivi de la sulfuration par Raman a conduit à des observations les moins bruitées et dont l'analyse est totalement cohérente avec la spéciation obtenue par XAS. La qualité du signal mesuré sur ces catalyseurs est grandement liée à la taille des cristallites d'oxyde de cobalt supportés sur la silice qui vont se transformer ensuite sous atmosphère $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ en des cristallites de phases sulfures assez gros.

La figure 67 (A) reporte les spectres Raman mesurés entre 150°C et 280°C alors que la figure 67 (B) présente les spectres Raman mesurés entre 280°C et 400°C. La figure 67 (A) montre les pointés en position de la bande la plus intense localisée autour de 390 cm^{-1} . Il est clair que dans un premier temps on a croissance d'une phase sulfure dont la raie principale est invariante en position et localisée à 389 cm^{-1} : il s'agit de CoS_2 . A partir de 280°C, un déplacement de cette bande est observé associé à la transition de CoS_2 en Co_9S_8 . A 400°C, ce maximum est localisé à 382 cm^{-1} . Lors de la descente en température (figure 68), la raie intense et son satellite à -64 cm^{-1} se déplacent vers les valeurs élevées de déplacement Raman, comme observé pour les expériences précédentes ayant conduit à la formation de Co_9S_8 .

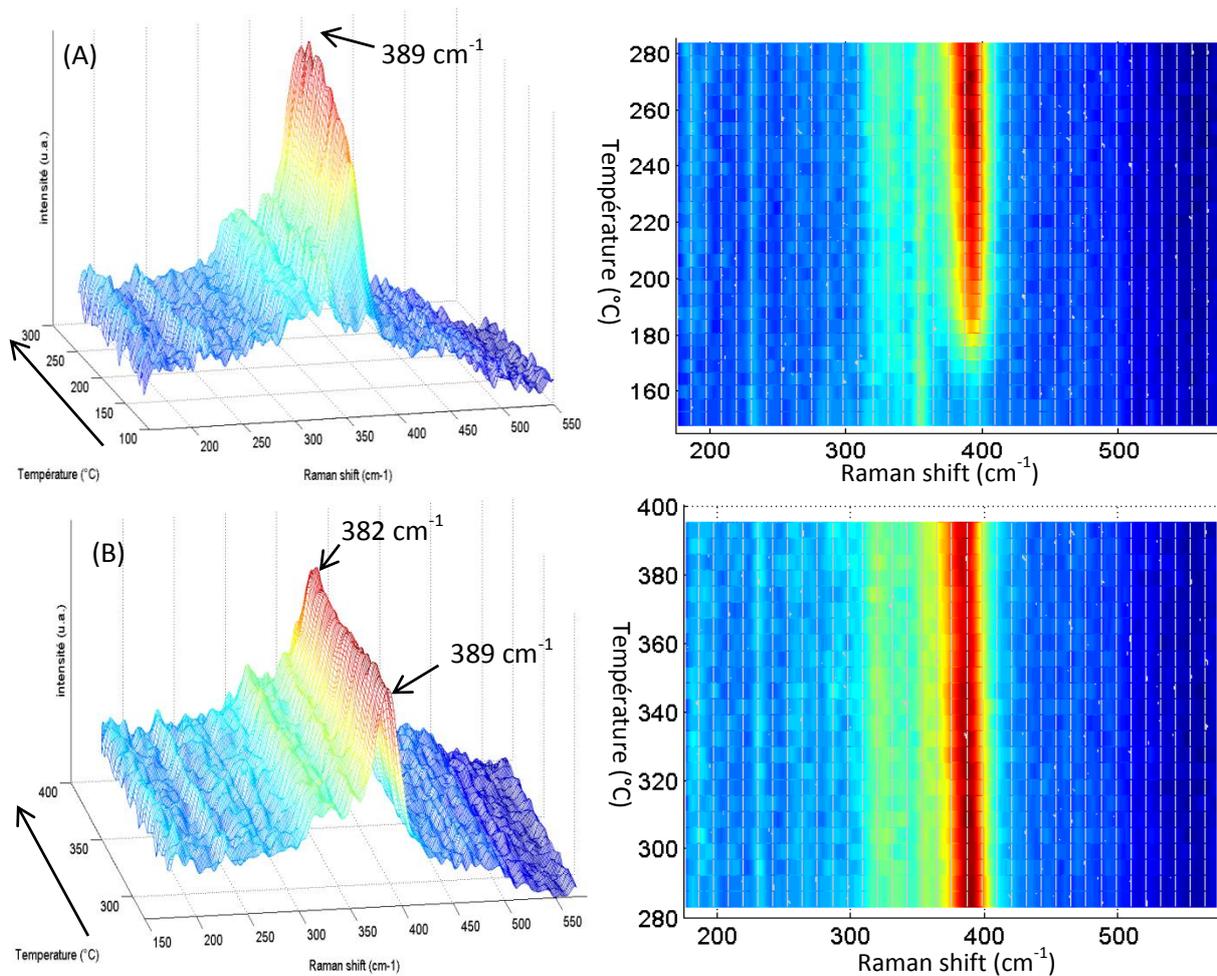


Figure 67 : (A) spectres Raman mesurés entre 150°C et 280°C et (B) spectres Raman mesurés entre 280°C et 400°C pendant la rampe en température de la sulfuration de CocalSi sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

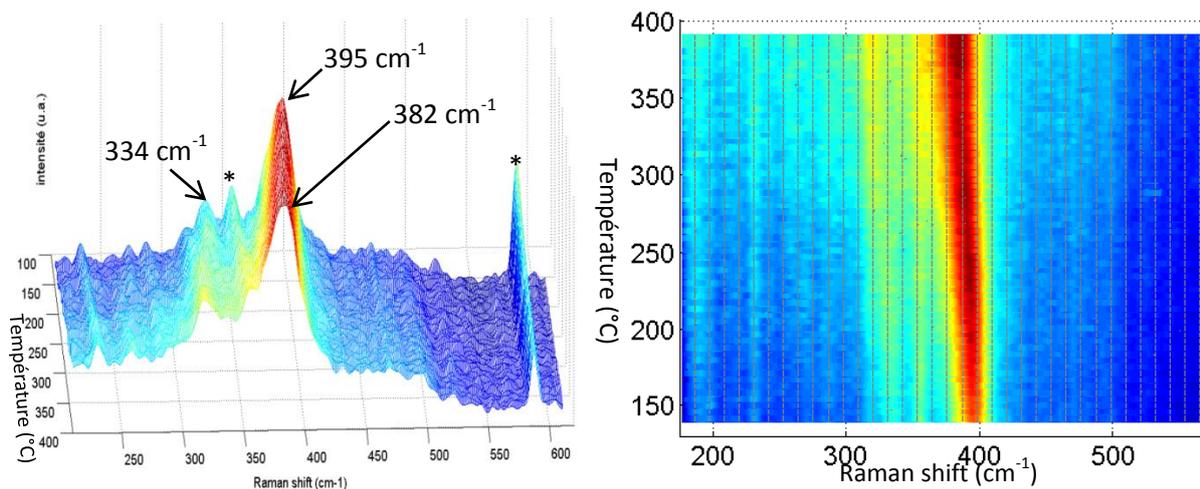


Figure 68 : spectres Raman de la descente en température de CocalSi sous H₂S/H₂

La sulfuration du catalyseur CocalSi passe par un intermédiaire CoS₂, qui est bien visible en spectroscopie Raman et spectroscopie d'absorption des rayons X. A 400°C il se forme une phase Co₉S₈ qui est majoritaire et qui reste stable durant la descente en température.

II.5. Conclusion

La sulfuration *in-situ* du cobalt supporté sur alumine ou sur silice a été suivie par spectroscopie d'absorption des rayons X et spectroscopie Raman.

Nous avons dans un premier temps analysé des composés massiques et suivi la sulfuration du sulfate de cobalt et la décomposition de CoS₂. Ces expériences nous ont permis de déterminer une même espèce finale, Co₉S₈ dont le spectre Raman présente à 400°C deux raies caractéristiques à 322,7 et 385,4 cm⁻¹. Ces deux raies bougent en fonction de la température puisque à température ambiante elles sont localisées à 336,4 et 400 cm⁻¹ (sous H₂S/H₂), sans qu'aucune transition ne soit observée en absorption des rayons X. La phase CoS₂ quant à elle possède une raie caractéristique en Raman à 391 cm⁻¹ qui ne change pas de position avec la température (du moins dans le domaine en température exploré ici).

Pour les catalyseurs au cobalt, les deux supports, silice ou alumine et les deux prétraitements, séché ou calciné, donnent la même espèce finale à 400°C, à savoir majoritairement du Co₉S₈ dans des proportions quasi-équivalentes 85±5 % Co₉S₈. La formation de Co₉S₈ intervient à 240°C sur le catalyseur séché sur alumine, à 140°C pour le catalyseur calciné et à 200°C sur le catalyseur silice, quel que soit le prétraitement. Les sulfurations se font toujours avec une transition d'un cobalt riche en soufre, CoS₂ vers la phase Co₉S₈. Pour les catalyseurs séchés, le CoS₂ contribue fortement sur les profils de concentrations avec des proportions pouvant atteindre 60 à 90% et la transition vers Co₉S₈ est brutale. En revanche pour les catalyseurs calcinés, la phase CoS₂ excède rarement 60%, et les transitions sont moins marquées.

La descente en température ne présente pas ou peu d'impact sur le cobalt supporté sur silice que cela soit après séchage ou calcination comme nous l'avons vu également lors de l'étude des phases massiques. En revanche, sur alumine, la descente en température modifie fortement les espèces sulfures de cobalt formées puisqu'on passe d'une spéciation majoritaire en Co₉S₈ à 400°C à une spéciation fortement enrichie en CoS₂ après retour à température ambiante. Ce retour vers CoS₂ apparaît quel que soit le prétraitement du catalyseur supporté sur alumine, séché ou calciné et

pourrait être lié à la présence de cristallites de Co_9S_8 plus petites et donc plus instables sur alumine. Néanmoins, même sur alumine, le Co_9S_8 reste la phase majoritaire (ou quasi-majoritaire dans le cas du composé séché) après retour à température ambiante à l'issue de la sulfuration comme le récapitule le tableau 13 ci-dessous. La stabilité de la phase Co_9S_8 lors de la descente en température lorsque la silice est utilisée comme support peut être due à la taille des particules. En effet, la silice est un support très peu dispersif les particules de Co_9S_8 formées auraient une taille plus importantes que celles formées sur alumine.

Tableau 13 : proportions (en %) des phases CoS_2 et Co_9S_8 obtenues après sulfuration des catalyseurs monométalliques au cobalt mesurés à 400°C et à température ambiante

	400°C- $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$		RT après sulfuration- $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$	
	CoS_2	Co_9S_8	CoS_2	Co_9S_8
CosecAl	10	90	54	46
CocalAl	14	80	31	61
CosecSi	10	90	24	76
CocalSi	15	85	11	89

III. Etude d'un composé de référence au nickel

Tout comme pour le cobalt, nous avons cherché à gagner des informations sur les spectres caractéristiques de la phase Ni_3S_2 par spectroscopie Raman et XAS. Nous avons donc étudié la sulfuration de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans des conditions similaires à celles de la sulfuration de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, selon la procédure de Pasquariello et al.[13] Dans un premier temps, les cristaux hydratés de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont déshydratés sous air statique en étuve durant 4 heures à 135°C (figure 69). Ensuite la poudre est prétraitée dans la cellule de sulfuration pendant 2 heures sous flux de N_2 à 250°C . La sulfuration se fait sous 15 mL/min de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (0,05/99,95) avec une rampe en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 250 et 525°C .

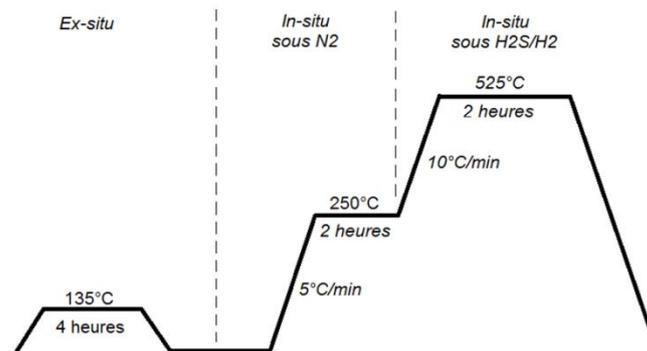


Figure 69 : conditions de synthèse de Ni_3S_2 à partir de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [13]

La figure 70 présente les spectres XANES mesurés lors de la rampe en température. Le sulfate de nickel apparaît stable lors de la montée en température avec une persistance de la raie blanche caractéristique de cette phase jusqu'à environ 400°C . Au-delà de cette température les spectres évoluent rapidement vers une phase sulfure, ce qui est confirmé par les évolutions de l'intensité de la raie blanche à 8349 eV et de la position en énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption.

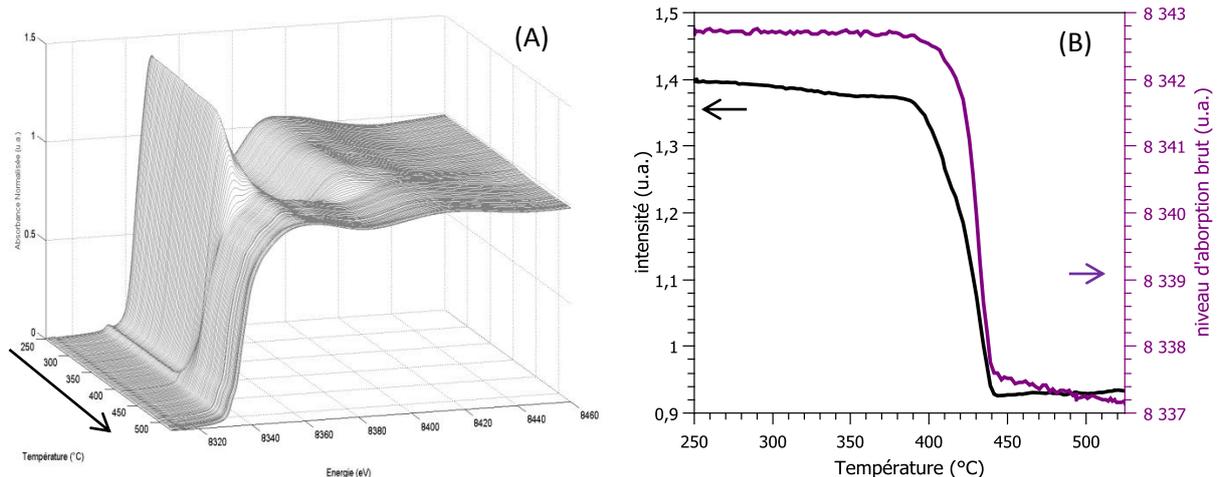


Figure 70 : (A) évolution des spectres XANES de la sulfuration en température de NiSO_4 déshydraté et (B) évolutions de l'intensité de la raie blanche et de la position en énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température de sulfuration

Les résultats MCR-ALS de la sulfuration de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ présentent des incohérences et ne seront donc pas discutés dans le cadre de cette thèse. Nous nous contenterons de présenter les résultats obtenus par diffraction et absorption des rayons X après sulfuration, à température ambiante.

La diffraction des rayons X réalisée sur la poudre récupérée après sulfuration et mesurée à température ambiante (figure 71) présente bien tous les pics de la phase Ni_3S_2 . La taille des particules, estimée par la formule de Scherrer, est de 42 nm ce qui est totalement en accord la taille des particules obtenues dans la littérature en utilisant cette méthode de synthèse (40 nm) [13].

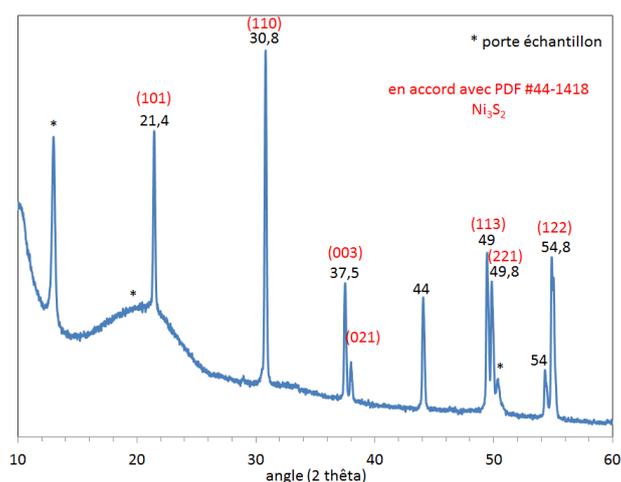


Figure 71 : analyse par DRX de la poudre obtenue après sulfuration de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à température ambiante

Le spectre XANES et les oscillations EXAFS de la phase Ni_3S_2 obtenus après sulfuration du sulfate de nickel sont présentés figure 72. On remarque que le spectre XANES possède une structuration très caractéristique, avec trois résonances à 8343, 8346 et 8356 eV.

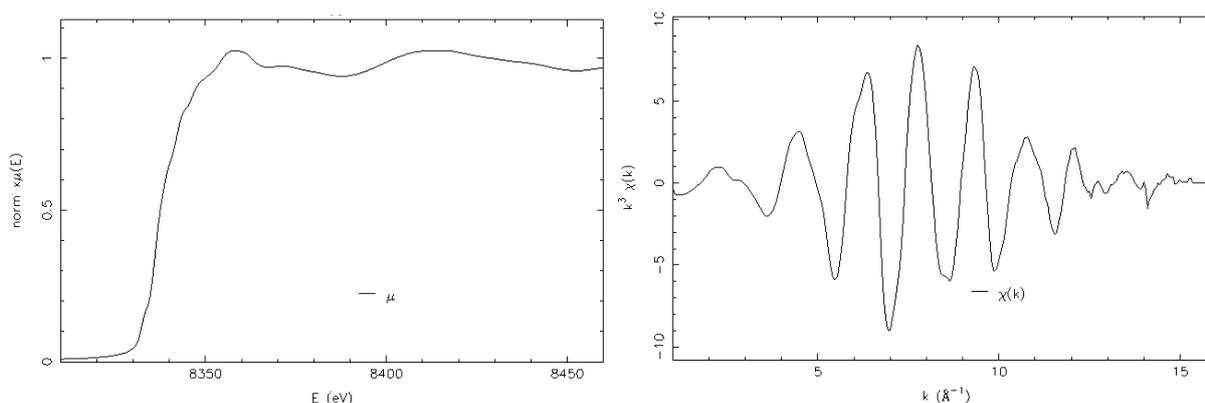


Figure 72 : spectre XANES et oscillations EXAFS du spectre de la phase Ni_3S_2 obtenus à température ambiante après sulfuration de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Une simulation de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS est effectuée et les résultats sont présentés figure 73 et tableau 14. La transformée de Fourier est en accord avec celle obtenue par J. Heidkamp [21].

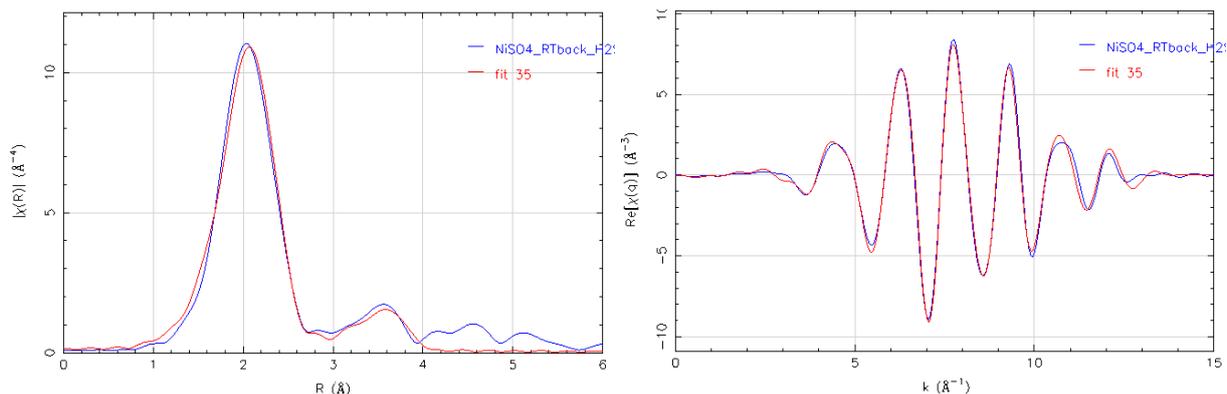


Figure 73 : Simulation du spectre obtenu (dans les espaces R et q) après sulfuration du sulfate de nickel à température ambiante

Les distances obtenues sont totalement en accord avec celles de la structure cristallographique de Ni_3S_2 . Le résultat XAS confirme donc l'observation faite par diffraction des rayons X.

Tableau 14 : Résultat de la simulation de Ni_3S_2 après retour à température ambiante

Ni_3S_2 -RT	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	σ^2 (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Ni-S	4*	2,29	2,27	0,014	-1,92	0,007	446
Ni-Ni	4*	2,49	2,51	0,007			
Ni-S	4*	3,67	3,69	0,008			
Ni-Ni	8*	3,76	3,80	0,017			

*valeurs fixes, issues de la structure cristallographique [38]

Le mécanisme de formation de la phase Ni_3S_2 ne peut être résolu en utilisant la MCR-ALS mais la caractérisation de la formation de cette phase en utilisant d'autres techniques, telles que la spectroscopie Raman et la spectrométrie de masse, nous permet d'affirmer que la transformation du sulfate de nickel vers la phase Ni_3S_2 passe par un intermédiaire de type NiS_2 .

En effet, la spectroscopie Raman détecte une raie à 470 cm^{-1} caractéristique de la phase NiS_2 [24], présente entre 270 et 383°C (figure 74).

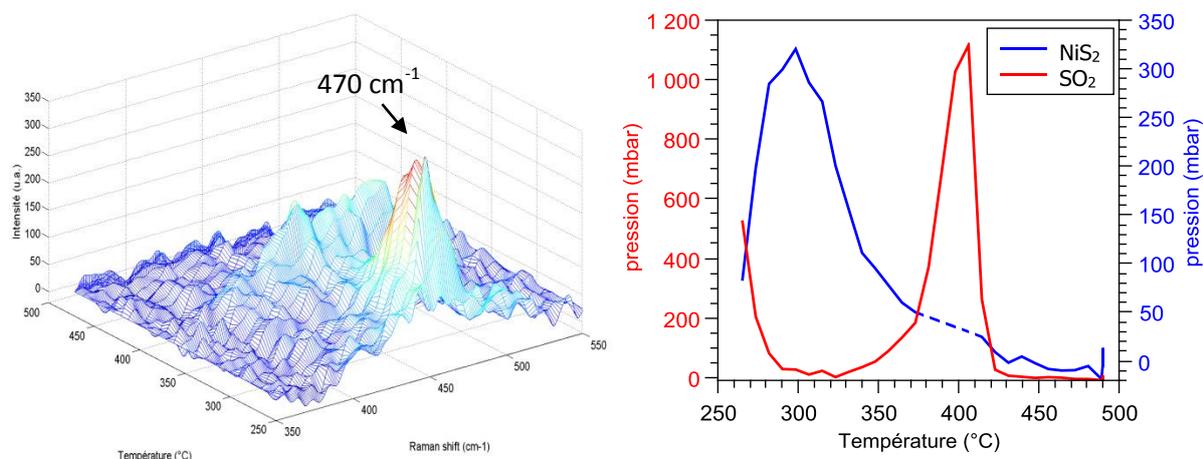
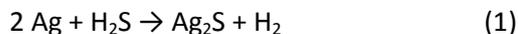
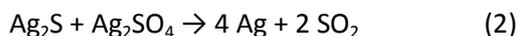


Figure 74 : spectres Raman obtenus pendant la sulfuration du sulfate de nickel et intensité des raies intenses à 470 cm^{-1} (NiS_2) et à 986 cm^{-1} (sulfates libres) en fonction de la température de sulfuration

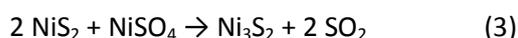
Sur le spectromètre de masse (figure 75), on observe une libération de SO₂ entre 300 et 390°C comme l'atteste la présence des fragments m/e 64 (SO₂) et 48 (SO). La libération de SO₂ peut s'expliquer par la réaction du NiS₂ avec NiSO₄ comme suggéré en référence [39]. En effet, dans la littérature il a été reporté que dans le cas du traitement de H₂S par de l'argent métallique, l'hydrogénolyse s'effectue en 2 étapes :



Puis



montrant que la réaction de sulfures de métaux (Ag, Ni...) en présence de sulfate de ce même métal peut conduire à la formation de SO₂. Nous proposons donc que la libération du dioxyde de soufre résulte de la réaction (3)



Il y a également libération de H₂S à partir de 400°C, juste après la libération de SO₂. La formation de SO₂ entre 350 et 470°C est concomitante à l'apparition d'une nouvelle raie à 986 cm⁻¹ sur les spectres Raman (figure 74) qui sont associés aux modes de vibrations de l'anion HSO₄⁻ ou SO₄²⁻.

La décomposition de SO₂ en HSO₄⁻ et SO₄²⁻ entraîne une adsorption de S à la surface de l'échantillon (réaction 4) qui ensuite se désorbe en produisant H₂S selon la réaction (5).

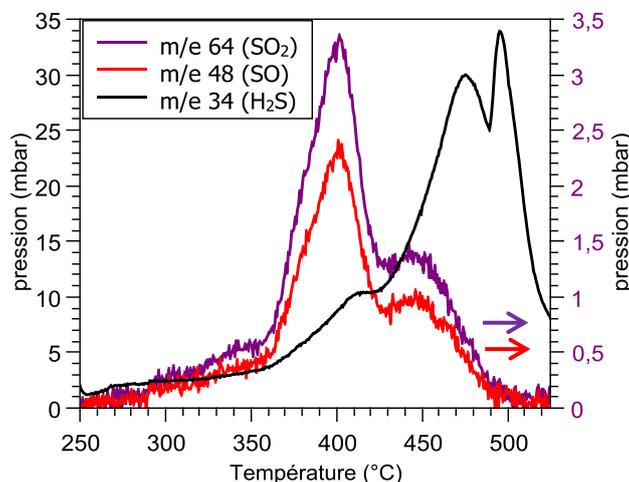
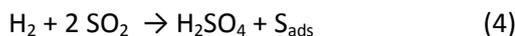


Figure 75 : résultats du spectromètre de masse de la sulfuration de NiSO₄ déshydraté

IV. Catalyseurs monométalliques supportés au nickel

IV.1 . Synthèse des catalyseurs oxydes

Le catalyseur est préparé par imprégnation de 5 g d'alumine γ trilobée (surface spécifique 260 m²/g et volume poreux 1 mL/g) avec 5 mL d'une solution aqueuse contenant 0,856 g de Ni(NO₃)₂.6H₂O. Une fois l'alumine imprégnée, une étape de maturation de 4 heures est effectuée sous atmosphère saturée en eau, pour permettre la diffusion des espèces dans les pores de l'alumine. Le catalyseur est ensuite séché à 100°C pendant 11 heures, sous air statique. Enfin une partie du catalyseur est calciné à 500°C pendant 2 heures, sous flux d'air et avec une rampe en température de 1°C par minute. Les catalyseurs ainsi préparés seront appelés NisecAl et NicalAl.

Pour mieux comprendre la sulfuration du nickel un catalyseur utilisant la silice comme support est préparé en imprégnant 8 mL d'une solution contenant 0,856 g de Ni(NO₃)₂.6H₂O sur 5 g de support (Sspé 205 m²/g, Vp=1,6 mL). Les étapes de maturation, séchage et calcination sont les mêmes que pour les catalyseurs sur alumine. On a donc également NisecSi et NicalSi.

IV.2. Caractérisations des catalyseurs oxydes

Les catalyseurs ainsi préparés ont été caractérisés en utilisant la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la thermogravimétrie ATG-DSC et la spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température (77 K).

IV.2.1. Catalyseurs Ni/Al₂O₃ après séchage et après calcination

IV.2.1.1. Diffraction des rayons X sur poudre

Comme pour les catalyseurs au cobalt, la diffraction des rayons X présentée en annexe figure S42 ne permet pas une bonne caractérisation des espèces nickel à la surface du catalyseur y compris après calcination. En effet, cela est dû à un faible taux de nickel à la surface du support (environ 4%) et aux nombreuses raies intenses de diffraction associées au support alumine.

IV.2.1.2. ATG-DSC

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur les catalyseurs après séchage, sur 20 mg de poudre, sous 20 mL/min de flux d'air. La rampe en température est de 10 °C/min entre 25 et 500°C. Comme pour les catalyseurs à base de nitrate de cobalt, les catalyseurs formés à partir de nitrate de nickel ont une perte de masse de 4 mg, soit d'environ 20% dans le domaine en température exploré. A 100°C on retrouve la perte endothermique liée à l'eau et à 170°C celle associée à la perte des nitrates.

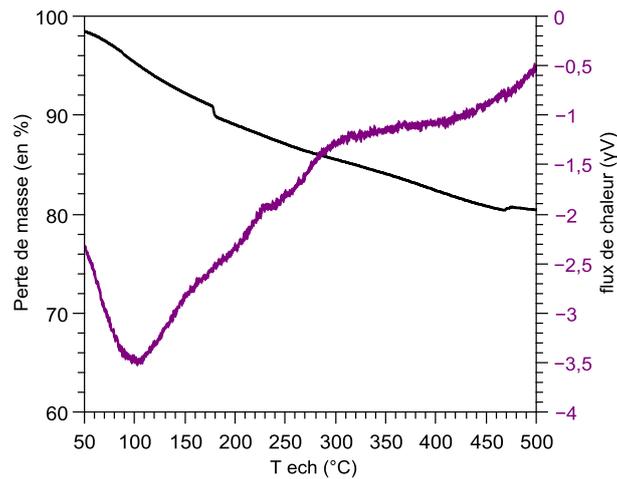


Figure 76 : résultat ATG-DSC du catalyseur NisecAl

IV.2.1.3. Spectroscopie Raman

Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman, les résultats sont présentés figure 77. Le catalyseur séché présente une raie caractéristique des nitrates à 1050 cm^{-1} . [28] Après calcination, le spectre Raman du catalyseur ne présente pas de raies intenses.

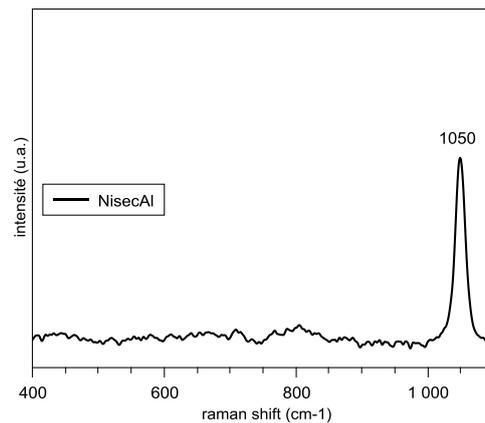


Figure 77 : spectres Raman de NisecAl (785 nm, moyenne de 3 spectres de 10 acquisitions de 10 secondes, avec une puissance de 100 mW)

IV.2.1.4. Absorption des rayons X (XAS) à 77 K

Le spectre XANES, les oscillations EXAFS et la transformée de Fourier des oscillations EXAFS du catalyseur NisecAl et du catalyseur NicalAl mesurés à 77 K sont présentés figure 78. On remarque sur les spectres XANES que la raie blanche du catalyseur après calcination est moins intense que celle du catalyseur séché. De plus la première oscillation est légèrement différente entre les deux catalyseurs. Néanmoins l'ensemble des oscillations EXAFS après calcination reste essentiellement en phase avec celles caractérisant le catalyseur après séchage.

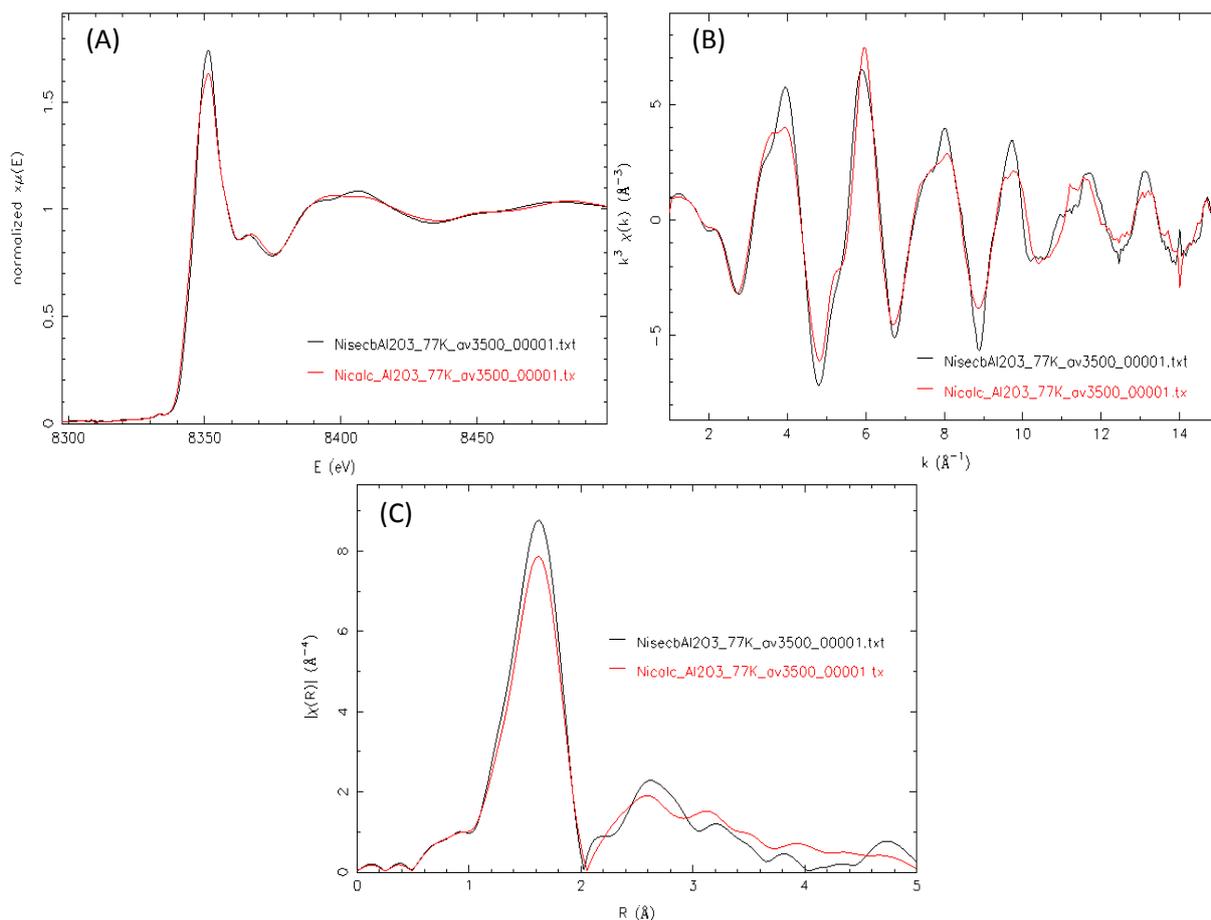


Figure 78 : (A) spectres XANES, (B) oscillations EXAFS et (C) transformées de Fourier obtenus à 77 K pour le catalyseur après séchage NisecAl (en noir) et après calcination NicalAl (en rouge)

Une combinaison linéaire du spectre d'absorption est effectuée en utilisant des oxydes de nickel de référence. Les résultats montrent que le spectre NisecAl contient 47 % de nickel en configuration HDL, 30 % de Ni²⁺ hexahydraté et enfin 23 % d'aluminate de nickel (figure 79 (A)). Les résultats montrent que le spectre NicalAl contient 40 % d'aluminate de nickel, 31% de NiO et 29 % de Ni²⁺ hexahydraté (figure 79 (B)). La calcination augmente considérablement la proportion d'aluminate de nickel dans le catalyseur que l'on attribue à la décomposition en température de la phase HDL [40].

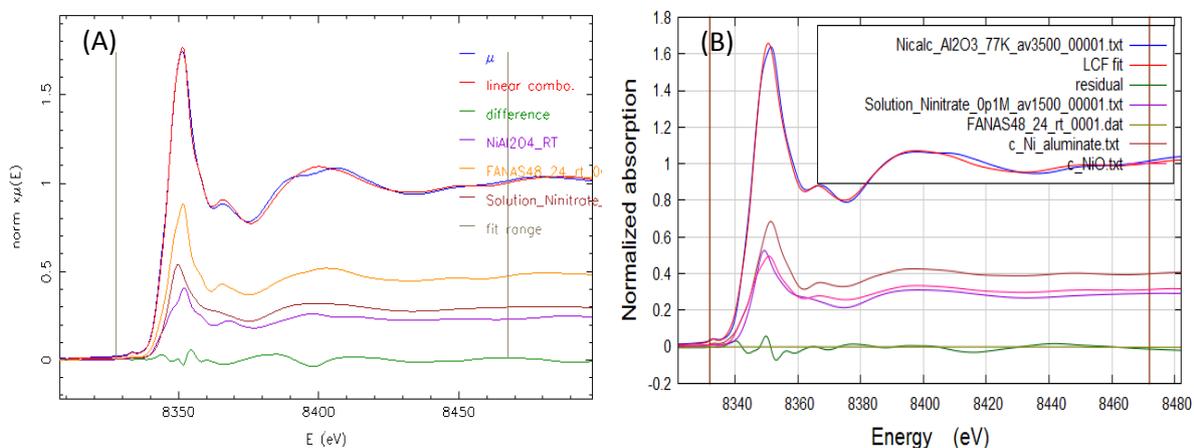


Figure 79 : (A) Combinaison linéaire de NisecAl (R-factor 0,000332, χ^2_{red} de 0,0003062, enot 0,483) et de (B) NicalAl (R-factor 0,004141, χ^2_{red} 0,0003784, enot 0)

IV.2.2. Catalyseurs Ni/SiO₂ après séchage et après calcination

IV.2.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre

En diffraction les pics caractéristiques de NiO pour le catalyseur calciné supporté sur silice sont observés à 37.3, 43.3 et 63° (en 2thêta).[41] La taille des particules, estimée par la formule de Scherrer, est de 12 nm. En revanche pour le spectre séché très peu de pics autres que la raie large du support sont visibles en diffraction.

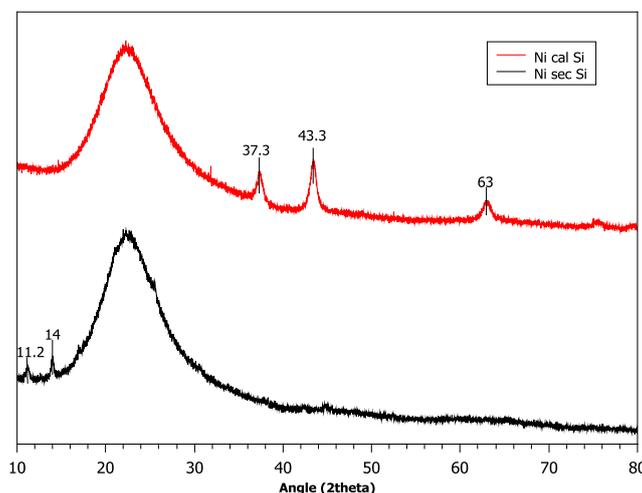


Figure 80 : spectres de diffraction de NicalSi et NisecSi

IV.2.2.2. ATG-DSC

L'ATG a été effectuée sur les catalyseurs après séchage, sur 20 mg de poudre, sous 20 mL/ min de flux d'air. La rampe en température est de 10 °C/min entre 25 et 500°C. La perte de masse est de 3,8 mg après calcination à 500°C, ce qui représente une perte de 19 %. La perte de masse observée est similaire à celle de NisecAl. Une légère perte de masse associée à un évènement endothermique est observée entre 250 et 300°C, qui est très certainement associé à la cristallisation de NiO [42].

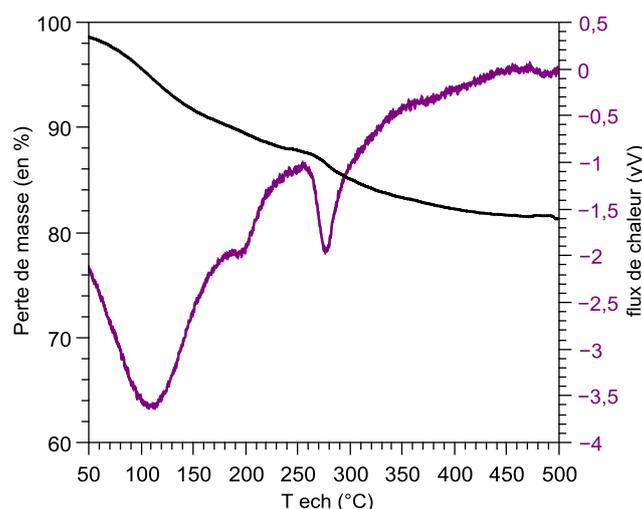


Figure 81 : résultats ATG-DSC de NisecSi

IV.2.2.3. Spectroscopie Raman

Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman et les résultats sont présentés figure 82. Comme pour le catalyseur supporté sur alumine, la bande caractéristique des nitrates à 1056 cm⁻¹ est observée pour le catalyseur séché. Après calcination le catalyseur présente une raie intense associée à NiO [43].

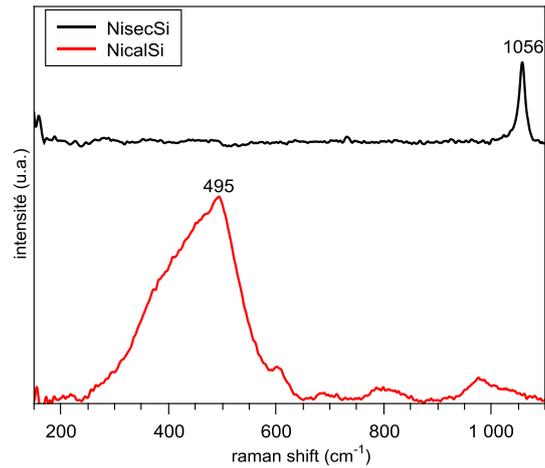


Figure 82 : résultats Raman de NisecSi et NicalSi (785 nm, NicalSi : 100 acquisitions de 10 secondes, puissance de 50 mW, NisecSi : 4 spectres de 10 acquisitions de 10 secondes à 100 mW).

IV.2.2.4. Absorption des rayons X (XAS) à 77 K

Contrairement au catalyseur CosecSi pour lequel on avait uniquement du cobalt hexahydraté, on a dans le cas de NisecSi un mélange d'espèces oxydes. En effet le nickel hexahydraté ne peut à lui seul expliquer le spectre observé figure 83.

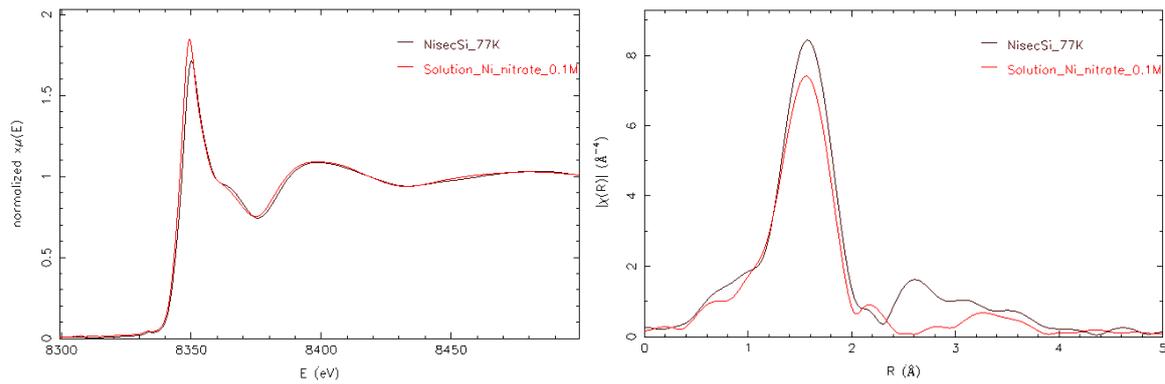


Figure 83 : comparaison du spectre XAS du catalyseur NisecSi et du spectre XAS du nickel dans un environnement hexahydraté

Le catalyseur NicalSi est composé de larges particules de NiO (12 nm). Le spectre EXAFS est en conséquence simulé de façon très satisfaisante (figure 84) avec une structure de type NiO (tableau 15).

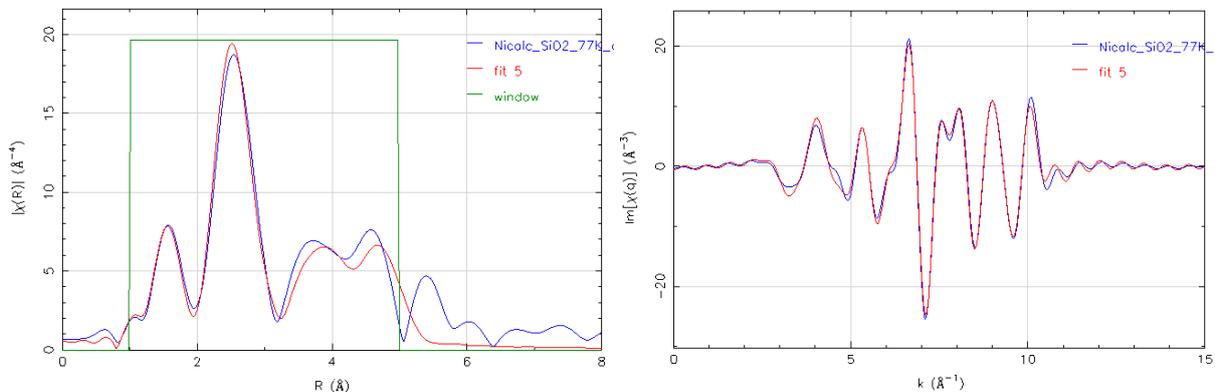


Figure 84 : transformée de Fourier (espace R et q) de NicalSi et résultats de la simulation

Tableau 15 : Résultat de la simulation du spectre de NisecSi à 77 K

	N	R(Å) th	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R-factor	χ^2_{red}
Ni-O	6*	2,09	2,08	0,008	-5,75	0,012	1053
Ni-Ni	12*	2,95	2,96	0,007			
Ni-O	8*	3,62	3,55	0,005			
Ni-Ni	6*	4,18	4,29	0,002			
Ni-O	24*	4,67	4,46	0,027			
Ni-Ni	24*	5,12	5,14	0,008			

* valeurs fixes

IV.3. Sulfuration in-situ des catalyseurs au nickel

La sulfuration des catalyseurs est effectuée entre 25 et 400°C avec une rampe en température de 3°/min suivi d'un palier de 30 min à 400°C. La descente en température (3°C/min) sous H₂S/H₂ a été également systématiquement enregistrée pour mettre en évidence d'éventuelles transitions de phase lors du retour à température ambiante.

IV.3.1. Sulfuration des catalyseurs supportés sur silice : NisecSi et NicalSi

Dans un premier temps, les catalyseurs supportés sur silice seront étudiés car l'étude de ce support s'inscrit logiquement dans notre démarche d'utilisation des résultats MCR-ALS pour connaître la spéciation des phases de nickel.

IV.3.1.1. Sulfuration de NisecSi

Nous avons vu dans la partie précédente que le nickel séché sur silice était probablement composé d'un mélange d'oxydes. L'évolution des spectres XANES de la sulfuration de NisecSi est présentée figure 85(A) et la figure 85(B) montre l'intensité de la raie blanche caractéristique de l'espèce oxyde. On remarque que l'espèce oxyde décroît dans un premier temps linéairement, puis semble se reformer temporairement. Le réacteur est sous flux de H₂S/H₂ pendant toute la réaction, cette réoxydation ne peut donc être causée par une entrée d'air dans le réacteur mais par un produit de décomposition associé très probablement à la présence d'anion nitrate. Après 200°C il ne semble plus y avoir d'espèces oxydes présentes. A partir de 250°C un épaulement sur les spectres XANES localisé à 8340 eV apparaît et reste présent jusqu'à la fin de la sulfuration. La variation de la position de l'énergie à mi-hauteur montre une première diminution entre 25 et 150°C (figure 85 B), sûrement liée à la substitution des ligands oxygènes par des soufres. Une deuxième variation est également observée entre 200 et 250°C.

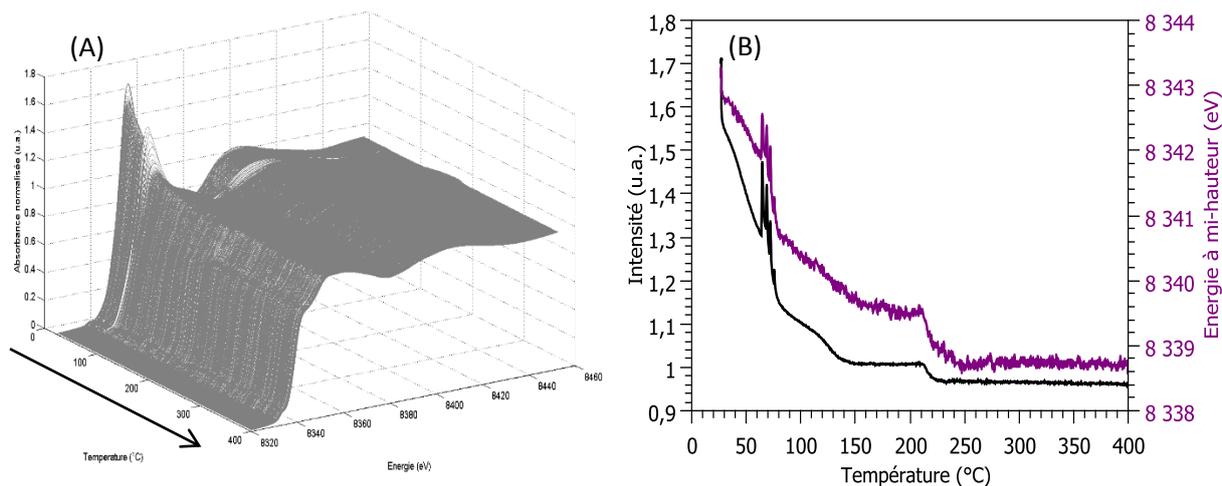


Figure 85 : (A) évolution des spectres d'absorption de NisecSi pendant la sulfuration sous 10 % H₂S/H₂ et (B) variations de la raie blanche (à 8350 eV) et de la position en énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température

L'analyse par composantes principales suggère la présence de 4 composantes principales. En effet, sur le « scree plot » une rupture de pente est observée entre la 4^{ème} et la 5^{ème} composante. Ce résultat est confirmé par la projection des scores dans l'espace des ACP puisqu'on observe uniquement des trajectoires pour les quatre premières variables.

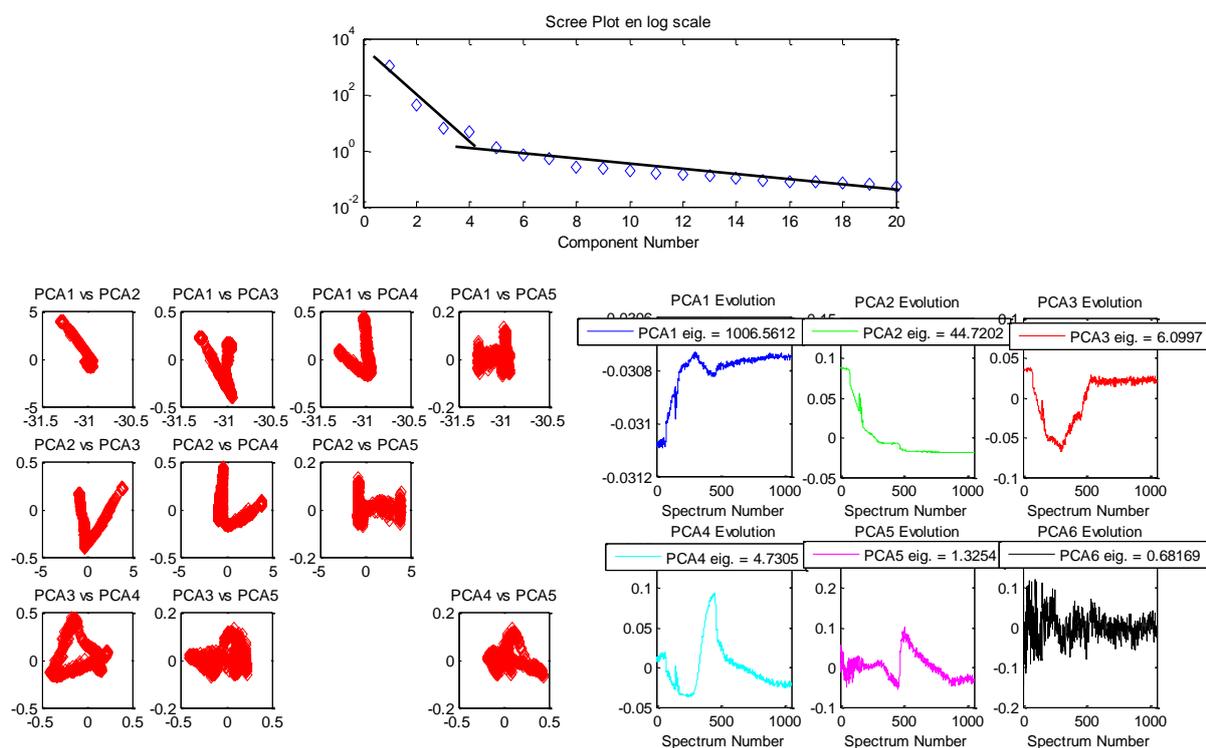


Figure 86 : Analyse ACP pour la sulfuration de NisecSi

Une analyse par MCR-ALS avec 4 composantes avec unimodalité est donc réalisée (figures S43 et S44 en annexe). Le profil de concentration obtenu ainsi que le niveau d'absorption brute, relié à l'adsorption/désorption d'H₂S, sont présentés figure 87. Le profil de concentration obtenu pour la sulfuration de NisecSi présente 3 transitions brutales. En effet, entre température ambiante et 70°C,

l'espèce oxyde se transforme en un premier intermédiaire, cette transition est associée à une adsorption de H₂S. On note qu'il y a effectivement une réoxydation momentanée de l'espèce oxyde à 70°C, qui correspond à l'observation faite figure 85. La deuxième transition a lieu entre 110 et 190°C, et est accompagnée également d'une adsorption de H₂S. Enfin à 220°C l'espèce MCR 3 est convertie assez brutalement, il y a à ce moment-là une désorption d'H₂S.

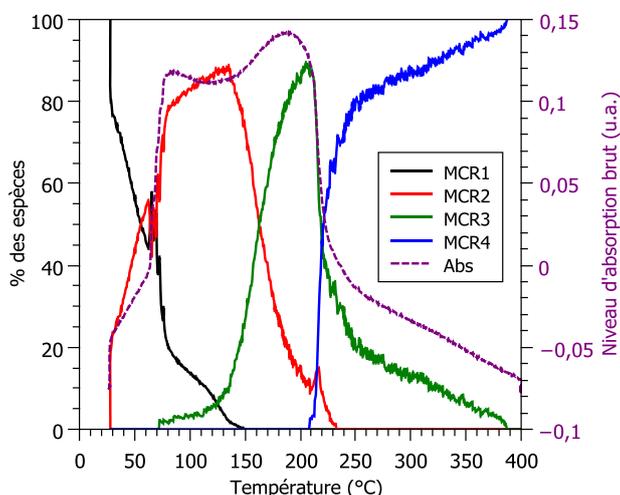


Figure 87 : profil de concentration obtenu par MCR-ALS et niveau d'absorption brute pour la sulfuration en température de NisecSi

Les spectres XANES des composantes pures obtenues par MCR-ALS dans le cas du catalyseur NisecSi sont caractéristiques de la formation de trois sulfures de nickel avec notamment l'absence de raie blanche intense (figure 88).

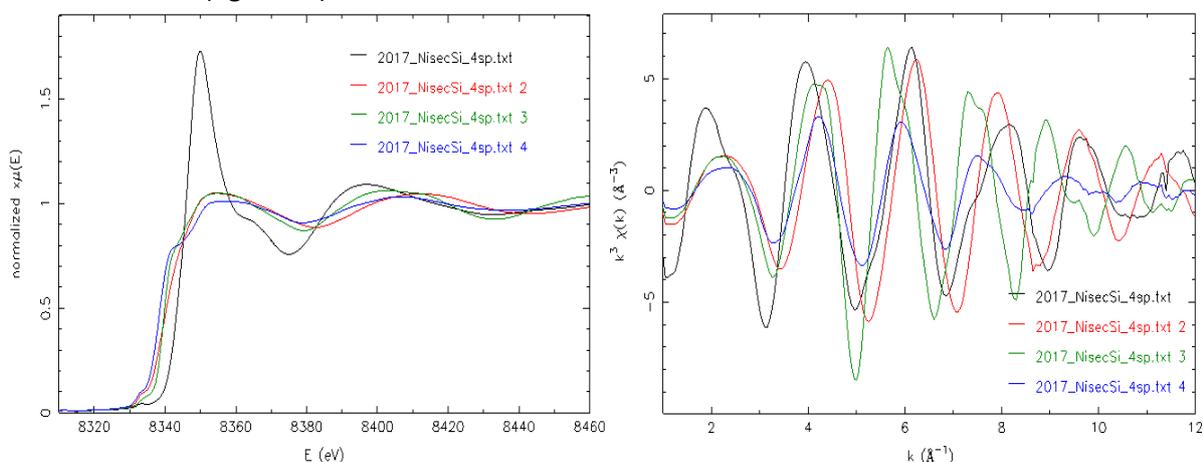


Figure 88 : spectres XANES et transformée de Fourier EXAFS des spectres des composantes MCR-ALS extraites de la sulfuration en température de NisecSi

Le premier intermédiaire (MCR2) observé pendant la sulfuration de NisecSi possède très peu de contributions puisque nous obtenons uniquement 4 liaisons Ni-S à 2,24 Å (tableau 16). La simulation du signal EXAFS associé est présentée figure S45 en annexe.

La transformée de Fourier du spectre EXAFS obtenu par MCR-ALS pour le sulfure 2 (MCR3) a été simulée jusqu'à 4 Å avec des distances pour toutes les sphères de coordination parfaitement en accord avec la structure cristallographique de NiS₂ (spectre de la simulation figure S46). Contrairement à Rochet et al.[1] qui avaient obtenu lors de la décomposition de Nisec/δ-Al₂O₃ une

liaison Ni-S plus courte que la distance cristallographique de NiS₂ en premier voisin du nickel, en analysant les données avec uniquement 3 composantes principales, nous avons ici une distance Ni-S premiers voisins qui correspond parfaitement à la valeur cristallographique de 2,39 Å. A ce stade, il semble donc essentiel pour permettre une bonne décomposition par MCR-ALS de prendre en compte un premier intermédiaire, que nous appellerons par la suite NiS_x et qui pourrait correspondre à un germe de NiS₂ ne possédant pas de structuration à longue distance. Rochet et al.[1] en utilisant uniquement 3 composantes principales obtenaient donc une phase dont les caractéristiques structurales simulées correspondent à un mélange de cette phase embryonnaire NiS_x et NiS₂.

La spectroscopie Raman vient confirmer la présence de la phase NiS₂ entre 60 et 240°C (figure 89).

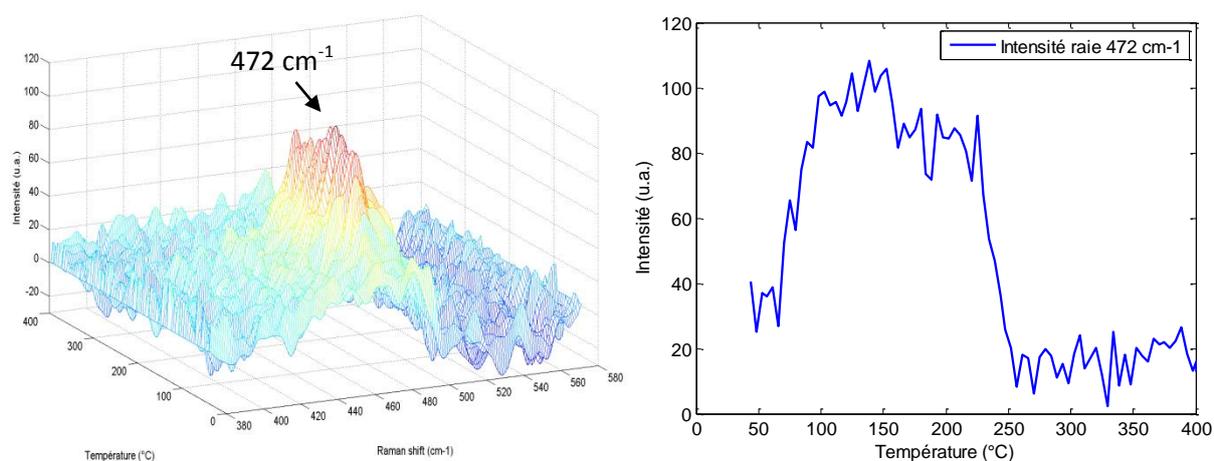


Figure 89 : spectres Raman de la raie à 472 cm⁻¹ (NiS₂) et intensité de la raie à 472 cm⁻¹ en fonction de la température

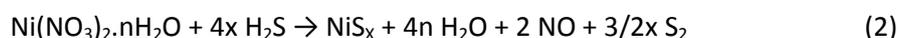
Enfin, le sulfure de nickel présent à 400°C possède quant à lui des caractéristiques proches de la structure cristallographique de Ni₉S₈ (figure S47). La phase Ni₉S₈, dont les distances caractéristiques présentes autour du nickel sont présentées tableau 5 de l'annexe au chapitre 4, est en effet l'un des seuls sulfures de nickel (autre que NiS₂) à ne pas posséder de liaison Ni-Ni à environ 2,50 Å. On notera que l'analyse Raman des phases obtenues à 400°C ne permet pas de résoudre la structure, le spectre étant très bruité.

Tableau 16 : Résultat des simulations de MCR2 (entre 1 et 3 Å), MCR3 (entre 1 et 4 Å) et MCR4 (1 à 2,8 Å) obtenues par MCR-ALS lors de la sulfuration de NiseCSi.

MCR2	N	R(Å)	R(Å) DRX	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Ni-S	4,1 ± 0,1	2,24	-	0,008	-1,46	0,001	361
MCR3	N	R(Å)	R(Å) DRX	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Ni-S	6*	2,38	2,39	0,010	1,23	0,002	175
Ni-S	6*	3,56	3,54	0,017			
Ni-S	2*	3,87	3,88	0,008			
Ni-Ni	12*	4,00	4,02	0,022			
MCR4	N	R(Å)	R(Å) DRX	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Ni-S	3,8 ± 0,1	2,31	2,30	0,015	-9,44	0,001	1657
Ni-Ni	0,4 ± 0,1	2,68	2,60	0,011			

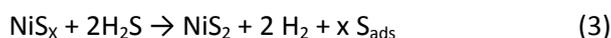
*valeurs issues de la structure cristalline, fixées dans la simulation

L'analyse des produits en sortie du réacteur par spectrométrie de masse nous permet de proposer les réactions pour lesquelles les différents intermédiaires se forment. La masse 30 observée à basse température sur le spectromètre de masse (figure 90) est compatible avec la décomposition des nitrates en NO. On aurait donc pour une température de réaction inférieure à 200°C un réaction possible qui serait la suivante :



La libération d'eau issue de cette réaction pourrait aussi expliquer la réoxydation du catalyseur observée figure 85, avec la reformation de la raie blanche. On note que la réaction (2) explique une forte consommation de H₂S bien visible sur le spectre de masse (figure 90).

Sur le spectre de H₂S on a dans un deuxième temps consommation de H₂S entre 130°C et 170°C, ce qui correspond à la transition de NiS_x vers NiS₂, selon la réaction (3).



Puis on observe une légère libération de H₂S à 230°C, qui correspond à une transition entre l'espèce MCR 3, NiS₂ et l'espèce finale, selon la réaction (4).

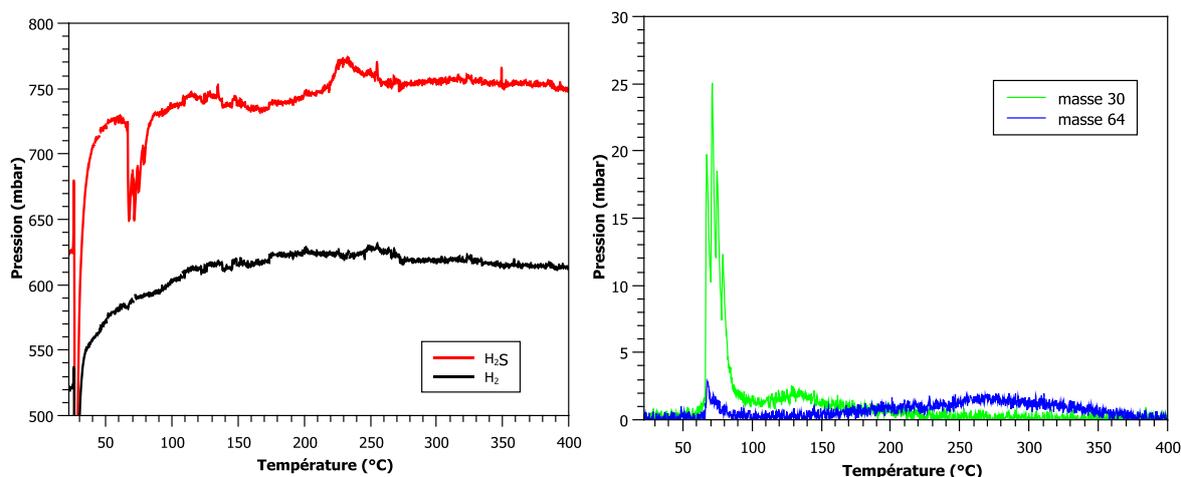
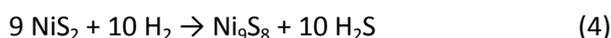


Figure 90 : résultats du spectromètre de masse pour (A) H₂ et H₂S et (B) les masses 30 (NO) et 64 (S₂)

Pendant la descente en température on observe une légère évolution des spectres expérimentaux, qui n'est pas uniquement due à l'augmentation des amplitudes des oscillations EXAFS associée à la diminution de la température. En effet un décalage des oscillations EXAFS est également observé.

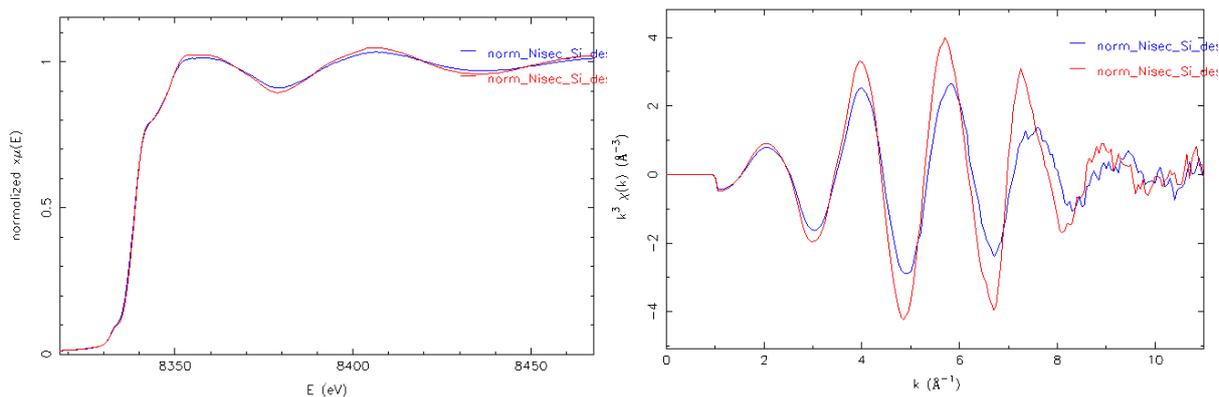


Figure 91 : comparaison entre le premier spectre expérimental de la descente en température (en bleu) et le dernier spectre expérimental de la descente pour NisecSi sous H₂S/H₂

La combinaison linéaire effectuée à partir des composantes déterminées pendant la rampe en température sur le dernier spectre expérimental de la descente en température mesuré à 177°C montre un mélange de 79 % de Ni₉S₈ et 21 % de NiS₂ alors qu'à la fin de la rampe en température on avait 100% de Ni₉S₈.

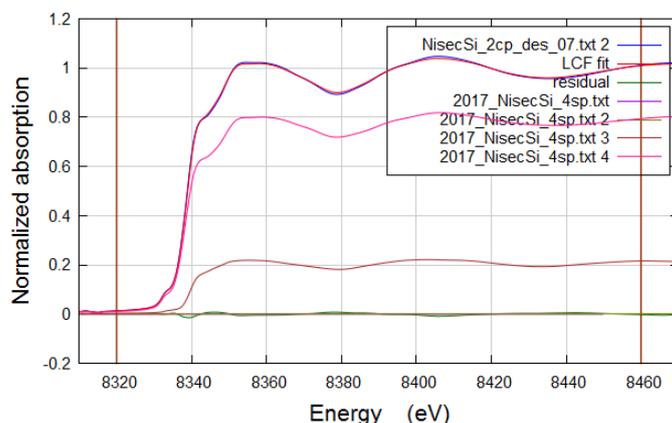


Figure 92 : combinaison linéaire du dernier spectre de la descente (T=177°C) à partir des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la montée en température (Rfactor 0,0002043 /redX² 0,0000209 /enot 0)

IV.3.1.2. Sulfuration de NicalSi

Le catalyseur NicalSi présente en spectroscopie d'absorption des rayons X à température ambiante de larges particules de NiO. La sulfuration du NiO est assez lente dans un premier temps, puis vers 200°C la raie blanche disparaît complètement au profit d'un épaulement caractéristique des sulfures de nickel, ce qui est confirmé par la figure 93(B) présentant la diminution de la raie blanche en fonction de la température. La variation de la position en énergie du seuil d'absorption est liée à la transition d'un nickel dans un environnement oxyde vers un environnement sulfuré.

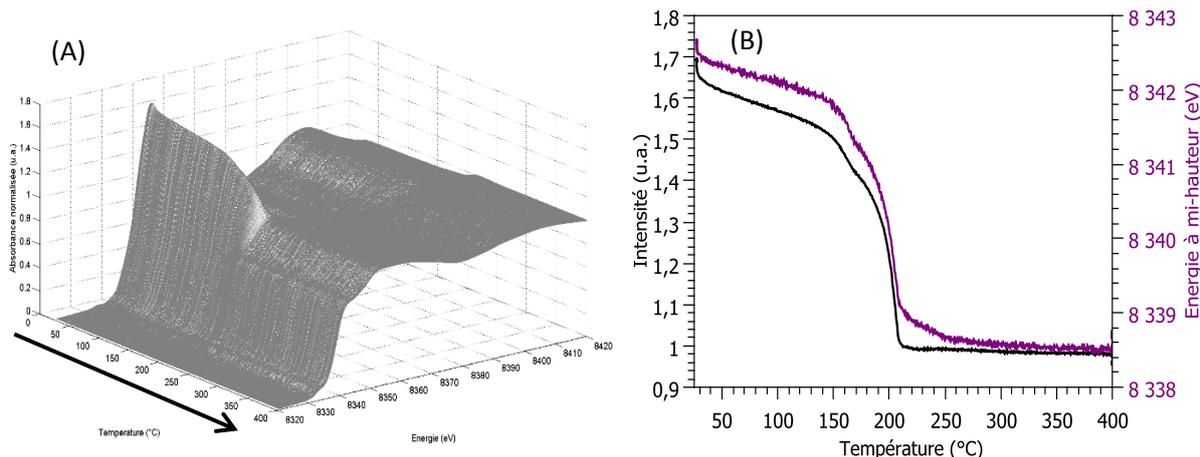


Figure 93 : (A) évolution des spectres XANES lors de la sulfuration du catalyseur NicalSi sous 10% H_2S/H_2 et (B) déplacement en température de l'énergie à mi-hauteur du seuil et diminution de l'intensité de la raie blanche (à 8350 eV)

L'analyse par ACP des données expérimentales récoltées pendant la sulfuration est présentée figure 94. La figure « scree plot » qui montre les évolutions des valeurs singulières des composantes présente une rupture de pente entre la 3^{ème} et la 4^{ème} composante, ce qui suggère qu'il faut 3 composantes principales. En revanche les deux autres figures présentent des trajectoires pour les 4 premières composantes.

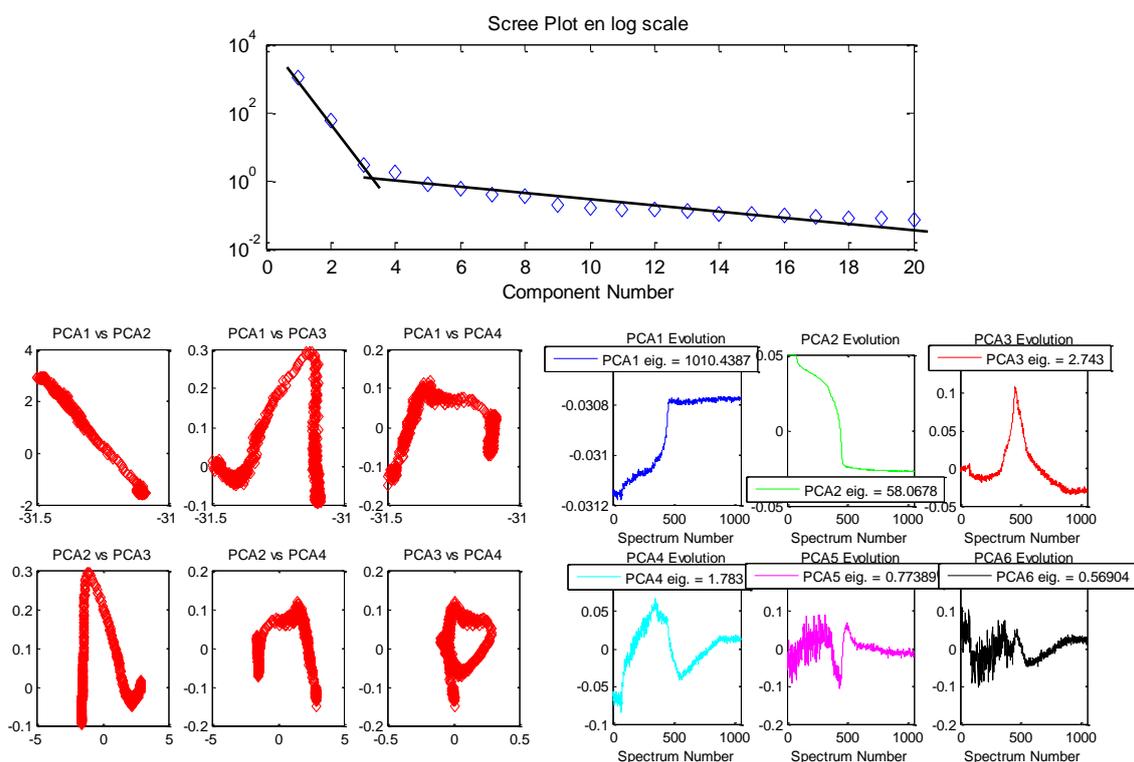


Figure 94 : Analyse par composantes principales de la sulfuration en température de NicalSi

Lorsque la MCR-ALS est réalisée avec 4 composantes principales (conditions en figure S48), les résultats obtenus présentent deux espèces oxydes, dont les oscillations sont les mêmes et correspondent au NiO initial ainsi que 2 sulfures de nickel (figure 95). La présence de 2 espèces oxydes « identiques » résulte du fait que le NiO initial a une « durée de vie » assez longue sur le profil

de concentration. Son spectre d'absorption sera sensible à l'augmentation de la température sur un si grand domaine de température d'autant qu'il s'agit d'une phase assez structurée.

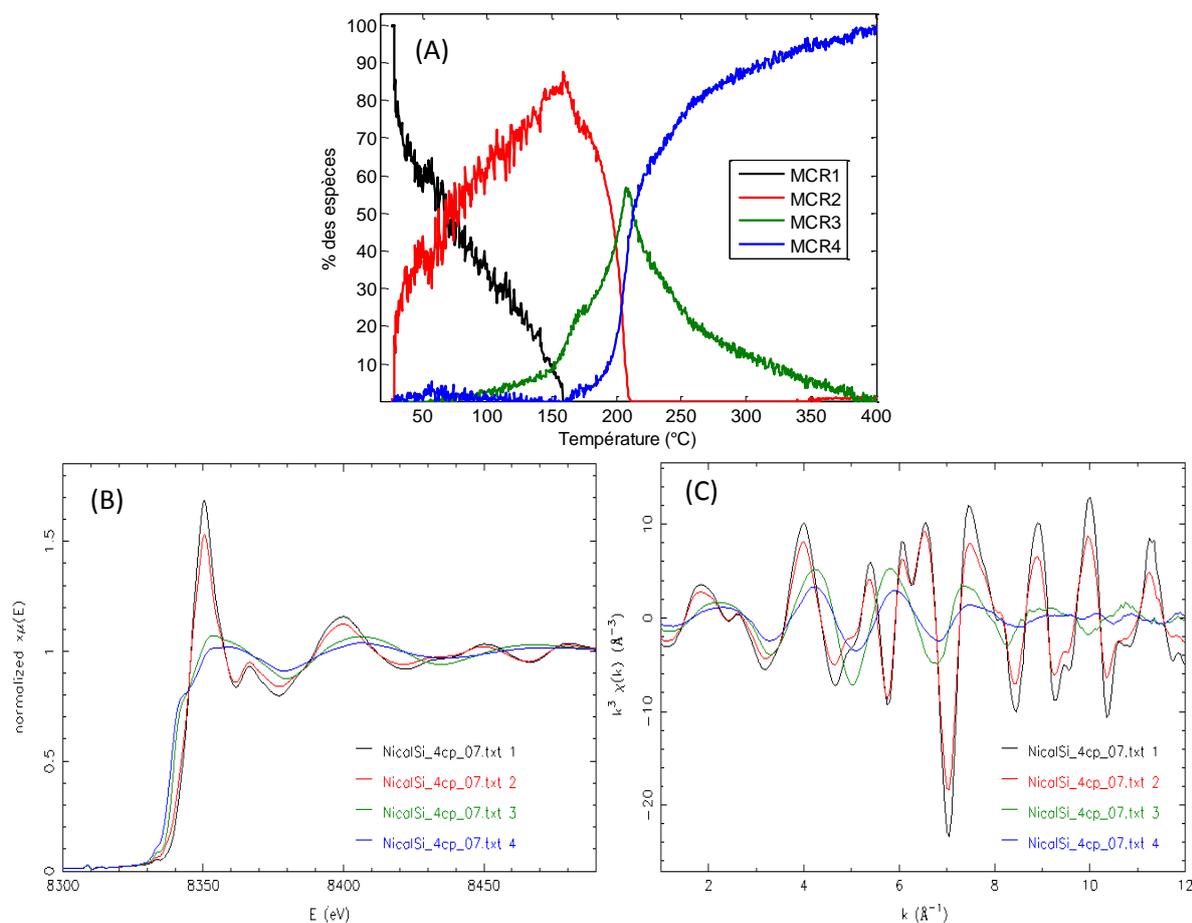


Figure 95 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES et (C) oscillations EXAFS obtenus par MCR-ALS pendant la sulfuration de NicalSi avec 4 cp

Les sulfures de nickel obtenus par MCR-ALS ont été simulés et les résultats sont présentés tableau 17. L'espèce MCR3 possède toutes les liaisons caractéristiques de NiS₂ et MCR3 est attribuée à Ni₉S₈. Lorsque le catalyseur Ni/SiO₂ est calciné le mécanisme de sulfuration est le même que pour le catalyseur séché, avec la présence d'une transition de NiS₂ vers Ni₉S₈.

Tableau 17 : Résultat des simulations de MCR3 (entre 1 et 4 Å) et MCR4 (1 à 2,8 Å) obtenues par MCR-ALS lors de la sulfuration de NicalSi (spectres en figures S50 et S51).

MCR3	N	R(Å)	R(Å) DRX	σ²(Å²)	Enot (eV)	R factor	Red X²
Ni-S	6*	2,36	2,39	0,012	1,40	0,003	296
Ni-S	6*	3,59	3,54	0,027			
Ni-S	2*	3,89	3,88	0,015			
Ni-Ni	12*	3,98	4,02	0,029			
MCR4	N	R(Å)	R(Å) DRX	σ²(Å²)	Enot (eV)	R factor	Red X²
Ni-S	4,2 ± 0,1	2,33	2,30	0,017	-0,06	0,001	209
Ni-Ni	0,5 ± 0,1	2,68	2,60	0,013			

*valeurs issues de la structure cristalline, fixées dans la simulation

Le spectromètre de masse ne présente pas de variations intenses, il y a cependant une légère augmentation pour la masse 34 entre 200 et 250°C dû à la libération de H₂S lors de la transition de NiS₂ vers Ni₉S₈ (figure 96).

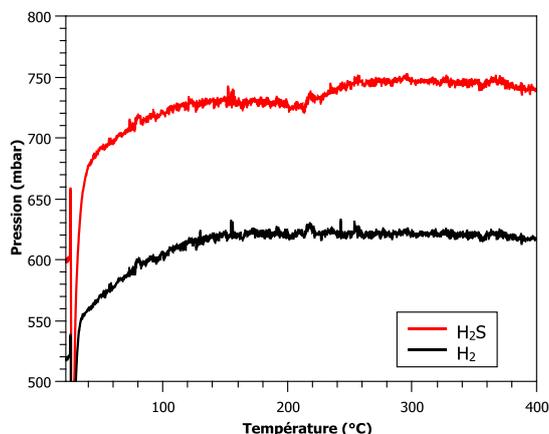


Figure 96 : résultats obtenus au spectromètre de masse pour la décomposition sous H₂S/H₂ de NicalSi

Comme pour les catalyseurs séchés, le composé NicalSi présente un léger décalage des oscillations EXAFS pendant la descente en température (figure 97).

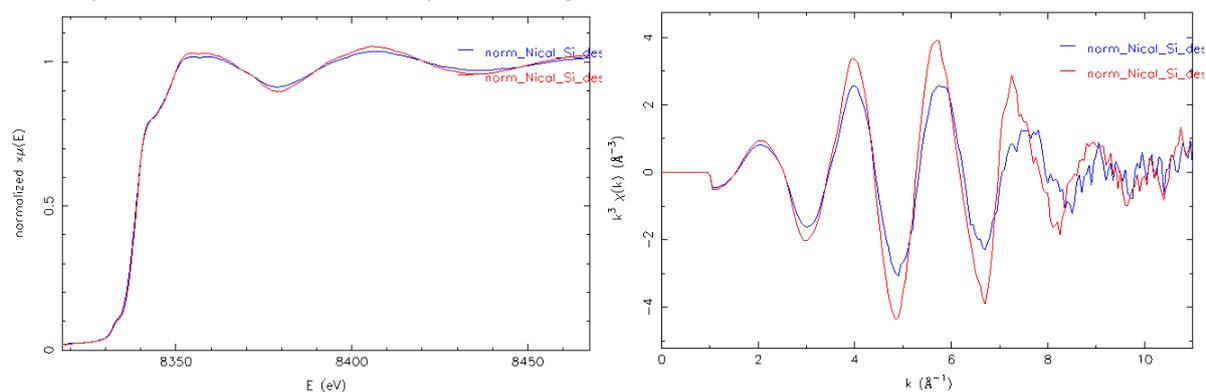


Figure 97 : comparaison entre le premier spectre expérimental de la descente en température (en bleu) et le dernier spectre expérimental de la descente pour NicalSi sous H₂S/H₂

La combinaison linéaire effectuée sur le dernier spectre de la descente en température mesuré à 193°C est composée à 79 % de Ni₉S₈ et à 21 % de NiS₂ (figure 98), alors qu'on avait 100% de Ni₉S₈ à 400°C.

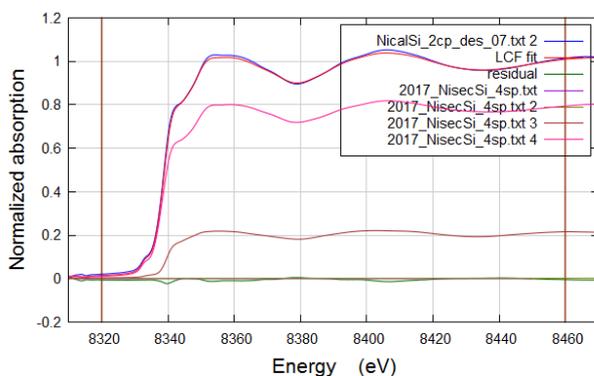


Figure 98 : combinaison linéaire du dernier spectre de la descente (T=193°C) à partir des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la montée en température (R-factor 0,0005458 /redX² 0,0000556 /enot 0)

IV.3.2. Sulfuration des catalyseurs supportés sur alumine : NisecAl et NicalAl

IV.3.2.1. Sulfuration de NisecAl

Le nickel supporté sur alumine est après séchage un mélange d'oxydes. Les spectres expérimentaux collectés durant la sulfuration en température sont présentés figure 99(A) alors que la variation de la position de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption et de l'intensité de la raie blanche sont présentés figure 99(B). L'analyse de l'évolution de l'intensité de la raie blanche montre une décroissance progressive, pour enfin disparaître totalement et brutalement vers 250°C. La variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption suit la courbe de l'intensité de la raie blanche et ne nous permet donc pas à ce stade de conclure sur un éventuel changement de degré d'oxydation du nickel durant la sulfuration. Il est à noter que les évolutions observées pour notre échantillon sont très semblables à celles reportées par Rochet et al.[1] pour la décomposition d'un catalyseur Ni sec sur alumine δ .

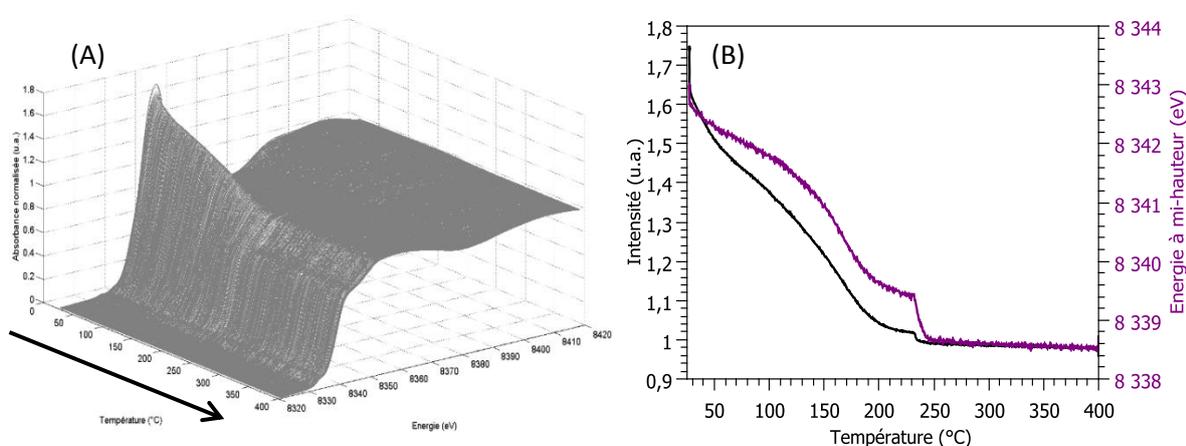


Figure 99 : (A) évolution des spectres XANES lors de la sulfuration du catalyseur NisecAl et (B) variations de l'intensité de la raie blanche et de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température de sulfuration

L'analyse ACP présentée figure 100 montre qu'il faut au minimum 4 composantes principales pour expliquer la variance du jeu de données. En effet, on observe des trajectoires pour les quatre premières composantes sur la figure présentant la projection des scores dans l'espace ACP. Sur la figure de droite, les évolutions des scores en fonction du temps des quatre premières composantes présentent des trajectoires peu bruitées.

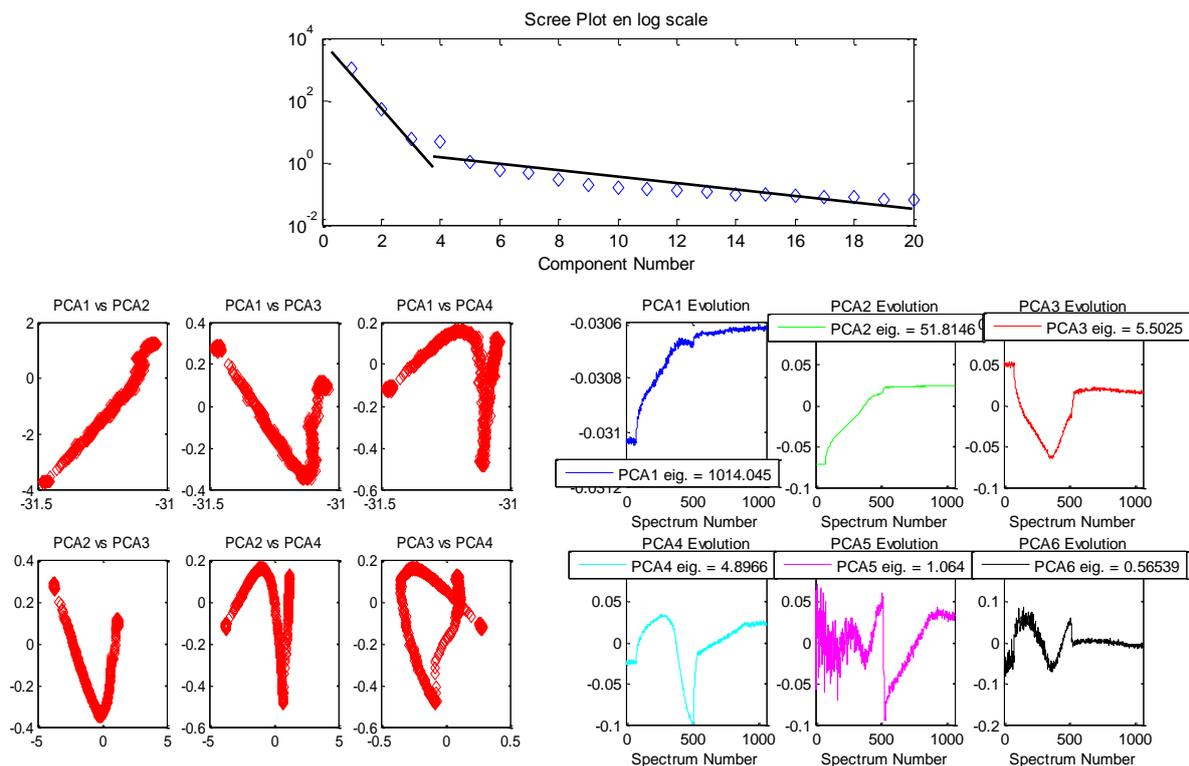


Figure 100 : résultats ACP pour la sulfuration de NisecAl

On effectue donc une analyse par MCR-ALS avec 4 composantes principales (conditions en figure S52), les résultats sont présentés figure 101. Avec quatre composantes principales la composante oxyde (spectre noir) se transforme progressivement en une espèce rouge, qui devient majoritaire à 150°C. L'espèce rouge devient ensuite un sulfure de nickel intermédiaire qui est majoritaire à 230°C. Enfin, on observe une transition brutale à 250°C, formant un sulfure de nickel final. Un problème se pose lors de l'analyse des spectres XANES puisqu'avec 4 composantes la première composante intermédiaire (en rouge) présente un résidu de raie blanche qui peut être dû à une mauvaise décomposition des données expérimentales.

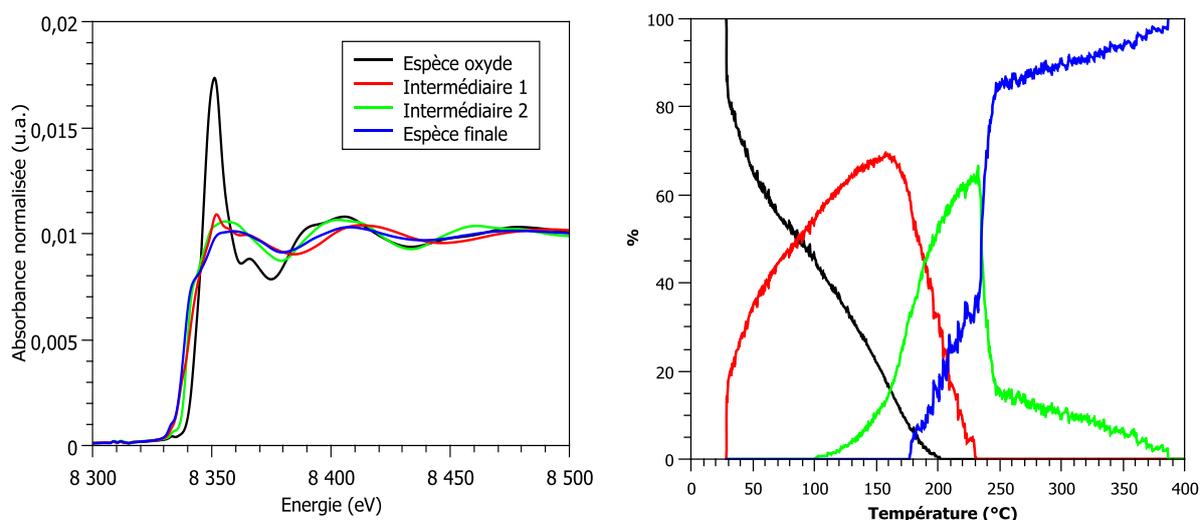


Figure 101 : résultats MCR-ALS de la sulfuration de NisecAl avec 4 composantes principales

Pour résoudre le problème de l'espèce intermédiaire oxysulfure rencontrée lors de l'analyse par MCR-ALS lors de la sulfuration de NisecAl nous avons décidé d'utiliser le premier intermédiaire MCR2

(NiS_x) obtenu avec la rampe en température de NisecSi (figure S54) et qui avait permis notamment que la description de la phase MCR3 en NiS₂ respecte parfaitement la structure cristallographique de cette phase. Dans ce cas, les transitions observées sur la figure 102 interviennent dans les mêmes domaines de température, mais avec des proportions différentes surtout pour l'espèce MCR3 qui atteint 90 %. Le niveau d'adsorption brute lié à l'adsorption/désorption de H₂S suit dans un premier temps parfaitement la formation de l'espèce MCR2 par XAS. La transition entre les espèces MCR2 et MCR3 entraîne une augmentation de l'adsorption de H₂S alors que la transition de MCR3 vers MCR4 est accompagnée d'une forte désorption.

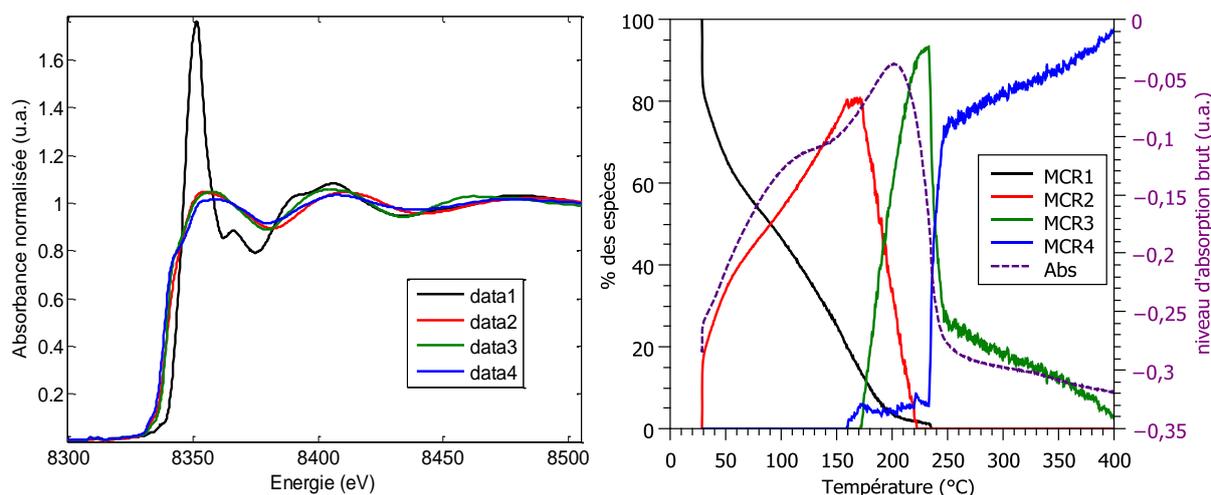


Figure 102 : résultats MCR-ALS de la sulfuration de NisecAl avec 4 composantes principales lorsque MCR2 est imposé et niveau d'absorption brute pour la sulfuration en température de NisecAl

Les spectres XAS des espèces obtenues ont été simulés et les résultats sont présentés tableau 19. Le premier sulfure obtenu a été imposé et est donc identique à l'espèce qui avait été obtenue pendant la sulfuration de NisecSi. Le second intermédiaire possède toutes les distances caractéristiques de NiS₂, il s'agit donc d'un intermédiaire que l'on retrouve sur les deux supports, silice et alumine. Enfin l'espèce finale possède une distance Ni-S de 2,30 Å. Cependant l'ajout d'une contribution Ni-Ni dans la première sphère de coordination ne permet pas dans ce cas d'améliorer significativement la simulation. Il nous est donc impossible de conclure par spectroscopie d'absorption des rayons X quant à la nature chimique de l'espèce finale.

Tableau 19 : Résultat des simulations de MCR3 (entre 1 et 3 Å) et MCR4 (1 à 3 Å) obtenues lors de la sulfuration de NisecSi (spectres en figures S56 et S57).

MCR3	N	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Ni-S	6*	2,39	2,39	0,010	-4,70	0,003	301
Ni-S	6*	3,58	3,54	0,016			
Ni-S	2*	3,88	3,88	0,007			
Ni-Ni	12*	4,03	4,02	0,024			
MCR4	N	R(Å)	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Ni-S	4,4 ± 0,2	2,30	-	0,017	-7,42	0,005	30288

*valeurs issues de la structure cristalline, fixées dans la simulation

La sulfuration du catalyseur NisecAl a également été suivie par spectroscopie Raman. Dans un premier temps une raie à 321 cm⁻¹ (figure S58 en annexe) est observée entre 70 et 170°C (figure 103). La présence de cette bande coïncide avec le profil de concentration de l'espèce MCR2 figure

102. Du soufre natif est ensuite formé qui vient maculer la fenêtre en quartz de la cellule Harrick et empêche de voir toute formation de phase sulfure, notamment NiS₂, tant que le rayonnement thermique de la cellule n'est pas suffisant pour sublimer le dépôt de soufre natif (à partir de 300°C, figure 103 (A)). Lorsque le soufre natif a été décomposé on voit apparaître une raie à 331 cm⁻¹ (figure 103 (B)), qui avait été associée à la phase Ni₃S₂ grâce à la spéciation effectuée sur les données d'absorption des rayons X par Rochet et al [1] lors de la décomposition de Nisec/δ-Al₂O₃. L'analyse Raman permet donc d'observer la présence de Ni₃S₂ en fin de rampe, mais cette observation n'est pas confirmée par XAS dans notre cas.

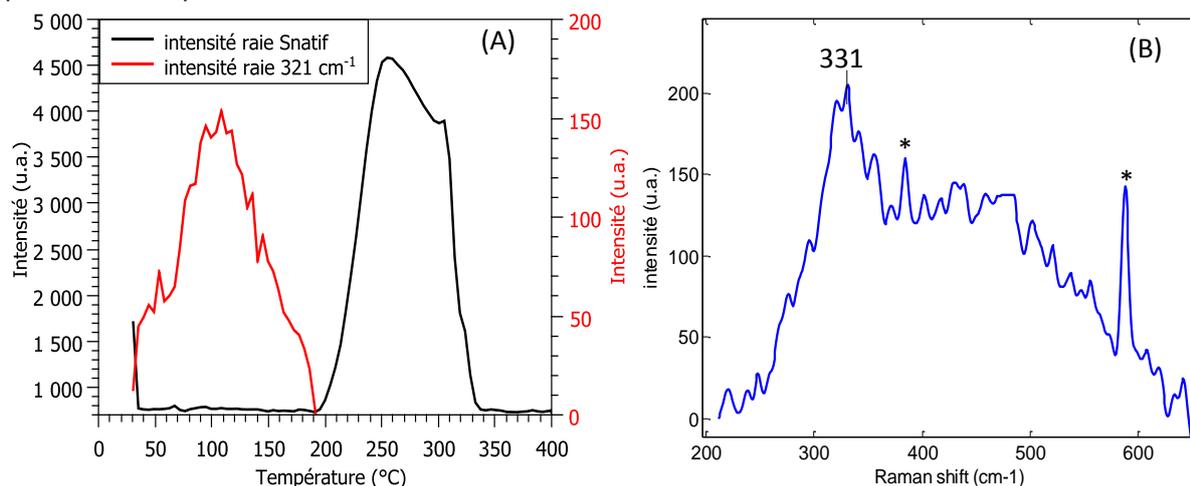


Figure 103 : (A) intensité des raies à 321 cm⁻¹ associée NiS_x et à 219 cm⁻¹ associée au soufre natif obtenues pendant la sulfuration de NisecAl et (B) intensité de la raie à 331 cm⁻¹ en fonction de la température (* raies de H₂)

On observe sur le spectromètre de masse (figure 104) une libération importante d'eau à basse température ($T < 120^\circ\text{C}$) qui coïncide sur les profils de concentration avec la conversion de MCR1, mélange d'oxyde de départ en l'espèce NiS_x (MCR2) qui a son maximum à environ 150°C. Puis dans un second temps, on a la décomposition des espèces nitrates avec apparition du fragment NO entre 130 et 240°C. Même si le fragment NO est dans la fenêtre de température de la formation de NiS₂ cette décomposition des nitrates ne semble pas être reliée à la spéciation du nickel.

Entre 200 et 250°C, on a libération de H₂S selon la réaction (4). Cette réaction confirme la transition significative observée à 250°C sur le spectre de la variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption (figure 99 (B)) et qui correspond à un changement de degré d'oxydation du nickel du Ni(II) présent dans NiS₂ vers le degré d'oxydation formel 1.33 de Ni₃S₂. Cette variation intense n'était pas observée pour le catalyseur NisecSi pour lequel la transition de NiS₂ (degré d'oxydation +2) vers Ni₉S₈ (degré d'oxydation formel 1,77) est moins brutale.



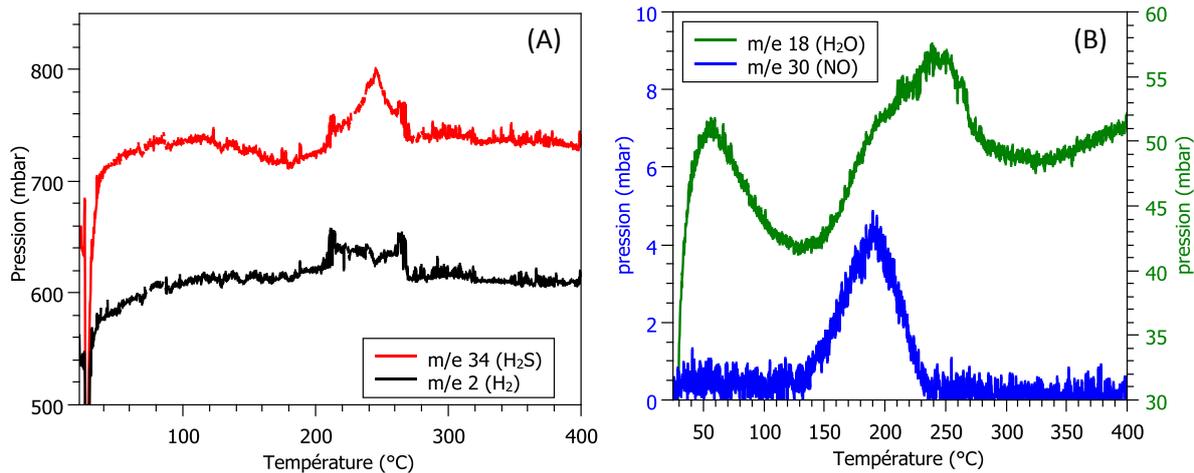


Figure 104 : résultats du spectromètre de masse pour (A) les masses 34 et 3 (H₂S et H₂) et (B) les masses 18 et 30 (H₂O et NO)

La descente en température de NisecAl ne présente pas uniquement une augmentation des amplitudes des oscillations EXAFS associée à une diminution de la température, il y a également un léger décalage très visible sur la dernière oscillation EXAFS (figure 105).

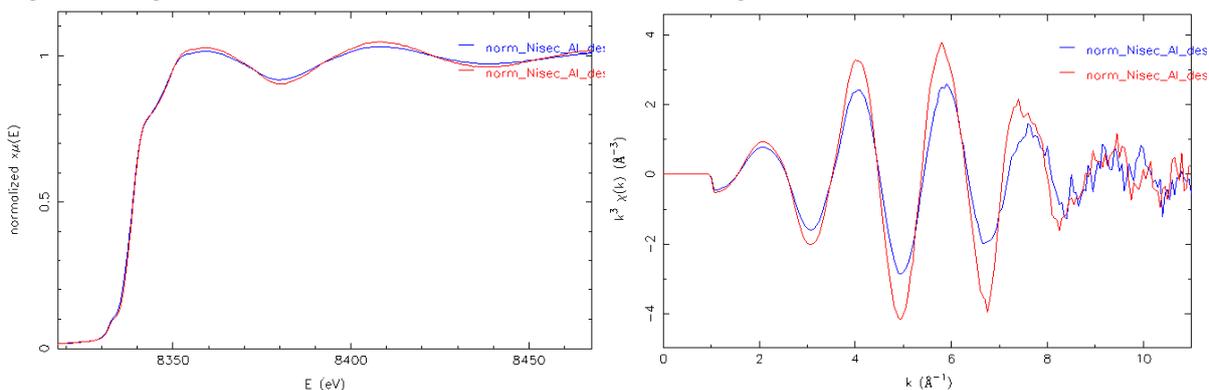


Figure 105 : comparaison entre le premier spectre expérimental de la descente en température (en bleu) et le dernier spectre expérimental de la descente pour NisecAl sous H₂S/H₂

La combinaison linéaire du dernier spectre de la descente en température mesuré à 162°C donne un mélange de 79 % de l'espèce MCR4 que l'on a associée au Ni₃S₂ et 21 % de NiS₂.

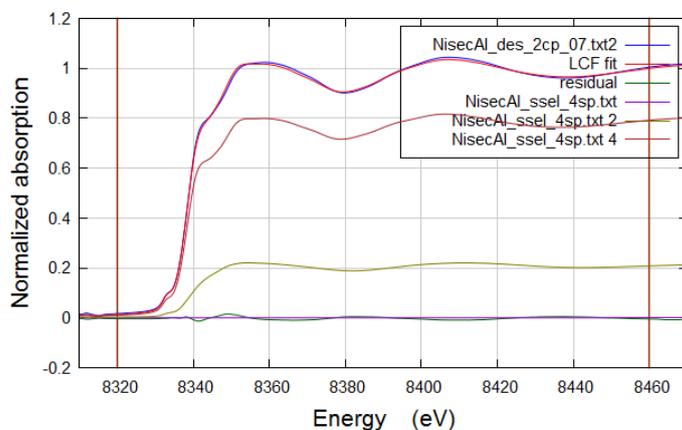


Figure 106 : combinaison linéaire du dernier spectre de la descente (T=162°C) à partir des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la montée en température (R-factor 0,0002506 /redX² 0,0000250 /enot 0)

IV.3.2.2. Sulfuration de NicalAl

Après calcination, le nickel supporté sur alumine est sous la forme d'un mélange d'oxydes, NiO et NiAl₂O₄. De fait pour le catalyseur NicalAl, la sulfuration du catalyseur ne semble pas être totale. En effet, même à 400°C il reste une partie de la raie blanche, qui montre la présence d'oxydes réfractaires à la sulfuration tels que l'aluminate de nickel (figure 107). La variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption présente une transition vers 230°C alors qu'aucune discontinuité n'apparaît pour l'intensité de la raie blanche (figure 107 (B)).

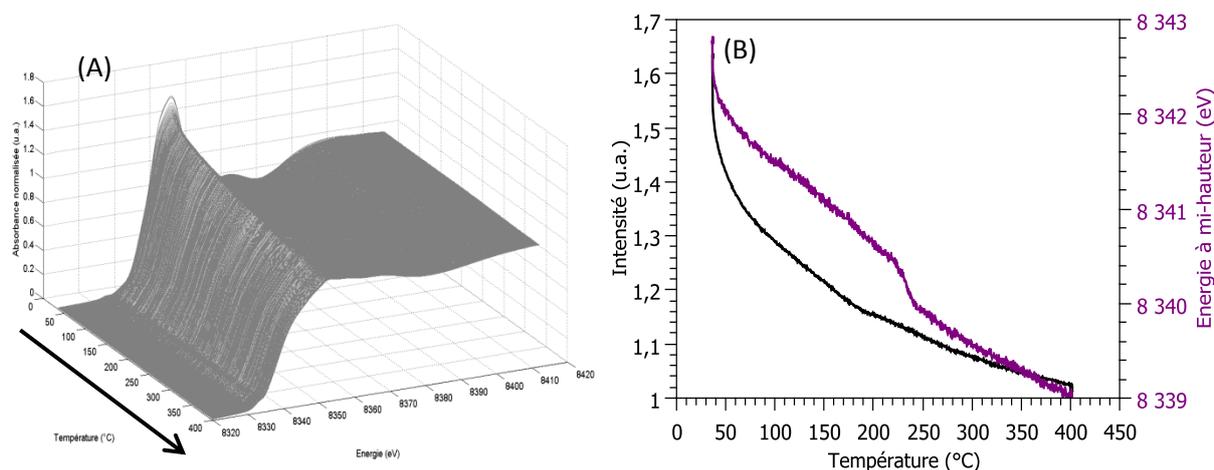


Figure 107 : (A) évolution en température des spectres XANES de la sulfuration en température du catalyseur NicalAl sous H₂/H₂S et (B) variations de l'intensité de la raie blanche et de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température de sulfuration

L'analyse par composantes principales des données expérimentales est présentée figure 108 et montre qu'il faut 4 composantes principales pour expliquer la variance de ce jeu de données.

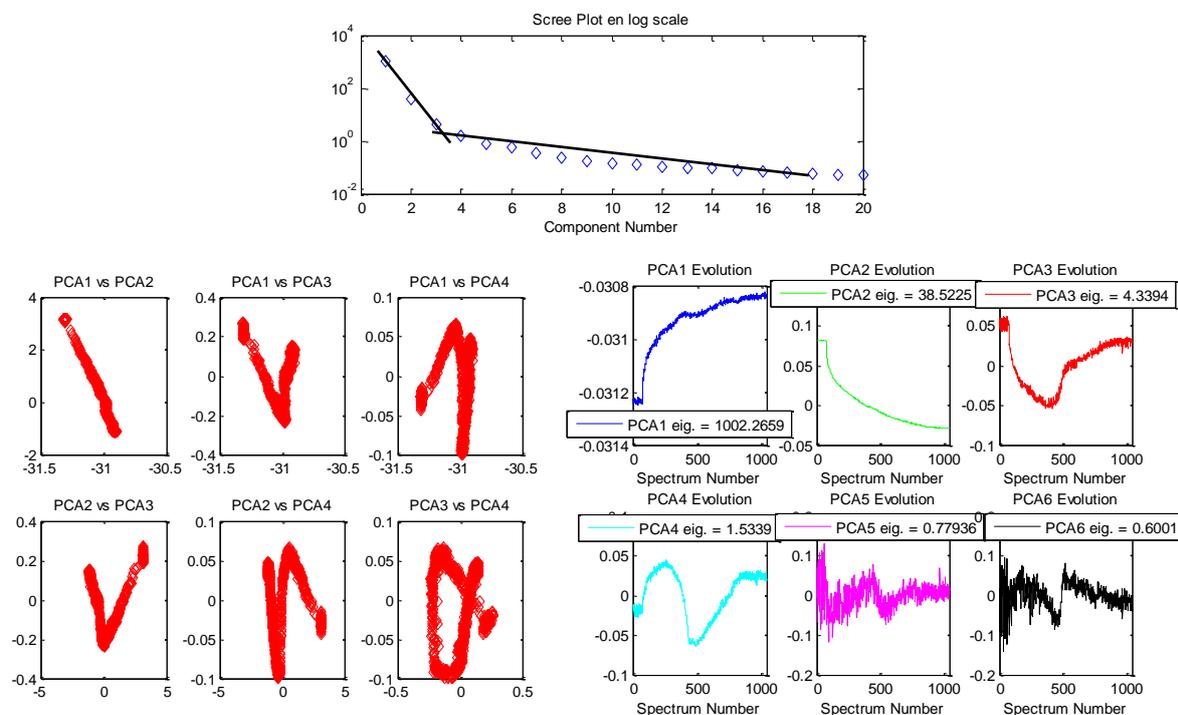


Figure 108 : résultats ACP pour la sulfuration de NicalAl

Pour quatre composantes principales, l'analyse MCR-ALS est aberrante, car on obtient deux composantes intermédiaires identiques. Les résultats sont donc présentés pour 3 composantes principales en figure 109 (conditions en figure S59). Dans ces conditions d'analyse par MCR-ALS, à la fois l'espèce intermédiaire et l'espèce finale contiennent un mélange d'oxyde et du sulfure comme la rémanence de la raie blanche l'atteste pour ces deux spectres. L'analyse par MCR-ALS pour NicalAl ne permet pas de s'affranchir de la présence d'oxydes réfractaires à la sulfuration pour isoler les espèces sulfures « pures ».

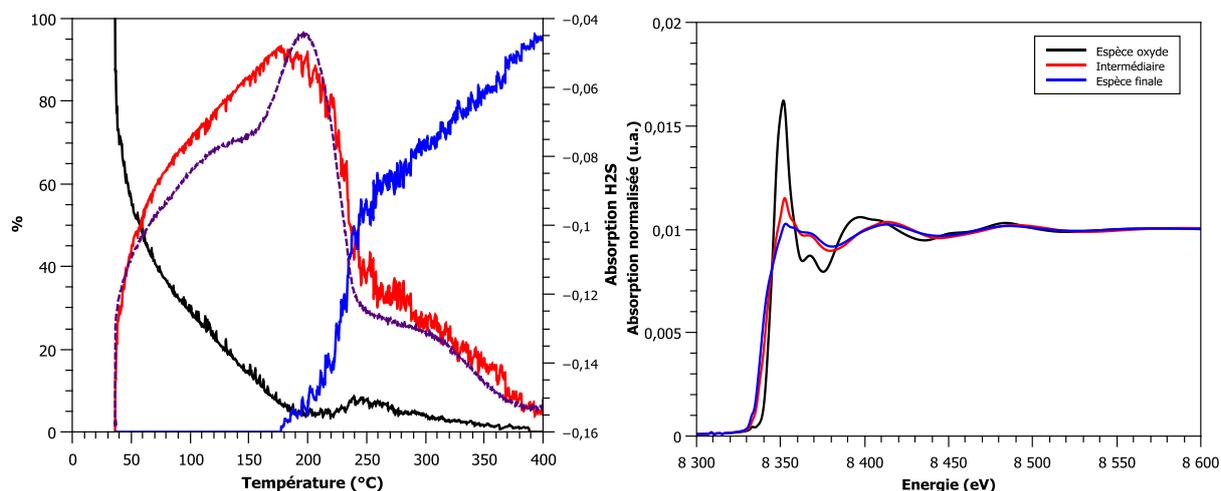


Figure 109 : profil de concentration et spectres XAS des espèces pures obtenues par MCR-ALS pour la sulfuration en température de NicalAl (C^t et S^t positifs, unimodalité, fermeture)

Une nouvelle analyse par MCR-ALS avec 4 composantes principales est alors effectuée en imposant les spectres des sulfures de nickel (NiS_x , NiS_2 et Ni_3S_2) comme étant ceux déterminés pendant la rampe en température de Niseal (figure S60). Lorsque l'on utilise 4 composantes principales avec le système contraint, la convergence a lieu mais l'espèce correspondant à NiS_2 n'est pas représentée. Contrairement au catalyseur après séchage, il est important de noter que la sulfuration du nickel supporté sur alumine après calcination ne semble pas former de NiS_2 comme intermédiaire de réaction.

Nous avons donc effectué l'analyse avec 3 composantes principales (figure 110). On observe alors que l'oxyde de départ est rapidement consommé pour former un premier intermédiaire, correspondant à l'espèce NiS_x . L'intermédiaire atteint un maximum entre 160 et 200°C, puis est consommé en l'espèce MCR3, correspondant à Ni_3S_2 .

On remarque également un pourcentage de l'espèce oxyde de départ à 400°C de 4% rendant compte de la persistance de la raie blanche vue sur les données expérimentales.

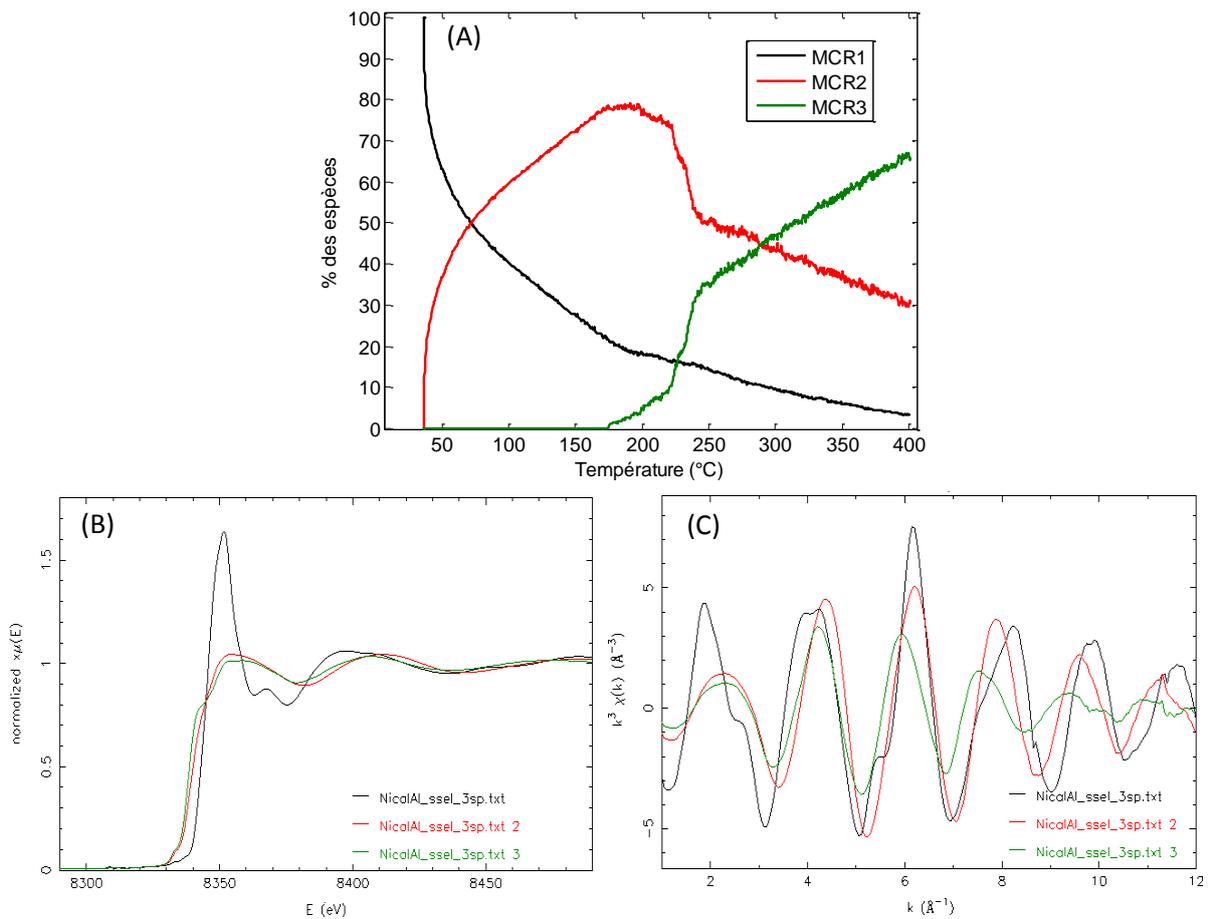


Figure 110 : (A) profil de concentration, (B) spectres XAS des espèces pures et (C) oscillations EXAFS obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration en température de NicalAl (C^t et S^t positifs, unimodalité, fermeture, Ssel contenant les spectres « sulfures » de NiseCAL)

La sulfuration a également été suivie par spectroscopie Raman, les résultats obtenus sont présentés figure 111. Dès l'introduction de H_2S/H_2 dans le réacteur une raie intense apparaît à 321 cm^{-1} . On remarque sur la figure présentant l'intensité de la raie en fonction de la température que la présence de cette espèce coïncide avec le profil de concentration de l'espèce NiS_x déterminée par XAS. Cette raie avait également été observée, par spectroscopie Raman et XAS, pendant la sulfuration de NiseCAL entre 70 et 170°C.

Il est important de noter qu'à la fin de la rampe en température à 400°C, le déplacement du laser sur une autre position à la surface du catalyseur montre que la bande à 321 cm^{-1} est toujours présente. Ce résultat est en accord aussi avec la spéciation obtenue par MCR-ALS (figure 110) qui montre encore 30% de MCR2 à cette température. La disparition observée figure 111 peut résulter d'une dégradation sous laser des espèces caractérisées pendant la rampe ou d'un déplacement de la particule analysée qui sort du champ d'analyse.

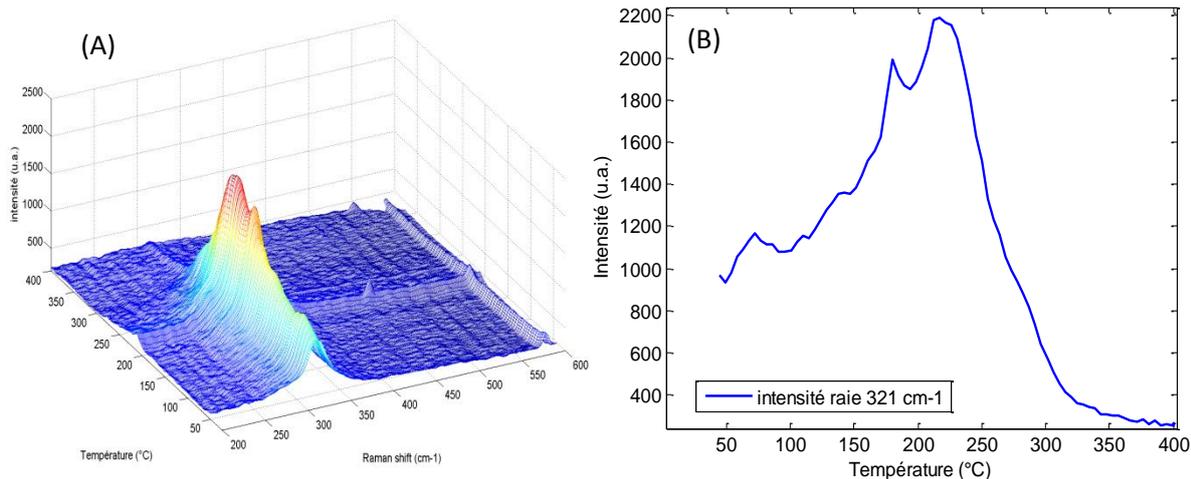


Figure 111 : (A) spectres Raman obtenus pendant la sulfuration de NicalAl et (B) intensité de la raie intense à 321 cm⁻¹ en fonction de la température

Pour ce catalyseur NicalAl, une légère modification des oscillations EXAFS a lieu lors de la descente en température.

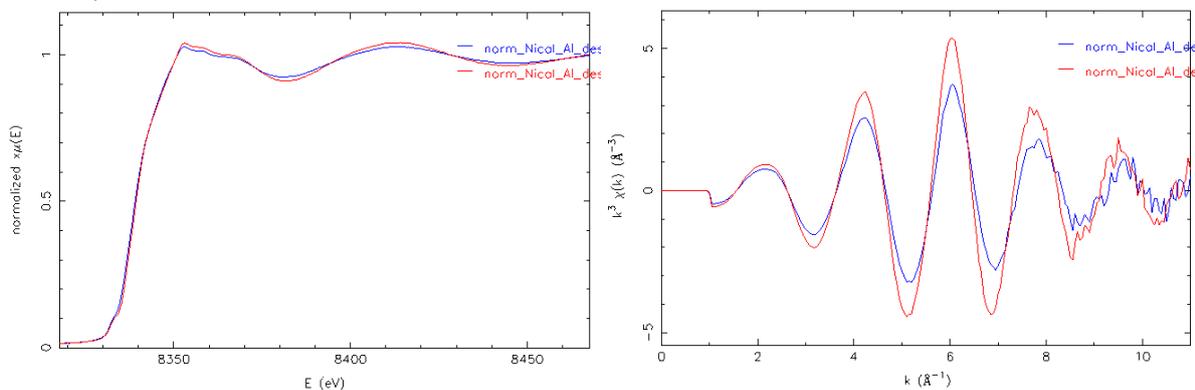


Figure 112 : comparaison entre le premier spectre expérimental de la descente en température (en bleu) et le dernier spectre expérimental de la descente pour NicalAl sous H₂S/H₂

La simulation du spectre obtenu à température ambiante peut être considérée comme une combinaison linéaire de 97% du spectre de NiS_x et 3% de l'oxyde initial. Lors de la descente en température, l'espèce NiS_x est reformée.

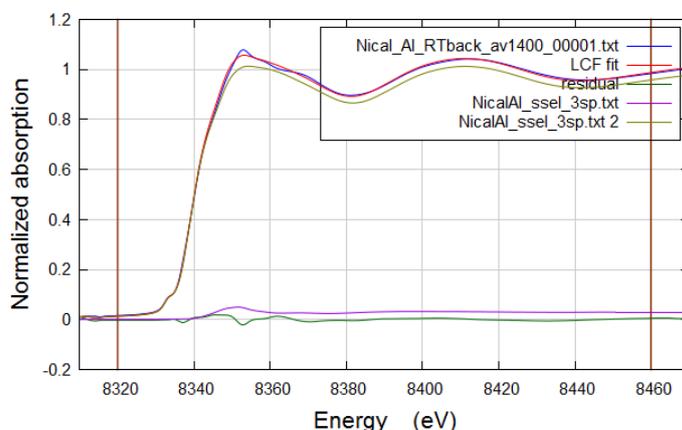


Figure 113 : combinaison linéaire du dernier spectre de la rampe mesuré à 138°C à partir des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la montée en température (R-factor 0,0003905 /redX² 0,0000415 /enot 0)

IV.4. Conclusions

Nous avons dans cette partie de chapitre étudié la sulfuration du nickel supporté sur silice et sur alumine, après séchage et après calcination.

Lorsque le nickel est supporté sur silice, la sulfuration du nickel passe par un intermédiaire NiS_2 pour former Ni_9S_8 à 400°C , quel que soit le prétraitement (séché ou calciné). En revanche, pour le catalyseur séché nous avons conclu, en comparant les résultats de cette étude à ceux de Rochet et al.[8] que la présence d'une phase NiS_x avant l'apparition de NiS_2 permettait d'obtenir un intermédiaire NiS_2 dont les distances sont totalement en accord avec la structure cristallographique.

Sur alumine, on observe également la présence de la phase NiS_2 uniquement pour le catalyseur séché. L'analyse par spectroscopie Raman de NisecAl présente un comportement singulier puisque en accord avec l'étude reportée par Rochet et al.[1] c'est le seul catalyseur monométallique étudié à montrer une forte adsorption de soufre natif dont la désorption brutale est concomitante à la transformation de NiS_2 en Ni_3S_2 . Même si la simulation du spectre EXAFS issu de la MCR-ALS et associé à la phase dominante à 400°C n'a pu confirmer la présence de la phase Ni_3S_2 , la caractérisation de la sulfuration de NisecAl par Raman met en évidence outre une raie à 321 cm^{-1} associée à une espèce NiS_x en début de sulfuration, une raie à 331 cm^{-1} attribuée à Ni_3S_2 en fin de sulfuration.

Le composé NicalAl est le seul à ne pas présenter de NiS_2 durant sa sulfuration. En effet, pour ce catalyseur la phase NiS_x dont la formation a été confirmée par spectroscopie Raman avec une raie caractéristique à 321 cm^{-1} se transforme en Ni_3S_2 à partir de 200°C . La présence de la phase NiS_x avant la croissance de la phase NiS_2 pour NisecAl et celle de Ni_3S_2 pour NicalAl suggère un rôle particulier et pivot de cette phase qui pourrait être considérée comme les noyaux de germination des deux phases sulfures, NiS_2 et Ni_3S_2 .

Le tableau 20 reprend les spéciations des phases sulfures de nickel obtenus à 400°C et après retour à température ambiante. Lorsque le support silice est utilisé, on obtient à 400°C une espèce Ni_9S_8 . La descente en température affecte la spéciation du nickel puisque l'on obtient un mélange composé majoritairement de Ni_9S_8 ainsi que de NiS_2 . Les mêmes résultats sont observés pour les deux prétraitements. Le catalyseur NisecAl présente un comportement similaire puisque à 400°C on a 95% de Ni_3S_2 et pendant la descente en température la phase NiS_2 est reformée. Le nickel supporté sur alumine après calcination présente un comportement très distinct. En effet, à 400°C la formation de la phase Ni_3S_2 est moins importante, avec seulement 66%. Dans ce cas la descente en température ne forme pas la phase NiS_2 , qui n'avait pas été observée pendant la rampe en température mais plutôt la phase NiS_x .

Tableau 20 : proportions (en %) des phases NiS_x , NiS_2 , Ni_9S_8 et Ni_3S_2 obtenues après sulfuration des catalyseurs monométalliques au nickel mesurés à 400°C et à température ambiante

	400°C- $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$			RT après sulfuration- $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$		
	NiS_x	NiS_2	Ni_3S_2	NiS_x	NiS_2	Ni_3S_2
NisecAl	0	5	95	0	21	79
NicalAl	30	0	66	97	0	0
	NiS_x	NiS_2	Ni_9S_8	NiS_x	NiS_2	Ni_9S_8
NisecSi	0	0	100	0	21	79
NicalSi	0	0	100	0	21	79

La nature des phases sulfures de nickel formées (NiS_x , NiS_2 et Ni_3S_2 ou Ni_9S_8) est donc sensible à la nature du support contrairement au cobalt où seule la stabilité des phases CoS_2 et Co_9S_8 était différente selon le support. En effet, au cobalt pendant la descente en température les particules de Co_9S_8 supportées sur silice sont plus stables que sur support alumine, puisque sur alumine il avait été observé une proportion importante de CoS_2 après retour à température ambiante. De la même façon la descente en température coté nickel entraîne une reformation de la phase NiS_2 (ou NiS_x pour le catalyseur NicalAl).

Références bibliographiques

- [1] A. Rochet, A. Ribeiro Passos, C. Legens, and V. Briois, "Sulphidation study of a dried Ni/Al₂O₃ catalyst by time-resolved XAS-MS combined with in situ Raman spectroscopy and multivariate Quick-XAS data analysis," *Catal. Struct. React.*, vol. 3, no. 1–2, pp. 33–42, 2017.
- [2] D. Oliveira de Souza, "Quick-Exafs and Hydrotreating Catalysts : Chemometric Contributions," Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2015.
- [3] L. van Haandel, G. M. Bremmer, E. J. M. Hensen, and T. Weber, "Influence of sulfiding agent and pressure on structure and performance of CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts," *J. Catal.*, vol. 342, pp. 27–39, 2016.
- [4] G. M. Bremmer, L. van Haandel, E. J. M. Hensen, J. W. M. Frenken, and P. J. Kooyman, "Instability of NiMoS₂ and CoMoS₂ Hydrodesulfurization Catalysts at Ambient Conditions: A Quasi in Situ High-Resolution Transmission Electron Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 34, pp. 19204–19211, 2016.
- [5] S. P. A. Louwers and R. Prins, "Ni EXAFS Studies of the Ni-Mo-S Structure in Carbon-Supported and Alumina-Supported Ni-Mo Catalysts," *J. Biol. Chem.*, vol. 133, pp. 94–111, 1992.
- [6] T. K. T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, and M. Vrinat, "A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 407, no. 1–2, pp. 29–39, 2011.
- [7] N. Kornienko *et al.*, "Operando Spectroscopic Analysis of an Amorphous Cobalt Sulfide Hydrogen Evolution Electrocatalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 23, pp. 7448–7455, 2015.
- [8] T. Kadono, T. Kubota, I. Hiromitsu, and Y. Okamoto, "Characterization of highly dispersed cobalt sulfide catalysts by X-ray absorption fine structure and magnetic properties," *Appl. Catal. A-general*, vol. 312, pp. 125–133, 2006.
- [9] D. Genuit, I. Bezverkhyy, and P. Afanasiev, "Solution preparation of the amorphous molybdenum oxysulfide MoOS₂ and its use for catalysis," *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 9, pp. 2759–2765, 2005.
- [10] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, C. Pichon, and V. Briois, "Co-K and Mo K edges Quick-XAS study of the sulphidation properties of Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts," *Comptes Rendus Chim.*, pp. 1–15, 2015.
- [11] Q. Xuefeng, L. Yadong, X. Yi, Q. Yitai, X. Yi, and Q. Yitai, "The synthesis and morphological control of nanocrystalline pyrite nickel disulfide and cobalt disulfide," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 66, pp. 97–99, 2000.
- [12] H. Emadi, M. Salavati-Niasari, and F. Davar, "Synthesis and characterization of cobalt sulfide nanocrystals in the presence of thioglycolic acid via a simple hydrothermal method," *Polyhedron*, vol. 31, no. 1, pp. 438–442, 2012.
- [13] D. M. Pasquariello, R. Kershaw, J. D. Passaretti, K. Dwight, and A. Wold, "Low-temperature synthesis and properties of Co₉S₈, Ni₃S₂ and Fe₇S₈," *Inorg. Chem.*, vol. 23, no. 7, p. 873, 1984.
- [14] C. Cartier Dit Moulin, M. Verdaguer, and V. Briois, "Seuils d'absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination," in *Actualité Chimique*, 2000, pp. 31–40.
- [15] M. J. Ledoux, "On the structure of cobalt sulfide catalysts," *Catal. Letters*, vol. 1, pp. 429–431,

- 1988.
- [16] S. Geller, "Refinement of the Crystal Structure of Co_9S_8 ," *Acta Cryst*, vol. 6, no. 15, pp. 1195–1198, 1962.
- [17] S. M. A. M. Bouwens and J. Van Veen, "Extended X-Ray absorption fine structure determination of the structure of cobalt in carbon-supported Co and Co-Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 12, pp. 123–134, 1991.
- [18] S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. Van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. de Beer, and R. Prins, "EXAFS determination of the structure of cobalt in carbon-supported cobalt and cobalt-molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalysts," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, pp. 123–134, 1991.
- [19] L. L. Feng *et al.*, "Carbon-armored Co_9S_8 nanoparticles as all-pH efficient and durable H_2 -evolving electrocatalysts," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 980–988, 2015.
- [20] P. Yin, L. Sun, Y. Gao, and S. Wang, "Preparation and characterization of Co_9S_8 nanocrystalline and nanorods," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 593–596, 2008.
- [21] J. Heidkamp, "Katalysatoren für die Wasserstoffentwicklung und CO_2 -reduktion untersucht mit Röntgenabsorptionsspektroskopie und in funktionalen Studien," Freie Universität Berlin, 2016.
- [22] E. Nowack, D. Schwarzenbach, and T. Hahn, "Charge densities in CoS_2 and NiS_2 (pyrite structure)," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. B47, pp. 650–659, 1991.
- [23] T. Kinner *et al.*, "Majority Carrier Type Control of Cobalt Iron Sulfide ($\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$) Pyrite Nanocrystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 10, pp. 5706–5713, 2016.
- [24] M. S. Faber, M. A. Lukowski, Q. Ding, N. S. Kaiser, and S. Jin, "Earth-Abundant Metal Pyrites (FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 , and Their Alloys) for Highly Efficient Hydrogen Evolution and Polysulfide Reduction Electrocatalysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 37, pp. 21347–21356, 2014.
- [25] L. Zhang, H. Bin Wu, and X. W. (David) Lou, "Unusual CoS_2 ellipsoids with anisotropic tube-like cavities and their application in supercapacitors," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 55, p. 6912, 2012.
- [26] S.-H. Chang, M.-D. Lu, Y.-L. Tung, and H.-T. Tuan, "Gram-scale synthesis of catalytic Co_9S_8 nanocrystal ink as a cathode material for spray-deposited, large area dye-sensitized solar cells," *ACS Nano*, vol. 7, no. 10, pp. 9443–9451, 2013.
- [27] P. H. Bolt, F. H. P. M. Habraken, and J. W. Geus, "Formation of Nickel, Cobalt, Copper, and Iron Aluminates from α - and γ -Alumina-Supported Oxides: A Comparative Study," *J. Solid State Chem.*, vol. 135, no. 1, pp. 59–69, 1998.
- [28] C. Ehrhardt, M. Gjikaj, and W. Brockner, "Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds: Preparation of anhydrous cobalt(II)nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra," *Thermochim. Acta*, vol. 432, no. 1, pp. 36–40, 2005.
- [29] B. Jongsomjit, J. Panpranot, and J. G. Goodwin, "Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts," *J. Catal.*, vol. 204, no. 1, pp. 98–109, 2001.
- [30] J. Hong, E. Marceau, A. Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, C. La Fontaine, and V. Briois, "A time-resolved in situ quick-XAS investigation of thermal activation of Fischer-Tropsch silica-

- supported cobalt catalysts," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 18, no. 10, pp. 2802–2805, 2012.
- [31] A. R. Passos, L. Martins, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, and V. Briois, "Correlation of sol-gel alumina-supported Co catalyst processing to cobalt speciation, ethanol steam reforming activity and stability," *ChemCatChem*, p. 10.1002/cctc.201700319, 2017.
- [32] J.-B. Espinose de la Caillerie, M. Kermarec, and O. Clause, "Impregnation of γ -Alumina with Ni (II) or Co (II) Ions at Neutral pH : Hydrotalcite-Type Coprecipitate Formation and Characterization," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 11, pp. 11471–11481, 1995.
- [33] W. Y. Li, L. N. Xu, and J. Chen, " Co_3O_4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 5, pp. 851–857, 2005.
- [34] F. Koussinsa and F. B. J. Bouix, "Etude par Microscopie Raman de la Couche Liquide Situee au Contact d'un Cristal en Cours de Dissolution dans sa Solution Mere : Systemes $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 20, 1989.
- [35] F. Koussinsa and F. Bertin, "Raman Microspectrometric Study of the Dissolution Layer of $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Crystals (M=Mg, Ca, Zn and Cd) in Their Undersaturated Aqueous Solutions," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 22, pp. 169–176, 1991.
- [36] S. Xiong, C. Yuan, X. Zhang, B. Xi, and Y. Qian, "Controllable synthesis of mesoporous Co_3O_4 nanostructures with tunable morphology for application in supercapacitors," *Chem. Eur. J.*, vol. 15, no. 21, pp. 5320–5326, 2009.
- [37] I. Lorite, J. J. Romero, and J. F. Fernández, "Effects of the agglomeration state on the Raman properties of Co_3O_4 nanoparticles," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, no. 10, pp. 1443–1448, 2012.
- [38] J. B. Parise, "Structure of Hazelwoodite (Ni_3S_2)," *Acta Cryst*, vol. 36, pp. 1179–1180, 1980.
- [39] H. Kiuchi, T. Nakamura, K. Funaki, and T. Tanaka, "Recovery of hydrogen from hydrogen sulfide with metals or metal sulfides," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 7, no. 6, pp. 477–482, 1982.
- [40] H. W. P. Carvalho, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, F. Leroux, F. Meneau, and V. Briois, "XAS/WAXS time-resolved phase speciation of chlorine LDH thermal transformation: Emerging roles of isoivalent metal substitution," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 14, pp. 2855–2867, 2013.
- [41] J. Park *et al.*, "Monodisperse nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, characterization, self-assembled superlattices, and catalytic applications in the suzuki coupling reaction," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 4, pp. 429–434, 2005.
- [42] D. Bombos, M. Bombos, P. Rosca, G. Vasilievici, and M. Ghiurea, "Bioethanol steam reforming on supported nickel catalysts," *Rev. Chim.*, vol. 62, no. 9, pp. 911–915, 2011.
- [43] S. S. Chan and I. E. Wachs, "In Situ Laser Raman Spectroscopy of Nickel Oxide Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$," *J. Catal.*, vol. 103, pp. 224–227, 1987.

Chapitre 5 :

**Etude de la sulfuration de catalyseurs d'hydrosulfuration préparés
à partir du dimère d'Anderson**

Table des matières

Chapitre V : Etude de la sulfuration de catalyseurs d'hydrodésulfuration préparés à partir du dimère

d'Anderson	193
<i>Introduction</i>	193
<i>I. Etude des catalyseurs mono promus, CoMo/Al₂O₃</i>	194
I.1. Synthèse des catalyseurs Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃ et Co _{0,5} Mo/Al ₂ O ₃	194
I.2. Caractérisations	194
I.2.1. Spectroscopie Raman	194
I.2.2. Diffraction des rayons X	196
I.2.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température au seuil K du Mo	196
I.2.4. Spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température au seuil K du Co	198
I.3. Suivi de l'activation du catalyseur CoMo/Al ₂ O ₃ préparé à partir de l'HPA après séchage	201
I.3.1. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Mo	201
I.3.2. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Co	203
I.4. Sulfuration du catalyseur CoMo/Al ₂ O ₃ déshydraté	209
I.4.1. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Mo	209
I.4.2. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Co	211
I.5. Catalyseur HPA calciné, Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal	213
I.5.1. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Mo	213
I.5.2. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Co	215
I.6. Sulfuration du catalyseur de référence Co _{0,5} Mo-REF	218
I.6.1. Sulfuration de Co _{0,5} Mo-REF au seuil K du Mo	218
I.6.2. Sulfuration de Co _{0,5} Mo-REF au seuil K du Co	220
I.7. Suivi par spectroscopie Raman de la sulfuration des catalyseurs CoMo/Al ₂ O ₃	224
I.8. Discussion des résultats obtenus pour les catalyseurs CoMo/Al ₂ O ₃	229
I.8.1. Premier intermédiaire de sulfuration du molybdène	229
I.8.2. Comparaison des profils de concentrations aux deux seuils	233
<i>II. Etude des catalyseurs mono promus, NiMo/Al₂O₃</i>	241
II.1. Synthèse des catalyseurs	241
II.2. Caractérisations	241
II.2.1. Spectroscopie Raman	241
II.2.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X à 77K	242
II.3. Sulfuration du catalyseur Ni ₅ Mo ₁₀ -sec	243
II.3.1. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Mo	243
II.3.2. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Ni	245
II.4. Sulfuration du catalyseur après déshydratation : Ni ₅ Mo ₁₀ -deshy	248
II.4.1. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Mo	248
II.4.2. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Ni	250
II.5. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -cal	252
II.5.1. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Mo	252
II.5.2. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Ni	255
II.6. Discussion	257
II.6.1. Premier intermédiaire de sulfuration du molybdène	257
II.6.2. Comparaison des profils de concentration obtenus pour Mo et Ni	259

III.	<i>Sulfuration des catalyseurs NiCoMo/Al₂O₃</i>	264
III.1.	Préparation des catalyseurs Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃ , Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo/Al ₂ O ₃ et CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	264
III.2.	Caractérisations	264
III.2.1.	Résultats RAMAN	264
III.2.2.	Diffraction des rayons X	266
III.2.3.	Spectroscopie d'absorption des rayons X	267
III.3.	Catalyseur HPA séché, Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec	269
III.3.1.	Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Mo	269
III.3.2.	Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Co	271
III.3.3.	Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Ni	273
III.4.	Catalyseur HPA séché déshydraté in-situ : Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy	275
III.4.1.	Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Mo	275
III.4.2.	Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Co	278
III.4.3.	Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du Ni	280
III.5.	Etude de la sulfuration du catalyseur HPA calciné : Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal	282
III.5.1.	Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Mo	282
III.5.2.	Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Co	284
III.5.3.	Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Ni	286
III.6.	Catalyseur standard calciné : Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF	288
III.6.1.	Sulfuration de Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF au seuil K du Mo	288
III.6.2.	Sulfuration de Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF au seuil K du Co	290
III.6.3.	Sulfuration de Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF au seuil K du Ni	292
III.7.	Etude du catalyseur CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -sec	294
III.7.1.	Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Mo	294
III.7.2.	Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Co	296
III.7.3.	Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du Ni	298
III.8.	Etude du catalyseur CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -cal	299
III.8.1.	Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Mo	299
III.8.2.	Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Co	301
III.8.3.	Sulfuration de CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du Ni	303
III.9.	Discussion	305
III.9.1.	Mécanisme de sulfuration du molybdène	305
III.9.2.	Comparaison des profils de concentrations aux trois seuils	308
IV.	<i>Caractérisations ex-situ des phases sulfures</i>	314
IV.1.	Microscopie électronique en transmission (MET)	314
IV.2.	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	317
IV.3.	Comparaison des résultats obtenus par XPS et par XAS	319
IV.3.1.	Comparaison des spéciations obtenues pour le molybdène	319
IV.3.2.	Comparaison des spéciations obtenues au cobalt et au nickel	320
IV.4.	Activité catalytique en HDS du thiophène	321
IV.5.	Conclusions	324
	<i>Références bibliographiques</i>	325

Chapitre V : Etude de la sulfuration de catalyseurs d'hydrodésulfuration préparés à partir du dimère d'Anderson

Introduction :

Les catalyseurs d'hydrotraitement permettent l'élimination des impuretés soufrées lors du raffinage, et sont généralement composés de feuillets MoS_2 promus sur les bords par des atomes de cobalt qui viennent se substituer au molybdène, pour former une phase active CoMoS supportée sur Al_2O_3 . L'extraction de coupes pétrolières contenant de plus en plus d'impuretés nécessite une amélioration constante de ces catalyseurs. Cette amélioration peut être apportée par une meilleure compréhension du système catalytique et l'utilisation de précurseurs oxydes contenant à la fois du molybdène, du cobalt et/ou du nickel comme les hétéropolyanions. Par exemple, dans le cas des hétéropolyanions d'Anderson contenant dans une même structure le cobalt (nickel) et le molybdène, il a été montré que cette proximité des deux éléments dans le précurseur oxyde permet une meilleure promotion de la phase active et donc une meilleure activité en hydrodésulfuration. Cette voie de préparation des précurseurs oxydes des catalyseurs d'HDS est donc une alternative intéressante vis-à-vis de la traditionnelle synthèse des catalyseurs d'hydrodésulfuration, par co-imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt et/ou de nickel.

Dans ce chapitre nous allons donc analyser dans un premier temps la sulfuration du molybdène et du cobalt dans des catalyseurs d'hydrotraitement. Puis nous nous intéresserons à la sulfuration du nickel et du molybdène dans le système NiMoS . Enfin nous traiterons les données obtenues pour des catalyseurs trimétalliques, NiCoMoS . Nos analyses seront supportées par les résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4. En effet, nous avons étudié au chapitre 3 la sulfuration de composés modèles au molybdène, pouvant intervenir lors de la sulfuration d'un précurseur oxyde. Nous avons remarqué que pour la plupart des modèles Mo étudiés, quel que soit le degré d'oxydation du molybdène et son taux de sulfuration, un intermédiaire de réaction est la phase MoS_3 , ce qui est confirmé par certaines études dans la littérature [1]. Pour des précurseurs oxysulfures contenant des Mo(VI) une phase amorphe $\{\text{MoOS}_2\}$ se forme avant MoS_3 . La sulfuration de précurseurs oxydes monométalliques au cobalt montre la transition d'un cobalt riche en soufre CoS_2 vers un cobalt plus réduit, Co_9S_8 . La sulfuration du nickel supporté sur alumine présente un intermédiaire NiS_x , qui lorsque le catalyseur est séché se transforme en NiS_2 puis Ni_3S_2 alors que pour un catalyseur calciné seul Ni_3S_2 est observé.

I. Etude des catalyseurs mono promus, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Cette première partie est une comparaison de la sulfuration de deux catalyseurs d'hydrotraitement, l'un préparé à partir de l'HPA d'Anderson et un catalyseur standard préparé à partir d'heptamolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt. Différents prétraitements seront appliqués au catalyseur HPA d'Anderson afin d'évaluer l'effet de la calcination ou de la présence d'eau physisorbée et chimisorbée lors la formation de la phase active.

I.1. Synthèse des catalyseurs $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Co}_{0,5}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

a) Synthèse de l'HPA [2]

On ajoute 1,706 g de MoO_3 à 10 mL de H_2O_2 , que l'on laisse sous agitation pendant 12 heures. Après dissolution on obtient une solution jaune limpide de peroxomolybdates. A cette solution est ajouté, toujours sous agitation et lentement, 0,705 g de carbonate de cobalt. Le précurseur massique, $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$, est préparé par évaporation du solvant et récupération de la poudre marron.

La solution précédente, avant évaporation du solvant, contenant le précurseur hétéropolyanionique est utilisée pour imprégner 10 g d'alumine γ trilobée (surface spécifique 260 m^2/g et volume poreux 1 mL/g). Une fois l'alumine imprégnée, une étape de maturation de 4 heures est effectuée sous atmosphère saturée en eau, pour permettre la diffusion des espèces dans les pores de l'alumine. Le catalyseur est ensuite séché à 100°C pendant 11 heures, sous air statique. Enfin pour 5 g de catalyseur une étape de calcination est réalisée à 500°C pendant 2 heures, sous flux d'air et avec une rampe en température de 1°C par minute. Les catalyseurs ainsi préparés seront appelés $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$. Le catalyseur séché *ex-situ* sera également séché *in-situ* à 100°C avant sulfuration, sans remise à l'air, pour les caractérisations par XAS et sera noté $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$.

Moreau et al.[3][4][5] ont étudié l'étape d'imprégnation du précurseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ sur de l'alumine γ . Ils ont montré que pour des teneurs en molybdène faible ($< 2,5 \text{ atMo}/\text{nm}^2$) le précurseur se décompose sous l'effet tampon de l'alumine en MoO_4^{2-} et Co^{2+} , pouvant alors former des interactions fortes avec le support. Lorsque la teneur en molybdène augmente, la condensation des espèces MoO_4 forme $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Au-dessus de 3,8 atMo/nm^2 les dimères deviennent stables.

b) Synthèse du composé de référence

Un deuxième catalyseur est préparé par voie standard, à partir d'une solution aqueuse d'imprégnation de 10 mL contenant 2,084 g d'heptamolybdate d'ammonium hexahydraté et 1,718 g de nitrate de cobalt pour 10 g d'alumine. Les étapes de maturation, séchage et calcination, sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Le catalyseur préparé est nommé $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF1}$ (pas de catalyseur uniquement séché, les 10g de catalyseur sont calcinés).

I.2. Caractérisations

I.2.1. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman du précurseur massique $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ dissout dans H_2O_2 reporté figure 1 (A) présente bien les deux raies intenses dans la région des polyoxomolybdates à 956 et 916 cm^{-1} caractéristiques des vibrations Mo-O terminales respectivement symétrique et anti-symétrique, ainsi que des raies moins intenses à 606, 394, 360 et 207 cm^{-1} . Les positions de ces raies sont en accord avec la formation du composé HPA dimérique reportée dans la littérature [5][6]. Pour les catalyseurs supportés sur alumine γ présentés figure 1 (B) et (C) on observe sur les spectres Raman les raies

caractéristiques des polyoxomolybdates dans le domaine $850-1000\text{ cm}^{-1}$. Pour les catalyseurs après séchage (figure 1 (B)), la raie intense est à une position extrêmement proche (954 cm^{-1}) de celle mesurée en solution pour l'HPA (956 cm^{-1}) et est accompagnée d'une raie large et assez intense à 595 cm^{-1} , marqueur de la formation de l'HPA. On notera que la phase dispersée à la surface du catalyseur séché est de composition assez homogène et qu'aucun oxyde indésirable tel que MoO_3 , CoMoO_4 ou Co_3O_4 n'est présent. Le catalyseur après calcination, en accord avec les résultats observés dans la littérature, présente quant à lui un élargissement de la raie intense avec un maximum à 954 cm^{-1} (figure 1(C)) [5][6]. La calcination entraîne une modification de l'état du catalyseur, la structure hétéropolyanionique se dépolymérise en effet partiellement à la surface de l'alumine. Pour le catalyseur après calcination on observe également sur certains grains analysés la présence de nouvelles raies à 487 , 524 et 694 cm^{-1} qui correspondent à la formation d'une phase Co_3O_4 [7][8].

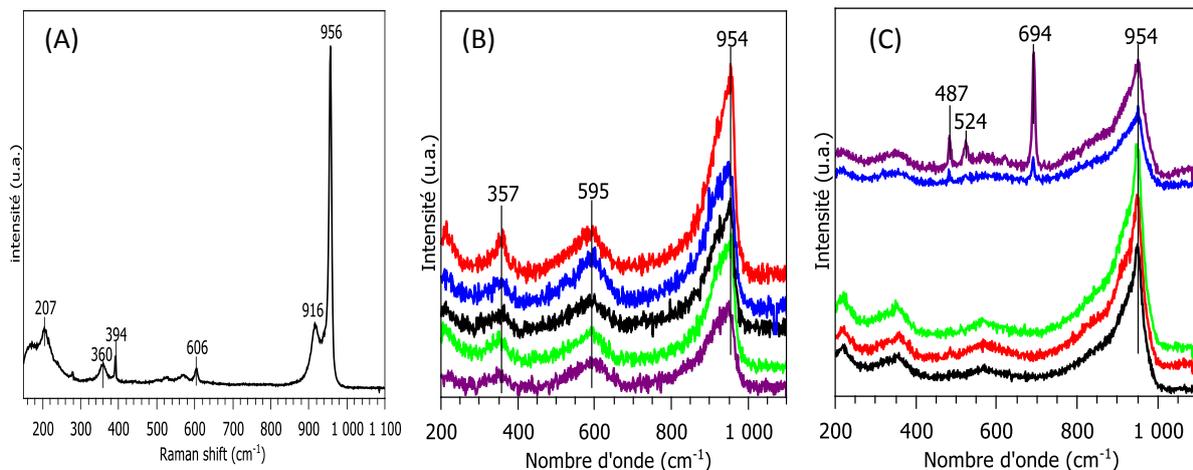


Figure 1 : spectres Raman (A) du précurseur HPA Anderson $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ en solution et plusieurs grains du catalyseur préparés par voie HPA après (B) séchage et (C) calcination (532 nm, 3 acquisitions de 30 sec, 5 points différents)

En ce qui concerne le catalyseur de référence après calcination, on observe sur l'ensemble des grains analysés une raie à 821 cm^{-1} plus ou moins marquée caractéristique de la phase MoO_3 (figure 2) qui se superpose à la raie large caractéristique des phases polyoxomolybdates avec un maximum à 941 cm^{-1} [9][10]. La phase Co_3O_4 n'est pas observée après calcination sur le catalyseur classique. Notons que tout comme Co_3O_4 , MoO_3 est une phase qui présente un signal Raman intense même à très faible concentration, leur détection qui témoigne d'une certaine hétérogénéité sur le matériau et faible dispersion ne signifie pas pour autant que ces phases sont majoritaires dans le catalyseur.

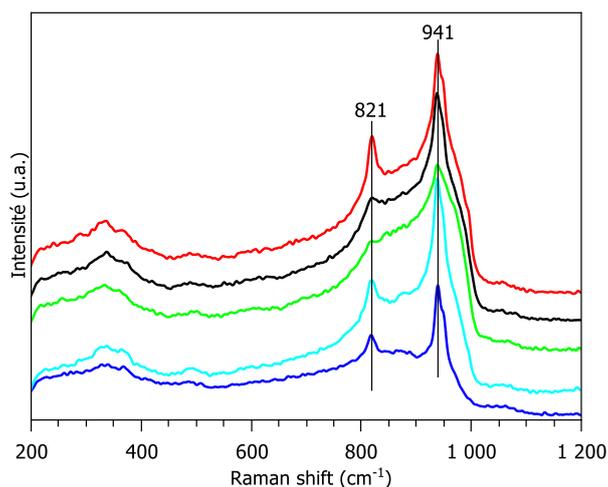


Figure 2 : spectres Raman du catalyseur de référence Co_{0,5}Mo-REF après calcination (3 acquisitions de 30 sec, 5 points différents)

1.2.2. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des catalyseurs HPA et de la référence supportés sur alumine γ sont présentés figure 3. Pour les catalyseurs préparés à partir de l'hétéropolyanion d'Anderson après séchage et après calcination ($\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec et $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal) seul le support alumine est visible. En revanche pour le catalyseur de référence préparé par co-impregnation d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt on observe deux pics à $26,6^\circ$ et $27,4^\circ$ qui sont attribuées à la phase MoO_3 . [11] Ce résultat indique, à teneur équivalente, une moins bonne dispersion du molybdène sur l'alumine que lorsque l'HPA est utilisé comme précurseur, ce qui a déjà été observé dans la littérature [6]. Les résultats DRX confirme les résultats de spectroscopie Raman où la présence de MoO_3 n'avait été mise en évidence que sur le catalyseur de référence.

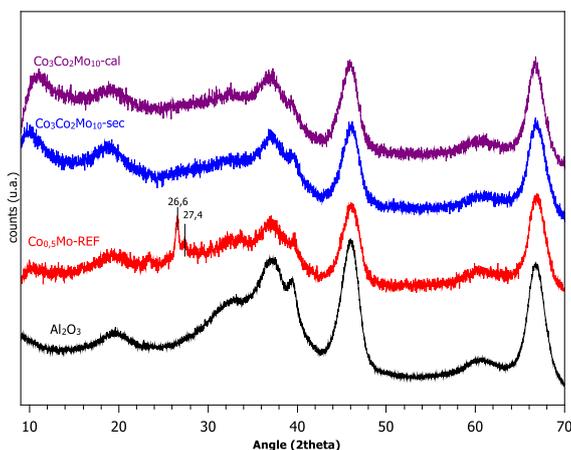


Figure 3 : Diffractogramme de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec, $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal, du catalyseur de référence $\text{Co}_{0,5}\text{Mo}$ -REF et de l'alumine utilisée comme support.

1.2.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température au seuil K du Mo

Dans un premier temps, le précurseur massique $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ et les catalyseurs ont été analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température (77 K). Les catalyseurs HPA (séché et calciné) ainsi que le catalyseur de référence présentent des spectres XANES et des oscillations EXAFS très similaires (figure 4 (A) et (B)), signe que l'ordre local autour du molybdène est assez comparable. Leur comparaison avec le spectre EXAFS du précurseur massique, $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ montre un signal

globalement en phase, ce qui suggère également que l'ordre local autour du Mo pour les catalyseurs et la phase massive $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ est assez proche, mais pas totalement équivalent. La structuration du spectre EXAFS et les contributions second voisins plus intenses observées sur la transformée de Fourier pour le précurseur massif par rapport aux spectres des catalyseurs est probablement associée à un désordre plus faible de la phase massive par rapport aux phases supportées ou à certaines pertes de contributions seconds voisins.

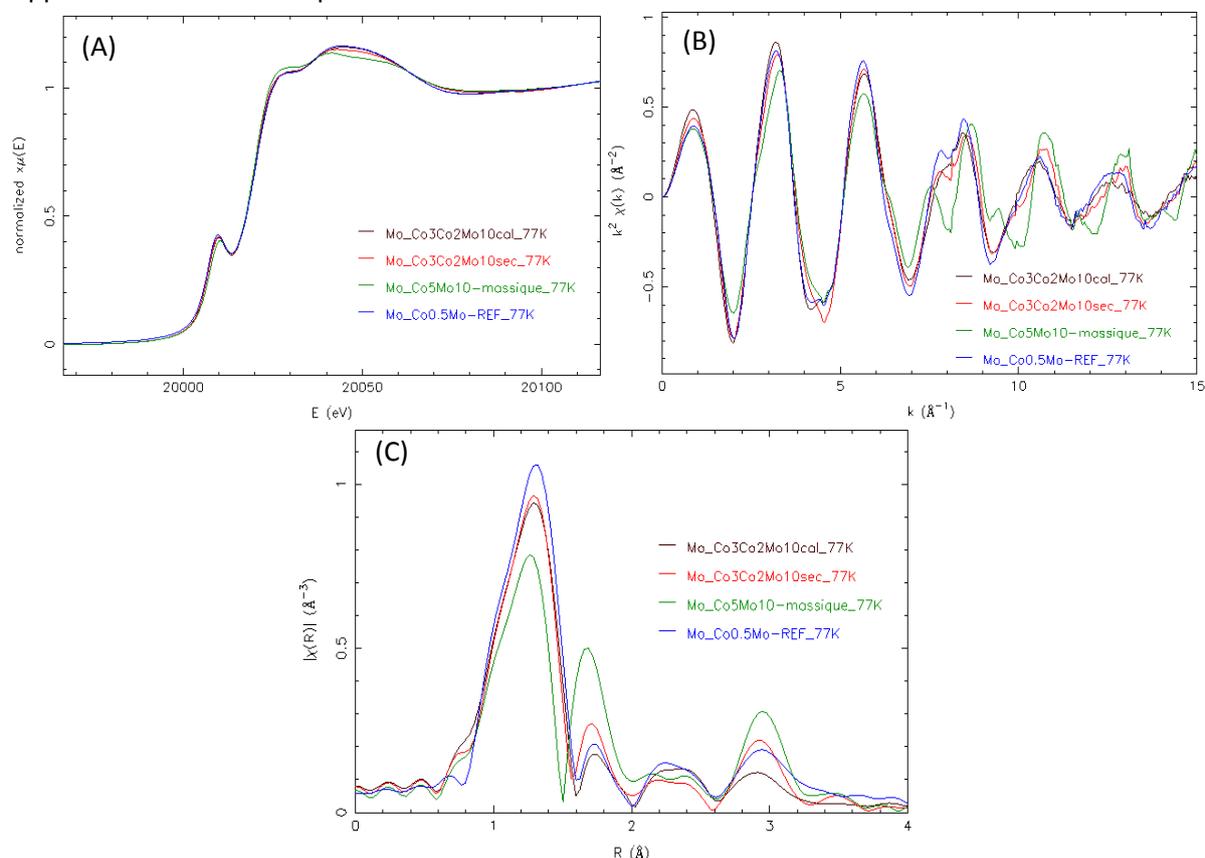


Figure 4 : (A) spectres XANES, (B) oscillations EXAFS et (C) transformées de Fourier obtenus à 77K du précurseur massif $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ (spectre vert), du catalyseur HPA après séchage (spectre rouge) et calcination (spectre noir) ainsi que du catalyseur classique (spectre bleu) (seuil K du Mo)

Les résultats de la simulation sont présentés dans le tableau 1 (A). Les spectres des simulations sont présentés en annexe. Les distances affinées par EXAFS et les distances cristallographiques reportées pour le précurseur massif $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ sont en bon accord.

L'imprégnation sur le support alumine entraîne des modifications de la structure HPA à la surface puisque sur les spectres obtenus par XAS, on observe tout d'abord une contribution Mo-Al quel que soit le prétraitement du catalyseur. En outre, les catalyseurs après séchage et après calcination ne possèdent plus toutes les contributions observées sur le précurseur massif. En effet, seules deux contributions Mo-O sont présentes sur les trois initialement observées. Il y a également perte d'une contribution Mo-Co à 3,04 Å. Néanmoins les deux contributions Mo-Co et Mo-Mo à 3,33 et 3,34 Å respectivement sont conservées. L'absence de la contribution à Mo-Co à 3,04 Å résulte probablement de son caractère minoritaire dans l'ensemble du signal (0.4 voisins effectifs) dominé par les contributions Mo-Mo. On notera une contribution Mo-Al à 2.64 Å pouvant résulter d'interaction avec le support alumine.

Pour la simulation du catalyseur standard, Co_{0,5}Mo-REF, on remarque que toutes les distances Mo-O sont identiques à celles reportées pour le catalyseur HPA calciné. En revanche les distances Mo-Co et Mo-Mo sont légèrement plus longues (3,41 Å) pour le catalyseur de référence que pour l'HPA supporté. La mise en évidence de contributions Mo-Co pour le catalyseur de référence montre que même si aucune stratégie de synthèse n'a été utilisée pour ce composé pour favoriser la proximité du Mo et du Co, cette dernière existe néanmoins dans ce catalyseur. Une distance Mo-Al à 2.66 Å suggère également l'existence d'interaction des polyoxomolybdates avec le support alumine.

Tableau 1 : Résultat des simulations obtenues sur les spectres EXAFS ($\Delta k = 2,7$ à $11,8 \text{ \AA}^{-1}$) mesurés à 77K pour Co₃Co₂Mo₁₀ (A) non-supporté (entre 1 et 3,25 Å), (B) supporté sur alumine après séchage (entre 1 et 3,3 Å), (C) supporté après calcination (1 à 3,3 Å) et pour (D) Co_{0,5}Mo-REF (entre 1 et 3,5 Å).

(A)massique	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-O	2*	1,71	1,71	0,002	-5,28	0,014	1186
Mo-O	2*	1,95	1,95	0,007			
Mo-O	2*	2,28	2,28	0,004			
Mo-Co	0,4*	3,04	3,05	0,019			
Mo-Co	1*	3,32	3,33	0,019			
Mo-Mo	2*	3,34	3,34	0,006			
(B) séché	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-O	2,5 ± 0,1	1,73	1,71	0,003	-3,24	0,006	165
Mo-O	1,0 ± 0,2	2,30	2,28	0,003			
Mo-Al	0,3 ± 0,2	2,64		0,004			
Mo-Co	0,6 ± 0,5	3,35	3,33	0,001			
Mo-Mo	2,0 ± 0,2	3,34	3,34	0,006			
(C) calciné	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-O	2,6 ± 0,1	1,74	1,71	0,004	-1,00	0,008	157
Mo-O	0,6 ± 0,2	2,38	2,28	0,004			
Mo-Al	0,4 ± 0,1	2,64		0,007			
Mo-Co	0,9 ± 0,1	3,36	3,33	0,001			
Mo-Mo	2,6 ± 0,4	3,36	3,34	0,007			
(D) Co _{0,5} Mo-REF	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-O	2,3 ± 0,1	1,75	-	0,003	-3,47	0,005	504
Mo-O	0,4 ± 0,3	2,35	-	0,003			
Mo-Al	0,5 ± 0,3	2,66	-	0,004			
Mo-Co	0,9 ± 0,3	3,41	-	0,001			
Mo-Mo	2,9 ± 1,2	3,41	-	0,008			

*Valeurs fixes

1.2.4. Spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température au seuil K du Co

La position en énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption dépend en partie du degré d'oxydation de l'élément sondé. La structure d'Anderson possède des atomes de cobalt au degré d'oxydation +II (en tant que contre-cations) et +III (au cœur de la structure). La figure 5 présente les seuils des catalyseurs supportés sur alumine (Co₃Co₂Mo₁₀ séché et calciné, Co_{0,5}Mo-REF) ainsi que des composés massiques précurseurs (Co^{II}₃Co^{III}₂Mo₁₀O₃₈H₄ et (NH₄)₆Co^{III}₂Mo₁₀O₃₈H₄). Le précurseur (NH₄)₆Co^{III}₂Mo₁₀O₃₈H₄ présente uniquement du cobalt au degré d'oxydation +III et c'est également celui qui présente la position du seuil d'absorption la plus haute en énergie (E_{1/2}) à 7721 eV (spectre violet, figure 5). Le précurseur Co^{II}₃Co^{III}₂Mo₁₀O₃₈H₄ contient quant à lui un mélange de cobalt II/III, le E_{1/2} associé est à

7719,8 eV. On remarque que c'est également la position en énergie du catalyseur supporté sur alumine $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$. L'étape d'imprégnation sur le support alumine n'a donc pas décomposé la structure d'Anderson. Enfin à une position en énergie plus faible, 7718,8 eV se trouvent les deux catalyseurs qui ont été calcinés : $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ et $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$. Le catalyseur $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ ayant été préparé à partir de nitrate de cobalt, cette position en énergie est associée à la présence unique de Co^{2+} . Le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ ne contient donc plus de Co^{3+} , on peut donc conclure que l'étape de calcination a décomposée la structure d'Anderson en changeant le degré d'oxydation du cobalt.

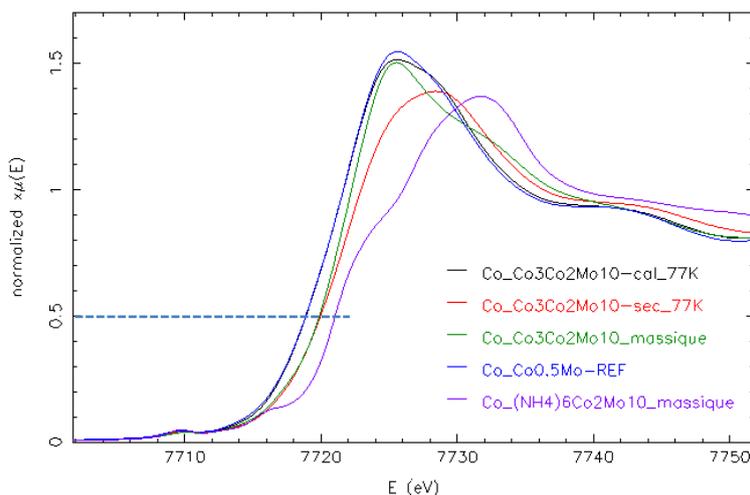


Figure 5 : spectres XANES mesuré au seuil K du cobalt pour les catalyseurs $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$, $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ ainsi que des précurseurs massiques $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ et $(\text{NH}_4)_6\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$

La caractérisation au seuil K du cobalt par XAS du composé HPA massique présente bien toutes les contributions caractéristiques de ce composé. Les contributions simulées pour le catalyseur seulement séché sont également en excellent accord avec la préservation de l'entité dimérique d'Anderson, notamment avec la présence de la contribution Co-Co à $\approx 2.80 \text{ \AA}$ qui est caractéristique du cœur du dimère avec la connexion des deux octaèdres autour du cobalt.

La distance cobalt-oxygène en première sphère de coordination des catalyseurs calcinés, $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-calc}$ et $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$, est de $2.05\text{-}2.07 \text{ \AA}$, ce qui est bien caractéristique du degré d'oxydation +II pour le cobalt. Le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-calc}$ a perdu la contribution Co-Co à 2.80 \AA signe de la décomposition du dimère d'Anderson. La présence de contribution Co-Mo à des distances comparables à celle du dimère suggère que des fragments de ce dimère persiste mais avec néanmoins un changement du degré d'oxydation du cobalt en un cobalt +II.

On notera la présence d'une contribution importante Co-Al à 2.99 \AA pour le catalyseur $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$, ainsi que des contributions Co-Mo à grandes distances (3.53 et 3.90 \AA). Sachant que la formation de HPA de type CoMo_6 ou $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ est exclu compte tenu des résultats Raman et du degré d'oxydation irrévocablement +II du cobalt, la seule hypothèse que l'on peut émettre pour la présence de ces contributions est la formation d'un hydroxyde double lamellaire (HDL) de cobalt/aluminium ayant en contre-anions compensateurs de la charge positive du feuillet $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}(\text{OH})_2$ des polyoxomolybdates, éventuellement greffés au feuillet pour expliquer la distance Co-Mo assez proche et affectée d'un facteur de Debye-Waller compatible avec la formation d'une liaison Co-O-Mo. La formation de HDL dans des catalyseurs dit classiques calcinés a été reportée par de nombreux groupes, et en particulier

par A. Rochet et al. sur un catalyseur NiMo [12]. Dans la préparation classique, l'étape d'imprégnation et maturation des sels avec l'alumine conduit à l'extraction de l'alumine du support, amenant à la formation de monomère $AlMo_6$ [13][14] et d'hydroxydes doubles lamellaires à base de nickel et aluminium [15][16]. La calcination à 450°C de ce catalyseur étudiée *in situ* par spectroscopie d'absorption X montre la formation de nanophases de $NiAl_2O_4$ et NiO mais la remise à l'air du catalyseur calciné, et notamment sa conservation sans préservation de l'humidité de l'air, montre clairement une transformation de ces nanophases en HDL initial, transformation induite par l'effet mémoire bien connu pour les HDL [17][18][19][20], tout comme la reformation du HPA $AlMo_6$ qui avait été partiellement décomposé par la calcination. Nous proposons qu'une telle reconstruction s'opère également dans le cas du catalyseur de référence $Co_{0,5}Mo$ -REF. La caractérisation de ce catalyseur avant calcination aurait pu confirmer la présence de HDL $Co_xAl_{1-x}(OH)_2$ dispersés sur le support, pour appuyer notre interprétation malheureusement l'ensemble du catalyseur préparé a été calciné. En ce qui concerne l'intercalation de polyoxométallates (POM) au sein de HDL, de nombreux exemples existent dans la littérature de structures HDL intercalées avec l'anion heptamolybdate ou molybdate, voire des anions de Keggin, pour des utilisations en catalyse hétérogène [21]. Les simulations sont présentées en annexe.

Tableau 2 : Résultat des simulations obtenues sur les spectres EXAFS ($\Delta k = 2,5$ à $10,3 \text{ \AA}^{-1}$) au seuil K du cobalt mesurés à 77K pour $Co_3Co_2Mo_{10}$ (A) non-supporté (entre 1 et 3,9 Å), (B) supporté sur alumine après séchage (entre 1 et 4 Å), (C) supporté après calcination (1 à 3,3 Å) et pour (D) $Co_{0,5}Mo$ -REF.

(A) massique	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-O	1,6*	1,87	1,88	0,0050	-1,55	0,014	563
Co-O	0,8*	1,94	1,94	0,0005			
Co-O	3,6*	2,08	2,09	0,0050			
Co-Co	0,4*	2,80	2,77	0,0042			
Co-Mo	0,8*	3,10	3,02	0,0076			
Co-Mo	2*	3,29	3,27	0,0046			
Co-Mo	0,4*	3,58	3,72	0,0006			
(B) séché	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-O	3,6 ± 0,1	1,91	1,94	0,004	0,26	0,004	357
Co-O	2,4*	2,09	2,09	0,004			
Co-Co	0,6 ± 0,1	2,83	2,77	0,002			
Co-Mo	1,4 ± 0,3	3,30	3,27	0,007			
Co-Mo	0,9 ± 0,3	3,57	3,72	0,008			
(C) calciné	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-O	6,2 ± 0,3	2,05	2,09	0,010	0,39	0,005	203
Co-Mo	1,2 ± 0,6	3,38	3,27	0,009			
Co-Mo	0,7 ± 0,3	3,56	3,72	0,003			
(D) $Co_{0,5}Mo$	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-O	6,3 ± 0,3	2,07	-	0,009	1,59	0,002	791
Co-Al	3,3 ± 1,4	2,99	-	0,035			
Co-Mo	1,8 ± 0,9	3,53	-	0,013			
Co-Mo	1,8 ± 1,5	3,90	-	0,013			

*Valeurs fixes

I.3. Suivi de l'activation du catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé à partir de l'HPA après séchage

Dans cette première partie nous allons étudier la sulfuration en température du molybdène et du cobalt pour un catalyseur préparé à partir de l'hétéropolyanion d'Anderson supporté sur alumine après séchage, $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$.

I.3.1. Sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Mo

La variation des spectres XANES expérimentaux et des transformées de Fourier des oscillations EXAFS collectés pendant la sulfuration du molybdène dans le catalyseur CoMo après séchage est présentée figure 6. Ces spectres montrent une évolution rapide de l'environnement local de type oxyde autour du molybdène lors de la sulfuration. En effet à 100°C on observe sur les spectres XANES une disparition totale du pré-seuil, caractéristique d'un molybdène dans un environnement oxyde distordu.

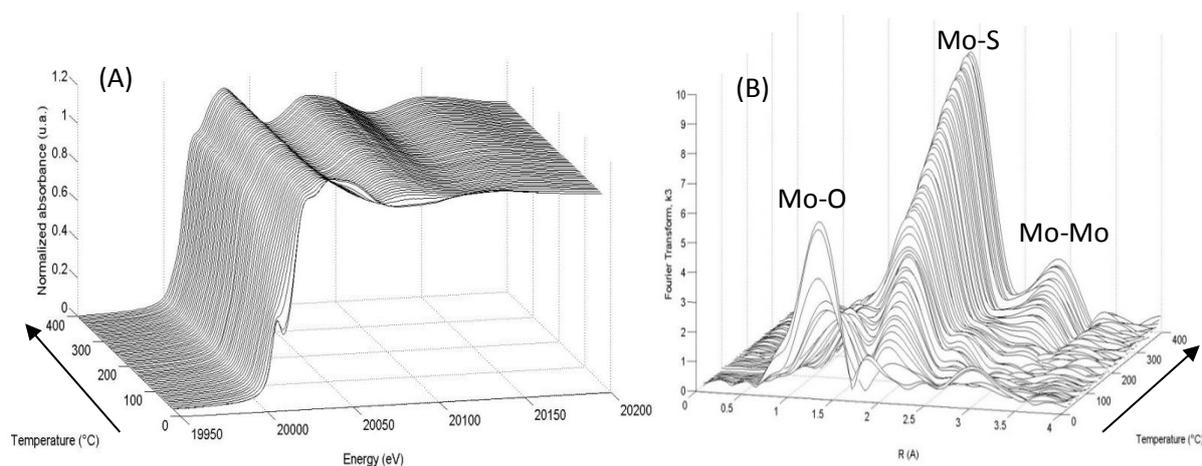


Figure 6 : Variation en fonction de la température de sulfuration (A) des spectres XANES et (B) des transformées de Fourier des oscillations EXAFS au seuil K du Mo de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

Pour exploiter au mieux les données collectées pendant la sulfuration du molybdène on utilise l'analyse chimiométrique, par ACP et MCR-ALS. Le « scree plot » de l'analyse ACP présente une rupture de pente entre la 4^{ème} et la 5^{ème} composante (figure S9). Il y a également des trajectoires pour les 4 premières composantes sur la projection des scores dans l'espace des composantes. Enfin, la représentation des trajectoires des « scores » en fonction de la coordonnée de la réaction pour chaque composante montre des composantes 5 et 6 très bruitées. Une telle analyse sera systématiquement réalisée pour tous les catalyseurs étudiés dans ce chapitre. Nous ne détaillerons plus dans la suite l'interprétation des résultats obtenus pour conclure aux nombres de composantes nécessaires pour expliquer la variance. Nous mentionnerons seulement à quelles figures de l'annexe se rapportent nos conclusions.

Une analyse par MCR-ALS est donc effectuée pour 4 composantes en utilisant les conditions de minimisation présentées en annexe du chapitre 5 (figure S10). L'espèce oxyde initiale, MCR1, décroît rapidement puisque l'on passe de 100% à 25°C à 20% d'oxyde à 100°C (figure 7). Après 180°C il ne reste plus d'oxyde de molybdène initial. La consommation de l'espèce oxyde s'accompagne de la formation d'un premier intermédiaire, MCR2, qui atteint son maximum (environ 60%) à 75°C . Le premier intermédiaire est totalement consommé à 200°C , alors que le second intermédiaire, MCR3 est à son maximum (70%). On forme ensuite progressivement la phase active MoS_2 qui atteint 100% de concentration pendant le palier en température à 400°C . La variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption suit le profil de concentration de l'oxyde initial, MCR1. Il est possible grâce aux travaux

de Haumann [22][23] de relier la position en énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption au degré d'oxydation du molybdène. L'espèce MCR2 possède un $E_{1/2}$ de 20011,5 eV, le second intermédiaire est à 20010,7 eV, le molybdène est donc au degré d'oxydation (+V) ou (+IV) dans ces deux espèces. Nous nous appuyerons sur la distance Mo-Mo obtenue par la simulation de ces 2 espèces pour trancher quant à leur degré d'oxydation.

Les spectres XANES et les oscillations EXAFS des composantes obtenues par MCR-ALS sont présentés figure 7 (B) et (C). Les oscillations EXAFS de la composante MCR3 sont en phase avec celles de la composante 4 que l'on reconnaît comme étant MoS_2 , on peut donc dire qu'il s'agit d'un molybdène totalement sulfuré. Elle ne présente pas de contribution Mo-Mo caractéristique de MoS_2 (figure 7 (D)), son spectre est en accord en revanche avec la phase MoS_3 que nous avons mis en évidence à plusieurs reprises au chapitre 3.

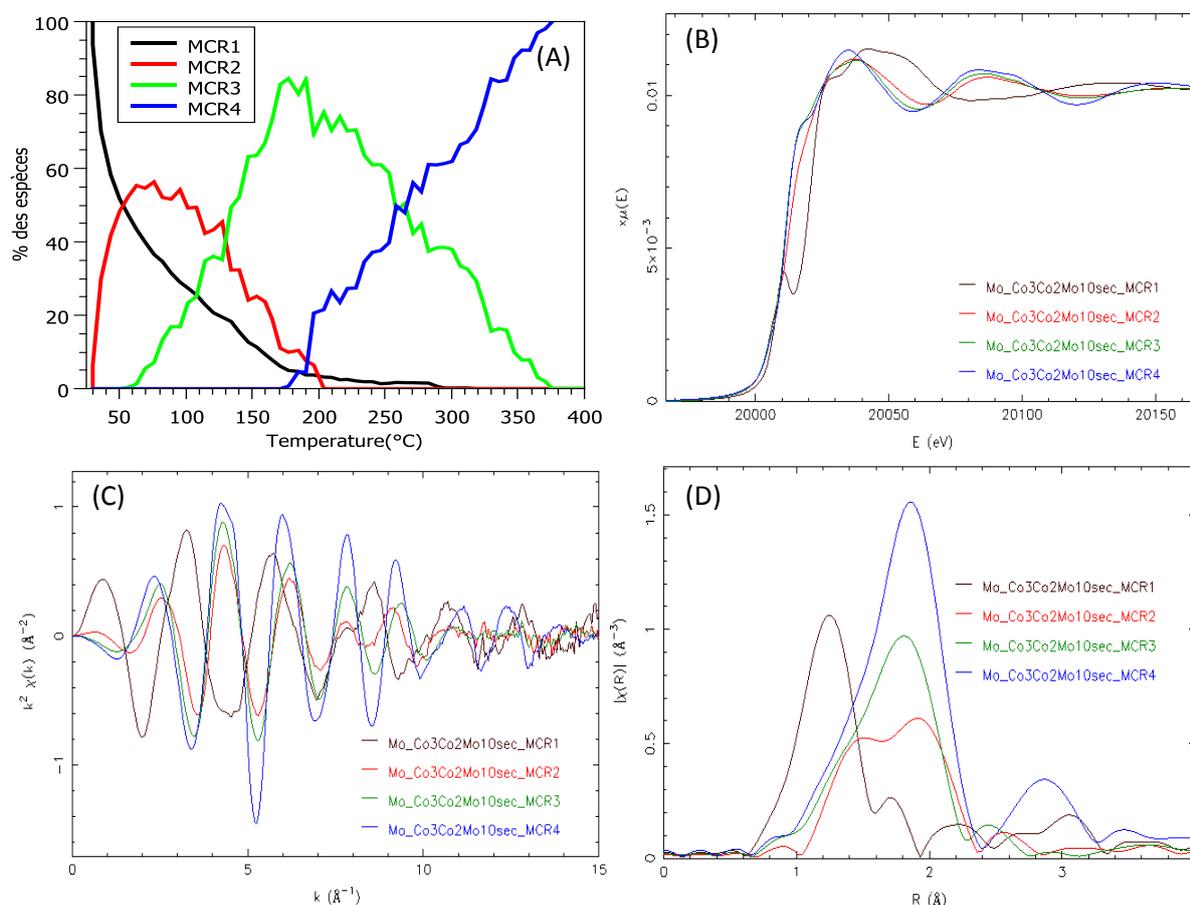


Figure 7 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES et (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des spectres EXAFS pour les composantes obtenues par MCR-ALS pour la sulfuration en température de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ au seuil K du Mo.

Dans le but de déterminer la structure du premier intermédiaire de sulfuration, nous avons comparé la transformée de Fourier obtenue à celle de composés de référence caractérisés dans le chapitre 3, dans ce cas ($[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$ et $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$) (figure 8). Ces deux composés sont constitués du même motif un double pont sulfure Mo-(S_p)-Mo ayant une distance moyenne $d(\text{Mo}-\text{S}_p)$ à 2,30 \AA , avec des ligands disulfures ou (S_2CNET_2) ayant des caractéristiques comparables ($d(\text{Mo}-\text{S}_d)$ à 2,45 \AA). Seul l'échange du ligand O_t par le ligand S_t différencie ces deux composés. La similitude de la transformée de Fourier de MCR2 avec ces deux modèles suggère fortement qu'il faudra considérer un

motif analogue pour rendre compte de l'ordre local dans cet intermédiaire. On remarque enfin que les contributions Mo-Mo sont situées à la même position, ce qui indique que le molybdène dans le composé MCR2 est très probablement au degré d'oxydation +V.

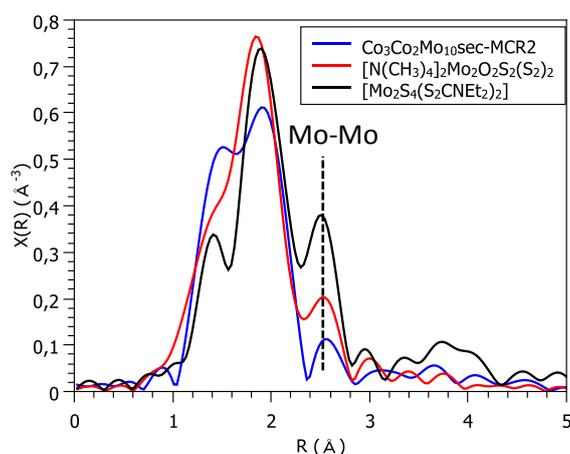


Figure 8 : comparaison des transformées de Fourier obtenues au seuil K du Mo pour l'intermédiaire de sulfuration (MCR2) de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et des composés de référence au molybdène ($[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$ (Int*0,5) et $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$)

Les résultats des simulations des spectres obtenus par MCR-ALS pour celles facilement identifiables sont présentés en annexe (tableau S1). Le second intermédiaire MCR3 est connu, il possède toutes les distances caractéristiques de MoS_3 mise en évidence dans le chapitre 3. Enfin l'espèce finale MCR4 correspond bien à MoS_2 puisque l'on retrouve les liaisons Mo-S à 2,40 Å et Mo-Mo à 3,17 Å. Les spectres des simulations sont présentés en annexe, figures S12 et S13. Nous discuterons la structure de l'intermédiaire MCR2 de façon globale dans la discussion générale de cette partie de chapitre en 1.7.

1.3.2. Sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Co

Le traitement des données expérimentales obtenues au seuil K du cobalt pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ par MCR-ALS est plus compliqué. En effet, à 400°C le spectre XAS est un mélange de spectres, celui de la phase active CoMoS ainsi que ceux des sulfures de cobalt.

Au seuil du cobalt, l'évolution des spectres XAS observée pendant la sulfuration du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ est présentée sur la figure 9. On observe que la transition est très rapide, la raie blanche caractéristique d'un cobalt dans un environnement oxyde disparaît dès 50°C, ce qui est confirmé par la variation de l'intensité à 7733 eV (correspondant au maximum de la raie blanche) présentée figure 9 (B). La variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption est également en accord avec cette observation puisque l'énergie décroît très fortement dès l'ajout de H_2S , ce qui est relié à la substitution des oxygènes par des sulfures.

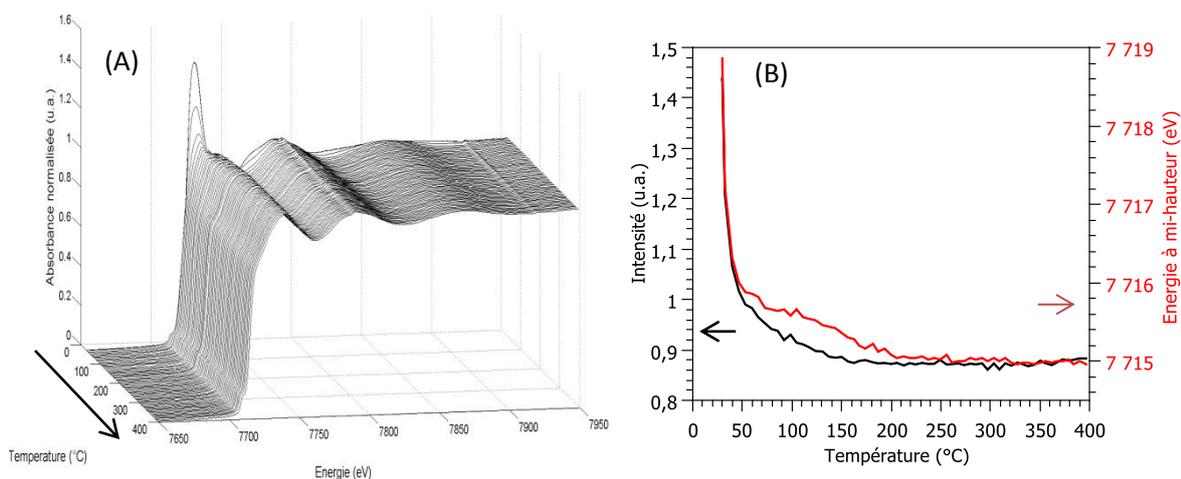


Figure 9 : (A) Variation en fonction de la température des spectres XANES mesurés au seuil K du cobalt pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et (B) évolution de l'intensité de la raie blanche et de l'énergie à mi-hauteur

Les résultats ACP montrent que 4 composantes sont nécessaires pour expliquer la variance des spectres expérimentaux mesurés durant la sulfuration au seuil K du cobalt de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ supporté (figure S14). Les conditions utilisées en MCR-ALS sont présentées en annexe figure S15. Lorsque la MCR-ALS est effectuée avec 4 composantes (figure 10) on obtient deux sulfures de cobalt (spectres vert et bleu). En revanche le spectre intermédiaire rouge possède un reste de raie blanche et ne semble donc pas être une composante pure.

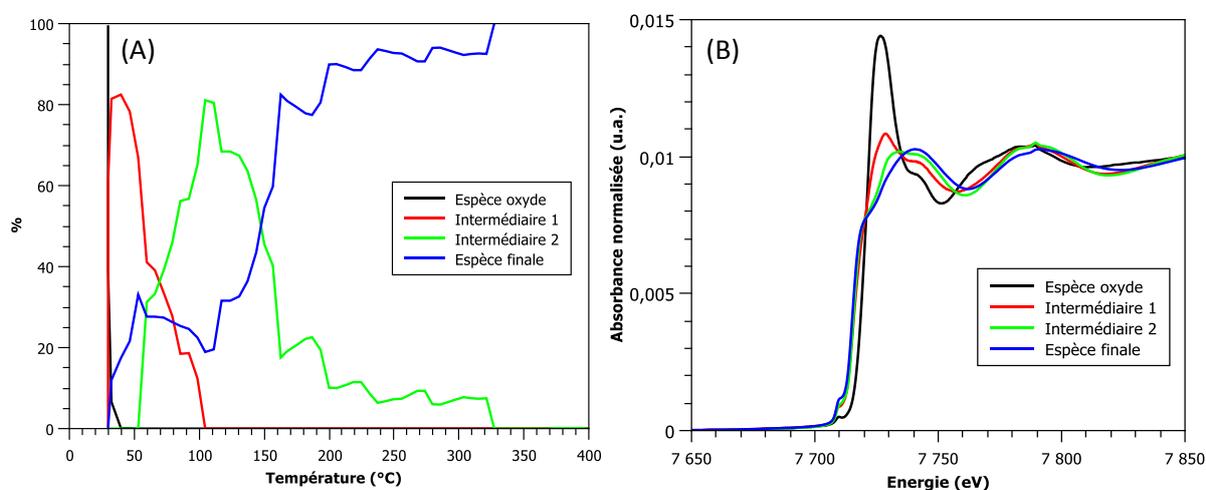


Figure 10 : (A) profils de concentration et (B) spectres XANES au seuil K du cobalt obtenus par MCR-ALS pour 4 composantes pendant la sulfuration du cobalt dans $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

L'impossibilité de séparer de façon significative les composantes sulfures et oxydes mises en jeu lors du traitement de ces données suggère que nous atteignons les limites de la MCR-ALS. Ce jeu de données présente une déficience de rang. Nous avons étudié dans le chapitre précédent la sulfuration du cobalt seul supporté sur alumine et les résultats montraient la formation successive de deux sulfures de cobalt, CoS_2 et Co_9S_8 . Les données « sulfures » supportés obtenues pendant la sulfuration du catalyseur CosecAl et présentées figure 11 ont été utilisées dans l'analyse MCR-ALS de la sulfuration du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ supporté en faisant comme hypothèse que si des espèces sulfures

monométalliques se forment les spectres XAS qui les caractérisent devraient être assez proches de ceux mis en évidence sur CosecAl.

Pour cela, lors de l'analyse par MCR-ALS une partie de la rampe en température de la sulfuration de CosecAl (celle ne contenant plus l'oxyde initial mais uniquement CoS_2 et Co_9S_8) est ajoutée aux données de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec pour exacerber les composantes sulfures de la sulfuration et ainsi séparer correctement l'oxyde initial des espèces sulfures de cobalt.

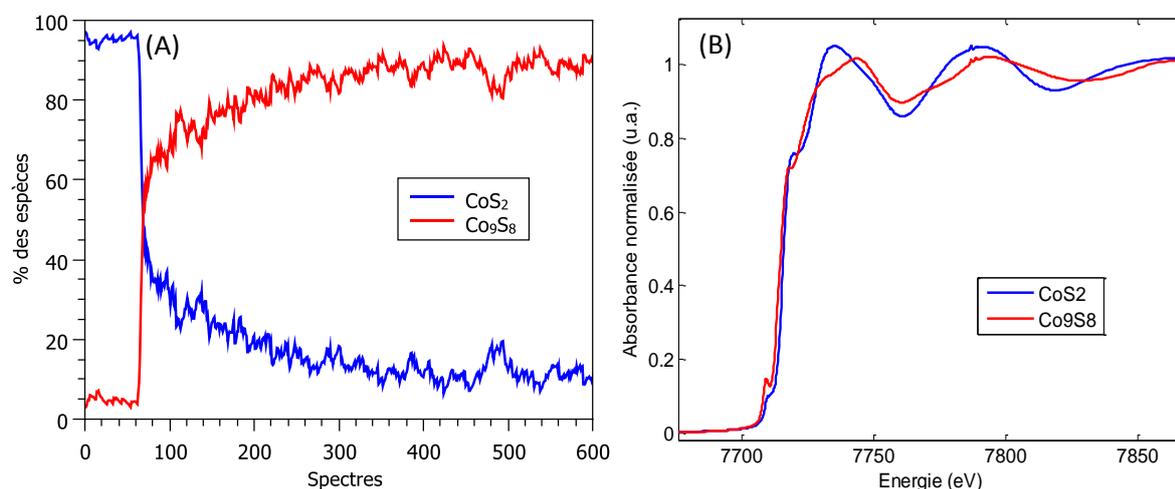


Figure 11 : résultats MCR-ALS obtenus au seuil K du cobalt pour la sulfuration de la partie « sulfure » ne contenant plus l'oxyde de départ pour CosecAl sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (conditions figure S14)

L'analyse par MCR-ALS a donc été effectuée en utilisant 4 composantes principales (figure S17). La figure 12 représente les profils de concentration tels qu'ils ont été obtenus après analyse MCR-ALS, c'est-à-dire avec la partie contenant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec et celle contenant la partie « sulfure » de CosecAl. Le résidu associé à cette décomposition (figure S18) et la comparaison entre le premier spectre expérimental et la composante MCR1 obtenue par MCR-ALS (figure S19) sont satisfaisants.

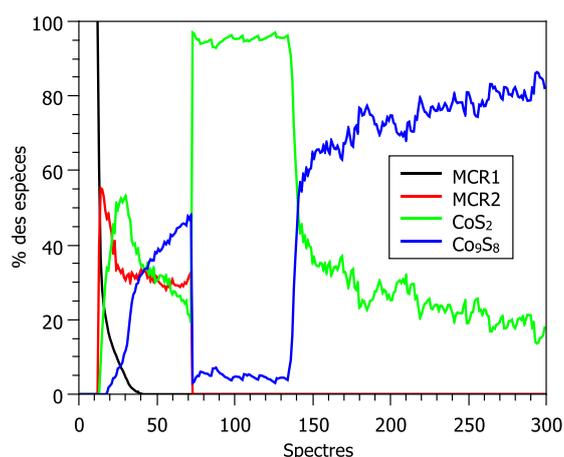


Figure 12 : profils de concentration de la rampe $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec au seuil K du cobalt lorsque l'on utilise les données de fin de rampe de CosecAl pour l'analyse MCR-ALS

Les profils de concentration de chaque composante présente durant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec sont présentés figure 13(A). L'oxyde initial décroît très rapidement puisqu'à 50°C il n'en reste plus que

25%. Ce résultat est en accord avec l'observation qui avait été faite sur la figure 9 présentant l'évolution des spectres XANES en fonction de la température. On forme alors simultanément deux espèces MCR2 et CoS_2 . Le profil de concentration de l'espèce MCR2 a une forme de cloche avec un maximum à 40°C à 55% qui décroît ensuite dans l'intervalle de température 40-100°C pour atteindre environ 35%, valeur qui ne changera pratiquement plus durant le reste de la sulfuration. Le sulfure de cobalt CoS_2 se transforme progressivement en un second sulfure de cobalt monométallique, Co_9S_8 . A la fin de la rampe en température, on a 33% de MCR2, 19% de CoS_2 et 48% de Co_9S_8 . Notons le profil décroissant de CoS_2 en fin de rampe. Le niveau d'absorption brute reliée à l'adsorption/désorption de H_2S suit l'évolution sommée des espèces MCR2 et CoS_2 , avec dans un premier temps une consommation forte de H_2S lors de la formation de MCR2 puis CoS_2 et une désorption lors de la transition de CoS_2 vers Co_9S_8 . La spéciation au cobalt obtenue par combinaisons linéaires des spectres en début et fin de palier ne montre pas de variations significatives : on a $43\pm 1\%$ de phase CoMoS, $13\pm 1\%$ de phase CoS_2 et 43% de Co_9S_8 .

Il semble important ici de mentionner que le motif « CoMoS » formé et révélé par la spéciation par XAS au seuil K du cobalt dès la mise en contact du catalyseur avec H_2S n'est pas à proprement parlé la phase active, puisque la formation de MoS_2 n'arrive que bien plus tard dans la cinétique de sulfuration. Il s'agit donc d'un cobalt sulfuré coordonné à un molybdène. Il faut donc distinguer deux phases CoMoS, celle qui correspond au motif Co-S-Mo et qui se forme à basse température lorsque la phase active MoS_2 n'est pas encore formée et la phase active CoMoS (qui est présente lorsque MoS_2 est présent) qui correspond bien au cobalt en décoration des feuillettes. Malheureusement, la spectroscopie d'absorption des rayons X ne permet pas de les différencier car du point de vue de l'ordre local autour du cobalt, l'information est quasi identique.

Les spectres XANES et les oscillations EXAFS des espèces obtenues par MCR-ALS sont présentés figure 13 (B) et (C). L'analyse de la position du seuil d'absorption montre bien que l'on obtient un oxyde et trois sulfures de cobalt, ce qui est confirmé sur les oscillations EXAFS qui sont proches pour les espèces MCR2, CoS_2 et Co_9S_8 .

Le résultat des simulations des espèces obtenues par MCR-ALS est présenté tableau 3 (spectres des simulations figures S20 à S22). L'espèce inconnue MCR2 possède 4 liaisons Co-S à 2,23 Å et 0,3 contributions Co-Mo à 2,79 Å. On a donc un cobalt dans un environnement soufré qui possède des contributions Co-Mo, il s'agit donc d'une espèce mixte Co-Mo. Il est important de noter que les distances obtenues sont bien en accord avec celles de la phase CoMoS [24][25] reportée dans la littérature.

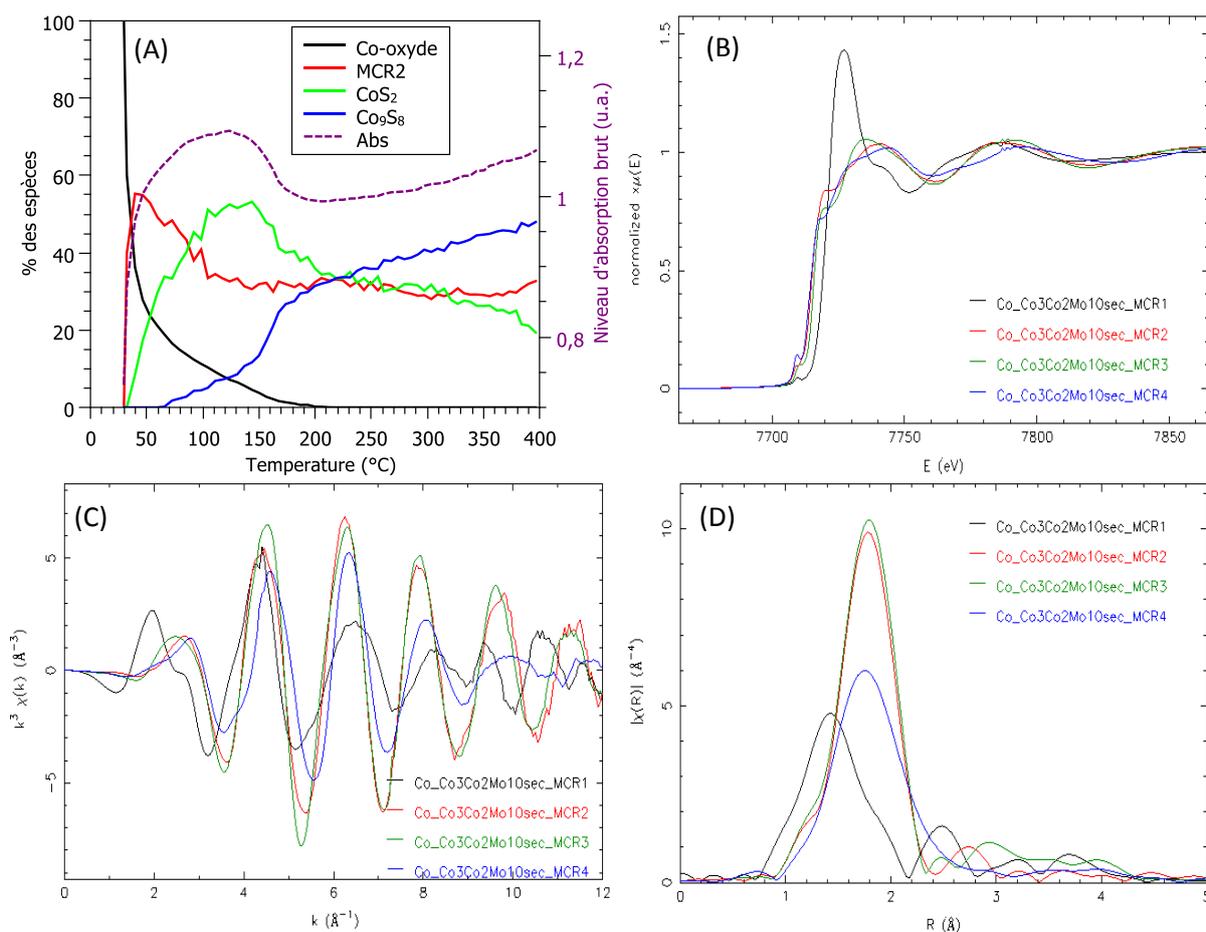


Figure 13 : (A) Profils de concentration, (B) spectres XANES, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des spectres purs obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration du cobalt dans $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

Tableau 3 : Résultat des simulations de la phase Co supplémentaire MCR2 (entre 1 et 3 Å), CoS_2 (entre 1 et 4,2 Å) et Co_9S_8 (entre 1 et 4,2 Å) obtenues lors de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$.

MCR2	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Co-S	$4,3 \pm 0,1$	2,23	2,24	0,005	3,03	0,002	364
Co-Mo	$0,3 \pm 0,1$	2,79	2,79	0,001			
CoS_2	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Co-S	6*	2,25	2,32	0,007	0,90	0,005	333
Co-S	6*	3,49	3,48	0,014			
Co-S	2*	3,64	3,74	0,007			
Co-Co	12*	3,71	3,91	0,034			
Co-S	6*	4,62	4,55	0,014			
Co_9S_8	N exp	R(Å) exp	R(Å) DRX	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Co-S	$3,7 \pm 0,1$	2,20	2,22	0,010	0,30	0,001	41
Co-Co	$3,1 \pm 0,2$	2,53	2,50	0,016			

*valeurs fixes, issues de la structure cristallographique

Le spectre XANES et les oscillations EXAFS de cette phase mixte CoMoS sont présentés figure 14. Nous avons donc pu par cette méthode séparer différents sulfures de cobalt pour obtenir le spectre de la phase active CoMoS.

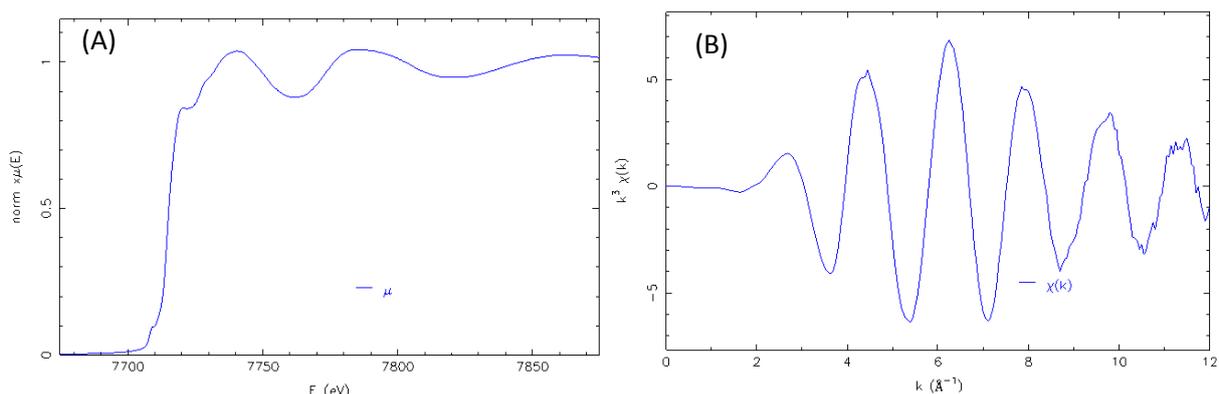


Figure 14 : (A) spectre XANES et (B) oscillations EXAFS de la phase supplémentaire obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ (seuil K du cobalt)

La dérivée première du spectre XAS obtenu après sulfuration, à température ambiante, est analysée à partir de la combinaison linéaire des dérivées premières des 4 composantes obtenues pendant la rampe en température de la sulfuration du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ (figure 15). La simulation est faite sur la dérivée première du spectre XAS car elle permet d'obtenir des résultats cohérents en regard de ceux obtenus pendant la rampe, contrairement à une simulation faite sur le spectre XANES. Une simulation sur la dérivée première permet de privilégier la position en énergie du seuil et être moins affectée par les petites variations de forme dans le seuil que l'on a pu observer dans le chapitre 4 sous l'effet de la taille des particules et/ou de la descente en température. A température ambiante on obtient donc 39% de phase CoMoS , 26% de CoS_2 et 35% de Co_9S_8 . La proportion de phase CoMoS est peu modifiée lors de la descente en température, en revanche on observe un enrichissement en CoS_2 , Co_9S_8 diminuant significativement. La « reformation » de CoS_2 lors de la descente en température avait également été observée sur les catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ du chapitre 4.

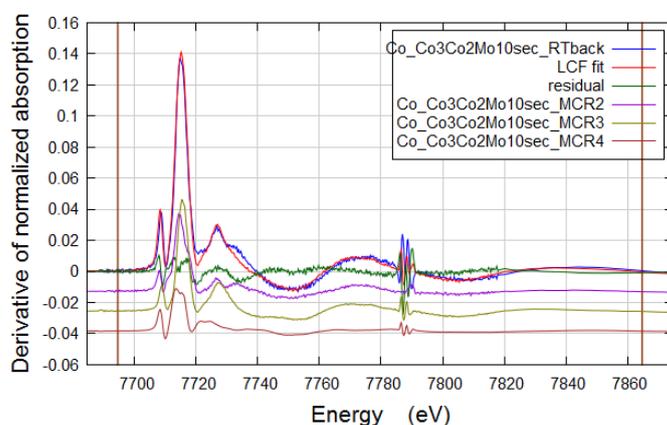


Figure 15 : combinaison linéaire du spectre obtenu après sulfuration du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ à température ambiante (Rf : 0,0246 ; χ^2_{red} : 0,0000142 ; enot 0)

Dans la suite de ce chapitre, les spéciations des phases cobalt (et ensuite nickel) à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante seront systématiquement reportées sous forme de tableaux, comme le tableau 4.

Tableau 4 : pourcentages des phases CoMoS , CoS_2 , Co_9S_8 et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et fin de palier, et à température ambiante RTback)

	Catalyseur	%CoMoS	% CoS ₂	% Co ₉ S ₈	% oxyde
1	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec 400°C	42	14	44	0
	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec fin palier	44	13	43	0
	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec RTback	39	26	35	0

I.4. Sulfuration du catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ déshydraté

La déshydratation des catalyseurs d'hydrotraitement est connue pour ralentir la formation de la phase active, car l'interaction entre les polyoxomolybdates et le support devient plus importante, comme reporté dans la littérature [12].

I.4.1. Sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du Mo

Les résultats du suivi par XAS de la sulfuration du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil du molybdène sont présentés en figure 16. Comme pour le catalyseur séché, l'évolution des spectres XANES pendant la sulfuration est caractéristique, puisque le pré-seuil présent à température ambiante disparaît au profit d'un épaulement caractéristique d'un molybdène sulfuré. Sur l'évolution de la transformée de Fourier, la contribution Mo-O diminue et il y a formation de contributions Mo-S et Mo-Mo qui correspondent à MoS_2 . Comme attendu, l'évolution des spectres XANES et des transformées de Fourier semble plus lente que celle observée figure 5 pour le catalyseur séché. Par exemple le pré-seuil caractéristique de l'état oxyde est présent jusqu'à 90°C contre 60°C pour le catalyseur séché. On notera quelques absences de spectres entre 50 et 200°C associées à des défaillances informatiques lors de l'acquisition des données.

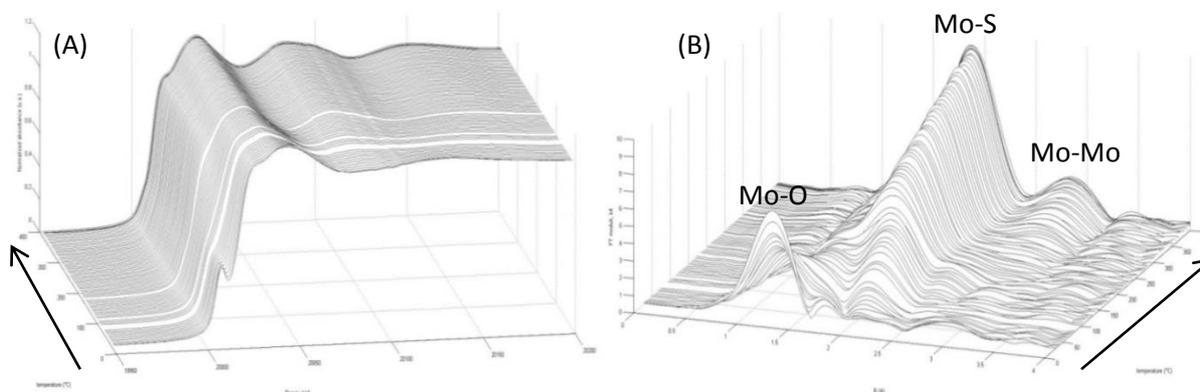


Figure 16 : évolution des spectres XANES et des transformées de Fourier des spectres expérimentaux obtenus au seuil K du Mo pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy

Les conditions utilisées pour la MCR-ALS en utilisant 4 composantes (figure S23) ainsi que la comparaison des spectres expérimentaux et des composantes obtenues par MCR-ALS sont reportées en annexe (figure S24 à S26). L'évolution de la concentration des espèces pour le catalyseur HPA après déshydratation montre trois transitions (figure 17 A). La première a lieu entre l'oxyde initial et la composante MCR2, pour obtenir à 125°C environ 65% de MCR2. Ce premier intermédiaire se transforme en un second intermédiaire, qui atteint 85% de concentration à 220°C. Enfin, MoS_2 se forme pour atteindre 100% à 400°C. L'énergie à mi-hauteur du premier intermédiaire est à 20011,5 eV et celle de l'espèce MCR3 est à 20010,7 eV. Tout comme pour le catalyseur séché, la corrélation entre

position de seuil et degré d'oxydation ne permet pas de trancher sur le degré d'oxydation du Mo sans complément d'information sur les distances Mo-Mo.

Les spectres XANES et les oscillations EXAFS des espèces obtenues par MCR-ALS sont présentés figure 17 (B) et (C). Pour ce catalyseur déshydraté les observations sont les mêmes que pour le catalyseur séché, à savoir l'obtention d'une espèce MCR3 dont le degré d'oxydation du molybdène est identique à celui du Mo(IV) dans MoS₂.

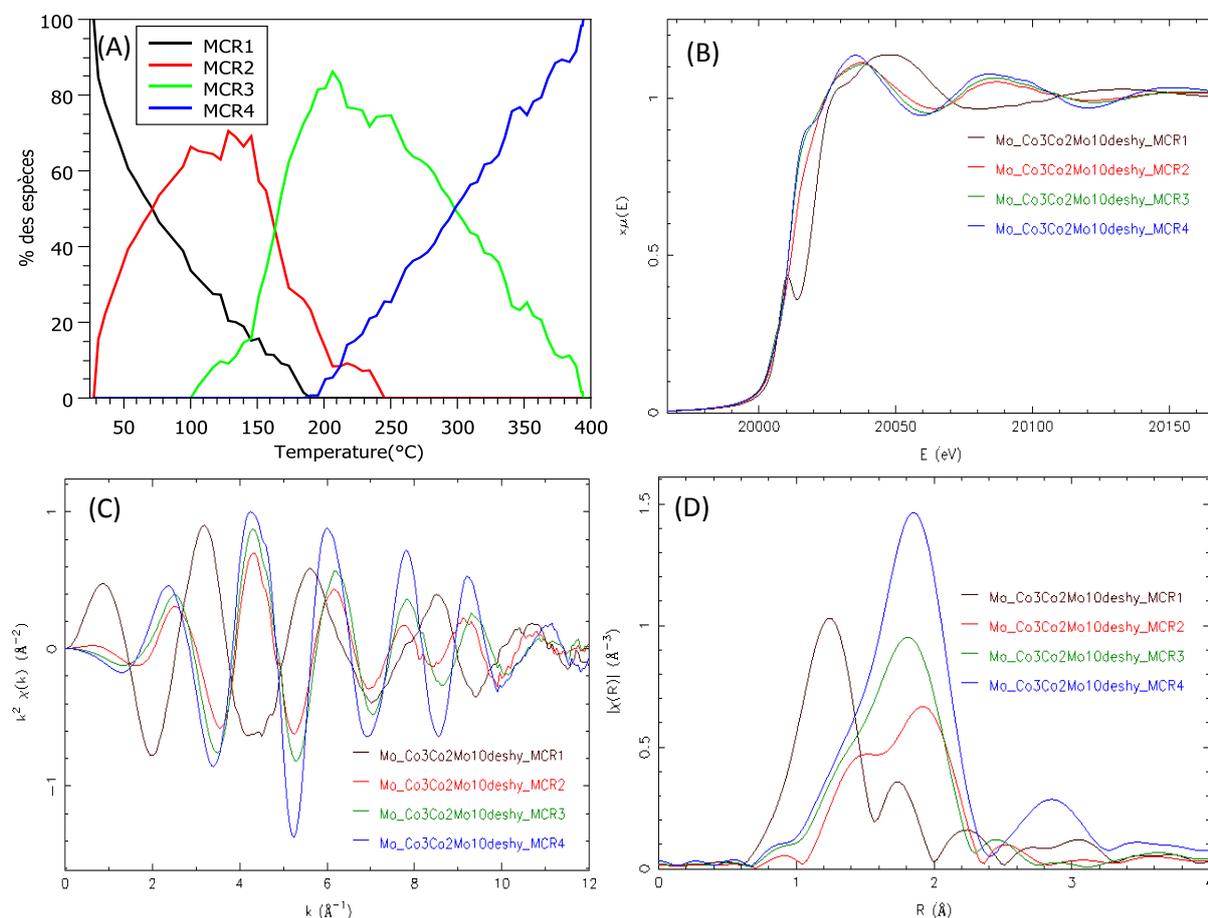


Figure 17 : (A) spectres XANES et (B) oscillations EXAFS et (C) transformées de Fourier obtenues par MCR-ALS pour le catalyseur Co₃Co₂Mo₁₀-deshy (seuil K du Mo)

La comparaison de l'espèce MCR2 obtenue avec le catalyseur Co₃Co₂Mo₁₀-deshy à celle de Co₃Co₂Mo₁₀-sec montre que les deux espèces formées sont rigoureusement les mêmes (figure 18). La sulfuration du catalyseur après séchage et après déshydratation *in-situ* présente donc un intermédiaire oxysulfure commun.

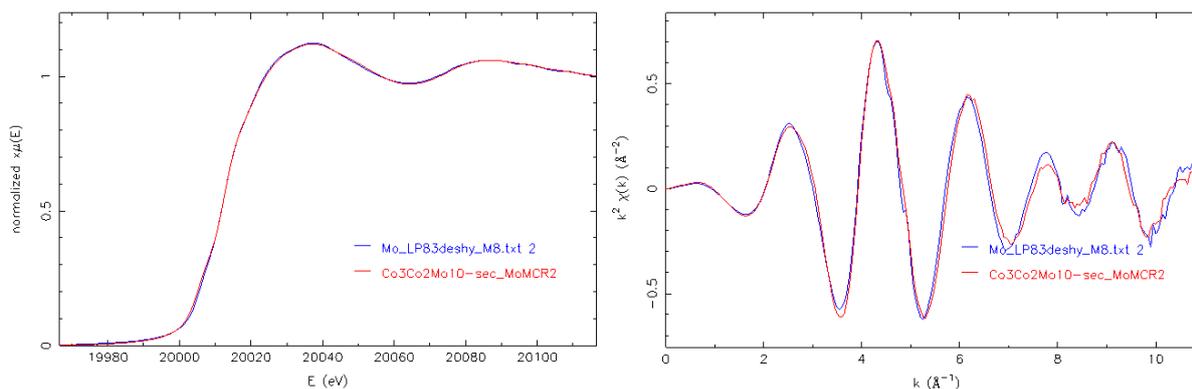


Figure 18 : comparaison des deux 1^{er} intermédiaires, MCR2, obtenus par MCR-ALS pendant la sulfuration du catalyseur séché (en rouge) et déshydraté (en bleu)

La troisième composante obtenue en MCR-ALS possède 4,6 liaisons Mo-S à 2,39 Å et une contribution à 2,79 Å caractéristique de MoS₃. En fin de rampe on obtient bien MoS₂ (tableau S2).

1.4.2. Sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-deshy au seuil K du Co

Le suivi de l'évolution des spectres XANES pendant la sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-deshy par absorption des rayons X au seuil K du cobalt est présenté en figure 19. La raie blanche intense de l'oxyde de cobalt à température ambiante disparaît au profit d'un épaulement caractéristique d'un cobalt sulfuré. On remarque néanmoins que la décomposition de cette raie blanche est moins brutale pour le catalyseur déshydraté que pour le catalyseur séché. En effet cette disparition survient ici vers 200°C (figure 19 B).

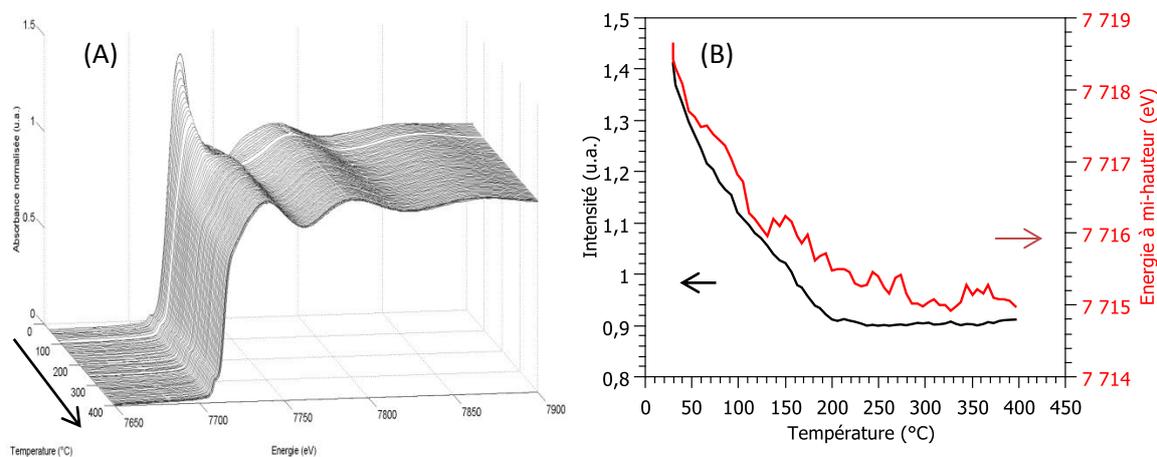


Figure 19 : (A) évolution des spectres XANES expérimentaux obtenus au seuil K du Co pendant la sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-deshy et (B) variation de l'intensité de la raie blanche (à 7727 eV) et de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température

Nous avons eu dans un premier temps la même approche pour connaître la spéciation du cobalt pour Co₃Co₂Mo₁₀-deshy que pour le catalyseur séché en introduisant seulement les données de CosecAl avec concentration imposées. Cet essai converge mais en donnant des résultats absurdes, la composante 2 ne correspondant pas à un spectre XAS (figure S30). Nous avons donc procéder en imposant le spectre de MCR2 comme étant identique au spectre de la phase CoMoS obtenu pendant la sulfuration du catalyseur séché. Les conditions de minimisation pour cette analyse MCR-ALS sont présentées en annexe, figures S31 et S32. Le résidu associé à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS est important (figure S32), la minimisation présentée figure 20 n'est donc pas totalement satisfaisante. La concentration de l'oxyde de cobalt

initial décroît dès la mise sous H₂S/H₂ pour former le motif Co-S-Mo qui atteint son maximum de 70% à 120°C, puis se stabilise à environ 30% à cause de la formation des phases monométalliques (figure 20). Pour le catalyseur après déshydratation la phase CoS₂ se forme plus tardivement, puisqu'elle commence à apparaître vers 120°C.

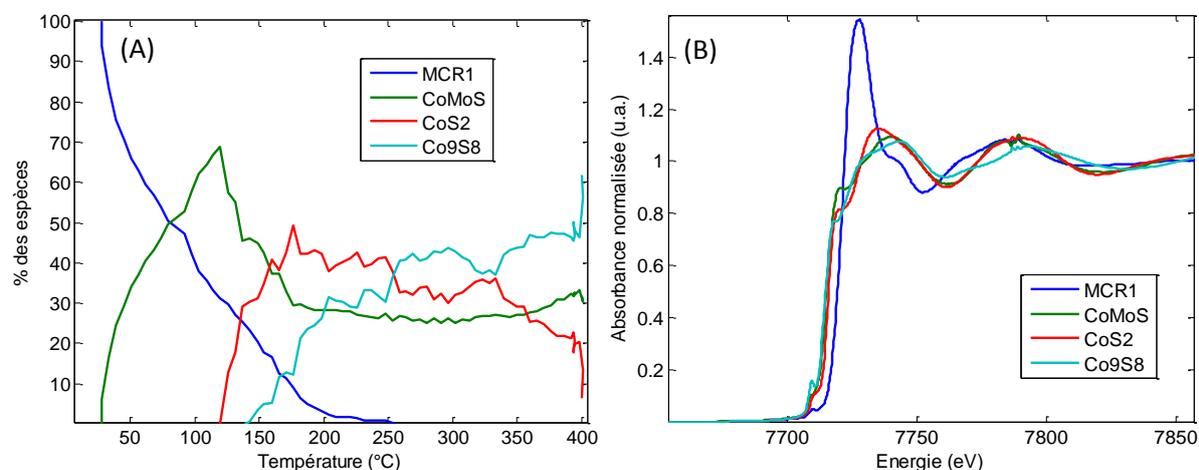


Figure 20 : (A) profils de concentration et (B) spectres XANES obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration en température de Co₃Co₂Mo₁₀-deshy au seuil K du Co sous 10% H₂S/H₂

La seule variable de l'analyse MCR-ALS réalisée dans les conditions conduisant aux résultats de la figure 20 se fait donc sur le spectre oxyde, MCR1. La figure 21 compare le spectre MCR1 obtenu par MCR-ALS au premier spectre expérimental. La correspondance entre les deux spectres n'est pas parfaite, mais est plutôt bonne compte tenu des contraintes importantes imposées au jeu de données.

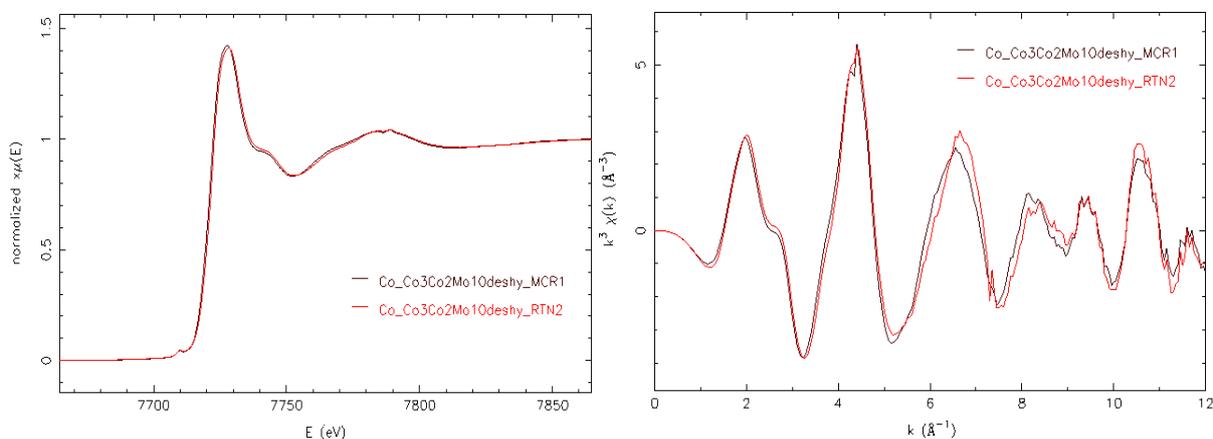


Figure 21 : comparaison entre le spectre XAS de MCR1 (noir) obtenu par MCR-ALS et le premier spectre expérimental (rouge)

Le tableau 5 compare les spéciations en cobalt pour le catalyseur Co₃Co₂Mo₁₀-deshy. La spéciation à température ambiante est obtenue à partir de la simulation de la dérivée première (figure S33). On notera que le pourcentage de phase CoMoS varie peu pendant la descente en température, en revanche on observe la réapparition de la phase CoS₂.

Tableau 5 : pourcentages des phases CoMoS, CoS₂, Co₉S₈ et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et fin de palier, et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%CoMoS	% CoS ₂	% Co ₉ S ₈	% oxyde
------------	--------	--------------------	----------------------------------	---------

2	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy 400°C	49	0	49	2
	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy fin palier	47	0	51	2
	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy RTback	41	19	32	0

I.5. Catalyseur HPA calciné, Co₃Co₂Mo₁₀-cal

I.5.1. Sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du Mo

La figure 22 présente l'évolution des spectres XANES et des transformées de Fourier des spectres EXAFS obtenus lors de la sulfuration du catalyseur préparé par voie HPA après calcination.

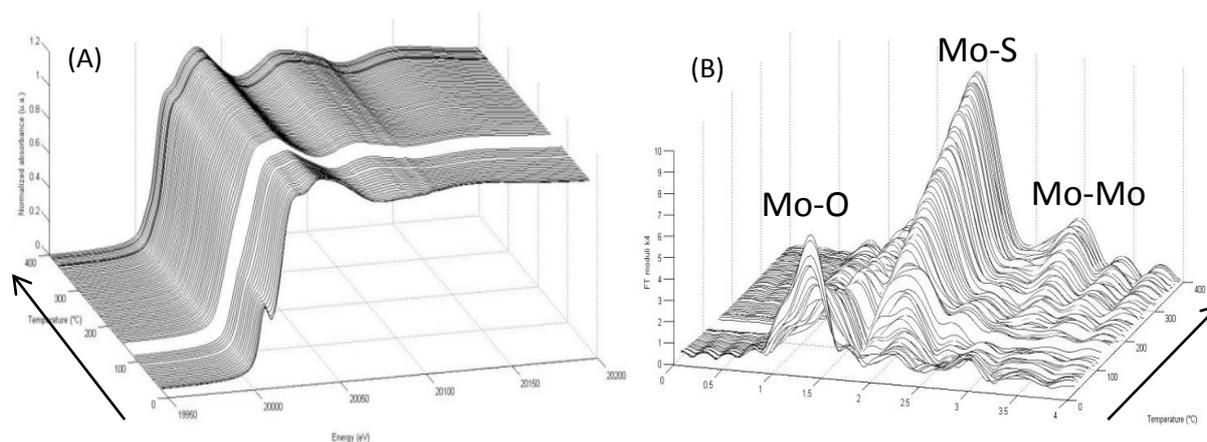


Figure 22 : évolution (A) des spectres XANES et (B) des transformées de Fourier des spectres expérimentaux obtenus au seuil K du Mo pendant la sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-cal

Les conditions de l'analyse MCR-ALS avec 4 composantes (figure S34) sont regroupées dans les figures S35 à S37. Les résultats au seuil K du Mo pour le catalyseur HPA présentent deux intermédiaires lors de la sulfuration. En effet, l'oxyde initial, MCR1 se transforme en un premier intermédiaire, MCR2 (en rouge, figure 23). Cette espèce représente à son point le plus haut 40% du mélange à 100°C. A partir de 100°C cet intermédiaire est consommé au profit d'un deuxième intermédiaire de réaction, MCR3 en vert, qui est présent à 70% à 200°C. Enfin, à partir de 200°C la phase sulfurée finale MoS₂ se forme et la sulfuration est totale à partir de 380°C. Les spectres XANES et les oscillations EXAFS de l'espèce MCR2 (figure 23 (B) à (D)) ne possède pas les mêmes contributions que pour les deux catalyseurs étudiés après séchage (figure 7 (B) à (D) et figure 17 (B) à (D)), il s'agit donc d'une nouvelle espèce intermédiaire. L'analyse de la position du seuil semble indiquer la présence d'un molybdène (IV) possédant néanmoins un léger épaulement au niveau du pré-seuil suggérant éventuellement la présence d'oxygènes.

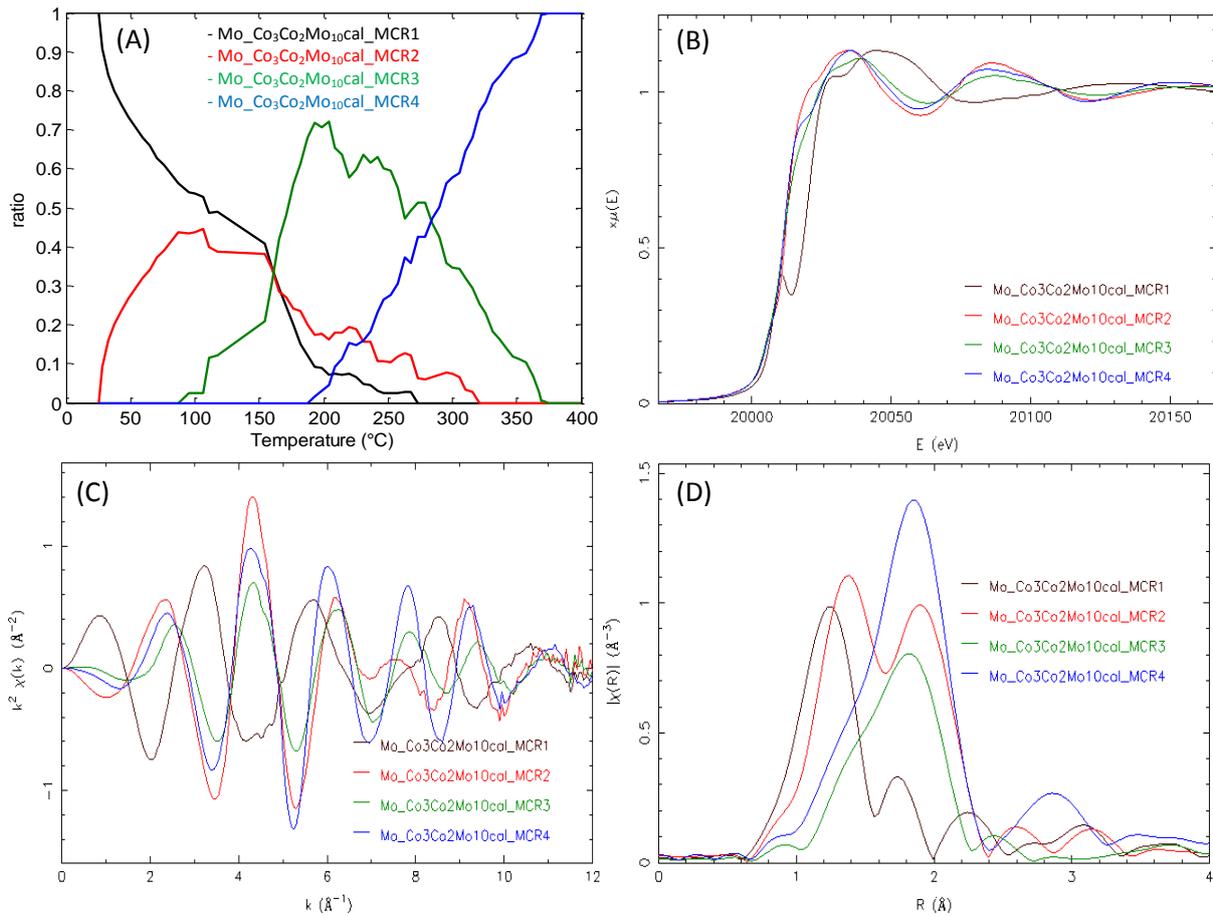


Figure 23 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier obtenues par MCR-ALS pour le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (seuil K du Mo)

Le premier intermédiaire de sulfuration obtenu avec le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ est comparé aux composés de référence $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ et $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ (figure 24). On remarque que la contribution à 1,3 Å (sans correction de phase) semble contenir à la fois des liaisons Mo-O terminales du composé $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ et des liaisons Mo-S terminales du composé $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$. Des contributions de ligands sulfurés à plus grande distance pour rendre compte de la contribution localisée autour de 2 Å (sans correction de phase) sont également attendues.

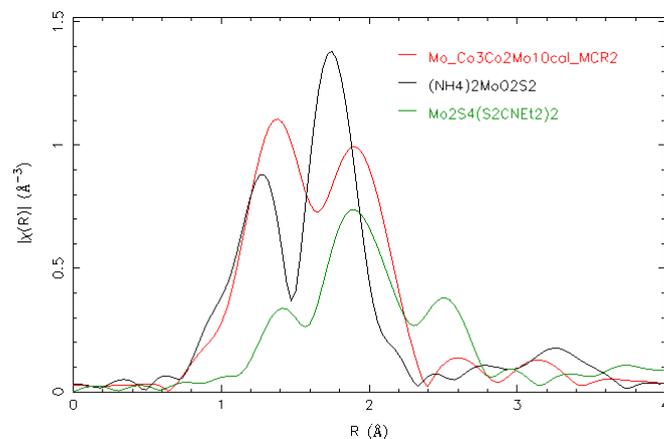


Figure 24 : comparaison des transformées de Fourier obtenues au seuil K du Mo pour l'intermédiaire de sulfuration (MCR2) de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et des composés de référence au molybdène $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ et $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$

La simulation des espèces MCR3 et MCR4 présentée dans le tableau S3 confirme que le second intermédiaire de réaction, avec ses contributions à 2,40 Å et 2,78 Å n'est autre que MoS₃ et que l'espèce finale obtenue est bien MoS₂.

La calcination du catalyseur avant sulfuration modifie le mécanisme de formation de la phase active au seuil K du molybdène puisque le premier intermédiaire de réaction est différent de celui observé sur les catalyseurs seulement séchés.

1.5.1. Sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du Co

Les résultats de la sulfuration au seuil K du cobalt pour le catalyseur HPA après calcination sont présentés figure 25. La variation de l'intensité de la raie blanche (à 7726 eV) décroît rapidement tout comme l'énergie à mi-hauteur. Le spectre obtenu à 400°C a une forme caractéristique d'un sulfure de cobalt avec une légère persistance de la raie blanche signifiant qu'une partie de l'oxyde est réfractaire à la sulfuration.

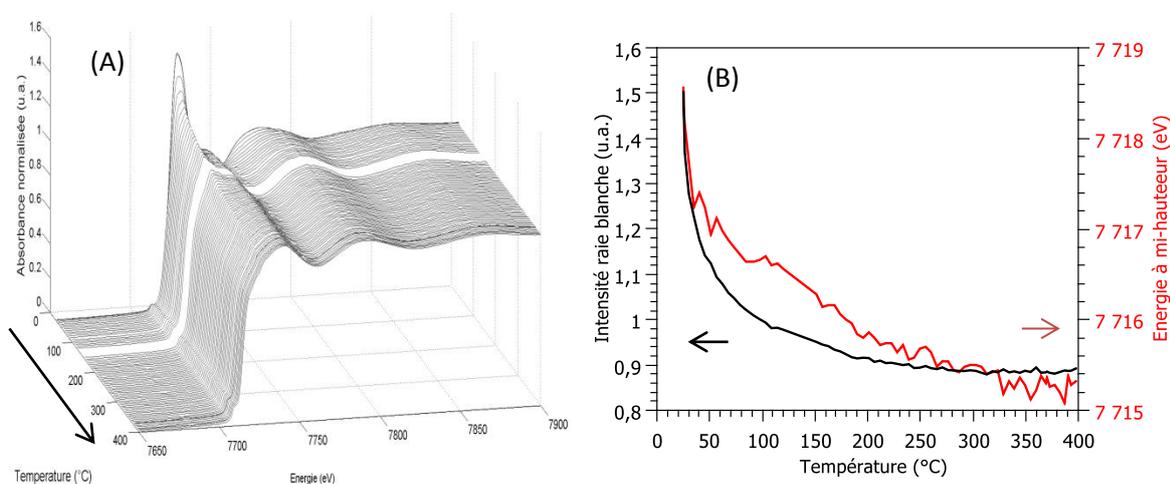


Figure 25 : évolution (A) des spectres XANES expérimentaux obtenus au seuil K du Co pendant la sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-cal et (B) de l'intensité de la raie blanche et de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température de sulfuration

L'analyse par ACP des données collectées pendant la sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du Co est présentée figure S40. Sur le « scree plot » on observe une rupture de pente entre la 4^{ème} et la 5^{ème} composante, cependant les deux autres représentations semblent indiquer la présence de 3 composantes principales. Cependant pour rester dans l'approche que nous avons utilisée pour les 2 catalyseurs, nous avons décidé que l'analyse MCR-ALS serait faite avec 4 composantes quitte à voir l'une des composantes disparaître dans le profil de concentration (figure S41). Tout comme pour CoMo déshydraté, la phase CoMoS a été dans un premier temps imposée dans l'analyse. La figure 26 présente les profils de concentration des 4 composantes obtenues par MCR-ALS. Le profil de concentration de l'espèce oxyde diminue pour former d'abord CoS₂, qui est majoritairement présent jusqu'à 120°C. Puis le CoS₂ se transforme en la phase Co₉S₈. Pour le catalyseur calciné, la phase CoMoS commence quant à elle à se former seulement vers 120°C.

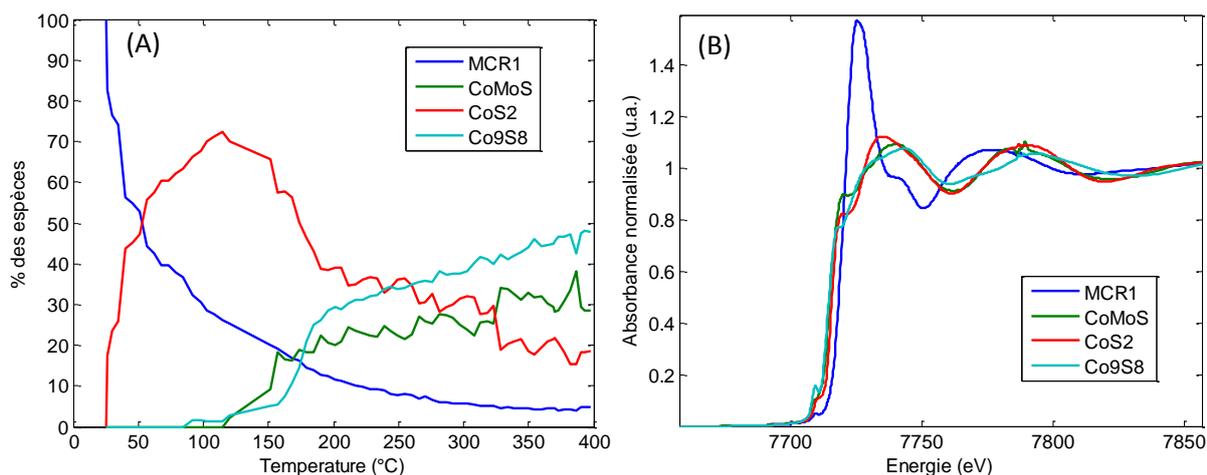


Figure 26 : (A) profils de concentration et (B) spectres XANES obtenus par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Co (spectre de CoMoS imposé)

La comparaison du spectre obtenu par MCR-ALS lorsque le spectre de MCR2 est imposé et du premier spectre expérimental est présentée figure 27. Dans ce cas la correspondance entre les deux spectres est bonne. Il est à noter que contrairement aux autres minimisations réalisées dans ce chapitre pour des données au seuil K du cobalt, cette dernière ne parvient pas à converger, sans doute compte tenu des contraintes trop fortes imposées (figure S42).

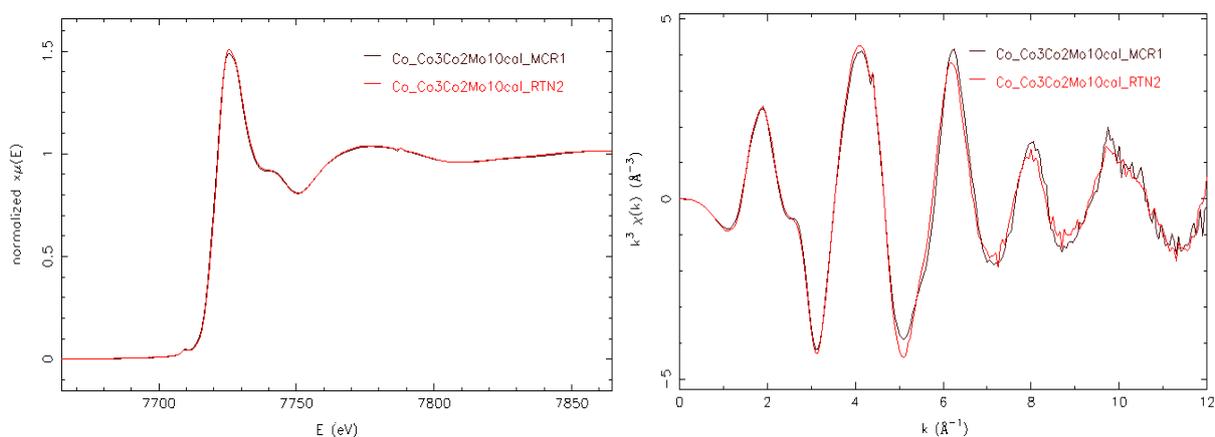


Figure 27 : comparaison du spectre MCR1 obtenu par MCR-ALS au seuil K du Co pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et le premier spectre expérimental

Nous avons donc également procédé à la minimisation par MCR-ALS sans imposer le spectre de CoMoS obtenu sur le jeu de données CoMo sec comme étant celui qui sera obtenu pendant la décomposition de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$. De nouveau, la MCR-ALS ne parvient pas à converger (figure S42) mais restitue des profils et des spectres pour l'espèce initiale et l'espèce mixte CoMoS qui sont loin d'être absurdes comme le montre la figure 28. Le profil de CoS_2 (en rouge) reste globalement le même à basse température, mais le pourcentage de la phase CoMoS (profil vert) est beaucoup plus élevé que lors de la minimisation dite contrainte. Le profil violet est associé à la phase Co_9S_8 .

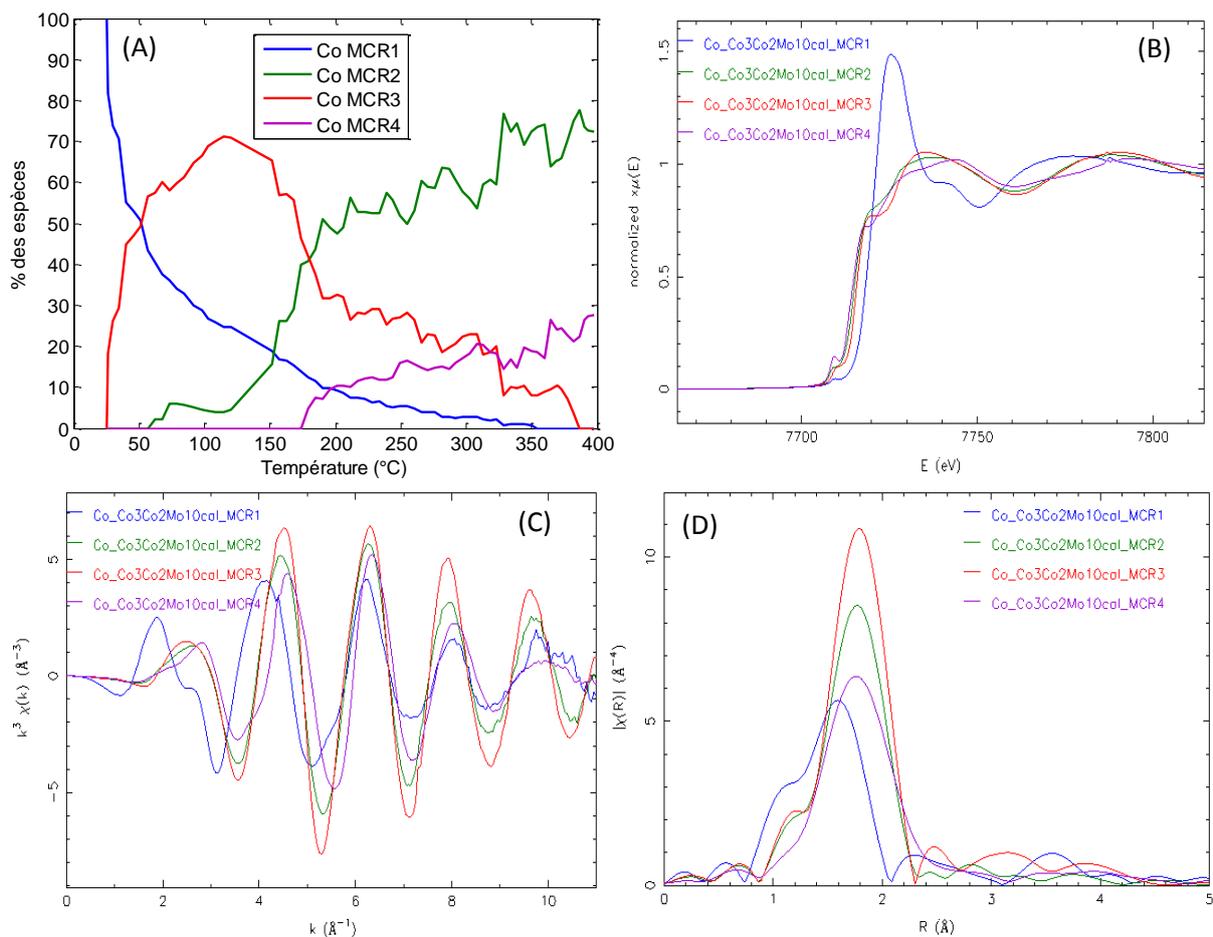


Figure 28 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier obtenus par MCR-ALS à 4 composantes pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (spectre XAS de la phase CoMoS non imposé) (seuil K du Co)

Les deux spectres correspondant à la phase CoMoS obtenus pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et que l'on impose dans la première minimisation du jeu de données du catalyseur calciné et celui obtenu pendant l'analyse sans contrainte de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ présentent des différences importantes dans la partie XANES. En revanche les oscillations EXAFS sont en phases (figure 29).

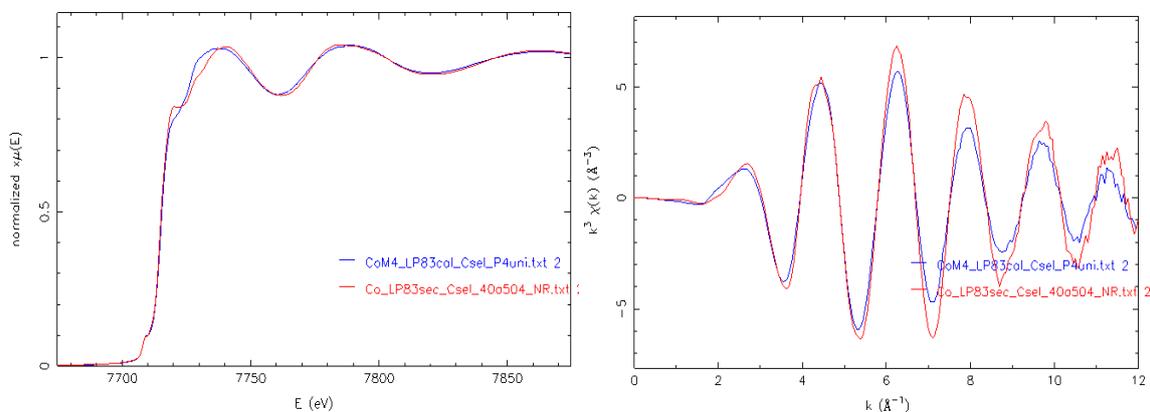


Figure 29 : comparaison des phases CoMoS obtenues pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ (en rouge) et $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (en bleu)

La simulation du spectre MCR2 obtenu par MCR-ALS (non contrainte) montre la présence de 5,4 liaisons Co-S à 2,25 Å (tableau 6). L'ajout d'une contribution Co-Mo à environ 2,8 Å n'a pas permis d'améliorer significativement la simulation. L'absence de mise en évidence d'une contribution Co-Mo remet en question l'identification de cette composante obtenue par MCR-ALS non contrainte à la phase active CoMoS. Si on ajoute à cela la comparaison des spéciations à 400°C et après retour à température ambiante pour les deux modèles présentée au tableau 7 qui montre que des deux méthodes, celle avec contrainte est celle qui est la plus cohérente par rapport à l'observation que nous avons faite précédemment, à savoir que la descente en température ne modifie pas ou peu le pourcentage de phase CoMoS, nous privilégierons pour ce catalyseur les résultats obtenus par MCR-ALS avec la contrainte imposée sur le spectre du CoMoS.

Tableau 6 : Résultat des simulations de la phase MCR2 (entre 1 et 3,0 Å) obtenue lors de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Co (spectres de la simulation en figure S44).

Co-MCR2	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	5,4 ± 0,3	2,25	0,009	2,08	0,014	1307

Tableau 7 : pourcentages des phases CoMoS, CoS_2 , Co_9S_8 et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et fin de palier, et à température ambiante RTback) a= contraint, b= non contraint

	Catalyseur	%CoMoS	% CoS_2	% Co_9S_8	% oxyde
a	$\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ 400°C	41	10	45	4
	$\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ fin palier	41	9	46	4
	$\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ RTback	40	24	32	4
b	$\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ 400°C	56	0	43	1
	$\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ fin palier	56	0	43	1
	$\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ RTback	72	3	23	0

1.6. Sulfuration du catalyseur de référence $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$

1.6.1. Sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ au seuil K du Mo

La figure 30 présente les spectres XANES obtenus lors de la sulfuration du catalyseur préparé par voie classique, c'est-à-dire par co-impregnation de HMA et nitrate de cobalt.

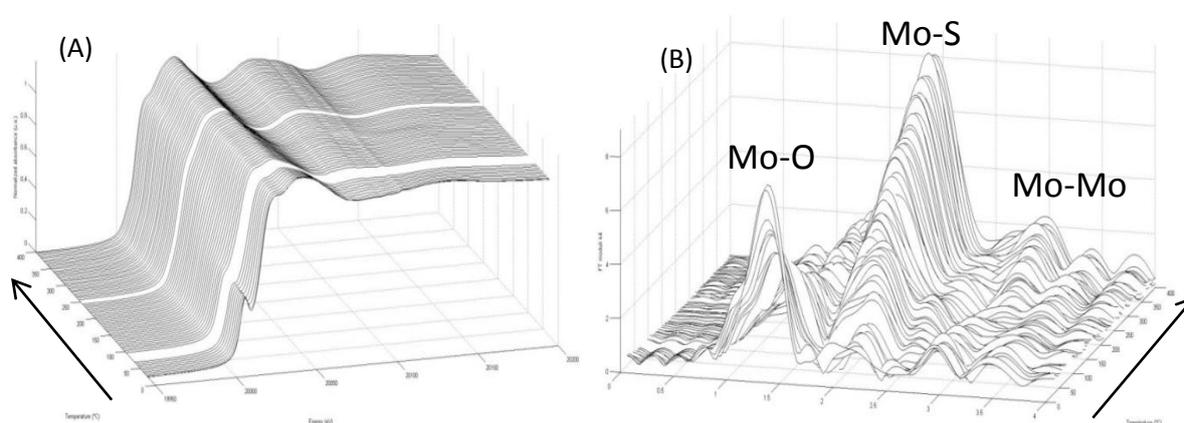


Figure 30 : (A) évolution des spectres XANES et (B) des transformées de Fourier des oscillations EXAFS obtenus au seuil K du Mo pendant la sulfuration en température de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

La MCR-ALS est donc effectuée avec 4 composantes principales (figure S46, conditions figure S47). La sulfuration du catalyseur standard passe par deux intermédiaires de réaction (figure 31). La première espèce, en noir sur la figure, correspond à l'oxide initialement présent et disparaît totalement à 260°C au profit d'un premier intermédiaire, en rouge. L'espèce rouge est prépondérante à 160°C, puis disparaît rapidement au profit d'une seconde espèce intermédiaire, en vert, prépondérante à 220°C. Finalement la seconde espèce intermédiaire se transforme en MoS₂, en bleu, à partir de 200°C. Les spectres XANES des composantes obtenues par MCR-ALS sont présentés figure 31 (B).

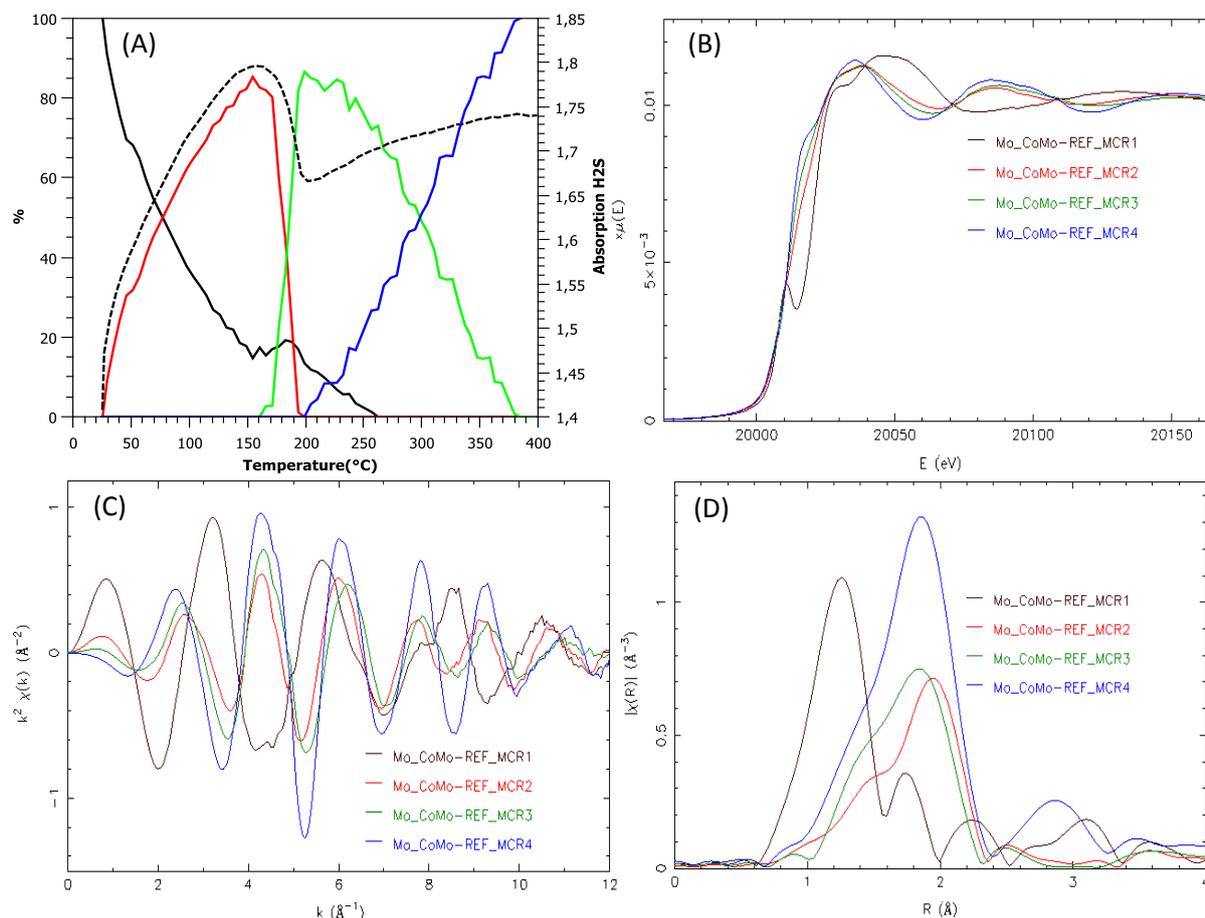


Figure 31 : (A) profils de concentration avec niveau brute d'absorption en pointillé, (B) spectres XANES, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration en température de Co_{0,5}Mo-REF (seuil K du Mo)

Le premier intermédiaire de sulfuration obtenu par MCR-ALS est le plus en phase avec le modèle [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂] (figure 32), cela nous permet de penser que cet intermédiaire est le plus sulfuré des intermédiaires examinés jusqu'à présent. La contribution Mo-Mo de l'intermédiaire MCR2 correspond à celle du composé modèle, pour lequel le degré d'oxydation du molybdène est +V avec un motif Mo-(S_p)-Mo.

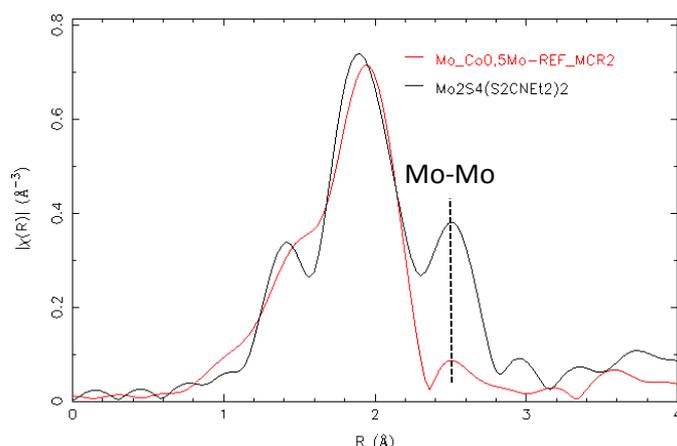


Figure 32 : comparaison des transformées de Fourier obtenues au seuil K du Mo pour l'intermédiaire de sulfuration (MCR2) de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ et du composé de référence au molybdène [$\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$]

Comme pour les catalyseurs préparés à partir de l'hétéropolyanion d'Anderson, les résultats des simulation (tableau S4) montre que le second intermédiaire du catalyseur standard préparé par co-impregnation de HMA et de nitrate de cobalt supporté sur alumine est MoS_3 . En fin de réaction on retrouve bien la phase active MoS_2 . Les spectres des simulations sont présentés en annexe, figures S48 et S49.

1.6.2. Sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ au seuil K du Co

Les résultats de la sulfuration *in-situ* suivie par XAS pour le catalyseur standard sont présentés figure 33. A 25°C, le spectre est caractéristique d'un cobalt dans un environnement oxyde, avec une raie blanche très intense. L'intensité de cette raie blanche diminue lors de la sulfuration pour obtenir à 400°C un spectre caractéristique d'un sulfure de cobalt avec néanmoins une légère réminiscence de la raie blanche signifiant que tout l'oxyde n'a pas été à 100% sulfuré.

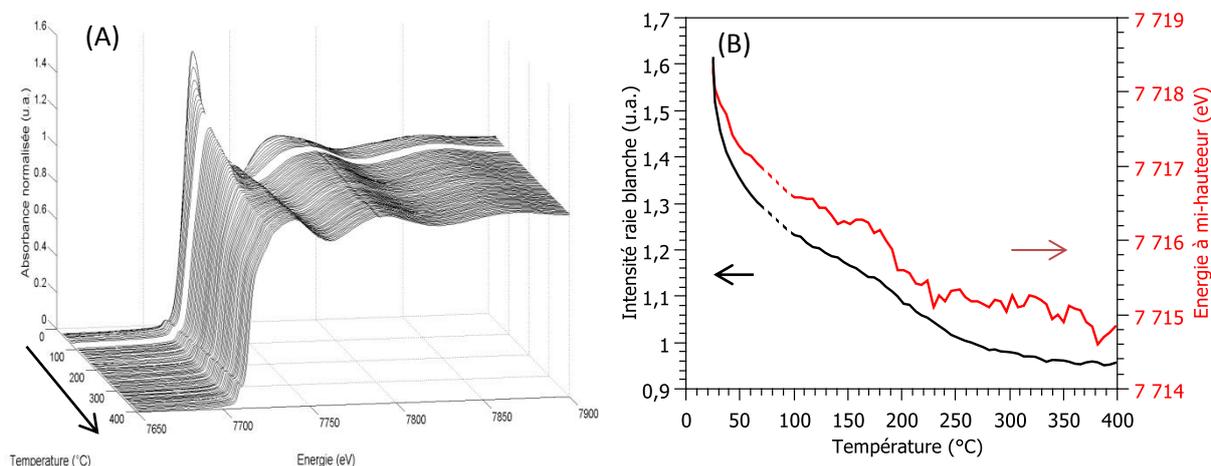


Figure 33 : (A) variation en fonction de la température de sulfuration des spectres XANES obtenus au seuil K du Co pour $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ et (B) intensité de la raie blanche en fonction de la température

Comme pour les catalyseurs précédents l'ACP ne conclut pas clairement à la présence de 4 composantes principales, mais de 3 (figure S50). Mais nous savons dorénavant que pour extraire tous les sulfures de cobalt présents dans le mélange il nous faut 4 composantes : l'oxyde initial, la phase active CoMoS et les deux sulfures de cobalt monométalliques CoS_2 et Co_9S_8 .

La MCR-ALS est donc réalisée avec 4 composantes principales en imposant dans un premier temps le spectre de CoMoS à celui extrait de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ (figure S51). Pour le catalyseur $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ la disparition de l'oxyde est plus progressive, on remarque également que le profil de concentration de l'espèce 1 suit parfaitement l'évolution de la raie blanche présentée figure 38. L'oxyde de cobalt initial est converti à la fois en la phase CoMoS et en CoS_2 dès le passage sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (figure 34). La concentration des deux sulfures de cobalt augmente progressivement. A 170°C le CoS_2 se transforme en Co_9S_8 . On observe alors l'augmentation de la concentration de la phase Co_9S_8 alors que celle en CoMoS stagne à 37% environ. A 400°C , comme pour le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ on remarque qu'il reste une phase oxyde qui est probablement de l'aluminat de cobalt.

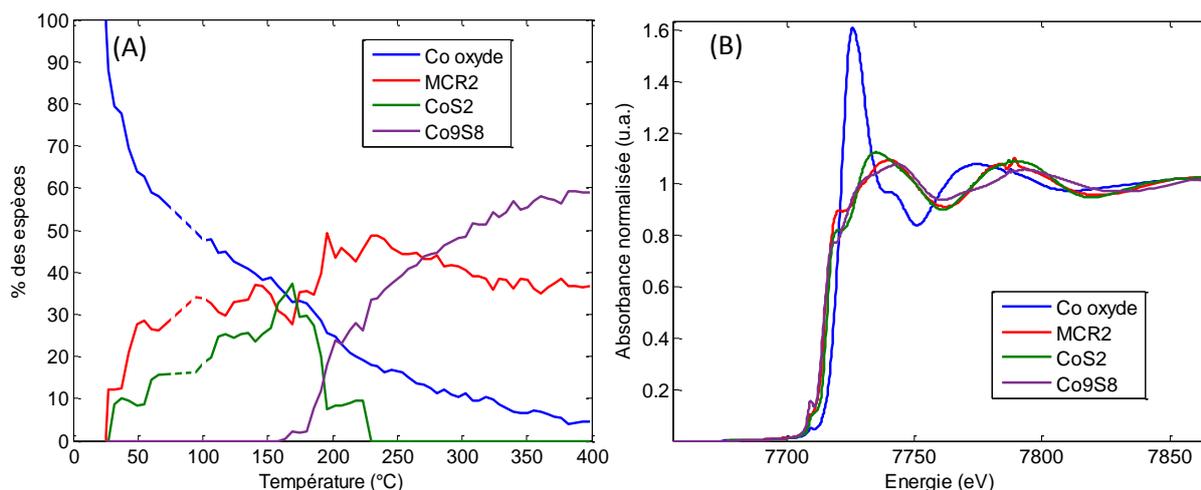


Figure 34 : (A) profils de concentration et (B) spectres XAS des espèces pures obtenues par MCR-ALS pour la sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ (spectre CoMoS imposé) (seuil K du Co)

Le spectre MCR1 obtenu par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ lorsque le spectre de CoMoS est imposé correspond parfaitement au premier spectre expérimental de la rampe (figure S53).

Nous avons ensuite effectué une décomposition sans imposer le spectre de CoMoS comme étant celui obtenu par l'analyse de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ (figure S54). Les résultats MCR-ALS sont présentés figure 35. Le profil de concentration de la phase CoMoS varie peu par rapport aux résultats obtenus lorsque le spectre de CoMoS est imposé. On observe surtout une diminution de la concentration en CoS_2 entre 25 et 200°C au profit d'une augmentation de la concentration de la phase CoMoS. Il est à noter que contrairement à $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ pour lequel les deux approches de minimisation n'avaient pas donné de convergence sans pour autant donner de résultat absurde, ici les deux approches convergent avec des statistiques en faveur de la minimisation sans contraintes.

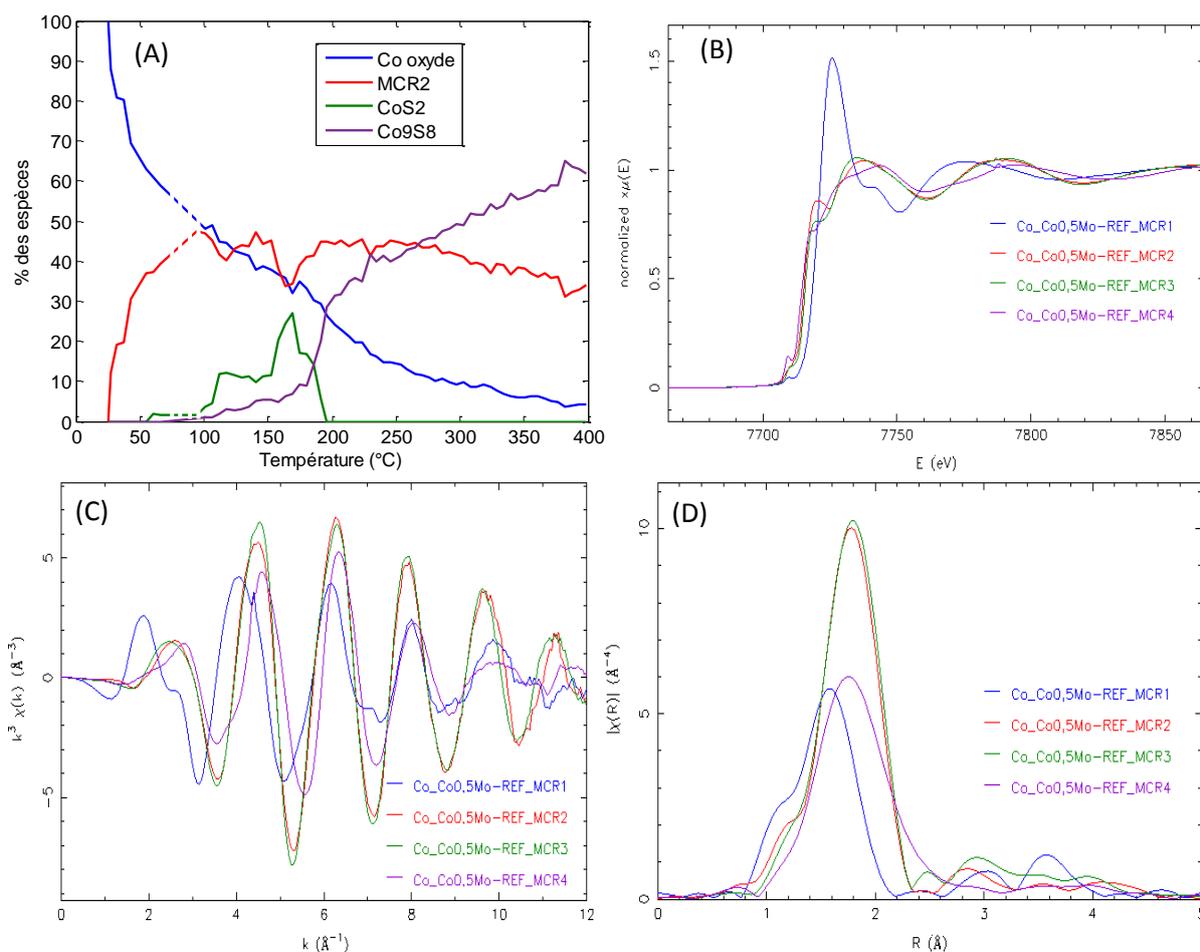


Figure 35 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier obtenus par MCR-ALS à 4 composantes pendant la sulfuration de $\text{Co}_{0.5}\text{Mo-REF}$ (spectre XAS de la phase CoMoS non imposé) (seuil K du Co)

Avec cette décomposition, le premier spectre obtenu par MCR-ALS est également bien identique au premier spectre de la rampe (figure S55). On notera que hormis le profil de concentration de CoS_2 , les deux approches conduisent globalement à la même description des spéciations des phases cobalt à 400°C avec un pourcentage de phase CoMoS à $37\% \pm 2\%$ et de phase Co_9S_8 à $60\% \pm 2\%$.

Les spectres des phases CoMoS obtenues pendant la sulfuration de $\text{Co}_{0.5}\text{Mo-REF}$ et $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ (dont le spectre XAS de la phase CoMoS avait été utilisé pour la MCR-ALS contrainte) sont présentés figure 36. Avec le catalyseur de référence la partie XANES est différente, avec un épaulement très marqué à 7720 eV . En revanche les oscillations EXAFS sont bien en phases, néanmoins la contribution Co-Mo semble être légèrement à plus grande distance.

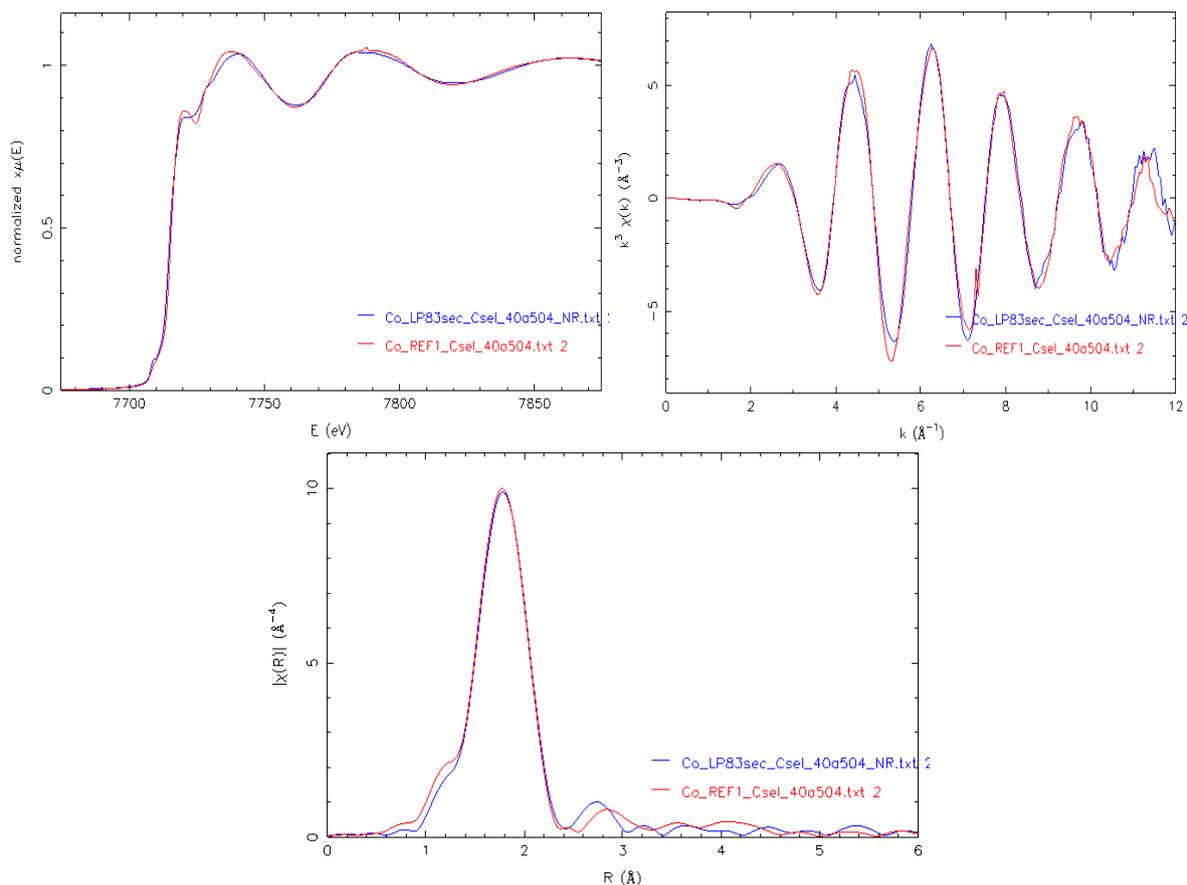


Figure 36 : comparaison des phases CoMoS du catalyseur séché et Co_{0,5}Mo-REF

Comme pour le catalyseur HPA calciné, la simulation du spectre MCR2 obtenu par MCR-ALS ne présente pas une amélioration significative lors de l'ajout d'une contribution second voisins Co-Mo. Le tableau 8 présente donc le résultat obtenu sur la première sphère de coordination.

Tableau 8 : Résultat des simulations de la phase MCR2 (entre 1 et 3,0 Å) obtenue lors de la sulfuration de Co_{0,5}Mo-REF au seuil K du Co.

Co-MCR2	N exp	R(Å) exp	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	5,7 ± 0,3	2,25	0,007	2,54	0,005	1000

Les spéciations obtenues selon les deux méthodes et présentées tableau 9 ne sont pas aussi clairement discriminantes que pour le catalyseur précédent pour juger de la validité d'une méthode plutôt qu'une autre. Nous privilégierons néanmoins les résultats obtenus avec la MCR-ALS contrainte sur le modèle CoMoS extrait de Co₃Co₂Mo₁₀-sec car nous sommes au moins sûrs que l'espèce introduite est représentative d'une phase CoMoS avec sa contribution Co-Mo.

Tableau 9 : pourcentages des phases CoMoS , CoS_2 , Co_9S_8 et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et fin de palier, et à température ambiante RTback) a= contraint, b= non contraint

	Catalyseur	%CoMoS	% CoS_2	% Co_9S_8	% oxyde
a	$\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ 400°C	37	5	54	4
	$\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ fin palier	38	4	55	4
	$\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ RTback	40	13	44	3
b	$\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ 400°C	33	0	62	5
	$\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ fin palier	33	0	63	4
	$\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ RTback	42	0	54	4

I.7. Suivi par spectroscopie Raman de la sulfuration des catalyseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Afin de gagner des informations supplémentaires sur la structure du premier intermédiaire, nous avons suivi par spectroscopie Raman la sulfuration des catalyseurs bi-promus cobalt/molybdène. Ces analyses devant se faire hors période de faisceau dans la cabane expérimentale de ROCK qui dispose de tous les éléments de sécurité pour manipuler $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, nous avons dû faire un choix sur les catalyseurs à analyser, d'autant que nous avons dû doubler les mesures pour certains catalyseurs en changeant le sens d'introduction des gaz dans la cellule Harrick comme nous le précisons ci-dessous. Les catalyseurs sélectionnés pour cette analyse sont ceux qui présentent une première espèce intermédiaire différente d'après les résultats MCR-ALS du suivi par spectroscopie d'absorption des rayons X : à savoir $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -déshy, $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal et $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$.

La cellule Harrick décrite au chapitre 2 est conçue pour permettre au gaz entrant ou sortant de traverser le lit catalytique (poudre remplissant le creuset). La géométrie standard pour l'analyse Raman est plutôt d'introduire le gaz par le dessus pour éviter tout mouvement de la surface analysée par Raman lors de l'introduction du gaz pouvant conduire à la perte du signal par défocalisation. C'est en utilisant cette géométrie que nous avons ainsi mesuré la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal dont les résultats sont présentés figure 37. Dès le second spectre sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, on notera l'absence de raies dans le domaine 750 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} caractéristiques de l'espèce oxyde de départ. Cette observation nous permet de considérer que dans la région 200 - 600 cm^{-1} , qui est celle contenant les informations vibrationnelles des espèces sulfures et oxysulfures de molybdène, seules ces espèces contribuent au signal [26].

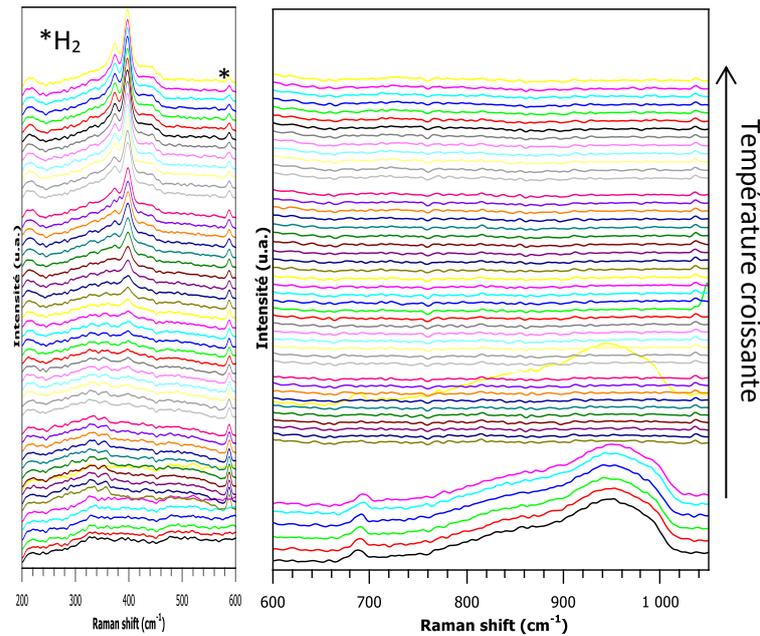


Figure 37 : spectres Raman expérimentaux obtenus pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$. La raie marquée par une * est une raie de l'hydrogène.

En écartant le premier spectre sous H_2S (qui présente encore la contribution de l'oxyde de départ), nous avons alors procédé à une analyse des spectres RAMAN mesurés pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ par la même approche chimiométrique que celle utilisée pour les mesures quick-EXAFS, à l'exception faite qu'aucune relation dite de fermeture n'est ici appliquée comme contrainte car contrairement à l'absorption des rayons X, la spectroscopie Raman ne possède pas la propriété de répondre de façon équivalente à toutes les phases, certaines pouvant être silencieuse en Raman. Tout comme pour l'analyse des données Quick-EXAFS, une analyse par composantes principales est d'abord réalisée pour déterminer que 3 composantes sont nécessaires pour expliquer la variance du jeu de données. Les conditions de minimisation sont données en annexe (figure S57). La figure 38 (A) présente les spectres Raman des espèces pures isolées par chimiométrie, alors que la figure 38 (B) présente les profils d'évolution de ces espèces. La figure S58 en annexe présente les spectres reconstruits et le résidu associé après soustraction avec l'expérience.

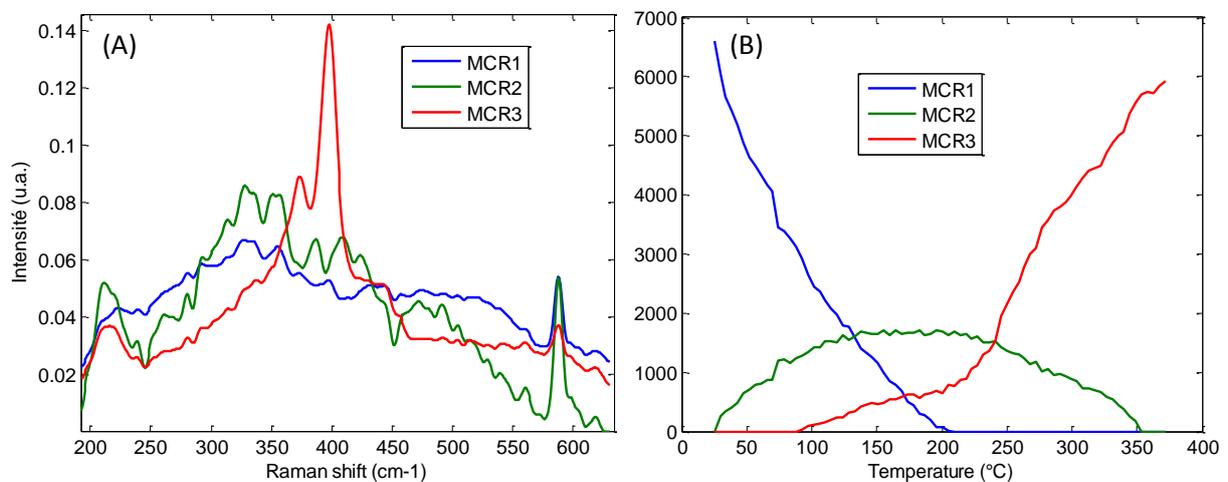


Figure 38 : (A) spectres Raman et (B) profils de concentration obtenus par MCR-ALS pour le suivi par spectroscopie Raman de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

Le premier spectre issu de la MCR-ALS pour le suivi de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ présente de nombreuses raies dans les domaines caractéristiques des vibrations de Mo-S pour des ligands sulfures pontants et terminaux (432, 444, 459, 475, 493 cm^{-1}), des vibrations associées aux ligands disulfures pontants et terminaux (504, 520, 540, 560 cm^{-1}), ainsi que des vibrations de déformations Mo-S en dessous de 400 cm^{-1} comme on peut en rencontrer dans les différents composés modèles sulfures et oxysulfures de molybdène étudiés au chapitre 3. Le second spectre a une forme assez similaire avec celui reporté par Edmond Payen et al.[27] pour MoS_3 avec des raies à 328, 461, 473 cm^{-1} et une structuration s'étendant jusqu'à 550 cm^{-1} avec néanmoins une différence majeure qui est la présence de raies à 387 et 410 cm^{-1} . Si on se réfère au domaine d'existence en température de ce second spectre et qu'on compare avec les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption X, on peut se demander si la raie à 387 cm^{-1} n'est pas associée à la formation des espèces monométalliques de sulfure de cobalt. En effet, CoS_2 présente une raie intense à 390 cm^{-1} alors que Co_9S_8 possède une raie dont la position varie avec la température et observée autour de 386 cm^{-1} à haute température. Le spectre de l'espèce 3 avec deux raies à 374 et 398 cm^{-1} est enfin caractéristique de la formation de la phase MoS_2 [27].

L'analyse dans les mêmes conditions (introduction des gaz par le dessus du catalyseur) de la phase $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$, $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-désy}$ et $\text{Co}_{0.5}\text{Mo-REF}$ sont bien différents de ceux obtenus pour le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ comme le montre la figure 39 qui reporte les mesures pour le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-désy}$. On voit que dès l'introduction du gaz on a une raie très intense à Raman à 402 cm^{-1} accompagnée d'un satellite à 378 cm^{-1} attribuables à la formation de la phase MoS_2 [27]. Avec l'augmentation de la température, les raies bougent légèrement pour se positionner à 398 et 374 cm^{-1} respectivement pour une température de l'échantillon autour de 350°C ($T_{\text{consigne}} = 400^\circ\text{C}$). La formation de MoS_2 dès la mise en contact (en moins de 2 minutes) du catalyseur avec H_2S à température ambiante est peu usuelle [27][28] mais on peut néanmoins souligner certaines études qui reportent un comportement analogues après 30 min sous H_2S à température ambiante [29]. Quoiqu'il en soit, ce comportement montre que les catalyseurs $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$, $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-désy}$ et $\text{Co}_{0.5}\text{Mo-REF}$ ont une réactivité à l'égard de H_2S bien plus grande que $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$. Ce résultat est à rapprocher des résultats de spéciation obtenus par l'analyse des mesures par quick-EXAFS qui avaient notamment montré pour ces trois catalyseurs la formation du motif « CoMoS » dès la mise en contact avec $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, contrairement à $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$.

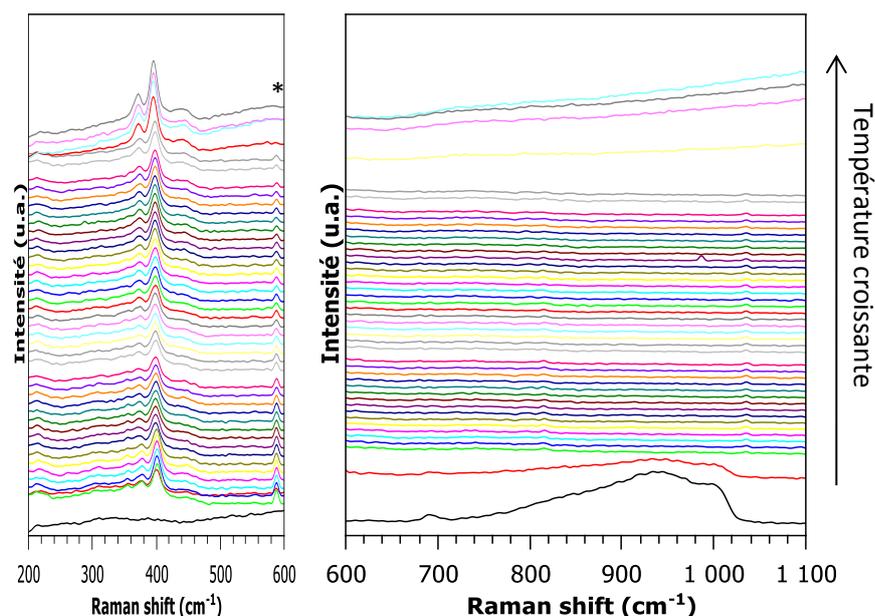


Figure 39: spectres Raman expérimentaux obtenus pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy. La raie marquée par une * est une raie de l'hydrogène.

Devant ce résultat, nous avons décidé de changer le sens d'introduction des gaz pour tenter de ralentir la cinétique d'apparition des intermédiaires pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy et $\text{Co}_{0.5}\text{Mo}$ -REF. Ainsi, nous avons constaté pour ces catalyseurs que l'introduction du gaz par le dessous était nécessaire pour observer les premiers intermédiaires de réaction. Compte tenu de la perte de charge inhérente à la traversée du lit catalytique, la percée du lit est retardée dans ces conditions et la surface observée par Raman est mise en contact avec l'atmosphère $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ avec une dilution plus forte que lors de l'introduction de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ par le dessus. Bien sûr l'opération d'introduction des gaz doit être réalisée avec délicatesse pour éviter le gonflement de la poudre et la variation de l'altitude de la surface qui serait préjudiciable à l'analyse Raman.

La figure 40 présente le suivi de la sulfuration pour le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy avec une introduction des gaz par le dessous du lit catalytique.

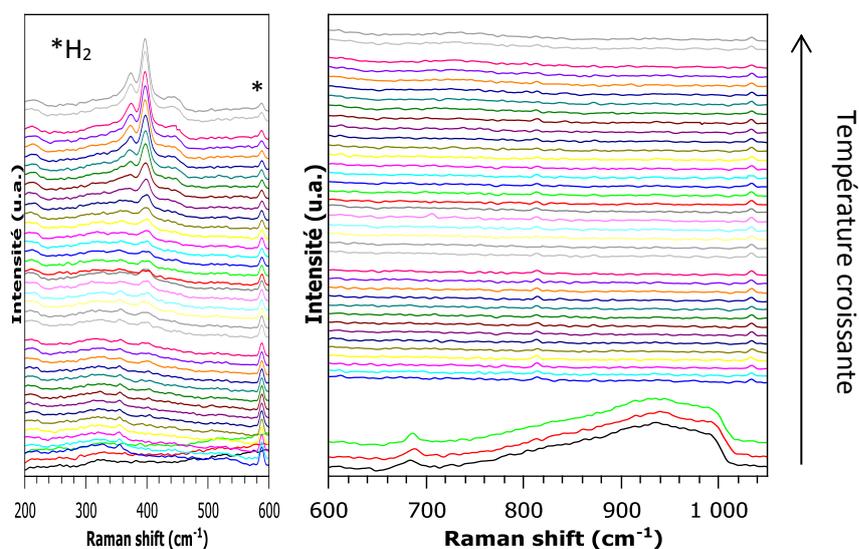


Figure 40 : spectres Raman expérimentaux obtenus pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy. La raie marquée par une * est une raie de l'hydrogène.

L'analyse chimiométrique pour ces catalyseurs a été en fait réalisée selon la méthode d'augmentation des données dans la direction des colonnes (column-wise augmented) en concaténant pour un même échantillon le jeu de données obtenus en introduisant les gaz par en dessous et celui avec une introduction par au-dessus. La figure 41 (A) et 41 (B) présente l'ensemble des données soumises à la minimisation pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -désHy et pour $\text{Co}_{0.5}\text{Mo}$ -REF. L'analyse par composantes principales montre que 4 composantes sont nécessaires pour expliquer la variance du système de chacun de ces jeux de données (figure S59). Les conditions de l'analyse MCR-ALS et les résidus obtenus en soustrayant les spectres reconstruits des spectres expérimentaux sont donnés figure S60 à S62.

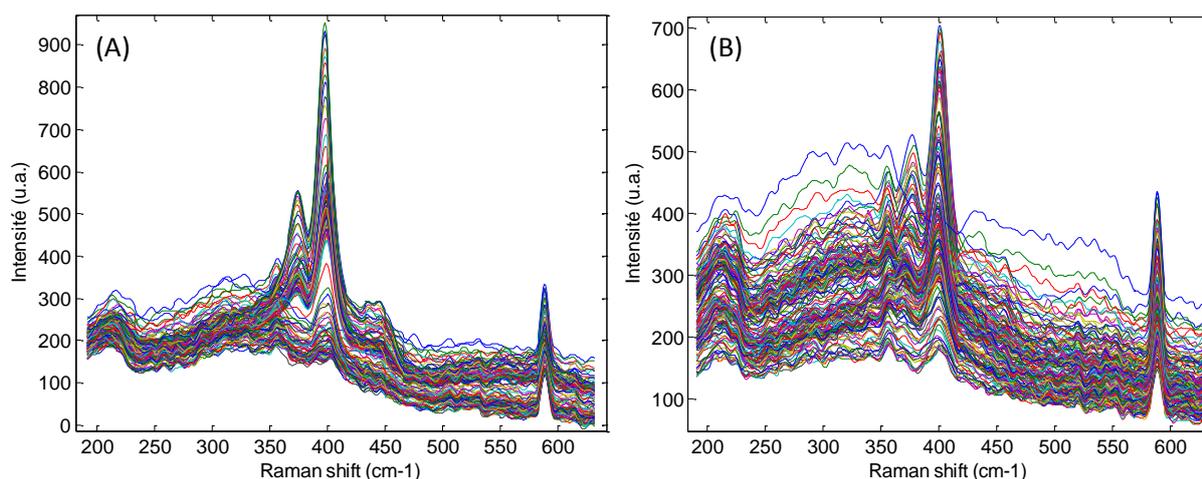


Figure 41 : (A) spectres Raman utilisés pour l'analyse par MCR-ALS du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -désHy, (B) spectres Raman utilisés pour l'analyse par MCR-ALS du catalyseur $\text{Co}_{0.5}\text{Mo}$ -REF

On s'attachera à commenter essentiellement les allures des spectres des deux premiers intermédiaires obtenus pour ces catalyseurs en comparaison de ceux reportés pour l'analyse MCR-ALS de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal (figure 42). Les intermédiaires 3 et révélés par l'analyse sont en effet associés à la formation de la phase MoS_2 avec des raies se déplaçant avec la température de 402 à 397 cm^{-1} pour la raie la plus intense.

Tout comme pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal, les nombreuses raies du spectre du premier intermédiaire sont associés à la présence de ligands sulfures et disulfures. On notera une grande analogie de forme spectrale et de positions de raies pour les trois catalyseurs. Le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal présente néanmoins deux raies supplémentaires à 373 et 398 cm^{-1} .

Une plus grande variance existe pour les spectres obtenus pour le deuxième intermédiaire, notamment dans la région sensible aux vibrations des espèces monométalliques de sulfure de cobalt (autour de $380\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Alors que le second intermédiaire sulfuré observé par XAS est identifié comme étant MoS_3 , on peut penser que les différences observées résultent des spéciations du cobalt très différentes obtenues dans le domaine en température intermédiaire pour les trois catalyseurs.

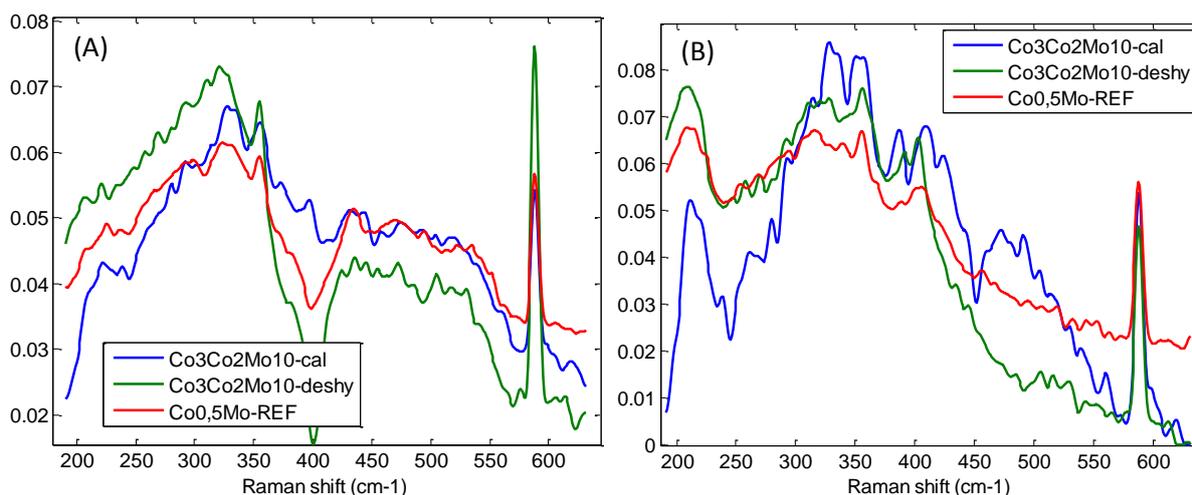


Figure 42 : comparaison des spectres obtenus par analyse par MCR-ALS du suivi par Raman de la sulfuration des catalyseurs $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$, $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$ et $\text{Co}_{0.5}\text{Mo-REF}$. (A) première espèce intermédiaire (B) seconde espèce intermédiaire.

L'analyse Raman que nous avons effectué a montré des variations importantes de réactivité des catalyseurs préparés à partir de HPA quand ils sont seulement séchés et déshydratés qui montrent que dès la mise en contact avec H_2S à température ambiante, on a formation de la phase MoS_2 . Le même comportement est observé pour $\text{Co}_{0.5}\text{Mo-REF}$. Ces trois catalyseurs ont en commun de former dès la température ambiante le motif « CoMoS » contrairement à $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$. Le spectre du premier intermédiaire sulfuré présente des caractéristiques assez communes avec des vibrations associées à des ligands disulfures et des ligands sulfures pontant et terminaux. On notera néanmoins que $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ qui présente deux raies supplémentaires à 373 et 398 cm^{-1} , qui sont peut être associées aux différences sensibles d'ordre local observé au seuil K du molybdène par XAS pour ce catalyseur. Néanmoins nos connaissances dans le domaine ne nous permettent pas d'aller plus loin.

I.8. Discussion des résultats obtenus pour les catalyseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

I.8.1. Premier intermédiaire de sulfuration du molybdène

La sulfuration du molybdène dans les catalyseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente un intermédiaire commun quel que soit le catalyseur, MoS_3 , qui se transforme par la suite en la phase active MoS_2 . En revanche pour le premier intermédiaire de sulfuration, on obtient des espèces bien différentes (figure 43). L'espèce MCR2 du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ possède des oscillations EXAFS très différentes des autres intermédiaires, avec une contribution oxyde très importante.

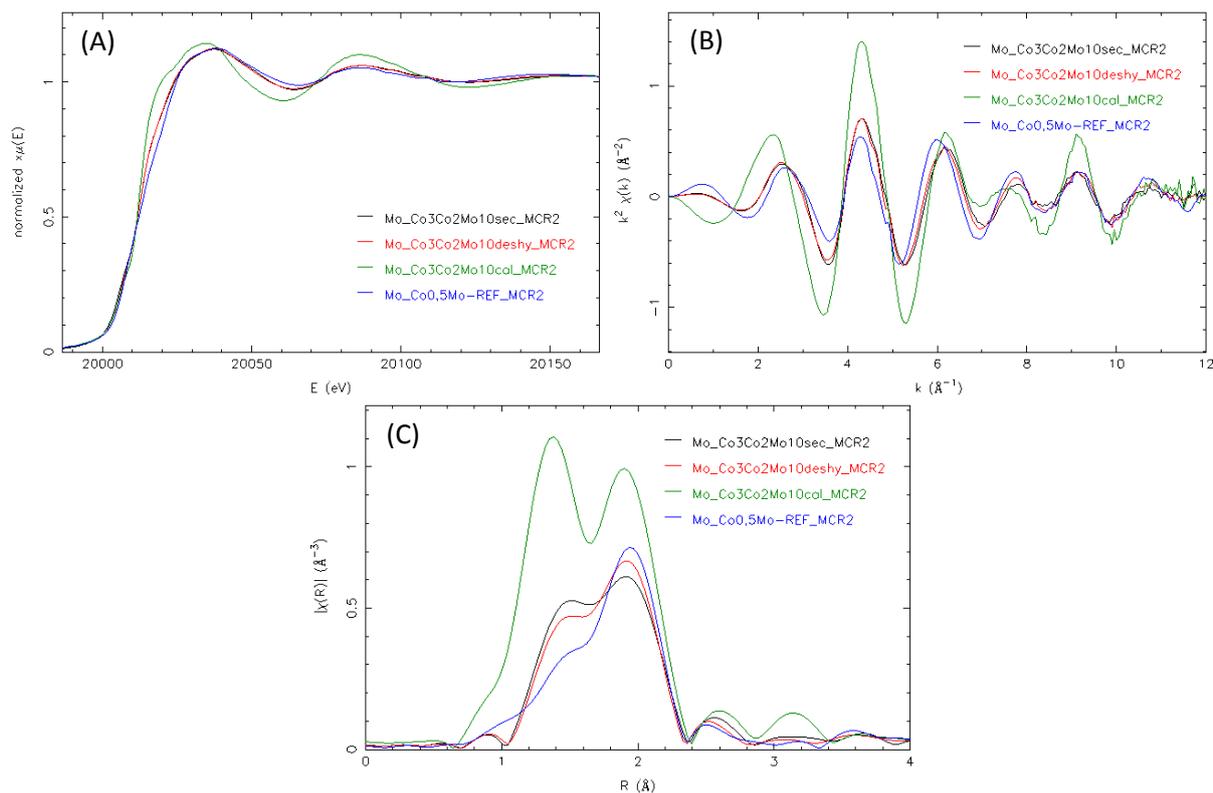


Figure 43 : (A) spectres XANES, (B) oscillations EXAFS et (C) transformées de Fourier des premiers intermédiaires (MCR2) de sulfuration du molybdène pour les catalyseurs CoMo/Al₂O₃

La proposition des modèles structuraux pouvant rendre compte des spectres EXAFS obtenus par MCR-ALS pour le premier intermédiaire participant à la sulfuration du catalyseur Co₃Co₂Mo₁₀ ayant subi différents traitements s'est appuyée i) sur les résultats Raman qui montraient la présence de sulfures pontant et terminaux, ligands disulfures et ii) la comparaison avec les composés modèles de molybdène du chapitre 3. Nous avons aussi considéré que pour les catalyseurs séchés et séchés déshydratés, cet intermédiaire était issu de la sulfuration de l'entité dimérique Co₂Mo₁₀. Nous avons donc substitué au sein du HPA oxyde certains oxygènes par les ligands à base de soufre. Ainsi le spectre EXAFS de l'intermédiaire obtenu dans le cas de la sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-sec et Co₃Co₂Mo₁₀-deshy peut être décrit de manière satisfaisante par le modèle présenté en figure 44 et dénommé modèle D1.

On notera pour les intermédiaires issues de la sulfuration des catalyseurs seulement séchés la distance entre centres molybdène de 2,82 à 2,84 Å (tableau 10) suggérant fortement que l'intermédiaire obtenu présente des centres métalliques au degré d'oxydation (V). Les distances obtenues pour les premiers voisins entourant le molybdène sont typiques de celles caractérisant les différents ligands des oxysulfures de molybdène (V), y compris pour le soufre terminal pour laquelle il est reporté pour [Mo₂S₄(S₂CN(C₄H₉)₂)₂] une distance Mo-S_t à 1,935 Å [30]. Notre analyse EXAFS du composé [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂] avait quant à elle reporté 1,87 Å pour la distance Mo-S_t alors que l'affinement de la structure cristallographique la donne à 2,04 Å [31]. Nous n'avons pas considéré dans le modèle la contribution Mo-X apparaissant dans notre modèle. Cette contribution est essentiellement localisée à la même distance que dans le HPA de départ, à savoir à 3,33 Å. L'intensité de la contribution centrée sur la transformée de Fourier autour de 3 Å est en effet trop faible pour se risquer à en faire l'analyse.

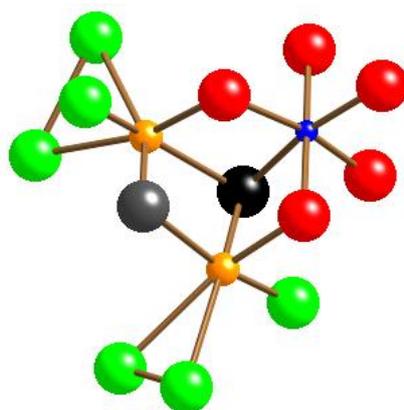


Figure 44 : **Modèle structural D1** rendant compte du spectre EXAFS obtenu pour le premier intermédiaire observé pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec et $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -désy. Les atomes en orange sont des atomes Mo, les verts des sulfures terminaux ou disulfures, les noirs des sulfures pontant, enfin les atomes rouges sont des oxygènes de la structure HPA initiale, la sphère bleue étant un élément X pouvant être soit un Co ou un Mo.

Tableau 10 : Résultat des simulations de la phase MCR2 de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ sec (entre 1 et 3,0 Å) et MCR2 de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ désy (entre 1 et 3,0 Å) obtenues par MCR-ALS au seuil K du Mo.

MCR2-sec	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-St	1,0*	1,90	0,007	0,77	0,0004	35309
Mo-O	1,0*	1,94	0,001			
Mo-Sd	2,0*	2,36	0,007			
Mo-Sp	2,0*	2,49	0,004			
Mo-Mo	1,0*	2,84	0,013			
MCR2-désy	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-St	1,0*	1,91	0,007	0,22	0,0003	26111
Mo-O	1,0*	1,94	0,002			
Mo-Sd	2,0*	2,38	0,014			
Mo-Sp	2,0*	2,47	0,006			
Mo-Mo	1,0*	2,82	0,014			

* Valeurs fixes

La comparaison de la transformée de Fourier de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal avec les transformées de Fourier de la figure 45 (C) suggère une contribution oxyde plus forte que celles pouvant décrire les catalyseurs seulement séchés. En outre la forte intensité de la transformée de Fourier au-delà de 3 Å suggère des contributions de seconds voisins lourds. Sachant que la calcination du HPA $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ avait partiellement décomposé le HPA en polyxomolybdates, et considérant l'analogie avec le spectre du composé modèle $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$, nous sommes partie de ce modèle pour proposer la structure présentée en Figure 45 et tableau 11 pour rendre compte du spectre EXAFS du premier intermédiaire du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ calciné. Ce modèle, dénommé **H1**, semble mettre en évidence une interaction du support avec l'intermédiaire oxysulfure avec une distance Mo-Al à 3,17 Å (la simulation excluant une contribution Mo-Al étant moins satisfaisante). Cette distance n'est pas trop différente de celle reportée par A. Rochet et al. pour un intermédiaire oxysulfure de molybdène en interaction avec le support (3,06 Å) [28]. On notera néanmoins que la distance Mo-S_t à 1,77 Å est significativement plus courte que celle reportées dans la littérature, ce qui suggère que le modèle n'est probablement pas le meilleur de celui que l'on puisse proposer et qu'il manque une contribution permettant de déplacer la

contribution Mo-S_i à plus grande distance. Il faut avoir conscience que notre analyse est une analyse essai-erreur dans laquelle nous dessinons une structure compte tenu d'éléments pertinents observés sur la transformée de Fourier (importance des contributions des différents ligands, intensité globale, présence de contribution à grande distance etc). La simulation est ensuite effectuée sur la base de cette structure en fixant les coordinences aux valeurs découlant du modèle. Les résultats obtenus pour les distances des différentes contributions sont alors considérés en fonction de la nature du ligand et de notre connaissance des distances reportées dans la littérature pour ces dernières. Nous écartons tout modèle conduisant à des inconsistances dans les paramètres comme par exemple des facteurs de Debye-Waller négatifs ou aberrants ou des inconsistances dans la relation distance connue et nature du ligand. C'est pourquoi nous sommes prudents sur le modèle proposé pour décrire le spectre EXAFS de la composante oxy-sulfure obtenu par MCR-ALS pour Co₃Co₂Mo₁₀-cal.

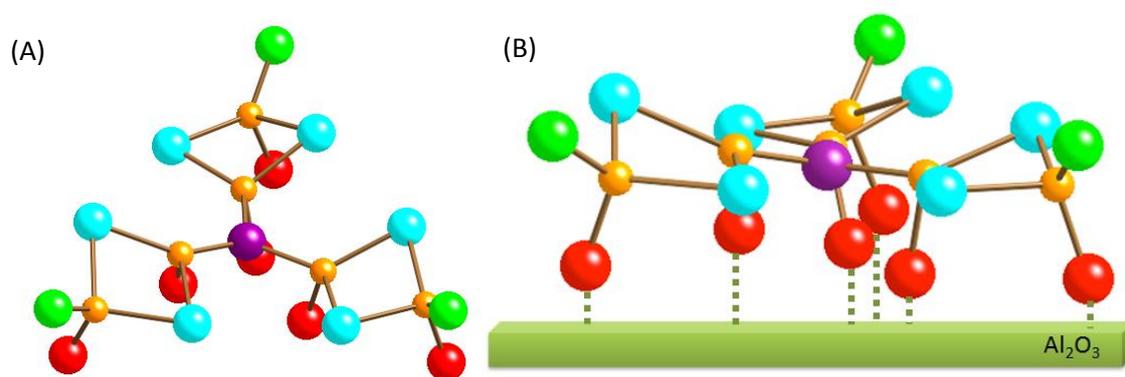


Figure 45 : **Modèle structural H1** rendant compte du spectre EXAFS obtenu pour le catalyseur Co₃Co₂Mo₁₀ calciné. (A) vue de dessus et (B) vue de côté. Les atomes en orange sont des atomes Mo, les verts des soufres terminaux, en bleu les disulfures pontants (par souci de clarté un seul soufre est représenté), en violet l'oxygène apical et enfin les atomes rouges sont des atomes d'oxygène en interaction avec le support alumine.

Tableau 11 : Résultat des simulations de la phase MCR2 de Co₃Co₂Mo₁₀ cal (entre 1 et 3,0 Å) obtenue par MCR-ALS au seuil K du Mo.

MCR2-cal	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-St	0,5*	1,77	0,0003	0,87	0,0004	310
Mo-O	1,5*	2,05	0,002			
Mo-Sp	4,0*	2,44	0,006			
Mo-Mo	2,0*	2,92	0,015			
Mo-Al	1,0*	3,17	0,002			
Mo-Mo	2,0*	3,52	0,014			

* Valeurs fixes

Le spectre du premier intermédiaire obtenu pour la référence Co_{0,5}Mo-REF est enfin reproduit de façon satisfaisante en considérant une structure basée sur le fragment « Mo₃S₇ » en figure 46 et ce en accord avec une transformée de Fourier présentant le moins de contribution dite « oxyde ». La distance Mo-Mo est affinée à 2,78 Å (tableau 12), ce qui est en bon accord avec la distance de 2,75 Å reportée pour (NH₄)₂Mo₃S₇Cl₆ [32]. Cela suggère que le degré d'oxydation du molybdène dans cet intermédiaire est probablement +IV. De nouveau, on notera la bonne adéquation entre distance affinée par la simulation EXAFS et la fonction associée aux différents ligands.

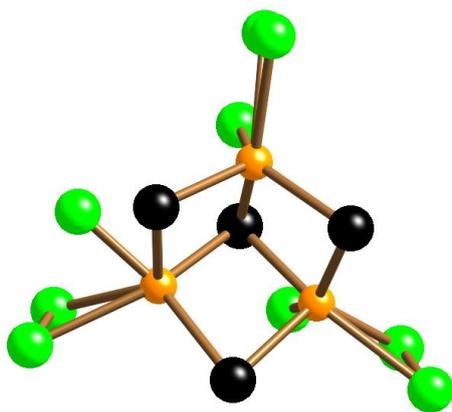


Figure 46 : **Modèle structural C1** rendant compte du spectre EXAFS obtenu pour le catalyseur $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$. Les atomes en orange sont des atomes Mo, les verts des sulfures terminaux ou disulfures, enfin les atomes noirs sont des sulfures pontants.

Tableau 12 : Résultat des simulations de la phase MCR2 de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ (entre 1 et 3,0 Å) obtenue par MCR-ALS au seuil K du Mo.

MCR2-ref	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Mo-St	1,0*	1,92	0,013	-0,82	0,003	14658
Mo-Sd	2,0*	2,33	0,034			
Mo-Sp	3,0*	2,46	0,004			
Mo-Mo	2,0*	2,78	0,023			

* Valeurs fixes

1.8.2. Comparaison des profils de concentrations aux deux seuils

Pour les catalyseurs séché et déshydraté, la sulfuration du molybdène présente les mêmes intermédiaires de réaction, un oxysulfure (modèle D1) et la phase MoS_3 . Cependant les cinétiques de sulfuration ne sont pas les mêmes puisque pour le catalyseur séché (figure 47) la consommation de l'espèce oxyde est beaucoup plus rapide (environ 80% a été converti en l'espèce oxysulfure à 50°C), alors que pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy elle est beaucoup plus progressive (la conversion de 80% survient à 150°C). L'oxysulfure est majoritairement présent entre 40 et 120°C alors que pour le catalyseur déshydraté (figure 48) il est présent entre 80 et 150°C. La phase MoS_3 apparaît également plus tôt pour le catalyseur séché, pour autant le maximum de sa concentration est aux alentours de 200°C dans les deux cas. Dans la gamme de température sensible à la présence d'eau ($T < 150^\circ\text{C}$), la déshydratation affecte donc les cinétiques de formation des intermédiaires en les ralentissant, sans pour autant en modifier leur nature. Ce résultat conforte tous ceux obtenus sur l'effet de l'eau sur la sulfuration des catalyseurs HDS [33][34]. En fin de rampe, la formation de la phase active MoS_2 suit la même évolution.

Si l'on compare maintenant les profils de concentration obtenus aux deux seuils on remarque que le HPA initial se sulfure simultanément au cobalt et au molybdène pour le séché et le séché déshydraté. Pour ces catalyseurs, qui n'ont pas subi l'étape de calcination, le motif Co-S-Mo de la phase CoMoS apparaît dès le début de la sulfuration et est corrélé à la formation de la phase MoO_xS_y du molybdène.

On atteint des pourcentages de « CoMoS » importants pour ces deux catalyseurs à des températures $T < 100^\circ\text{C}$, on trouve par exemple 65% de ce motif Co-S-Mo avec le catalyseur déshydraté. Il peut sembler étonnant de voir des taux de promotion initiaux aussi élevés, et cela montre qu'il n'y a pas uniquement du cobalt provenant du cœur de la structure HPA (environ 40% du cobalt) et donc

initialement proches du molybdène qui se sulfurent mais également une partie des Co^{2+} en contre-cations.

Par la suite pour les deux catalyseurs non calcinés, on remarque systématiquement que lorsque l'oxysulfure de molybdène se décompose pour former MoS_3 il y a diminution de la quantité du motif « CoMoS » au profit de la phase monométallique CoS_2 dans un premier temps, puis Co_9S_8 à des températures plus élevées. La formation du motif MoS_3 entraîne donc une rupture partielle de la liaison Co-S-Mo et donc une diminution de la proportion du motif CoMoS . A des températures supérieures à 100°C pour le catalyseur séché et à 180°C pour le catalyseur déshydraté le pourcentage de la phase CoMoS varie peu jusqu'à la fin de la rampe en température, et est donc peu affectée par la transition de MoS_3 vers MoS_2 . Ceci est une forte indication que le pourcentage de phase active est globalement déterminé dès la formation de MoS_3 .

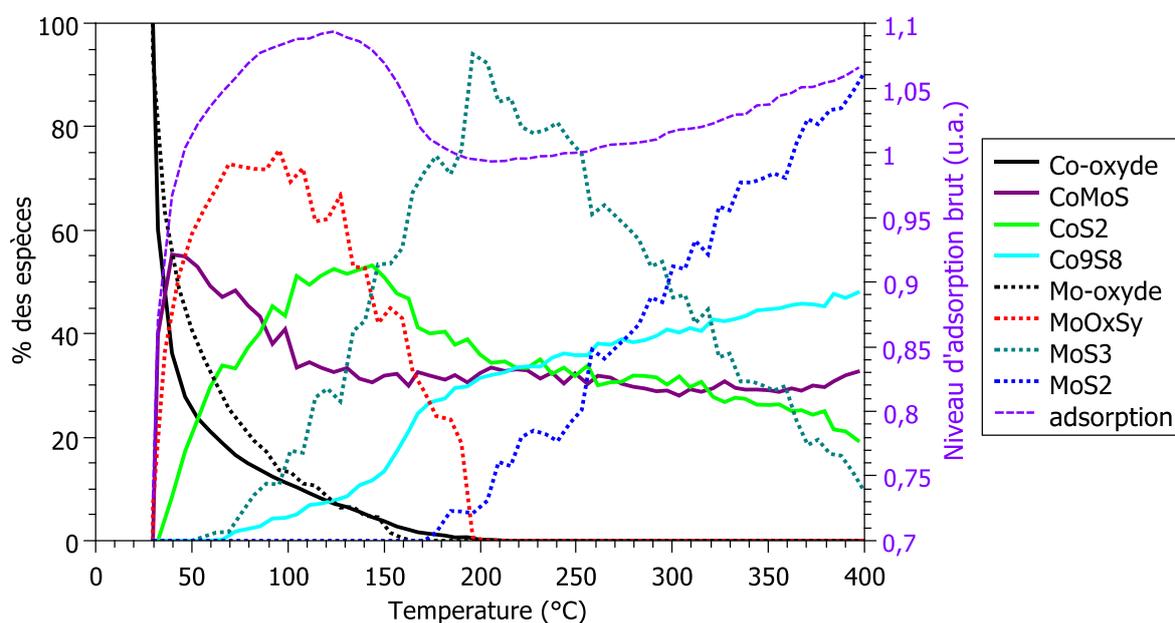


Figure 47 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Mo et du Co pour le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

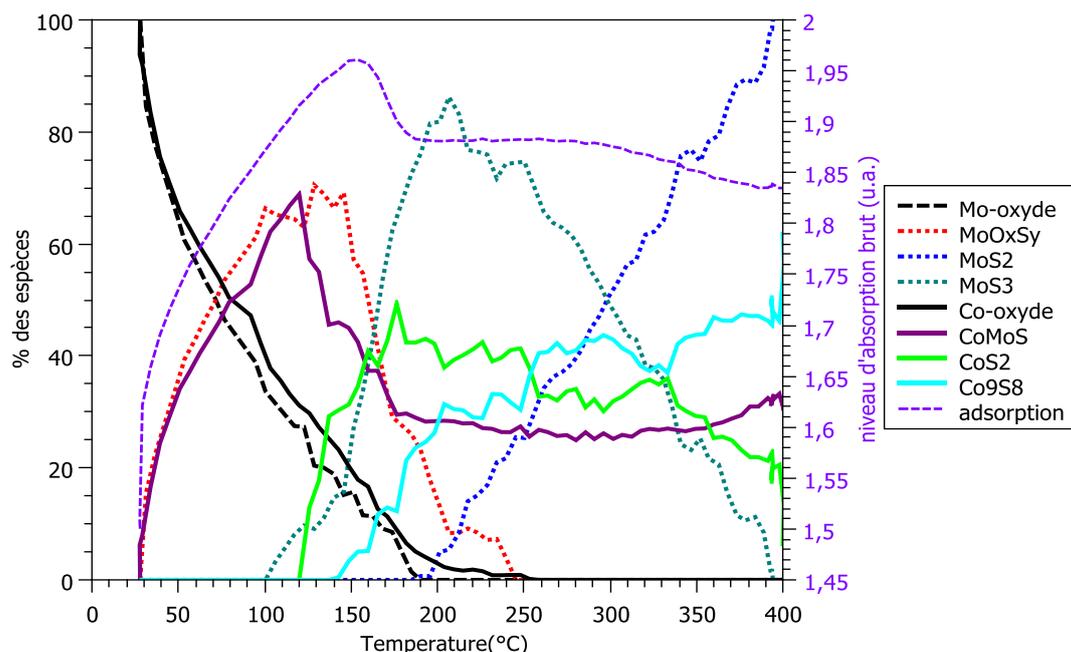


Figure 48 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Mo et du Co pour le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy (avec contrainte CoMoS)

Lorsque le catalyseur HPA est calciné, l'édifice hétéropolyanionique est en partie détruit comme l'a montré la spectroscopie Raman et les mesures en absorption des rayons X à 77 K. Les effets de cette destruction sont, d'autant plus notables au niveau du cobalt car on remarque que sa sulfuration est plus rapide que celle du molybdène, ce qui est confirmé par la simulation du premier intermédiaire côté Mo qui présente une contribution Mo-O de nature oxo (figure 49). Il n'y a pas ici de formation du motif « CoMoS » dès température ambiante puisque initialement le cobalt n'est pas proche du molybdène. La phase CoMoS n'apparaît en effet qu'à partir de 180°C. C'est donc la phase CoS_2 qui se forme à partir de la température ambiante.

On remarque également que la sulfuration du Mo en MoS_3 pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal est plus proche de celle du catalyseur déshydraté, où elle apparaissait à 100°C. Les profils de concentration des phases MoS_3 et CoMoS suivent la même évolution lors de leurs formations, entre 100°C et 200°C. Ce résultat est également une évidence forte que la promotion est liée à la formation de MoS_3 . Comme pour le catalyseur séché, la transition entre les phases MoS_3 et MoS_2 influence peu l'ordre local autour du cobalt.

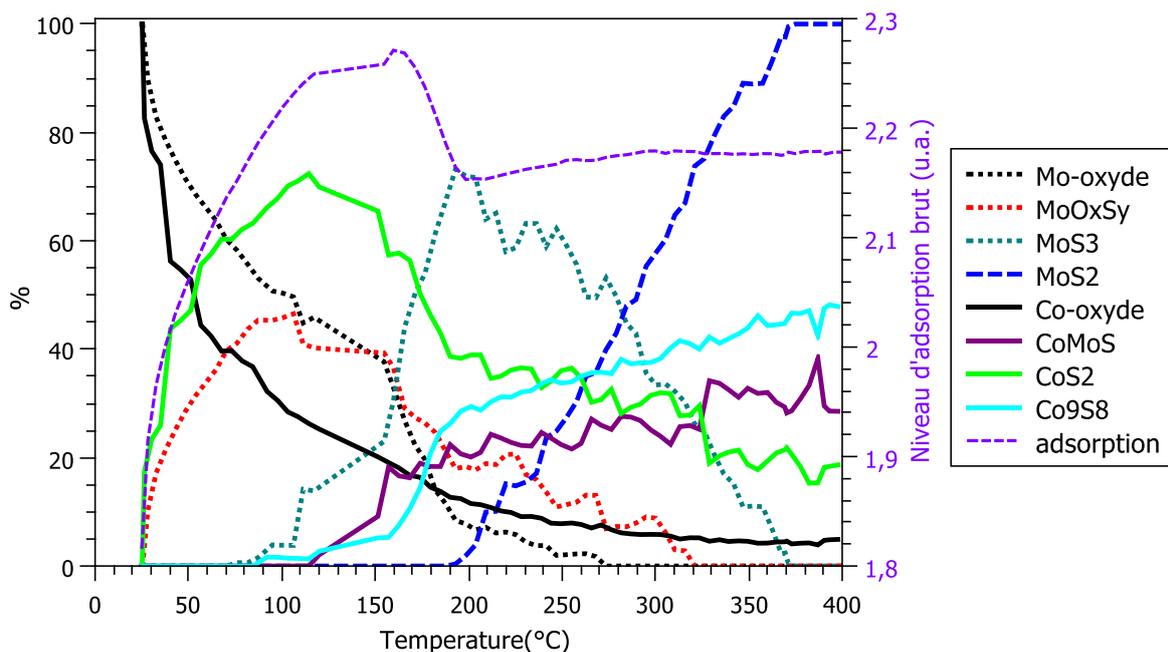


Figure 49 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Mo et du Co pour le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (avec contrainte sur le spectre de la phase CoMoS)

Enfin, la référence $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ présente comme pour le catalyseur HPA séché un motif Co-S-Mo dès la mise en contact du catalyseur avec $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (figure 50). Contrairement aux catalyseurs $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$ dont les proportions de « CoMoS » initiales étaient de 55 et 65% respectivement, on en forme ici environ 35%. La structure particulière du précurseur oxyde qui présente clairement une contribution Co-Mo, que nous avons associé à la formation d'une phase HDL CoAl avec des des polyxomolybdates greffés au feuillet est responsable de la formation précoce du motif « CoMoS ». Le motif CoMoS formé avec le catalyseur de référence est plus stable à la sulfuration du molybdène, puisqu'il est très peu affecté par la transition entre le premier intermédiaire et la phase MoS_3 . Il est à noter que le premier intermédiaire côté Mo est décrit comme étant un fragment de type « Mo_3S_7 » qui va participer, selon le modèle proposé par Weber [35], à la formation de MoS_3 selon un mécanisme de polymérisation à l'état solide. Si ce fragment inclue des liaisons Co-S-Mo en périphérie, ces dernières sont préservées lors de la formation de MoS_3 .

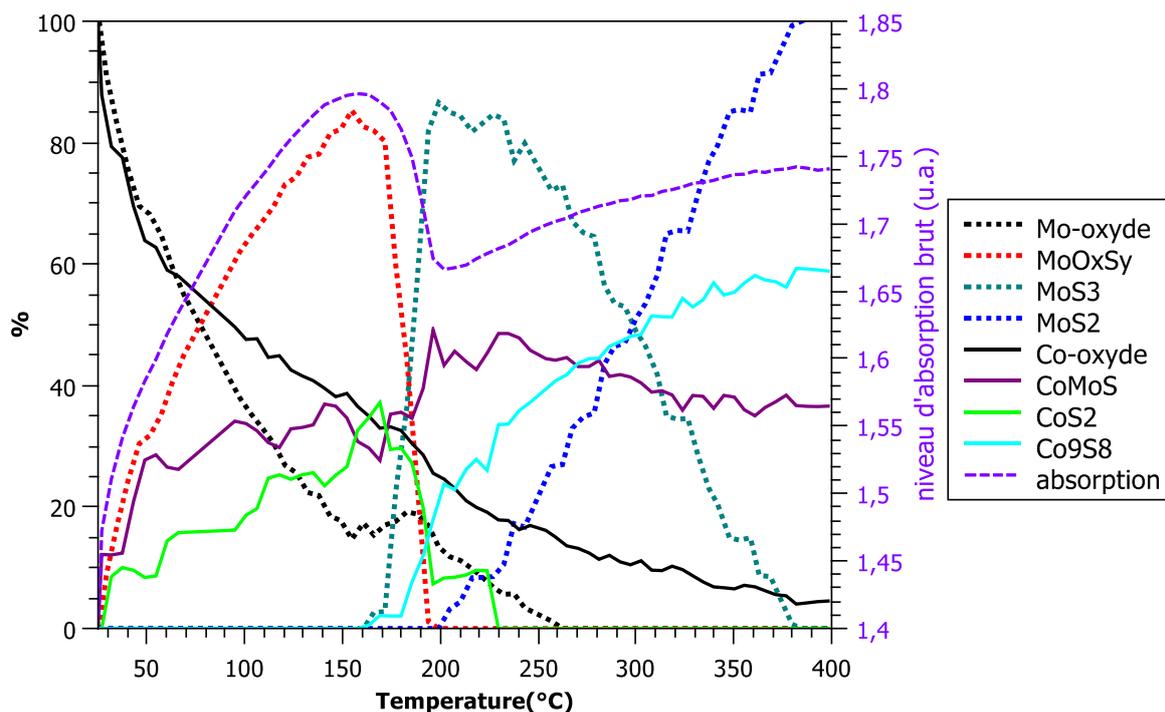


Figure 50 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Mo et du Co pour le catalyseur $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ (phase CoMoS imposée)

Le niveau d'absorption brute des spectres XAS non normalisés peut être relié à l'adsorption ou à la désorption de H_2S à la surface du catalyseur. Pour les 4 catalyseurs analysés dans cette partie de chapitre le niveau d'absorption est présenté figures 47 à 50 en violet. Pour tous les catalyseurs on observe dans un premier temps une augmentation de ce niveau, lié à l'adsorption de H_2S à la surface du catalyseur. Puis à 150°C on observe une désorption importante de H_2S qui pour les catalyseurs $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ (figure 47), $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (figure 49) et $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ (figure 50) semble être reliée à la transition de CoS_2 vers Co_9S_8 . Néanmoins dans le cas du catalyseur HPA déshydraté, cette désorption d' H_2S ne semble pas liée à la transition CoS_2 vers Co_9S_8 mais plutôt à la transformation de l'oxysulfure de molybdène en MoS_3 . On notera que dans tous les cas, cette désorption de H_2S amorce toujours l'accélération de la formation de MoS_3 . Ce comportement observé par Rochet et al.[28] avait été interprété comme une désorption du support de H_2S et soufre élémentaire conduisant à une plus grande mobilité sur le support des phases en présence et permettant la polymérisation des fragments oxysulfure ou sulfure en MoS_3 par polymérisation à l'état solide, comme suggéré par Weber et al [35].

Les gammes de température issues des profils de concentration à chaque seuil lors de la sulfuration de catalyseurs HPA de type $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ auxquels nous avons appliqué différents prétraitements (séchage, déshydratation et calcination) sont présentées figure 51.

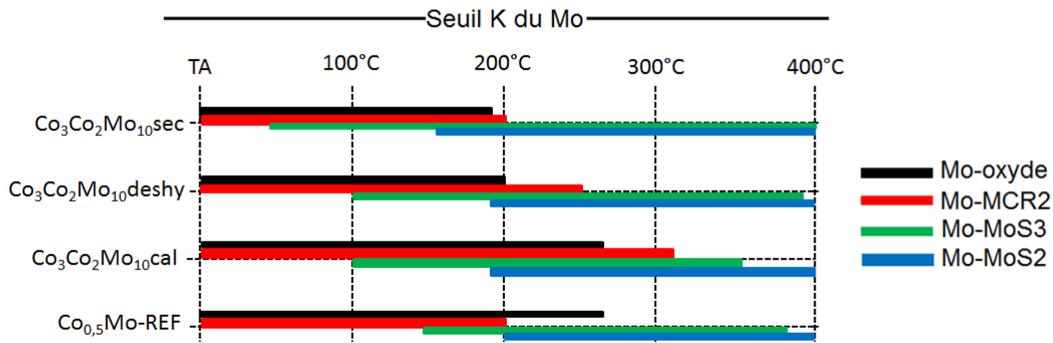


Figure 51 : gammes de température des espèces rencontrées durant la sulfuration du molybdène

L'oxyde de molybdène initial est présent à de plus hautes températures pour les catalyseurs après calcination (Co₃Co₂Mo₁₀cal et Co_{0,5}Mo-REF). En effet, dans ce cas l'oxyde initial disparaît vers 260°C alors que pour les catalyseurs séchés (Co₃Co₂Mo₁₀sec et Co₃Co₂Mo₁₀deshy) il est totalement transformé vers 200°C. La température de disparition de l'espèce MCR2 semble également dépendre du prétraitement utilisé, puisque la durée de vie de l'espèce MCR2 est d'autant plus grande que le HPA a été :

Calciné > Déshydraté > Séché

On remarque également que la phase finale MoS₂ apparaît autour de 200°C pour tous les catalyseurs avec néanmoins une température d'apparition sensiblement plus faible pour le catalyseur séché (170°C). Pour les catalyseurs HPA déshydratés et catalyseurs calcinés, la phase MoS₂ se forme à partir de 195°C et enfin pour le catalyseur de référence elle apparaît à 200°C. La formation de MoS₂ se fait donc selon l'ordre :

Catalyseur séché < catalyseurs déshydraté et calciné < catalyseur de référence

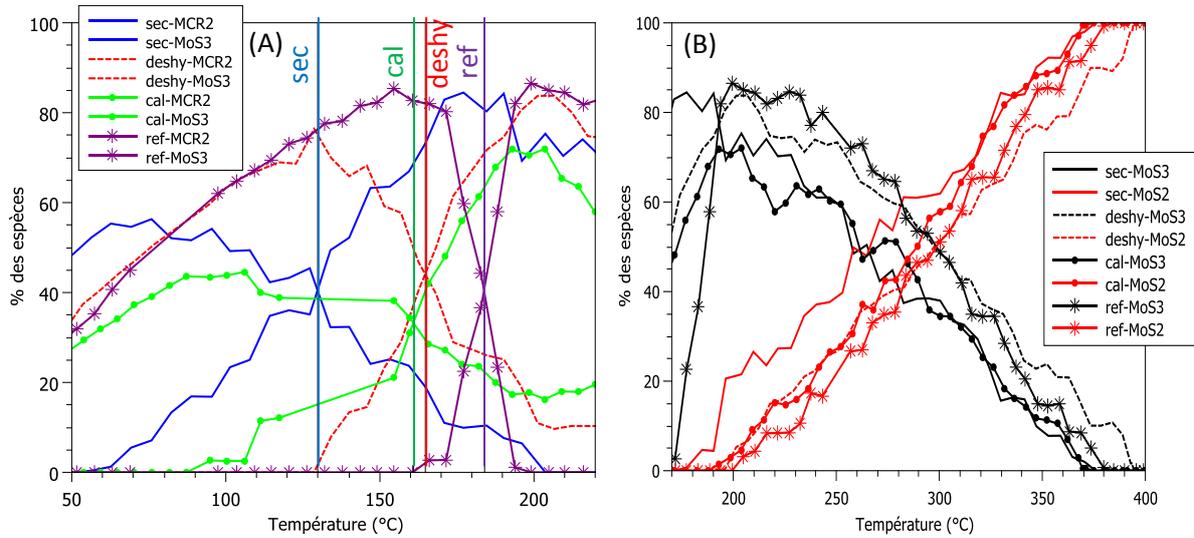
La phase MoS₃ se forme toujours en amont de la phase MoS₂ et de façon très précoce en présence des catalyseurs HPA (75°C pour le catalyseur séché et 100°C pour les catalyseurs déshydraté et calciné). La formation de la phase MoS₃ se fait selon cet ordre :

Catalyseur séché < catalyseurs déshydraté et calciné < catalyseur de référence

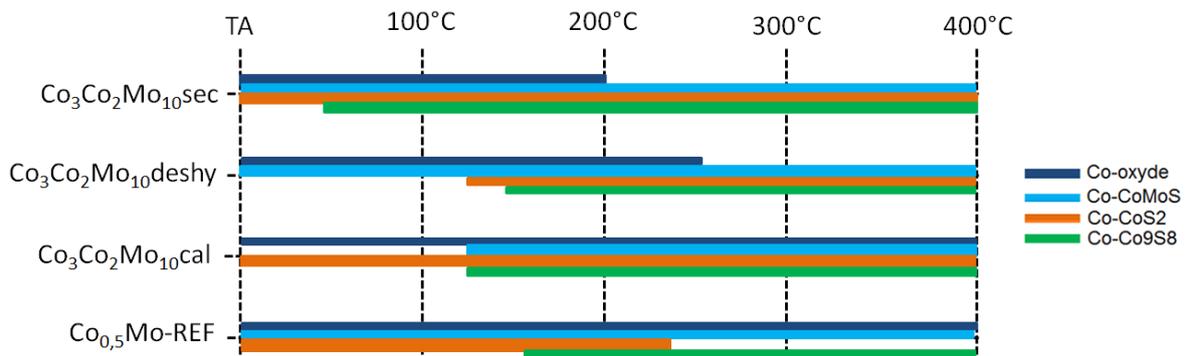
La figure 52 (A) se concentre sur la transformation de l'espèce MCR2 vers la phase intermédiaire MoS₃. On remarque que la température à partir de laquelle l'espèce MoS₃ devient majoritaire à lieu à plus basse température pour le catalyseur séché (130°C). Viennent ensuite les catalyseurs déshydraté et calciné entre 160 et 170°C et enfin le catalyseur de référence à 185°C.

La transition de l'intermédiaire MoS₃ vers MoS₂ montre que quel que soit la température d'apparition de MoS₃ (figure 54) sa concentration est toujours à son maximum à 190°C (figure 52 (B)). En outre, les vitesses de disparition de MoS₃ et apparition de MoS₂ sont les mêmes pour tous les catalyseurs et tous les prétraitements, dès que la phase MoS₃ est formée de façon majoritaire elle se transforme en MoS₂ selon la même cinétique réactionnelle qui est de 0,53 %/°C. Il est intéressant de noter que la même vitesse d'apparition de MoS₂, dans le même intervalle de température, pour des conditions de sulfuration équivalente (rampe de 3°C/min) a été reportée par Rochet et al [36] pour un catalyseur

NiMo calciné et déshydraté. Cela prouve que cette étape n'est pas conditionnée par la nature du précurseur oxyde ni par son « passé ».



Les températures de présence des composés observés au seuil K du cobalt sont présentées figure 53. Dans un premier temps, on remarque que pour les catalyseurs séchés ($\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec}$ et $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{deshy}$) l'absence d'eau semble avoir une influence sur la nucléation des composés monométalliques indésirables CoS_2 et Co_9S_8 puisque leur formation est retardée pour le catalyseur déshydraté. On peut à ce stade se demander si le même phénomène s'observe pour un catalyseur monométallique $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après déshydratation ou s'il est dépendant de la présence de molybdène. Il faudrait pour cela refaire une analyse de CosecAl après déshydratation pour confirmer ce comportement. Le catalyseur HPA après calcination est le seul dont la formation du motif CoMoS ne se fait pas dès température ambiante, ce qui est une confirmation de la structure du précurseur oxyde de ce catalyseur dans lequel le cobalt ne se trouve pas à proximité du molybdène, contrairement aux autres précurseurs oxydes



Si la spéciation du molybdène ne change pas dans la séquence oxyde → oxysulfure → MoS₃ → MoS₂ et peu finalement dans les températures de dominance des phases, la spéciation du cobalt varie beaucoup selon la nature du catalyseur (tableau 13). Pour l'ensemble des catalyseurs, la spéciation en

cobalt reste quasiment inchangée durant le palier à 400°C. On observe également que le pourcentage de CoMoS varie peu pendant la descente en température, cette variation étant de l'ordre de 5%, ce que l'on estime être la barre d'erreur. En revanche, de façon systématique le pourcentage de CoS₂ augmente durant la descente en température au détriment essentiellement de la phase Co₉S₈. On peut donc envisager que la phase CoS₂ supportée sur alumine soit la phase thermodynamiquement stable. Pour tous les catalyseurs HPA on a des pourcentages similaires après retour à température ambiante avec 40±1% de phase CoMoS, 13 à 26% de CoS₂ et 32 à 44% de Co₉S₈. La structure de l'HPA de départ présente 40% de cobalt initialement proche du molybdène et 60% de cobalt en contre-cation de la structure (et donc non-coordonnés aux molybdènes). Les proportions de phase active que nous obtenons sont en excellent accord avec les proportions initiales de cobalt à proximité du molybdène. Néanmoins on constate que l'absence de cette proximité n'affecte pas le pourcentage de phase active formée qui reste aux alentours de 40 % pour le catalyseur HPA calciné, alors que la calcination a induit une partielle décomposition du HPA. Aux vues des profils de concentration discutés précédemment, l'existence de cette interaction entre molybdène et cobalt dans le précurseur oxyde à défaut de jouer sur le pourcentage de phase active joue par contre énormément sur la cinétique de formation de la phase CoMoS. Dans tous les catalyseurs pour lesquels l'interaction molybdène – cobalt existe dans le précurseur oxyde, et on notera que c'est vrai non seulement pour le HPA séché mais aussi pour le catalyseur de référence, le motif CoMoS se forme dès mise en contact du catalyseur avec l'atmosphère H₂S/H₂. On notera que ce comportement avait été mis en évidence pour le catalyseur oxyde HPA séché analysé par XPS : un pourcentage de CoMoS à température ambiante de 33 % est en effet mis en évidence par XPS dans la référence [37].

Tableau 13 : pourcentages des phases CoMoS, CoS₂, Co₉S₈ et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et en fin de palier et à température ambiante RTback)

	Catalyseur	%CoMoS	% CoS ₂	% Co ₉ S ₈	% oxyde
1	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec 400°C	42	14	44	0
	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec fin palier	44	13	43	0
	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec RTback	39	26	35	0
2	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy 400°C	49	0	49	2
	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy fin palier	47	0	51	2
	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy RTback	41	19	32	0
3	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal 400°C	41	10	45	4
	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal fin palier	41	9	46	4
	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal RTback	40	24	32	4
4	Co _{0,5} Mo-REF 400°C	37	5	54	4
	Co _{0,5} Mo-REF fin palier	38	4	55	4
	Co _{0,5} Mo-REF RTback	40	13	44	3

II. Sulfuration des catalyseurs NiMoS

II.1. Synthèses des catalyseurs

On dissout 1,706 g de MoO_3 dans 10 mL de H_2O_2 , pour obtenir après dissolution une solution jaune limpide. A cette solution jaune est ajouté sous agitation et petit à petit 0,704 g de carbonate de nickel. La solution est analysée avant imprégnation sur alumine par Raman.

La solution précédente est utilisée pour imprégner 10 g d'alumine γ trilobée (surface spécifique 260 m^2/g et volume poreux 1 mL/g). Une fois l'alumine imprégnée, une étape de maturation de 4 heures est effectuée sous atmosphère saturée en eau, pour permettre la diffusion des espèces dans les pores de l'alumine. Le catalyseur est ensuite séché à 100°C pendant 11 heures, sous air statique pour obtenir le catalyseur $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-sec}$. Enfin pour 5 g de catalyseur une étape de calcination est réalisée à 500°C pendant 2 heures, sous flux d'air et avec une rampe en température de 1°C par minute pour former le catalyseur $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-cal}$. Les conditions de sulfuration *in-situ* sont les mêmes que pour les catalyseurs CoMoS .

II.2. Caractérisations

II.2.1. Spectroscopie Raman

Avant imprégnation on observe de nombreuses raies sur le spectre Raman attribuées à l'espèce $(\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4)^{2-}$, la raie à 969 cm^{-1} est caractéristique des vibrations des liaisons $\text{Mo}=\text{O}_t$. [4] La raie à 871 cm^{-1} est caractéristique des vibrations des liaisons peroxy $\text{O}-\text{O}$, entre 500 et 630 cm^{-1} se trouvent les vibrations (symétriques et asymétriques) de l'entité $\text{Mo}-(\text{O}_2)$ et des liaisons $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Enfin, à 317 cm^{-1} se trouvent les déformations liées aux liaisons $\text{Mo}-\text{O}_t$. [4][12] Contrairement à la préparation partant de CoCO_3 , l'ajout de NiCO_3 ne conduit pas à la formation de l'HPA. Après imprégnation, le spectre Raman avec les raies à 949, 560 et 347 ainsi que le léger épaulement vers 900 cm^{-1} ressemble beaucoup à celui de l'espèce $(\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)^{3-}$ comme reporté par Rochet et al. [12] pour un protocole de synthèse analogue à celui que nous avons utilisé, à l'exception de l'utilisation du sel de nitrate de nickel à la place du carbonate de nickel. La formation de l'hétéropolyanion dit AlMo_6 est bien connue et résulte de la dissolution du support Al_2O_3 pendant l'étape de maturation comme discuté par [14][38]. La figure 54 (B) montre une hétérogénéité des espèces à la surface du catalyseur après séchage, présentant probablement un mélange de polyoxométallates dont AlMo_6 .

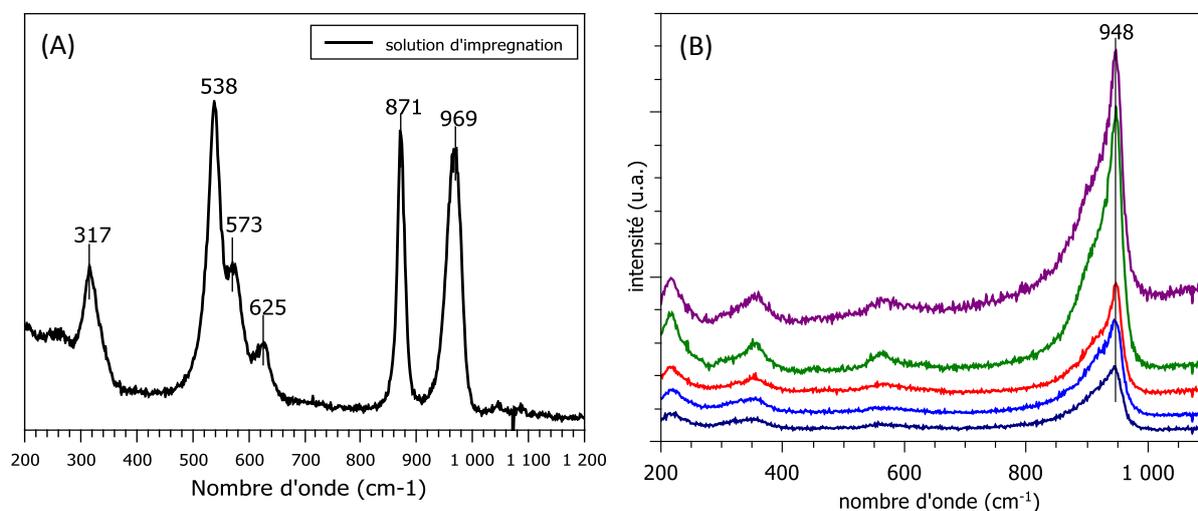


Figure 54 : spectres Raman de (A) la solution d'imprégnation contenant MoO_3 et NiCO_3 dans H_2O_2 et (B) le catalyseur supporté sur alumine après séchage sur 5 points indépendant ($\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-sec}$)

II.2.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X à 77K

L'environnement du molybdène pour le catalyseur NiMo/Al₂O₃ apparaît assez proche de celui décrit pour le catalyseur Co₃Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ (figure 55). Néanmoins compte tenu des observations Raman de la solution d'imprégnation, qui étaient caractéristique de l'espèce Mo₂O₃(O₂)₄²⁻ et non de l'HPA, et de l'allure du spectre associé à la formation de l'HPA AlMo₆, nous avons privilégié un modèle sans nickel second voisins avec par contre une contribution Mo-Al autour de 3.40 Å [12][38]. Les simulations sont présentés tableau 14.

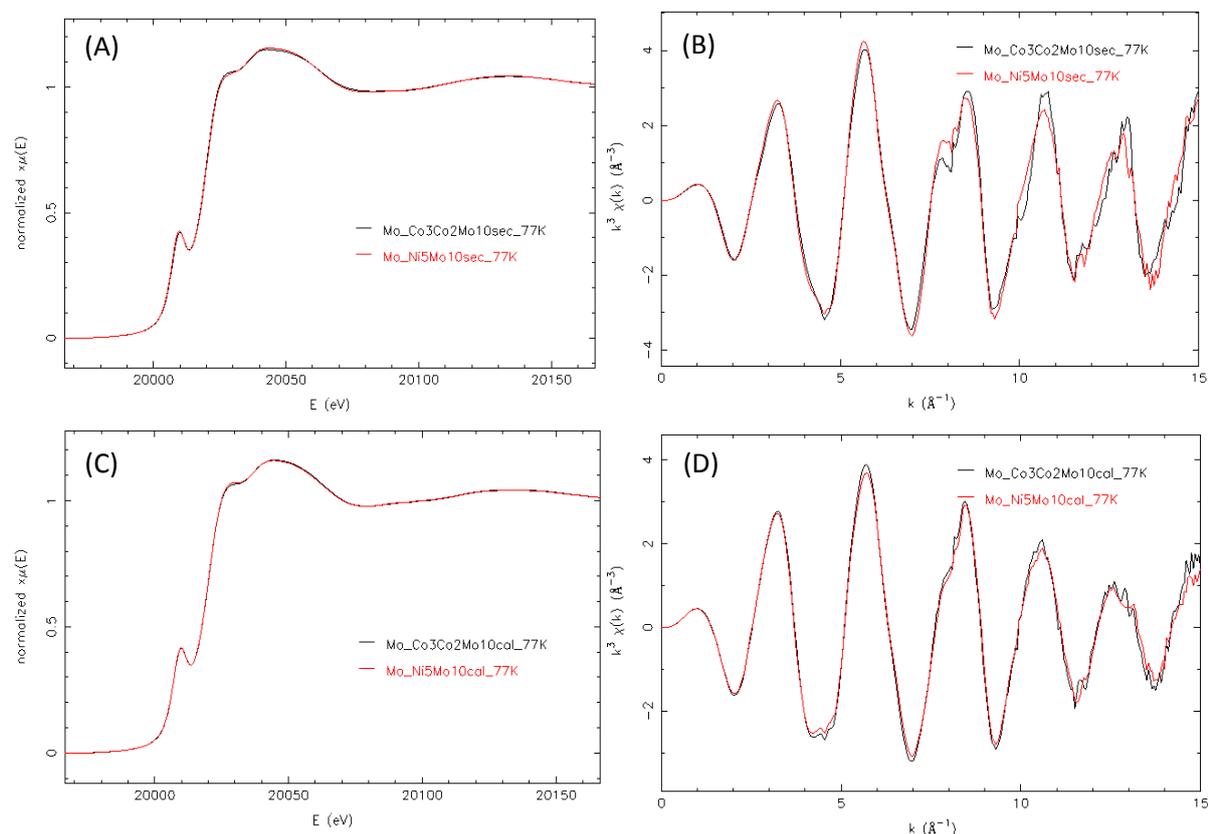


Figure 55 : spectres XANES et oscillations EXAFS des catalyseurs Co₃Co₂Mo₁₀ et Ni₅Mo₁₀ après séchage (A et B) et après calcination (C et D) mesuré au seuil K du Mo

Tableau 14 : Résultat des simulations obtenues sur les spectres EXAFS ($\Delta k = 3,3$ à $14,1 \text{ \AA}^{-1}$) mesurés à 77K pour Ni₅Mo₁₀ (A) supporté sur alumine après séchage (entre 1 et 3,3 Å), (B) supporté après calcination (1 à 3,3 Å).

(A) séché	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-O	2,5 ± 0,7	1,75	0,003	-2,43	0,007	759
Mo-O	0,6 ± 0,6	1,95	0,0007			
Mo-Al	0,7 ± 0,3	2,67	0,007			
Mo-Mo	0,4 ± 0,3	3,33	0,003			
Mo-Al	0,8 ± 0,9	3,44	0,007			
(B) calciné	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-O	2,6 ± 0,1	1,76	0,004	,95	0,002	138
Mo-O	1,2 ± 0,3	1,97	0,011			
Mo-Al	0,7 ± 0,2	2,69	0,006			
Mo-Al	1,0 ± 0,4	3,39	0,006			
Mo-Mo	0,9 ± 1,4	3,47	0,019			

Au seuil K du nickel les catalyseurs Ni_5Mo_{10} séché et calciné, sont comparés au nickel monométallique supporté sur alumine, NisecAl et NicalAl, qui avaient été analysés au chapitre 4 (figure 56). On remarque que le catalyseur d'HDS Ni_5Mo_{10} possède exactement le même environnement que le nickel seul supporté sur alumine, que ce soit après séchage ou après calcination. On rappelle que nous avons décrit la composition de NisecAl comme contenant 47 % de nickel en configuration HDL, 30 % de Ni^{2+} hexahydraté et enfin 23 % d'aluminate de nickel alors que NicalAl contient 40 % d'aluminate de nickel, 31% de NiO et 29 % de Ni^{2+} hexahydraté. Dans les catalyseurs Ni_5Mo_{10} séché et calciné, les résultats EXAFS au seuil K du nickel confirment donc que le nickel n'est pas à proximité du molybdène dans le catalyseur oxyde initial.

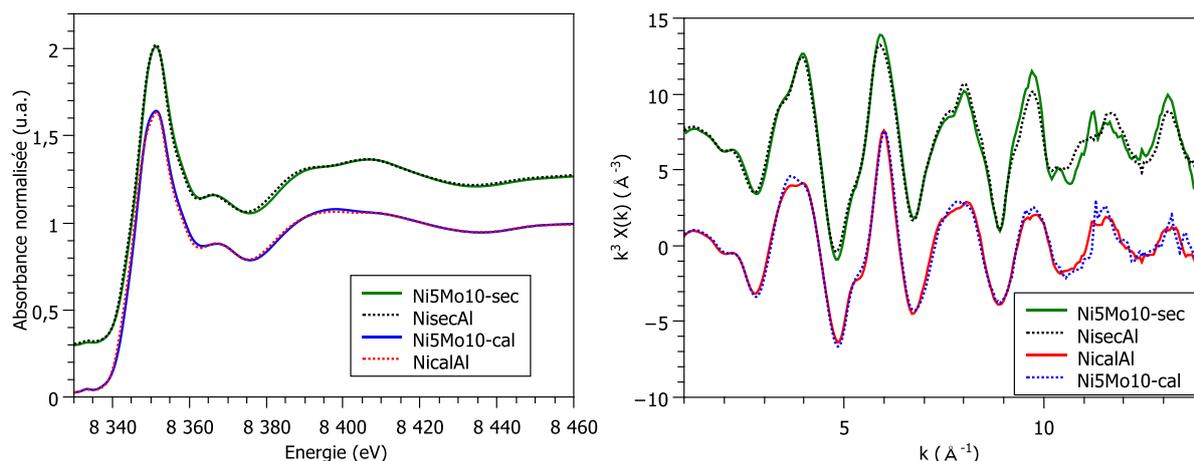


Figure 56 : comparaison des spectres XANES et des oscillations EXAFS obtenus au seuil K du Ni à 77K pour le catalyseur d'HDS Ni_5Mo_{10} séché et calciné et le nickel monométallique (NisecAl et NicalAl)

II.3. Sulfuration du catalyseur Ni_5Mo_{10} -sec

II.3.1. Sulfuration de Ni_5Mo_{10} -sec au seuil K du Mo

Le suivi par absorption des rayons X de la sulfuration *in-situ* du molybdène dans le catalyseur Ni_5Mo_{10} -sec est présenté figure 57.

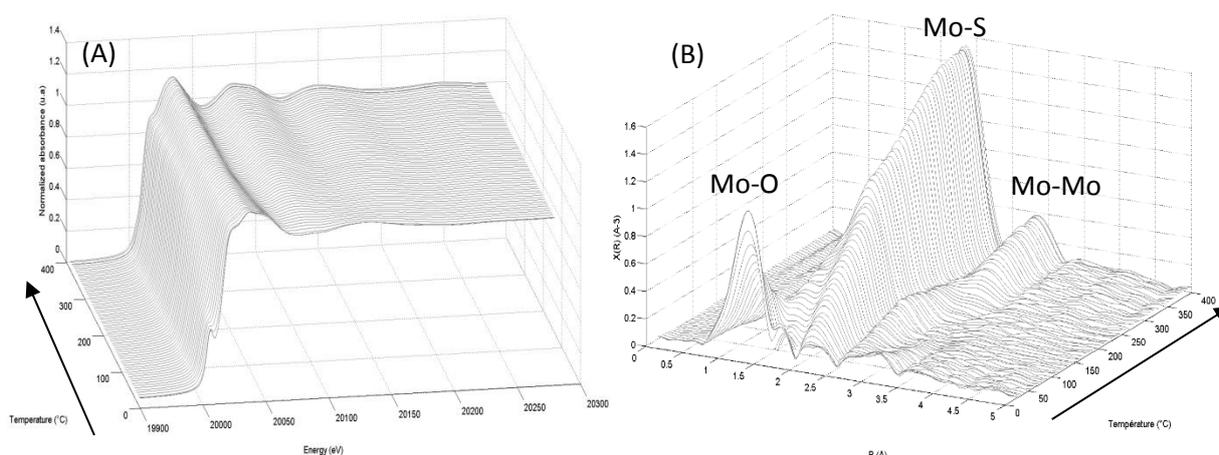


Figure 57 : évolution (A) des spectres XANES et (B) des transformées de Fourier des spectres EXAFS obtenus au seuil K du Mo pendant la sulfuration du Mo dans Ni_5Mo_{10} -sec

Les résultats obtenus par MCR-ALS avec 4 composantes principales (figure S65) dans les conditions décrites en annexe (figure S66), sont présentés figure 58. Le profil de concentration (figure 58A)

montre une diminution de l'oxyde de molybdène au profit d'un intermédiaire de réaction MCR2 (profil rouge) qui atteint 60% de présence entre 90 et 100°C. Cet intermédiaire présente une transformée de Fourier avec trois contributions à 1.5, 2 et 2.5 Å (sans correction de phase). L'espèce MCR2 se transforme ensuite en un deuxième intermédiaire, MCR3 possédant les contributions caractéristiques de MoS₃, et qui est présent à 100% à 225°C. Enfin, à partir de 370°C, la phase MoS₂ est présente à 100%.

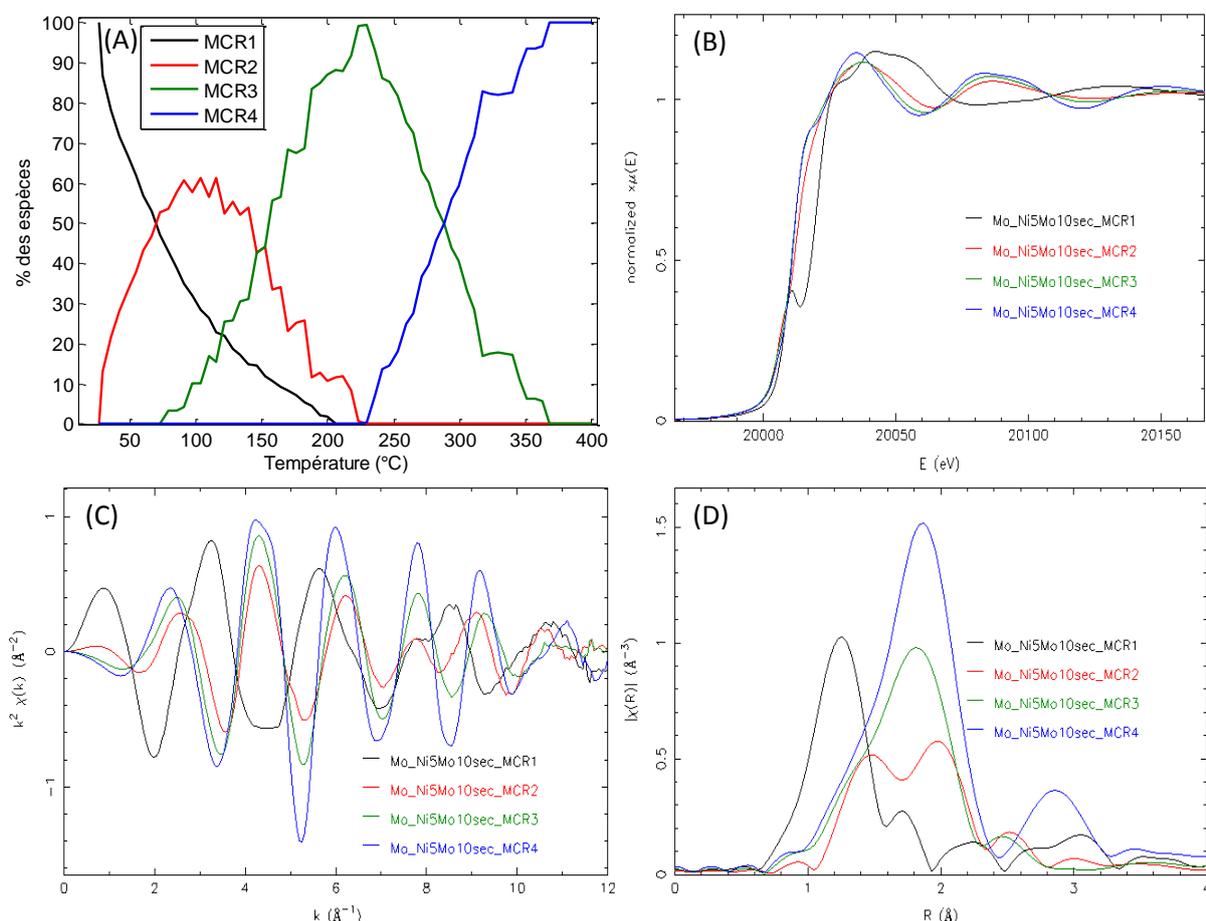


Figure 58 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration de Mo dans Ni₅Mo₁₀-sec (seuil K de Mo)

La comparaison des oscillations EXAFS et des transformées de Fourier du spectre de l'intermédiaire MCR2 du catalyseur Ni₅Mo₁₀-sec (figure 59) montre une structure analogue à celle de Co₃Co₂Mo₁₀-sec. Dans la partie discussion des résultats NiMoS (II.6.) nous utiliserons donc un modèle proche de celui utilisé pour Co₃Co₂Mo₁₀-sec.

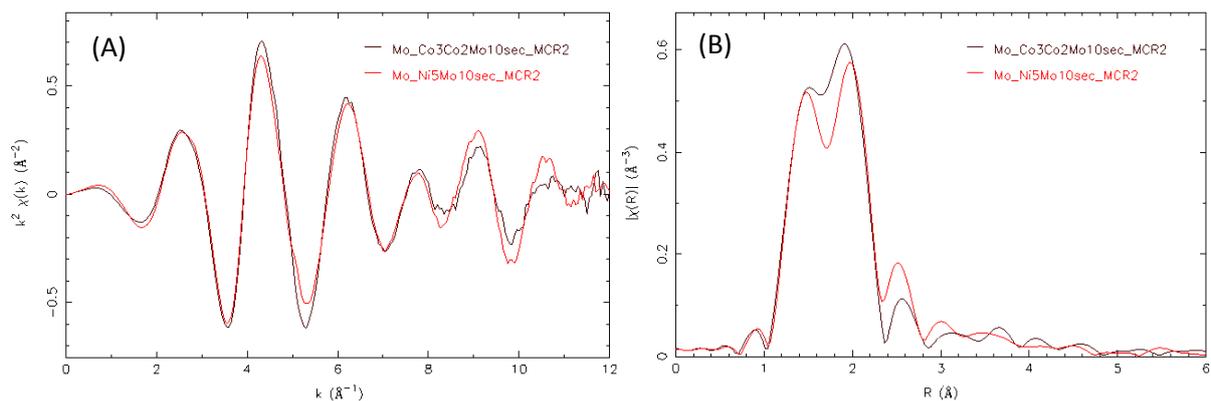


Figure 59 : comparaison (A) des oscillations EXAFS et (B) des transformées de Fourier obtenues au seuil K de Mo pour l'intermédiaire MCR2 de Ni₅Mo₁₀-sec et de Co₃Co₅Mo₁₀-sec pour comparaison

Les résultats des simulations des espèces pures MCR3 et MCR4 obtenues par MCR-ALS sont présentés tableau S5. Le second intermédiaire, avec ses contributions à Mo-S à 2,40 et Mo-Mo à 2,81 Å est caractéristique de la phase MoS₃. Enfin on obtient bien la phase MoS₂ comme espèce finale. Les spectres des simulations sont présentés en annexe, figure S68 et S69).

II.3.2. Sulfuration de Ni₅Mo₁₀-sec au seuil K du Ni

L'évolution des spectres XANES obtenus pendant la sulfuration en température du catalyseur Ni₅Mo₁₀-sec montre une diminution progressive dans un premier temps de la raie blanche caractéristique de l'oxyde de nickel initial, puis plus brutale pour finir par disparaître vers 200°C (figure 60). Cette observation est confirmée par l'analyse de l'intensité de la raie blanche ainsi que par la position en énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption.

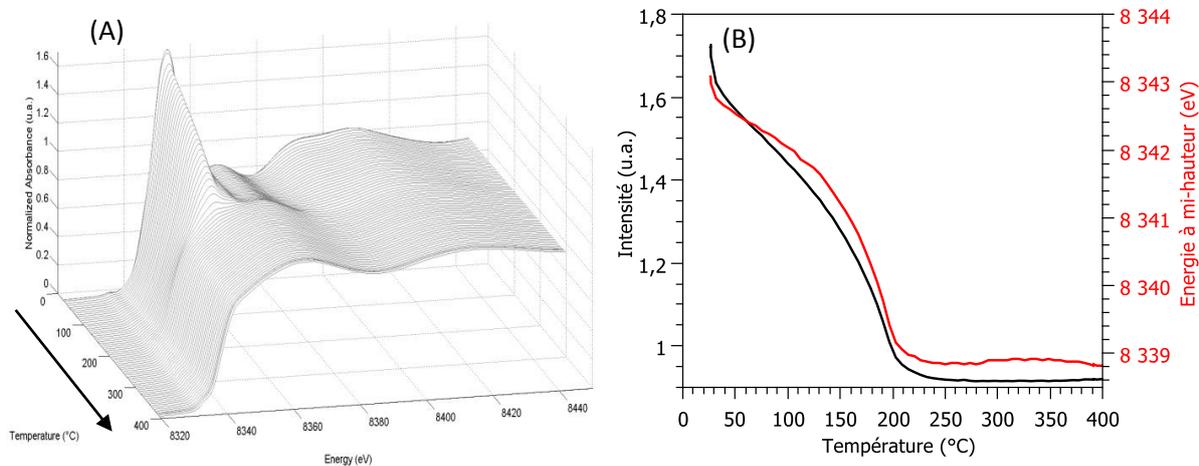


Figure 60 : évolution en fonction de la température (A) des spectres XANES au seuil K du nickel pendant la sulfuration et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption

Pour le catalyseur après séchage, l'analyse par composantes principales des données expérimentales montre clairement que 5 composantes sont nécessaires (figure S70).

L'analyse MCR-ALS a donc été effectuée avec 5 composantes principales (conditions en légende de la figure S71). Les résultats présentés figure 61 montrent la formation d'une espèce intermédiaire oxysulfure et de 3 spectres présentant des caractéristiques de phases sulfures. Comme lors de la

formation de la phase CoMoS, la MCR-ALS ne semble pas séparer correctement les espèces qui se forment pendant la sulfuration du nickel dans le catalyseur Ni₅Mo₁₀-sec.

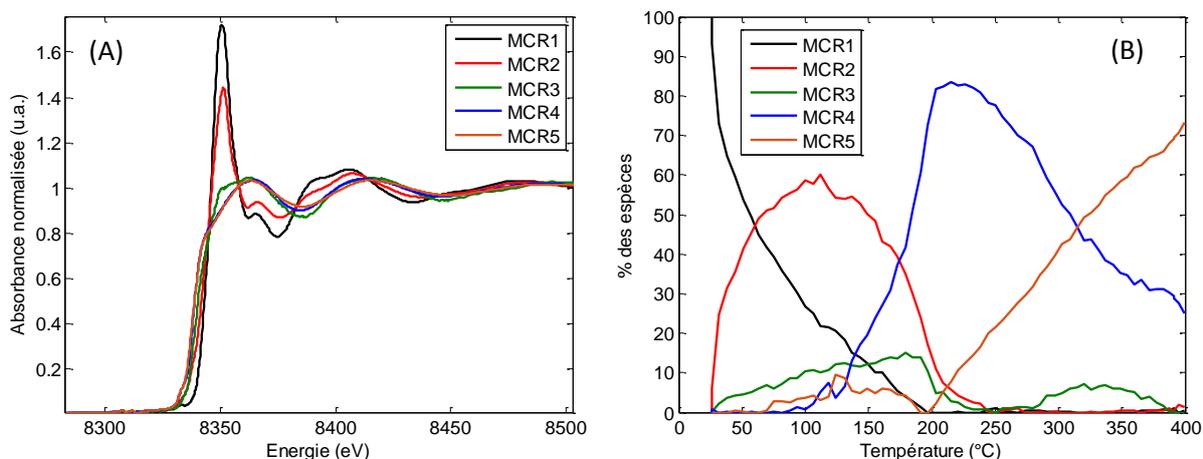


Figure 61 : (A) spectres XAS et (B) profils de concentration obtenus par MCR-ALS rendant compte de la sulfuration du nickel dans Ni₅Mo₁₀-sec (C^t et S^t positifs, fermeture, pas d'unimodalité)

Nous avons vu lors de la caractérisation XAS à 77 K du nickel pour ce catalyseur que le nickel possède un environnement identique à celui de NisecAl. Nous avons donc décidé d'ajouter au jeu de données du catalyseur la sulfuration de NisecAl et d'extraire les phases monométalliques pures pour déterminer la spéciation du nickel et extraire la phase mixte NiMo/Al₂O₃. Les conditions liées à cette minimisation sont en légende de la figure S72.

Les profils de concentration de la sulfuration du nickel sont présentés figure 62 (A). La diminution de la concentration de l'espèce oxyde suit bien la variation de l'intensité de la raie blanche observée figure 60(B). L'espèce oxyde se transforme en une phase sulfure qui augmente linéairement dans un premier temps. Une rupture de pente est observée vers 200°C à la suite de laquelle le pourcentage de cette phase sulfure atteint rapidement plus de 90%. On observe la formation de très peu d'espèces sulfures monométallique de nickel (NiS_x, NiS₂ et Ni₃S₂). Le spectre XANES de la phase sulfure formée majoritairement n'est pas superposable aux spectres XANES des phases de sulfure de nickel monométallique, on peut donc supposer qu'il s'agit de la phase NiMoS (figure 62 (B)). La transformée de Fourier de l'espèce NiMoS (spectre rouge, figure 62 (D)) montre bien une contribution à 2,6 Å (sans correction de phase) pouvant correspondre à Ni-Mo.

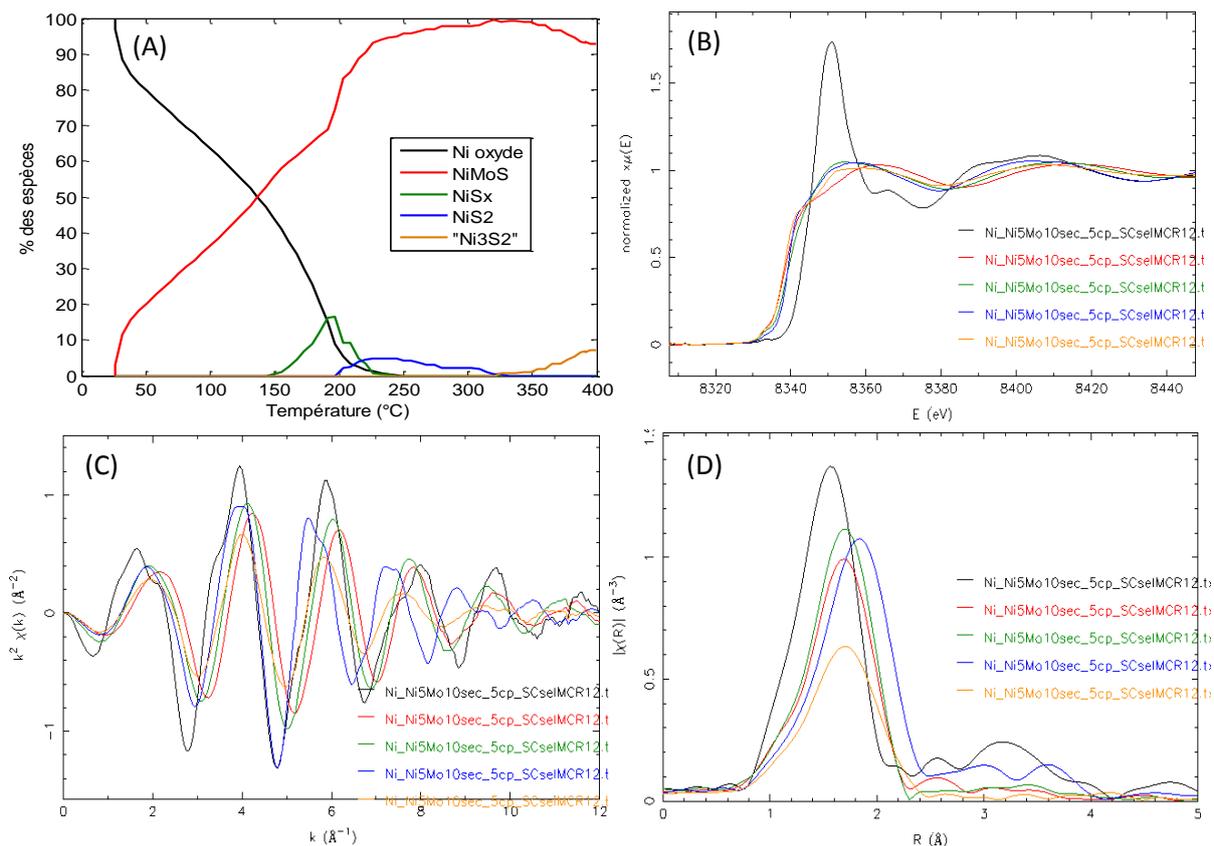


Figure 62 : (A) profil de concentration, (B) spectre XANES, (C) oscillations EXAFS et (D) transformée de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{sec}$ obtenu avec concaténation de NisecAl

La concaténation des données de NisecAl avec celles obtenues durant la sulfuration de $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{sec}$ permet d'isoler par MCR-ALS une espèce supplémentaire dont le spectre XANES, les oscillations EXAFS et la transformée de Fourier associé au spectre EXAFS sont présentés figure 63.

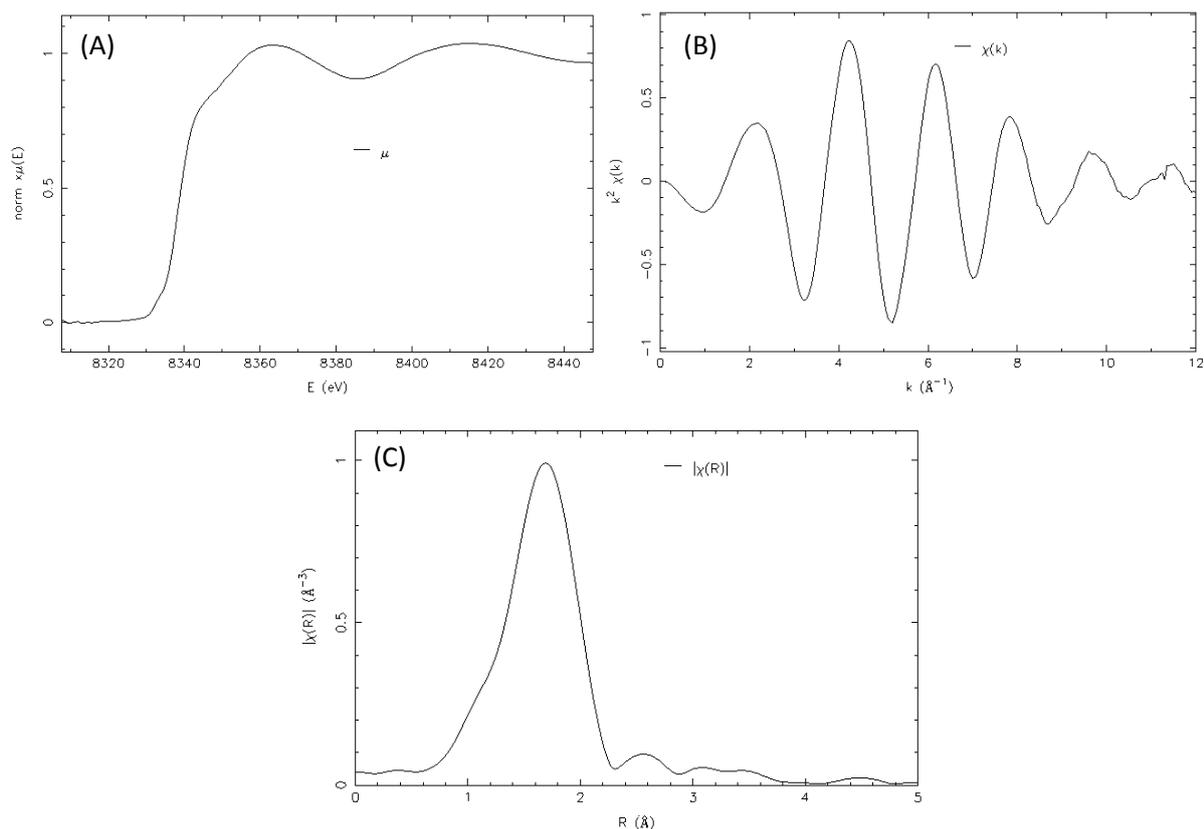


Figure 63 : (A) spectre XANES, (B) oscillations EXAFS et (C) transformée de Fourier obtenus par MCR-ALS pendant la sulfuration du nickel dans Ni₅Mo₁₀-sec (avec concaténation des données de NisecAl) et associé à l'espèce active NiMoS

Le résultat de la simulation montre que cette espèce sulfure qui contribue de façon majoritaire au niveau de la spéciation présente 4,8 liaisons Ni-S à 2,23 Å et 0,5 contributions Ni-Mo à 2,76 Å (tableau 15). Il s'agit donc bien d'une phase mixte NiMoS (spectre de la simulation figure S74).

Tableau 15 : Résultat des simulations de la phase MCR2 (entre 1 et 3,2 Å) obtenue lors de la sulfuration du nickel dans Ni₅Mo₁₀-sec.

MCR2	N exp	R(Å) exp	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Ni-S	4,8 ± 0,2	2,23	0,011	-6,27	0,005	161745
Ni-Mo	0,5 ± 0,2	2,76	0,010			

II.4. Sulfuration du catalyseur après déshydratation : Ni₅Mo₁₀-deshy

II.4.1. Sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy au seuil K du Mo

Les spectres XANES et les transformées de Fourier du signal EXAFS de la sulfuration du molybdène sont présentés figure 64.

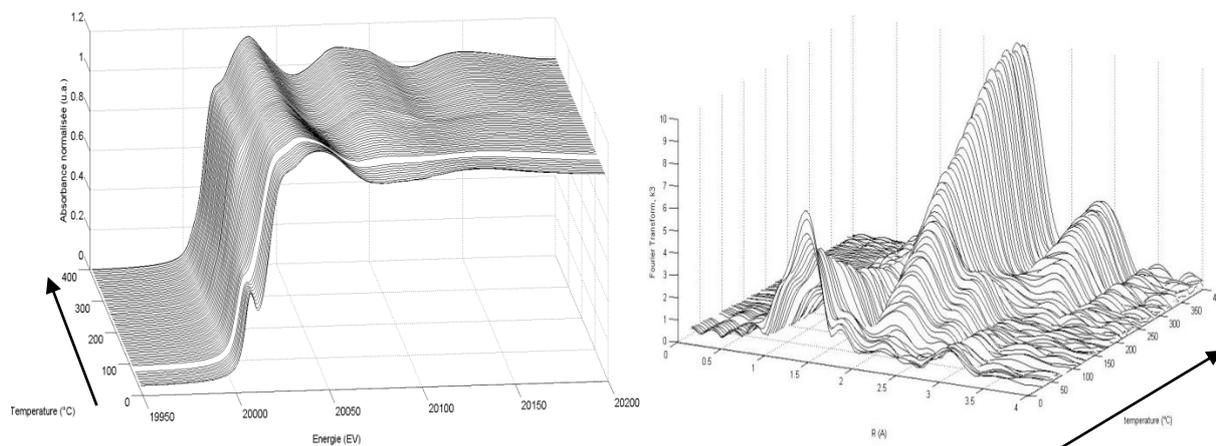


Figure 64 : évolution des spectres XANES et des transformées de Fourier des spectres EXAFS obtenus au seuil K du Mo pendant la sulfuration du catalyseur Ni₅Mo₁₀-deshy

Les profils de concentration obtenus par MCR-ALS avec 4 composantes (figures S75 et S76) sont assez similaires à ceux présentés pour le catalyseur séché (figure 58 (A)). Néanmoins l'espèce intermédiaire, MCR2, semble légèrement différente puisque la contribution à 1,5 Å (sans correction de phase) est moins marquée que pour le catalyseur séché (figure 65 (D)). L'espèce MCR3 est du type MoS₃ alors que la phase MCR4 est MoS₂, cette dernière commençant à se former à partir de 225°C.

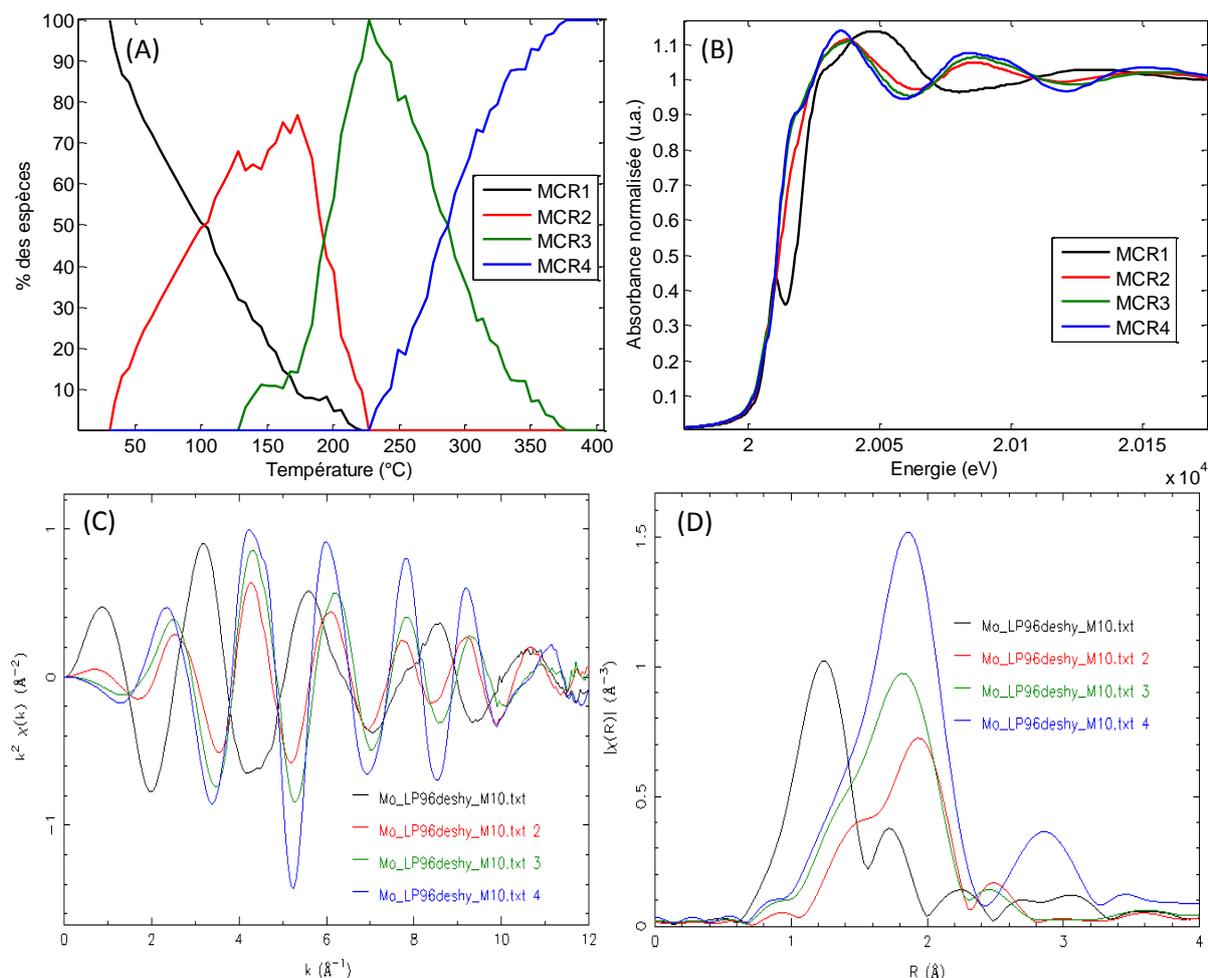


Figure 65 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy (seuil K du Mo)

La comparaison des oscillations EXAFS et des transformées de Fourier du premier intermédiaire obtenu par MCR-ALS pour le catalyseur Ni₅Mo₁₀-deshy avec celui précédemment obtenu avec le catalyseur Co₃Co₅Mo₁₀-deshy (figure 66) montre que le modèle permettant d'expliquer les contributions observées dans le cas du catalyseur au nickel est proche du modèle D1.

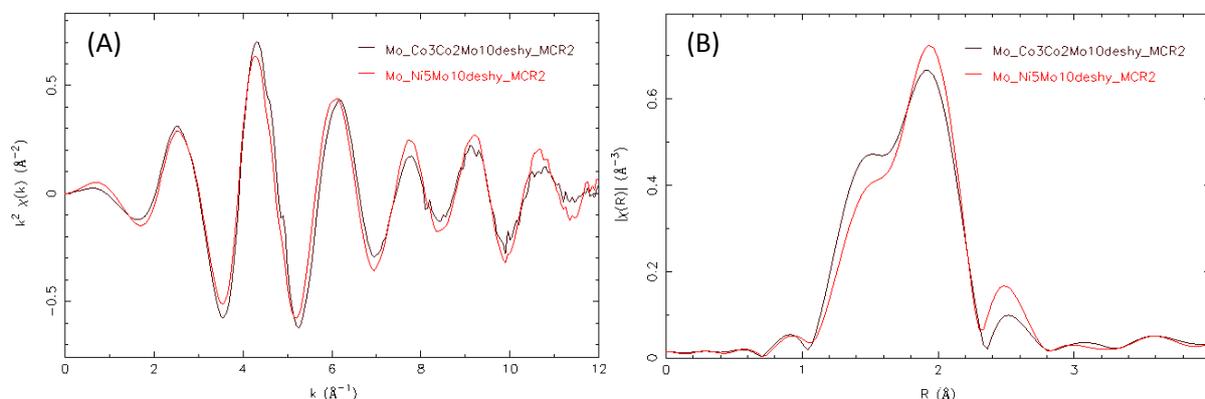


Figure 66 : comparaison (A) des oscillations EXAFS et (B) des transformées de Fourier obtenues au seuil K de Mo pour l'intermédiaire MCR2 de Ni₅Mo₁₀-deshy et de Co₃Co₅Mo₁₀-deshy pour comparaison

La simulation des espèces MCR3 et MCR4 est en accord avec la présence de la phase MoS₃ puis MoS₂ (tableau S6 et figures S78/S79).

II.4.2. Sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy au seuil K du Ni

La sulfuration du nickel dans le catalyseur Ni₅Mo₁₀-deshy est progressive, l'espèce oxyde semble assez stable jusqu'à 100°C (figure 67 (A)). La variation de l'intensité de la raie blanche en fonction de la température indique que l'espèce oxyde disparaît après 200°C (figure 67 (B)).

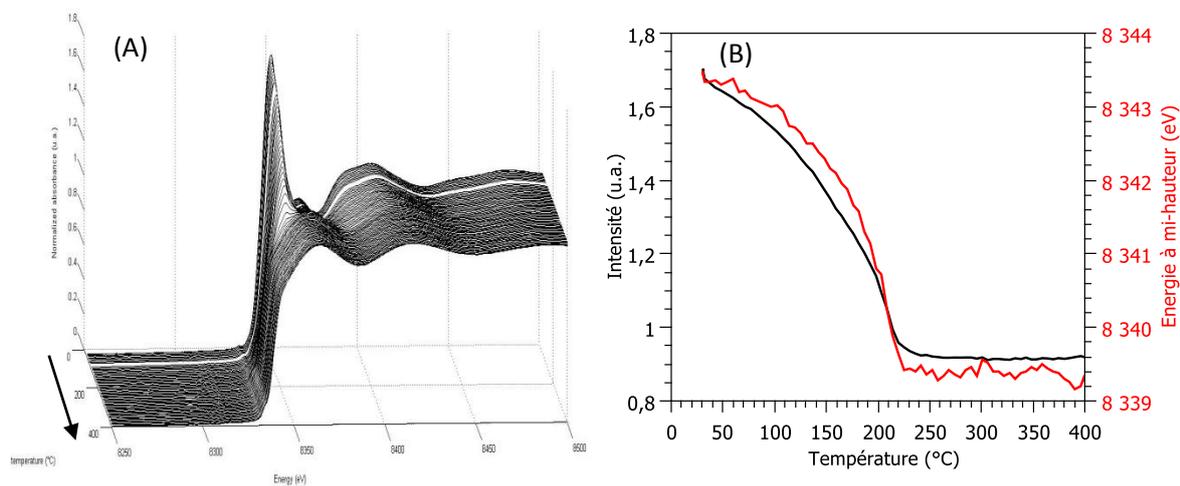


Figure 67 : évolution en fonction de la température (A) des spectres XANES au seuil K du nickel pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption

L'analyse par composantes principales des données collectées durant la sulfuration du nickel présente 3 composantes principales (figure S80). Avec 3 composantes principales les résultats sont aberrants en ce qui concerne l'espèce intermédiaire (figure S81). Comme pour le catalyseur séché nous avons donc ajouté les données de la sulfuration de NiseCAL.

L'analyse MCR-ALS a donc été effectuée en utilisant 5 composantes principales (figure S82), l'oxyde de nickel initial et 4 sulfures de nickel. La concentration de l'espèce oxyde décroît (figure 68 (A)), selon un profil coïncidant avec la variation de l'intensité de la raie blanche reportée figure 67. L'oxyde de nickel se transforme en une première phase qui atteint 90 % de concentration à 200°C. Les sulfures monométalliques de nickel sont peu présents, et ne dépassent pas le niveau des 15 % à 400°C. La faible proportion des sulfures de nickel monométallique explique la présence d'uniquement 3 composantes principales en ACP lorsque l'on considère seulement la matrice des données Ni₅Mo₁₀-deshy.

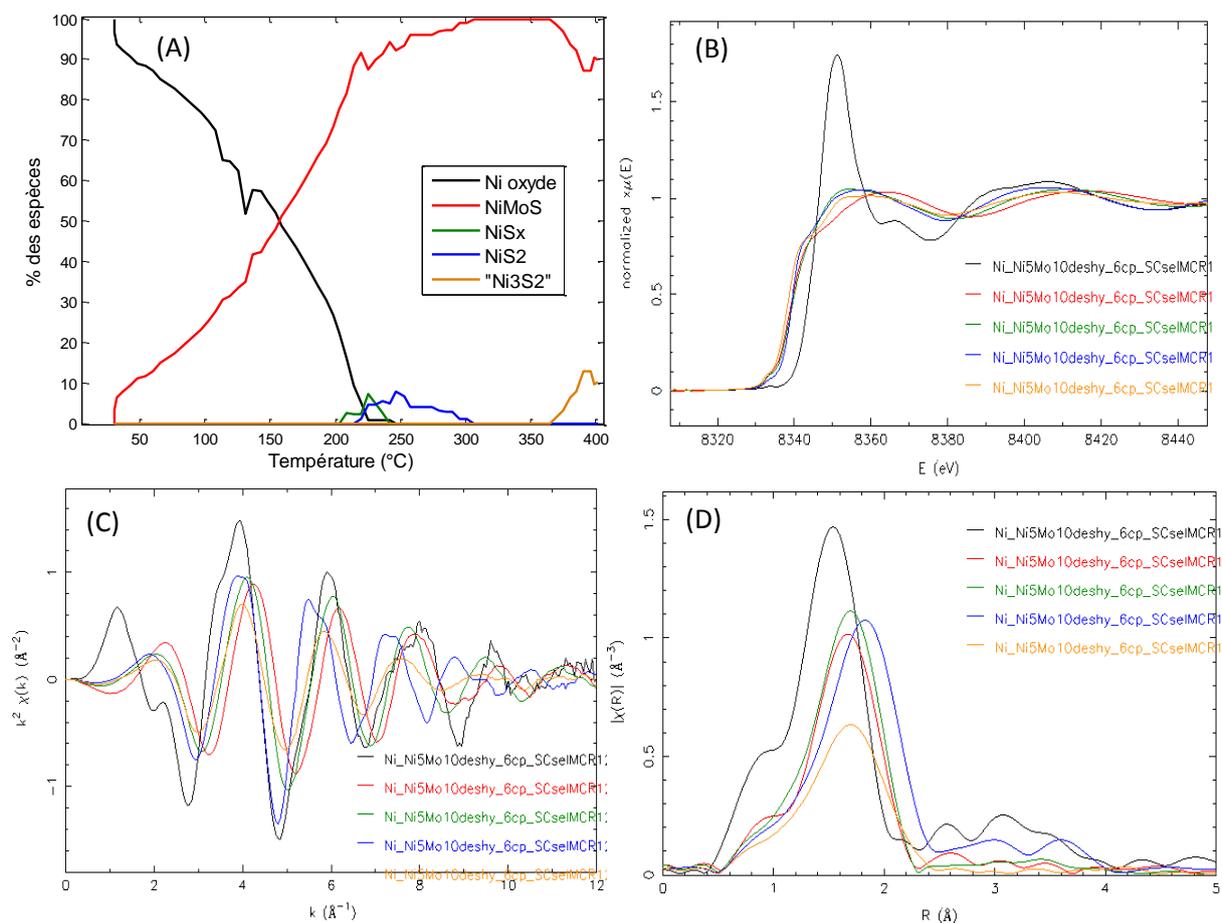


Figure 68 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration du nickel dans Ni₅Mo₁₀-deshy (seuil K du Ni)

Il est possible de comparer de la phase mixte obtenue pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy avec celle obtenue avec le catalyseur séché (figure 69). Les deux spectres XANES sont identiques, on observe uniquement un léger décalage des oscillations EXAFS à partir de 8 \AA^{-1} .

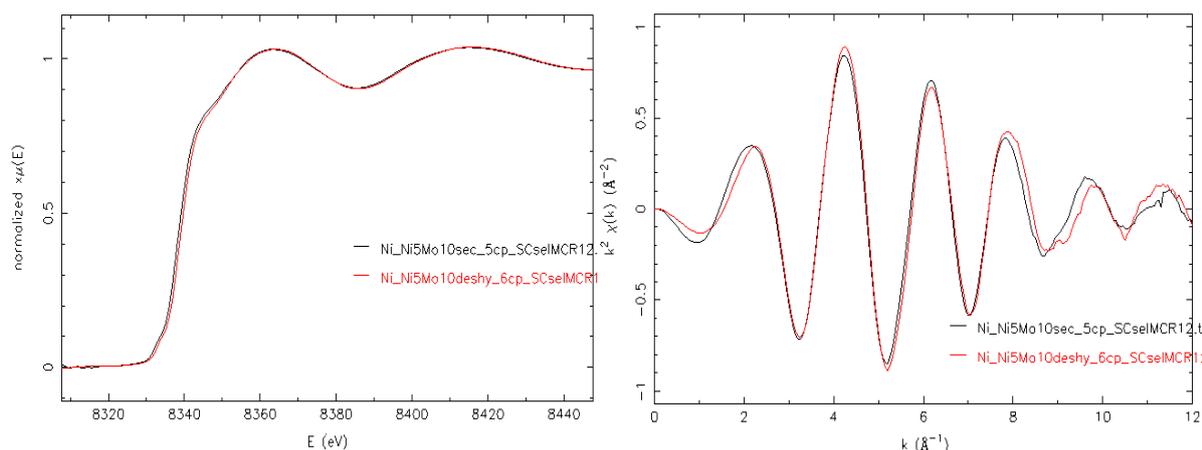


Figure 69 : comparaison du spectre XANES et des oscillations EXAFS de la phase NiMoS obtenues pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy (en rouge) et Ni₅Mo₁₀-sec (en noir) (seuil K du Ni)

Le résultat de la simulation du spectre EXAFS associé à cette phase est présenté tableau 16. La présence d'une contribution Ni-Mo à 2,78 Å (spectre figure S84) est confirmée par la simulation.

Tableau 16 : Résultat des simulations de la phase MCR2 (entre 1 et 3,2 Å) obtenue lors de la sulfuration du nickel dans Ni₅Mo₁₀-deshy.

MCR2	N exp	R(Å) exp	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Ni-S	4,4 ± 0,2	2,21	0,009	-7,14	0,005	131092
Ni-Mo	0,4 ± 0,2	2,77	0,008			

II.5. Sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal

II.5.1. Sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal au seuil K du Mo

Le suivi par absorption des rayons X de la sulfuration *in-situ* du molybdène dans le catalyseur Ni₅Mo₁₀-cal est présenté figure 70.

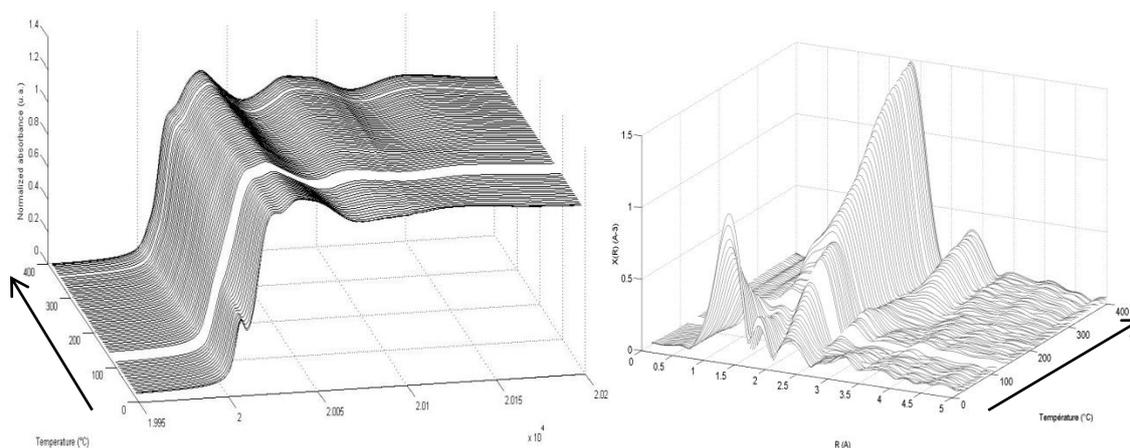


Figure 70 : évolution des spectres XANES et des transformées de Fourier des oscillations EXAFS obtenus au seuil K du Mo pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal

Les conditions utilisées pour la décomposition MCR-ALS à partir de 4 composantes (figure S85) sont présentées en légende de la figure S86. On remarque que cette décomposition basée sur le seul jeu de données enregistrées sur Ni₅Mo₁₀-cal ne permet pas une bonne séparation des espèces. En effet sur les transformées de Fourier, la contribution à 2,9 Å (sans correction de phase) est en opposition de

phase avec la contribution Mo-Mo de MoS₂, elle ne correspond donc pas à une contribution Mo-Mo. Nous avons déjà remarqué un tel comportement dans le chapitre 3 pour certaines décompositions des composés modèles au Mo, et cela résultait d'une mauvaise extraction de la phase MoS₃. On peut noter que Rochet et al. avaient déjà rencontré ce problème sur un catalyseur CoMo-sec/ δ -Al₂O₃ [25]. Leurs profils de concentration présentaient une certaine analogie avec ceux de la figure 74 avec notamment une sorte d'état stationnaire lors de la formation de l'espèce finale MoS₂. Il est raisonnable de penser que pour cet échantillon CoMo-sec la phase MoS₃ avait été probablement mal isolée par MCR-ALS.

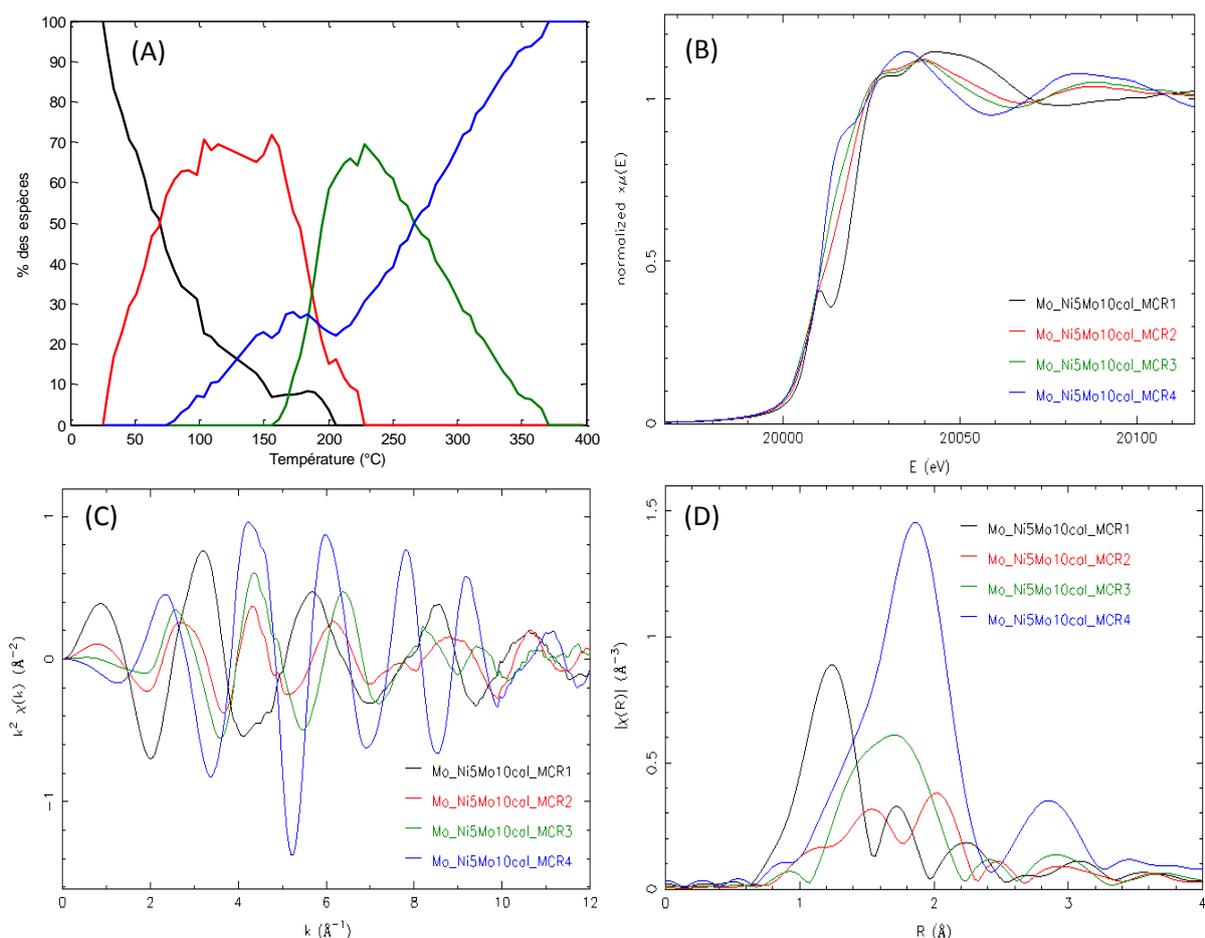


Figure 71 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal (seuil K du Mo) (C_t et S_t positifs, fermeture, unimodalité)

Compte tenu de notre expérience face à ce problème sur les composés modèles (chapitre 3), nous avons donc refait une analyse MCR-ALS en imposant le second intermédiaire comme étant MoS₃ (figure S88). Dans ce cas, le profil de concentration de l'espèce oxyde varie peu et disparaît comme précédemment à 200°C (figure 72 (A)). En revanche le profil du premier intermédiaire est fortement modifié, celui-ci est majoritaire entre 100 et 200°C et disparaît que très tardivement (390°C). La phase MoS₃ est présente à partir de 160°C, atteint son maximum entre 240 et 260°C, puis se transforme en la phase MoS₂.

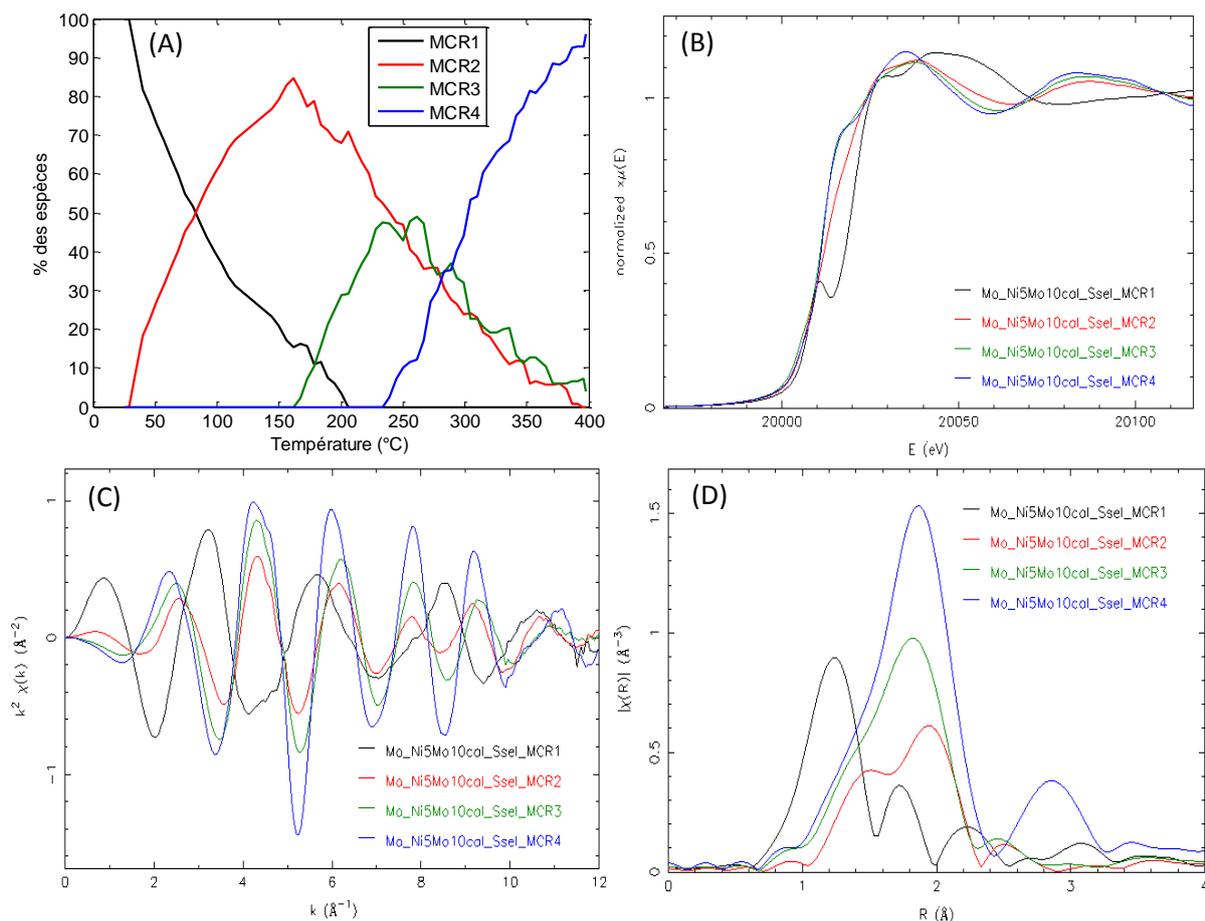


Figure 72 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal (C_t et S_t positifs, fermeture, unimodalité, Ssel contenant MoS₃) (seuil K du Mo)

Dans le cas du catalyseur calciné, les oscillations EXAFS du premier intermédiaire de sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal (spectre bleu, figure 73) ne présente pas d'analogies avec le composé MCR2 obtenu pour le catalyseur Co₃Co₅Mo₁₀-cal (spectre rouge). En revanche, la transformée de Fourier associée au spectre Ni₅Mo₁₀-cal semble présenter des contributions similaires aux transformées de Fourier des catalyseurs CoMo HPA séché et CoMo de référence.

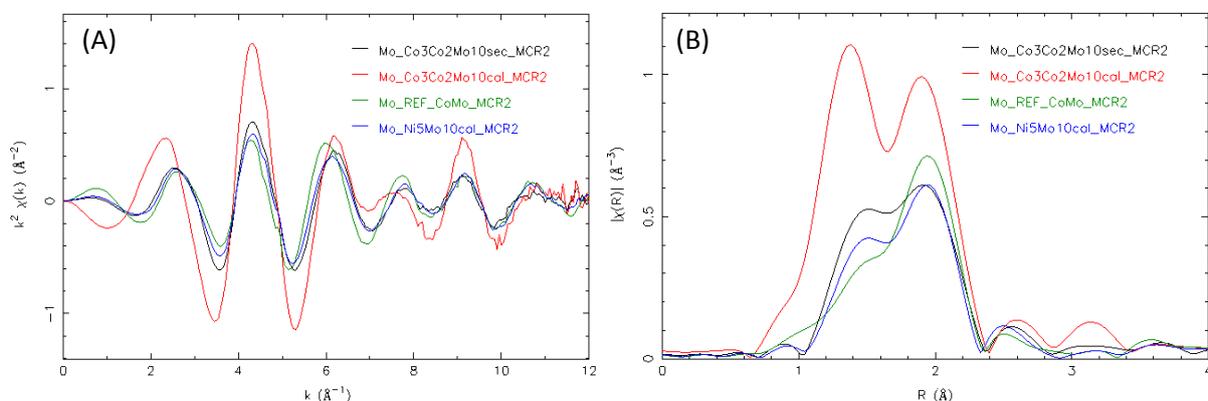


Figure 73 : comparaison (A) des oscillations EXAFS et (B) des transformées de Fourier obtenues au seuil K de Mo pour l'intermédiaire MCR2 de Ni₅Mo₁₀-cal, de Co₃Co₅Mo₁₀-sec, de Co₃Co₅Mo₁₀-cal et de Co_{0.5}Mo-REF pour comparaison (seuil K du Mo)

En fin de réaction, on obtient bien la phase active MoS₂ (tableau S7 et figure S90).

II.5.2. Sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal au seuil K du Ni

L'évolution des spectres XANES de la sulfuration du nickel pour le catalyseur après calcination montre une décroissance de la raie blanche (figure 74). Dans ce cas, il reste toujours à 400°C une forme oxyde de nickel, ce qui est très probablement de l'aluminate de nickel.

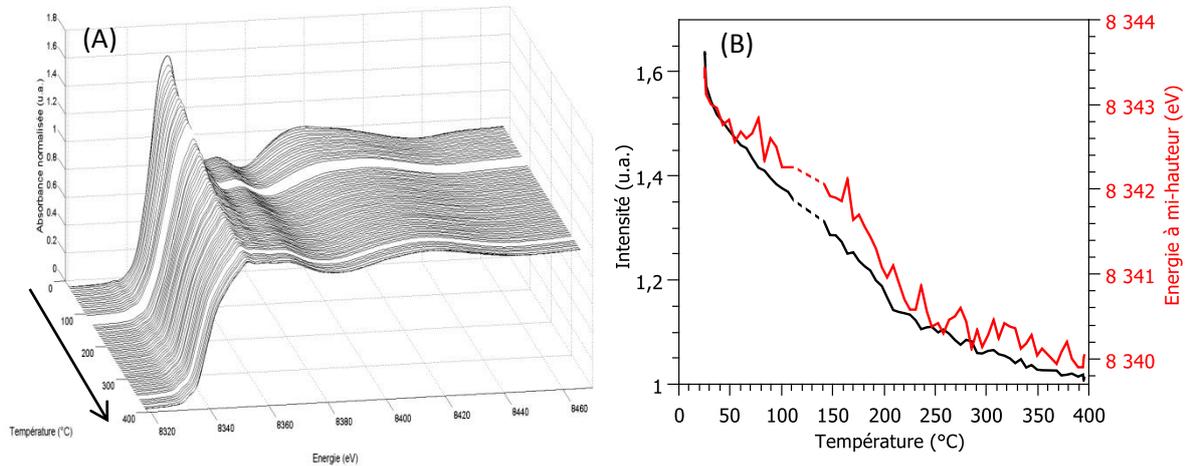


Figure 74 : évolution en fonction de la température (A) des spectres XANES collectés au seuil K de Ni durant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal et (B) évolutions de l'intensité de la raie blanche et de la position en énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption.

Les conditions de minimisation sont présentées en annexe (figure S92). A cause de la présence d'aluminate de nickel tout le long de la sulfuration, la phase NiMoS a été dans ce cas imposée comme étant celle obtenue pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-sec (figure 63). Les profils de concentration, obtenus dans ces conditions, présentent une consommation rapide de la composante oxyde au profit de la phase NiMoS (figure 75). Seul un sulfure de nickel est présent de façon transitoire entre 150 et 300°C pendant la sulfuration et correspond à NiS_x. A 400°C, on obtient 88 % de la phase mixte NiMoS et 12% d'oxyde de nickel restant, très probablement sous la forme d'aluminate de nickel.

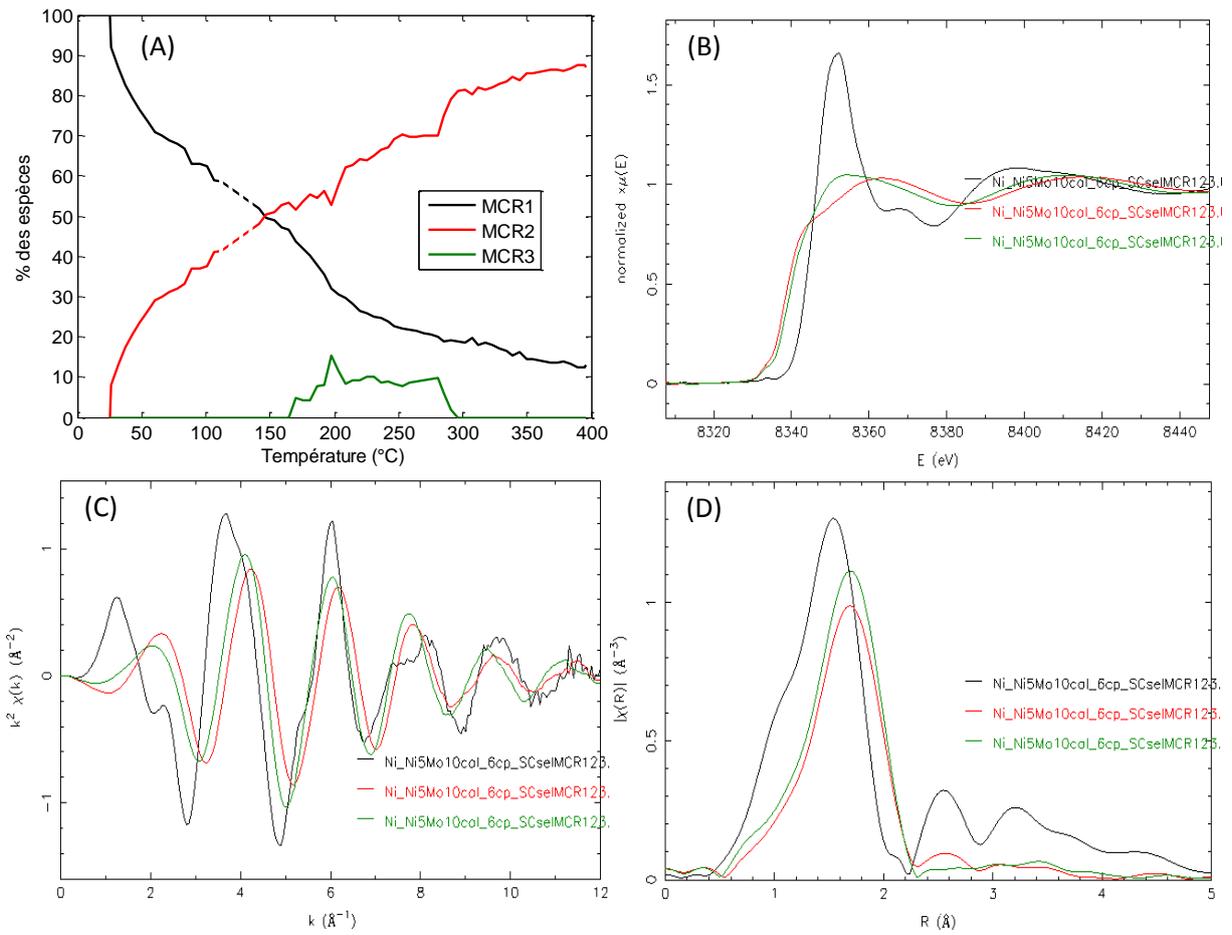


Figure 75 : (A) profils de concentration, (B) spectre XANES, (C) oscillation EXAFS et (D) transformée de Fourier obtenus par MCR-ALS pendant la sulfuration du nickel dans Ni₅Mo₁₀-cal (seuil K du nickel)

II.6. Discussion

I.6.1. Premier intermédiaire de sulfuration du molybdène

La sulfuration du molybdène dans les catalyseurs NiMo/Al₂O₃ présente toujours un intermédiaire commun, MoS₃ quel que soit le prétraitement de la phase oxyde (séché, déshydraté ou calciné). Les discriminations concernant le mécanisme de sulfuration se font donc sur les premiers intermédiaires de sulfuration, dont les spectres XANES, les oscillations EXAFS et les transformées de Fourier sont présentés figure 76. Contrairement au HPA tout cobalt, pour lequel une singularité existait pour le catalyseur HPA calciné par rapport aux catalyseurs séché et déshydraté. L'ordre local autour du molybdène pour les catalyseurs NiMo semble être moins affecté par le prétraitement.

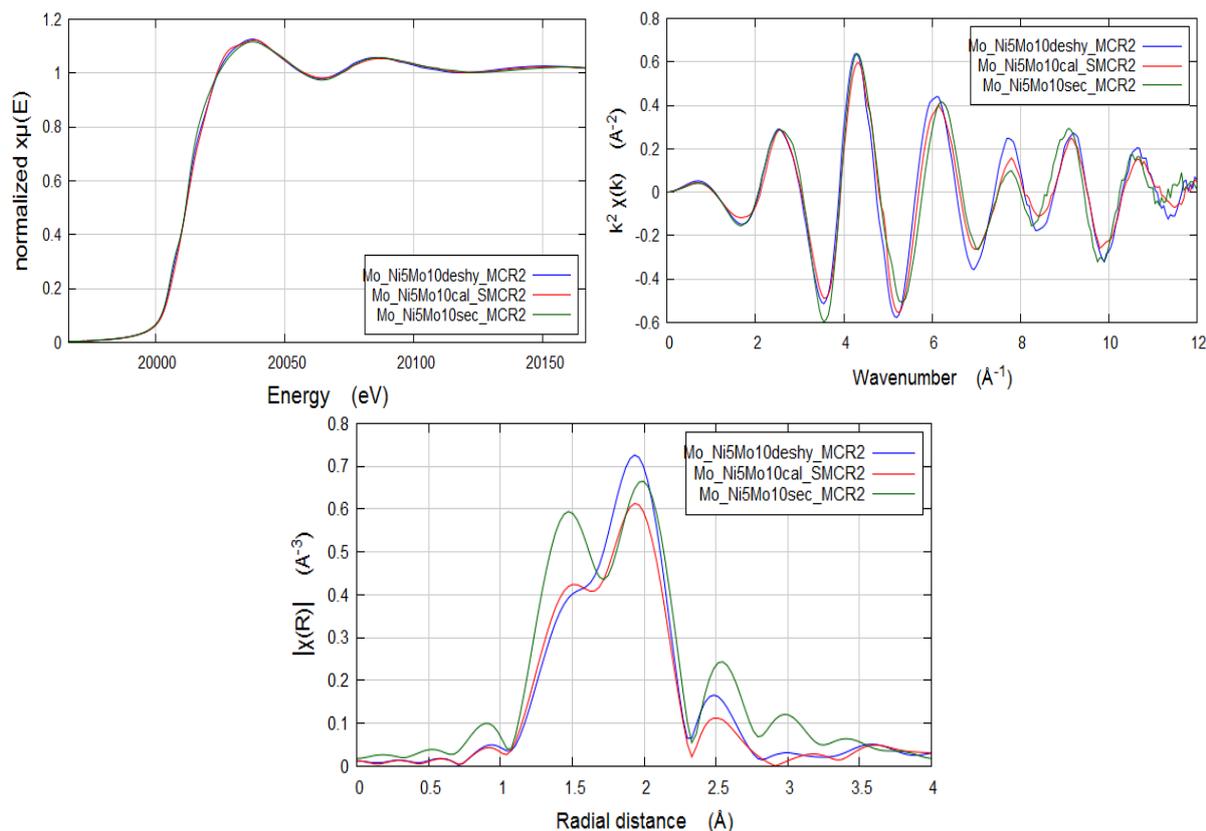


Figure 76 : spectres XANES, oscillations EXAFS et transformées de Fourier des 1^{er} intermédiaires obtenus par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-sec (en vert), Ni₅Mo₁₀-deshy (en bleu) et Ni₅Mo₁₀-cal (en rouge)

L'espèce obtenue à l'issue du séchage est un mélange du HPA de type AlMo₆ et de polyoxo-métallates. Dans le même esprit que l'analyse effectuée pour les catalyseurs promus au cobalt, nous avons considéré des briques élémentaires dimériques, mais envisagé des modèles présentant des degrés de sulfuration plus ou moins avancés. Outre le modèle D1 déjà considéré pour reproduire les catalyseurs promus au cobalt, nous avons considéré deux autres variantes que sont les modèles D2 et D3 présentés en figure 77.

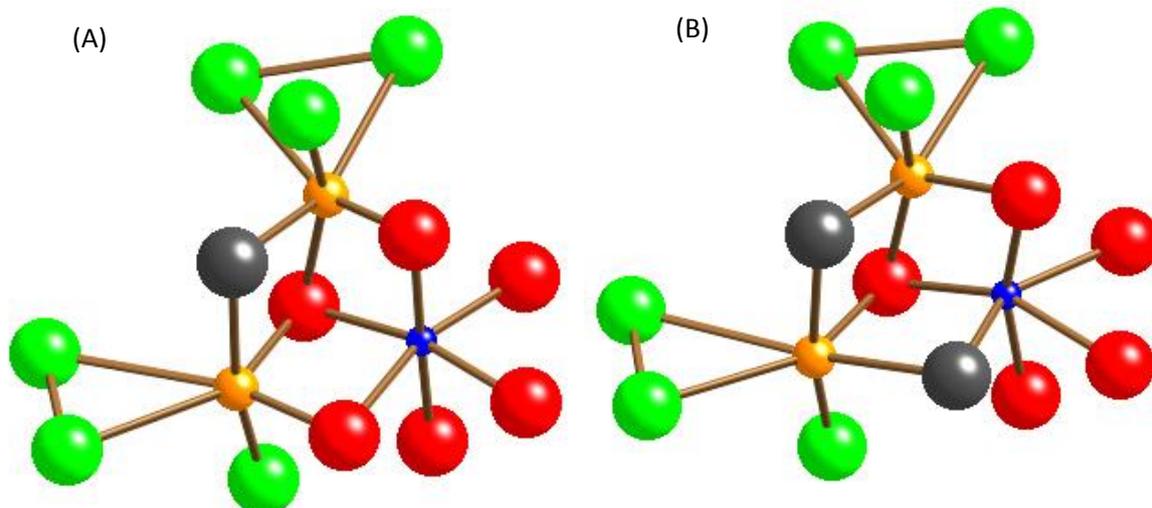


Figure 77 : (A) **Modèle structural D2** rendant compte du spectre EXAFS obtenu pour le catalyseur Ni_5Mo_{10} -deshy et (B) **Modèle structural D3** rendant compte du spectre EXAFS obtenu pour le catalyseur Ni_5Mo_{10} -sec. Les atomes en orange sont des atomes Mo, les verts des sulfures terminaux ou disulfures, enfin les atomes rouges sont des atomes oxygènes.

Comme le reporte le tableau 17, les meilleures simulations sont obtenues avec le modèle D3 pour le catalyseur Ni_5Mo_{10} -sec et avec le modèle D2 pour le catalyseur Ni_5Mo_{10} -désy. Les distances reportées pour la liaison Mo-S_t sont assez courtes mais peu différentes néanmoins de celles simulées sur le composé modèle $[Mo_2S_4(S_2CNET_2)_2]$ au chapitre 3. Les distances Mo-Mo affinées suggèrent un degré d'oxydation + V pour le molybdène.

Tableau 17 : Résultat des simulations de la phase MCR2 de Ni_5Mo_{10} sec (entre 1 et 3,0 Å) et MCR2 de Ni_5Mo_{10} deshy (entre 1 et 3,0 Å) obtenues par MCR-ALS au seuil K du Mo.

MCR2-sec	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-St	1,0*	1,83	0,003	-0,93	0,0006	60249
Mo-O	1,5*	1,84	0,004			
Mo-Sd	1,5*	2,31	0,004			
Mo-Sp	2,0*	2,48	0,008			
Mo-Mo	1,0*	2,85	0,009			
MCR2-deshy	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-St	1,0*	1,86	0,006	-0,64	0,0016	199547
Mo-O	2,0*	1,87	0,011			
Mo-Sd	2,0*	2,40	0,005			
Mo-Sp	1,0*	2,47	0,006			
Mo-Mo	1,0*	2,81	0,009			

* Valeurs fixes

L'utilisation des mêmes modèles structuraux (D1 à D3) pour l'affinement du catalyseur Ni_5Mo_{10} -cal, notamment en considérant des ligands sulfures pontant et des ligands disulfures, n'a pas abouti de façon satisfaisante. Considérant qu'il s'agit d'un catalyseur préalablement calciné, susceptible de présenter une interaction avec le support plus forte que les catalyseurs seulement séchés, nous avons proposé un modèle du type de celui présente figure 78.

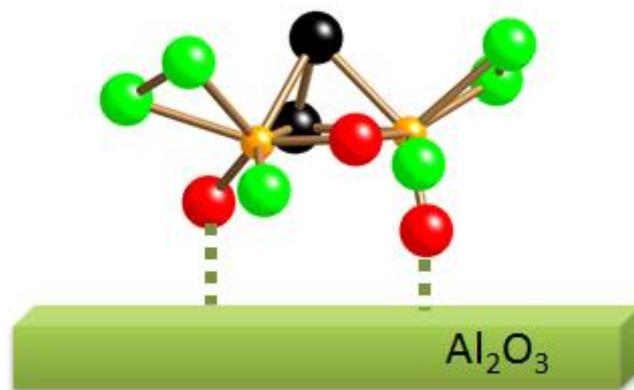


Figure 78 : **Modèle structural D4** rendant compte du spectre EXAFS obtenu pour le catalyseur Ni₅Mo₁₀-cal. Les atomes en orange sont des atomes Mo, les verts des sulfures terminaux ou disulfures, en noir les atomes disulfures pontants et enfin les atomes rouges sont des atomes oxygènes.

Tableau 18 : Résultat des simulations de la phase MCR2 de Co₃Co₂Mo₁₀ cal (entre 1 et 3,0 Å) obtenue par MCR-ALS au seuil K du Mo.

MCR2-cal	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-St	1,0*	1,84	0,005	0,93	0,002	151258
Mo-O	2,0*	1,85	0,009			
Mo-Sd	4,0*	2,46	0,012			
Mo-Mo	1,0*	2,80	0,008			
Mo-Al	1,0*	2,98	0,011			

* Valeurs fixes

Les résultats de la simulation est dans la ligne des résultats reportés pour les catalyseurs de la série, si ce n'est que la distance moyenne Mo-S s'est significativement allongée pour le catalyseur calciné.

II.6.2. Comparaison des profils de concentration obtenus pour Mo et Ni

Les profils de concentration du molybdène et du nickel ont été superposés en figure 79 pour le catalyseur Ni₅Mo₁₀-sec, figure 80 pour le catalyseur Ni₅Mo₁₀-deshy et figure 81 pour Ni₅Mo₁₀-cal.

L'apparition de la phase NiMoS est progressive. En effet, à 40°C le pourcentage de phase NiMoS varie entre 10% et 25% selon le prétraitement du catalyseur. Contrairement aux catalyseurs séchés de type CoMo pour lesquels les pourcentages de phase active sont très élevés dès la mise sous H₂S, les catalyseurs NiMo/Al₂O₃ présentent peu de motif NiMoS à température ambiante (seulement ≈ 10%). Plus la température augmente et plus le pourcentage de la phase NiMoS est important, ce qui suggère une migration du nickel vers le molybdène. On notera que si la transformation de la phase oxyde de nickel est cinétiquement assez comparable en l'absence (chapitre 4) ou en présence de molybdène (chapitre 5), la nature des phases formées est cependant très différente. La cinétique de formation de la phase NiMoS semble s'accélérer lorsque la phase MoS₃ apparaît et témoigne de la synergie existant entre la sulfuration de ces deux phases. Ces résultats confirment la ségrégation initiale entre les espèces de nickel et celle de molybdène et de l'importance de la phase MoS₃ pour permettre la coordination du nickel au molybdène pour former la phase active.

Lorsque les catalyseurs n'ont pas été calcinés (Ni₅Mo₁₀-sec et Ni₅Mo₁₀-deshy) on remarque que la formation de la phase MoS₃ accélère la formation de la phase NiMoS. Ce résultat corrobore l'analyse que A. Rochet et al.[28] ont fait sur un catalyseur Ni/AlMo₆ étudié séché et déshydraté (sans remise

en contact à l'air) où une accélération de la sulfuration du nickel avait été mise en évidence lors de la formation de MoS_3 . En revanche la transition entre les phases MoS_3 et MoS_2 n'affecte pas la cinétique de formation de la phase NiMoS .

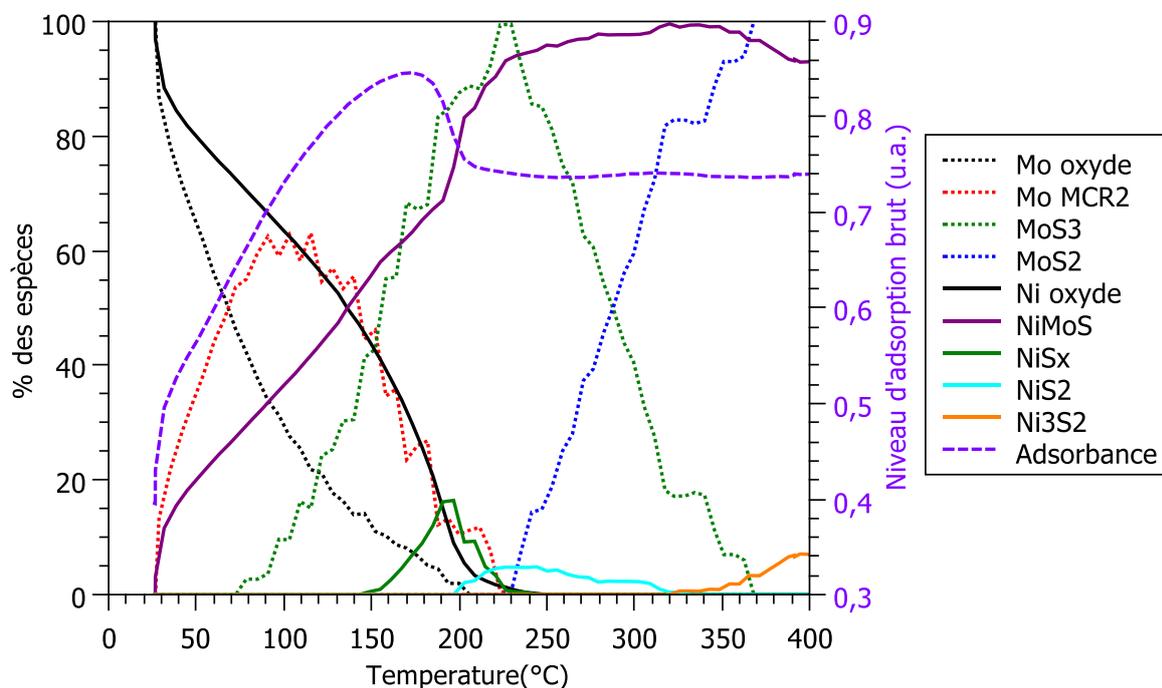


Figure 79 : profils de concentration obtenus aux seuils K du nickel et du molybdène pour le catalyseur $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

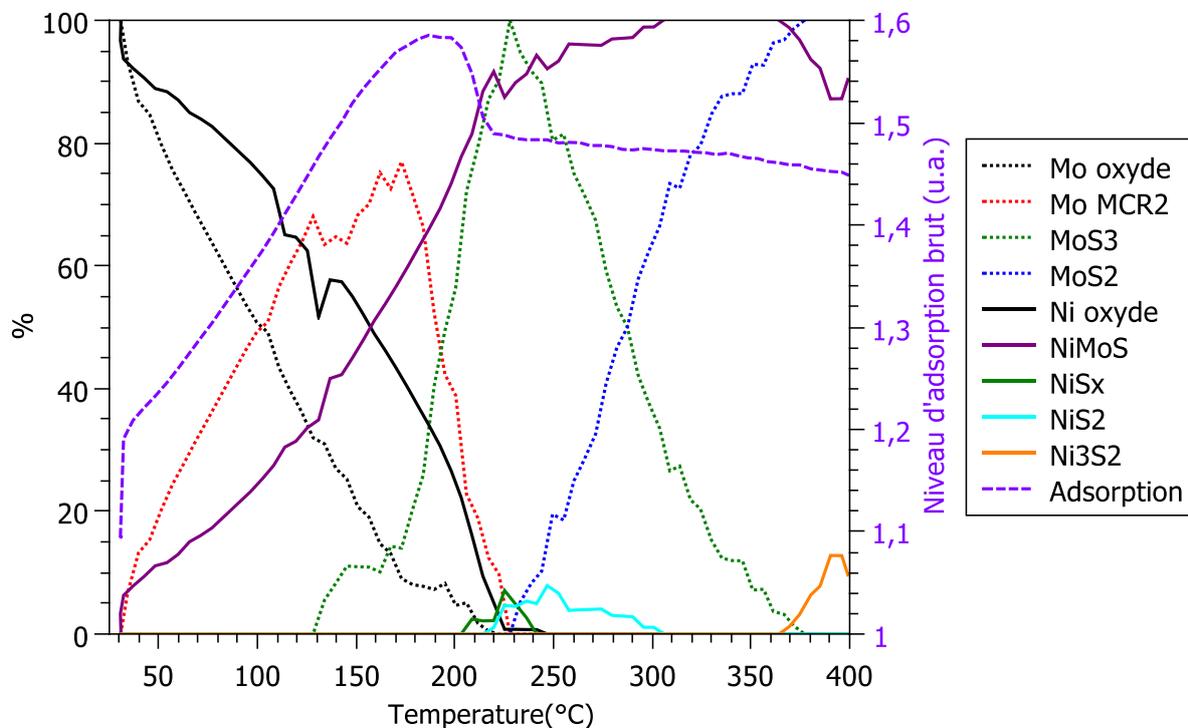


Figure 80 : profils de concentration obtenus aux seuils K du nickel et du molybdène pour le catalyseur $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$

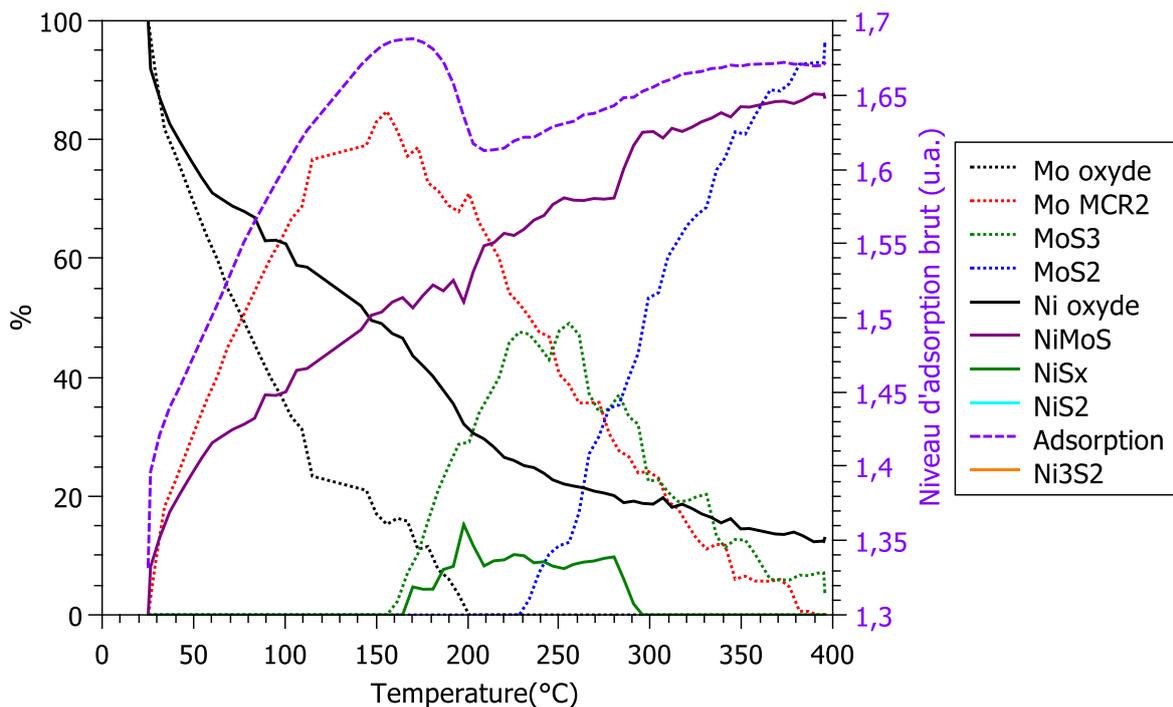


Figure 81 : profils de concentration obtenus aux seuils K du nickel et du molybdène pour le catalyseur Ni_5Mo_{10} -cal

Les températures d'apparition et de disparition des espèces impliquées dans la formation de la phase active pour chaque prétraitement sont présentées figure 82. On remarque que pour les catalyseurs séché et déshydraté les gammes de température sont très semblables, mise à part l'apparition de la phase MoS_3 qui est retardée avec le catalyseur déshydraté. Cette observation avait également été faite lors de l'étude de la sulfuration du molybdène pour les catalyseurs $CoMo/Al_2O_3$. La formation de la phase MoS_3 apparaît encore plus tardivement avec le catalyseur calciné. L'apparition de la phase MoS_2 pour les catalyseurs Ni_5Mo_{10} démarre à plus haute température que les mono-promus au cobalt, avec un écart de + 80°C pour le catalyseur sec, et environ 30 à 35°C pour le catalyseur déshydraté ou calciné.

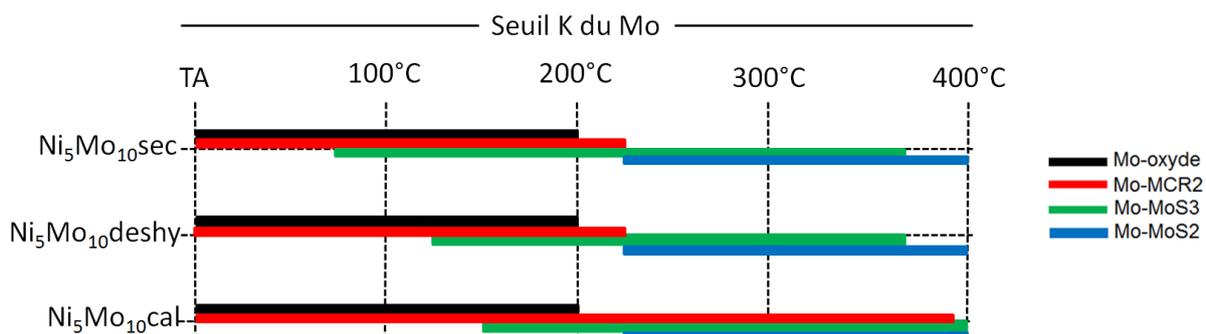
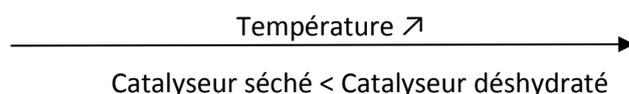


Figure 82 : gammes de température des espèces rencontrées durant la sulfuration du molybdène

La température à partir de laquelle l'espèce MoS_3 devient majoritaire à lieu se situe entre 170 et 200°C pour les catalyseurs seulement séchés (figure 83 (A)). Comme dans le cas de la phase $CoMoS$, la transition se fait dans cet ordre :



Cependant les températures de transition ne sont pas les mêmes car elles ont lieu à plus haute température pour les phases NiMoS (entre 170 et 200°C) que pour les phases CoMoS formées à partir du précurseur HPA (entre 130 et 170°C).

Par contre, pour le catalyseur calciné, le profil de concentration associé à MoS₃ ne devient jamais prépondérant sur MCR2. Pour ce composé la décomposition avait été faite en imposant le spectre du second intermédiaire.

La température à partir de laquelle l'espèce MoS₂ devient majoritaire par rapport à MoS₃ se situe entre 260 et 310°C (figure 83 (B)), ce qui correspond à la gamme de température qui avait été observée pour cette transition avec les catalyseurs HPA CoMoS, selon une vitesse de réaction qui est légèrement plus rapide que pour les catalyseurs CoMo/Al₂O₃ (0,85 %/°C), compte tenu du décalage en température noté pour le début de formation de MoS₂.

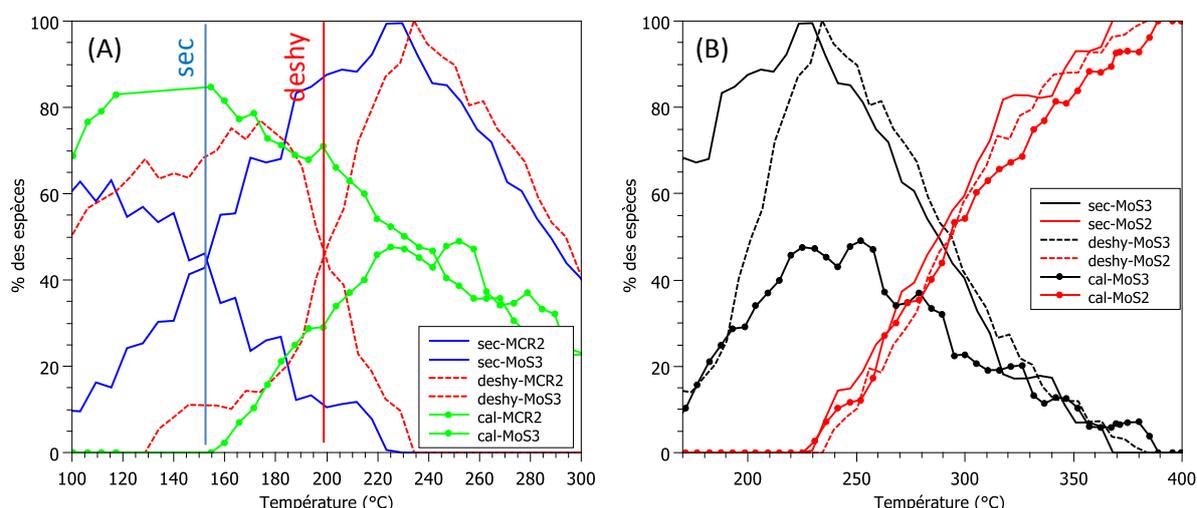


Figure 83 : (A) transformations des espèces MCR2 vers MoS₃ en fonction des catalyseurs et (B) transformations des espèces MoS₃ vers MoS₂ pour des catalyseurs de type NiMo/Al₂O₃

La sulfuration du nickel dans les catalyseurs HDS présentent un pourcentage de phase active NiMoS extrêmement fort (autour de 90%) quel que soit le prétraitement (tableau 19) associé à des phases sulfures monométalliques très minoritaires (inférieur à 15%). Ce résultat est très différent de celui obtenu pour les catalyseurs CoMo, où environ 35% de phase active était observé à température ambiante après sulfuration. La présence de peu ou pas de nickel associé au molybdène dans le précurseur oxyde initial ne semble donc pas empêcher la formation de la phase active. L'utilisation du nickel comme promoteur forme plus de feuillettes promues de MoS₂, ce résultat sera à corréliser à l'activité catalytique des catalyseurs dans la partie discussion générale de ce chapitre.

Tableau 19 : pourcentages des phases contenant du nickel à 400°C et à RTback

catalyseur	% NiMoS	%NiS _x	%NiS ₂	%Ni ₃ S ₂	%oxyde
Ni ₅ Mo ₁₀ -sec 400°C	92	0	0	8	0

Ni₅Mo₁₀-sec RTback	88	0	12	0	0
Ni₅Mo₁₀-deshy 400°C	90	0	0	10	0
Ni₅Mo₁₀-deshy RTback	87	5	0	8	0
Ni₅Mo₁₀-cal 400°C	88	0	0	0	12
Ni₅Mo₁₀-cal RTback	87	3	0	0	10

III. Sulfuration des catalyseurs NiCoMo/Al₂O₃

Après avoir étudié la formation de la phase active lorsque le cobalt ou le nickel est en décoration du molybdène, nous allons maintenant comparer les résultats obtenus précédemment aux catalyseurs contenant à la fois du nickel et du cobalt.

III.1. Préparation des catalyseurs Ni₃Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo/Al₂O₃ et CoNi₂Co₂Mo₁₀/Al₂O₃

a) Synthèses de Ni₃Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ et du composé de référence associé Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo/Al₂O₃

On dissout 1,706 g de MoO₃ dans 10 mL de H₂O₂, pour obtenir après dissolution une solution jaune limpide. A cette solution jaune est ajouté sous agitation et petit à petit 0,282 g de carbonate de cobalt. Après ajout du carbonate la solution est marron avec un pH de 1. Par la suite 0,440 g de NiCO₃, 2 Ni(OH)₂ sont ajoutés à la solution, le pH monte à 5 suite à cet ajout.

La solution précédente est utilisée pour imprégner 10 g d'alumine γ trilobée (surface spécifique 260 m²/g et volume poreux 1 mL/g). Une fois l'alumine imprégnée, une étape de maturation de 4 heures est effectuée sous atmosphère saturée en eau, pour permettre la diffusion des espèces dans les pores de l'alumine. Le catalyseur est ensuite séché à 100°C pendant 11 heures, sous air statique. Enfin pour 5 g de catalyseur une étape de calcination est réalisée à 500°C pendant 2 heures, sous flux d'air et avec une rampe en température de 1°C par minute. On forme ainsi les catalyseurs Ni₃Co₂Mo₁₀-sec et Ni₃Co₂Mo₁₀-cal.

Le catalyseur de référence est préparé par voie standard, à partir d'une solution aqueuse d'imprégnation de 10 mL contenant 2,08 g d'heptamolybdate d'ammonium hexahydraté, 0,69 g de nitrate de cobalt et 1,03 g de nitrate de nickel pour 10 g d'alumine. Les étapes de maturation, séchage et calcination, sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Le catalyseur préparé est nommé Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF (pas de catalyseur uniquement séché, les 10g de catalyseur sont calcinés).

a) Synthèses de CoNi₂Co₂Mo₁₀/Al₂O₃

Dans ce cas 0,423 g de carbonate de cobalt ajouté sous agitation et petit à petit à la solution jaune limpide préparée par dissolution de MoO₃ dans H₂O₂ comme décrit pour la préparation de Ni₃Co₂Mo₁₀/Al₂O₃. Après ajout du carbonate la solution est marron avec un pH de 1. Par la suite 0,293g de NiCO₃, 2Ni(OH)₂ sont ajoutés à la solution, le pH est de 5 suite à cet ajout. La solution est également analysée par Raman, avant imprégnation sur alumine. On forme ainsi les catalyseurs CoNi₂Co₂Mo₁₀-sec et CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal

III.2. Caractérisations

III.2.1. Résultats RAMAN

Le précurseur massique Ni₃Co₂Mo₁₀O₃₈H₄ dissout dans H₂O a été étudié par spectroscopie Raman et son spectre est présenté figure 84 (A). Les raies observées à 954, 917, 561, 360 et 212 cm⁻¹ sont en accord avec la formation du composé HPA dimérique Co₂Mo₁₀O₃₈H₄⁶⁻ [3]. Pour les catalyseurs supportés sur alumine γ après séchage on observe, comme pour le catalyseur mono promu au cobalt un élargissement des raies caractéristiques de l'HPA dans le domaine 850-1000 cm⁻¹ (figure 84 (B)), avec une position à 951 cm⁻¹ proche de celle caractérisant l'HPA en solution et la raie à 595 cm⁻¹ caractéristique des HPA. On peut donc conclure que le catalyseur bi-promu séché est formé de l'HPA

dimérique dispersé sur le support. Après calcination, la raie intense s'élargie vers 850 cm^{-1} , cela avait également été observé pour les catalyseurs CoMo HPA après calcination, signe que l'HPA se dépolymérise partiellement.

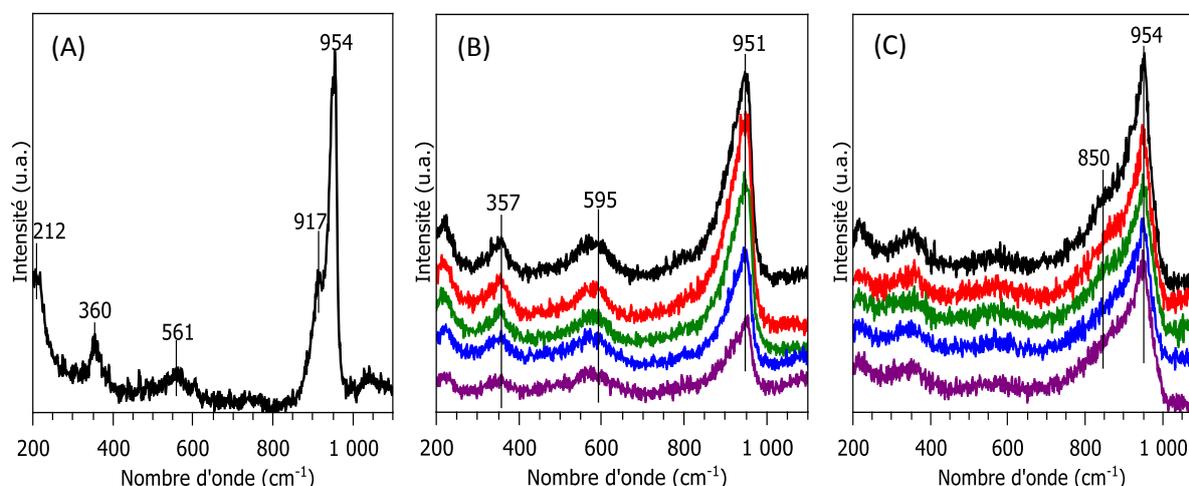


Figure 84 : spectres Raman (A) du précurseur HPA Anderson $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ en solution et (B) des catalyseurs préparés par voie HPA après séchage et (C) après calcination (532 nm, 3 acq de 30 sec, 5 points indépendants pour les catalyseurs supportés)

Les spectres Raman du catalyseur de référence $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ (figure 85) montre une répartition homogène de polyoxomolybdates sur la surface de l'alumine, avec une raie intense et large caractéristique des catalyseurs après calcination. La phase dispersée à la surface du catalyseur de référence ne présente pas d'oxyde indésirable tel que MoO_3 , $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$, Co_3O_4 ou NiO .

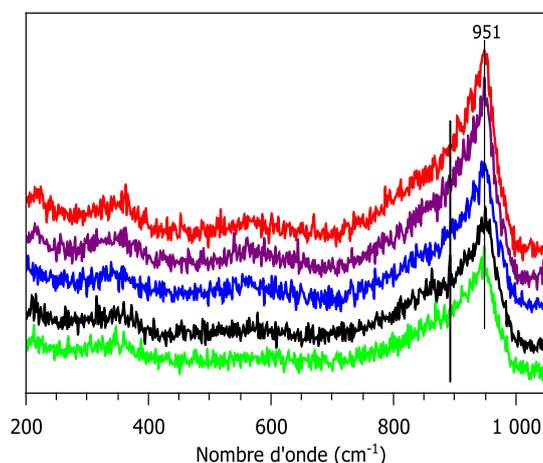


Figure 85 : spectres Raman du catalyseur de référence $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ après calcination (532 nm, 3 acquisitions de 30 sec, 5 points indépendants)

La substitution d'un des trois nickels contre-cations par un cobalt, pour former le précurseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ ne modifie pas les raies observées en spectroscopie Raman (figure 86 (A)), celles-ci sont également caractéristiques de la structure HPA [3]. Après dépôt sur alumine et séchage, la surface du catalyseur est homogène (figure 86 (B)). En revanche la calcination modifie les caractéristiques vibrationnelles dans la région des polyoxomolybdates, avec déplacement de la raie de 951 à 954 cm^{-1} et gonflement de l'épaule à 850 cm^{-1} , signe que le HPA s'est partiellement dépolymérisé à la surface du support. En outre, de nouvelles raies à 484 , 525 , 624 et 692 cm^{-1}

caractéristique de la phase Co_3O_4 sont observées sur un des 10 grains analysés (les 5 grains les plus représentatifs sont montrés ici) montrant une ségrégation partielle du promoteur [2][3]. Comme précédemment signalons que Co_3O_4 étant un fort rétrodiffuseur Raman, la détection de raies caractéristiques de Co_3O_4 sur un grain ne signifie pas que cette phase soit majoritaire.

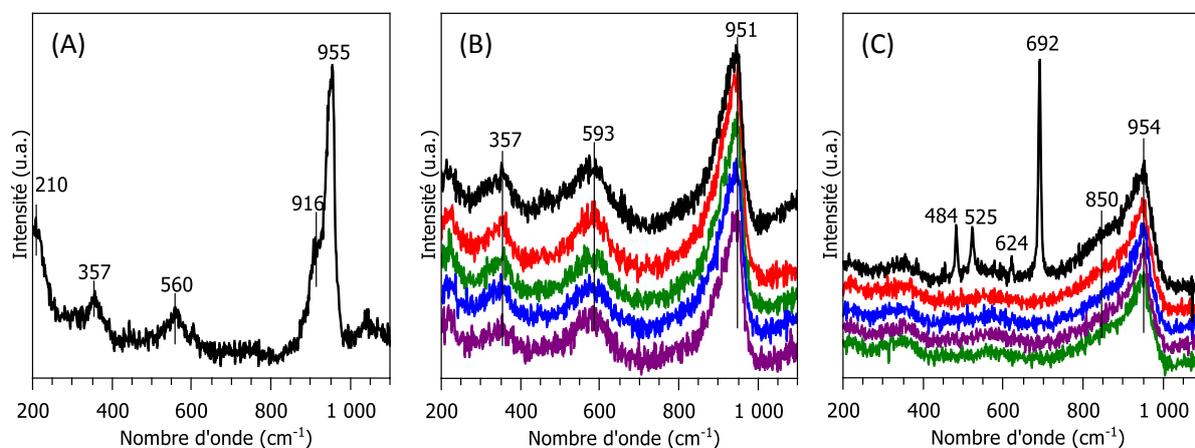


Figure 86 : spectres Raman (A) du précurseur HPA Anderson $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ en solution, (B) des catalyseurs préparés par voie HPA après séchage et (C) après calcination (532 nm, 3 acq de 30 sec, 5 points indépendants pour les catalyseurs supportés)

III.2.2. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des catalyseurs HPA et de la référence supportés sur alumine γ sont présentés figure 87. Seul le support alumine est visible pour les catalyseurs préparés à partir de l'hétéropolyanion d'Anderson après séchage et après calcination ($\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$). En revanche pour le catalyseur de référence préparé par co-impregnation d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt et nickel on observe un pic à $27,4^\circ$ attribué à la phase MoO_3 . [11] Ce résultat n'avait pas été observé par spectroscopie Raman et montre que cette phase MoO_3 n'est pas majoritaire à la surface du catalyseur. Néanmoins, à teneur équivalente, une moins bonne dispersion du molybdène sur l'alumine que lorsque l'HPA est utilisé comme précurseur, ce qui a déjà été observé dans la littérature [6]. Ce résultat avait également été observé pour les catalyseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

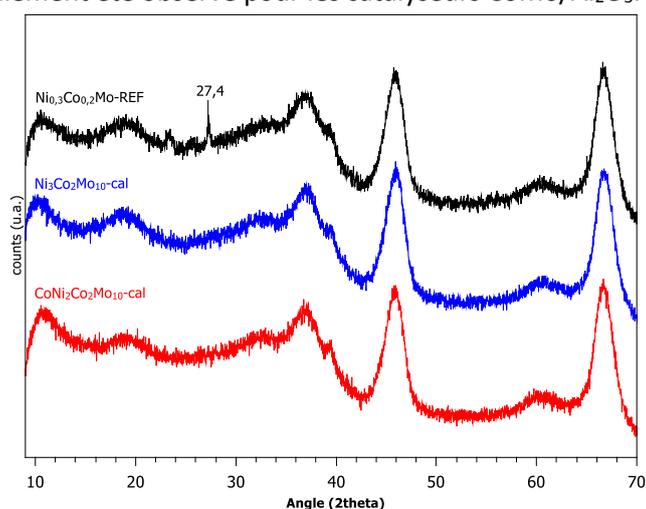


Figure 87 : Diffractogramme de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$, $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$, du catalyseur de référence $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ et de l'alumine utilisée comme support.

III.2.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X

a) Seuil K du molybdène

La comparaison des spectres XANES et des oscillations EXAFS obtenus au seuil K du molybdène pour les catalyseurs $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ et $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ avec le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ précédemment analysés montre que les spectres sont identiques (figure 88). On obtient donc après séchage pour tous les catalyseurs trimétalliques $\text{CoNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figure 88, A et B) les mêmes espèces à la surface du catalyseur que pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$, dont la simulation est présentée au début de la partie 1 du chapitre 5. La calcination des catalyseurs trimétalliques entraîne exactement les mêmes modifications que pour le catalyseur bimétallique de type $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figure 88, C et D).

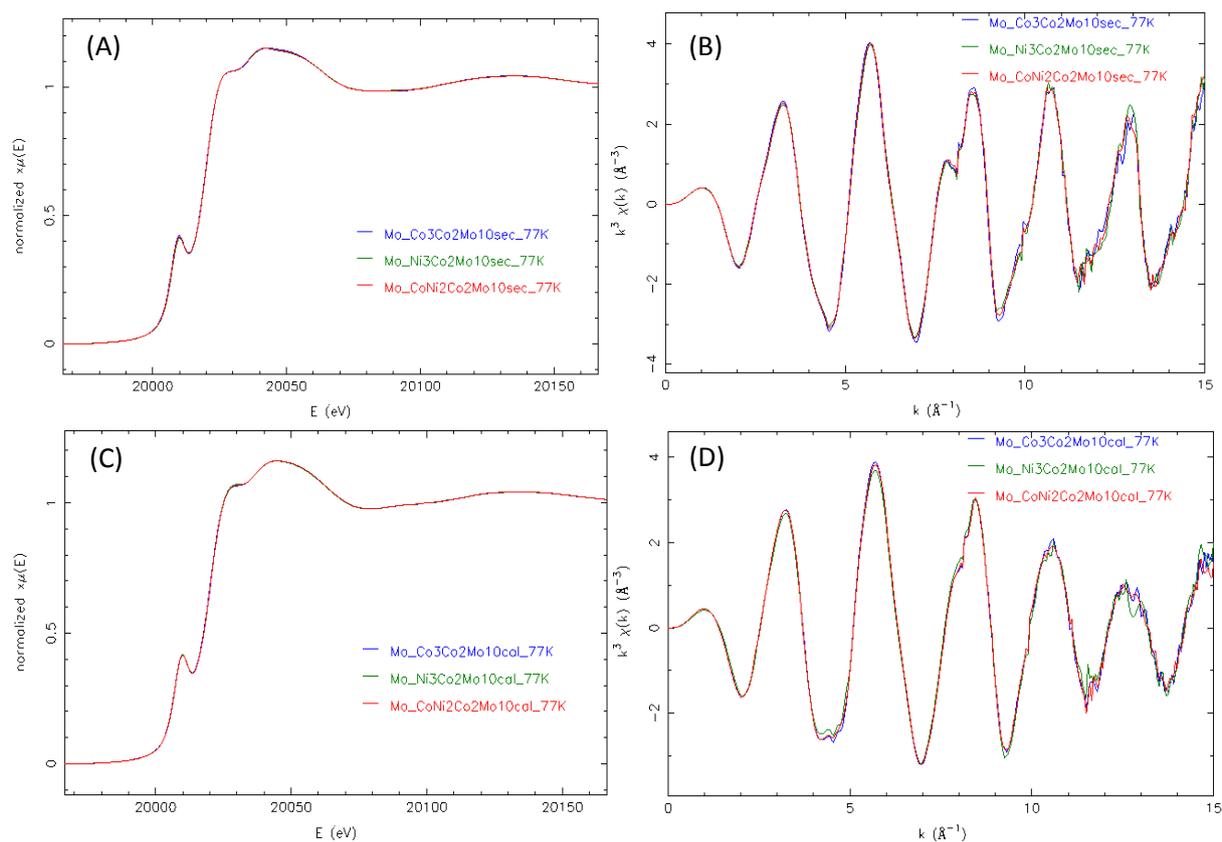


Figure 88 : spectres XANES et oscillations EXAFS des catalyseurs $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ et $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ après séchage (A et B) et après calcination (C et D)

b) Seuil K du nickel

Dans les sels d'Anderson trimétalliques ($\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ et $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$) le nickel est toujours placé en tant que contre-cation de la structure d'Anderson $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$. Nous avons donc comparé les spectres XAS au seuil K du nickel à 77 K des catalyseurs après séchage au spectre XAS du nickel supporté sur alumine après séchage (Niseal) étudié dans le chapitre 4 (figure 89). On remarque que oscillations EXAFS montrent des différences mineures, on a donc une spéciation du nickel pour le catalyseur HDS similaire au nickel contenu dans $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après séchage, à savoir un mélange de HDL, de nickel hexahydraté et d'aluminate de nickel. De même, après calcination les oscillations EXAFS des catalyseurs d'HDS sont identiques à celle du composé NicalAl étudié dans le chapitre 4 et qui contenait de l'aluminate de nickel, la phase NiO et du nickel dans un environnement hexahydraté (figure 90). Le nickel est donc très peu associé au molybdène.

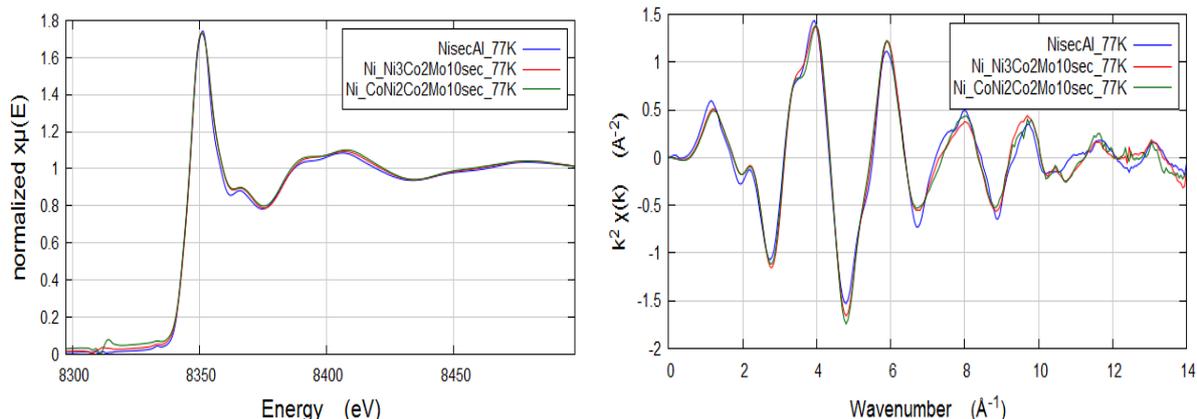


Figure 89 : comparaison (A) des spectres XANES et (B) des oscillations EXAFS des catalyseurs $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ avec NisecAl à 77 K

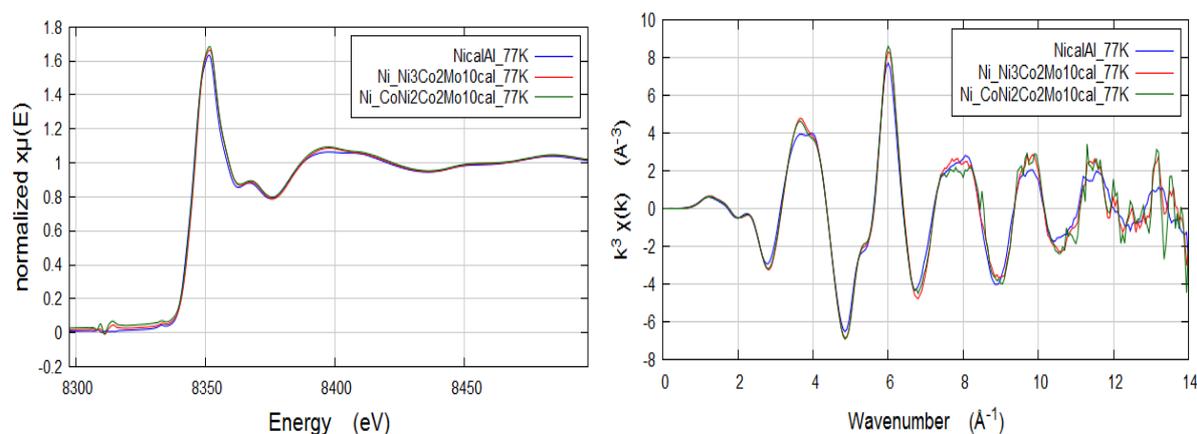


Figure 90 : comparaison (A) des spectres XANES et (B) des oscillations EXAFS des catalyseurs $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ avec NicalAl à 77 K

c) Seuil K du cobalt

Les spectres XANES au seuil K du cobalt des catalyseurs $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ et $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ (après séchage et après calcination) ainsi que le catalyseur de référence $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}$ sont présentés figure 92. Dans la structure d'Anderson le cobalt est présent à deux degrés d'oxydation différents Co(II) et Co(III). Cette différence de degré d'oxydation a un impact sur les spectres XAS des catalyseurs obtenus.

Après calcination, les positions en énergie du seuil d'absorption ($E_{1/2}$) des catalyseurs HPA sont identiques à celle du catalyseur de référence (contenant uniquement des Co^{2+}) à 7718,8 eV. La structure de l'HPA ne semble donc plus contenir les Co^{3+} caractéristiques de la structure d'Anderson initiale, il y a donc décomposition de la structure d'Anderson dispersée à la surface de l'alumine. On remarque que les spectres XANES et les oscillations EXAFS des deux catalyseurs sont rigoureusement superposables (spectres noir et rouge, figure 91). En revanche pour les catalyseurs après séchage la position du $E_{1/2}$ diffère, on est à 7720,4 eV pour le catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et à 7721,1 eV pour $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$. Cette différence de position s'explique par la présence d'un mélange de $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$. En effet, pour le catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ la position du seuil d'absorption à mi-hauteur est identique à celle du composé $(\text{NH}_4)_6\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$, on a 100% de Co^{3+} . Plus le cobalt est oxydé et plus le seuil d'absorption est décalé vers les hautes énergies, c'est pour cela que le catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$, qui contient 67% de Co^{3+} dans sa structure, possède une position de seuil qui est intermédiaire entre celui de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et celui de la référence.

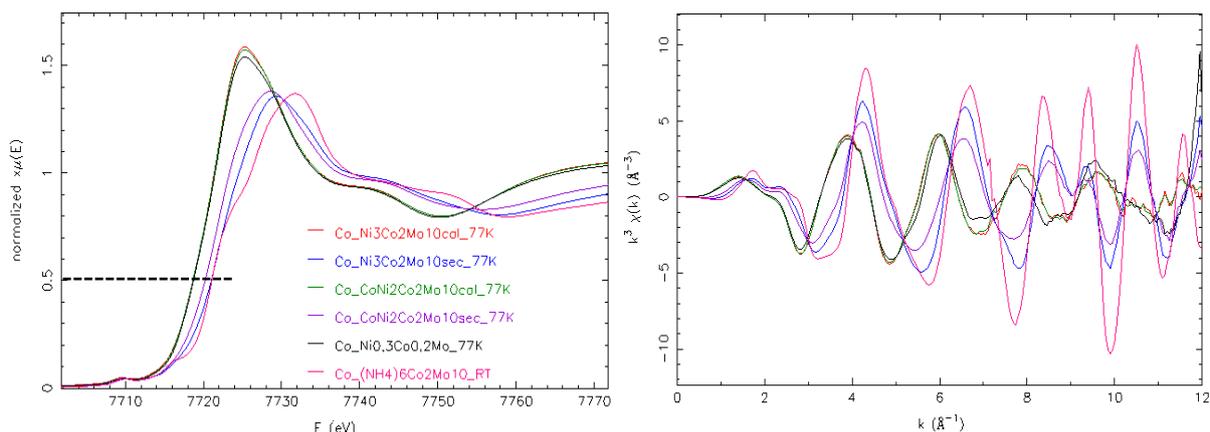


Figure 92 : spectres XANES et oscillations EXAFS des catalyseurs $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ (séchés et calcinés), $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ (séchés et calcinés), la référence $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}$ -REF et $(\text{NH}_4)_6\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ massique

L'absorption des rayons X à 77K au seuil K du cobalt des catalyseurs permet d'observer la présence de Co^{3+} lorsque les catalyseurs sont séchés et donc de confirmer la présence de la structure HPA dispersée à la surface du support. Après calcination le cobalt est réduit, la décomposition de la structure HPA entraîne la réduction des atomes Co^{3+} du HPA en Co^{2+} .

En conclusion le catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec est bien composé de Ni^{2+} en contre-cation de l'unité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$. Le catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec possède quant à lui du Co^{2+} et du Ni^{2+} en contre-cation de l'entité HPA. On regardera donc attentivement l'activation de ce catalyseur en le comparant côté Mo à ceux de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, obtenus avec différents traitements. L'activation lorsque le nickel est en contre-cation sera comparée à l'activation de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ afin de voir l'influence du nickel sur la dynamique de sulfuration.

III.3. Catalyseur HPA séché, $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec

III.3.1. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec au seuil K du Mo

La figure 93 présente les spectres obtenus par absorption des rayons X lors de la sulfuration du catalyseur séché $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ préparé par voie HPA.

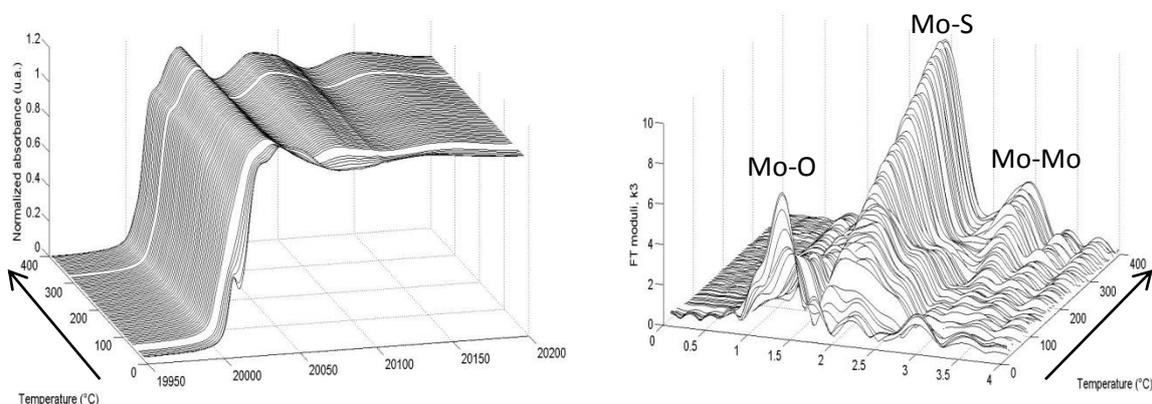


Figure 93 : évolution des spectres XANES et des transformées de Fourier obtenues par XAS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec au seuil K du molybdène

La MCR-ALS a été effectuée en utilisant 4 composantes (figures S94 et S95). Le profil de concentration (figure 94) présente une première transition de l'espèce oxyde vers un intermédiaire MCR2 qui atteint

environ 75% entre 80 et 110°C. Puis cet intermédiaire se transforme en un second intermédiaire MCR3 identifié comme la phase MoS₃. Enfin on forme la phase active MoS₂ à partir de 225°C.

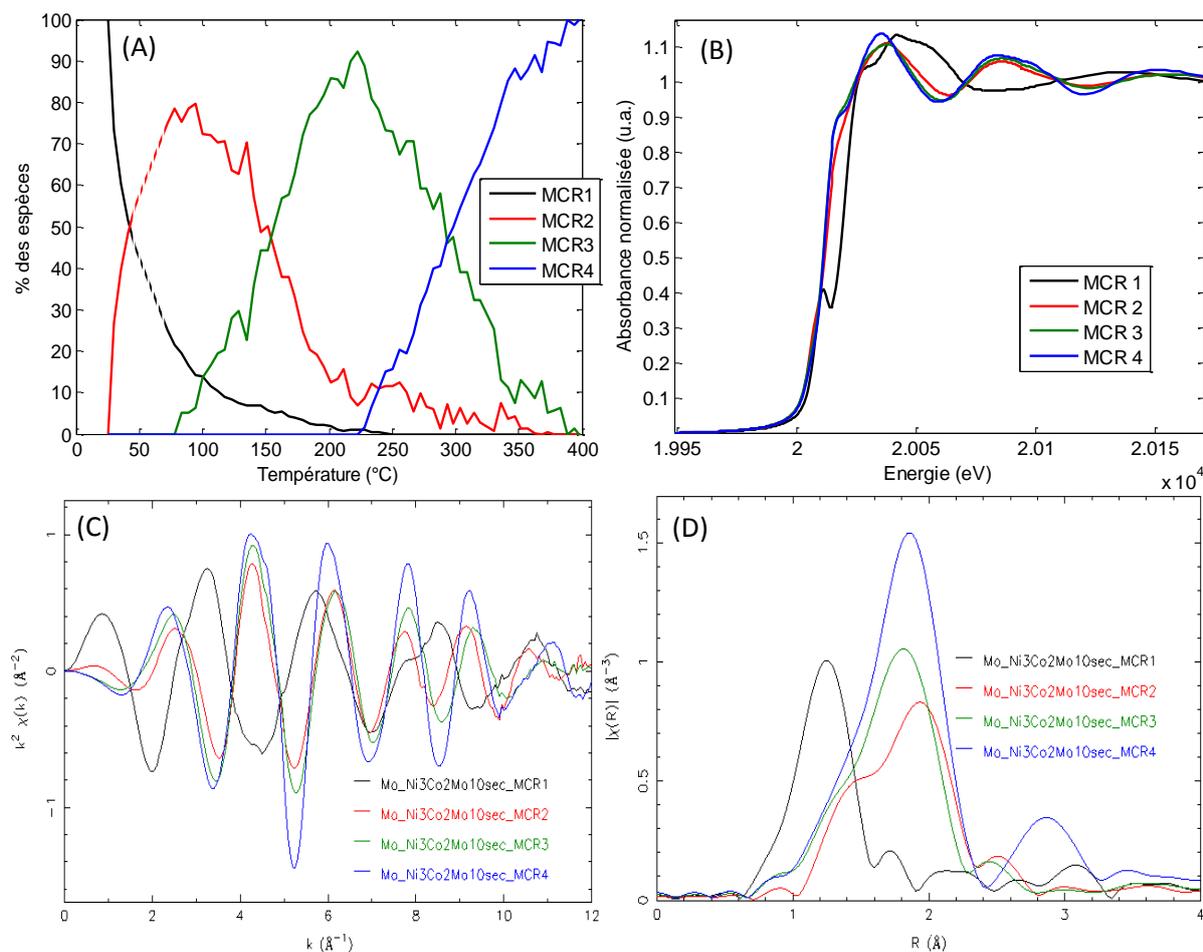


Figure 94 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS des données XAS au seuil K du Mo pour la sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-sec

Le premier intermédiaire de réaction obtenu au seuil K du Mo durant la sulfuration du composé Ni₃Co₂Mo₁₀-sec présente de nombreuses similitudes avec l'intermédiaire de sulfuration du composé Ni₅Mo₁₀-sec (figure 95), à l'exception de l'intensité de la contribution localisée à 2,0 Å (sans correction de phase) beaucoup plus intense pour Ni₃Co₂Mo₁₀-sec. Le même modèle sera donc utilisé comme base pour simuler cet intermédiaire de réaction.

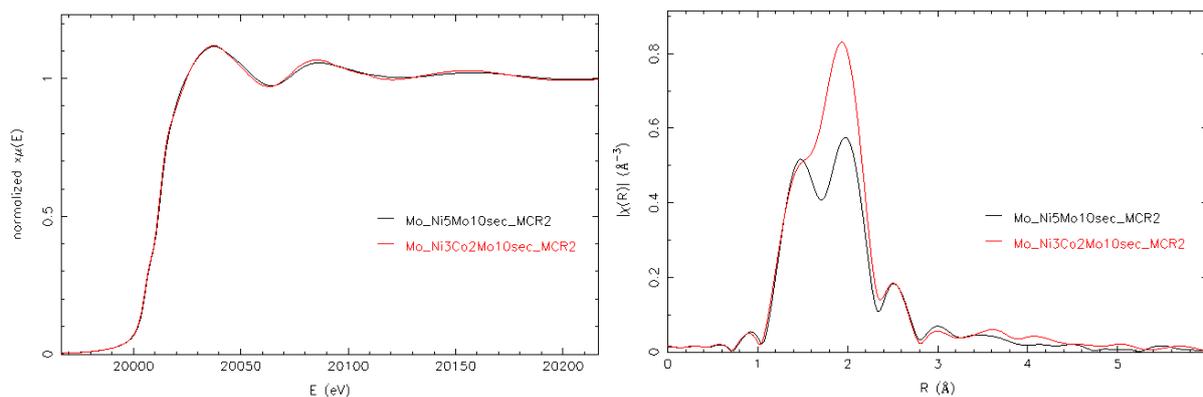


Figure 95 : comparaison au seuil K du Mo (A) des spectres XANES et (B) des transformées de Fourier obtenus par MCR-ALS pour le composé MCR2 des catalyseurs $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

Le résultat des simulations des spectres XAS de MCR3 et MCR4 obtenus par MCR-ALS est en accord avec la présence de la phase MoS_3 en tant qu'intermédiaire de sulfuration et une phase finale MoS_2 (tableau S8 et figure S97/S98).

III.3.2. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Co

Au seuil K du cobalt, à 25°C, le spectre est caractéristique d'un cobalt dans un environnement oxyde, avec une raie blanche très intense (figure 96). L'intensité de cette raie blanche diminue lors de la sulfuration pour obtenir à 400°C un spectre caractéristique d'un sulfure de cobalt. La variation de l'intensité de la raie blanche en fonction de la température montre que l'oxyde de cobalt se sulfure très rapidement, puisqu'à 100°C il n'y a plus de raie blanche sur le spectre XAS.

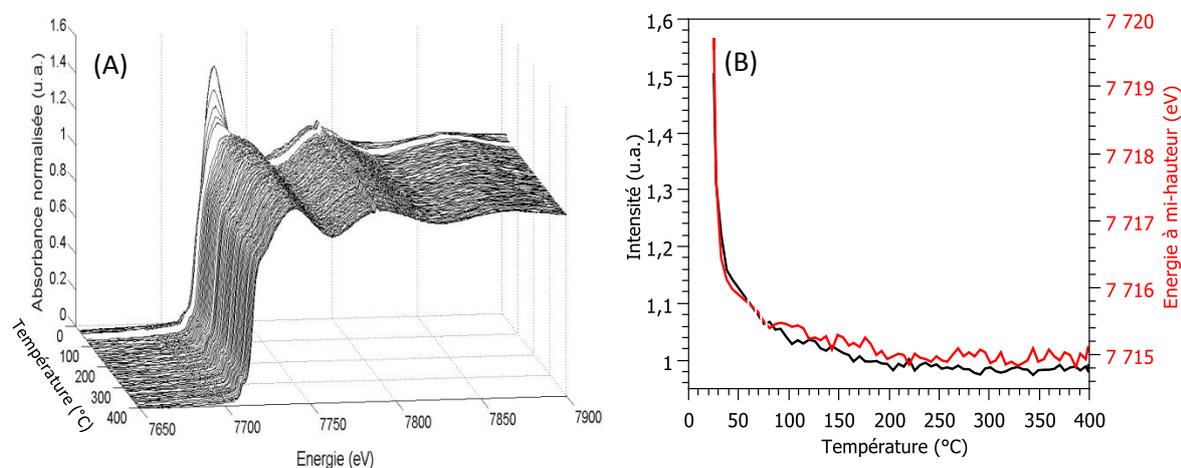


Figure 96 : évolution en fonction de la température (A) des spectres XANES au seuil K du cobalt pendant la sulfuration en température de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et (B) de l'intensité de la raie blanche et de la variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption

La MCR-ALS a été réalisée avec 4 composantes, en utilisant les données de la sulfuration de CosecAl selon la méthode décrite dans la partie $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de ce chapitre (figures S99 et S100). Le profil de concentration de l'espèce oxyde diminue très rapidement, pour former une phase intermédiaire dont la transformée de Fourier est cohérente avec la phase CoMoS et qui est présente à plus de 85 % à 80°C (figure 97). A partir de 80°C les phases CoS_2 et Co_9S_8 se forment au détriment du motif CoMoS . On notera que les évolutions observées pour ce catalyseur séché sont très comparables à celles observées figure 13 pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ en terme de domaine d'existence des différentes phases du cobalt. Il montre que même si le cobalt est majoritairement lié au molybdène dans le dimère d'Anderson dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$, dans le cours de la sulfuration en température une partie se décompose pour former des espèces CoS_2 et Co_9S_8 monométalliques. Cependant le pourcentage de phase CoMoS obtenu pour $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ est de 62% au début du palier contre 32% pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$, ce qui semble un peu excessif.

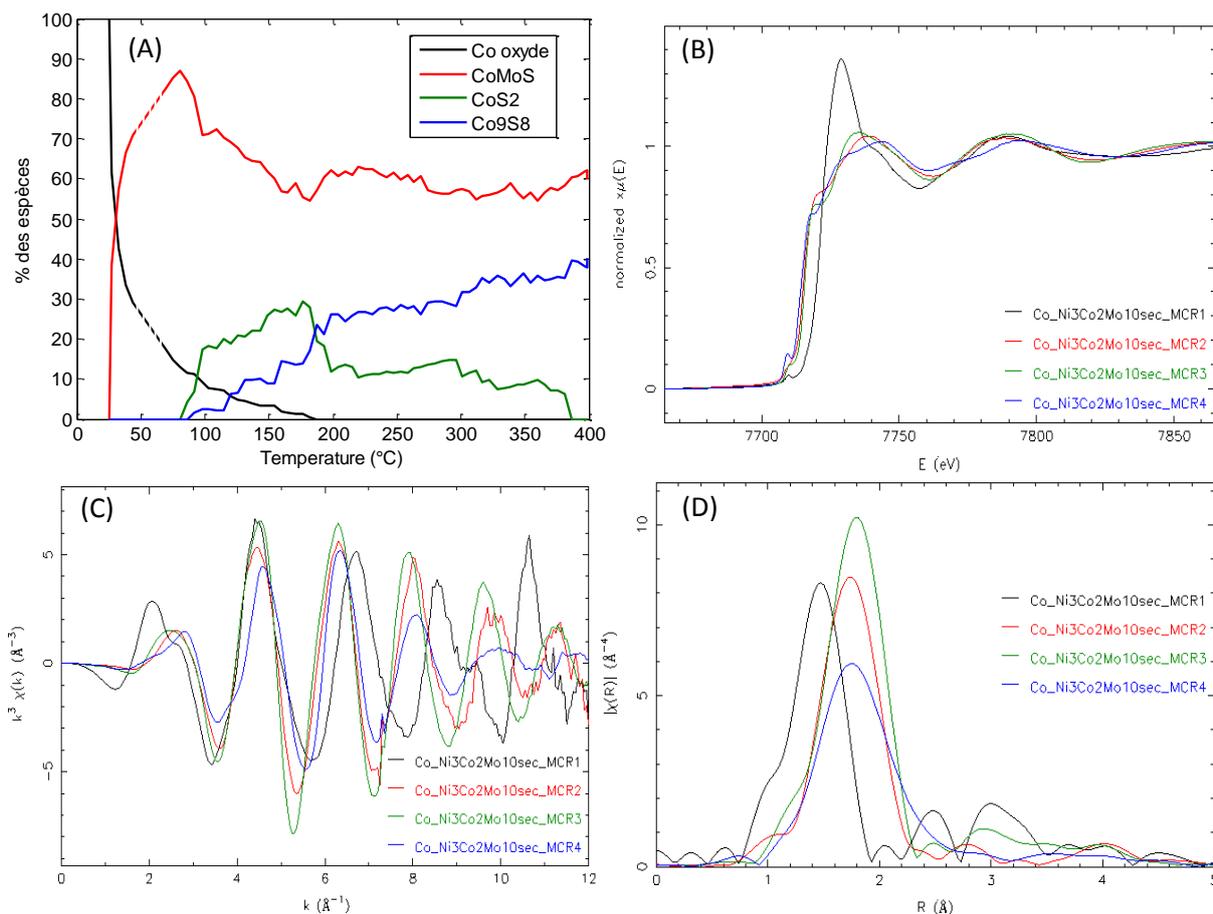


Figure 97 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures et (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration du Co dans $Ni_3Co_2Mo_{10}\text{-sec}$

La simulation de la phase MCR2 obtenue par MCR-ALS présentée tableau 20 montre la présence de $5,1 \pm 0,3$ liaisons Co-S à $2,23$ \AA . En revanche l'ajout d'une contribution Co-Mo ne permet pas d'améliorer significativement la simulation.

Tableau 20 : Résultat de la simulation de l'espèce MCR2 (entre 1 et $2,4$ \AA) obtenue lors de la sulfuration de $Ni_3Co_2Mo_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Co.

MCR2	N exp	R(\AA) exp	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	$5,1 \pm 0,3$	2,23	0,008	1,32	0,009	590

La phase CoMoS n'ayant pas pu être clairement identifiée pendant la sulfuration du cobalt dans $Ni_3Co_2Mo_{10}\text{-sec}$, nous avons décidé comme nous l'avons fait précédemment pour le catalyseur promu au cobalt de contraindre la MCR-ALS à obtenir pour l'espèce MCR2 la phase CoMoS clairement identifiée pour le catalyseur $Co_3Co_2Mo_{10}\text{-sec}$ (figure S102). On obtient alors un profil de concentration très différent puisqu'à 400°C on a 32% de phase CoMoS, 25% de phase CoS₂ et 43% de phase Co₉S₈. Ces proportions sont beaucoup plus en accord avec ceux obtenus pour $Co_3Co_2Mo_{10}\text{-sec}$. Les proportions évoluent peu pendant le palier en température. Nous privilégierons le modèle contraint dans la suite.

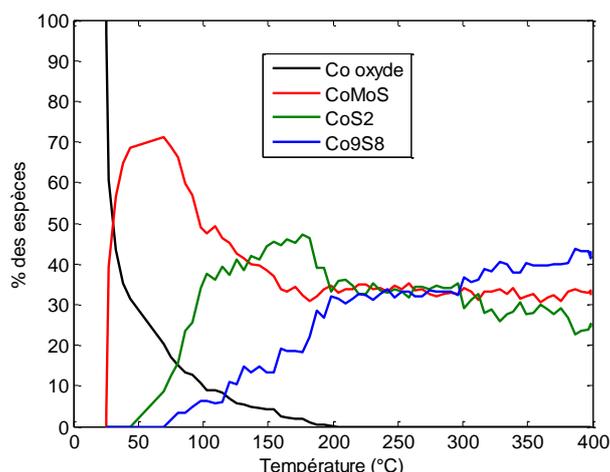


Figure 98 : profils de concentration obtenus pour la sulfuration du Co dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ lorsque l'espèce MCR2 est imposée comme étant l'espèce CoMoS issu du jeu de données de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$. Les spéciations obtenues pour le cobalt à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont données dans le tableau 21.

Tableau 21 : pourcentages des phases CoMoS , CoS_2 , Co_9S_8 et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et fin de palier, et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%CoMoS	% CoS ₂	% Co ₉ S ₈	% oxyde
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec 400}^\circ\text{C}$	37	16	47	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec fin palier}$	36	16	48	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec RTback}$	43	14	42	2

III.3.3. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Ni

Au seuil K du nickel on observe également une diminution de la raie associée à la transformation de l'espèce nickel en environnement oxyde en sulfure de nickel (figure 99). Notre élément de comparaison ici est la sulfuration du promoteur nickel seulement séché sur alumine que nous avons étudié au chapitre 4. On notera sur la figure 99 (B) qu'aucune transition brutale de l'intensité de la raie blanche ou de la position du seuil n'est observée autour de 250°C, comme pour NiseAl (chapitre 4). Cela suggère une spéciation différente pour le nickel du catalyseur bi-promu de celle décrite pour NiseAl.

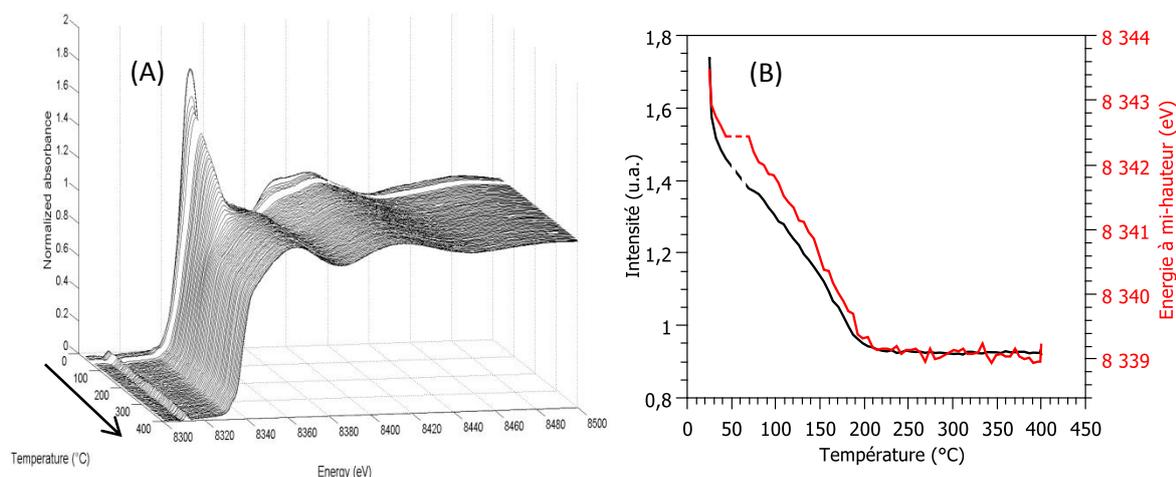


Figure 99 : (A) évolution des spectres XANES au seuil K du nickel pendant la sulfuration en température de Ni₃Co₂Mo₁₀-sec et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température

La MCR-ALS est réalisée avec 5 composantes principales en accord avec notre connaissance de la sulfuration du nickel dans un catalyseur NiMo/Al₂O₃ (figures S104 et S105). Le profil de concentration (figure 100(A)) de l'espèce oxyde décroît dans un premier temps très rapidement, pour former à la fois les phases NiMoS et NiS_x. Les phases monométalliques NiS_x, NiS₂ et Ni₃S₂ ne dépassent pas le seuil des 20%. A 400°C, on obtient 86% de phase NiMoS et 14% de Ni₃S₂. Bien que non associé au molybdène dans le HPA, le pourcentage de phase active de type « NiMoS » est extrêmement important en fin de sulfuration. Comme pour le catalyseur mono promu au nickel, la simulation de la phase MCR2 au seuil K du nickel (tableau 22 et figure S107) met en évidence la contribution Ni-Mo attendue pour la phase NiMoS. Nous n'avons pas d'éléments sur lesquels s'appuyer pour remettre en cause le modèle de spéciation obtenu.

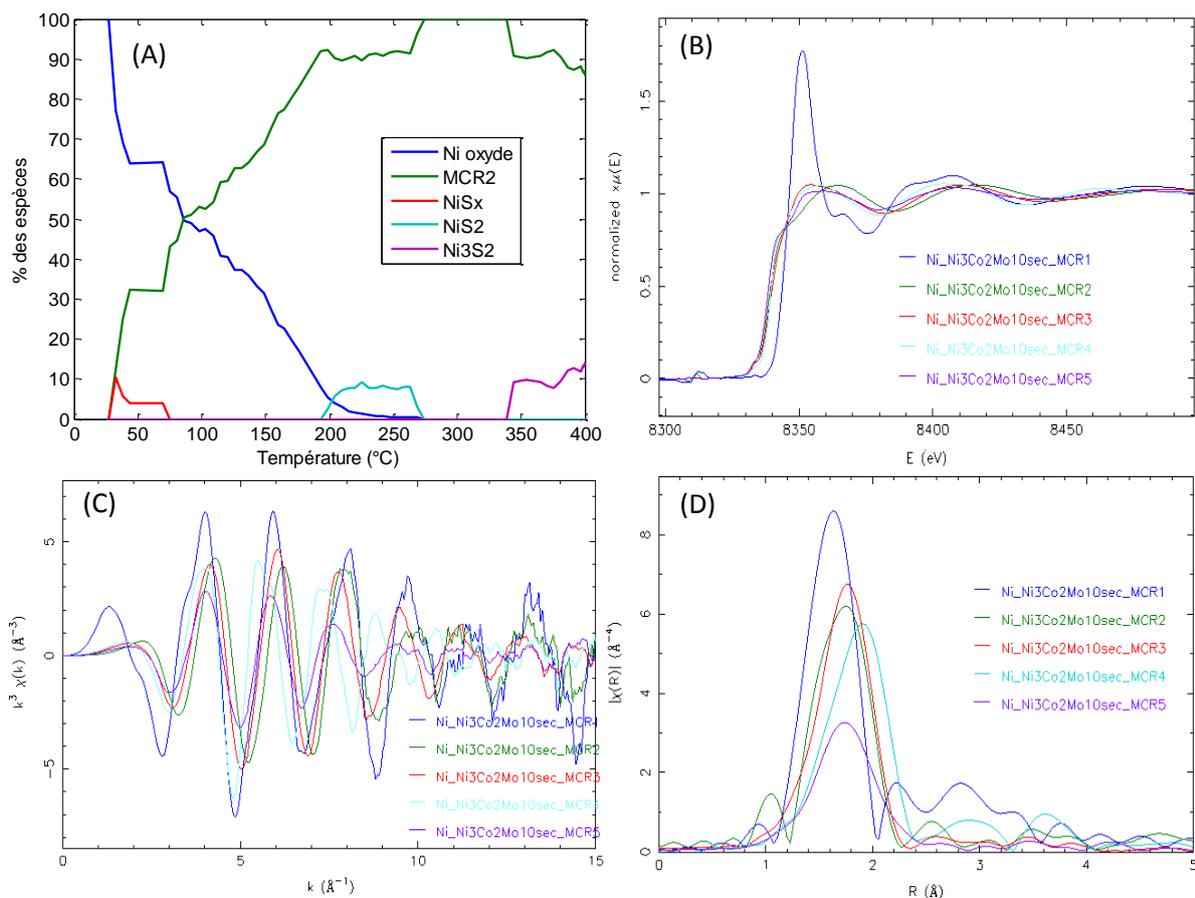


Figure 100 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues au seuil K du Ni par MCR-ALS pendant la sulfuration dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

Tableau 22 : Résultat des simulations de la phase MCR2 (entre 1 et 3,2 Å) obtenue lors de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$.

MCR2	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Ni-S	$3,6 \pm 0,2$	2,21	0,009	-7,64	0,004	8172
Ni-Mo	$0,3 \pm 0,1$	2,75	0,009			

Les spéciations obtenues pour le nickel à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont données dans le tableau 23.

Tableau 23 : pourcentages des phases NiMoS , NiS_x , NiS_2 , Ni_3S_2 et de nickel oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%NiMoS	% NiS _x	% NiS ₂	% Ni ₃ S ₂	% oxyde
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec 400°C}$	87	0	0	13	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec RTback}$	80	11	0	9	0

III.4. Catalyseur HPA séché déshydraté *in-situ* : $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$

III.4.1. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$ au seuil K du Mo

L'évolution des spectres XAS au seuil K du molybdène pendant l'activation du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec}$ préalablement déshydraté (figure 101). La transformée de Fourier permet de voir apparaître la contribution Mo-Mo caractéristique de MoS_2 à partir de 250°C.

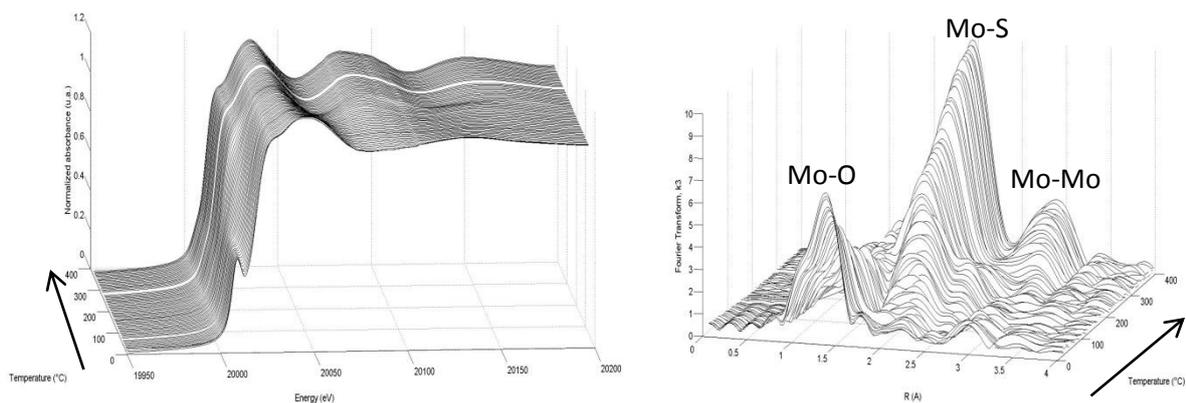


Figure 101 : évolution des spectres XANES et des transformées de Fourier obtenues par XAS au seuil K du Mo pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy

L'analyse MCR-AS a été effectuée avec 4 composantes (figure S110). L'analyse par composantes principales montre que 4 composantes sont nécessaires pour expliquer la sulfuration du molybdène dans le catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec (figure S109). La MCR-ALS a donc été réalisée avec 4 composantes selon les conditions en légende de la figure S110, en utilisant les données de la sulfuration de CosecAl selon la méthode décrite dans la partie CoMo/ Al_2O_3 de ce chapitre.

Le profil de concentration de l'espèce oxyde décroît lentement pour former un premier intermédiaire de sulfuration, dont la transformée de Fourier présente à la fois des contributions Mo-O et Mo-S (figure 102). Aux alentours de 200°C a lieu la transition de l'oxysulfure de molybdène intermédiaire vers la phase MoS_3 (contribution Mo-Mo à 2,5 Å, sans correction de phase). Enfin à partir de 250°C, la phase MoS_2 commence à se former pour atteindre 100% à 400°C.

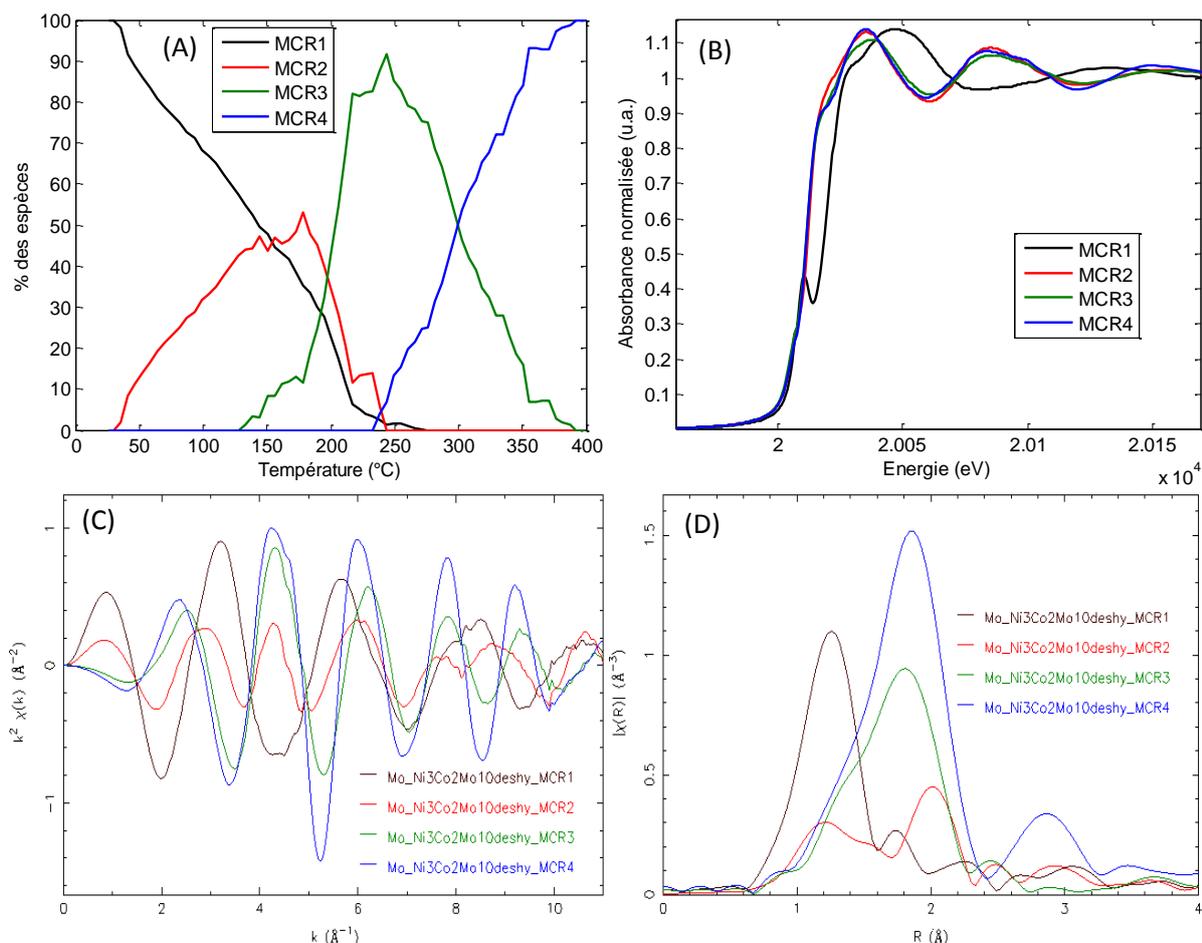


Figure 102 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration du Mo dans Ni₃Co₂Mo₁₀-deshy

Le spectre XAS du premier intermédiaire étant assez différents de tous ceux obtenus jusqu'à présent, nous procédons de nouveau à la comparaison de sa transformée de Fourier avec les composés modèles du chapitre 3. La transformée de Fourier du premier intermédiaire de sulfuration a été comparée aux structures [Mo₂S₄(S₂CNET₂)₂] et (NH₄)₂MoO₂S₂ (figure 103). Dans ce cas, l'intermédiaire MCR2 obtenu semble posséder des liaisons Mo-O_t, que l'on retrouve dans le composé modèle (NH₄)₂MoO₂S₂. A cette contribution, des contributions Mo-S-Mo et Mo-{S₂} seront également à considérer. De plus la contribution Mo-Mo est située à la même position que pour le composé [Mo₂S₄(S₂CNET₂)₂], on peut donc penser que le molybdène est au degré d'oxydation +V dans l'espèce MCR2. Bien que le premier intermédiaire obtenu pour Ni₃Co₂Mo₁₀-deshy soit substantiellement différent de celui obtenu lors de l'activation de Co₃Co₂Mo₁₀-deshy, les domaines d'existence des différents intermédiaires sont assez comparables quel que soit le catalyseur.

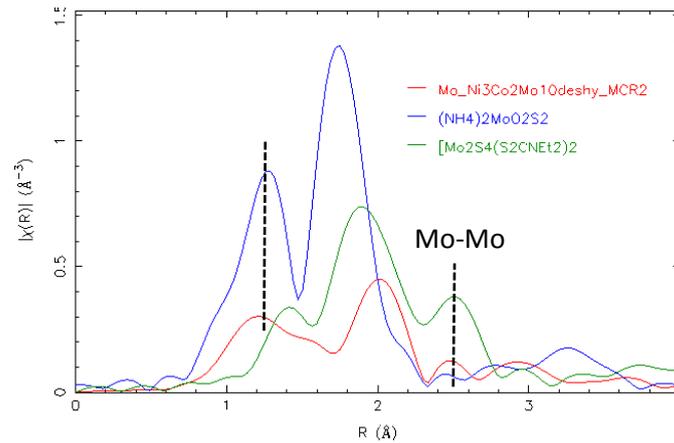


Figure 103 : comparaison de la transformée de Fourier obtenue au seuil K du Mo pour l'intermédiaire de sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy avec des composés de référence au molybdène $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ et $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$

Les simulations des composantes MCR3 et MCR4 (tableau S9), dont les spectres sont présentés en annexe figures S112 et S113, confirment la présence des phases MoS_3 puis MoS_2 lors de la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy.

III.4.2. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du Co

Au seuil K du cobalt, on remarque que la sulfuration est lente, l'intensité de la raie blanche et la position en énergie du seuil d'absorption tendent doucement vers des caractéristiques de phases sulfures. A partir de 220°C tout l'oxyde de cobalt est consommé (figure 104).

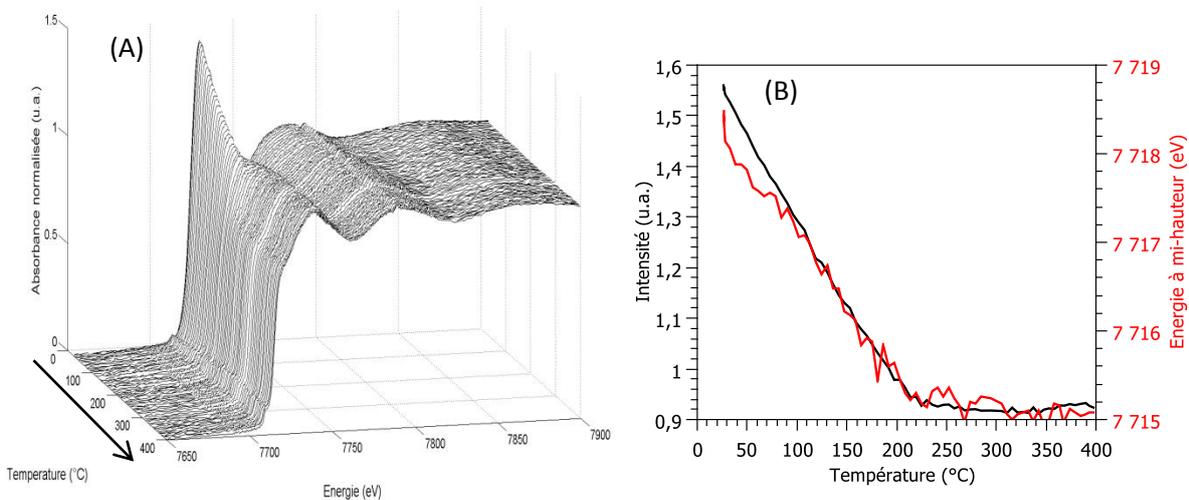


Figure 104 : (A) évolution des spectres XANES au seuil K du cobalt pendant la sulfuration en température de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température

L'analyse ACP (figure S114) présente 3 composantes principales. Cependant l'analyse MCR-ALS étant réalisée en utilisant les données « sulfures » de la sulfuration de CosecAl, nous décidons d'utiliser 4 composantes (figure S115). En effet, notre connaissance du système nous laisse penser que nous pouvons obtenir l'oxyde initial, la phase mixte CoMoS et les deux monométalliques CoS_2 et Co_9S_8 .

Les résultats obtenus sont présentés figure 109. Sur le profil de concentration, l'oxyde initial est consommé pour former la phase CoMoS dans un premier temps (à partir de 35°C) et la phase CoS_2 à

partir de 80°C. A 220°C l'oxyde est totalement consommé, et CoS_2 se transforme soudainement en CoMoS . A 400°C on a 90% de phase CoMoS et 10% de CoS_2 . Plusieurs points sont étonnants comparativement à ce qui a pu être obtenu jusqu'à présent de l'analyse des spéciations du cobalt : i) le pourcentage de phase CoMoS est de nouveau très élevée, on atteindrait même selon cette analyse, 100% de CoMoS après 2 heures de palier ; ii) la phase Co_9S_8 n'apparaît pas. Notre approche conduit alors à des profils de concentration du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy très différents de ceux obtenus précédemment pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy (figure 109). Si on prend en outre en compte que la simulation de la phase MCR2 obtenue par MCR-ALS (tableau 24) montre bien la présence de $4,9 \pm 0,3$ liaisons Co-S à 2,23 Å, l'ajout d'une contribution Co-Mo n'est pas validé par la simulation.

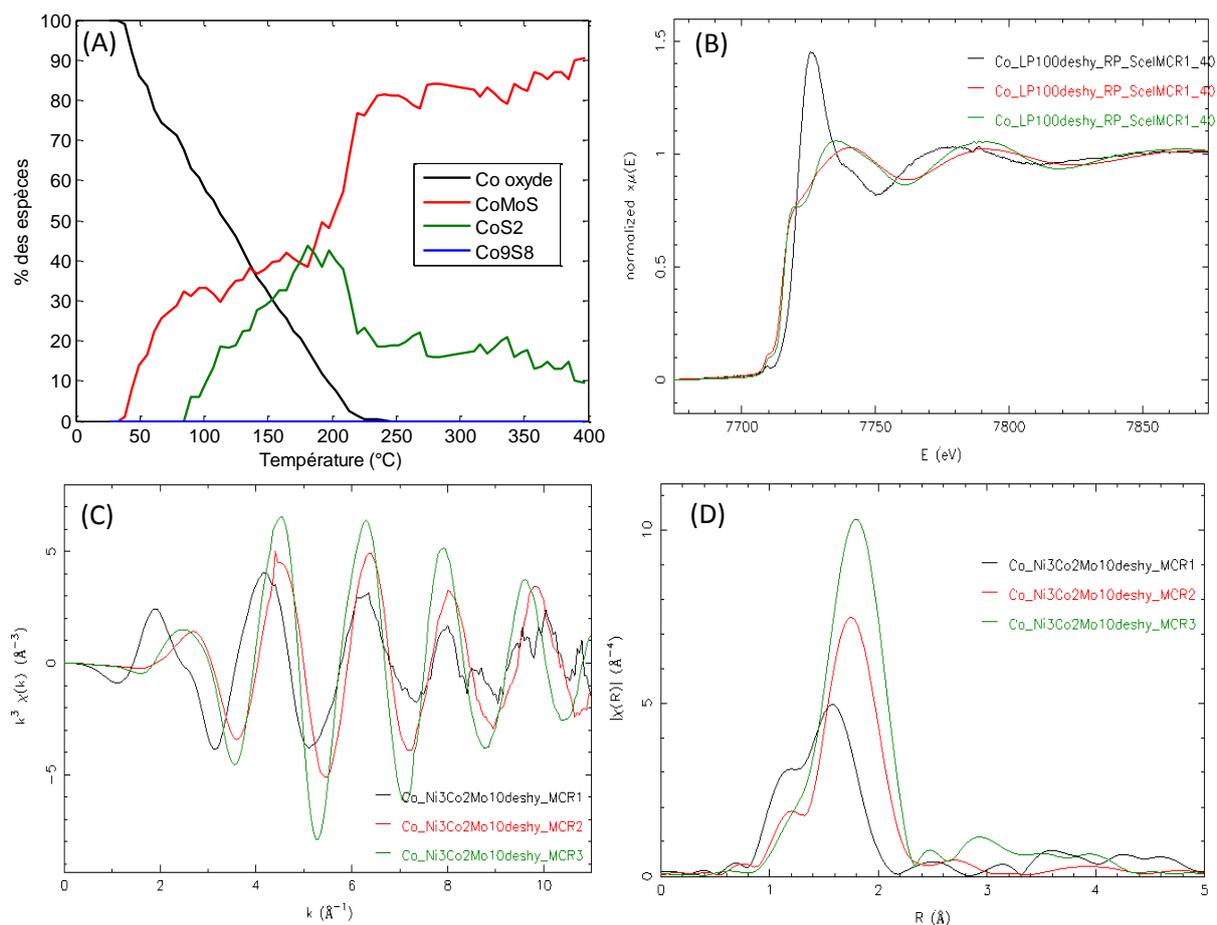


Figure 105: (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du Co

Tableau 24 : Résultat de la simulation de l'espèce MCR2 (entre 1 et 2,4 Å) obtenue lors de la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du Co.

MCR2	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	$4,9 \pm 0,3$	2,23	0,030	3,14	0,014	533

Devant ces résultats peu favorables à la validation de notre méthode d'analyse, nous avons de nouveau effectué une analyse MCR-ALS (figure S118) en imposant le spectre de l'espèce MCR2 comme étant la phase CoMoS obtenue lors de l'analyse de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec (figure 106). Les profils des espèces oxyde et CoS_2 sont peu affectés, en revanche dans ce cas la phase Co_9S_8 apparaît à partir de 150°C. Le pourcentage de la phase CoMoS est plus faible que celui obtenu pour une analyse sans contrainte.

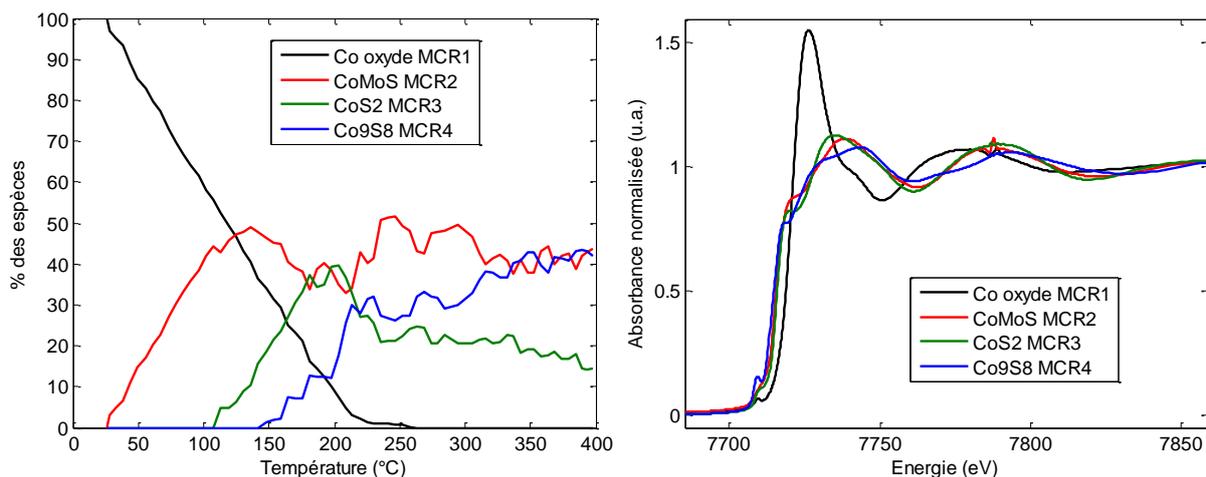


Figure 106 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures obtenus par MCR-ALS pendant la sulfuration de $Ni_3Co_2Mo_{10}$ -deshy au seuil K du Co (spectre CoMoS imposé)

Les spéciations obtenues pour le cobalt à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont données dans le tableau 25.

Tableau 25 : pourcentages des phases CoMoS, CoS_2 , Co_9S_8 et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et fin de palier, et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%CoMoS	% CoS_2	% Co_9S_8	% oxyde
$Ni_3Co_2Mo_{10}$ deshy 400°C	36	15	48	0
$Ni_3Co_2Mo_{10}$ deshy fin palier	35	17	48	0
$Ni_3Co_2Mo_{10}$ deshy RTback	39	28	33	0

III.4.3. Sulfuration de $Ni_3Co_2Mo_{10}$ -deshy au seuil K du Ni

Les évolutions des spectres XANES mesurés durant la sulfuration de $Ni_3Co_2Mo_{10}$ -deshy sont présentées figure 107 (A). Au seuil K du nickel, la raie blanche très intense que l'on observe à l'état oxyde (figure 107 (B)) disparaît lorsque le catalyseur se sulfure. Cette évolution est bien plus lente que pour le catalyseur séché, $Ni_3Co_2Mo_{10}$ -sec. Les variations de l'intensité de la raie blanche et de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température de sulfuration montrent qu'il ne reste plus d'oxyde de nickel initial après 220°C (figure 107(B)).

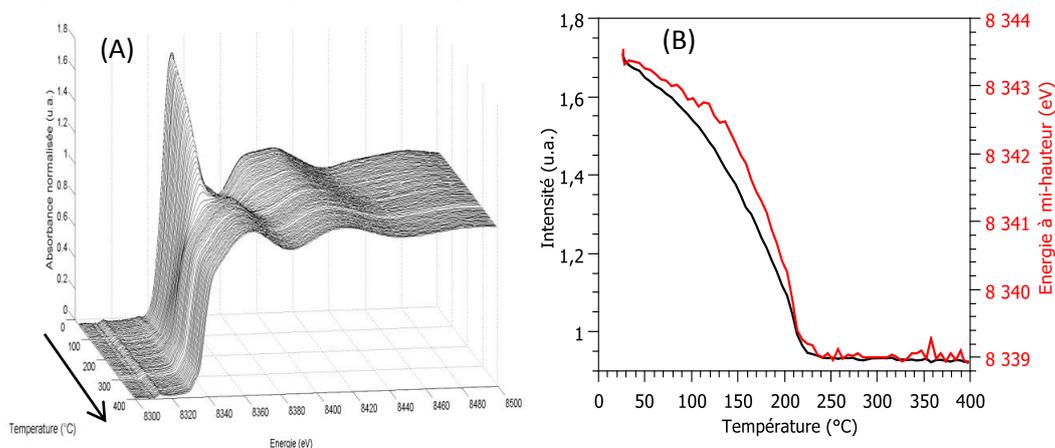


Figure 107 : (A) évolution des spectres XANES au seuil K du nickel pendant la sulfuration en température de $Ni_3Co_2Mo_{10}$ -deshy et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température

La MCR-ALS a été réalisée avec 5 composantes principales et dans ces conditions (figure S121) les résultats obtenus ne présentent pas de composante Ni₃S₂. La concentration en oxyde de nickel initiale diminue et disparaît vers 220°C, en accord avec l'observation faite sur les données expérimentales figure 113. A température ambiante l'oxyde se sulfure en NiS_x, puis à partir de 50°C la phase NiMoS apparaît progressivement (figure 108). A 225°C, la phase NiS_x disparaît alors que la phase active atteint 90%.

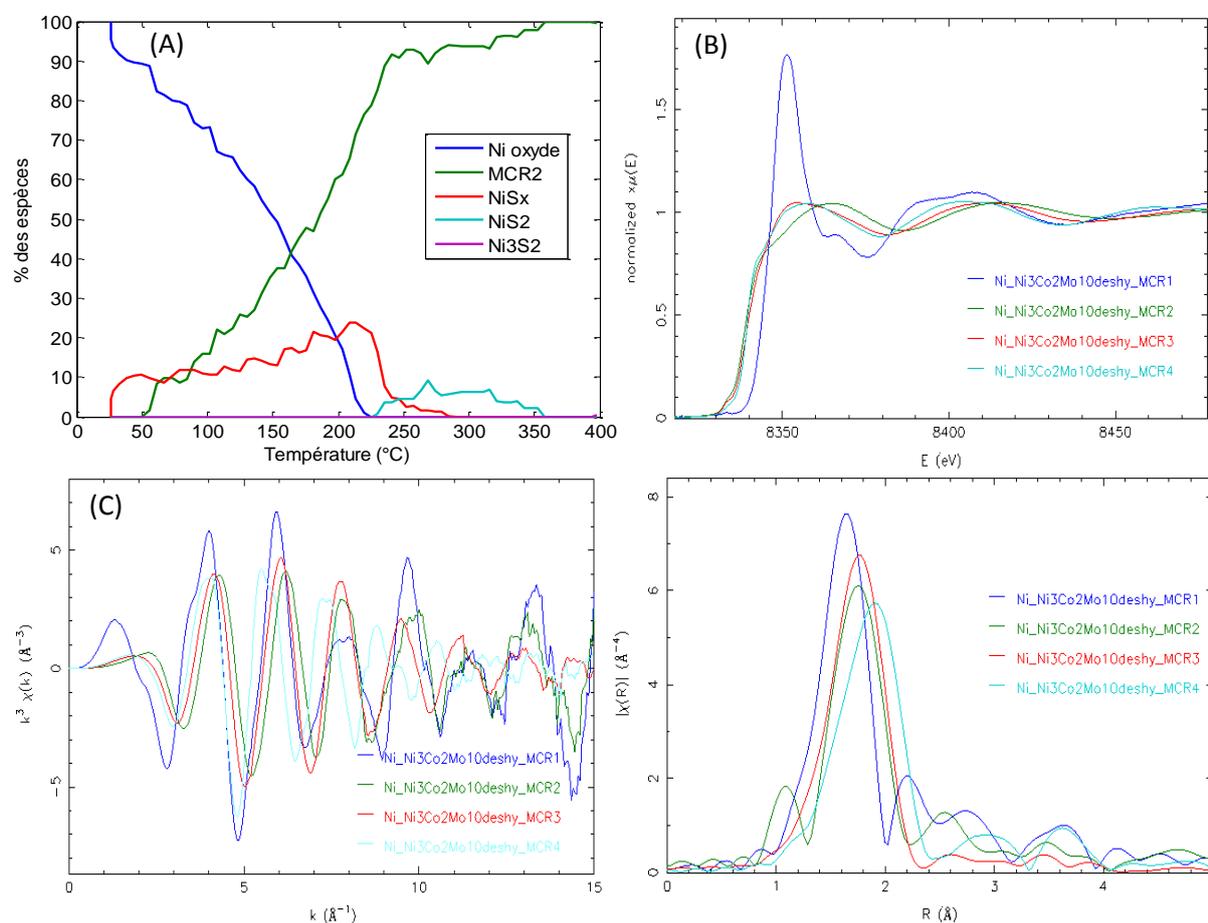


Figure 108 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-deshy (seuil K du Ni)

La simulation de l'espèce MCR2 déterminée au seuil K du Ni par MCR-ALS présente deux contributions à 2,22 et 2,76 Å qui sont bien caractéristiques de la phase active NiMoS (tableau 26).

Tableau 26 : Résultat des simulations de la phase MCR2 (entre 1 et 3,0 Å) obtenue lors de la sulfuration du nickel dans Ni₃Co₂Mo₁₀-deshy.

MCR2	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Ni-S	3,1 ± 0,2	2,22	0,009	-5,25	0,006	7885
Ni-Mo	0,2 ± 0,05	2,76	0,003			

Les spéciations obtenues pour le nickel à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont données dans le tableau 27.

Tableau 27 : pourcentages des phases NiMoS, NiS_x, NiS₂, Ni₃S₂ et de nickel oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%NiMoS	% NiS _x	% NiS ₂	% Ni ₃ S ₂	% oxyde
Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy 400°C	100	0	0	0	0
Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy RTback	89	10	0	1	0

III.5. Etude de la sulfuration du catalyseur HPA calciné : Ni₃Co₂Mo₁₀-cal

III.5.1. Sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du Mo

L'évolution des spectres XAS au seuil K du molybdène pendant l'activation du catalyseur est présentée figure 109.

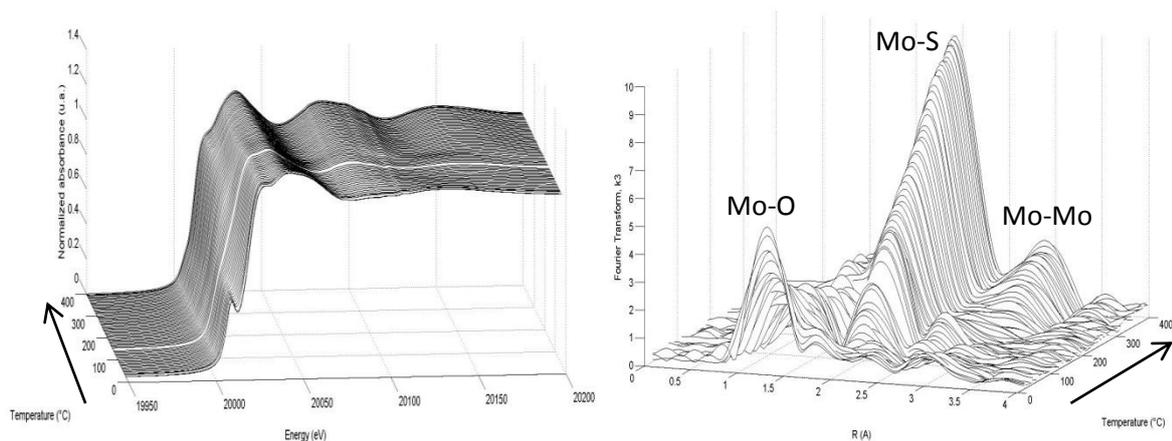


Figure 109 : évolution des spectres XANES et des transformées de Fourier obtenues par XAS pendant la sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-cal

La minimisation sans contraintes avec 4 composantes (figure S126) pour les données de la sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-cal ne permet pas de séparer correctement la phase MoS₃ du mélange, on observe une contribution à 2,9 Å (sans correction de phase) en antiphase avec celle de MoS₂ correspondant à Mo-Mo (figure 110).

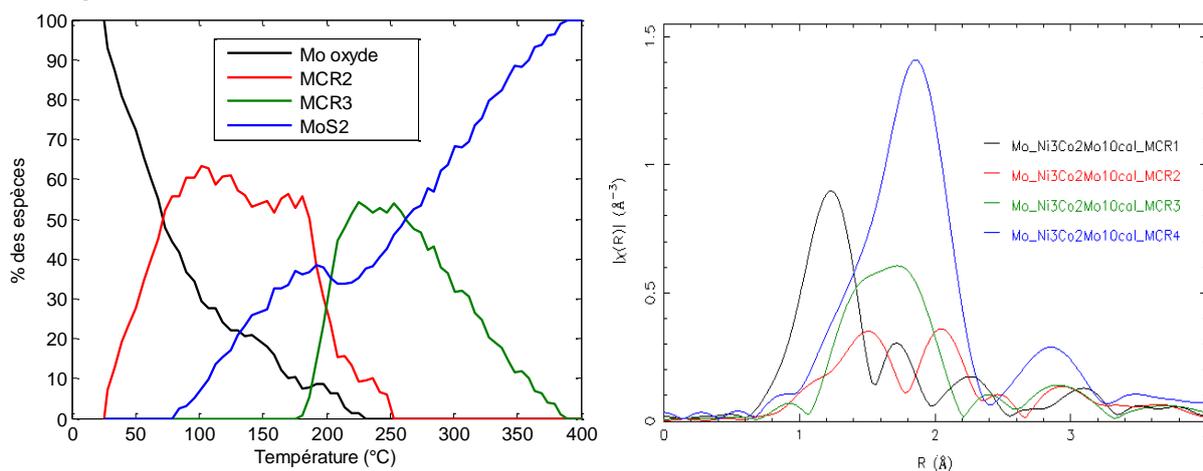


Figure 110 : (A) profils de concentration et (B) transformées de Fourier de la minimisation sans contrainte obtenus au seuil K du Mo pour Ni₃Co₂Mo₁₀-cal

La MCR-ALS est donc réalisée avec 4 composantes en imposant le spectre de la phase MoS₃ (figures S127 et S128). L'oxyde de molybdène initial se transforme en un premier intermédiaire, qui atteint son maximum de concentration sur la plage 100-180°C (figure 111). Le second intermédiaire, MoS₃, se

forme à partir de 180°C. Dans ce cas, la phase active MoS₂ commence à se former à partir de 110°C, mais le pourcentage stagne dans un premier temps à 20 %, puis augmente à partir de 240°C.

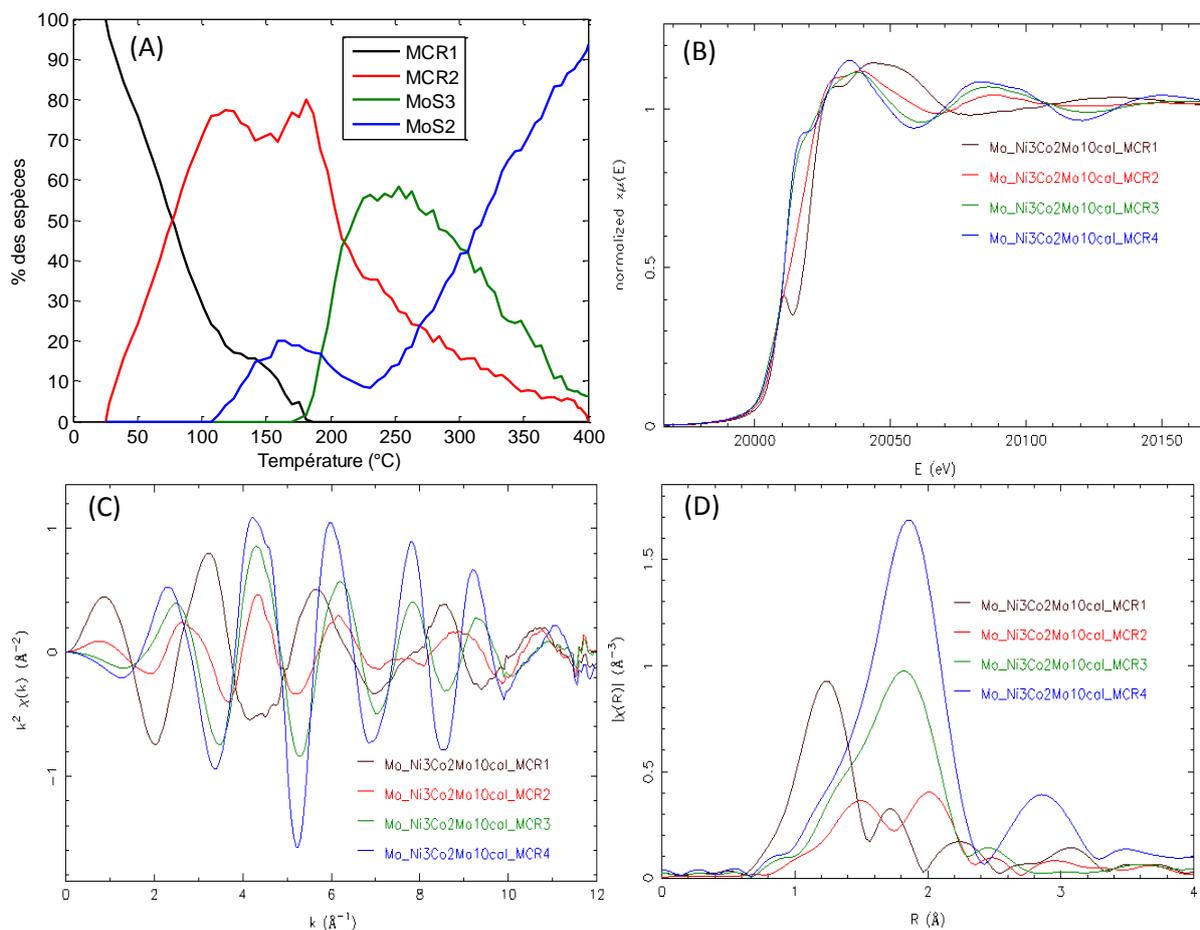


Figure 111 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration du Mo dans Ni₃Co₂Mo₁₀-cal

La transformée de Fourier l'intermédiaire de sulfuration MCR2 a été comparée à celle obtenue pour des références contenant du molybdène [Mo₂S₄(S₂CNET₂)₂] et {MoOS₂} (figure 112). La contribution Mo-Mo semble correspondre à une liaison Mo-S-Mo où le molybdène est au degré d'oxydation +V. L'espèce MCR2 ne possède pas les liaisons Mo-O terminales que l'on trouve dans {MoOS₂} mais plutôt des liaisons Mo-S terminales de [Mo₂S₄(S₂CNET₂)₂].

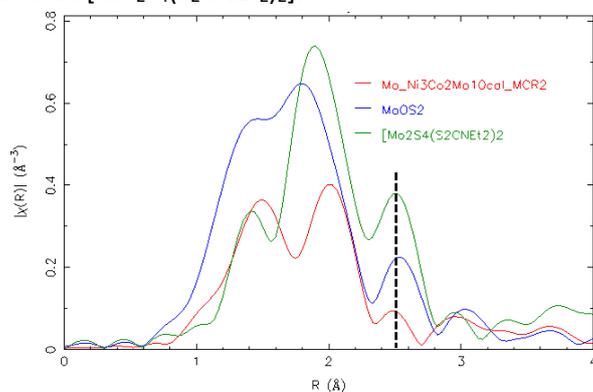


Figure 112 : comparaison de la transformée de Fourier obtenue pour l'intermédiaire de sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ avec des composés de référence au molybdène [$\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$] et $\{\text{MoOS}_2\}$

Le spectre de la phase MoS_3 a été imposé comme étant celui obtenu lors de la rampe en température du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$. En fin de rampe, on forme bien la phase MoS_2 (tableau S10).

III.5.2. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Co

Les spectres obtenus pendant la sulfuration du cobalt dans le catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ sont présentés figure 113. Dans le cas du catalyseur après calcination, on observe sur la figure 113 (A) au niveau du seuil d'absorption un reste d'épaulement dans la montée du seuil lié à la présence d'oxyde persistante durant la sulfuration.

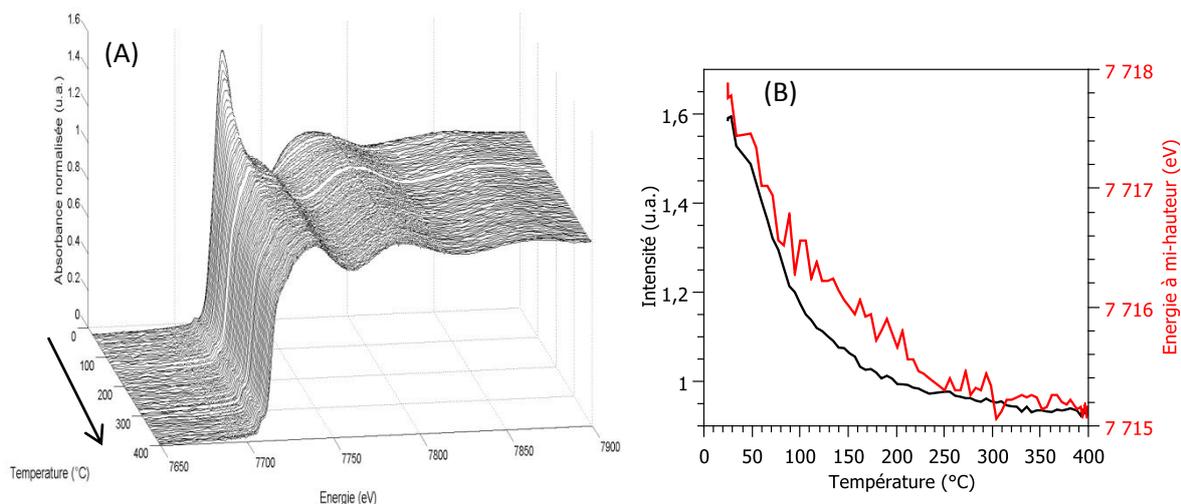


Figure 113 : évolution en fonction de la température (A) des spectres XANES au seuil K du cobalt pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption

L'analyse par composante principale de la rampe de sulfuration du cobalt dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (figure S130) montre que 3 composantes principales sont nécessaires à la décomposition des données. Cependant notre connaissance de la sulfuration du cobalt font que 4 composantes principales ont été utilisées (figure S131). Les profils de concentration obtenus en ajoutant les données de la sulfuration de CosecAl sont présentés figure 114 (A). On note que la composante MCR4, correspondant à Co_9S_8 n'apparaît qu'à partir de 280°C et ne dépasse pas 10%. L'oxyde initial est transformé en motif « CoMoS » (spectre rouge), dont le pourcentage reste dans un premier temps stable à 20%. La phase CoS_2 se forme à partir de 45°C et atteint 55% à 160°C. A 200°C la phase CoS_2 est consommée au profit de la phase CoMoS . A 400°C, on a 80% de phase CoMoS , 8% de CoS_2 , 11% de Co_9S_8 et 1% d'oxyde.

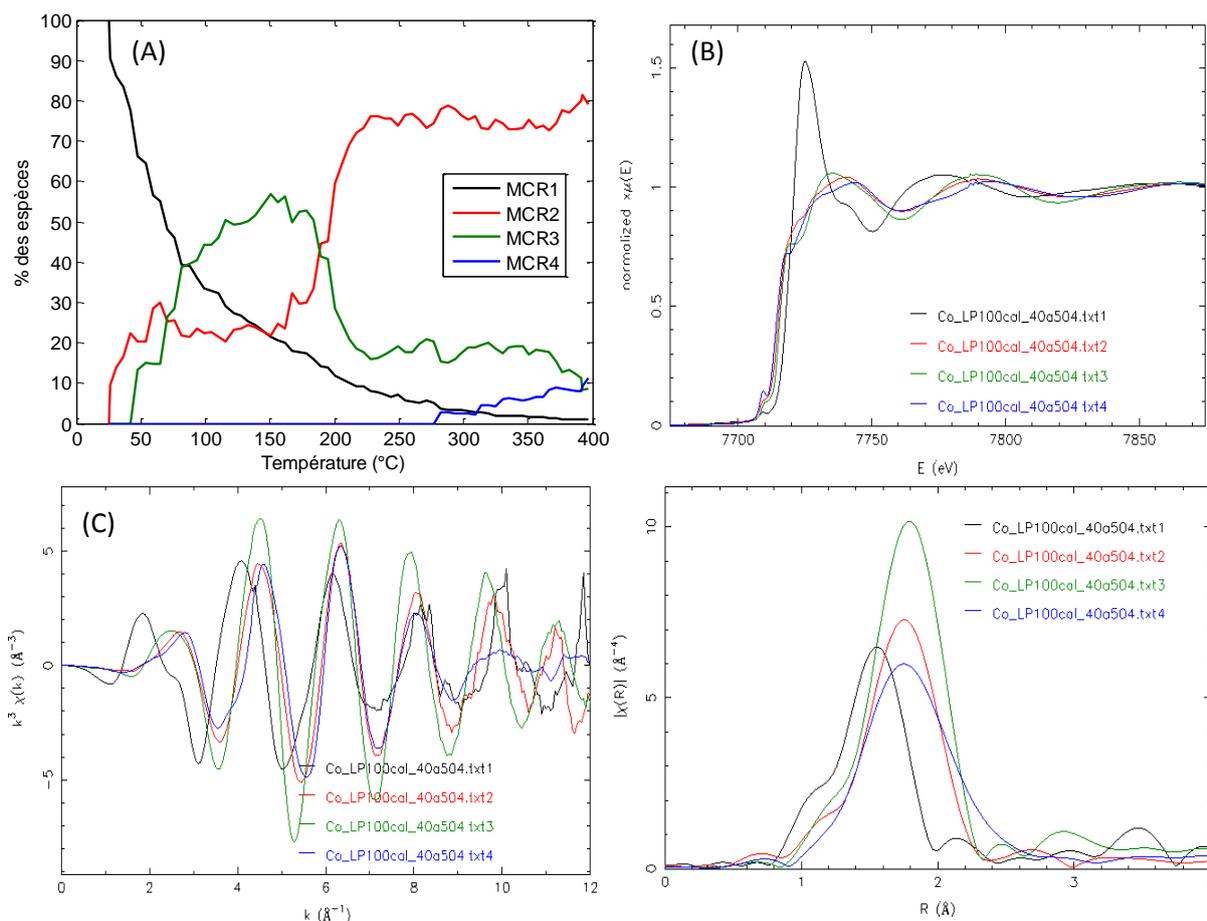


Figure 114 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Co

La simulation de l'espèce MCR2 obtenue par MCR-ALS est en accord avec la formation de la phase active CoMoS, puisque l'on observe les deux contributions caractéristiques à 2,22 et 2,80 Å (tableau 28). Il semble néanmoins étrange dans le profil de concentration obtenu que toute la phase CoS_2 se retrouve brutalement proche du molybdène pour former la phase CoMoS.

Tableau 28 : Résultat de la simulation de l'espèce MCR2 (entre 1 et 2,4 Å) obtenue lors de la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Co.

MCR2	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	4,0 ± 0,2	2,22	0,007	1,82	0,006	17127
Co-Mo	0,2 ± 0,1	2,80	0,001			

L'analyse MCR-ALS (figure S134) effectuée en imposant le spectre de l'espèce MCR2 comme étant la phase CoMoS obtenue lors de l'analyse de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ est présentée figure 115. Le pourcentage de la phase CoMoS est alors beaucoup plus faible que celui obtenu pour une analyse sans contrainte avec à 400°C 33% de phase CoMoS. En outre, entre 150 et 200°C peu de CoS_2 se transforme en CoMoS, puisque l'on forme également la phase Co_9S_8 . Cette analyse semble donc beaucoup plus raisonnable que celle obtenue sans contrainte, même si pour une fois l'analyse avait extrait une composante MCR2 compatible par l'existence de la contribution Co-Mo à la formation de la phase active CoMoS.

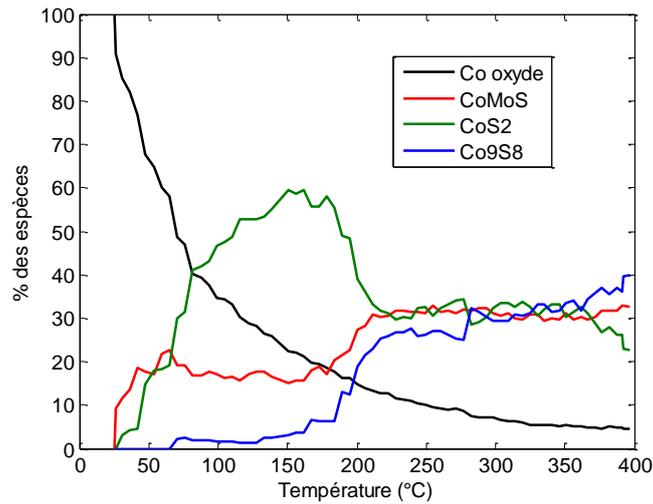


Figure 115 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Co (CoMoS imposé)

Les spéciations obtenues pour le cobalt à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont données dans le tableau 29.

Tableau 29 : pourcentages des phases CoMoS, CoS₂, Co₉S₈ et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et fin de palier, et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%CoMoS	% CoS ₂	% Co ₉ S ₈	% oxyde
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ 400°C	36	23	36	5
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ fin palier	34	25	36	5
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ RTback	40	29	29	2

III.5.3. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Ni

L'évolution des spectres XANES obtenus pendant la sulfuration du nickel dans le catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ est présentée figure 116 (A). Lorsque le catalyseur est calciné, la raie blanche ne disparaît pas totalement en fin de rampe. Cette observation est confirmée par l'évolution des variations de l'intensité de la raie blanche et de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température (figure 116 (B)).

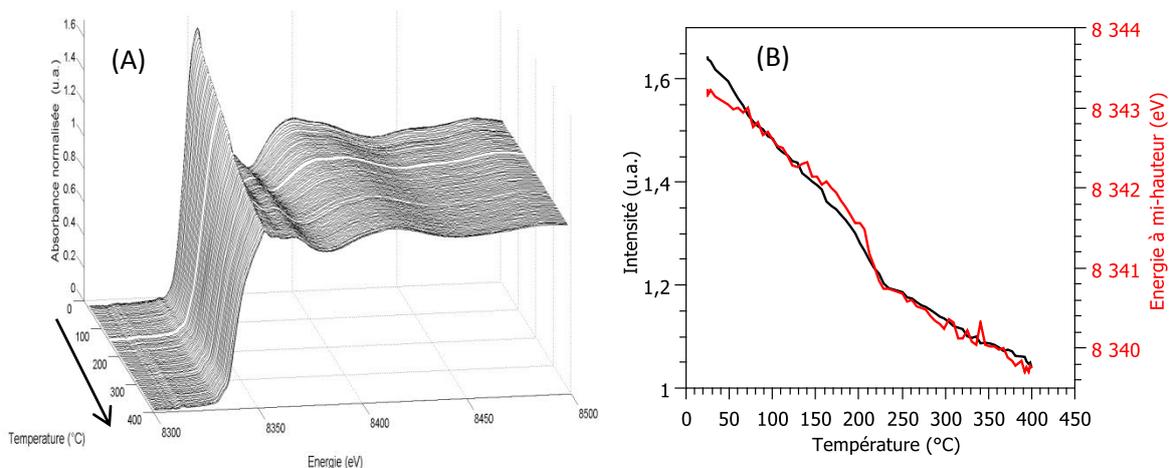


Figure 116 : évolution en fonction de la température (A) des spectres XANES au seuil K du nickel pendant la sulfuration en température de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption

L'analyse par composante principale, présentée en annexe figure S137, semble indiquer que uniquement trois composantes sont nécessaires pour expliquer la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$. Néanmoins la MCR-ALS a été réalisée avec 5 composantes principales, car il est possible d'observer l'espèce oxyde, la phase mixte et les trois phases monométalliques (figure S138). Les profils de concentration obtenus par MCR-ALS (figure 117 (A)) indiquent que la phase oxyde initiale se transforme progressivement en la phase NiMoS. Très peu de monométalliques de nickel, NiS_x et Ni_3S_2 , se forment (inférieur à 15%). On remarque également que l'espèce oxyde ne disparaît pas totalement à l'issue du traitement, ce qui est en accord avec les observations faites figure 116. A 400°C, on a donc 75% de phase NiMoS, 12% de Ni_3S_2 et 13% d'oxyde de nickel.

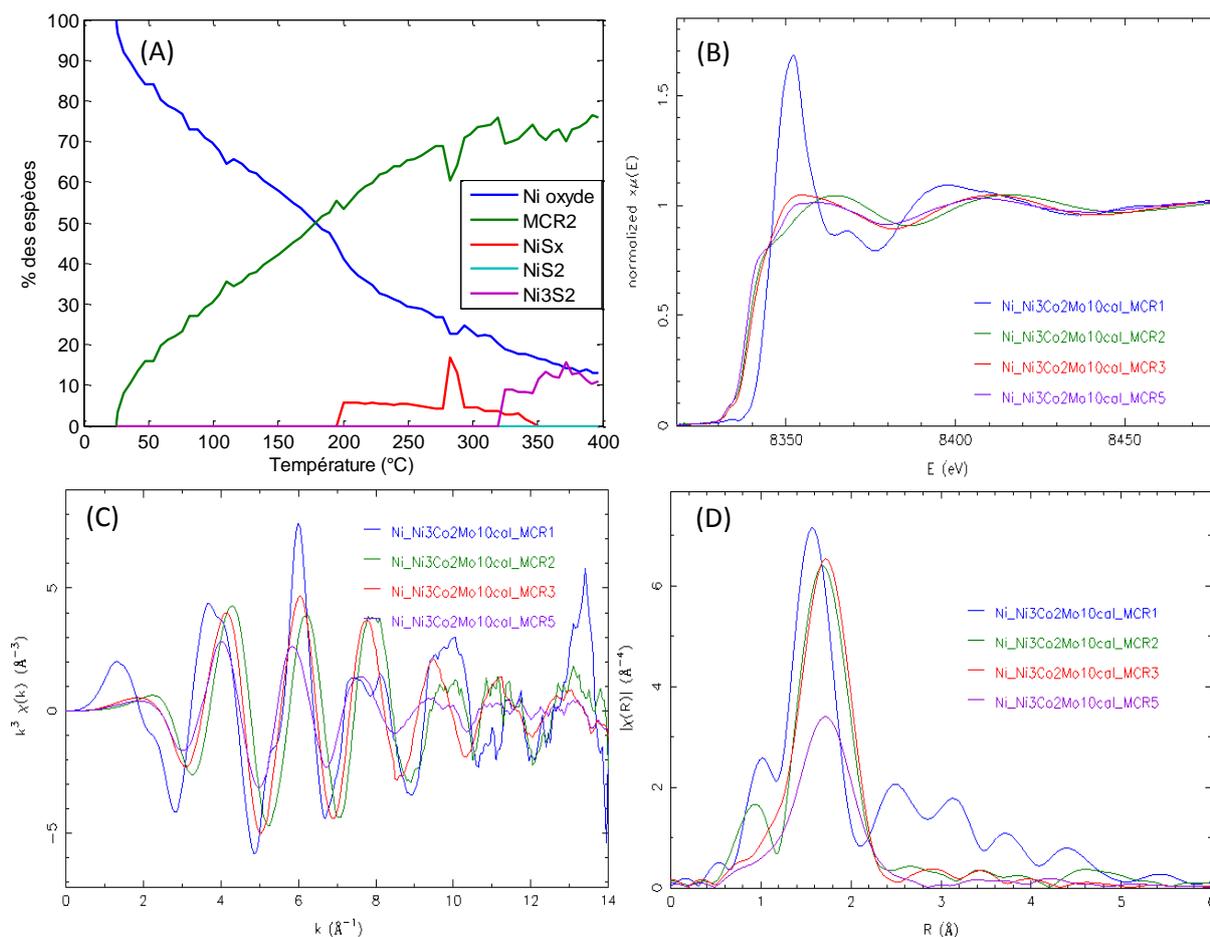


Figure 117 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration du Ni dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

La simulation de l'espèce MCR2 déterminée par MCR-ALS au seuil K du Ni montre deux contributions à 2,21 et 2,76 Å, caractéristiques de la phase active NiMoS (tableau 30).

Tableau 30 : Résultat des simulations de la phase MCR2 (entre 1 et 3,0 Å) obtenue lors de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$.

MCR2	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Ni-S	3,4 ± 0,1	2,21	0,009	-7,12	0,004	1377
Ni-Mo	0,1 ± 0,05	2,76	0,003			

Les spéciations obtenues pour le nickel à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont données dans le tableau 31.

Tableau 31 : pourcentages des phases NiMoS, NiS_x, NiS₂, Ni₃S₂ et de nickel oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%NiMoS	% NiS _x	% NiS ₂	% Ni ₃ S ₂	% oxyde
Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal 400°C	75	0	0	12	13
Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal RTback	89	0	0	0	11

III.6. Catalyseur standard calciné : Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF

III.6.1. Sulfuration de Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF au seuil K du Mo

Le catalyseur standard calciné présente au seuil K du Mo, comme tous les autres catalyseurs, une évolution caractéristique d'une transition d'un oxyde vers un molybdène sulfuré (figure 118).

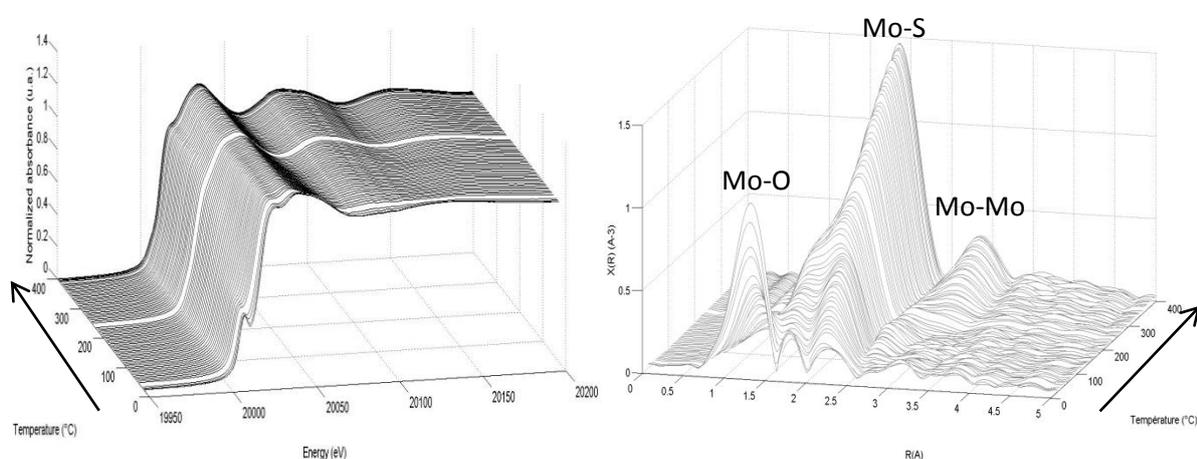


Figure 118 : évolution des spectres XANES au seuil K du Mo et des transformées de Fourier obtenues par XAS pendant la sulfuration de Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF

Comme pour le catalyseur HPA calciné la MCR-ALS sans contrainte avec 4 composantes ne permet pas une bonne séparation des espèces pendant la sulfuration du catalyseur Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF. La MCR-ALS est donc obtenue en imposant le spectre de MoS₃ (figure S143). Les résultats obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration du Mo dans Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF sont présentés figure 119. L'espèce oxyde, en noir, est consommée progressivement et finie par disparaître vers 180°C. Il y a deux intermédiaires de réaction, dont les spectres XAS et les transformée de Fourier sont compatibles avec la présence d'un oxysulfure (spectre rouge) puis de la phase MoS₃ (spectre vert). La phase active MoS₂ commence à apparaître à partir de 200°C.

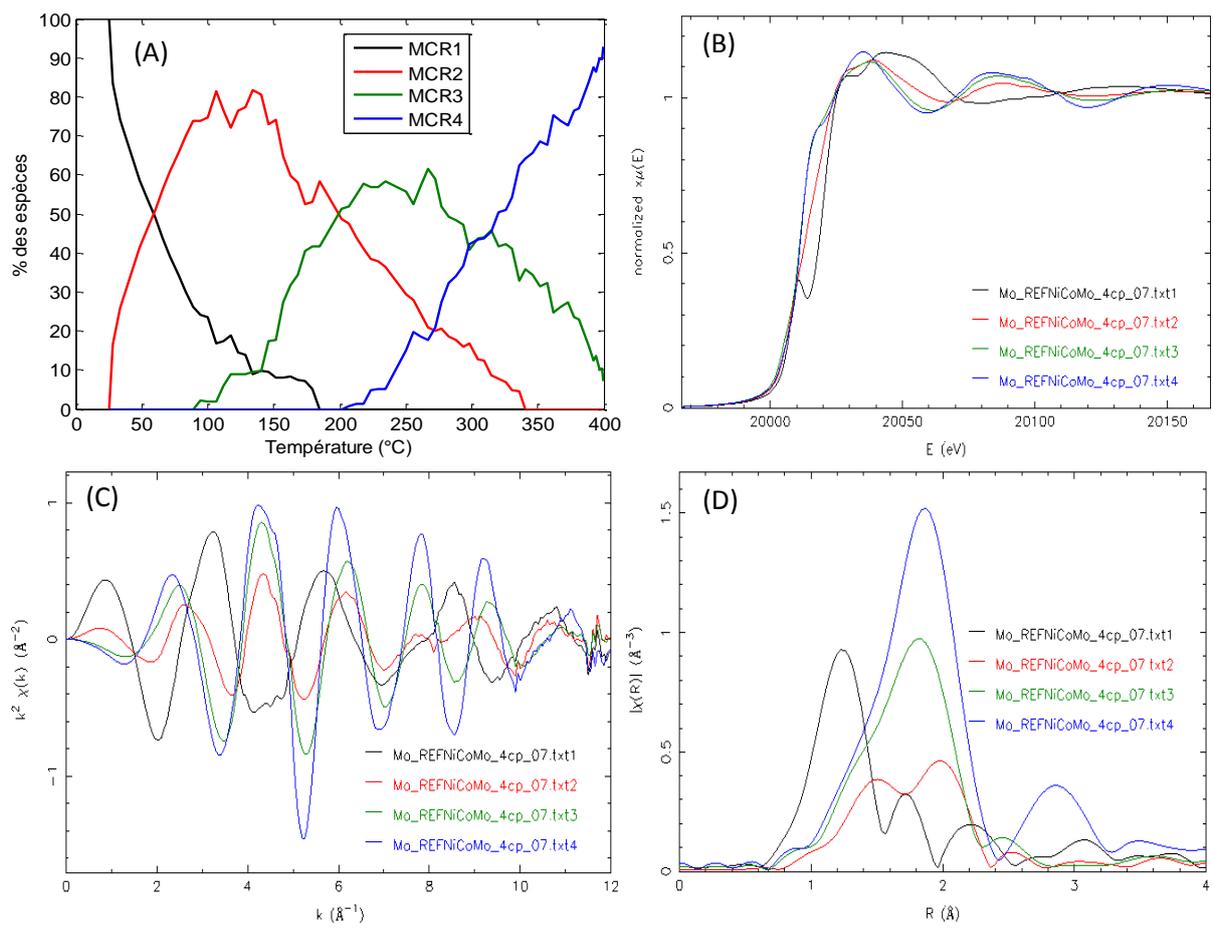


Figure 119 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration du Mo dans $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$

La première espèce intermédiaire formée durant la sulfuration du molybdène de $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ possède une transformée de Fourier similaire au premier intermédiaire obtenu pendant la sulfuration de $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10\text{-sec}}$. Les deux modèles seront donc identiques, avec des contributions Mo-S_i, Mo-O, des liaisons Mo-S de type pontant et disulfures et enfin une contribution Mo-Mo.

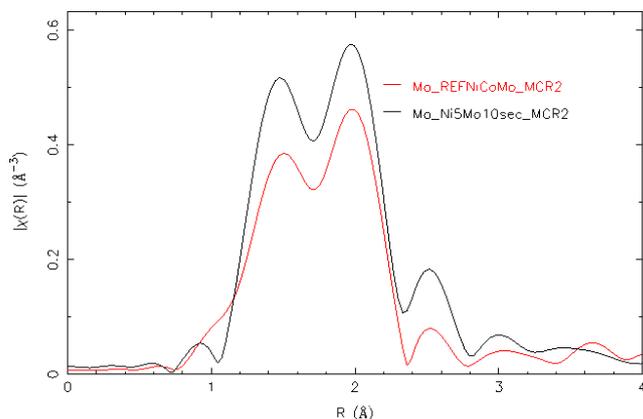


Figure 120 : comparaison des transformées de Fourier des espèces intermédiaires MCR2 de sulfuration de $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ et $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10\text{-sec}}$

La simulation de la composante MCR4 (tableau S11) confirme la présence de la phase MoS_2 . La simulation est présentée figure S145.

III.6.2. Sulfuration de $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$ au seuil K du Co

L'évolution des spectres XANES de la sulfuration du cobalt dans le catalyseur après calcination $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$ (figure 121) montre un léger reste de raie blanche caractéristique des oxydes de cobalt même à haute température (au-dessus de 200°C). La variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption ne suit pas la même évolution que la courbe d'intensité de la raie blanche (figure 121 (B)) ce qui peut être relié un changement du degré d'oxydation du cobalt vers 150°C.

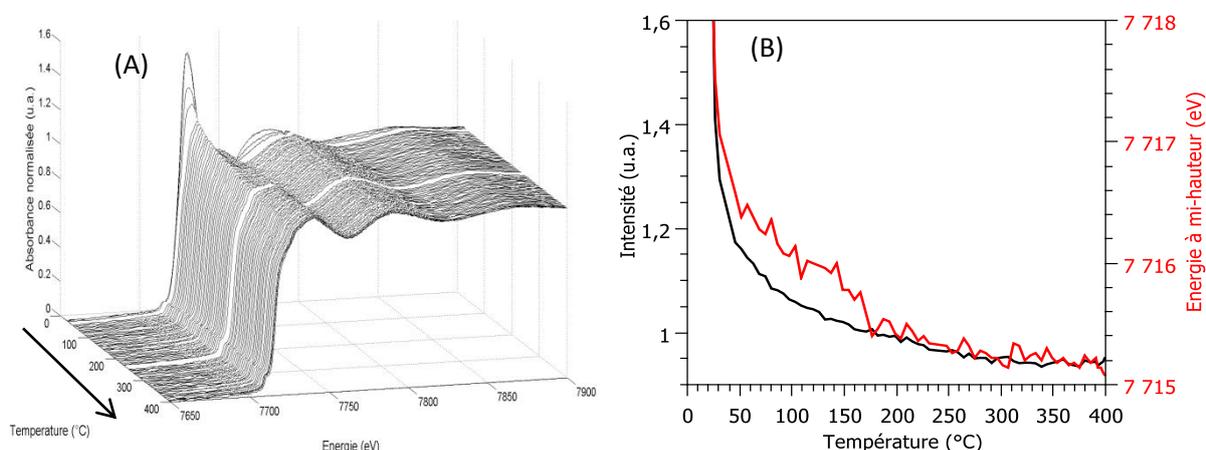


Figure 121 : évolution en fonction de la température (A) des spectres XANES au seuil K du cobalt pendant la sulfuration en température de $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$ et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption

Les conditions utilisées pour la décomposition MCR-ALS avec 3 composantes (figure S146) sont présentées en légende de la figure S147. Les profils de concentration et les spectres obtenus sont présentés figure 122. On remarque que comme pour le catalyseur précédent, par cette méthode d'analyse non contrainte il ne se forme pas de Co_9S_8 . L'oxyde initial se transforme donc à la fois en CoS_2 et en $CoMoS$. Entre 50 et 150°C c'est la phase CoS_2 qui est majoritaire. Puis entre 150 et 200°C le CoS_2 se converti en la phase $CoMoS$. A 400°C le spectre expérimental peut être décomposé avec 78 % de $CoMoS$, 19 % de CoS_2 et 3 % d'oxyde de cobalt résiduel.

Comme pour le catalyseur HPA calciné, la simulation de l'espèce MCR2 obtenue par MCR-ALS est en accord avec la formation de la phase active $CoMoS$ puisque l'on observe les deux contributions caractéristiques à 2,21 et 2,81 Å (tableau 32). L'analyse sans contrainte permet bien d'obtenir la contribution Co-Mo, mais il semble étrange de ne pas former la phase Co_9S_8 à haute température, tout comme des pourcentages de phase $CoMoS$ aussi importantes.

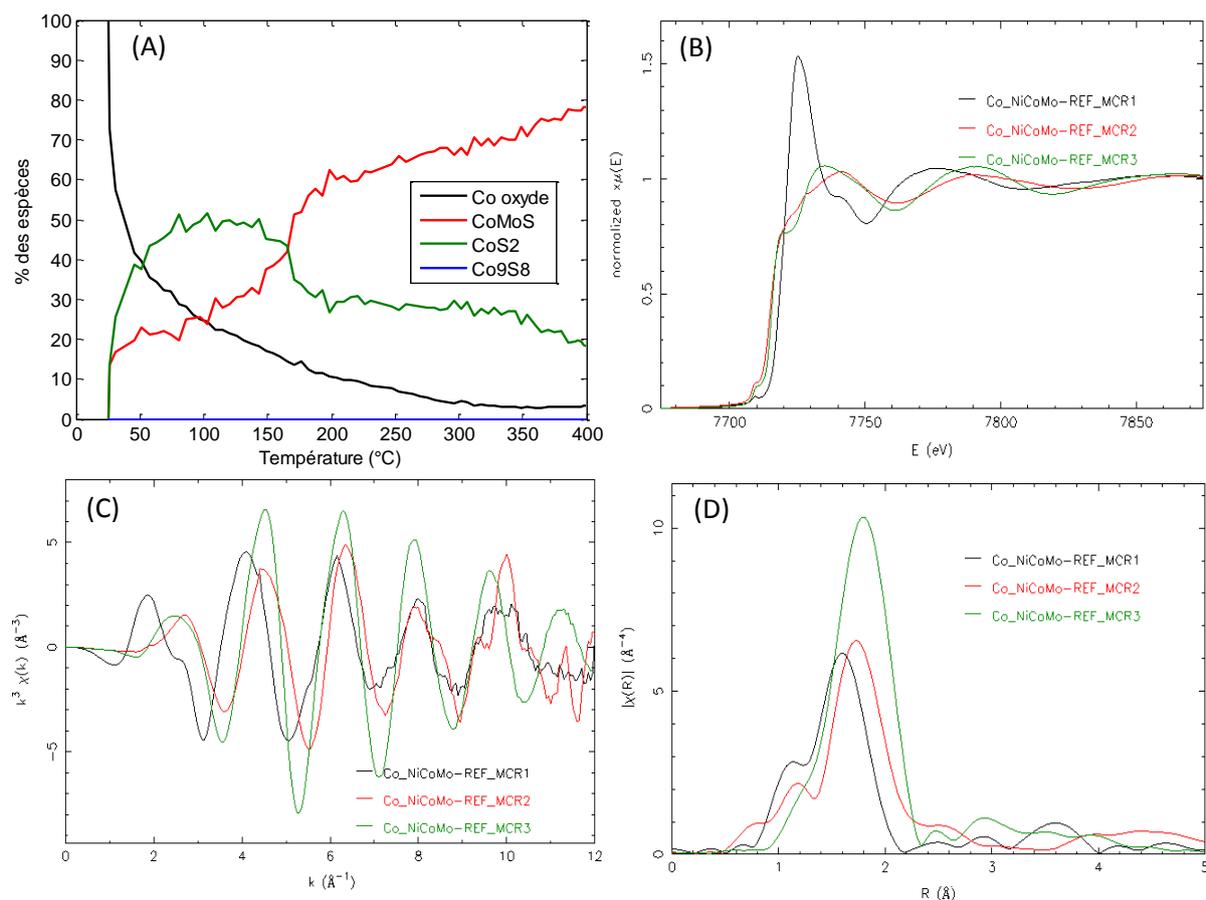


Figure 122 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures et (C) oscillations EXAFS des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF (seuil K du Co)

Tableau 32 : Résultat de la simulation de l'espèce MCR2 (entre 1 et 2,4 Å) obtenue lors de la sulfuration de Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF au seuil K du Co.

MCR2	N exp	R(Å) exp	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	3,8 ± 0,2	2,21	0,008	2,36	0,006	23453
Co-Mo	0,3 ± 0,1	2,81	0,001			

Les résultats obtenus au seuil K du Co lorsque le spectre XAS de la phase CoMoS est imposé sont présentés figure 123 (figure S150). L'ajout d'une contrainte sur le spectre CoMoS augmente le pourcentage de phase Co₉S₈. En effet, on observe que la quantité de phase active diminue au profit de cette phase monométallique. A 400°C on a 5% d'oxyde de cobalt, 50% de CoMoS, 5% CoS₂ et 40% Co₉S₈. On notera que les profils obtenus par cette méthode permettent également d'expliquer la légère variation de l'énergie à mi-hauteur observée figure 128 vers 150°C comme étant liée au changement de degré d'oxydation du cobalt entre CoS₂ et Co₉S₈.

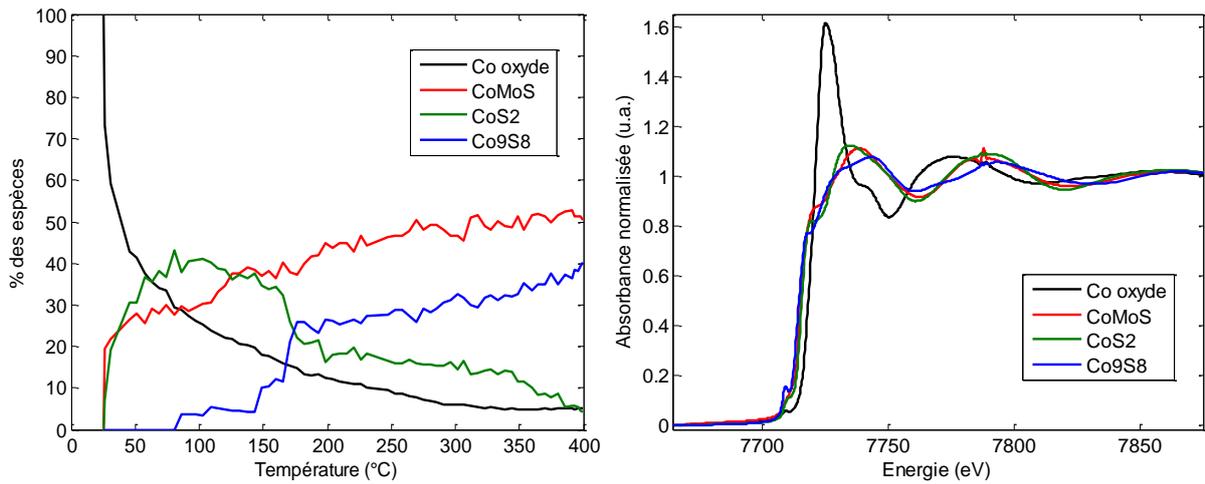


Figure 123 : (A) profils de concentration et (B) spectres XANES des espèces pures obtenues par MCR-ALS seuil K du Co pendant la sulfuration de $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$ (CoMoS imposé)

Les spéciations obtenues pour le cobalt à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont données dans le tableau 33. Une diminution importante (9%) est observée entre les pourcentages de la phase active en fin de palier et à température ambiante qui dépasse les fluctuations de 5% observées jusqu'à présent. Les résultats de la simulation basée sur les dérivées premières des spectres à température ambiante sont peut-être moins fiables.

Figure 33 : pourcentages des phases CoMoS, CoS₂, Co₉S₈ et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et fin de palier, et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%CoMoS	% CoS ₂	% Co ₉ S ₈	% oxyde
Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF 400°C	44	9	41	5
Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF fin palier	43	9	42	5
Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF RTback	34	32	30	4

III.6.3. Sulfuration de $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$ au seuil K du Ni

La sulfuration *in-situ* suivie par XAS du nickel dans le catalyseur $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$ est présentée figure 124. On remarque que contrairement au cobalt la contribution de l'oxyde de nickel en fin de sulfuration est très importante. Il semble donc qu'une part importante du nickel s'insère dans le support alumine lors de l'étape de calcination.

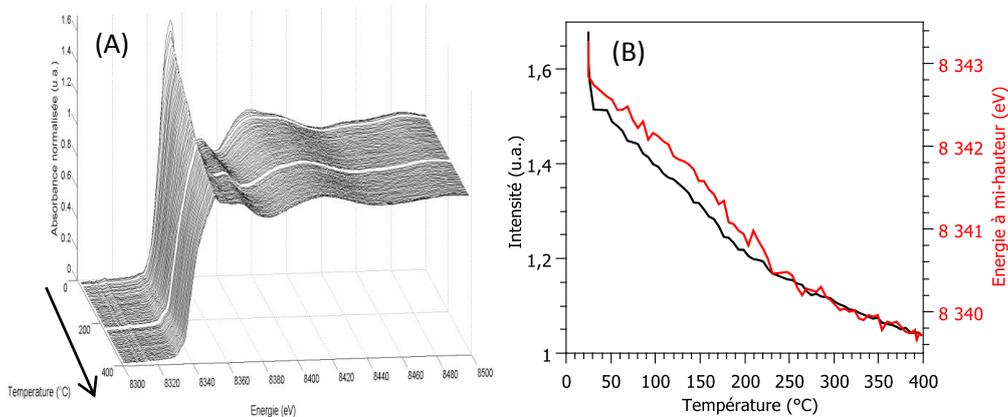


Figure 124 : (A) évolution des spectres XANES au seuil K du nickel pendant la sulfuration en température de $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$ et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température

L'analyse par MCR-ALS (figure 125) montre que 3 composantes sont présentes lors de la sulfuration du nickel, les espèces NiS_x et NiS_2 n'apparaissant pas. Le profil de concentration de l'espèce oxyde décroît lentement pour former la phase active NiMoS . A 400°C il y a 80% de phase active NiMoS , 8% de Ni_3S_2 et 12% de nickel oxyde.

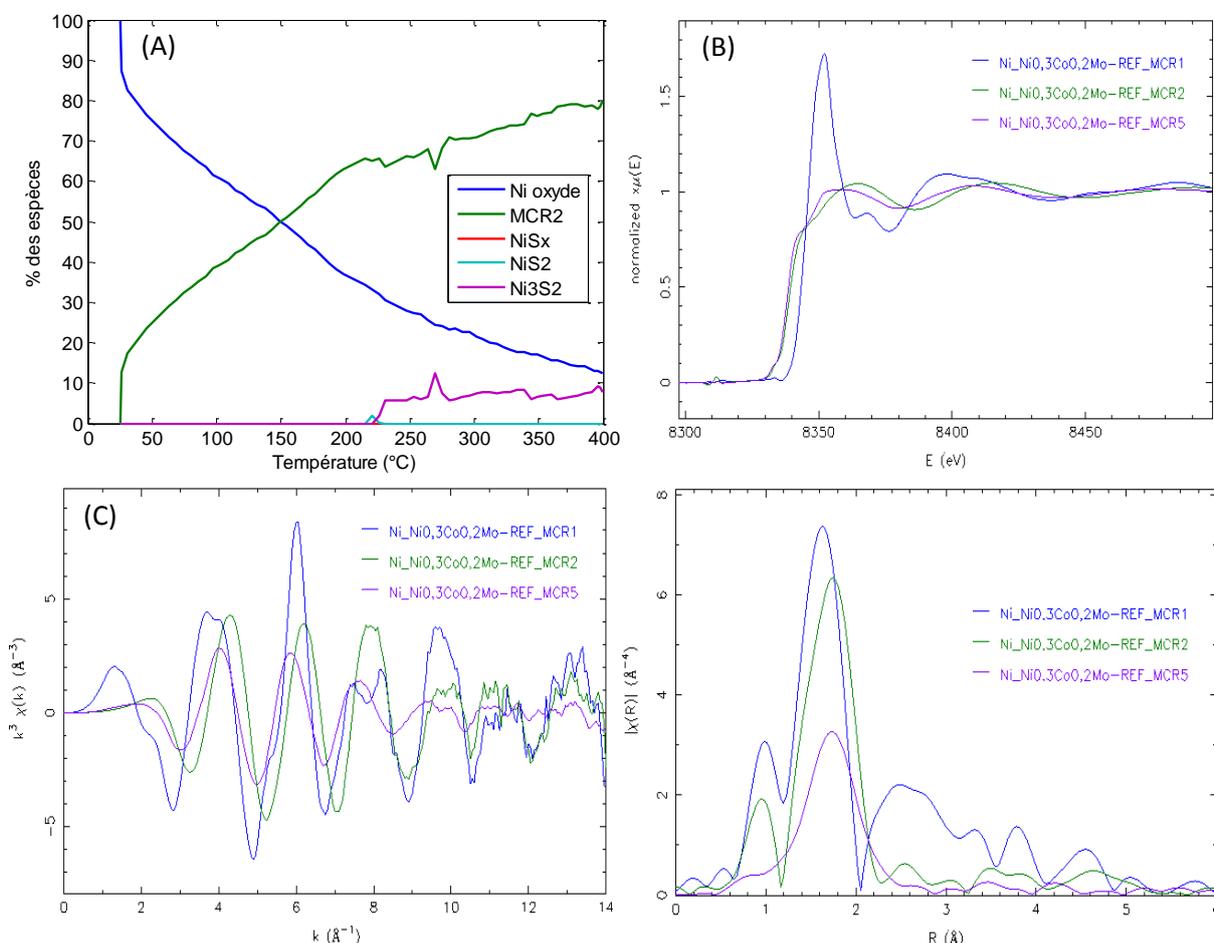


Figure 125 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ (seuil K Ni)

La simulation de l'espèce MCR2 déterminée au seuil K du Ni par MCR-ALS présente deux contributions à 2,22 et 2,76 Å qui sont bien caractéristiques de la phase active NiMoS (tableau 34).

Tableau 34 : Résultat des simulations de la phase MCR2 (entre 1 et 3,0 Å) obtenue lors de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$.

MCR2	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Ni-S	$3,1 \pm 0,2$	2,22	0,009	-5,25	0,006	7885
Ni-Mo	$0,2 \pm 0,05$	2,76	0,003			

Les spéciations obtenues pour le nickel à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont données dans le tableau 35.

Tableau 35 : pourcentages des phases NiMoS, NiS_x, NiS₂, Ni₃S₂ et de nickel oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%NiMoS	% NiS _x	% NiS ₂	% Ni ₃ S ₂	% oxyde
Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF 400°C	80	0	0	8	12
Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF RTback	89	0	0	0	11

III.7. Etude du catalyseur CoNi₂Co₂Mo₁₀-sec

III.7.1. Sulfuration de CoNi₂Co₂Mo₁₀-sec au seuil K du Mo

La sulfuration du molybdène dans le catalyseur CoNi₂Co₂Mo₁₀-sec suivie par absorption des rayons X au seuil K du Mo est présentée figure 126.

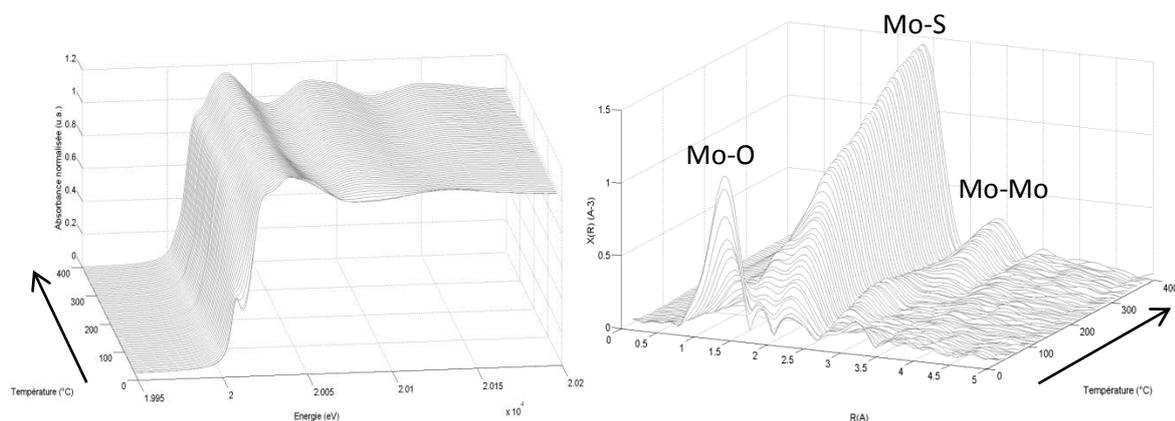


Figure 126 : spectres XANES et transformées de Fourier des oscillations EXAFS obtenus pendant la sulfuration du catalyseur CoNi₂Co₂Mo₁₀-sec

L'analyse MCR-ALS est effectuée avec 4 composantes (figure S158) selon les conditions décrites en légende de la figure S159. L'oxyde de molybdène initial est consommé pour former un premier intermédiaire (MCR2), qui est majoritaire entre 50 et 120°C et dont la transformée de Fourier semble indiquer qu'il s'agit d'un oxysulfure (figure 127). A 80°C ce premier intermédiaire est transformé en un second intermédiaire (MCR3) dont la transformée de Fourier est caractéristique de la phase MoS₃. On notera que la formation de MoS₂ est assez précoce puisqu'elle survient à partir de 120°C.

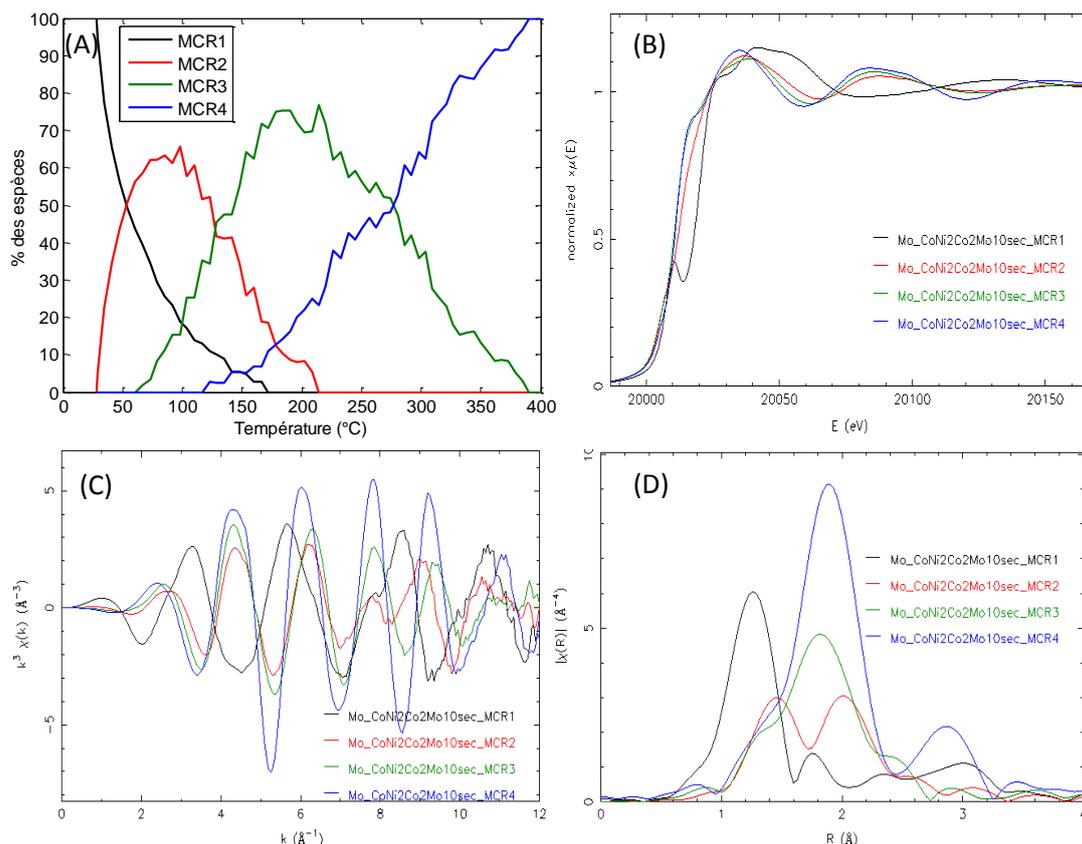


Figure 127 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ (seuil K du Mo)

Le premier intermédiaire de sulfuration du composé $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ possède un environnement chimique autour du molybdène identique à celui du composé $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ (figure 128). Le modèle obtenu pour $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ est donc également valable dans ce cas.

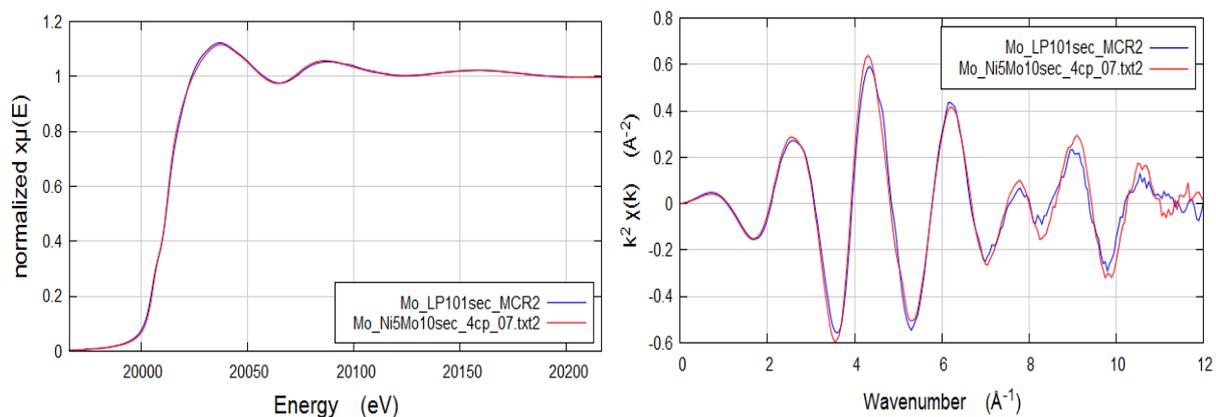


Figure 128 : comparaison des spectres XANES et des oscillations EXAFS obtenus pour le premier intermédiaire de sulfuration de $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

Les simulations obtenues pour les spectres XAS des espèces MCR3 et MCR4 démontrent la présence de MoS_3 avant de former la phase active MoS_2 (tableau S12).

III.7.2. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Co

La diminution de la raie blanche caractéristique du cobalt dans un environnement oxyde pendant le suivi *in-situ* par XAS de la sulfuration du cobalt dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ est rapide puisque l'oxyde semble disparaître totalement à 200°C (figure 129).

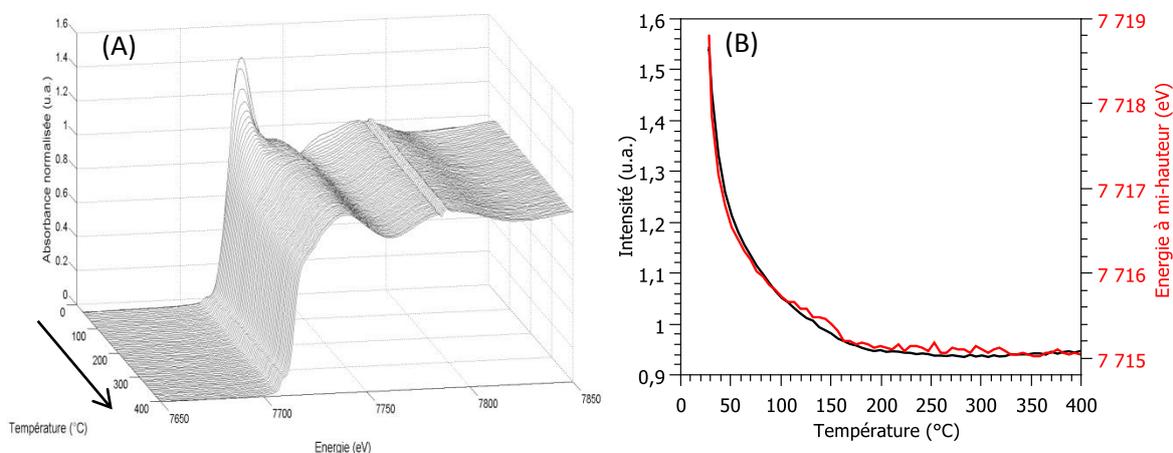


Figure 129 : (A) évolution des spectres XANES au seuil K du cobalt pendant la sulfuration en température de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température

Sur la figure présentant les profils de concentration obtenus par MCR-ALS (figure 130 (A)) on remarque que celui de l'espèce oxyde possède une évolution identique à la diminution de l'intensité de la raie blanche en fonction de la température (figure 129 (B)). Dans un premier temps, entre température ambiante et 65°C, la sulfuration de l'oxyde de cobalt initial forme le motif Co-S-Mo. A 65°C on atteint le maximum de concentration de la première espèce intermédiaire (65%) et on commence à former les phases sulfures de cobalt monométalliques (CoS_2 et Co_9S_8). A 400°C, on obtient 30% de phase CoMoS , 24% de CoS_2 et 46% de Co_9S_8 . Les profils de concentration sont cette fois-ci très comparables à ceux obtenus pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$. En outre, la simulation de l'espèce MCR2 présentée dans le tableau 36 (figure S165) valide par la mise en évidence de la contribution Co-Mo la formation de la phase CoMoS .

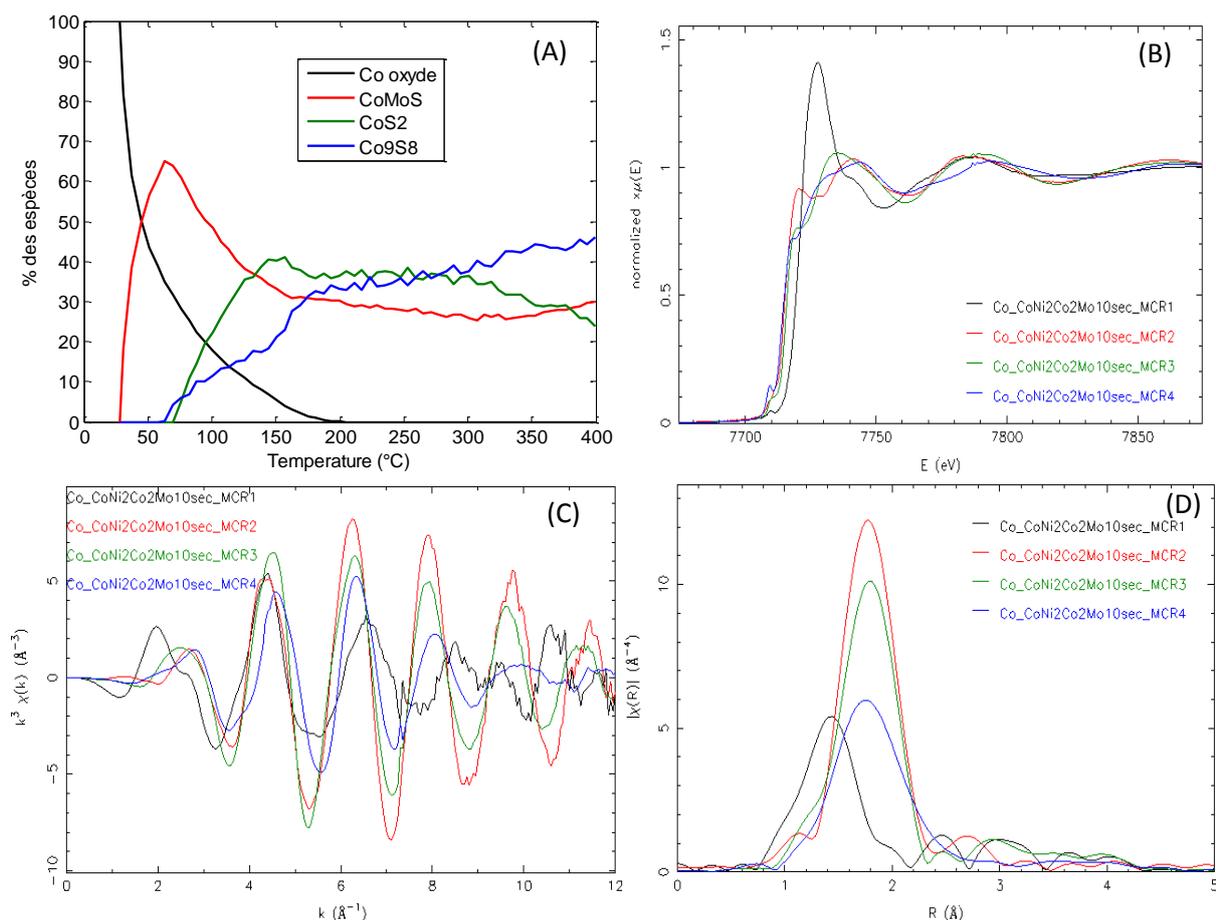


Figure 130 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration du Co dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

Tableau 36 : Résultat de la simulation de l'espèce MCR2 (entre 1 et 2,4 Å) obtenue lors de la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Co.

MCR2	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Co-S	4,5 ± 0,3	2,25	0,003	2,04	0,007	68449
Co-Mo	0,5 ± 0,2	2,79	0,001			

Les spéciations obtenues pour le cobalt à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont données dans le tableau 37. On constate sur cet échantillon une forte diminution (10%) du pourcentage de phase CoMoS après retour à température ambiante par rapport à la fin de palier. Comme précédemment pour $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$, on suppose que cela résulte d'une simulation moins fiable de la dérivée première du spectre à température ambiante.

Tableau 37 : pourcentages des phases CoMoS, CoS₂, Co₉S₈ et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et fin de palier, et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%CoMoS	% CoS ₂	% Co ₉ S ₈	% oxyde
CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ sec 400°C	43	12	43	2
CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ sec fin palier	45	9	43	3
CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ sec RTback	35	27	38	0

III.7.3. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Ni

Les spectres expérimentaux du suivi par XAS de la sulfuration du nickel dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ sont exposés figure 131. Pour ce catalyseur, l'oxyde de nickel initial a totalement disparu à 200°C (figure 131 (B)). De plus, la sulfuration de l'oxyde de nickel est plus lente que la sulfuration de l'oxyde de cobalt (figure 129).

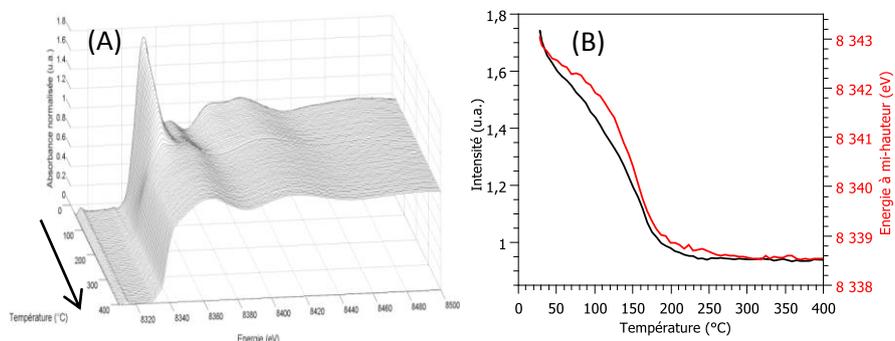


Figure 131 : (A) évolution des spectres XANES au seuil K du nickel pendant la sulfuration en température de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température

Tout d'abord, le profil de concentration de l'espèce oxyde obtenu par MCR-ALS (figure 132) est en accord avec l'évolution de l'intensité de la raie blanche obtenue figure 131. L'oxyde de nickel se transforme majoritairement en une phase intermédiaire possédant un spectre XANES en accord avec la phase mixte NiMoS . Entre 50 et 250°C on observe la présence de NiS_x , mais à un pourcentage de concentration peu élevé puisque celui-ci ne dépasse pas 20%. A 400°C on est en présence de 96% de phase NiMoS et 6% de Ni_3S_2 .

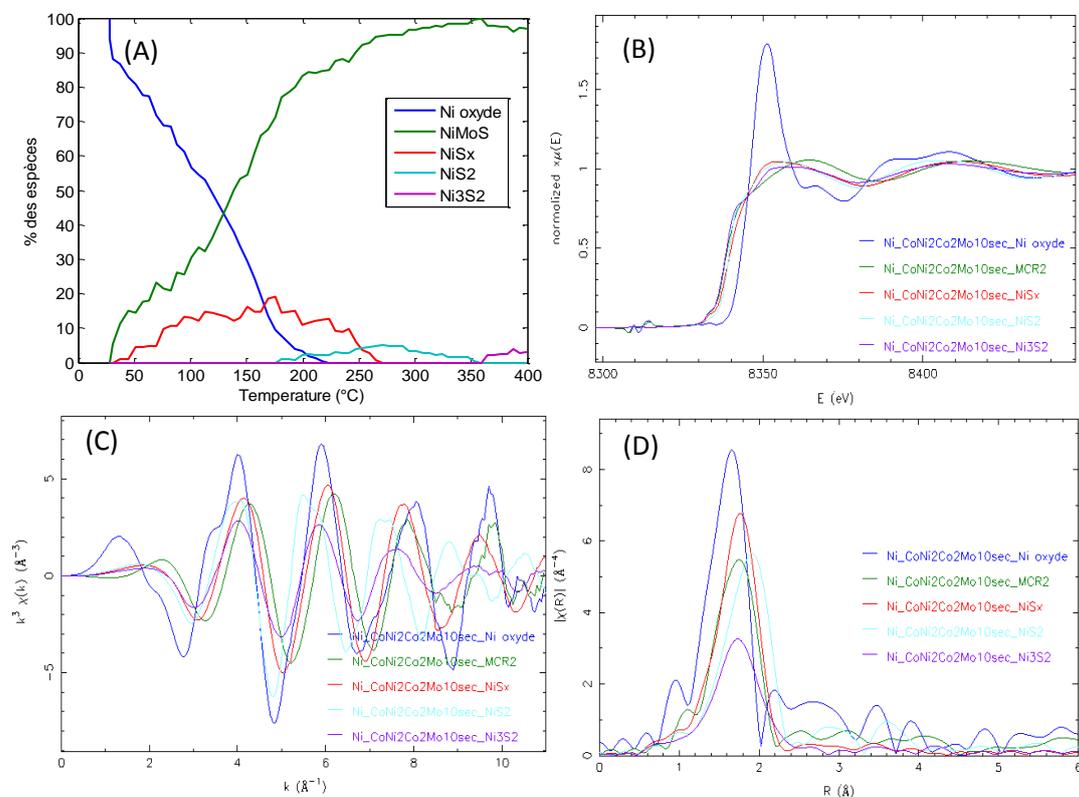


Figure 132 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration du Ni dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

La simulation de l'espèce MCR2 déterminée au seuil K du Ni par MCR-ALS présente deux contributions à 2,22 et 2,79 Å qui sont bien caractéristiques de la phase active NiMoS (tableau 38, figure S170).

Tableau 38 : Résultat des simulations de la phase MCR2 (entre 1 et 3,0 Å) obtenue lors de la sulfuration du nickel dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$.

MCR2	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Ni-S	$3,5 \pm 0,1$	2,22	0,010	-6,70	0,003	2772
Ni-Mo	$0,3 \pm 0,1$	2,79	0,007			

Les spéciations obtenues pour le nickel à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont données dans le tableau 39.

Tableau 39 : pourcentages des phases NiMoS, NiS_x, NiS₂, Ni₃S₂ et de nickel oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%NiMoS	% NiS _x	% NiS ₂	% Ni ₃ S ₂	% oxyde
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec } 400^\circ\text{C}$	96	0	0	4	0
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec RTback}$	85	15	0	0	0

III.8. Etude du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

III.8.1. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Mo

Les spectres XAS du suivi de la sulfuration du molybdène dans le catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ sont présentés figure 133 (A).

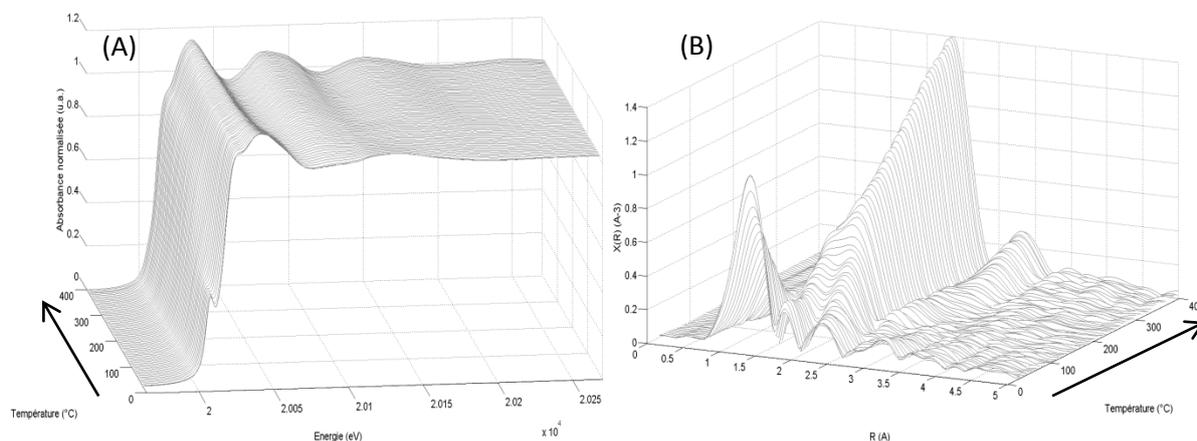


Figure 133 : spectres XANES et transformées de Fourier des oscillations EXAFS obtenus pendant la sulfuration du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

L'analyse MCR-ALS sans contrainte avec 4 composantes ne permet pas d'extraire correctement la phase MoS₃. Pour remédier à ce problème la phase MoS₃ a été imposée (figure S173), le profil de concentration obtenu ressemble à celui de Ni₅Mo₁₀-cal (figure 134 (A)). En effet, dans ce cas le premier intermédiaire de sulfuration (MCR2) se transforme très lentement en la phase MoS₃, la phase MoS₂ apparaît très rapidement, à partir de 100°C.

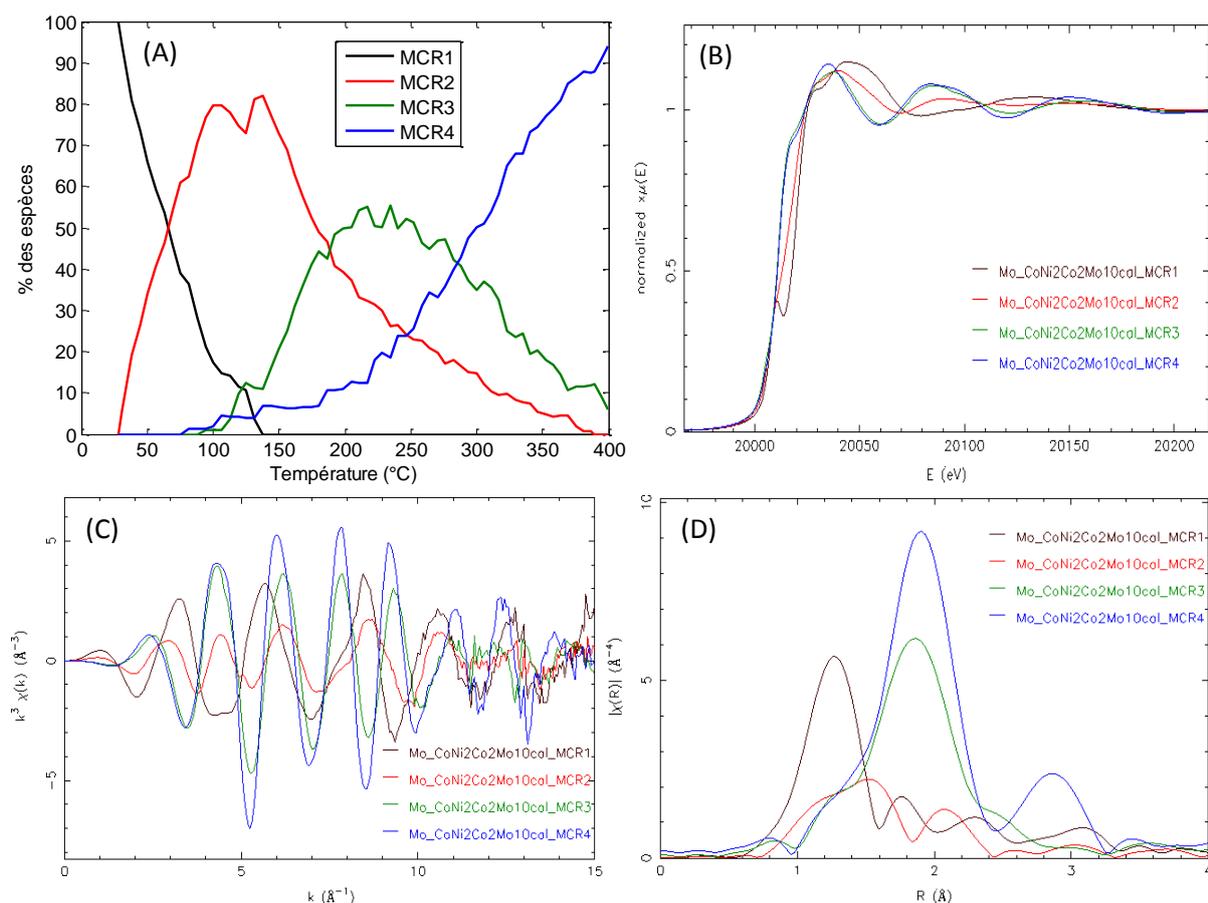


Figure 134 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (seuil K du Mo)

Le premier intermédiaire de sulfuration au seuil K du molybdène possède un spectre XANES très similaire à celui obtenu pour le composé $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$ (figure 135 (A)). Les contributions expliquant le composé MCR2 de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ seront donc très similaires à celles utilisées pour simuler $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$.

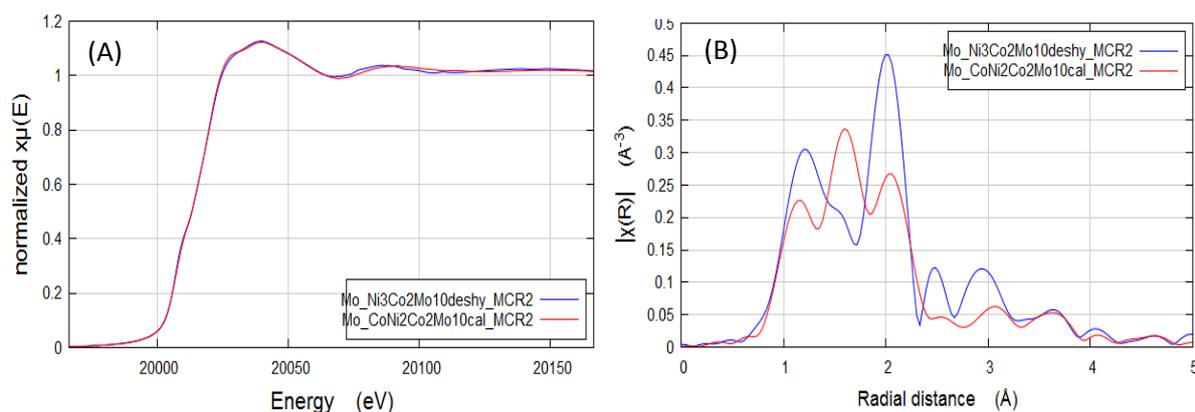


Figure 135 : comparaison (A) des spectres XANES et (B) des transformées de Fourier obtenus pour le premier intermédiaire de sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$

La simulation de la dernière composante (MCR4) est en accord avec la présence de la phase MoS_2 (tableau S13).

III.8.2. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Co

Les spectres XANES au seuil K du cobalt sont présentés figure 136. L'évolution de la raie blanche semble plus lente que dans le cas du catalyseur séché (figure 136 (B)).

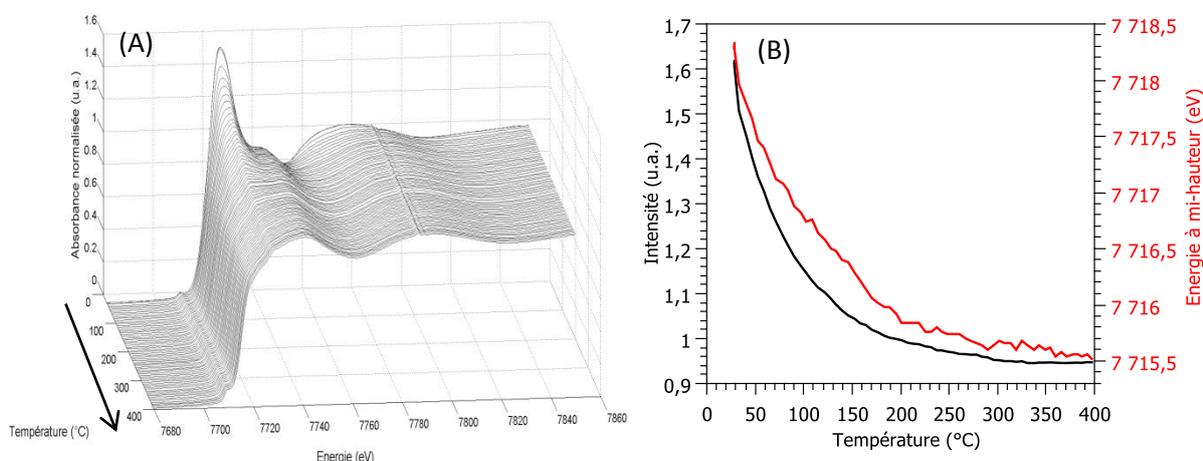


Figure 136 : (A) évolution des spectres XANES au seuil K du cobalt pendant la sulfuration en température de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température

Les résultats de la sulfuration du cobalt dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ obtenus par MCR-ALS sont présentés figure 137. Le profil de concentration de l'espèce oxyde décroît progressivement, formant à la fois un sulfure de cobalt qui semble être la phase active CoMoS ainsi qu'un sulfure de cobalt monométallique CoS_2 . A partir de 150°C la formation de la phase CoMoS est accélérée. La phase monométallique Co_9S_8 commence à apparaître tardivement, vers 330°C . A 400°C le spectre expérimental est composé de 83% de CoMoS , 8% de CoS_2 , 8% de Co_9S_8 et 1% d'oxyde. L'absence significative de Co_9S_8 , le pourcentage excessif de CoMoS et l'absence de preuve de la contribution Co-Mo (tableau 40, figure S179), nous amène de nouveau à privilégier une analyse MCR-ALS contrainte.

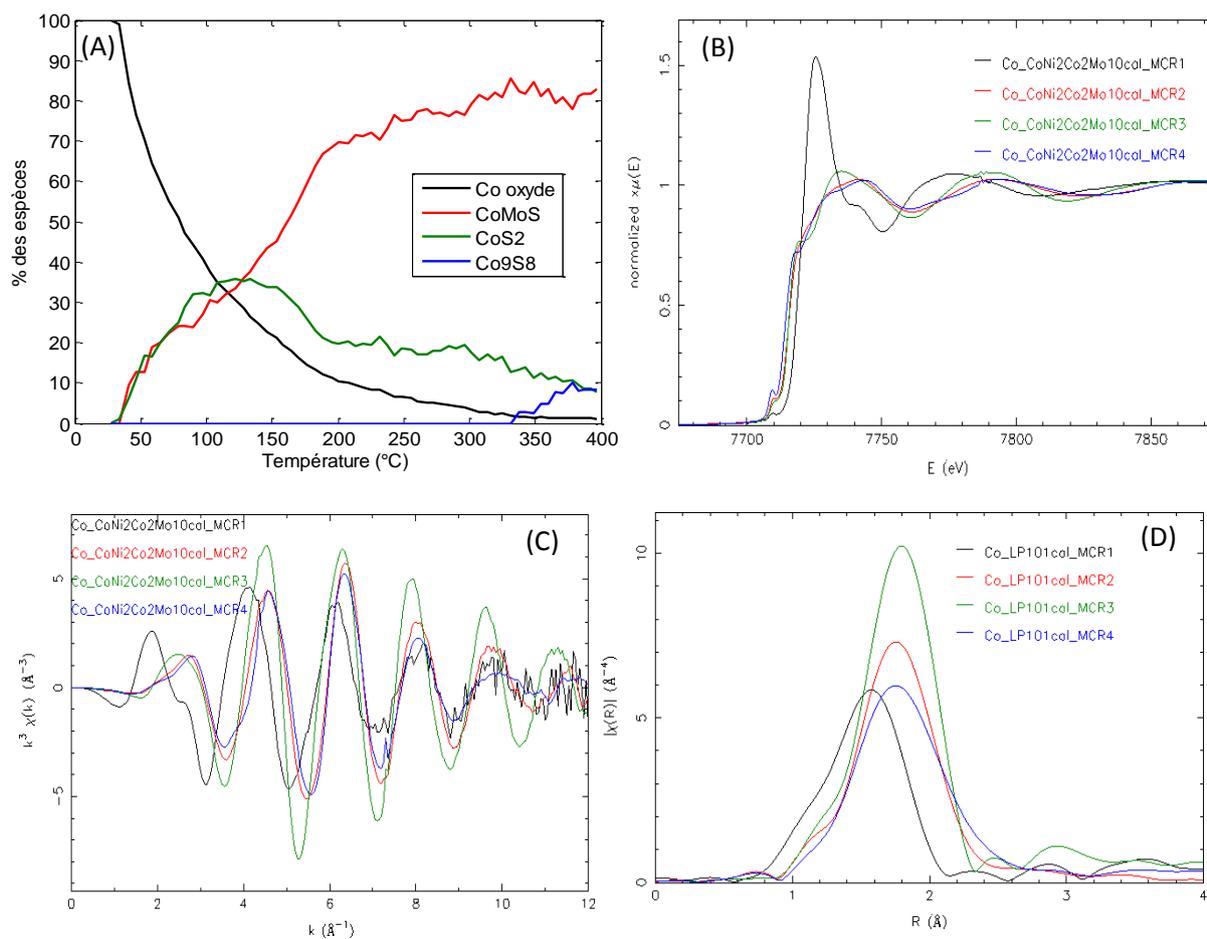


Figure 137 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures, (C) oscillations EXAFS et (D) transformées de Fourier des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration du Co dans CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal

Tableau 40 : Résultat de la simulation de l'espèce MCR2 (entre 1 et 2,4 Å) obtenue lors de la sulfuration de CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du Co.

MCR2	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Co-S	4,4 ± 0,2	2,23	0,008	3,81	0,015	71159

Lorsque l'on impose le spectre de la phase CoMoS (figure S180) les profils de concentration des espèces oxyde et de CoS₂ sont très peu modifiés (figure 138). En revanche on observe l'apparition de la phase Co₉S₈ à environ 170°C. A 400°C on a 2% d'oxyde, 65% de CoMoS, 12% de CoS₂ et 21% de Co₉S₈.

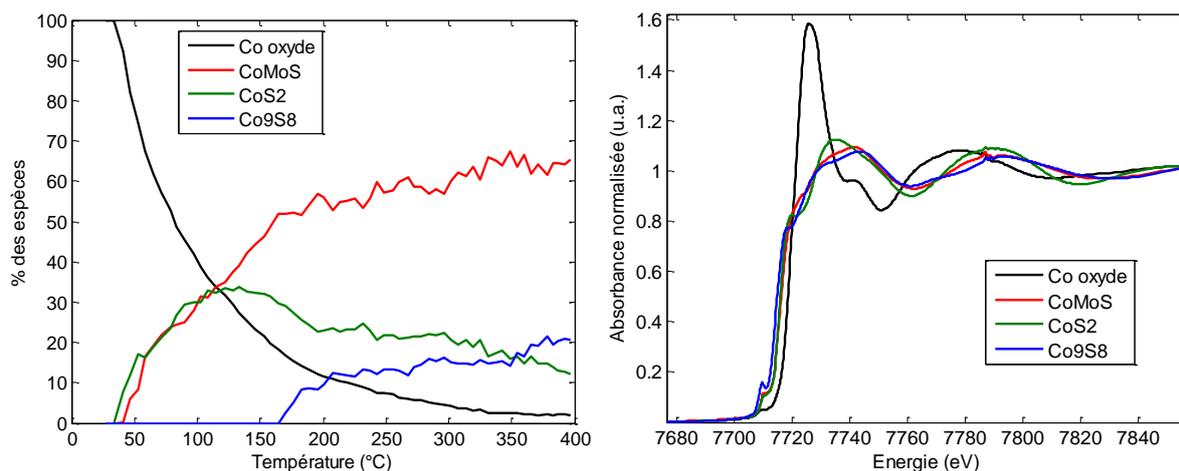


Figure 138 : (A) profils de concentration et (B) spectres XANES des espèces pures obtenues par MCR-ALS seuil K du Co pendant la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (CoMoS imposé)

Les spéciations obtenues pour le cobalt à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont reportées tableau 41.

Tableau 41 : pourcentages des phases CoMoS , CoS_2 , Co_9S_8 et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et fin de palier, et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%CoMoS	% CoS_2	% Co_9S_8	% oxyde
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ 400°C	45	12	37	6
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ fin palier	45	10	38	5
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ RTback	43	28	25	5

III.8.3. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Ni

Au seuil K du nickel on observe sur l'évolution des spectres XANES de la sulfuration du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ que la raie blanche décroît très lentement (figure 139). A 400°C il semble rester une quantité importante d'oxyde de nickel, très probablement sous la forme d'aluminate de nickel (figure 139 (A)).

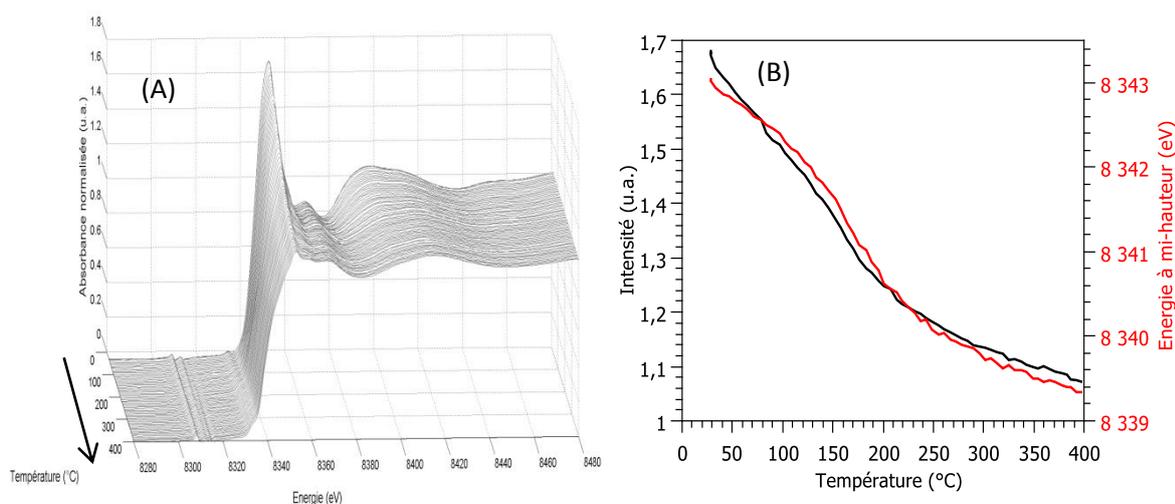


Figure 139 : (A) évolution des spectres XANES au seuil K du nickel pendant la sulfuration en température de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et (B) intensité de la raie blanche et variation de l'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption en fonction de la température

Les résultats MCR-ALS sont présentés figure 140. Le profil de concentration de l'espèce oxyde est très lentement consommé, pour former la phase active NiMoS. Le pourcentage des espèces monométalliques ne dépasse pas les 10%. A 400°C il y a 76% de NiMoS, 8% de NiS_x, 3% de Ni₃S₂ et 13% d'oxyde de nickel.

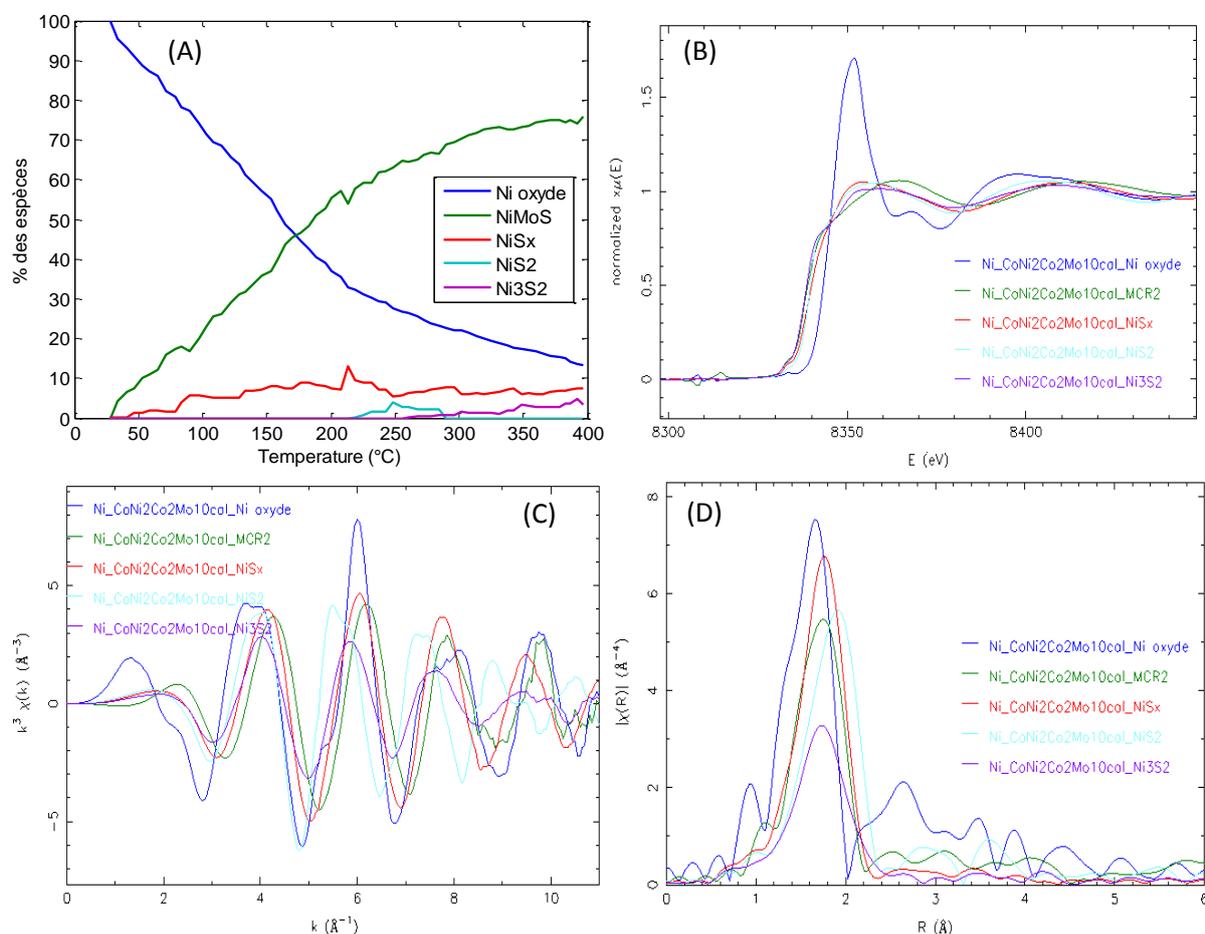


Figure 140 : (A) profils de concentration, (B) spectres XANES des espèces pures et (C) oscillations EXAFS des composantes obtenues par MCR-ALS pendant la sulfuration du Ni dans CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal

La simulation de l'espèce MCR2 déterminée au seuil K du Ni par MCR-ALS présente deux contributions à 2,21 et 2,79 Å qui sont bien caractéristiques de la phase active NiMoS (tableau 42).

Tableau 42 : Résultat des simulations de la phase MCR2 (entre 1 et 3,0 Å) obtenue lors de la sulfuration du nickel dans CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal.

MCR2	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Ni-S	3,5 ± 0,1	2,21	0,010	-6,84	0,003	52
Ni-Mo	0,2 ± 0,1	2,79	0,007			

Les spéciations obtenues pour le nickel à 400°C en début et fin de palier et après retour à température ambiante sont données dans le tableau 43.

Tableau 43 : pourcentages des phases NiMoS, NiS_x, NiS₂, Ni₃S₅ et de nickel oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%NiMoS	% NiS _x	% NiS ₂	% Ni ₃ S ₅	% oxyde
CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ cal 400°C	76	8	0	3	13
CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ cal RTback	89	0	0	0	11

III.9. Discussion

III.9.1. Mécanisme de sulfuration du molybdène

Les transformées de Fourier des premiers intermédiaires de réaction au seuil K du Mo sont présentées figure 141 pour les catalyseurs CoNi₂Co₂Mo₁₀.

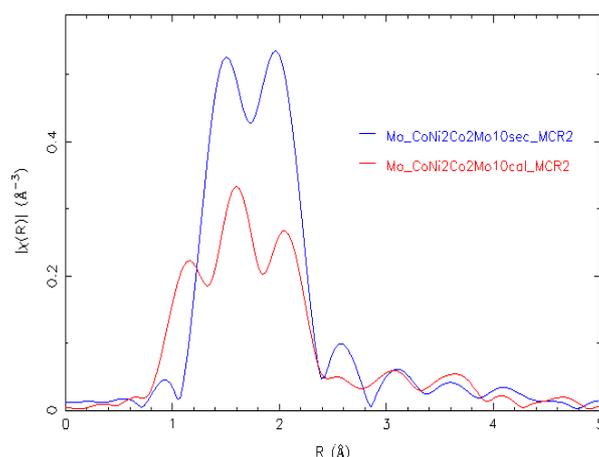


Figure 141 : transformées de Fourier des premiers intermédiaires de réaction obtenus par MCR-ALS pour les catalyseurs CoNi₂Co₂Mo₁₀ séchés et calcinés

La transformée de Fourier du spectre EXAFS de l'intermédiaire obtenu par MCR-ALS pour la sulfuration du catalyseur CoNi₂Co₂Mo₁₀-sec est très semblable à celle reportée pour le catalyseur Ni₅Mo₁₀-sec. Il est donc bien naturel que le modèle D3 présenté en Figure 77 soit satisfaisant pour reproduire le spectre de cet intermédiaire, les paramètres structuraux reportés tableau 43 sont assez comparables avec ceux reportés pour Ni₅Mo₁₀-sec. Cet intermédiaire est caractéristique d'un oxysulfure de molybdène (V).

La forme de la transformée de Fourier du spectre EXAFS de l'intermédiaire obtenu par MCR-ALS pour la sulfuration du catalyseur CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal est assez singulière. L'extension à courte distance des contributions suggère la présence de distances oxo terminales. Nous avons considéré le composé modèle [N(CH₃)₄]₄Mo₆O₆S₁₄ dont la structure est rappelée figure 142 et nous avons considéré la substitution de 2 des 6 oxygènes terminaux par des sulfures terminaux.

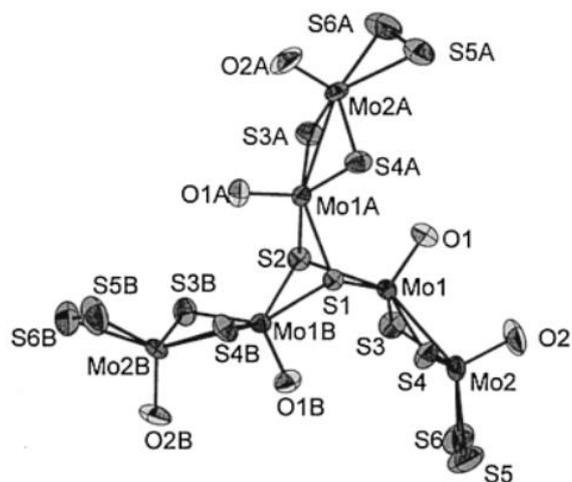


Figure 142 : structure cristallographique du composé $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ [39]

Les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 44. Les soufres pontant de cette structure sont localisés à 2,26 Å des centres molybdènes en assez bon accord avec la distance de 2,32 Å reportée dans la littérature pour le composé modèle $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ [39]. Les soufres apicaux et les disulfures terminaux présentent une distance similaire de 2,48 Å, ce résultat avait été obtenu également au chapitre 3 lors de la simulation du modèle $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$.

Tableau 44 : Résultat des simulations des phases MCR2 de $CoNi_2Co_2Mo_{10}$ -sec (entre 1 et 2,9 Å) et de $CoNi_2Co_2Mo_{10}$ -cal (entre 1 et 3,0 Å) obtenues par MCR-ALS au seuil K du Mo.

MCR2-sec	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-St	1,0*	1,88	0,001	0,35	0,0004	36947
Mo-O	1,0*	1,89	0,002			
Mo-Sd	2,0*	2,29	0,011			
Mo-Sp	2,0*	2,47	0,007			
Mo-Mo	1,0*	2,86	0,016			
MCR2-cal	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-St	1/3*	1,88	0,010	0,038	0,0007	7691
Mo-Ot	2/3*	1,71	0,002			
Mo-Sd	2,0*	2,26	0,012			
Mo-Sp	2,0*	2,48	0,009			
Mo-Mo	1,0*	2,78	0,021			
Mo-Mo	1,0*	3,35	0,015			

Les transformées de Fourier des premiers intermédiaires de réaction au seuil K du Mo sont présentés figure 143 pour les catalyseurs $Ni_3Co_2Mo_{10}$.

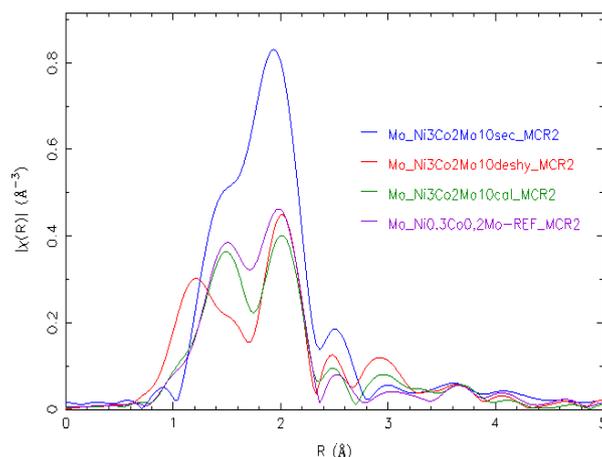


Figure 143 : transformées de Fourier des premiers intermédiaires de réaction obtenus par MCR-ALS pour les catalyseurs $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$

Compte tenu de la forme générale de la transformée de Fourier du spectre EXAFS de la première espèce intermédiaire extrait par MCR-ALS du jeu de données enregistrées pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec, qui est assez proche de celle observée pour le catalyseur $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}$ -deshy avant sulfuration (figure 144), nous avons d'abord essayé le modèle D2 de la figure 77. Les coordinences de cette structure amène à un facteur de Debye-Waller négatif pour les ligands soufre pontant suggérant que leur nombre est sous-estimé dans le modèle. De fait le modèle D3, présenté précédemment, est meilleur pour simuler le spectre EXAFS de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec.

Tout comme pour le catalyseur bipromu de composition $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal, la forme de la transformée de Fourier du spectre EXAFS de la première espèce intermédiaire extrait par MCR-ALS du jeu de données enregistrées pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy est assez singulière. En fait les deux transformées de Fourier présentent des contributions localisées à des distances comparables mais avec des poids différents. Dans ce cadre nous avons repris le même modèle basé sur le composé modèle $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ avec des échanges de ligands terminaux oxo et sulfure. Comme attendu les poids des ligands pontant et disulfures changent par rapport au modèle utilisé pour rendre compte de l'intermédiaire reporté pour $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy. Mais la distance Mo-S qui est affinée pour les sulfures apicaux de la structure hexamère est ici affinée à 2,19 Å, ce qui est extrêmement court pour une distance reportée dans la littérature à 2,39 Å. Ce désaccord majeur suggère que nous n'avons pas trouvé encore le bon modèle pour reproduire la structure de cet intermédiaire.

Les transformées de Fourier du spectre EXAFS obtenu pour le premier intermédiaire des catalyseurs $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal et le catalyseur de référence $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}$ -REF sont assez proches en forme générale suggérant qu'elles peuvent être décrites par des modèles quasi équivalents. A l'examen de l'ensemble des modèles utilisés pour reproduire les espèces intermédiaires des autres catalyseurs, nous concluons que le modèle permettant la meilleure simulation des spectres est de nouveau celui basé sur l'unité « Mo_3S_7 » dessiné en Figure 46 et déjà utilisé pour rendre compte du spectre associé au catalyseur de référence $\text{Co}_{0,5}\text{Mo}$ -REF. La différence majeure entre les paramètres obtenus pour ces catalyseurs et $\text{Co}_{0,5}\text{Mo}$ -REF est dans la distance Mo-Sp associée au ligand sulfure pontant qui est plus courte que pour $\text{Co}_{0,5}\text{Mo}$ -REF (2,22 – 2,25 Å contre 2,35 Å). Ce raccourcissement de distance qui reste néanmoins dans des domaines acceptables pour de tels ligands va induire une séparation plus marquée entre les contributions Mo-Sp et Mo-Sd sur les transformées de Fourier reportées figure 143 pour ces deux catalyseurs. Il est à noter que pour le catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal la meilleure simulation est obtenue

en laissant libre les coordinences des ligands terminaux, en mettant néanmoins la contrainte que N-St= 3 – N-Sd imposée par le modèle choisie.

Tableau 45 : Résultat des simulations des phases MCR2 de Ni₃Co₂Mo₁₀-sec (entre 1 et 3,0 Å), de Ni₃Co₂Mo₁₀-sec (entre 1 et 3,4 Å), de Ni₃Co₂Mo₁₀-cal (entre 1 et 3,0 Å) et Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF (entre 1 et 3,0 Å) obtenues par MCR-ALS au seuil K du Mo.

MCR2-sec	N exp	R(Å) exp	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-St	1,0*	1,84	0,004	-0,49	0,0007	78911
Mo-Ot	1,5*	1,84	0,006			
Mo-Sp	1,5*	2,36	0,003			
Mo-Sd	2,0*	2,49	0,002			
Mo-Mo	1,0*	2,85	0,010			
MCR2-deshy	N exp	R(Å) exp	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-St	2/3*	1,69	0,004	-0,49	0,0007	78911
Mo-Ot	1/3*	1,94	0,006			
Mo-Sp	3,0*	2,19	0,003			
Mo-Sd	1,0*	2,46	0,002			
Mo-Mo	1,0*	2,82				
Mo-Mo	1,0*	3,36	0,010			
MCR2-cal	N exp	R(Å) exp	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-St	0,55*	1,86	0,003	-2,08	0,014	999
Mo-Sp	2,45*	2,22	0,021			
Mo-Sd ter	3,0*	2,46	0,009			
Mo-Mo	2,0*	2,77	0,025			
MCR2-ref	N exp	R(Å) exp	σ ² (Å ²)	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-St	1,0*	1,88	0,009	-1,85	0,003	2310
Mo-Sp	2,0*	2,25	0,019			
Mo-Sd ter	3,0*	2,46	0,006			
Mo-Mo	2,0*	2,77	0,025			

III.9.2. Comparaison des profils de concentrations aux trois seuils

Dans cette partie nous allons comparer les profils de concentration obtenus par MCR-ALS en commençant par les catalyseurs séchés : Ni₃Co₂Mo₁₀-sec (figure 145) et CoNi₂Co₂Mo₁₀-sec (figure 146). Pour ces deux catalyseurs les profils obtenus au molybdène sont très similaires. La sulfuration de l'oxyde de cobalt est très rapide et on forme un pourcentage élevé de motif « CoMoS » (environ 70 à 65% à 70°C), ce qui confirme la proximité initiale du cobalt et du molybdène. Dans les deux cas le pourcentage de motif « CoMoS » diminue et se stabilise à partir de 150°C autour de 30%. Un comportement identique avait été observé pour le catalyseur Co₃Co₂Mo₁₀-sec. On notera que cette diminution du pourcentage du motif CoMoS survient simultanément à l'apparition de la phase MoS₃ et résulte de la décomposition du HPA sulfurée nécessaire pour permettre la polymérisation ultérieure des fragments en MoS₃. L'apparition de MoS₂ n'affectera pas ensuite le pourcentage de phase active CoMoS. En ce qui concerne l'oxyde de nickel, celui-ci se sulfure beaucoup moins vite que les oxydes de cobalt et le molybdène. A température ambiante sous H₂S, très peu de nickel se trouve sous la forme NiMoS, sa formation est progressive. Comme pour les catalyseurs NiMo/Al₂O₃, la formation de la phase NiMoS est concomitante à la formation de la phase MoS₃ (figure 145) voire s'accélère lors de la formation de MoS₃ (figure 146). Seulement une faible proportion (entre 10 et 20%) continue d'être formée lors de l'apparition de MoS₂.

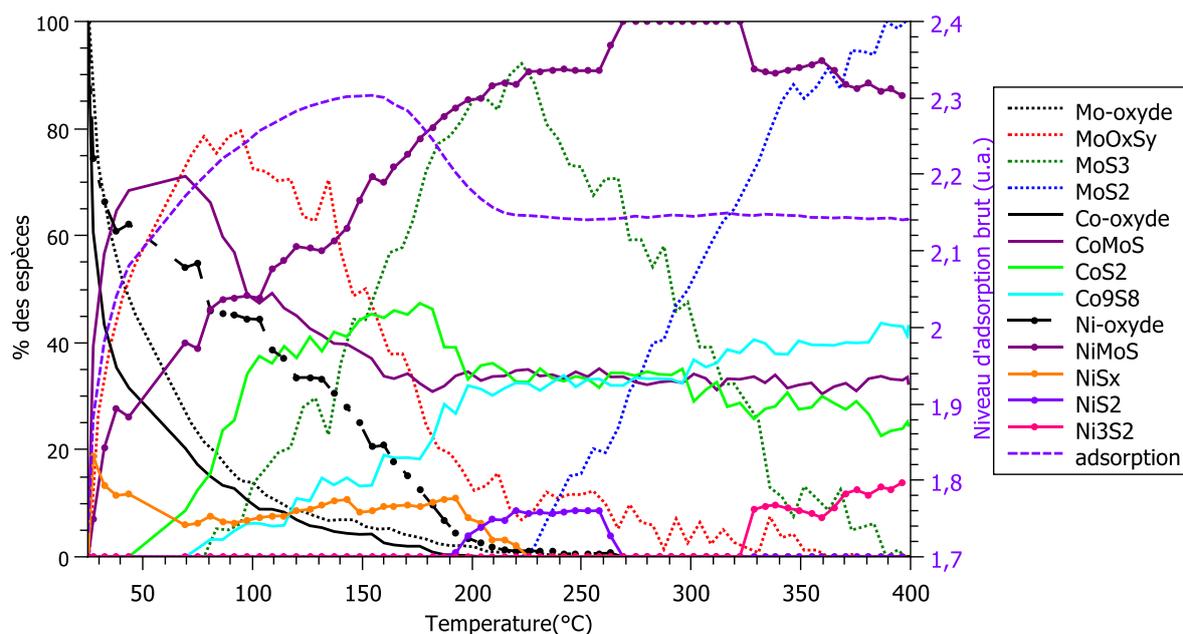


Figure 145 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Mo, du Co et du Ni pour le catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ (CoMoS imposé)

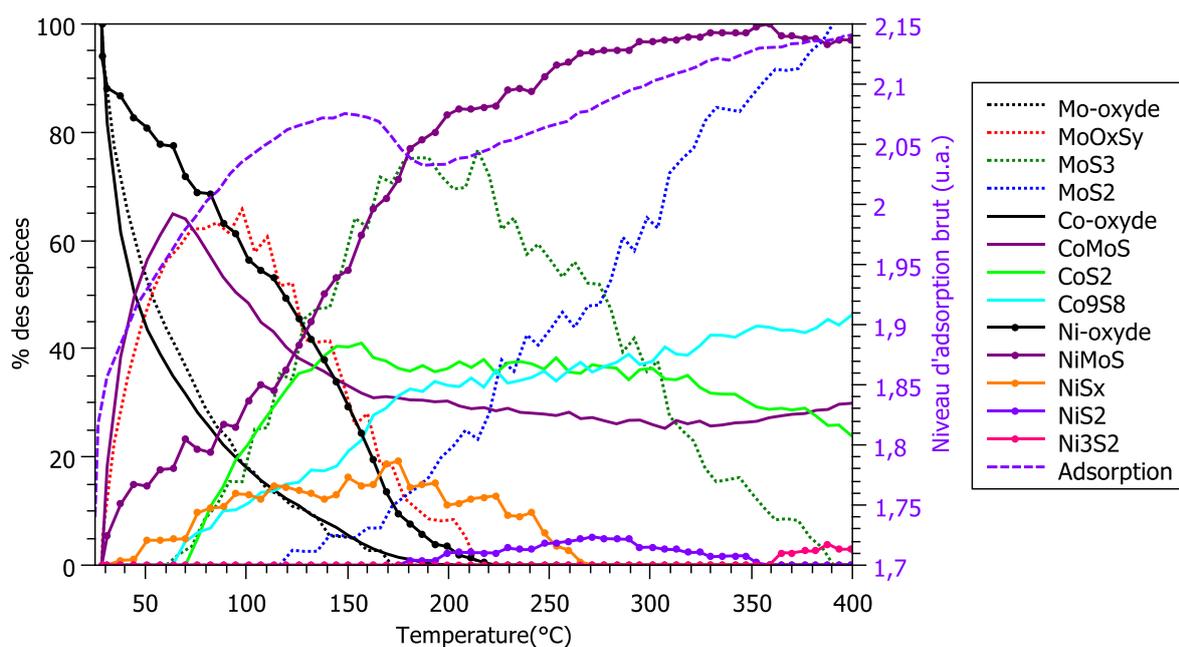


Figure 146 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Mo, du Co et du Ni pour le catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

Pour le catalyseur déshydraté $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$ (figure 147) la sulfuration du cobalt diffère de celle de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$. En effet, pour le catalyseur tout cobalt, le motif « CoMoS » atteignait très rapidement 70%. Ce n'est pas le cas ici puisque l'on a 25% de CoMoS à cette même température. Il semblerait donc que dans ce cas la déshydratation ait décomposé l'HPA, le cobalt ne se situant donc plus autant à proximité du molybdène que pour le catalyseur séché. La formation de la phase NiMoS est progressive, puisque le nickel n'est pas initialement proche du molybdène et sa formation est fortement accélérée par la formation de la phase MoS_3 .

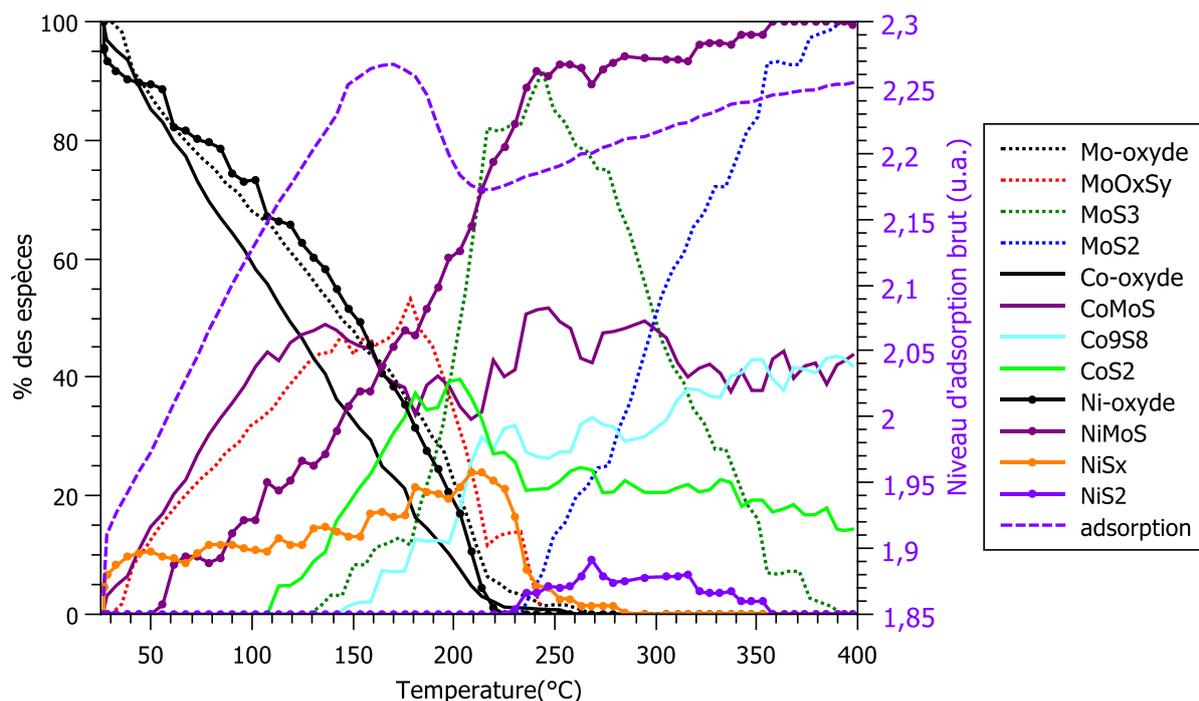


Figure 147 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Mo, du Co et du Ni pour le catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy (spectre de CoMoS imposé)

Viennent enfin les catalyseurs ayant été calcinés $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal (figure 148), $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}$ -REF (figure 149) et $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal (figure 150). Les profils de concentration du côté du molybdène sont très semblables, avec une espèce MCR2 qui se transforme très lentement vers la phase MoS_3 ainsi qu'une phase MoS_3 peu présente puisqu'elle ne dépasse pas les 60%. A la fin de la rampe en température on observe toujours un mélange des phases MoS_3 et MoS_2 . Du côté du promoteur, pour ces trois catalyseurs les profils de concentration des oxydes de cobalt et de nickel diminuent très lentement. Le catalyseur de référence $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}$ -REF est celui qui présente le plus de nickel et de cobalt initialement à proximité du molybdène formant ainsi environ 20% de phase active dès la mise sous H_2S . Pour tous les catalyseurs calcinés, la phase NiMoS se forme linéairement dans un premier temps, puis on observe une rupture de pente lorsque la phase MoS_3 commence à disparaître.

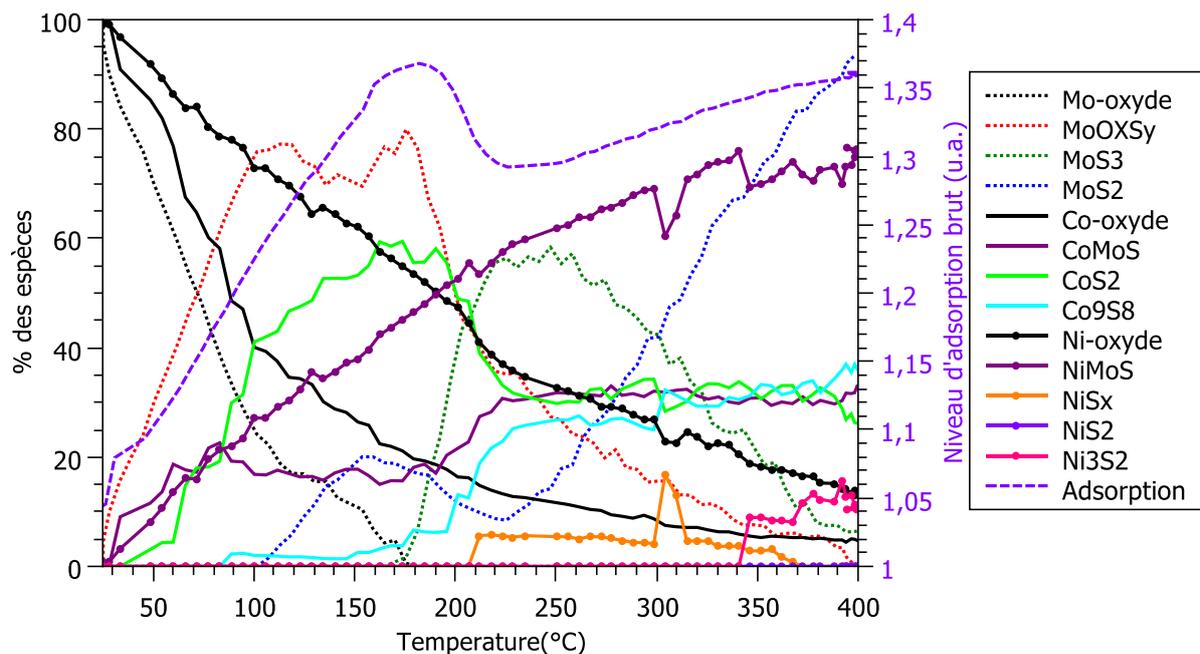


Figure 148 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Mo, du Co et du Ni pour le catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (spectres de CoMoS et NiMoS imposés)

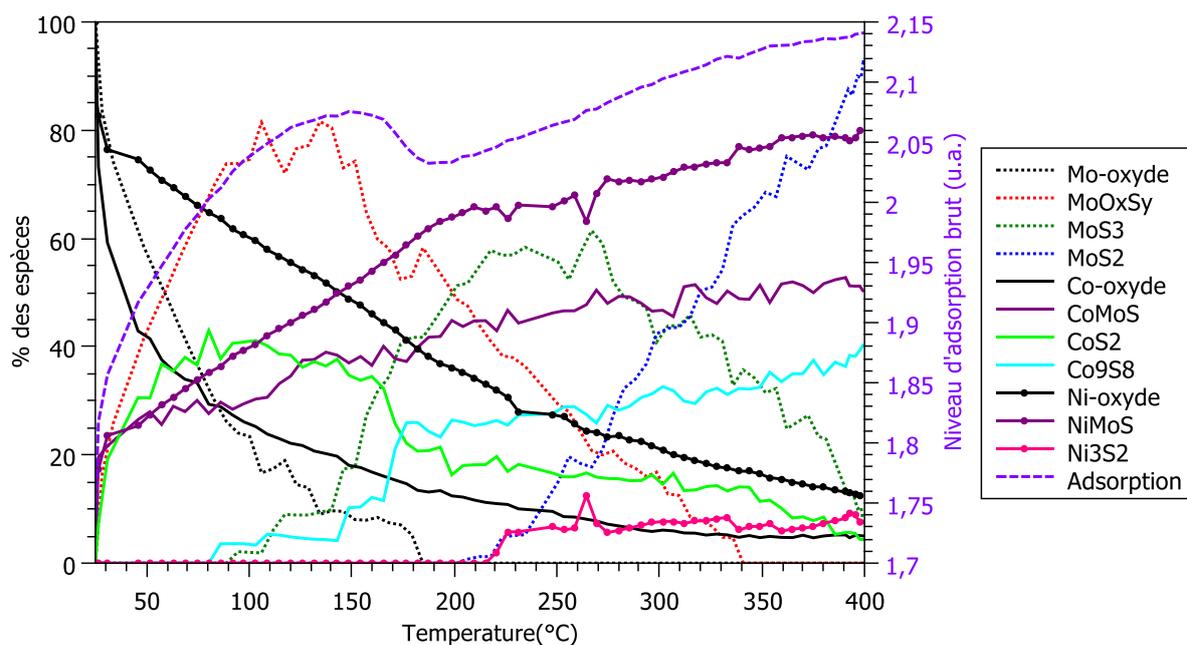


Figure 149 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Mo, du Co et du Ni pour le catalyseur $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mo-REF}$ (spectres de CoMoS et NiMoS imposés)

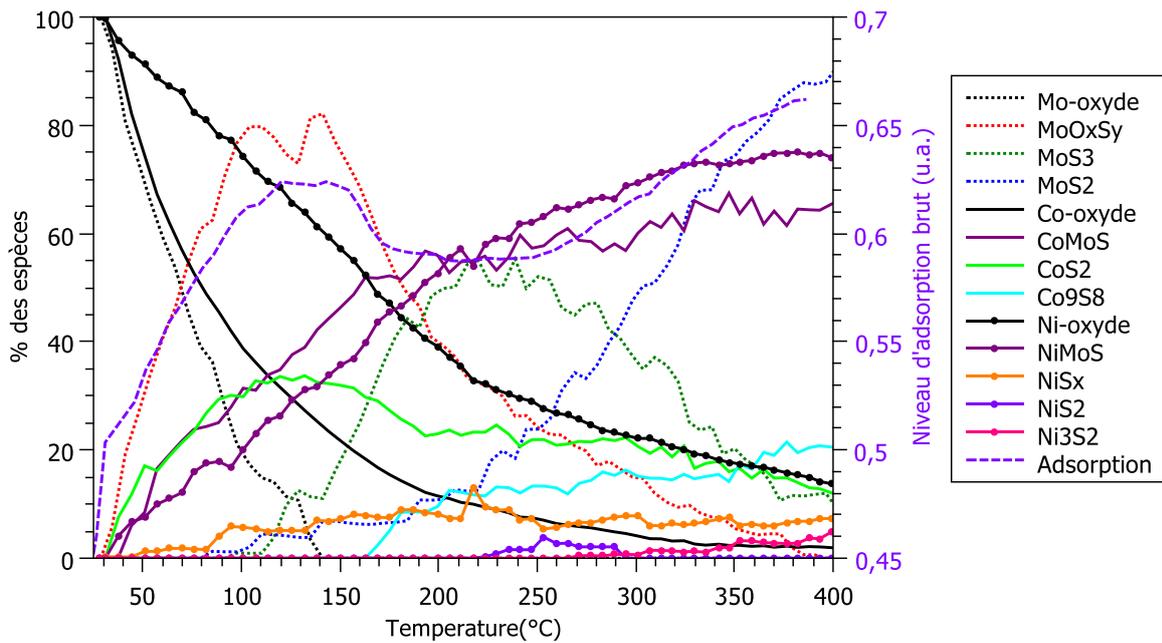


Figure 150 : profils de concentration obtenus par MCR-ALS aux seuils K du Mo, du Co et du Ni pour le catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (spectres de CoMoS et NiMoS imposés)

Les gammes de température issues des profils de concentration à chaque seuil lors de la sulfuration de catalyseurs HPA de type $\text{CoNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ auquel nous avons appliqué différents prétraitements (séchage, déshydratation et calcination) sont présentés figure 151.

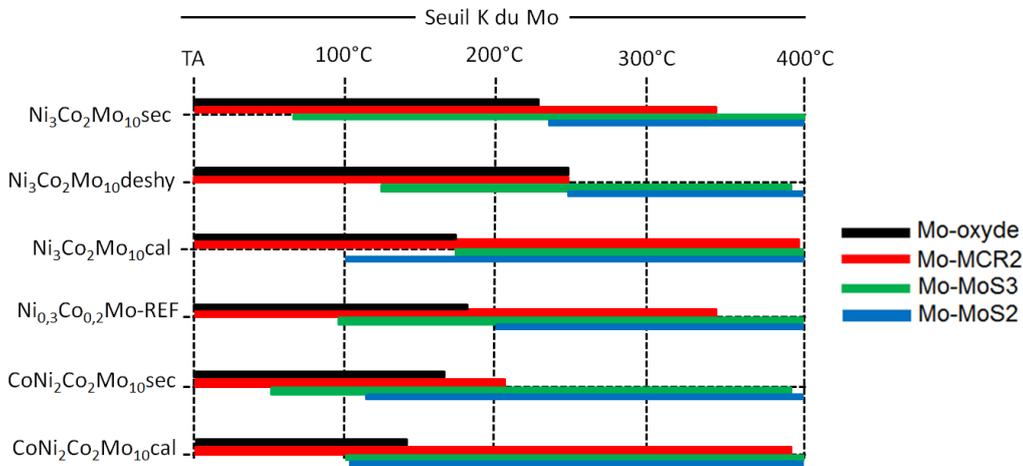


Figure 151 : gammes de température des espèces rencontrées durant la sulfuration du molybdène

Pour les catalyseurs $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, on observe que la phase MoS_3 se forme à plus basse température pour le catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$, puis pour le catalyseur déshydraté et enfin elle apparaît la plus tardivement pour le catalyseur calciné. Cette même observation avait été faite pour le catalyseur HPA tout cobalt, $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$.

Pour les catalyseurs calcinés, la formation de la phase MoS_2 est plus précoce que pour les catalyseurs séchés de composition équivalente ; néanmoins on peut quand même douter du résultat obtenu pour $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ pour lequel MoS_2 apparaît même avant la formation de la phase MoS_3 .

Les gammes de température des 4 espèces rencontrées pendant la sulfuration du cobalt sont présentées figure 164. On remarque que la disparition de la phase oxyde s'effectue selon cet ordre :

Température ↗
 Catalyseur séché < Catalyseur déshydraté < Catalyseur calciné

On remarque également que pour les catalyseurs calcinés, la phase CoS_2 se forme dès température ambiante alors que pour les catalyseurs séchés elle apparaît à partir de 50°C . A 400°C on a toujours un mélange des trois sulfures de cobalt, la phase CoMoS , CoS_2 et Co_9S_8 .

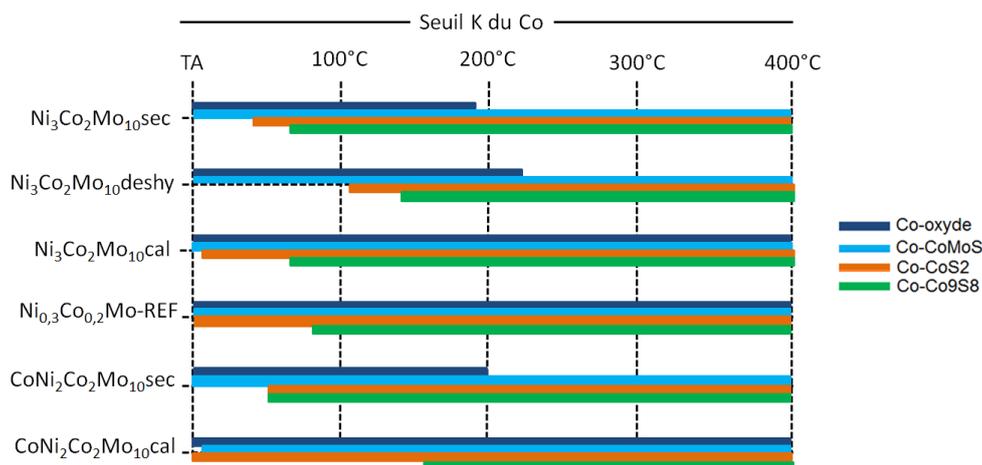


Figure 152 : gammes de température des espèces rencontrées durant la sulfuration du cobalt

Les spéciations du cobalt à la fin de la rampe, du palier et de la descente en température sont présentées tableau 46.

Tableau 46 : pourcentages des phases CoMoS , CoS_2 , Co_9S_8 et de cobalt oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C en début et fin de palier, et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%CoMoS	% CoS_2	% Co_9S_8	% oxyde
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec } 400^\circ\text{C}$	37	16	47	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec fin palier}$	36	16	48	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec RTback}$	43	14	42	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{deshy } 400^\circ\text{C}$	36	15	48	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{deshy fin palier}$	35	17	48	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{deshy RTback}$	39	28	33	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal } 400^\circ\text{C}$	36	23	36	5
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal fin palier}$	34	25	36	5
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal RTback}$	40	29	29	2
$\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF } 400^\circ\text{C}$	44	9	41	5
$\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF fin palier}$	43	9	42	5
$\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF RTback}$	34	32	30	4
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec } 400^\circ\text{C}$	43	12	43	2
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec fin palier}$	45	9	43	3
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec RTback}$	35	27	38	0
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal } 400^\circ\text{C}$	45	12	37	6
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal fin palier}$	45	10	38	5
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal RTback}$	43	28	25	5

A l'exception des deux catalyseurs $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ et $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec}$ pour lesquels le pourcentage de phase active diminue significativement pendant la descente en température et qui semble suspect au regard du nombre de catalyseurs analysés ne présentant pas de fluctuations si grandes (>5%), les catalyseurs présentent un pourcentage de phase active de $41 \pm 2\%$. Ce pourcentage de phase active est identique à celui observé pour les catalyseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Les pourcentages de phase active NiMoS sont extrêmement importants, ils sont supérieurs à 80% à température ambiante (tableau 47). Ces pourcentages élevés viennent confirmer ceux déterminés avec les catalyseurs contenant uniquement du nickel. Le nickel semble décorer plus facilement que le cobalt les feuillettes de MoS_2 . Ce résultat est peut être associé aux modèles de décoration issues des calculs DFT qui s'accordent à dire que si le cobalt est localisé de façon exclusive sur les bords soufre des feuillettes MoS_2 , le nickel est beaucoup moins exclusif et peut décorer de façon équivalente les bords soufre et molybdène [40].

Tableau 47 : pourcentages des phases NiMoS, NiS_x , NiS_2 , Ni_3S_2 et de nickel oxyde obtenus par XAS après sulfuration (à 400°C et à température ambiante RTback)

Catalyseur	%NiMoS	% NiS_x	% NiS_2	% Ni_3S_2	% oxyde
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec}$ 400°C	87	0	0	13	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec}$ RTback	80	11	0	9	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{deshy}$ 400°C	100	0	0	0	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{deshy}$ RTback	89	10	0	1	0
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ 400°C	75	0	0	12	13
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ RTback	89	0	0	0	11
$\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ 400°C	80	0	0	8	12
$\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ RTback	89	0	0	0	11
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec}$ 400°C	96	0	0	4	0
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec}$ RTback	85	15	0	0	0
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ 400°C	76	8	0	3	13
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$ RTback	89	0	0	0	11

IV. Caractérisations *ex-situ* des phases sulfures

IV.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet d'obtenir des informations concernant la morphologie de la phase active (longueur et empilement des feuillettes) déposée sur le support alumine. Tous les catalyseurs concernés par cette étude ont été calcinés.

Le premier paramètre dont l'effet sur la morphologie de MoS_2 a été étudié est la nature du promoteur avec la caractérisation des catalyseurs $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$, $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$, $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (figure 153) possédant des ratios Ni/Co différents. On remarque sur l'histogramme figure 153(A) que les feuillettes de MoS_2 ont majoritairement une longueur comprise entre 1 et 2 nm, sauf pour le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ dont plus de 50% des feuillettes ont une longueur comprise entre 2 et 3 nm. Le catalyseur $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ est celui qui possède le plus de feuillettes plus longs avec une distribution très étendue en longueur de feuillettes. Les deux catalyseurs bi-promus ont un comportement voisin en ce qui concerne la distribution en longueur de feuillettes. En ce qui concerne l'empilement des feuillettes, peu de différences sont observées, la grande majorité des feuillettes (entre 75 et 85%) se trouvant sous forme de mono-feuillettes quel que soit le catalyseur.

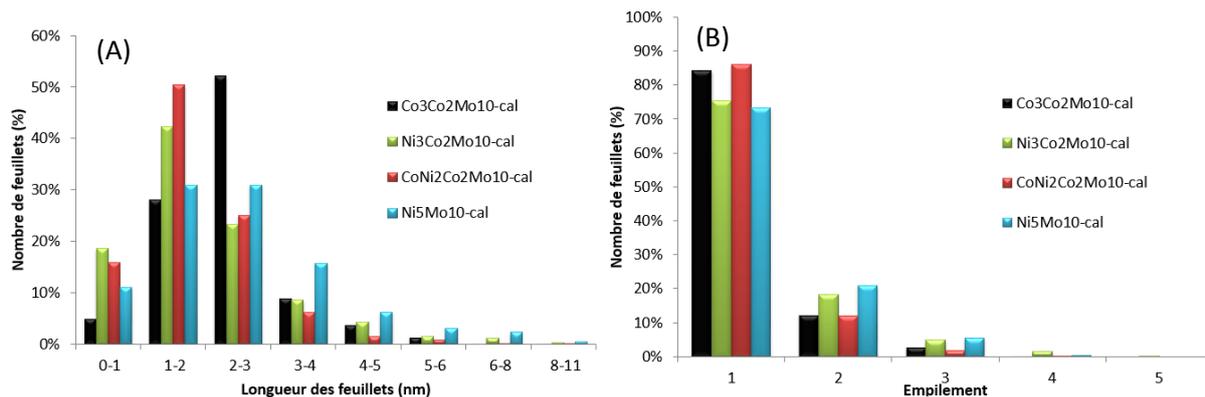


Figure 153 : (A) Longueur des feuillets de MoS₂ et (B) empilement des feuillets obtenus par TEM pour les catalyseurs Anderson Co₃Co₂Mo₁₀-cal, CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal, Ni₃Co₂Mo₁₀-cal et Ni₅Mo₁₀-cal après sulfuration à 400°C pendant 2 heures.

Le catalyseur HPA Ni₃Co₂Mo₁₀-cal a également été comparé au catalyseur de référence, préparé à partir d’heptamolybdate d’ammonium et de nitrate de cobalt/nickel dans les mêmes ratios que pour le catalyseur HPA. L’empilement des feuillets de MoS₂ dans les deux cas est identique (figure 154(B)). En revanche la figure 154(A) montre que la distribution en longueur de feuillets diffère un peu selon la préparation du catalyseur avec plus de feuillets plus petits dans le cas du catalyseur HPA.

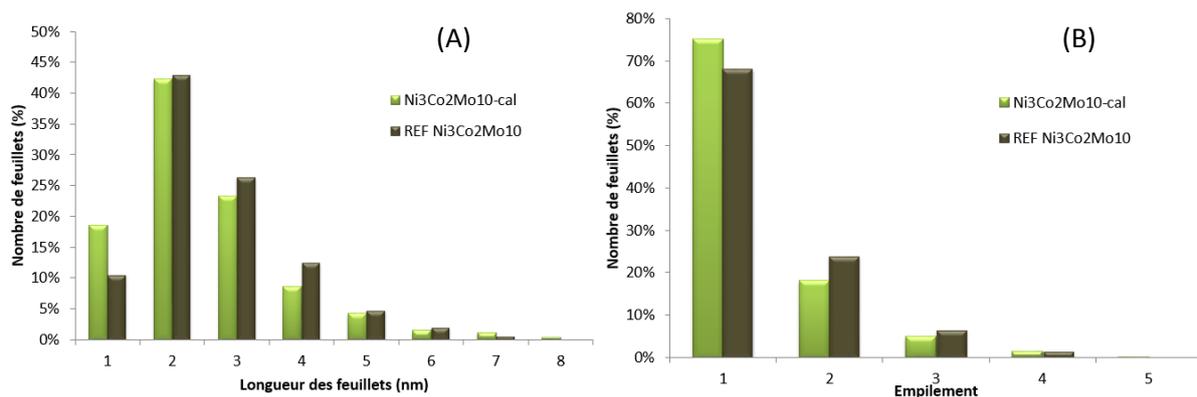


Figure 154 : (A) Longueur des feuillets de MoS₂ et (B) empilement des feuillets obtenus par TEM pour le catalyseur Anderson Ni₃Co₂Mo₁₀-cal et la référence associée Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF après sulfuration à 400°C pendant 2 heures.

L’effet du prétraitement de la phase oxyde sur la morphologie de la phase active a également été étudié: le catalyseur sulfuré Ni₃Co₂Mo₁₀ a été caractérisé par TEM après séchage et après calcination (figure 155). La comparaison de la distribution en longueurs de feuillet permet de conclure que le prétraitement du catalyseur oxyde n’influe que très légèrement sur la morphologie des cristallites de MoS₂ obtenues avec un peu plus de feuillets plus courts pour le catalyseur directement sulfuré après séchage. La distribution de l’empilement n’est pas sensible à la nature du prétraitement.

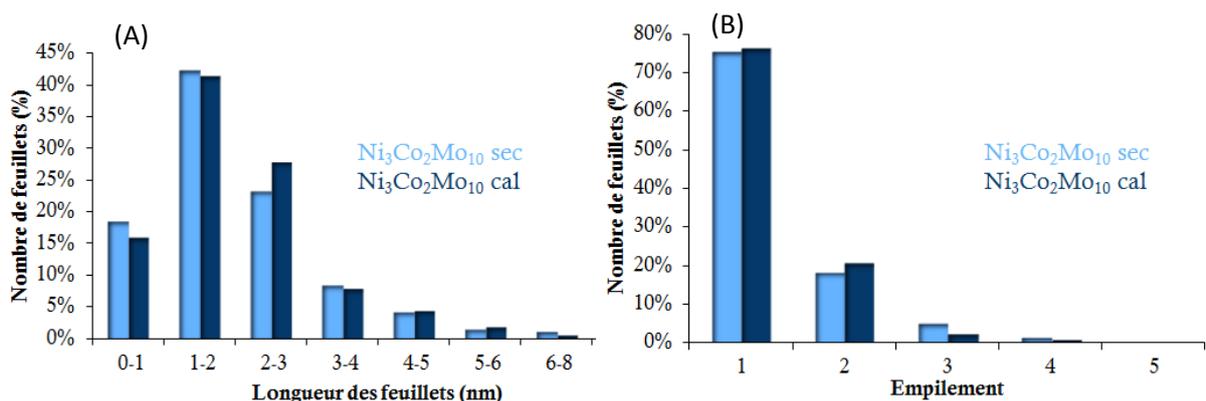


Figure 155 : (A) Longueur des feuillets de MoS₂ et (B) empilement des feuillets obtenus par TEM pour les catalyseurs Ni₃Co₂Mo₁₀ séché et calciné après sulfuration à 400°C pendant 2 heures.

Les résultats obtenus ont été comparés dans le tableau 48 en utilisant une valeur moyenne de longueur et d'empilement. L'empilement moyen varie de 1,2 à 1,4 et reste donc quasiment similaire d'un catalyseur à l'autre en accord avec ce qui a été vu précédemment. La longueur moyenne des feuillets de MoS₂ montre plus de variations, entre 1,8 et 2,5 nm, le Ni₅Mo₁₀cal présentant les feuillets les plus longs. Dans la série des catalyseurs contenant du nickel, on note une légère augmentation de la longueur moyenne des feuillets avec la teneur en nickel.

Tableau 48 : longueur et empilement moyens obtenus par TEM pour les catalyseurs et nombre de voisins Mo dans la phase MoS₂ déterminé par XAS

Catalyseur	Longueur moyenne (nm)	Empilement moyen	N(Mo-Mo) _{XAS}
Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal	2,3	1,2	3,1
CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ cal	1,8	1,2	3,1
Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec	2,0	1,2	3,6
Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal	2,0	1,3	3,3
REF Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo cal	2,2	1,4	3,4
Ni ₅ Mo ₁₀ cal	2,5	1,3	3,7

La spectroscopie d'absorption X permet d'accéder indirectement à une évaluation de la taille des feuillets de MoS₂. Les phases MoS₂ obtenues après sulfuration sont simulées avec des contributions Mo-S à 2,41 Å et des contributions Mo-Mo à 3,17 Å caractéristiques de la phase active (tableau 49). Cette simulation permet d'avoir accès au nombre de voisins Mo dans la phase MoS₂ qui est une indication de la longueur moyenne des feuillets. Un nombre plus petit signifie une coordination plus faible et donc une longueur de feuillets attendue plus petite.

Les nombres de voisins Mo du molybdène en phase MoS₂ sont reportés dans le tableau 48. Les valeurs varient entre 3,1 et 3,7 et indiquent indirectement une augmentation de la taille des feuillets avec la teneur en nickel dans les catalyseurs. Le catalyseur présentant le nombre de coordination le plus élevé est Ni₅Mo₁₀cal. Le seul catalyseur séché Ni₃Co₂Mo₁₀sec ne suit pas l'évolution de cette série, en effet il possède un nombre de coordination élevé (3,6) contrairement à son homologue calciné (3,3). L'évolution de la taille des feuillets en fonction de la teneur en nickel dans les catalyseurs calcinés est concordante par les deux techniques. Il est toutefois à noter que le catalyseur sans nickel présente une longueur moyenne de feuillets de 2,3 nm par TEM, valeur élevée dans la série, associée à un nombre de coordination faible de 3,1.

Tableau 49 : résultats des simulations au seuil K du molybdène des transformées de Fourier mesurés à température ambiante après sulfuration.

<i>Co₃Co₂Mo₁₀cal</i>	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	6,4 ± 0,3	2,41	0,003	0,72	0,008	827
Mo-Mo	3,1 ± 0,5	3,17	0,003			
<i>Co_{0,5}Mo-REF</i>	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	6,2 ± 0,3	2,41	0,003	1,04	0,008	660
Mo-Mo	3,1 ± 0,5	3,17	0,003			
<i>Ni₅Mo₁₀cal</i>	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	6,4 ± 0,3	2,41	0,003	1,25	0,009	1016
Mo-Mo	3,7 ± 0,5	3,18	0,003			
<i>Ni₃Co₂Mo₁₀sec</i>	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	6,5 ± 0,3	2,41	0,003	1,26	0,008	718
Mo-Mo	3,6 ± 0,5	3,17	0,003			
<i>Ni₃Co₂Mo₁₀cal</i>	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	6,4 ± 0,3	2,41	0,003	0,58	0,008	885
Mo-Mo	3,3 ± 0,5	3,18	0,003			
<i>Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF</i>	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	6,3 ± 0,3	2,41	0,003	1,11	0,008	944
Mo-Mo	3,4 ± 0,4	3,18	0,003			
<i>CoNi₂Co₂Mo₁₀cal</i>	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	6,3 ± 0,3	2,41	0,003	-3,62	0,007	2258
Mo-Mo	3,1 ± 0,5	3,18	0,003			

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

L'XPS est une technique de caractérisation de surface permettant de déterminer la spéciation du molybdène, du cobalt et du nickel à la surface du catalyseur. L'analyse et la décomposition du photopic Mo3d permet d'avoir accès au taux de sulfuration du catalyseur tandis que les pourcentages de phase active CoMoS ou NiMoS d'un catalyseur d'HDS sont obtenus par analyse et décomposition des photopics associés aux niveaux Co2p et Ni2p. Les méthodologies de décomposition sont détaillées en annexe. Des exemples de décomposition des spectres Mo3d, Co2p et Ni2p sont présentés figures 156 et 157.

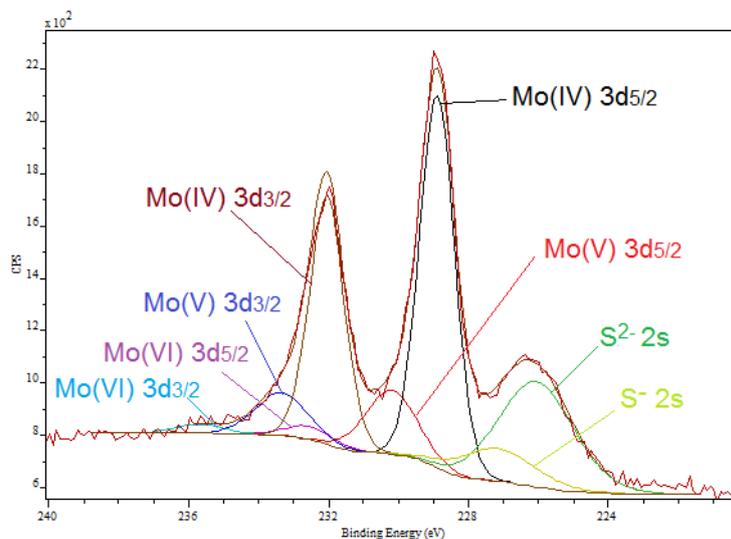


Figure 156 : décomposition du spectre Mo3d du catalyseur sulfuré CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal

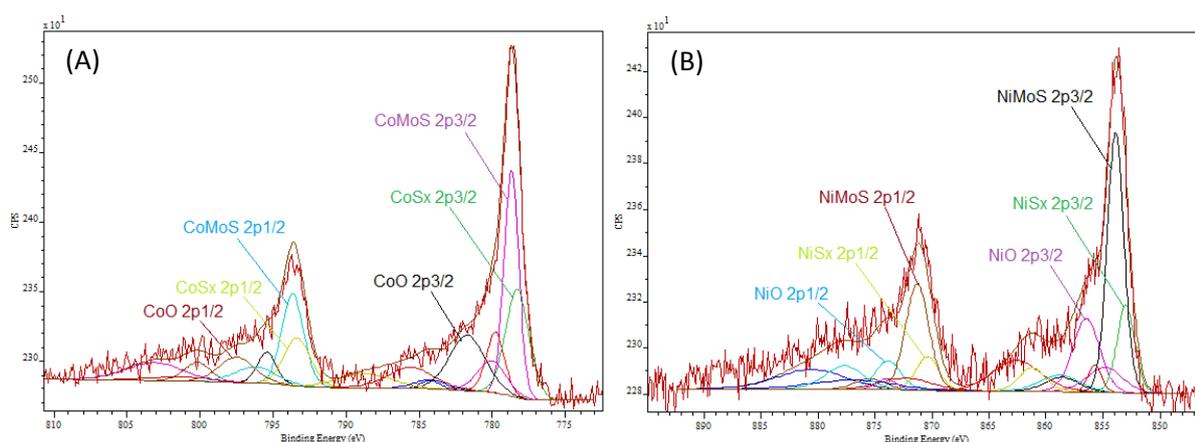


Figure 157 : décomposition des spectres (A) Co2p et (B) Ni2p du catalyseur sulfuré $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ contenant les photopics de Co(Ni)MoS , Co(Ni)S_x et Co(Ni)O ainsi que les satellites associés

Les résultats des décompositions du molybdène 3d ainsi que les énergies de liaison du $\text{Mo}3d_{5/2}$ des différentes espèces sont présentés tableau 50. Les décompositions mettent en évidence trois espèces molybdène : un sulfure de molybdène de degré d'oxydation +IV ($232.9 \pm 0,2$ eV), un oxysulfure de degré d'oxydation +V ($230.4 \pm 0,2$ eV) et un oxyde de molybdène de degré d'oxydation +VI ($229.0 \pm 0,1$ eV). Tous les catalyseurs montrent des pourcentages de MoS_2 (Mo^{4+}) compris entre 71 et 82 %. Ces pourcentages sont en accord avec les valeurs obtenues dans la littérature concernant la sulfuration du molybdène dans les catalyseurs d'hydrotraitement [41][42][43]. Les catalyseurs ayant le taux de sulfuration du molybdène le plus élevé sont les catalyseurs mono-promus $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ avec respectivement 80 et 82% de MoS_2 . Le pourcentage d'oxyde résiduel à l'issue de la sulfuration varie entre 2 et 12%, la teneur de l'intermédiaire de sulfuration variant entre 11 et 21%.

Tableau 50 : pourcentages de Mo(VI) , Mo(V) et Mo(IV) obtenus par XPS

Catalyseur	E Mo(VI) $3d_{5/2}$ (eV)	E Mo(V) $3d_{5/2}$ (eV)	E Mo(IV) $3d_{5/2}$ (eV)	% Mo(VI)	% Mo(V)	% Mo(IV)
$\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$	232,8	230,5	228,9	7	13	80
$\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$	232,7	230,2	228,9	5	21	74
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{sec}$	232,9	230,2	228,9	2	20	78
$\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{cal}$	232,9	230,2	228,9	11	18	71
$\text{REF-Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}$	233,0	230,4	229,0	12	11	77
$\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{cal}$	233,1	230,6	229,1	6	12	82

Les spectres obtenus pour Co2p et Ni2p présentent 3 composantes (figure 157). En effet il faut dans un premier temps prendre en compte le cobalt (ou le nickel) qui se substitue au molybdène pour former la phase active CoMoS (ou NiMoS). Le promoteur peut également se sulfurer loin du molybdène, formant ainsi une phase monométallique sulfurée (CoS_x ou NiS_x). Enfin, le cobalt et le nickel ne se sulfurent jamais à 100%, il reste toujours une contribution oxyde (CoO ou NiO). Les contraintes utilisées pour obtenir les décompositions du molybdène, du cobalt et du nickel sont présentées en annexe 1.

Les résultats des décompositions des spectres Co2p et Ni2p sont présentés tableau 51. Le pourcentage de phase CoMoS obtenu est compris entre 42 et 49%, alors que le pourcentage de phase NiMoS se situe entre 44 et 61%. Coté cobalt, les catalyseurs $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$, $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et REF-

$Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo$ ont un pourcentage de phase CoMoS de 49%, alors que $Co_3Co_2Mo_{10}$ -cal et $Ni_3Co_2Mo_{10}$ -cal ont un taux légèrement inférieur, à 43 et 42%. On remarque que les catalyseurs possèdent un taux important de cobalt oxyde, entre 29 et 43%. Les pourcentages obtenus sont en accord avec la littérature [42].

Le nickel est présent entre 44 et 61% sous la forme de NiMoS, le maximum étant atteint pour le catalyseur séché $Ni_3Co_2Mo_{10}$. Le catalyseur mono-promu Ni_5Mo_{10} possède 54% de phase NiMoS et le reste des trimétalliques entre 44 et 48%. Comme pour le cobalt, le pourcentage de phase oxyde est très élevé, de 20 à 44%.

L'examen de l'ensemble des catalyseurs nous montre qu'un taux de sulfuration élevé du molybdène n'est pas directement relié à une valeur élevée de phase CoMoS ou NiMoS, notamment dans le cas des catalyseurs mono-promus $Co_3Co_2Mo_{10}$ -cal et Ni_5Mo_{10} de teneur respective en MoS_2 égale à 80 et 82 % pour une teneur en CoMoS et NiMoS évaluée à 43 et 54 %. Néanmoins, le catalyseur bi-promu $Ni_3Co_2Mo_{10}$ -sec possédant un taux de sulfuration du molybdène de 78% est celui qui possède le plus de phase active avec 49% de cobalt dans la phase CoMoS et 61% de nickel dans la phase NiMoS.

Nous avons également regardé l'influence d'un promoteur sur l'autre quant à la formation de phase active. L'ajout de nickel conduit à une augmentation de la quantité relative de phase CoMoS formée, de 43% pour le catalyseur tout cobalt à 49% pour les catalyseurs bi-promus (sauf $Ni_3Co_2Mo_{10}$ cal). Côté nickel, l'ajout de cobalt au contraire induit une diminution importante du pourcentage de phase NiMoS, de 54% pour Ni_5Mo_{10} cal à des valeurs entre 44 et 48% sur les catalyseurs bi-promus, sauf pour $Ni_3Co_2Mo_{10}$ sec. Ce solide présente un pourcentage élevé de phase NiMoS de 61%, qui pourrait être expliqué par la préservation de l'HPA, conduisant à un maintien de la proximité du contre-ion Ni et de l'HPA avant sulfuration induisant une meilleure promotion. D'une manière générale, il semblerait, au vu des résultats XPS, que la décoration des feuillets de MoS_2 par le cobalt est favorisée par rapport au nickel dans le cas de la présence simultanée des deux promoteurs. Ce résultat a déjà été observé par Ninh et al.[44], même s'il s'agissait d'une préparation très différente avec ajout des promoteurs une fois la phase MoS_2 formée.

Tableau 51 : décomposition des pics de Co2p et Ni2p obtenus par XPS

Catalyseur	%oxydeCo	%CoMoS	%Co ₉ S ₈	%oxydeNi	%NiMoS	%NiS _x
Co₃Co₂Mo₁₀cal	28	43	14	-	-	-
CoNi₂Co₂Mo₁₀cal	29	49	22	31	44	25
Ni₃Co₂Mo₁₀sec	34	49	17	20	61	19
Ni₃Co₂Mo₁₀cal	43	42	15	43	44	13
REF-Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo	42	49	9	44	48	8
Ni₅Mo₁₀cal	-	-	-	31	54	15

IV.3. Comparaison des résultats obtenus par XPS et par XAS

IV.3.1. Comparaison des spéciations obtenues pour le molybdène

Notre étude nous permet, ce qui n'est pas reporté dans la littérature, de comparer le taux de sulfuration obtenu par XPS avec celui déterminé par XAS lors de l'étude *in-situ* de la sulfuration du molybdène. Nous avons vu que l'étude de la sulfuration du molybdène par XPS présente des pourcentages largement majoritaires de phase MoS_2 compris entre 70 et 82%, le reste du molybdène se répartissant entre du Mo (V) l'intermédiaire de sulfuration et du Mo (VI) en phase oxyde avec des

pourcentages en phase oxyde relativement faibles, de 2 à 12 %. En XAS, un oxysulfure de degré d'oxydation +V a été identifié comme intermédiaire de sulfuration, cependant après deux heures de palier à 400°C et retour à température ambiante, le molybdène apparaît en XAS toujours sulfuré à 100% sous forme de MoS₂. Une explication possible de cette différence serait liée au mode d'analyse des données, l'XPS étant une technique de caractérisation de la surface alors que l'absorption correspond à une moyenne massique.

IV.3.2. Comparaison des spéciations obtenues au cobalt et au nickel

Nous avons, dans le cadre de cette thèse, réussi à connaître la spéciation des promoteurs cobalt et/ou nickel pour des catalyseurs HDS préparés par voie classique ou HPA en utilisant le XAS et l'XPS. Pour le cobalt, les pourcentages des différentes phases obtenus par XPS et par XAS sont présentés tableau 52. Pour quatre des cinq catalyseurs évalués par les deux techniques, les pourcentages de phase active obtenus sont cohérents, avec un écart inférieur à 7%. Le catalyseur dit de référence Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF présente l'écart le plus grand, avec 15%. C'est un catalyseur pour lequel nous avons noté une diminution significative du pourcentage de phase active observée entre la fin du palier et le retour à température ambiante qui est quelque peu suspecte car seulement mise en évidence sur 2 des 10 catalyseurs étudiés. Elle est potentiellement imputable à un mauvais rendu de la combinaison linéaire des dérivées premières. Le pourcentage après 2 heures de palier (valeur entre parenthèses) pour le catalyseur de référence est plus en accord avec le résultat XPS.

Tableau 52: spéciation du cobalt obtenu par XPS et par XAS à température ambiante. Les valeurs reportées pour XAS entre parenthèses sont celles obtenues en fin de palier.

Catalyseur	%oxydeCo	%CoMoS	%Co ₉ S ₈	%oxydeCo	%CoMoS	%CoS ₂	%Co ₉ S ₈
	XPS	XPS	XPS	XAS	XAS	XAS	XAS
1 Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal	43	43	14	4	40 (41)	24	32
2 CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ cal	29	49	22	5	43 (45)	28	25
3 Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec	34	49	17	0	43 (36)	14	42
4 Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal	43	42	15	2	40 (34)	29	29
5 Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF	42	49	9	4	34 (43)	32	30

Si on s'intéresse maintenant aux phases de type sulfure de cobalt, l'XPS des catalyseurs sulfurés identifie une seule phase sulfure de cobalt avec une énergie de liaison du Co2p_{3/2} relevée autour de 778,2 eV, cette phase étant alors attribuée dans la littérature à du Co₉S₈ [45].

Les techniques montrent une bonne concordance pour la spéciation du cobalt en CoMoS. En revanche une différence très importante est observée entre le pourcentage de phase oxyde déterminé par XAS et celui déterminé par XPS. En effet, en XAS seuls 4 catalyseurs présentent de l'oxyde de cobalt après sulfuration, à un taux faible (5% maximum) alors que l'XPS présente des taux compris entre 29 et 43%. La présence d'autant d'oxyde de cobalt devrait être très visible dans la partie XANES du spectre d'absorption des rayons X, puisqu'une raie blanche intense serait observée, ce qui n'est absolument pas le cas dans notre étude. Dans la littérature relative aux catalyseurs d'hydrotraitement, la décomposition XPS du cobalt ne prend pas en compte la présence de CoS₂, et attribue l'énergie de liaison du Co2p_{3/2} relevé autour de 781,6 eV à du cobalt oxyde par analogie avec la composante oxyde relevée sur les catalyseurs avant sulfuration. Des études sur des catalyseurs à base de particules de CoS₂ supportées montrent que le cobalt est susceptible de posséder une énergie de liaison proche de celle de l'oxyde de cobalt (781,6 eV). C'est le cas de l'étude par XPS de Wang et al.[46] sur des

nanoparticules de CoS₂ qui montre que l'énergie de liaison 2p_{3/2} est à 780,8 eV. Rahman et al.[47] ont quant à eux déterminé une énergie de liaison de 781,6 eV pour la phase CoS₂. Les caractérisations XPS présentées dans ces études sont toutefois sommaires et peu précises. Néanmoins, la confrontation des résultats XAS et XPS (tableau 52) nous engage à vérifier l'attribution de la phase oxyde de cobalt, dont le pourcentage apparaît élevé (29 à 43%), d'autant plus s'il est mis en regard de la quantité de molybdène oxyde établie entre 2 et 12 %. Une attribution du signal XPS associé à la phase oxyde de cobalt à une phase CoS₂ amènerait alors à un meilleur accord entre la spéciation du cobalt par XAS et XPS.

La même analyse a été menée pour le nickel (tableau 53). Dans ce cas les pourcentages de phase active obtenus par XPS sont très différents de ceux déterminés par absorption des rayons X. En effet, par XPS on obtient des pourcentages compris entre 44 et 61% alors que l'on est entre 80 et 89% par XAS.

Tableau 53: spéciation du nickel obtenu par XPS et par XAS (à RTback)

Catalyseur	%oxydeNi XPS	%NiMoS XPS	%NiS _x XPS	%oxydeNi XAS	%NiMoS XAS	%NiS _x XAS	%Ni ₃ S ₂ XAS
CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ Cal	31	44	25	11	89	0	0
Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ Sec	20	61	19	11	80	0	9
Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ Cal	43	44	13	11	89	0	0
REF-Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo	44	48	8	11	89	0	0
Ni ₅ Mo ₁₀ Cal	31	54	15	10	87	3	0

Même si la spectroscopie d'absorption X voit cette fois une phase oxyde de Ni associée à la présence d'aluminate de nickel, les pourcentages entre les deux techniques ne sont pas cohérents. De plus si l'on suppose que comme dans le cas du cobalt, l'attribution oxyde puisse être attribuable à un sulfure de Ni, ce sulfure n'est pratiquement jamais observé par XAS. De nouveau la contribution oxyde de 20 à 44 % décelée par XPS est peu compatible avec les spectres XAS mesurés pour les catalyseurs qui ne présentent pas de raie blanche très intense. Des expériences complémentaires, visant à étudier par XPS un échantillon sulfuré sur la ligne ROCK, sont nécessaires pour essayer de comprendre ces importantes différences.

IV.4. Activité catalytique en HDS du thiophène

Les catalyseurs préparés et ayant subi différents prétraitements (séchage, séchage et déshydratation, calcination) ont été testés en HDS du thiophène, afin d'avoir une première estimation de leurs performances. Les résultats sont présentés tableau 54. On remarque pour les catalyseurs CoMoS que quel que soit le prétraitement de la phase oxyde (séché, déshydraté ou calciné) l'activité des catalyseurs HPA est meilleure que la référence Co_{0,5}Mo-REF préparée par co-imprégnation de HMA et nitrate de cobalt, en accord avec la littérature [5]. Concernant le catalyseur Ni₃Co₂Mo₁₀, le solide séché et la référence correspondante ont des conversions voisines, ne mettant pas en avant de bénéfique à utiliser un HPA comme précurseur.

Pour les catalyseurs bi-promus à base d'HPA, le séchage apparaît comme le prétraitement le plus favorable, en lien avec la préservation de la structure hétéropolyanionique maintenant une proximité promoteurs-molybdène qui conduit à une meilleure promotion du catalyseur sulfuré après séchage qu'après calcination. De fait, l'XPS a montré des pourcentages de phase CoMoS de 49% et 42% et de phase NiMoS de 61 et 44% sur les solides Ni₃Co₂Mo₁₀ séché et calciné respectivement.

Tableau 54: pourcentages de conversion du thiophène

	Catalyseur	% de conversion thiophène
1	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec	29
2	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy	42
3	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal	33
4	Co _{0,5} Mo-REF	25
5	Ni ₅ Mo ₁₀ sec	38
6	Ni ₅ Mo ₁₀ deshy	34
7	Ni ₅ Mo ₁₀ cal	33
8	Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec	24
9	Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy	23
10	Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal	21
11	Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF	26
12	CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ sec	28
13	CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ deshy	25
14	CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ cal	25

Les catalyseurs mono-promus au cobalt présentent des conversions entre 25 et 33%, avec une valeur élevée de 42% pour le catalyseur déshydraté. Concernant les catalyseurs au nickel, les conversions varient entre 33 et 38%. Pour un même traitement (calcination), une même conversion est obtenue pour les deux catalyseurs mono-promus, avec cependant des quantités de phase active très différentes : 43% de phase CoMoS contre 54% de phase NiMoS, indiquant une activité intrinsèque plus faible pour la phase NiMoS en HDS du thiophène. Ce fait a déjà été relevé dans la littérature [10]. Globalement les catalyseurs bi-promus ont des conversions dans une gamme s'échelonnant de 21 à 28% et apparaissent donc moins efficaces en HDS du thiophène. Dans la littérature ce comportement a déjà été relaté avec des catalyseurs doublement promus qui se sont révélés moins actifs en HDS du thiophène que leurs homologues mono-promus [48][49][50].

Il est par ailleurs possible d'estimer la conversion du thiophène en prenant en compte d'une part les quantités de phases CoMoS et NiMoS évaluées en XPS dans les bi-promus et d'autre part les conversions des mono-promus ramenées à leur pourcentage de phase NiMoS ou CoMoS respectives (tableau 55). Cette manière de calculer revient à sommer les activités des deux phases en ne considérant aucune interaction entre elles. Les valeurs calculées sont nettement supérieures à celles obtenues expérimentalement, montrant que la présence simultanée des deux phases promues est préjudiciable à l'activité en HDS du thiophène.

Tableau 55 : pourcentages de phases CoMoS et NiMoS, conversions du thiophène expérimentales et calculées.

Catalyseur	conversion (%)	CoMoS	NiMoS	Conversion calculée (%)
Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal	33	43	-	33
Ni ₅ Mo ₁₀ cal	33	-	54	33
Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec	24	49	61	37
Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal	21	42	44	29
Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF	26	49	48	33
CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ cal	25	49	44	33

Le test thiophène nous permet également d'examiner les variations de sélectivités en butènes et butane selon le catalyseur testé. Le signal du butane est le premier à apparaître sur le

chromatogramme, à un temps de rétention de 10 min. Puis viennent 3 butènes à 12, 12,5 et 12,9 min (figure 7). Le thiophène a un temps de rétention plus élevé.

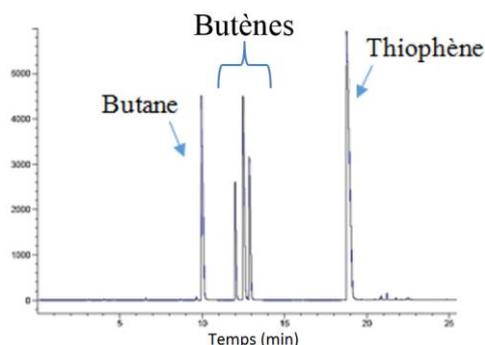


Figure 158 : exemple de chromatogramme obtenu lors de l'hydrodésulfuration du thiophène

Les sélectivités en butane et butènes sont présentées tableau 56. Les sélectivités en butane varient entre 20% et 24% pour les catalyseurs mono-promus au cobalt, alors qu'elles atteignent une gamme entre 25% et 30% pour les catalyseurs mono-promus au nickel, en accord avec les propriétés plus hydrogénantes du nickel. Les catalyseurs bi-promus ont un comportement intermédiaire, avec une sélectivité en butane comprise entre 23% et 25%. L'ajout de nickel à un catalyseur au cobalt permet donc bien d'améliorer ses propriétés hydrogénantes. Ces propriétés hydrogénantes sont particulièrement intéressantes dans le cas de l'HDS de molécules lourdes pour lesquelles une hydrogénation préalable est nécessaire. Dans ce cadre, des tests catalytiques d'HDS du 4,6-DMDBT sont en cours.

Tableau 56 : sélectivités (en %) des produits obtenus lors de l'HDS du thiophène

	Catalyseur	Butane	Butènes
1	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec	20	80
2	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy	24	76
3	Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal	22	78
4	Co _{0,5} Mo-REF	20	80
5	Ni ₅ Mo ₁₀ sec	30	70
6	Ni ₅ Mo ₁₀ deshy	25	75
7	Ni ₅ Mo ₁₀ cal	26	74
8	Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ sec	24	76
9	Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ deshy	24	76
10	Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ cal	23	77
11	Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF	25	75
12	CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ sec	25	75
13	CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ deshy	23	77
14	CoNi ₂ Co ₂ Mo ₁₀ cal	23	77

IV.5. Conclusions

Les catalyseurs mono- et bi-promus ont été caractérisés après sulfuration par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie de photoélectrons X, et les résultats ont été mis en regard de ceux obtenus par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Concernant la morphologie de la phase active, l'empilement moyen s'est révélé très proche sur tous les solides, aux alentours de 1,3. Par contre la longueur moyenne des feuillets de MoS₂ augmente avec la teneur en nickel. Ce résultat a également été observé en XAS, avec une augmentation du nombre de coordination du molybdène au sein des feuillets.

Le taux de sulfuration du molybdène, déterminé par XPS, s'est avéré un peu moins important pour les catalyseurs bi-promus (entre 71 et 78%) que pour les mono-promus (aux alentours de 81%). Au côté de cette composante MoS₂, sont présents de l'oxyde résiduel et un oxysulfure de molybdène V, également identifiés par XAS lors du suivi de la sulfuration. Par contre, en XAS après le palier de sulfuration et retour à l'ambiante, le molybdène apparaît sulfuré à 100% quel que soit le catalyseur.

En XPS, le cobalt et le nickel sont identifiés sous forme d'oxyde, de sulfure Co₉S₈ ou NiS_x et de phase active CoMoS ou NiMoS. Par rapport aux catalyseurs mono-promus, l'ajout de nickel entraîne une augmentation de la quantité relative de phase CoMoS alors que l'ajout de cobalt conduit à une diminution de la quantité relative de phase NiMoS. Il semblerait que la décoration des feuillets de MoS₂ par le cobalt est favorisée par rapport au nickel dans le cas de la présence simultanée des deux promoteurs. Les quantités de phases CoMoS déterminées par XAS et XPS sont remarquablement cohérentes. Par contre, une importante différence est observée sur les quantités d'oxyde résiduel par les deux techniques et remet en question l'attribution de la composante oxyde de cobalt en XPS au profit d'une composante CoS₂ identifiée par XAS. Côté nickel, notre étude combinée XAS et XPS montre des résultats très divergents entre les deux techniques.

Une première approche de l'évaluation des performances catalytiques des catalyseurs a été effectuée en HDS du thiophène. Les solides bi-promus se sont globalement révélés moins efficaces que les catalyseurs mono-promus. Parmi les différents prétraitements, le séchage s'est avéré le plus bénéfique, en raison du maintien de la proximité des différents éléments, conduisant à des quantités de phases actives déterminées par XPS plus élevées que pour les échantillons calcinés.

L'ajout de nickel dans les catalyseurs bi-promus entraîne une augmentation de la sélectivité en butane, en raison des propriétés hydrogénantes du nickel. Il sera donc intéressant d'évaluer les performances de ces solides bi-promus en HDS de molécules réfractaires pour lesquelles la voie hydrogénante est la voie prépondérante de désulfuration.

Références bibliographiques

- [1] R. Cattaneo, F. Rota, and R. Prins, "An XAFS Study of the Different Influence of Chelating Ligands on the HDN and HDS of γ -Al₂O₃-Supported NiMo Catalysts," *J. Catal.*, vol. 199, pp. 318–327, 2001.
- [2] D. Guillaume, K. Marchand, E. Payen, and C. Lamonier, "Process for preparing at least one cobalt and/or nickel salt of at least one Anderson Heteropolyanion combining molybdenum and/or nickel in its structure," Extension brevet européen 06/07/2007 (n°EP 2007-290854) Extension brevet US 23/07/2007 (n°US 2007/878308), 2007.
- [3] J. Moreau, O. Delpoux, E. Devers, M. Digne, and S. Loridant, "Impregnation of decamolybdocobaltate heteropolyanions over γ -alumina: Detailed description of the physico-chemical phenomena," *Langmuir*, vol. 29, no. 1, pp. 207–215, 2013.
- [4] J. Moreau, O. Delpoux, E. Devers, M. Digne, and S. Loridant, "Decamolybdocobaltate heteropolyanions in aqueous solutions: Chemistry driving their formation and domains of stability," *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 1, pp. 263–270, 2012.
- [5] J. Moreau, *Rationalisation de l'étape d'imprégnation de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de molybdène supportés sur alumine*. 2012.
- [6] C. Martin, "Catalyseurs d'hydrodesulfuration préparés à partir d'hétéropolyanions," Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.
- [7] S. Xiong, C. Yuan, X. Zhang, B. Xi, and Y. Qian, "Controllable synthesis of mesoporous Co₃O₄ nanostructures with tunable morphology for application in supercapacitors," *Chem. Eur. J.*, vol. 15, no. 21, pp. 5320–5326, 2009.
- [8] I. Lorite, J. J. Romero, and J. F. Fernández, "Effects of the agglomeration state on the Raman properties of Co₃O₄ nanoparticles," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, no. 10, pp. 1443–1448, 2012.
- [9] B. Delmon and H. Knözinger, "Oxygen-Exchange Properties of MoO₃: An in Situ Raman Spectroscopy Study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 44, pp. 11269–11275, 1994.
- [10] B. C. Windom, W. G. Sawyer, and D. W. Hahn, "A raman spectroscopic study of MoS₂ and MoO₃: Applications to tribological systems," *Tribol. Lett.*, vol. 42, no. 3, pp. 301–310, 2011.
- [11] M. Dieterle, G. Weinberg, and G. Mestl, "Raman spectroscopy of molybdenum oxides," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, pp. 822–826, 2002.
- [12] A. Rochet *et al.*, "Influence of the Preparation Conditions of Oxidic NiMo/Al₂O₃ Catalysts on the Sulfidation Ability: A Quick-XAS and Raman Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 42, pp. 23928–23942, 2015.
- [13] X. Carrier, J. F. Lambert, and M. Che, "Ligand-Promoted Alumina Dissolution in the Preparation of MoO_x/ γ -Al₂O₃ Catalysts : Evidence for the Formation and Deposition of an Anderson-type Alumino Heteropolymolybdate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 7863, no. 13, pp. 10137–10146, 1997.
- [14] L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot, and E. Payen, "Raman spectroscopic evidence for the existence of 6-molybdoaluminate entities on an Mo/Al₂O₃ oxidic precursor," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 94, no. 7, pp. 937–940, 1998.
- [15] P. K. De Bokx, W. B. A. Wassenberg, and J. W. Geus, "Interaction of nickel ions with a gamma-

- Al₂O₃ support during deposition from aqueous solution," *J. Catal.*, vol. 104, no. 1, pp. 86–98, 1987.
- [16] J.-B. Espinose de la Caillerie, M. Kermarec, and O. Clause, "Impregnation of γ -Alumina with Ni (II) or Co (II) Ions at Neutral pH : Hydrotalcite-Type Coprecipitate Formation and Characterization," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 1, pp. 11471–11481, 1995.
- [17] F. Millange, R. I. Walton, and D. O'Hare, "Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg–Al–carbonate hydrotalcite-like compounds," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 7, pp. 1713–1720, 2000.
- [18] V. Rives, "Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 1–3, pp. 19–25, 2002.
- [19] K. Klemkaite, I. Prosycevas, R. Taraskevicius, A. Khinsky, and A. Kareiva, "Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures," *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 9, no. 2, pp. 275–282, 2011.
- [20] P. Kowalik, M. Konkol, M. Kondracka, W. Próchniak, R. Bicki, and P. Wiercioch, "Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor - In situ XRD studies," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 464–465, pp. 339–347, 2013.
- [21] A. Gil, S. A. Korili, R. Trujillano, and M. A. Vicente, *Pillared clays and related catalysts*. 2010.
- [22] P. Schrapers *et al.*, "Sulfido and cysteine ligation changes at the molybdenum cofactor during substrate conversion by formate dehydrogenase (fdh) from rhodobacter capsulatus," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 7, pp. 3260–3271, 2015.
- [23] S. Reschke *et al.*, "Identification of a bis-molybdopterin intermediate in molybdenum cofactor biosynthesis in escherichia coli," *J. Biol. Chem.*, vol. 288, no. 41, pp. 29736–29745, 2013.
- [24] S. M. A. M. Bouwens and J. Van Veen, "Extended X-Ray absorption fine structure determination of the structure of cobalt in carbonsupported Co and Co-Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 12, pp. 123–134, 1991.
- [25] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, C. Pichon, and V. Briois, "Co-K and Mo K edges Quick-XAS study of the sulphidation properties of Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts," *Comptes Rendus Chim.*, pp. 1–15, 2015.
- [26] G. L. Schrader and C. P. Cheng, "In Situ Laser Raman Spectroscopy of the Sulfiding of Mo/Al₂O₃ Catalysts," *J. Catal.*, vol. 80, pp. 369–385, 1983.
- [27] E. Payen, S. Kasztelan, S. Houssenbay, R. Szymanski, and J. Grimblot, "Genesis and characterization by laser Raman spectroscopy and high-resolution electron microscopy of supported molybdenum disulfide crystallites," *J. Phys. Chem.*, vol. 93, pp. 6501–6506, 1989.
- [28] A. Rochet *et al.*, "Intermediate Species Revealed during Sulfidation of Bimetallic Hydrotreating Catalyst: A Multivariate Analysis of Combined Time-Resolved Spectroscopies," 2017, DOI 10.1021/acs.jpcc.7b03735.
- [29] Z. Wei, Q. Xin, and G. Xiong, "Investigation of the sulfidation of Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts by TPS and LRS," *Catal. Letters*, vol. 15, no. 3, pp. 255–267, 1992.
- [30] B. Spivack, Z. Dori, and E. I. Steifel, "The crystal structure of a Mo(V) complex having a

- multiple bonded terminal sulfur atom," *inorg nucl chem Lett.*, vol. 11, pp. 501–503, 1975.
- [31] J. T. Huneke and J. H. Enemark, "The Mo=S bond distance in di-sulfido-bis[sulfido(N,N-diethyldithiocarbamate)molybdenum(V)]," *Inorg. Chem.*, vol. 17, no. 12, pp. 3698–3699, 1978.
- [32] S. A. Adonin, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, and V. P. Fedin, "Ligand substitution in the cluster complex $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$: Synthesis and crystal structure of $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{CN})]$," *Russ. J. Coord. Chem.*, vol. 36, no. 12, pp. 871–875, 2010.
- [33] E. Le Guludec *et al.*, "A novel method of monitoring the sulfidation of hydrotreating catalysts: the conversion of carbonyl sulfide," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, pp. 835–842, 2015.
- [34] E. Payen, S. Kasztelan, and J. Grimblot, "Insitu laser raman spectroscopy of the sulphiding of $\text{WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts," *J. Mol. Struct.*, vol. 174, pp. 71–76, 1988.
- [35] T. Weber, J. C. Muijsers, J. W. Niemantsverdriet, J. C. Maser, and J. W. Niemantsverdriet, "Structure of Amorphous MoS_3 ," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 9194–9200, 1995.
- [36] A. Rochet *et al.*, "New Insights on the Intermediate Species during Sulfidation of NiMo Bimetallic Catalyst using Combined in situ Spectroscopies."
- [37] H. Toulhoat and P. Raybaud, *Catalysis by transition metal sulphides*, TECHNIP, 2013.
- [38] X. Carrier, E. Marceau, and M. Che, "Physical techniques and catalyst preparation: Determining the interactions of transition-metal complexes with oxide surfaces," *Pure Appl. Chem.*, vol. 78, no. 5, pp. 1039–1055, 2006.
- [39] J. Ellermeier, C. Näther, and W. Bensch, "Solvothermal Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of an Oxothiomolybdate, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$, Exhibiting a New $\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ Core," *Inorg. Chem.*, no. 16, pp. 4601–4604, 1999.
- [40] J. V. Lauritsen *et al.*, "Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS_2 -based hydrotreating catalysts," *J. Catal.*, vol. 249, no. 2, pp. 220–233, 2007.
- [41] O. V. Klimov *et al.*, "CoNiMo/ Al_2O_3 catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil," *Catal. Today*, vol. 271, pp. 56–63, 2016.
- [42] P. a. Nikulshin, D. I. Ishutenko, A. a. Mozhaev, K. I. Maslakov, and A. a. Pimerzin, "Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/ Al_2O_3 catalysts prepared using $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions," *J. Catal.*, vol. 312, pp. 152–169, 2014.
- [43] T. K. T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, and M. Vrinat, "A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 407, no. 1–2, pp. 29–39, 2011.
- [44] T. K. T. Ninh, "Une nouvelle approche dans l'évaluation de l'effet de support des catalyseurs d'hydrodesulfuration," Université Claude Bernard - Lyon 1, 2013.
- [45] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, and E. Payen, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Surface Quantification of Sulfided CoMoP Catalysts Relation Between Activity and Promoted Sites Part I : Influence of the Co / Mo Ratio," *oil gas Sci. Technol.*, vol. 62, no. 1, pp. 79–89, 2007.
- [46] Y. Wang *et al.*, "Freestanding 3D graphene/cobalt sulfide composites for supercapacitors and hydrogen evolution reaction," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 6886–6891, 2015.

- [47] M. M. Rahman, J. Ahmed, A. M. Asiri, I. A. Siddiquey, and M. A. Hasnat, "Development of highly-sensitive hydrazine sensor based on facile CoS₂-CNT nanocomposites," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 93, pp. 90470–90479, 2016.
- [48] J. Leglise and T. Homma, "Investigation of CoNiMo/Al₂O₃ catalysts : Relationship between H₂S adsorption and HDS activity," vol. 106, pp. 238–242, 2005.
- [49] D. K. Lee, S. I. Lee, and S. I. Woo, "Effects of Transition metal Addition To CoMo/gamma-Al₂O₃ Catalyst On the Hydrotreating Reactions of Atmospheric Residual Oil," *Appl. Catal. A-general*, vol. 109, no. 2, pp. 195–210, 1994.
- [50] P. A. Nikulshin, N. N. Tomina, A. A. Pimerzin, A. Y. Stakheev, I. S. Mashkovsky, and V. M. Kogan, "Effect of the second metal of Anderson type heteropolycompounds on hydrogenation and hydrodesulphurization properties of XMo₆(S)/Al₂O₃ and Ni₃-XMo₆(S)/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 393, no. 1–2, pp. 146–152, 2011.

Conclusion générale

La compréhension des étapes successives transformant les précurseurs oxydes de catalyseurs d'hydrotraitement en la phase active MoS₂ promue a motivé les recherches réalisées dans le cadre de cette thèse. Nous avons choisi de développer des catalyseurs bi-promus cobalt et nickel, pouvant présenter simultanément des propriétés d'hydrogénolyse et d'hydrogénation. Le précurseur retenu est l'anion dimérique d'Anderson (Co₂Mo₁₀) associé à du Ni²⁺ ou Co²⁺ comme contre-cations, l'utilisation des sels métalliques d'hétéropolyanions ayant été montrée comme favorable à la formation de la phase promue en raison de la proximité existant entre les promoteurs et le molybdène. Sachant que la calcination des précurseurs oxydes mène en général à une décomposition partielle des hétéropolyanions [1] dispersés à la surface du support alumine pouvant nuire à cette proximité recherchée de Mo et de son promoteur, nous avons été amenés à étudier pour les catalyseurs bi-promus à base d'HPA l'influence du prétraitement sur la formation de la phase active. Ainsi pour l'ensemble des catalyseurs étudiés dans ce travail, nous avons comparé par spectroscopie d'absorption X résolue dans le temps en mode quick-EXAFS la genèse de la phase active pour des catalyseurs séchés et, pour les mêmes compositions, calcinés.

L'originalité de ce travail a été la mise en place d'une méthodologie robuste pour l'étude de la spéciation des phases obtenues pendant la sulfuration *in situ* des catalyseurs d'hydrotraitement par XAS. Nous avons profité de la dynamique impulsée par l'équipe de la ligne ROCK au synchrotron SOLEIL pour l'exploitation des données XAS résolues dans le temps par des outils chimométriques tels que l'ACP et la MCR-ALS. Nous avons ainsi pu explorer les forces et limitations de ces méthodes analytiques pour la résolution des spéciations du molybdène, du cobalt et du nickel lors des transformations complexes que subissent ces trois centres métalliques. La mise en évidence de synergies existant entre les différents métaux a bénéficié en outre d'une spécificité unique de la ligne ROCK, à savoir son optimisation par le choix des optiques de la ligne et de ses détecteurs pour la caractérisation durant une même réaction des évolutions structurales du molybdène et des promoteurs, et ce par l'alternance répétée des acquisitions aux différents seuils d'absorption. Il n'existe pas (encore) de lignes d'absorption des rayons X équivalentes dans les autres synchrotrons permettant une telle approche multi-seuils.

Les méthodes chimométriques utilisées dans ce travail ont permis d'extraire des profils de concentration et les spectres XAS des espèces pures impliquées durant l'activation des précurseurs oxydes à base d'HPA d'Anderson. L'utilisation pionnière de ces méthodes pour les catalyseurs d'hydrotraitement avait été réalisée dans le cadre de la thèse de Danilo de Souza [2] et des travaux d'Amélie Rochet [3][4][5]. Dans les deux cas, les auteurs ont été confrontés d'une part au problème de l'identification univoque des espèces intermédiaires impliquant le molybdène dont les spectres purs avaient été isolés par MCR-ALS, d'autre part, à l'impossibilité de mettre en évidence par cette analyse la présence d'espèces sulfures monométalliques en compétition avec la formation de l'espèce active CoMoS ou NiMoS. Afin de surmonter ces difficultés, nous avons décidé dans cette thèse d'approfondir notre connaissance des mécanismes de sulfuration et des espèces intermédiaires qui peuvent être formées sur des composés modèles du molybdène bien caractérisés par ailleurs, et, sur des précurseurs oxydes de cobalt ou nickel supportés sur alumine, en l'absence de molybdène.

Dans le chapitre 3, nous avons ainsi étudié par quick-EXAFS/MCR-ALS la sulfuration de plusieurs composés massiques au molybdène, à savoir (NH₄)₂MoS₄, (NH₄)₂MoO₂S₂, [N(CH₃)₄]₄Mo₆O₆S₁₄, (NH₄)₂Mo₃S₁₃ et [Mo₃S₄(acac)₃(H₂O)₃]₄·SiW₁₂O₄₀. Les sulfurations se faisant sous atmosphère réductrice, le

molybdène peut alors présenter différents degrés d'oxydation pendant l'activation du catalyseur, il est généralement +VI en début de réaction, +V en tant qu'intermédiaire de sulfuration et enfin +IV lorsqu'il est sous la forme MoS_2 ou MoS_3 . Nous avons donc étudié la sulfuration de composés molybdène ayant des degrés d'oxydation différents, et des environnements oxygène et soufre les rendant plus ou moins proches de l'état final. Nous avons conclu qu'à l'exception de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$, la sulfuration fait intervenir le même intermédiaire de réaction, MoS_3 , qui se transforme ensuite en MoS_2 . Face à des spectres d'espèces pures difficilement identifiables obtenus d'une première analyse standard par MCR-ALS de la sulfuration de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ et $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$, l'utilisation de contraintes supplémentaires lors des minimisations MCR-ALS, comme le fait d'imposer l'espèce MoS_3 , a ainsi permis de proposer des solutions raisonnables pour expliquer leurs spéciations durant la sulfuration. La connaissance acquise sur ces deux composés modèles a permis ultérieurement sur les catalyseurs d'hydrotraitement d'adopter avec succès la même stratégie d'analyse contrainte. Il est important de souligner aussi que l'apport d'informations complémentaires obtenues par spectrométrie de masse mesurée simultanément aux données quick-EXAFS et par l'abondante littérature dont bénéficiait la décomposition en température de ces composés modèles a été important pour valider les minimisations par MCR-ALS réalisées pour ces modèles. Notons enfin que les résultats obtenus dans ce chapitre constituent une base de données en spectroscopie d'absorption des rayons X de composés modèles, des sulfures et oxysulfures de molybdène, où le molybdène est au degré d'oxydation +VI, +V ou +IV qui seront utiles pour l'identification des premières espèces intermédiaires obtenues lors de l'activation des catalyseurs à base d'HPA.

Contrairement au chapitre 3 qui s'appuyait sur la littérature des composés modèles étudiés et de leur évolution en température, nous avons abordé le chapitre 4 portant sur la sulfuration des oxydes de cobalt et nickel monométalliques supportés comme une terre inexplorée et parfois hostile. Devant les nombreuses questions soulevées pour comprendre les caractérisations *in situ* par spectroscopie d'absorption X et par spectroscopie Raman des phases monométalliques supportées et abordées en premier, nous avons dû reprendre les études à un niveau plus fondamental en partant de composés massiques. Le suivi de la sulfuration du sulfate de cobalt et la décomposition de CoS_2 nous ont permis de déterminer une même espèce finale, Co_9S_8 , dont le spectre Raman présente à 400°C deux raies caractéristiques à 322,7 et 385,4 cm^{-1} qui se déplacent à 336,4 et 400 cm^{-1} à température ambiante. A notre connaissance, nous sommes les premiers à reporter un spectre Raman non équivoque de cette phase simultanément identifiée par diffraction des rayons X et simulation du spectre d'absorption X. L'association des résultats obtenus en Raman/XAS pendant la sulfuration des catalyseurs monométalliques au cobalt, consolidée par l'étude de la formation de la phase massique Co_9S_8 et de la décomposition en température de la phase massique CoS_2 a permis ensuite de résoudre par MCR-ALS les différentes cinétiques de sulfuration des catalyseurs monométalliques au cobalt. Nous avons ainsi mis en évidence que tous les supports et tous les prétraitements donnent la même espèce finale à 400°C, Co_9S_8 , dans des proportions quasi-équivalentes 85 ± 5 %. Les mécanismes de sulfuration se font toujours avec une transition d'un cobalt riche en soufre, CoS_2 , vers la phase Co_9S_8 intervenant entre 140 et 240°C. La descente en température ne présente pas ou peu d'impact sur le cobalt supporté sur silice que cela soit après séchage ou calcination, les phases sulfures formées sont stables et cela est sans doute imputable à des tailles de particules grandes sur silice, support peu dispersif. En revanche, sur alumine, la descente

en température modifie fortement les proportions des espèces sulfures de cobalt formées puisqu'on passe d'une spéciation majoritaire en Co_9S_8 à 400°C à une spéciation fortement enrichie en CoS_2 après retour à température ambiante. Ce retour vers CoS_2 apparaît quel que soit le prétraitement du catalyseur supporté sur alumine, séché ou calciné.

Nous avons également étudié la sulfuration du nickel supporté sur alumine, après séchage et après calcination. Trois phases sulfures ont été déterminées par MCR-ALS sur alumine : NiS_x , NiS_2 et Ni_3S_2 . La phase NiS_x est observée quel que soit le prétraitement alors que la phase NiS_2 est uniquement observée pour le catalyseur séché. Nous avons montré que contrairement à A. Rochet et al.[3] qui n'avait pas isolé la phase NiS_x de leur analyse de la sulfuration d'un catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la présence de cette phase semble indispensable pour bien isoler NiS_2 , dans le sens où la transformées de Fourier de son spectre EXAFS sera reproduite jusqu'à $4,1 \text{ \AA}$ avec la structure cristallographique de cette phase pyrite. L'analyse par spectroscopie Raman du catalyseur séché présente un comportement singulier puisque c'est le seul catalyseur monométallique étudié à montrer une forte adsorption de soufre natif. Néanmoins nous avons pu mettre en évidence la présence dans un premier temps de NiS_x (raie à 321 cm^{-1}) et d'une raie à 331 cm^{-1} attribuée à Ni_3S_2 .

La seule insatisfaction à notre analyse MCR-ALS du chapitre consacré aux phases monométalliques restera néanmoins l'impossibilité de simuler parfaitement la phase CoS_2 extraite par chimométrie en ce qui concerne la première sphère de coordination dont la distance est toujours légèrement plus courte que celle attendue alors que les contributions seconds voisins sont satisfaisantes. Cela suggère la présence entre le précurseur oxyde et la formation de CoS_2 d'une phase sulfure intermédiaire CoS_x , comme mis en évidence pour le nickel. Le recours à des données supplémentaires obtenues par exemple sous une atmosphère moins riche en H_2S ou en faisant varier les rampes en températures pour modifier les cinétiques de transformation des phases pourrait permettre leur résolution MCR-ALS par une méthode d'augmentation en colonnes des données.

Après avoir étudié la sulfuration du molybdène, du cobalt et du nickel dans des systèmes distincts nous avons utilisé les résultats obtenus pour l'étude des catalyseurs d'hydrotraitement. Le promoteur se présente sous trois formes à la surface du catalyseur : il peut former la phase active $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$, des phases sulfures monométalliques $\text{Co}(\text{Ni})\text{S}_x$ ou bien rester sous la forme oxyde [6]. Jusqu'à présent aucune étude n'avait permis de séparer les différentes phases formées par absorption des rayons X et l'étude des phases sulfures avait lieu sur des mélanges rendant toute quantification délicate. L'étude des phases sulfures monométalliques réalisée au chapitre 4 nous a permis d'obtenir avec succès les spectres d'absorption et les profils de concentration des phases actives CoMoS et NiMoS . La méthodologie qui consiste en l'ajout de la spéciation des espèces monométalliques aux données obtenues pour l'activation des catalyseurs d'hydrotraitement a été validée pour l'ensemble des catalyseurs étudiés. Il est à noter qu'une telle spéciation des promoteurs obtenue durant l'activation n'a jamais été publiée à partir des données d'absorption X.

La sulfuration du molybdène dans les catalyseurs HPA présente un premier intermédiaire de réaction différent selon le ratio Co/Ni et le prétraitement du catalyseur. En revanche le second intermédiaire est identique : il s'agit de la phase MoS_3 . Nous avons également remarqué que quel que soit le prétraitement du catalyseur la phase MoS_2 se forme dans la même gamme de température et avec des cinétiques de formation similaires. La formation de la phase MoS_3 tient également un rôle important

dans la formation de la phase active qui est moins influencée par la transition de la phase MoS_3 vers MoS_2 . En effet, lorsque la phase MoS_3 apparaît, pour les catalyseurs HPA séchés, le motif CoMoS initial se transforme en partie en CoS_2 alors que la formation de la phase NiMoS s'accélère.

Le phase active CoMoS extraite par MCR-ALS a pu être simulée avec succès et présente 4,4 liaisons caractéristiques Co-S à 2,24 Å et 0,4 contributions à 2,79 Å (Co-Mo) compatible avec le modèle proposé par les calculs de DFT [8] dans lequel le cobalt vient décorer les bords soufre des feuilletts MoS_2 en adoptant une symétrie tétraédrique. La phase NiMoS , déterminée par MCR-ALS présente en moyenne 3,7 contributions Ni-S à 2,21 Å et 0,3 contributions Ni-Mo à 2,76 Å. Les résultats obtenus sont également en accord avec les calculs DFT qui proposent que le nickel soit dans un environnement plan carré et possède des seconds voisins molybdène entre 2,75 et 2,87 Å [7][8].

La sulfuration *in-situ* suivie par absorption des rayons X des catalyseurs d'hydrodésulfuration a été étudiée pour différents prétraitements : séchage, séchage et déshydratation, calcination. Lorsque les catalyseurs sont uniquement séchés la structure HPA est conservée, ce qui implique une proximité importante entre le cobalt situé au cœur du dimère d'Anderson avec le molybdène qui l'entoure. Due à la proximité Co-Mo dans le catalyseur oxyde, la sulfuration du cobalt forme donc dès température ambiante un fort pourcentage de phase CoMoS . Cette phase CoMoS ne représente pas la phase active puisque au regard des résultats de la sulfuration du molybdène, la phase MoS_2 ne se forme en général qu'à partir de 200°C. A température ambiante il s'agit donc d'un motif Co-S-Mo, associé à un oxysulfure de molybdène que l'on imagine être obtenu par la sulfuration partielle de la couronne des octaèdres de molybdène entourant le cœur des deux octaèdres de cobalt. Sur le plan de l'ordre local, l'absorption des rayons X ne permet pas de différencier au seuil K du cobalt le motif « CoMoS » de la phase active dans le cadre des mesures dynamiques réalisées dans ce travail. La calcination casse l'architecture du HPA à la surface du support, le cobalt ne se trouve donc plus à proximité du molybdène et l'interaction avec le support est plus forte, rendant la sulfuration du molybdène plus difficile. Dans ce cas, l'oxyde de cobalt initial se transforme dans un premier temps en phase CoS_2 puis à des températures de sulfuration plus élevées forme le motif CoMoS . Quel que soit le prétraitement du catalyseur oxyde ou le ratio Co/Ni utilisé pour former l'HPA, les pourcentages de phase CoMoS après sulfuration sont de l'ordre de 40%.

Dans la structure oxyde, le nickel contrairement au cobalt se trouve en tant que contre-cation de la charge négative de l'HPA d'Anderson. Il n'est donc pas associé au molybdène quel que soit le prétraitement du catalyseur, séché ou calciné. Sa sulfuration est donc progressive et présente initialement peu de motif « NiMoS ». Si la transformation de la phase oxyde de nickel est cinétiquement assez comparable en l'absence ou en présence de molybdène, la nature des phases formées est très différente et la cinétique de formation de la phase NiMoS semble s'accélérer lorsque la phase MoS_3 apparaît. La lenteur intrinsèque de la décomposition de l'oxyde en phase sulfure qui caractérise le promoteur, associée à l'apparition assez précoce en température de MoS_3 contribue à la forte proportion de phase NiMoS observée. En fin de sulfuration les pourcentages de phase NiMoS sont très élevés (plus de 80%), contrairement aux résultats XPS qui déterminent des pourcentages de phase active compris entre 40 et 60%. Cette importante différence entre les deux techniques ne semble pas liée à une mauvaise décomposition des données d'absorption puisque les spectres XANES et les oscillations EXAFS de la phase active obtenue et des sulfures de nickel monométalliques étudiés au chapitre 4 sont différents. Il semblerait donc que le nickel, même si initialement éloigné du molybdène, forme plus facilement la phase active NiMoS que le cobalt.

Notons que lorsque le catalyseur à base d'HPA contenant à la fois du nickel et du cobalt est calciné c'est le nickel, initialement en contre-cation de la structure HPA qui présente une interaction forte avec le support puisqu'en fin de sulfuration il reste pour tous les catalyseurs calcinés environ 10% de nickel oxyde sous la forme d'aluminate de nickel alors que l'oxyde de cobalt restant ne dépasse pas 4%.

Dans ce travail la spectroscopie d'absorption des rayons X a été couplée à d'autres techniques de caractérisations telles que la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X ou la spectrométrie de masse. Ce couplage entre plusieurs techniques nous a permis entre autres de déterminer avec fiabilité les spectres Raman associés aux phases sulfures monométalliques mais également a été essentiel pour l'analyse fiable des données d'absorption des rayons X par les méthodes d'analyse multivariée.

Les catalyseurs ont également été caractérisés de façon classique par microscopie électronique et XPS. La confrontation des résultats obtenus par XPS et XAS est novatrice et a permis de relever plusieurs faits marquants. En particulier, les pourcentages de phase active CoMoS sont remarquablement cohérents entre les deux techniques. Par contre, les pourcentages d'oxyde de cobalt déterminés par XPS sont très différents de ceux obtenus par XAS. En effet l'XPS dans cette étude présente entre 28 et 43% d'oxyde de cobalt après sulfuration, alors que le XAS ne dépasse pas les 5% d'oxyde en fin de sulfuration. Cette très large différence nous amène à reconsidérer l'attribution de la phase oxyde de cobalt en XPS au profit d'une composante CoS_2 identifiée par XAS. Pour vérifier cette hypothèse des expériences complémentaires sont à prévoir en XPS, tel que l'analyse d'un cobalt monométallique supporté sur alumine après séchage et sulfuré à 200°C, puisqu'il a été vu dans le chapitre 4 que ces conditions conduisent à la formation de 90% de CoS_2 . L'enregistrement du spectre de photoémission d'une phase CoS_2 supporté sur alumine permettrait de savoir si le signal peut être confondu avec celui d'une phase oxyde. Côté nickel, les résultats sont très divergents avec des quantités de phases oxyde, sulfure et NiMoS mesurées par les deux techniques très différentes. Concernant le molybdène, il apparaît toujours complètement sulfuré en XAS (analysé sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$) alors que le taux de sulfuration évalué par XPS est aux alentours de 80%, avec la présence d'oxyde résiduel et d'oxysulfure de molybdène.

L'activité catalytique a été mesurée en hydrodésulfuration du thiophène, les trimétalliques $\text{CoNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ne se sont pas avérés plus performants que les mono-promus $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, comme relevé dans la littérature pour des catalyseurs préparés par voie classique [9][10][11][12]. Une légère augmentation de la sélectivité avec l'ajout de nickel a néanmoins été observée pour les catalyseurs bi-promus. Des tests catalytiques en hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT nous permettraient de valoriser ces catalyseurs trimétalliques présentant des propriétés hydrogénantes modérées.

Des catalyseurs bi-promus ont également été préparés à partir de sels de nickel et cobalt d'HPA de Keggin. Ceux-ci comme le $\text{Ni}_3\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}$ présentent un ratio X/Mo (avec X= Co,Ni) inférieur à celui des HPA d'Anderson, avec un cobalt (II) dans la structure. Les sulfurations *in-situ* suivies par XAS ainsi que les caractérisations ont également été réalisées sur ces systèmes au cours de cette thèse. L'utilisation de la méthodologie développée dans le cadre de l'étude des catalyseurs dimériques d'Anderson reste encore à mettre en œuvre. Cela nous permettra de comparer les sulfurations du molybdène, du cobalt et du nickel lorsqu'un autre précurseur de départ est utilisé.

Références bibliographiques

- [1] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, and E. Payen, "Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no. 1–4, pp. 548–556, 2007.
- [2] D. Oliveira de Souza, "Quick-Exafs and Hydrotreating Catalysts : Chemometric Contributions," Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2015.
- [3] A. Rochet, A. Ribeiro Passos, C. Legens, and V. Briois, "Sulphidation study of a dried Ni/Al₂O₃ catalyst by time-resolved XAS-MS combined with in situ Raman spectroscopy and multivariate Quick-XAS data analysis," *Catal. Struct. React.*, vol. 3, no. 1–2, pp. 33–42, 2017.
- [4] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, C. Pichon, and V. Briois, "Co-K and Mo K edges Quick-XAS study of the sulphidation properties of Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts," *Comptes Rendus Chim.*, pp. 1–15, 2015.
- [5] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, E. Devers, A. Hugon, C. Pichon, E. Payen, and V. Briois, "Intermediate Species Revealed during Sulfidation of Bimetallic Hydrotreating Catalyst: A Multivariate Analysis of Combined Time-Resolved Spectroscopies," 2017, DOI : 10.1021/acs.jpcc.7b03735.
- [6] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, and F. Besenbacher, "Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts," *J. Catal.*, vol. 249, no. 2, pp. 220–233, 2007.
- [7] H. Toulhoat and P. Raybaud, *Catalysis by transition metal sulphides*, TECHNIP. 2013.
- [8] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, and H. Toulhoat, "Structure, Energetics, and Electronic Properties of the Surface of a Promoted MoS₂ Catalyst: An ab Initio Local Density Functional Study," *J. Catal.*, vol. 190, no. 1, pp. 128–143, 2000.
- [9] J. Leglise and T. Homma, "Investigation of CoNiMo/Al₂O₃ catalysts : Relationship between H₂S adsorption and HDS activity," vol. 106, pp. 238–242, 2005.
- [10] T. K. T. Ninh, "Une nouvelle approche dans l'évaluation de l'effet de support des catalyseurs d'hydrodesulfuration," Université Claude Bernard - Lyon 1, 2013.
- [11] T. K. T. Ninh, D. Laurenti, E. Leclerc, and M. Vrinat, "Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 487, pp. 210–218, 2014.
- [12] P. A. Nikulshin, N. N. Tomina, A. A. Pimerzin, A. Y. Stakheev, I. S. Mashkovsky, and V. M. Kogan, "Effect of the second metal of Anderson type heteropolycompounds on hydrogenation and hydrodesulphurization properties of XMo₆(S)/Al₂O₃ and Ni₃-XMo₆(S)/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 393, no. 1–2, pp. 146–152, 2011.

ANNEXES

Catalyseurs d'hydrotraitement Mo/Al₂O₃ doublement promus

préparés à partir d'hétéropolyanions d'Anderson :

Suivi de la sulfuration par Quick-EXAFS

Table des matières

ANNEXE 1 : Caractérisations ex-situ	-1-
ANNEXE 2 : Synthèses et caractérisations d'oxysulfures et sulfures de molybdène	-6-
I. <i>Les oxy-sulfures de molybdène ($Mo_xS_yO_z$)</i>	-6-
I.1. $(NH_4)_2MoO_2S_2$	-6-
I.2. $\{MoOS_2\}$	-8-
I.3. $[(CH_3)_4N]_2Mo_2O_2S_2(S_2)_2$	-11-
I.4. $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$	-13-
II. <i>Les sulfures de molybdène (Mo_xS_y)</i>	-17-
II.1. $(NH_4)_2MoS_4$	-17-
II.2. $[Mo_2S_4(S_2CNET_2)_2]$	-19-
II.3. $(NH_4)_2Mo_3S(S_2)_6$	-21-
II.4. $[Mo_3S_4(Acac)_3(H_2O)_3]_4 \cdot SiW_{12}O_{40}$	-24-
III. <i>Sulfurations en température des composés modèles au molybdène</i>	-29-
III.1. Décomposition en température de $(NH_4)_2MoS_4$	-29-
III.2. Sulfuration de $(NH_4)_2MoO_2S_2$	-30-
III.3. Sulfuration de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$	-34-
III.4. Sulfuration de $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot nH_2O$	-37-
III.5. Sulfuration de $[Mo_3S_4(acac)_3(H_2O)_3]_4 \cdot SiW_{12}O_{40}$	-39-
<i>Références bibliographiques</i>	-42-
ANNEXE 3 : Suivi <i>in-situ</i> de la sulfuration du cobalt et du nickel	-45-
I. <i>Description de l'ordre local de sulfures de cobalt</i>	-45-
II. <i>Sulfuration des composés de référence</i>	-46-
II.1. Sulfuration du sulfate de cobalt	-46-
II.2. Décomposition de CoS_2	-48-
III. <i>Sulfuration des catalyseurs monométalliques au cobalt</i>	-51-
III.1. Sulfuration du catalyseur CosecAl	-51-
III.2. Sulfuration du catalyseur CocalAl	-53-
III.3. Sulfuration du catalyseur CosecSi	-55-
III.4. Sulfuration du catalyseur CocalSi	-57-
IV. <i>Description de l'ordre local de sulfures de nickel</i>	-60-
V. <i>Sulfuration des catalyseurs monométalliques au nickel</i>	-61-
V.1. Sulfuration du catalyseur NisecSi	-61-
V.2. Sulfuration du catalyseur NicalSi	-63-
V.3. Sulfuration du catalyseur NisecAl	-64-
V.4. Sulfuration du catalyseur NicalAl	-67-
<i>Références bibliographiques</i>	-68-
ANNEXE 4 : Suivi <i>in-situ</i> de la sulfuration des catalyseurs d'hydrodésulfuration	-71-
I. <i>Catalyseurs bimétalliques $CoMo/Al_2O$</i>	-71-
I.1. Caractérisation à froid	-71-
I.2. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $Co_3Co_2Mo_{10}$ -sec	-73-

I.3. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy	-78-
I.4. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal	-83-
I.5. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{Co}_{0,5}\text{Mo}$ -REF	-88-
I.6. Suivi par spectroscopie Raman de la sulfuration	-91-
II. Catalyseurs bimétalliques $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-96-
II.1. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}$ -sec	-96-
II.2. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}$ -deshy	-100-
II.3. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}$ -cal	-105-
III. Catalyseurs trimétalliques $\text{CoNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-109-
III.1. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec	-109-
III.2. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy	-115-
III.3. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal	-121-
III.4. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}$ -REF	-127-
III.5. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec	-134-
III.6. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal	-139-

Annexe 1 : Caractérisations *ex-situ*

Catalyseurs oxydes

ATG-DSC

Les analyses thermiques (ATG-DSC) présentées dans le chapitre 4 ont été effectuées sur un LABSYS evo STA1600.

Les poudres ont été broyées au préalable et 20 mg sont placés dans un creuset en alumine. Les échantillons sont chauffés entre température ambiante et 500°C avec une rampe en température de 10°C/min sous flux d'air.

Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées avec un Bruker D2 Phaser en utilisant une source d'électrons $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) disponible au Synchrotron SOLEIL.

Les mesures sont effectuées avec un porte échantillon tournant afin d'éviter les orientations préférentielles, avec des enregistrements utilisant un pas de mesure de 0,02°, un temps d'acquisition d'une seconde dans un domaine en 2θ allant de 5 à 80°. Les spectres des composés sensibles à l'air CoS_2 , Co_9S_8 et Ni_3S_2 du chapitre 4 ont été enregistrés en utilisant un porte échantillon surmonté d'un dôme permettant l'analyse des échantillons sous atmosphère inerte.

Spectroscopie Raman

Les analyses Raman *ex-situ* des chapitres 3 et 4 ont été effectuées au Synchrotron SOLEIL, sur un spectromètre Raman microprobe RXN Systems, de la marque Kaiser Optical Systems dont la longueur d'onde excitatrice est à 532 nm.

Les spectres Raman *ex-situ* du chapitre 5 ont été collectés à l'UCCS sur un spectromètre Raman Labram infinity de type XY de la marque Horiba Jobin-Yvon, équipé 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. Les spectres ont été enregistrés dans la zone spectrale 200-1800 cm^{-1} , avec 3 acquisitions de 30 secondes. Les extrudés sont broyés et l'analyse est effectuée sur 10 grains pour permettre de conclure quant à l'homogénéité.

Toutes les analyses Raman *in-situ* ont été effectuées avec un spectromètre Raman RXN1 de la marque Kaiser Optical Systems en utilisant la raie à 532 nm d'un laser à semi-conducteur. La résolution moyenne est de 2 cm^{-1} , dans la zone spectrale 150-4000 cm^{-1} . Le rayon laser a été focalisé avec un objectif Mitutoyo de 32 mm de long (amplification x20, puissance à la position de l'échantillon de 11 mW). Un spectre est collecté toutes les 90 secondes et environ 46 mg de catalyseur sont placés dans la cellule Harrick.

Catalyseurs sulfurés

Microscopie électronique à transmission (MET)

Les clichés de microscopie électronique à transmission ont été obtenus avec un microscope FEI Tecnai G2 20, équipé d'un cristal d'hexaborure de lanthane (LaB_6) fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Pour toutes les analyses, le catalyseur préalablement broyé est sulfuré pendant 2 heures à 400°C sous un flux de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90). La poudre sulfurée est

ensuite mise en suspension dans une solution d'éthanol avant d'en déposer une goutte sur une grille de microscopie.

Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les décompositions du molybdène et du cobalt dans le cadre de cette thèse sont basées sur les travaux de Gandubert et al.[1] Nous avons également veillé à ce que les ratios Mo/Al obtenus pour les largeurs à mi-hauteur soient en accord avec ceux déterminés dans la publication.

Mo ⁶⁺ PHASE			
Contribution	Binding energy (± 0.10 eV)	Peak area	FWHM (± 0.10 eV)
Mo3d _{5/2}	233.00 (A)	B	C #
Mo3d _{3/2}	A + 3.15	B * 0.62	C * 0.94
Mo _x O _y PHASE			
Contribution	Binding energy (± 0.10 eV)	Peak area	FWHM (± 0.10 eV)
MoS _x O _y 3d _{5/2}	229.84 (G)	H	I #
MoS _x O _y 3d _{3/2}	G + 3.15	H * 0.62	I * 0.94
MoS ₂ PHASE			
Contribution	Binding energy (± 0.10 eV)	Peak area	FWHM (± 0.10 eV)
MoS ₂ 3d _{5/2}	229.10 (D)	E	F #
MoS ₂ 3d _{3/2}	D + 3.15	E * 0.68	F * 1.21

Figure S1 : Paramètres XPS utilisés pour la décomposition du spectre Mo 3d [1]

Co ²⁺ PHASE			
Contribution	Binding energy (± 0.10 eV)	Peak area	FWHM (± 0.10 eV)
Main peak Co2p _{3/2}	781.51 (A)	B	C #
Main peak Co2p _{1/2}	797.36 (A + 15.85)	B * 0.42	C * 1.02
Peak1	A + 2.07	B * 0.27	C * 0.92
Peak2	A + 5.12	B * 0.94	C * 1.97
Peak3	A + 9.92	B * 0.01	C * 0.49
Peak4	A + 17.50	B * 0.14	C * 1.08
Peak5	A + 21.72	B * 0.47	C * 1.62
Peak6	A + 25.20	B * 0.04	C * 0.99
Peak7	A - 4.27	B * 0.12	C * 1.46

Co ₉ S ₈ PHASE			
Contribution	Binding energy (± 0.10 eV)	Peak area	FWHM (± 0.10 eV)
Main peak Co2p _{3/2}	778.09 (G)	H	I #
Main peak Co2p _{1/2}	793.00 (G + 14.91)	H * 0.53	I * 1.30
Peak1	G + 2.04	H * 0.60	I * 2.16
Peak2	G + 17.78	H * 0.21	I * 1.56
Peak3	G + 22.99	H * 0.30	I * 3.80

CoMoS PHASE			
Contribution	Binding energy (± 0.10 eV)	Peak area	FWHM (± 0.10 eV)
Main peak Co2p _{3/2}	778.64 (D)	E	F #
Main peak Co2p _{1/2}	793.55 (D + 14.91)	E * 0.50	F * 1.45
Peak1	D + 1.31	E * 0.15	F * 1.13
Peak1	D + 5.15	E * 0.06	F * 2.26
Peak2	D + 16.77	E * 0.15	F * 1.66
Peak3	D + 21.53	H * 0.18	F * 3.17

Figure S2 : Paramètres XPS utilisés pour la décomposition du spectre Co 2p [1]

Pour le nickel les décompositions ont été effectuées en utilisant le tableau de contrainte déterminé par K. Ben Tayeb pendant sa thèse et développé à l'IFP [2].

Phase	Contribution	Energie de liaison (eV)	Intensité	Largeur à mi-hauteur (eV)
NiS	Ni 2p _{3/2}	852,6 (A)	B	C
	Ni 2p _{1/2}	870 (A + 17,4)	B*0,5	C*1,29
	Sat. 1	A + 1,84	B*2,04	C*0,58
	Sat. 2	A + 5,8	B*2,24	C*0,42
	Sat. 3	A + 19,3	B*2,90	C*0,40
	Sat. 4	A + 23,9	B*4,60	C*0,50
NiWS	Ni 2p _{3/2}	853,7 (D)	E	F
	Ni 2p _{1/2}	871,1 (D + 17,4)	E*0,57	F*1,39
	Sat. 1	D + 1,82	E*0,08	F*0,77
	Sat. 2	D + 7,33	E*0,14	F*1,54
	Sat. 3	D + 20,12	E*0,05	F*1,14
	Sat. 4	D + 23,81	E*0,21	F*2,33
Ni(2+)	Ni 2p _{3/2}	856,4 (G)	H	I
	Ni 2p _{1/2}	873,8 (G + 17,4)	H*0,38	I*0,96
	Sat. 1	G + 2,16	H*1,20	I*1,23
	Sat. 2	G + 6,13	H*0,75	I*1,80
	Sat. 3	G + 19	H*0,17	I*1,14
	Sat. 4	G + 24,12	H*0,69	I*2,55

Figure S3 : Paramètres XPS utilisés pour la décomposition du spectre Ni 2p (l'indication « Sat » désigne les satellites associés aux deux contributions principales) [2]

Hydrodésulfuration du thiophène

Le test catalytique est réalisé à pression atmosphérique sur 200 mg du catalyseur dans un microréacteur en verre. Le catalyseur est utilisé sous forme de grains de taille égale comprise entre 300 et 500 µm.

Avant le test, le catalyseur est activé par sulfuration in-situ avec un mélange H₂/H₂S dans les proportions 90/10 et sous un débit total de 100 mL.min⁻¹. La sulfuration s'effectue à 400 °C pendant 2 heures avec une rampe de montée en température de 6 °C.min⁻¹. Ensuite, le four est refroidi jusqu'à la température de réaction désirée de 300°C et le thiophène est entraîné par l'hydrogène dans le réacteur. 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 20 mL.min⁻¹.

Après une attente d'une heure pour la stabilisation des produits de la réaction, le mélange gazeux est prélevé toutes les 40 min et injecté dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Trois prélèvements sont effectués pendant le test et les chromatogrammes obtenus montrent des pics caractéristiques du butane, butène 2 cis et trans, butène 1 et thiophène non converti. La conversion est alors calculée selon l'équation suivante :

$$X\% = \frac{\sum \frac{S(\text{produit})}{4}}{\frac{S(\text{thio})}{3,4} + \sum \frac{S(\text{produit})}{4}}$$

avec :

- S (produit) : surfaces des produits de désulfuration (butane, butène 2 cis et trans et butène 1)

- S (thio) : surface de thiophène non converti

Le facteur de surface 4 s'explique par le nombre d'atomes de carbone présents dans le butane, tandis que le facteur de surface du thiophène 3,4 est attribué de façon conventionnelle.

Références bibliographiques

- [1] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, and E. Payen, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Surface Quantification of Sulfided CoMoP Catalysts Relation Between Activity and Promoted Sites Part I : Influence of the Co / Mo Ratio," *oil gas Sci. Technol.*, vol. 62, no. 1, pp. 79–89, 2007.
- [2] K. Ben Tayeb, "Voies de préparation innovantes pour les catalyseurs d'hydrocraquage nickel-tungstène supportés. Intérêt de l'utilisation de précurseurs hétéropolyanioniques," Université de Lille 1, 2009.

ANNEXE 2 : Synthèses et caractérisations d'oxysulfures et sulfures de molybdène	- 6 -
<i>I. Les oxy-sulfures de molybdène ($Mo_xS_yO_z$)</i>	<i>- 6 -</i>
I.1. $(NH_4)_2MoO_2S_2$	- 6 -
I.2. $\{MoOS_2\}$	- 8 -
I.3. $[(CH_3)_4N]_2Mo_2O_2S_2(S_2)_2$	- 11 -
I.4. $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$	- 13 -
<i>II. Les sulfures de molybdène (Mo_xS_y)</i>	<i>- 17 -</i>
II.1. $(NH_4)_2MoS_4$	- 17 -
II.2. $[Mo_2S_4(S_2CNEt_2)_2]$	- 19 -
II.3. $(NH_4)_2Mo_3S(S_2)_6$	- 21 -
II.4. $[Mo_3S_4(Acac)_3(H_2O)_3]_4 \cdot SiW_{12}O_{40}$	- 24 -
II.4.1. Synthèse de $(NH_4)_2Mo_3S_7Cl_6$	- 24 -
II.4.2. Synthèse du composé à structure cubane $[Mo_3S_4(acac)_3(H_2O)_3]_4 \cdot SiW_{12}O_{40}$	- 26 -
<i>III. Sulfurations en température des composés modèles au molybdène</i>	<i>- 29 -</i>
III.1. Décomposition en température de $(NH_4)_2MoS_4$	- 29 -
III.2. Sulfuration de $(NH_4)_2MoO_2S_2$	- 30 -
III.3. Sulfuration de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$	- 34 -
III.4. Sulfuration de $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot nH_2O$	- 37 -
III.5. Sulfuration de $[Mo_3S_4(acac)_3(H_2O)_3]_4 \cdot SiW_{12}O_{40}$	- 39 -
<i>Références bibliographiques</i>	<i>- 42 -</i>

ANNEXE 2 : Synthèses et caractérisations d'oxysulfures et sulfures de molybdène

Dans cette première annexe seront décrites les synthèses utilisées pour former les structures de références contenant dans la sphère de coordination des oxygènes et des sulfures autour du molybdène. Les composés préparés possèdent différents degrés d'oxydation du molybdène, ce qui nous permettra de construire une corrélation entre position de l'énergie du seuil d'absorption du molybdène, degré d'oxydation formel et environnement chimique pour des composés représentatifs de ceux que nous sommes susceptibles de rencontrer pendant l'activation de nos catalyseurs.

Les composés décrits ci-dessous ont été caractérisés par spectroscopie Raman, par diffraction des rayons X à température ambiante et par spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température (77 K) dans un cryostat à azote liquide. Les paramètres utilisés pour l'extraction des spectres XAS sont les suivants : $E_0=20016,5$ eV, pré-seuil de -150 à -60 eV, normalisation de 150 eV à 1287 eV, domaine de la fonction spline de 0 à 17 Å et enfin domaine dans l'espace du vecteur d'onde k de 3,5 à 14,6 Å⁻¹ avec une fenêtre d'apodisation pour la transformée de Fourier de type kaiser-bessel (avec dk égal à 2).

I. Les oxy-sulfures de molybdène ($Mo_xS_yO_z$)

Nous avons synthétisé et caractérisé 4 composés oxysulfures : $(NH_4)_2MoO_2S_2$, $(NH_4)_2MoOS_2$, $[(CH_3)_4N]_2Mo_2O_2S_2(S_2)_2$ et $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$.

I.1. $(NH_4)_2MoO_2S_2$

La synthèse de $(NH_4)_2MoO_2S_2$ est réalisée selon le protocole de McDonald et al.[1] $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 6H_2O$ (5 g) est dissous dans une solution contenant du NH_4OH concentré (25 mL) et de l'eau distillée (15 mL). Le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace puis un flux de H_2S est doucement passé à la surface de la solution pendant 2 heures causant la précipitation du produit. Après arrêt du flux de H_2S le mélange réactionnel est maintenu 5 min à 0°C. Le solide rouge obtenu est isolé par filtration, lavé à l'éthanol puis à l'éther et séché en dessiccateur sous vide.

La structure cristallographique de $(NH_4)_2MoO_2S_2$ présente deux liaisons Mo-O terminales, à 1,72 Å ainsi que deux liaisons Mo-S terminales, à 2,21 Å (figure S1).[2]

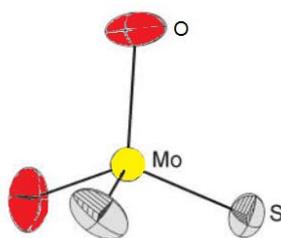


Figure S1 : Structure de l'anion $MoO_2S_2^{2-}$

Le solide rouge obtenu a été caractérisé par spectroscopie Raman. L'utilisation de la spectroscopie Raman est particulièrement adaptée pour des composés oxysulfures puisqu'il est possible de visualiser sur le spectre des raies caractéristiques des vibrations Mo-O et de Mo-S.

Le spectre Raman (figure S2) obtenu est totalement en accord avec la littérature, les positions des raies sont rigoureusement identiques à celles reportées dans [3][4]. En effet, la raie la plus intense à

473 cm^{-1} est attribuée aux vibrations symétriques $\nu_s(\text{Mo}=\text{S})$ des liaisons Mo-St, alors que la raie à 506 cm^{-1} correspond aux vibrations asymétriques $\nu_{as}(\text{Mo}=\text{S})$. Les deux raies à 819 et 799 cm^{-1} correspondent aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons terminales Mo-O respectivement, $\nu(\text{Mo}=\text{O})$. Les raies suivantes sont liées à la déformation de liaisons : à 307 cm^{-1} $\delta(\text{MoO}_2)$, à 246 cm^{-1} $\delta(\text{OMoS})$ et à 200 cm^{-1} $\delta(\text{MoS}_2)$.

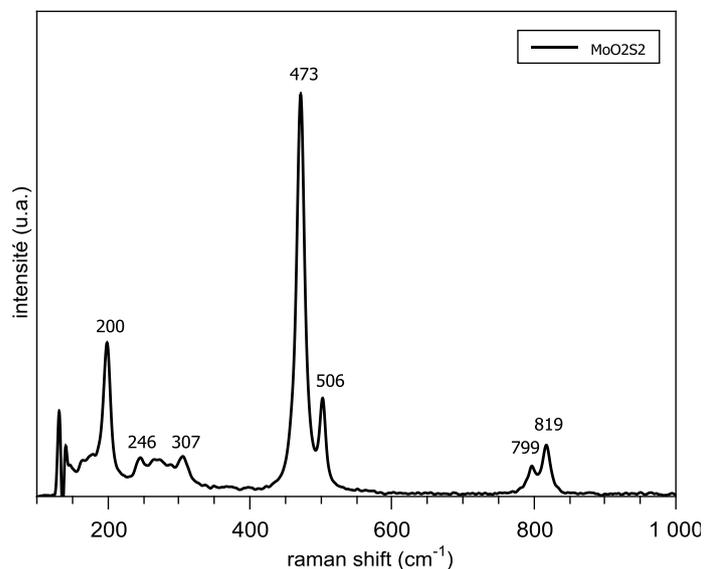


Figure S2 : Spectre Raman de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ (785 nm, 6 mW, 1secx10acq, moyenne de 6 spectres)

Le composé a également été caractérisé par diffraction des rayons X, et le résultat est présenté en figure S3. L'analyse du spectre DRX confirme la pureté du composé synthétisé, car par comparaison avec la fiche PDF 00-053-0049 associée, tous les pics sont attribués à des plans cristallins de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$.

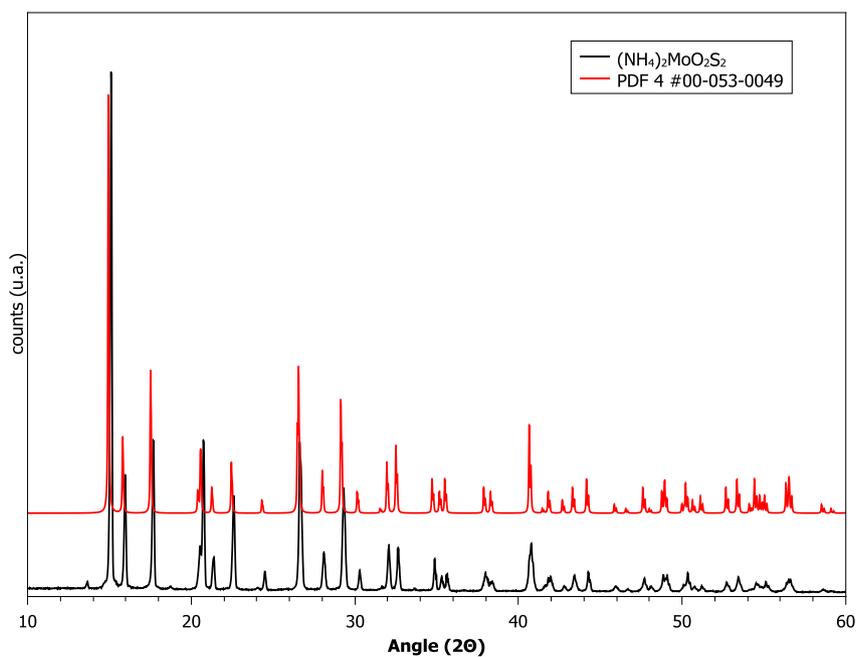


Figure S3 : Spectre de diffraction des rayons X de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ et fiche PDF associée 00-053-0049

On remarque sur le spectre XANES présenté figure S4 des caractéristiques à la fois des oxydes de molybdène et des sulfures de molybdène. En effet il y a un pré-seuil caractéristique d'un oxyde suivi d'un début d'épaule caractéristique d'un sulfure de molybdène. La position de $E_{1/2}$ est à 20013,1 eV, et elle sera à corréliser à un composé dans lequel le molybdène présente un degré d'oxydation formel +VI dans un environnement oxy-sulfure.

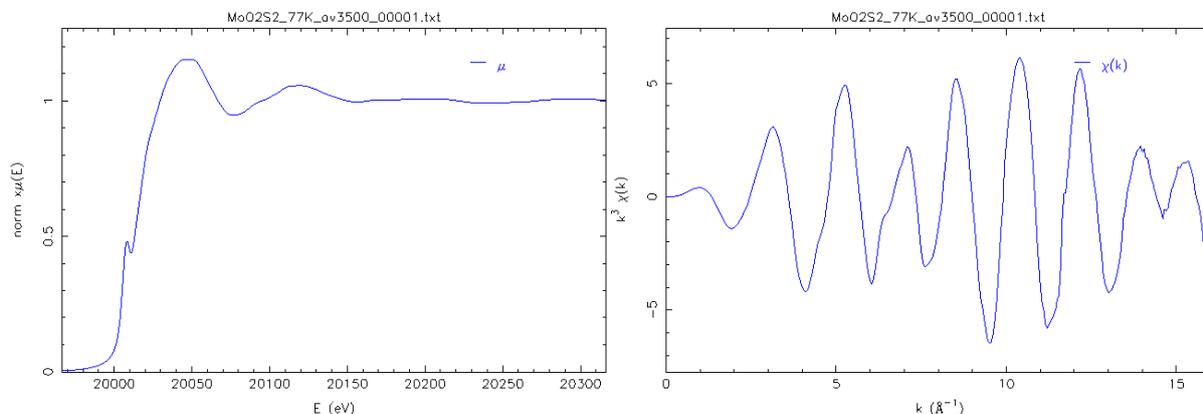


Figure S4 : Spectre XANES et oscillations EXAFS de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ mesurés à 77 K

La transformée de Fourier (figure S5) des oscillations EXAFS (figure S4) du spectre de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ obtenu par spectroscopie d'absorption des rayons X est présentée figure S5. Une simulation est effectuée entre 1 et 2,4 Å. Les résultats (tableau 1) sont en accord avec la structure cristallographique puisque l'on retrouve la liaison Mo- O_t à 1,75 Å et la liaison Mo- S_t à 2,22 Å.[2] Il ne s'agit pas d'une structure polymérique, il n'y a donc pas de contributions Mo-Mo en second plus proche voisins. Le massif observé entre 3,0 et 3,8 Å peut être relié à de la diffusion multiple ou à la présence de contribution entre le molybdène et les contre cations. Le spectre XAS obtenus sont également en accord avec les résultats obtenus dans la publication de Genuit et al.[2]

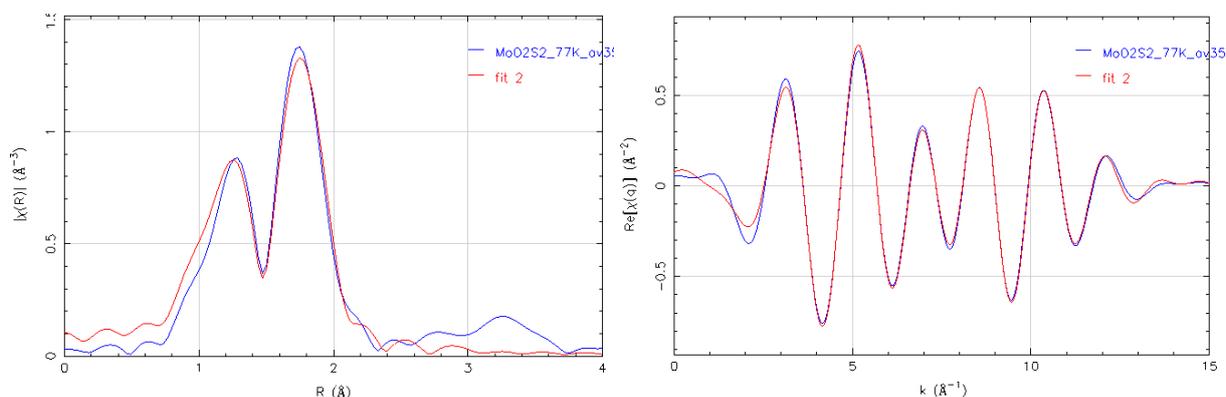


Figure S5 : Transformée de Fourier (espace R et q) de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$

Tableau 1 : Résultats de la simulation de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ à 77 K en considérant que la diffusion simple

Mo	R(Å) DRX	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
O_t	1,72	1,75	2*	0,0025	4,62	0,011	249
S_t	2,21	2,22	2*	0,0003			

* valeurs issues de la structure cristalline, fixées dans la simulation

I.2. $\{\text{MoOS}_2\}$

Genuit et al.[2] ont décrit la préparation de $\{\text{MoOS}_2\}$ à partir de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ (voir I.1.1.). Une solution de 25 mL d'acide chlorhydrique (1M) est ajoutée sous agitation rapide à une solution

contenant 2 g de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ dans 100 mL d'eau distillée. Un précipité marron foncé se forme instantanément, il est filtré et lavé avec de l'eau. Le précipité est séché en dessiccateur sous vide.

Ce composé est décrit par Genuit et al.[2] comme un composé amorphe et est étudié par les auteurs comme un potentiel intermédiaire obtenu lors de l'activation des catalyseurs d'hydrodésulfuration à base de molybdène. Cette phase est également proposée par Weber et al.[4] comme un produit de la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$. Le caractère amorphe du composé synthétisé est confirmé par diffraction des rayons X présentée figure S6 qui est en accord avec celui publié en [2]. Les pics fins ne sont en revanche pas attribués, et aucun diffractogramme ne peut être calculé puisque la structure amorphe n'a pas permis l'obtention d'une structure cristallographique. On peut cependant dire que les pics observés ne sont pas issus d'une dégradation de $\{\text{MoOS}_2\}$ en MoS_2 ou MoO_3 .

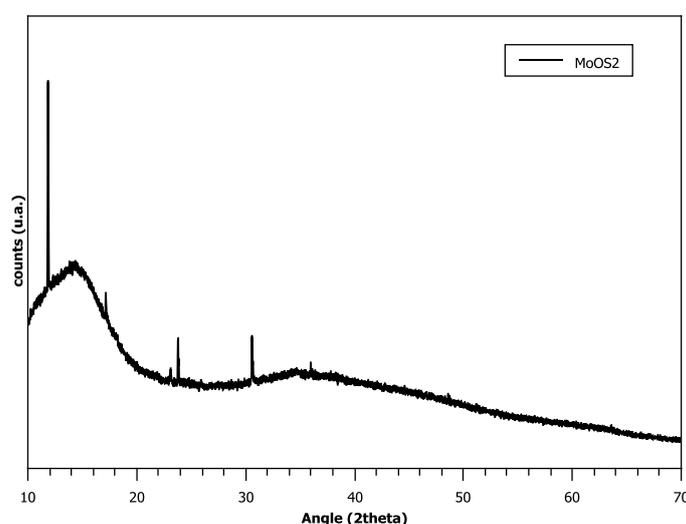


Figure S6 : spectre de DRX de $\{\text{MoOS}_2\}$

Sur la base des résultats RPE, IR et d'absorption X, Genuit et al.[2] ont proposé un modèle structural pour $\{\text{MoOS}_2\}$ présenté figure S7. Il s'agit d'une espèce oligomérique avec des molybdènes (V) pontés par des ligands sulfures, des oxygènes terminaux et des ligands disulfures.

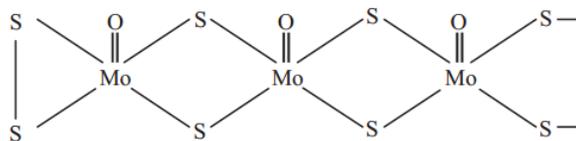


Figure S7 : schéma de la structure de $\{\text{MoOS}_2\}$ proposée par Genuit et al. [2]

Sur le spectre Raman de $\{\text{MoOS}_2\}$ présenté figure S8 on observe à 963 cm^{-1} la vibration associée à la liaison $\text{Mo}=\text{O}$ terminale. Le massif centré sur 540 cm^{-1} contient les vibrations des liaisons disulfures en général de type pontantes. A 437 et 471 cm^{-1} sont observés les vibrations des liaisons $\text{Mo}-\text{S}_p$ et $\text{Mo}-\text{S}_t$ respectivement. Le spectre Raman obtenu est en accord avec le spectre Infrarouge publié par Weber et al.[4]

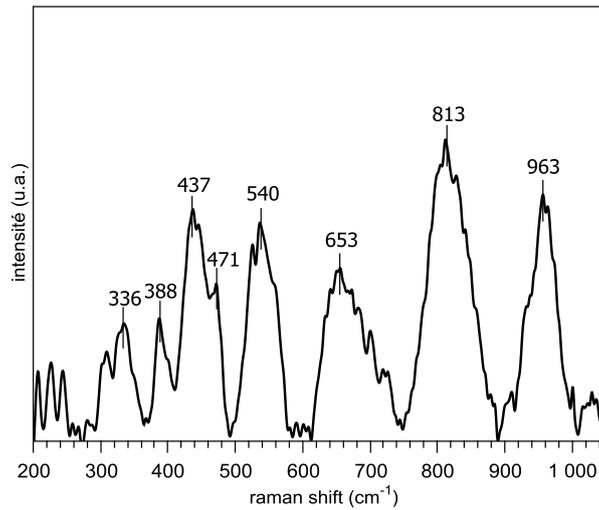


Figure S8 : spectre Raman de $\{MoOS_2\}$ (785 nm, 12 mW, 15secx20acq, moyenne de 6 spectres)

Pour ce composé, le degré d'oxydation formel du molybdène est +V d'après la RPE réalisée par Genuit et al.[2] La position du $E_{1/2}$ observée figure S9 est à 20011,4 eV.

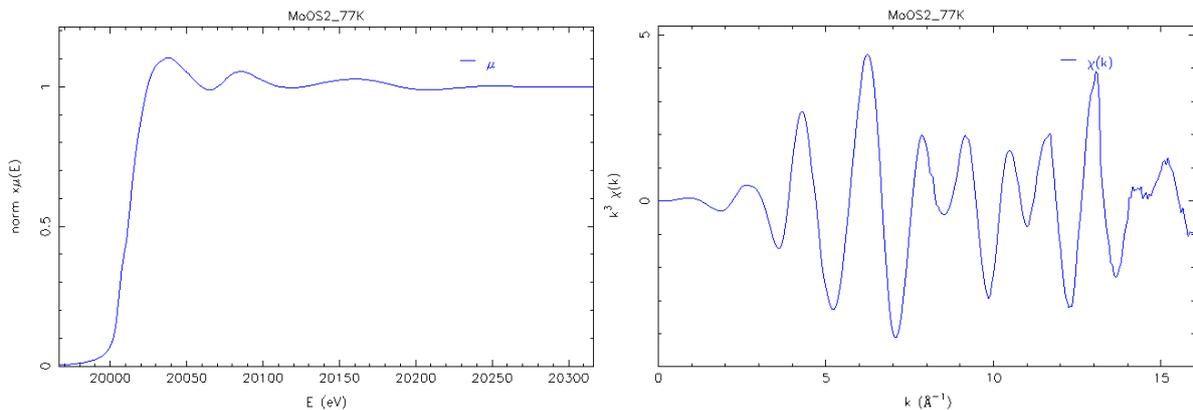


Figure S9 : Spectre XANES et oscillations EXAFS de $\{MoOS_2\}$ mesurées à 77 K

Nous avons donc considéré pour la simulation des spectres XAS (figure S10) obtenus la structure de polymérisation en chaîne proposée par Genuit et al.[2]

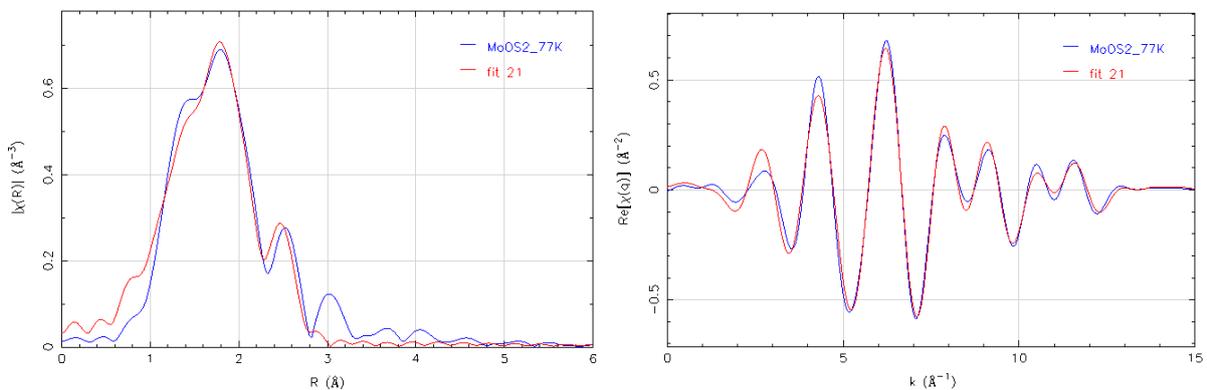


Figure S10 : Transformée de Fourier du spectre EXAFS mesuré à 77 K pour $\{MoOS_2\}$ et simulation associée dans l'espace R et q pour une structure de type polymérisation en chaîne.

Tableau 2 : Résultats de la simulation de $\{MoOS_2\}$ à 77 K pour une structure de type polymérisation en chaîne

Mo	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
O _t	1,66	0,8 ± 0,1	0,0005	-2,48	0,025	1213
S _p	2,30	1,8 ± 0,2	0,004			
{S ₂ }	2,45	2,3 ± 0,2	0,004			
Mo	2,83	0,6 ± 0,1	0,003			

Pour obtenir une bonne simulation du spectre XAS expérimental, il faut une contribution Mo-O de type terminale à 1,66 Å, des liaisons Mo-S pontantes et disulfures à 2,30 et 2,45 Å ainsi qu'une contribution Mo-Mo à 2,83 Å qui correspond à la structure de {MoOS₂} attendu.

I.3. [(CH₃)₄N]₂Mo₂O₂S₂(S₂)₂

La synthèse de [(CH₃)₄N]₂Mo₂O₂S₂(S₂)₂ se fait également à partir de (NH₄)₂MoO₂S₂ selon la procédure décrite par Rittner et al.[5] Une solution de (NH₄)₂MoO₂S₂ (1,8 g) dans de l'eau distillée (25 mL) est chauffée à reflux pendant 10 min. On ajoute ensuite 0,5 g de NaOH et 0,8 g de [(CH₃)₄N]Cl dans 75 mL d'eau. Le refroidissement de la solution permet la précipitation de [(CH₃)₄N]₂[Mo₂O₂S₂(S₂)₂], qui est ensuite lavé successivement avec de petites portions d'eau distillée, d'éthanol et d'éther. On obtient alors des cristaux de couleur orange-rouge.

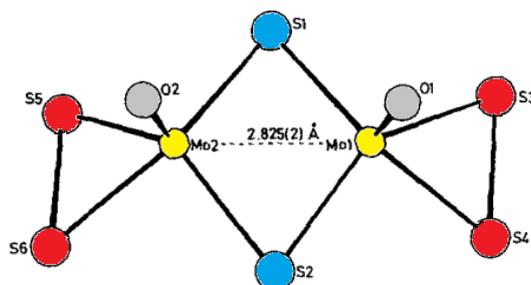


Figure S11 : Schéma de la structure de l'anion [Mo₂O₂S₂(S₂)₂]²⁻ [5]

La structure de l'anion [Mo₂O₂S₂(S₂)₂]²⁻ présentée figure S11 est un dimère de molybdène dans lequel les deux centres métalliques sont des Mo(V), et possédant des liaisons molybdène-oxygène terminales, deux ligands sulfures pontants entre chaque molybdène ainsi que deux ligands terminaux de type disulfures.

Le spectre Raman de [(CH₃)₄N]₂[Mo₂O₂S₂(S₂)₂] (figure S12) montre des vibrations dans la région caractéristique des vibrations des oxydes de molybdène, correspondant aux vibrations Mo-O terminales symétriques et antisymétriques à 941 et 953 cm⁻¹. Dans la région caractéristique des vibrations des sulfures se trouve la raie à 517 cm⁻¹ caractéristique d'un groupe disulfure terminal. Il y a ensuite les vibrations caractéristiques des liaisons Mo-S pontantes à 364 et 423 cm⁻¹, ainsi que les vibrations des liaisons Mo-S terminales entre 258 et 280 cm⁻¹. En dessous de 200 cm⁻¹ se trouve les vibrations d'élongation des unités Mo-S-Mo. Le spectre Raman obtenu est en accord avec la littérature [6]. La vibration à 753 cm⁻¹ est due aux contre-cations ammonium.[7]

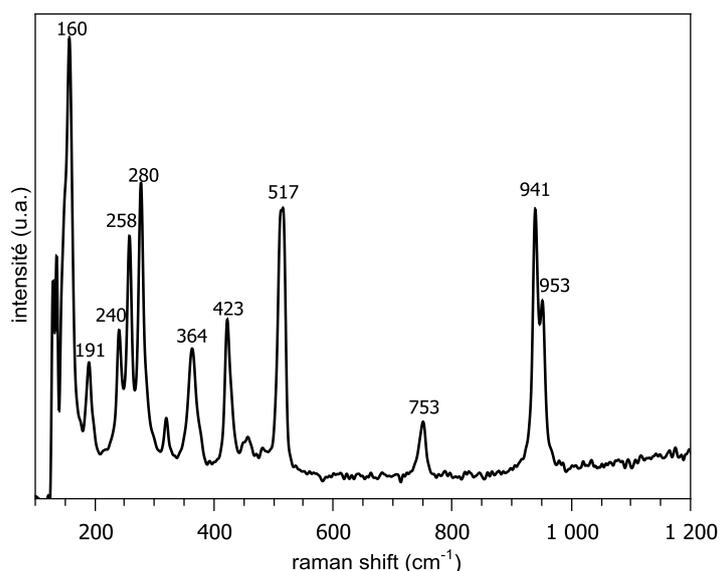


Figure S12 : Spectre Raman de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$ (785 nm, 6 mW, 6secx10acq, moyenne de 5 spectres)

L'analyse par diffraction des rayons X est présentée figure S13 avec la diffraction théorique calculée à partir de la structure publiée par Clegg et al.[8] On remarque que les deux diffractogrammes ne sont pas superposables. La diffraction ne permet pas de conclure quant à la pureté du composé synthétisé.

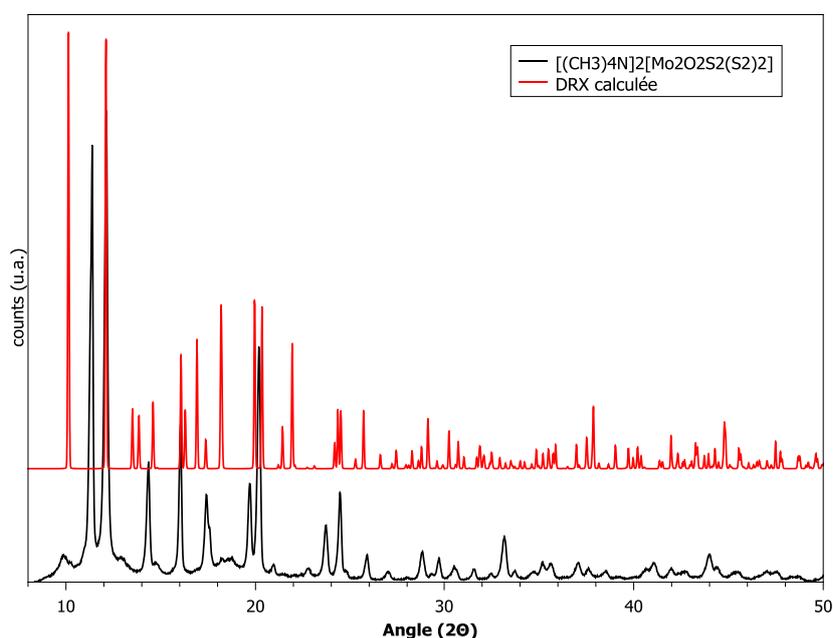


Figure S13 : spectre de diffraction des rayons X de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$

Le spectre de spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température (77K) est présenté figure S14. A partir du spectre XANES on détermine comme position $E_{1/2}$ l'absorption dans la rampe à la valeur d'absorbance 1/2 à 20011,4 eV. Cette valeur est à associer au degré d'oxydation formel Mo(V) que possède le molybdène dans la structure $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$.

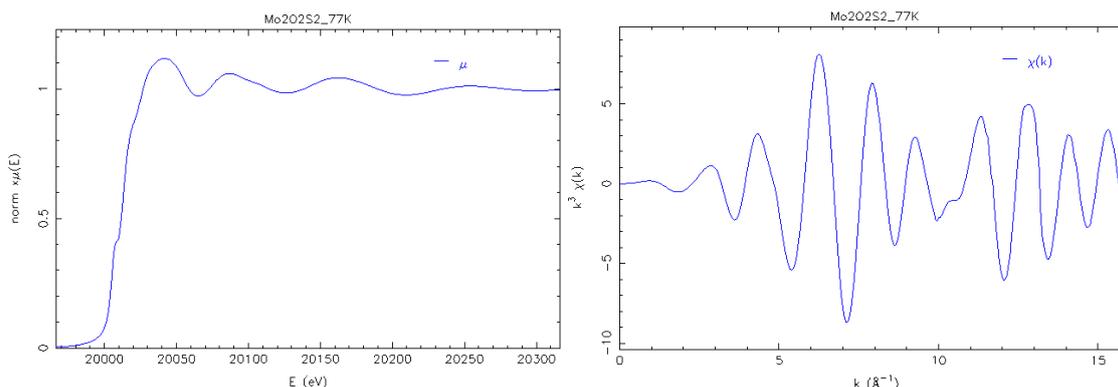


Figure S14 : Spectre XANES et oscillations EXAFS de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$ mesurées à 77 K

La simulation de la transformée de Fourier (figure S15) du spectre EXAFS (figure S14) de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$ enregistré à 77 K est en accord avec la structure cristallographique.[8] En effet comme reporté tableau 3, on retrouve la contribution Mo-O terminales à 1,68 Å, les quatre contributions Mo-S à 2,34 et 2,40 Å et enfin la contribution Mo-Mo à 2,85 Å.

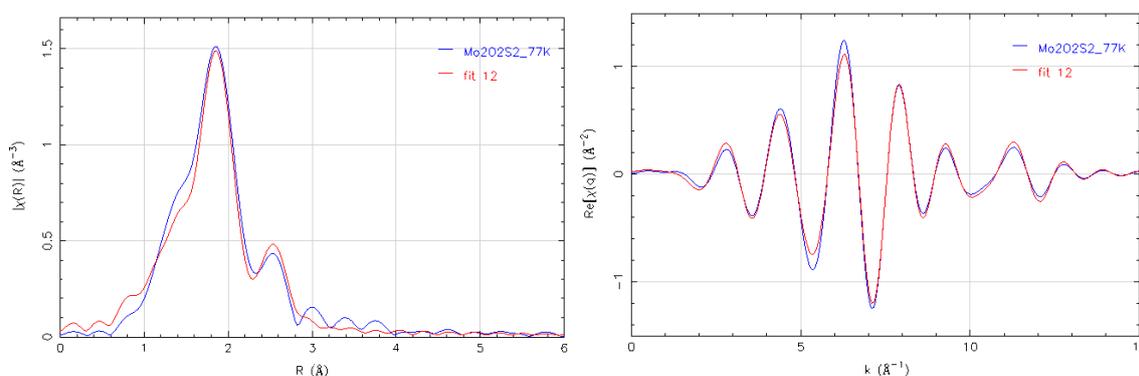


Figure S15 : Transformée de Fourier du spectre EXAFS mesuré à 77 K pour $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$ et simulation associée dans les espaces R et q.

Tableau 3 : Résultats de la simulation de la transformée de Fourier $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$ mesuré à 77 K

Mo	R(Å) DRX	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
O _t	1,67	1,68	1*	0,001	-0,87	0,007	863
S _p	2,32	2,34	2*	0,002			
{S ₂ } _t	2,41	2,40	2*	0,002			
Mo	2,82	2,85	1*	0,001			

* valeurs issues de la structure cristalline, fixées dans la simulation

Cette voie de synthèse nous a bien permis de synthétiser le composé $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$, ce qui a été confirmé par spectroscopie Raman et spectroscopie d'absorption des rayons X. En revanche la diffraction des rayons X n'est pas en accord avec la structure publiée dans la littérature [8].

I.4. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$

La synthèse de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ se fait en autoclave en utilisant un mélange de molybdate de sodium Na_2MoO_4 , de soufre élémentaire et d'hydroxyde de tetraméthylammonium dans de l'ammoniac (ratios molaires 1 :5 :1).[9] Le mélange est chauffé à 130°C pendant 5 jours et le solide orange obtenu est lavé avec de l'eau, du CS_2 et de l'acétone.

La structure de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ est en réalité composée de trois unités $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)$ reliées entre elles par des liaisons $\text{Mo}-\mu_3\text{S}-\text{Mo}$. En effet il existe dans la structure deux soufres de type $\mu_3\text{-S}$ aussi appelé « apical » permettant la formation du trimère de sous unités dimériques. Il y a deux types de molybdènes différents dans la structure et tous les deux possèdent une liaison avec un oxygène terminal ainsi qu'une liaison avec un soufre pontant. La différence entre les deux molybdènes s'effectue sur la nature des ligands sulfures, puisque dans un cas ils sont terminaux (Mo2 sur la figure S16) alors que l'autre molybdène est relié aux deux soufres « apical » (Mo1 sur la figure S16).

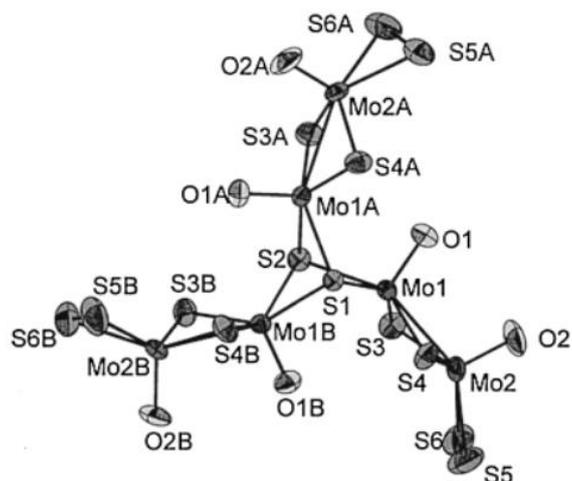


Figure S16 : structure cristallographique de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ [9]

L'anion $(\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14})^{4-}$ possède une structure proche de celle de l'anion $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$ et donc un spectre Raman (figure S17) qui présente des vibrations similaires au composé présenté dans le paragraphe précédent. On retrouve les liaisons $\text{Mo}-\text{O}$ terminales à 928 et 942 cm^{-1} , qui ont dans ce cas des proportions inversées par rapport à $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$, les vibrations antisymétriques étant plus intenses. Dans la région caractéristique des vibrations des sulfures se trouve la raie à 516 cm^{-1} caractéristique d'un groupe disulfure terminal. Il y a ensuite les vibrations caractéristiques des liaisons $\text{Mo}-\text{S}$ pontants à 362 et 429 cm^{-1} , ainsi que les vibrations des liaisons $\text{Mo}-\text{S}$ terminales entre 240 et 275 cm^{-1} . En dessous de 200 cm^{-1} se trouve les vibrations dues aux blocs $\text{Mo}-\text{S}-\text{Mo}$. Les raies des liaisons $\text{Mo}-\mu_3\text{-S}$ se situent à 363 et à 470 cm^{-1} selon les auteurs.[9]

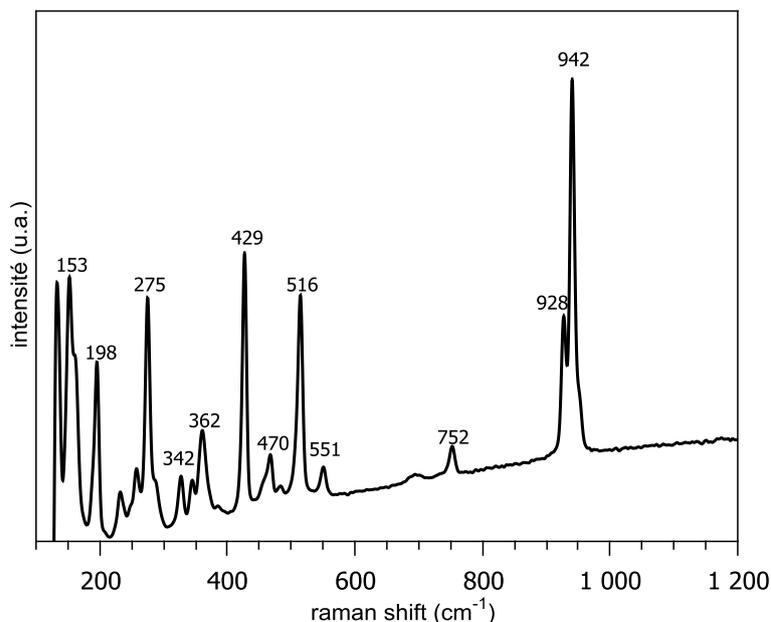


Figure S17 : spectre Raman de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ (785 nm, 6 mW, 1secx10acq, moyenne de 5 spectres)

Le spectre de diffraction des rayons X sur poudre (figure S18) confirme que le produit synthétisé est bien $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ puisque les pics obtenus correspondent à la fiche PDF4 01-076-5575. On a en revanche 4 pics, signalés par un astérisque vert sur la figure S18, avec notamment un pic intense à $12,3^\circ$, qui ne font pas partis de la structure. Les pics supplémentaires ne proviennent pas du précurseur molybdate de sodium, qui n'aurait pas réagi, puisque celui-ci possède une raie intense à 30° en diffraction, qui n'est pas visible ici.[10][11] Si l'impureté présente sur le spectre de diffraction est un précurseur de départ n'ayant pas totalement réagit elle n'a pas d'impact sur le spectre d'absorption des rayons X que nous pouvons parfaitement simuler en considérant la structure cristallographique présentée figure 16.

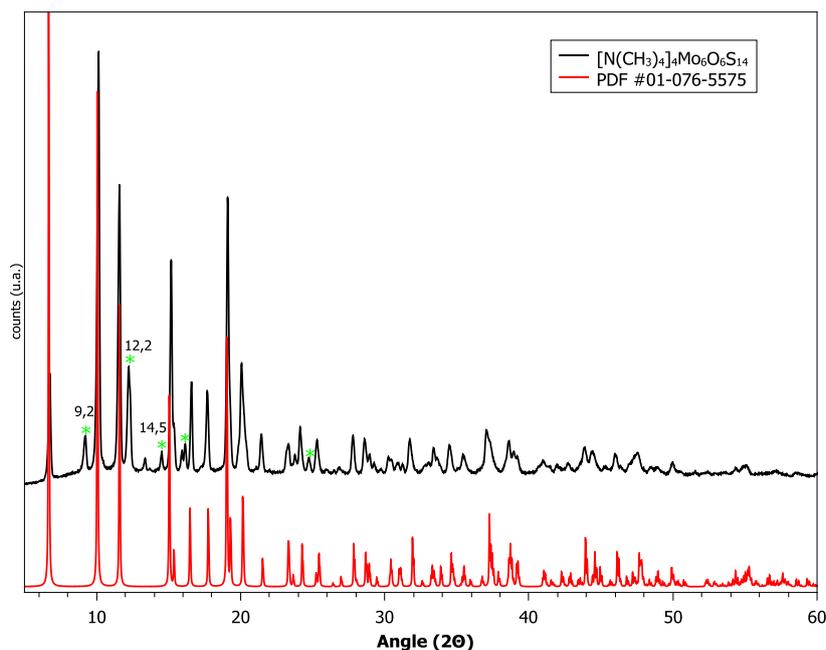


Figure S18 : spectre DRX de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ et fiche PDF associée 01-076-5575

Le composé est également caractérisé par spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température (77K). Les spectres XANES et EXAFS sont présentés figure S19.

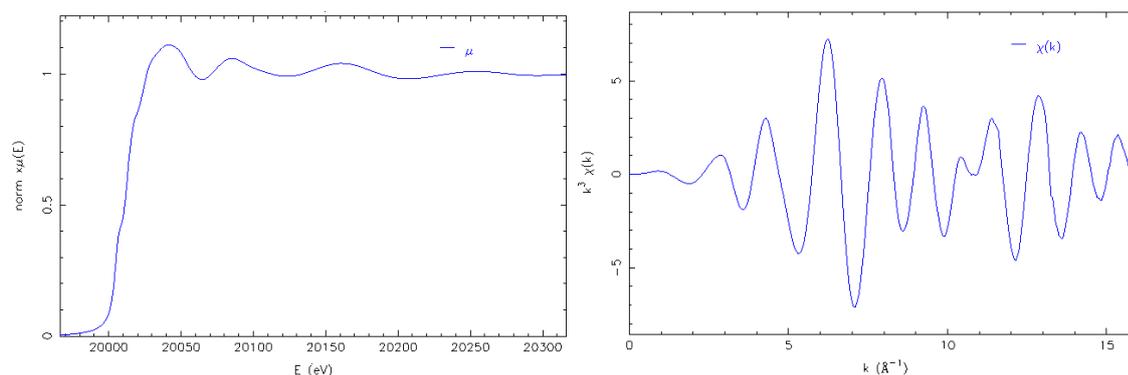


Figure S19 : Spectre XANES et oscillations EXAFS de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ mesuré à 77 K

L'énergie de la position à mi-hauteur du seuil est à 20011,2 comme nous l'avons déjà rencontré pour d'autres composés avec un molybdène au degré d'oxydation +V. La transformée de Fourier du spectre EXAFS ainsi que la simulation associée (figure S20) sont en accord avec la structure cristallographique du composé [9]. En effet on a bien une liaison Mo-O_t à 1,68 Å, 4 liaisons Mo-S à 2,32 et 2,44 Å. Il y a deux contributions de seconds voisins molybdène, une à 2,84 Å et l'autre à plus grande distance, 3,47 Å, correspondant à l'unité Mo-(μ³)S-Mo.

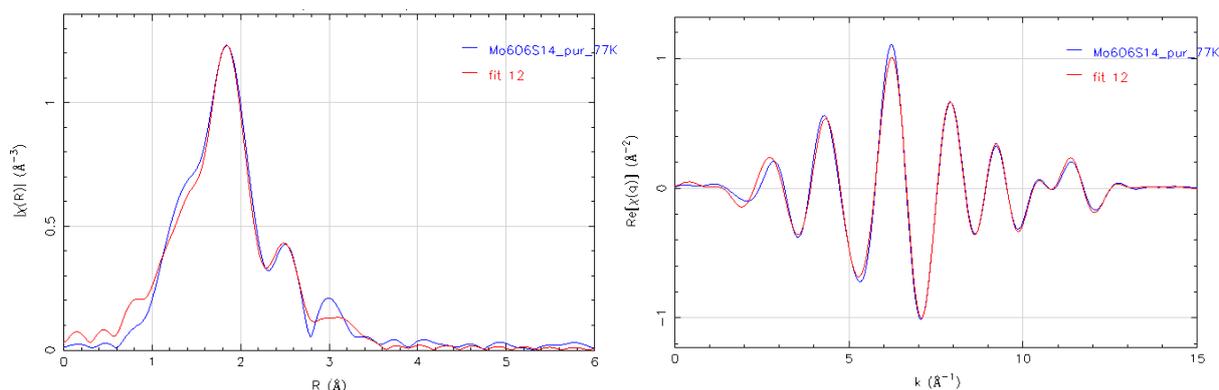


Figure S20 : Transformée de Fourier (espace R et q) du spectre EXAFS de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ mesuré à 77 K et simulation associée

Tableau 4 : Résultats de la simulation de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$

Mo	R(Å) DRX	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
O _t	1,68	1,68	1*	0,0005	-1,89	0,011	884
S _p	2,32	2,32	2*	0,0009			
μ ₃ -S	2,39	2,44	1*	0,0011			
{S ₂ } _t	2,47	2,44	1*	0,0011			
Mo	2,81	2,84	1*	0,0020			
Mo	3,41	3,47	1*	0,0065			

* valeurs issues de la structure cristalline, fixées dans la simulation

Pour obtenir une bonne simulation du spectre expérimental, les liaisons Mo-O et Mo-S (à 2,32 Å) sont nécessaires, ce qui est en accord avec les données cristallographiques. En revanche, les deux liaisons Mo-S à 2,39 et 2,47 Å que l'on observait dans le fichier cristallographique sortent à une distance moyenne 2,44 Å. Enfin on retrouve les contributions Mo-Mo à 2,84 et 3,47 Å.

Le composé synthétisé $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ présente donc une impureté visible en diffraction des rayons X mais qui n'interfère pas avec le spectre obtenu par absorption des rayons X.

II. Les sulfures de molybdène (Mo_xS_y)

Dans cette partie, les synthèses et caractérisations de 4 composés sont décrites : $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$, et le composé à structure cubane $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

II.1. $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

La synthèse de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ est effectuée en dissolvant 35 g d'heptamolybdate d'ammonium dans 300 mL de NH_4OH à 20% et en y faisant buller du sulfure de dihydrogène jusqu'à saturation. On observe alors la précipitation de cristaux rouges de tetrathiomolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. [1] La structure cristallographique de l'anion MoS_4^{2-} (figure S21) est très simple puisque l'on a un atome de molybdène en configuration tétraédrique avec quatre liaisons Mo-S terminales identiques à 2,18 Å. [12]

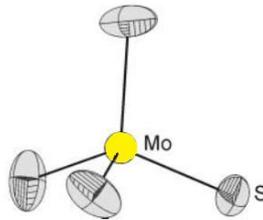


Figure S21 : structure de l'anion MoS_4^{2-} [12]

Le spectre Raman de MoS_4 présenté figure S22 est en accord avec la littérature [6] puisqu'on obtient bien à 457 et à 478 cm^{-1} les vibrations intenses symétriques et asymétriques $\nu(\text{Mo-S}_i)$ et à 188 cm^{-1} la déformation $\delta(\text{MoS}_4)$.

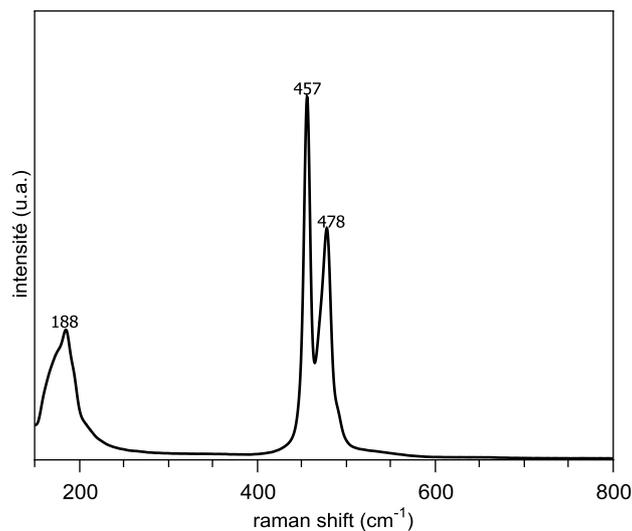


Figure S22 : spectre Raman de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (785 nm, 6 mW, 1secx10acq, moyenne de 2 spectres)

La position des pics sur le spectre de diffraction (figure S23) correspond bien à la structure de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, en revanche les intensités ne sont pas les mêmes que celles reportées dans la fiche PDF

00-048-1662. L'échantillon obtenu présente une morphologie en bâtonnets, ce qui peut en diffraction des rayons X entraîner une orientation préférentielle influençant les intensités relatives des pics obtenus.

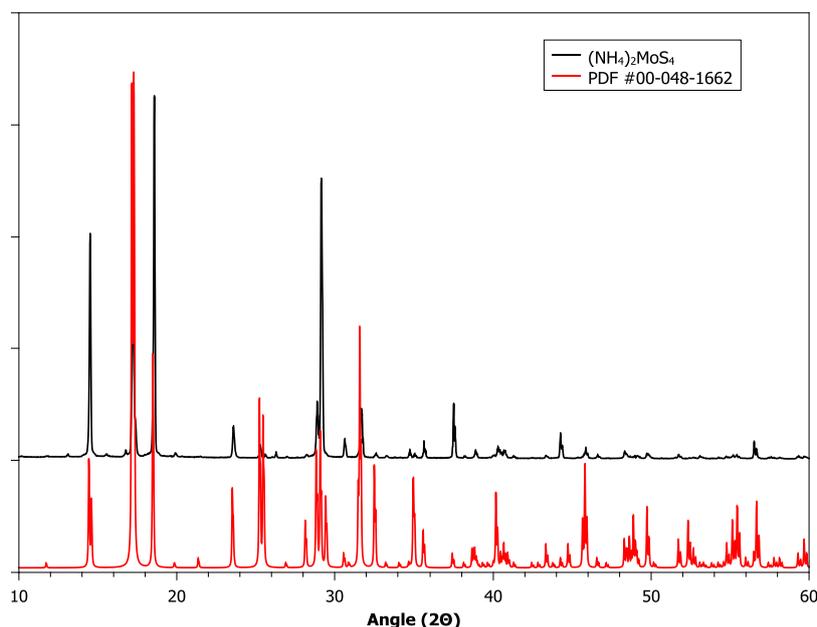


Figure S23 : spectre DRX de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ et fiche PDF 00-048-1662

La position en énergie du $E_{1/2}$ du molybdène (VI) de MoS_4 se trouve à 20010,9 eV (figure S24).

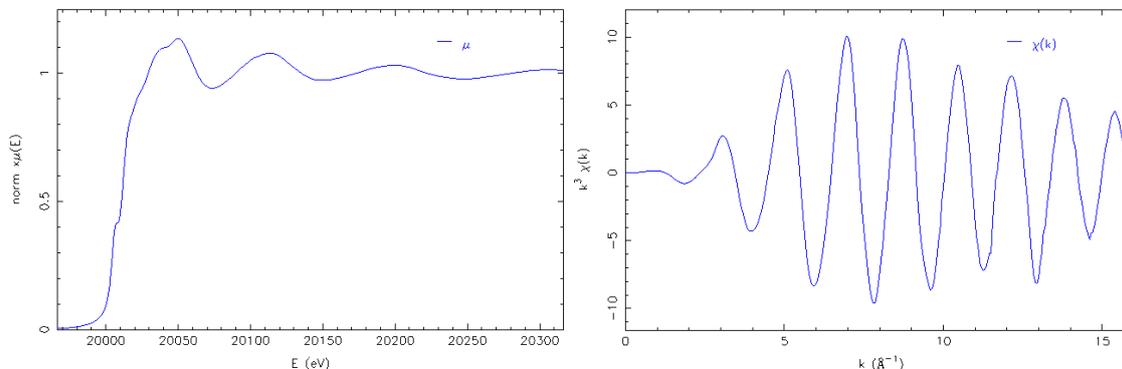


Figure S24 : Spectre XANES et oscillations EXAFS de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ mesurés à 77 K

La simulation (figure S25) est en accord avec la structure cristallographique [12], on a uniquement 4 liaisons Mo-S pour des ligands de type sulfures terminaux à 2,20 Å.

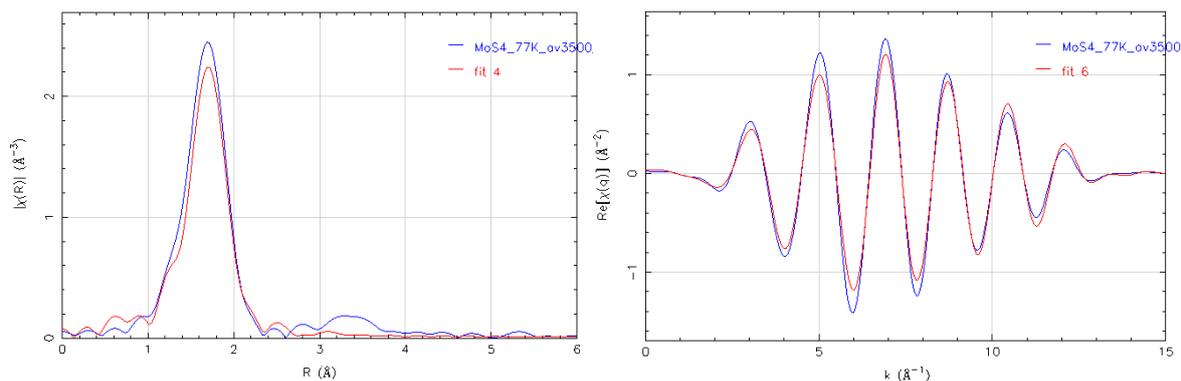


Figure S25 : transformée de Fourier des oscillations EXAFS (espace R et q) mesuré à 77 K et simulation associée de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

Tableau 5 : Résultats de la simulation de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

Mo	R(Å) DRX	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S _t	2,18	2,20	4*	0,0004	-0,35	0,007	3846

* valeurs issues de la structure cristalline, fixées dans la simulation

II.2. $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$

La synthèse de $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ s'effectue selon le protocole décrit par Savjani et al.[13] en deux étapes, avec un intermédiaire de réaction qui est $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$. Dans un premier temps, $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ est préparé sous atmosphère contrôlée d'argon. Du MoCl_5 (5 g) est lentement ajouté (formation de HCl gazeux) à 80 mL d'eau dégazée. La solution est ensuite maintenue à 5°C pendant l'évaporation sous vide du HCl gazeux formé, durant 1 heure. Le flux d'argon est ensuite réinjecté dans le mélange réactionnel à température ambiante. Une solution de $\text{NaS}_2\text{CNET}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4,1 g) dans du méthanol dégazé (225 mL) est ensuite ajoutée au mélange. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant 30 min. On obtient alors un précipité marron clair qui est filtré, lavé avec un mélange eau/éthanol (1:3, 2x75 mL) et séché sous vide une nuit.

Pour former $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$, $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ (3 g) est dissous, sous N_2 , dans du p-xylène (150 mL) avec 1,2 g de P_4S_{10} , avant de chauffer à reflux pendant 3 heures. La solution est ensuite filtrée à chaud puis refroidie à température ambiante, formant une poudre microcristalline orange-rouge. Le solide formé est filtré, lavé avec du toluène froid (2x30 mL) et séché une nuit dans un dessiccateur sous vide.

La structure de $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ [14] (figure S26) est un dimère où les deux molybdènes sont reliés par deux ligands sulfures pontants. Chaque molybdène possède un soufre terminal et deux sulfures provenant des ligands $[\text{S}_2\text{CNET}_2]^-$.

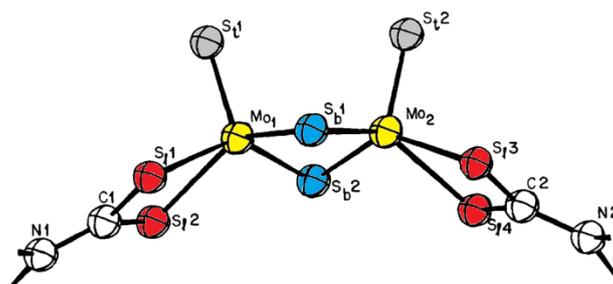


Figure S26 : structure de $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ [14]

Il n'existe pas dans la littérature de spectre Raman de $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$. Par analogie avec les autres sulfures de molybdène on peut dire qu'en dessous de 200 cm^{-1} on trouve la vibration de l'entité $\text{Mo-S}_2\text{-Mo}$ (figure S27). Les déformations des liaisons Mo-S terminales sont à 270 cm^{-1} et celles des sulfures pontants sont à 395 cm^{-1} . Les vibrations à 692 et 719 cm^{-1} sont dans la région des amines et peuvent donc être associées au ligand diethyldithiocarbamate CNET_2 . [15]

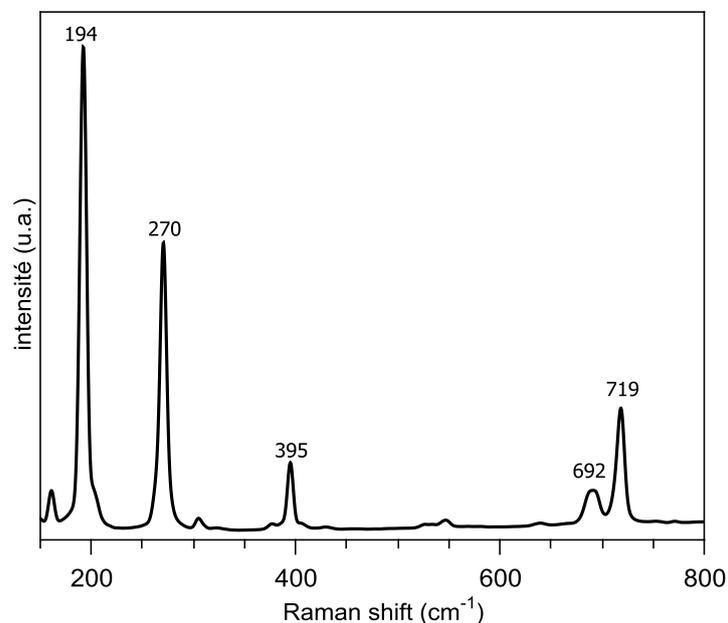


Figure S27 : spectre Raman de $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ (785 nm, 6 mW, 1secx10acq, moyenne de 3 spectres)

Le spectre de diffraction a été calculé en utilisant les données cristallographiques publiées dans [14]. On remarque que les deux diffractogrammes ne sont pas superposables (figure S28). La diffraction ne permet pas de conclure quant à la pureté du composé synthétisé.

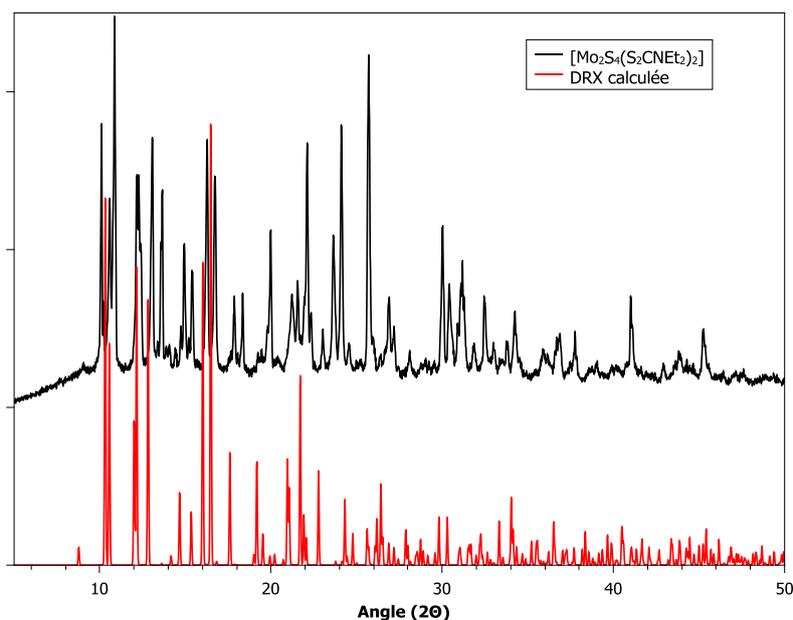


Figure S28 : spectre DRX de $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$

Le composé $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ présente deux molybdènes au degré d'oxydation (V). Le spectre XANES en figure S29 présente une position de rampe d'absorption $E_{1/2}$ à 20010,9 eV.

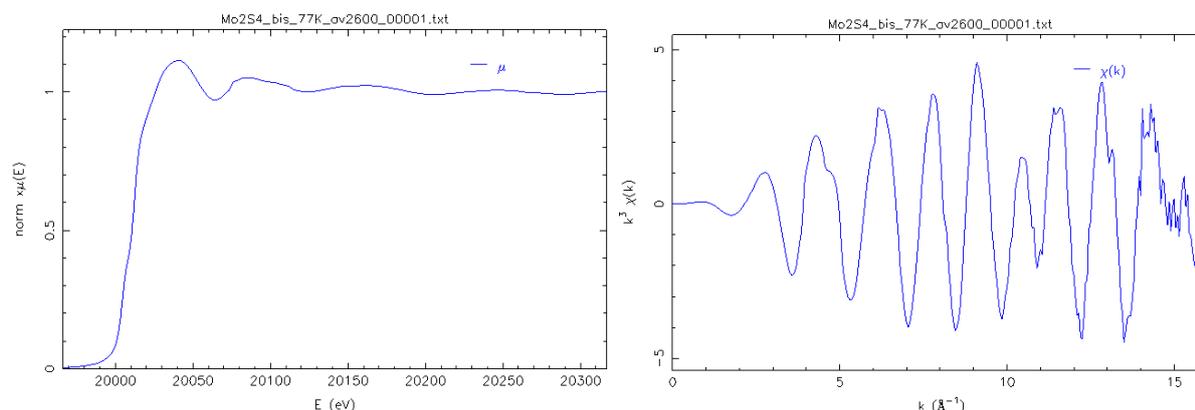


Figure S29 : Spectre XANES et oscillations EXAFS de $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ mesurés à 77 K

Le spectre de la simulation ainsi que les résultats obtenus sont présentés figure S30 et tableau 6. On remarque que les distances obtenues sont proches des distances cristallines, sauf pour les soufres terminaux, S_t . En effet, pour cette contribution l'écart est important (1,87 Å vs. 2,04 Å) et la valeur que nous obtenons est plus proche de la distance Mo- S_t du composé analogue, $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_2]$ [16] reportée à 1,94 Å.

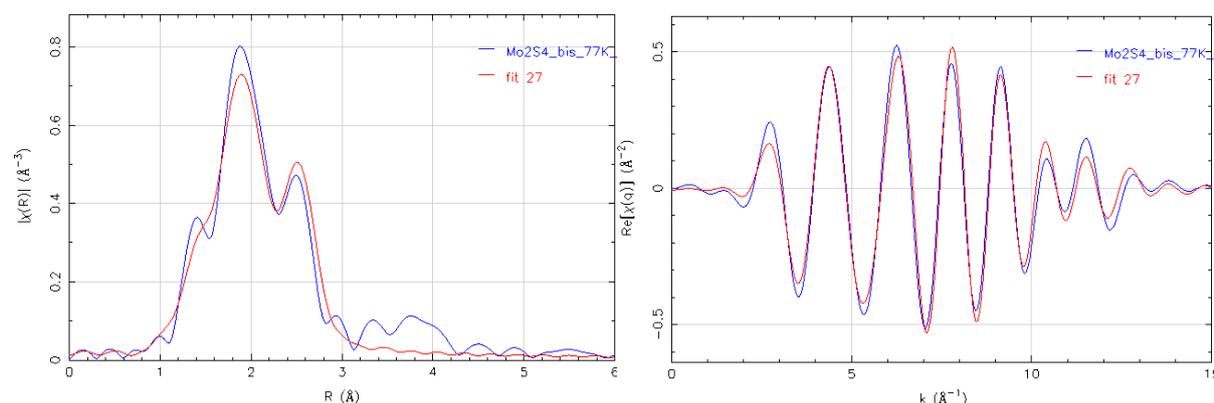


Figure S30 : transformée de Fourier des oscillations EXAFS mesurés à 77 K (espace R et q) et simulation associée de $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$

Tableau 6 : Résultats de la simulation de $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$

Mo	R(Å) DRX	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
S_t	2,04	1,87	1*	0,0188	-2,79	0,018	661
S_p	2,31	2,27	2*	0,0188			
S_l	2,45	2,41	2*	0,0033			
Mo	2,80	2,85	1*	0,0006			

* valeurs issues de la structure cristalline [14], fixées dans la simulation

II.3. $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$

La formation de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$ se fait selon la procédure décrite par Karin Marchand dans sa thèse de doctorat.[17] Du $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (35 g) est dissous dans 300 mL d'ammoniaque à 20%. Après dissolution, la solution translucide est sulfurée en faisant buller du H_2S jusqu'à saturation. La précipitation de cristaux rouges de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_4$ est alors observée. La solution contenant les cristaux

est laissée à reposer une nuit à 4°C. On ajoute ensuite 16 g de soufre élémentaire, puis la solution est portée à ébullition pendant 24h. $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$ est le solide qui est récupéré par filtration, lavé à l'eau puis à l'éthanol et séché en dessiccateur sous vide.

Dans la structure de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$ [18] chaque métal est coordonné à 2 disulfures pontants entre atome de molybdène (en bleu, figure S31) ainsi qu'à 1 disulfure terminal (en rouge, figure S31). Cette structure possède également un soufre dit « apical » (en vert, figure S31) qui est commun aux trois atomes de molybdènes et qui possède donc une distance de liaison plus courte (2,36 Å contre 2,45 Å en moyenne pour un disulfure pontant).

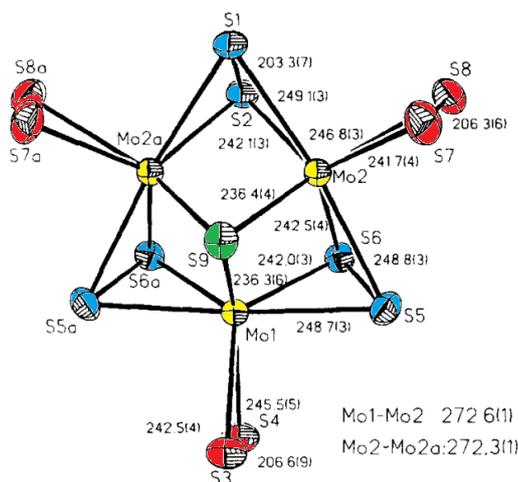


Figure S31 : structure de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [18]

Le spectre Raman de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$ est en accord avec la littérature (figure S32) [18]. On retrouve à 550 cm^{-1} les vibrations $\nu(\text{S-S})$ pour un ligand disulfure pontant. La raie à 473 cm^{-1} correspond à la vibration du soufre lié aux 3 atomes de molybdène $\nu(\text{Mo}_3\text{-S})$, que l'on retrouve également dans le composé $\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$. Entre 280 et 400 cm^{-1} se trouvent les vibrations des liaisons d'élongation $\nu(\text{Mo-S})$ et enfin entre 150 et 220 cm^{-1} on trouve les vibrations des liaisons « Mo-Mo ».

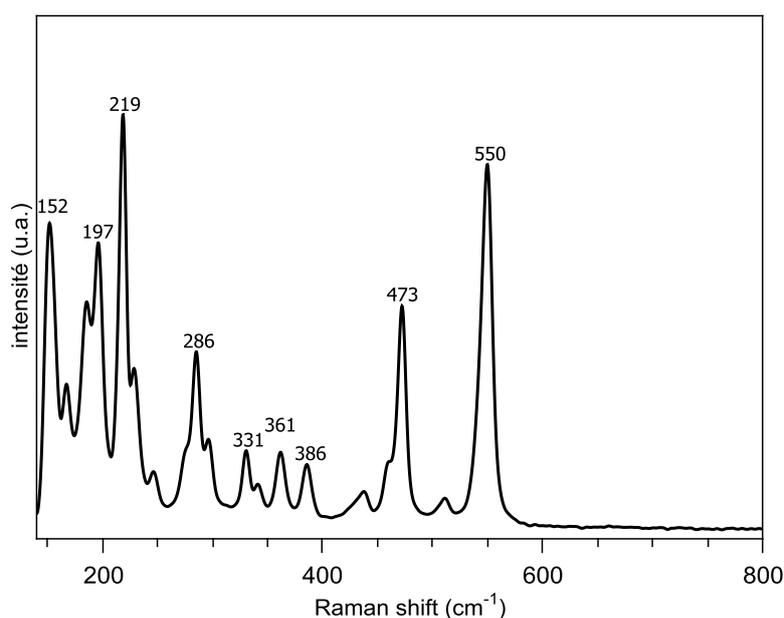


Figure S32 : spectre Raman de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$ (785 nm, 6 mW, 1secx10acq, moyenne de 5 spectres)

Le diffractogramme de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(S_2)_6$ est en partie en accord avec la fiche JCPDS 76-2038 obtenue dans la littérature [19] ainsi que la fiche PDF 4 #04-010-0963 (figure S33). Les deux premiers pics à $10,3^\circ$ et $11,0^\circ$ sont associés aux plans (110) et (020). Il y a ensuite à $16,6^\circ$ et $17,7^\circ$ respectivement les plans (-111) et (001). En revanche le pic à $23,3^\circ$ n'est pas associé à la structure de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(S_2)_6$ et peut être dû à une impureté.

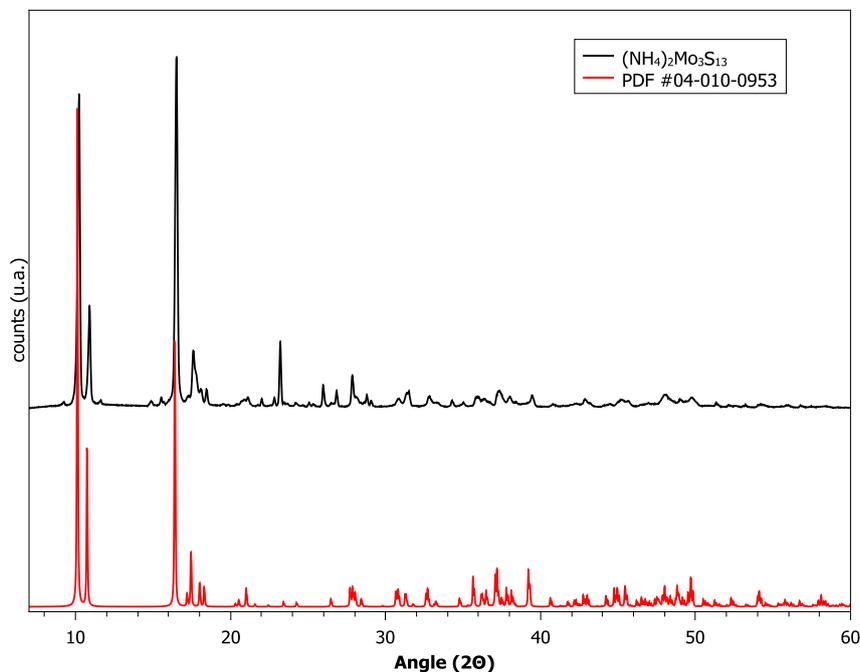


Figure S33 : spectre DRX de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(S_2)_6$ et fiche PDF associée 04-010-0953

Pour le composé $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(S_2)_6$ dans lequel le degré d'oxydation formel du molybdène est Mo(IV) la position de la rampe d'absorption $E_{1/2}$ se trouve à 20010,2 eV sur le spectre XANES obtenu à basse température et présenté figure S34.

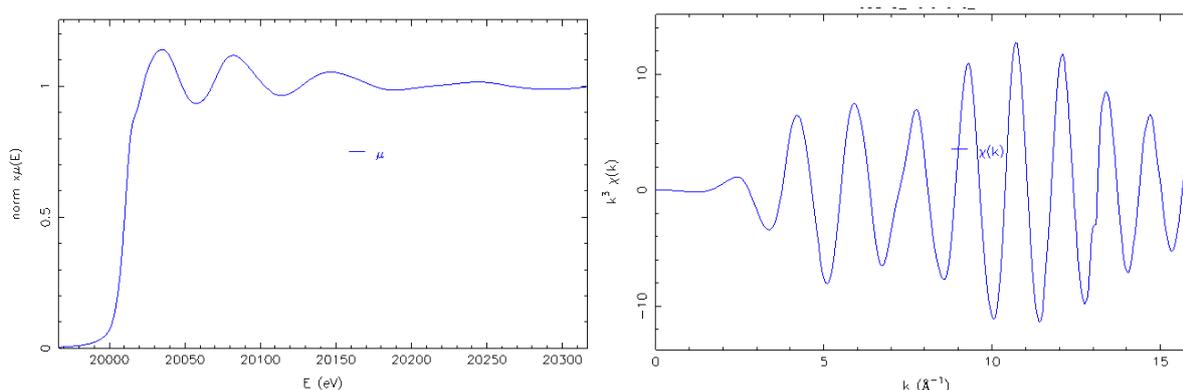


Figure S34 : Spectre XANES et oscillations EXAFS de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(S_2)_6$ mesurés à 77 K

La simulation de la transformée de Fourier (figure S35) des oscillations EXAFS (figure S34) du spectre $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(S_2)_6$ possède une contribution Mo-S à 2,38 Å correspondant au sulfure de type μ^3 -S. A 2,45 Å on a une contribution de 6 atomes de soufre à une distance moyenne de 2,45 Å, correspondant au ligand disulfure terminal et disulfures pontants Mo-S. Enfin le pic entre 2 et 3 Å est simulé par une contribution Mo-Mo à 2,73 Å caractéristique des composés polynucléaires Mo(IV).

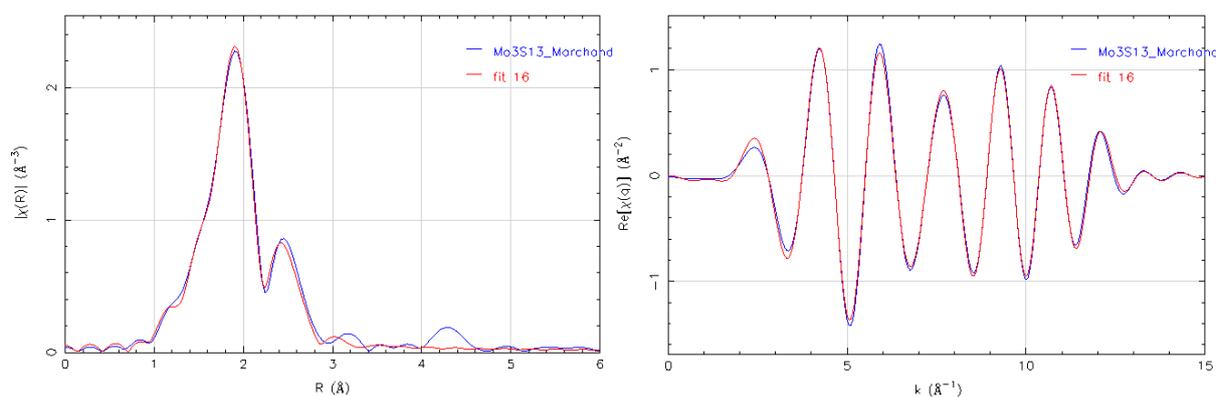


Figure S35 : transformée de Fourier des oscillations EXAFS mesurés à 77 K (espace R et q) et simulation associée de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$

Tableau 8 : Résultats de la simulation de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$

	R(Å) DRX	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
$\mu_3\text{-S}$	2,36	2,38	1*	0,0094	-3,56	0,002	411
$\{\text{S}_2\}$	2,45	2,45	6*	0,0025			
Mo-Mo	2,72	2,73	2*	0,0024			

* valeurs issues de la structure cristalline, fixées dans la simulation

II.4. $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

Le composé à structure cubane est synthétisé en deux étapes.[17]

II.4.1. Synthèse de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$

On commence par former $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$ en dissolvant $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$ (20 g) dans 300 mL de HCl à 35% vol. La solution est portée à ébullition pendant 1 heure. Elle jaunit, ce qui est dû à la formation de soufre élémentaire. Après filtration à chaud, le filtrat recueilli contient $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6^{2-}$. Le filtrat est refroidi dans un bain de glace puis laissé à reposer une nuit à 4°C pour permettre la formation de cristaux oranges de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$ qui sont ensuite extraits par filtration et séchés dans un dessiccateur.

Le composé intermédiaire $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$ est caractérisé par spectroscopie Raman. Les raies obtenues sont en accord avec celles reportés pour l'anion $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$ dans la littérature [20]. Les auteurs ont en effet reporté les vibrations $\nu(\text{S-S})$ pour un ligand disulfure pontant à 568, ainsi que d'autres vibrations caractéristiques à 461, 395, 362, 332, 290 et 230 cm^{-1} qui correspondent à celles obtenues figure 41. La fréquence à 463 cm^{-1} (qui est très petite dans notre spectre comme dans la littérature [20]) est reportée comme étant caractéristique des vibrations impliquant $\mu_3\text{-S}$ alors que la vibration intense localisée à 568 cm^{-1} est associée aux vibrations des liaisons disulfures.

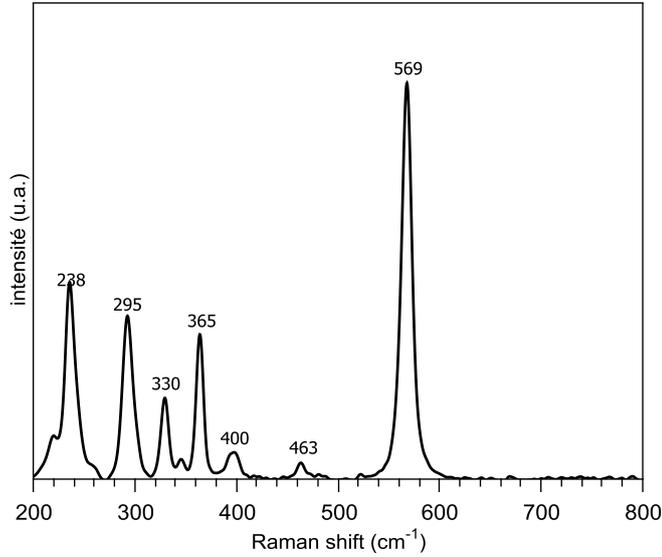


Figure S36 : spectre Raman du composé intermédiaire $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$ (785 nm, 6 mW, 1secx10acq, moyenne de 6 spectres)

Le spectre XAS mesuré à 77 K présente un saut de seuil à mi-hauteur de 20011,0 eV associé à un molybdène au degré d'oxydation (IV) (figure S37).

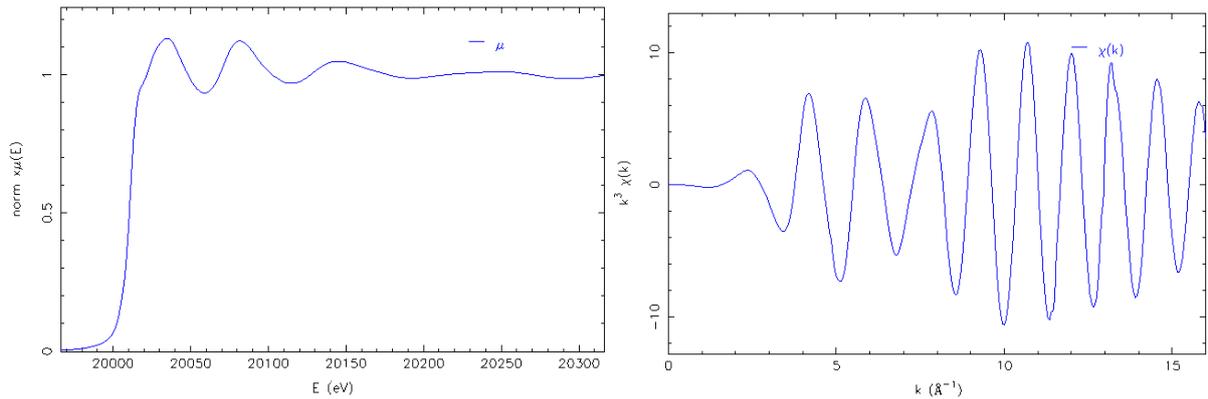


Figure S37 : Spectre XANES et oscillations EXAFS de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4.\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ mesurés à 77 K

Les paramètres structuraux issus de la simulation (tableau 9) sont en accord avec la structure cristallographique de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$. [21]

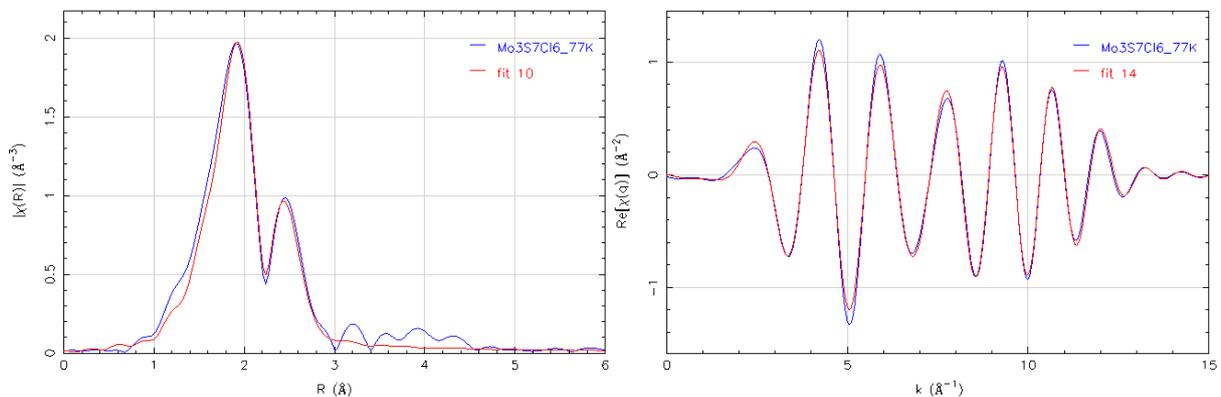


Figure S38 : transformée de Fourier des oscillations EXAFS mesurés à 77 K (espace R et q) et simulation associée de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$

Tableau 9 : Résultats de la simulation de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$

	R(Å) DRX	R(Å) exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	X ² red
$\mu_3\text{-S}$	2,38	2,43	3*	0,005	-3,31	0,003	424
Mo-Cl	2,43	2,40	2*	0,005			
Mo-S	2,49	2,48	2*	0,001			
Mo-Mo	2,75	2,75	2*	0,001			

* valeurs issues de la structure cristalline, fixées dans la simulation

II.4.2. Synthèse du composé à structure cubane $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

Pour synthétiser le composé final, 2 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$ sont dissous dans 25 mL d'acétonitrile, et 3 équivalents de triphénylphosphine y sont ajoutés. La couleur passe immédiatement de l'orange au vert, et afin de déplacer l'équilibre vers la formation du cubane on introduit une phase aqueuse en faible quantité (10mL) dans laquelle le produit est soluble tandis que les réactifs y sont insolubles. La solution est agitée pendant 24 heures. Le solvant est ensuite évaporé à sec puis 50 mL d'eau est ajouté au produit solide. La solution ainsi obtenue est ensuite filtrée pour enlever le sulfure de triphénylphosphine qui est insoluble en solution aqueuse. Au filtrat récupéré sont ajoutés 3 équivalents d'acétylacétone puis le polyoxometallate $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ permettant la précipitation du cubane.

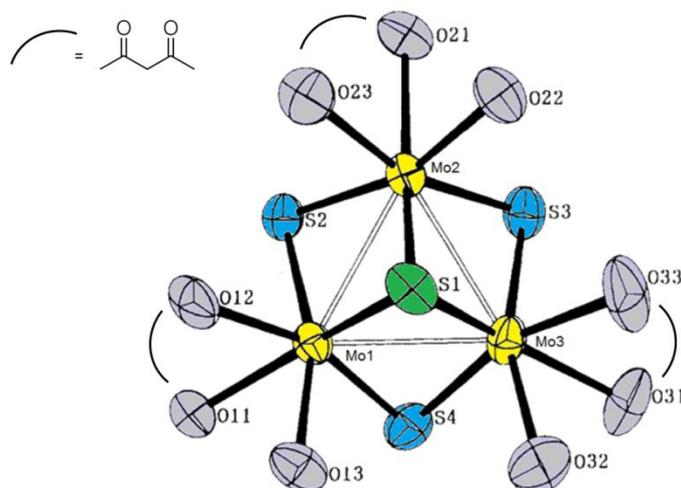


Figure S39 : structure de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ [22] en jaune le Mo, en vert le soufre $\mu^3\text{-S}$ « apical », en bleu le soufre pontant et en gris l'oxygène de la molécule d'eau ligand

Il n'existe pas dans la littérature de structure cristallographique de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. En conséquence, nous présentons la structure de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ pour laquelle 2 des molécules d'eau sur chaque Mo ont été remplacés par un ligand chélatant acac (figure S39).

La formule brute de la structure cubane est $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$. Sur le spectre Raman (figure S40) sont donc visibles les vibrations caractéristiques du polytungstate de type Keggin, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ à 972, 996 et 675 cm^{-1} . A 205 cm^{-1} se trouve la vibration des liaisons « Mo-Mo » dans Mo_3S_4 . Enfin entre 437 et 495 cm^{-1} on retrouve les vibrations des liaisons et élongations de Mo-S.

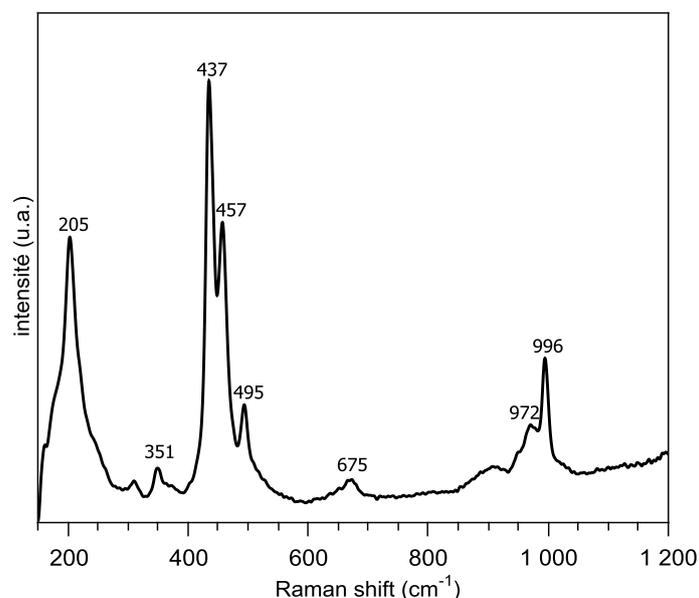


Figure S40 : spectre Raman de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (785 nm, 5 mW, 1secx10acq, moyenne de 12 spectres)

La position du seuil sur le spectre XANES (figure S41) à mi-hauteur se trouve à 20011,9 eV et sera associé à un molybdène au degré d'oxydation +IV.

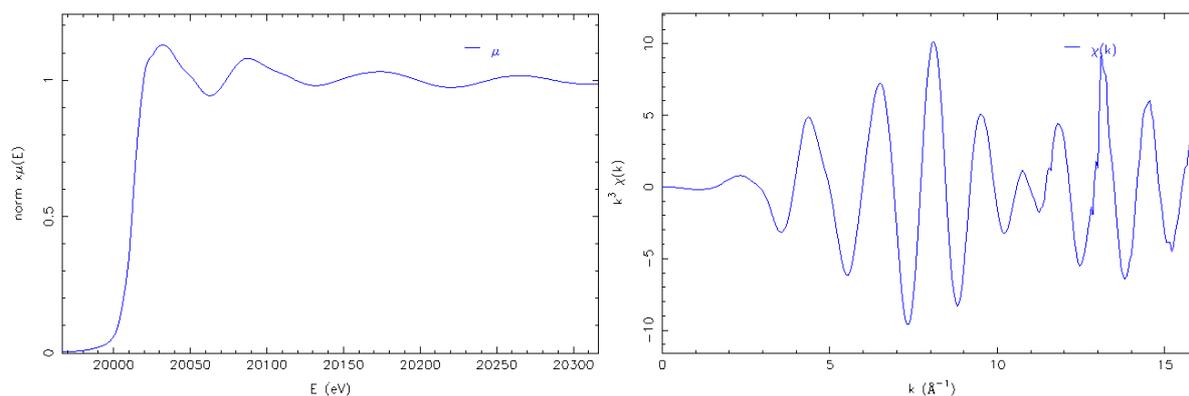


Figure S41 : Spectre XANES et oscillations EXAFS de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ mesurés à 77 K

Le tableau 10 reporte les distances caractéristiques des composés à structure cubane.

Tableau 10 : distances caractéristiques des voisins du Mo dans des structures contenant le cubane incomplet « Mo_3S_4 »

	dMo-O (Å)	dMo-S (Å)	dMo-S (Å)	dMo-Mo (Å)	[ref]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2,18	2,28	2,33	2,73	[22]
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9\text{Cl}_4$	2,18	2,30		2,74	[23]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	2,11	2,33	2,40	2,80	[17]

Au regard des résultats de la littérature, la simulation des spectres EXAFS reportée tableau 11 est satisfaisante pour le composé $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Les valeurs des distances obtenues sont comparées à celles reportées pour $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]$ [22] et sont en bon accord, hors la distance Mo-O qui est en moyenne plus courte compte tenu de la substitution de molécules d'eau par l'acétylacétate. La contribution Mo-Mo est également plus courte dans notre cas, mais elle reste cohérente avec la formation de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$.

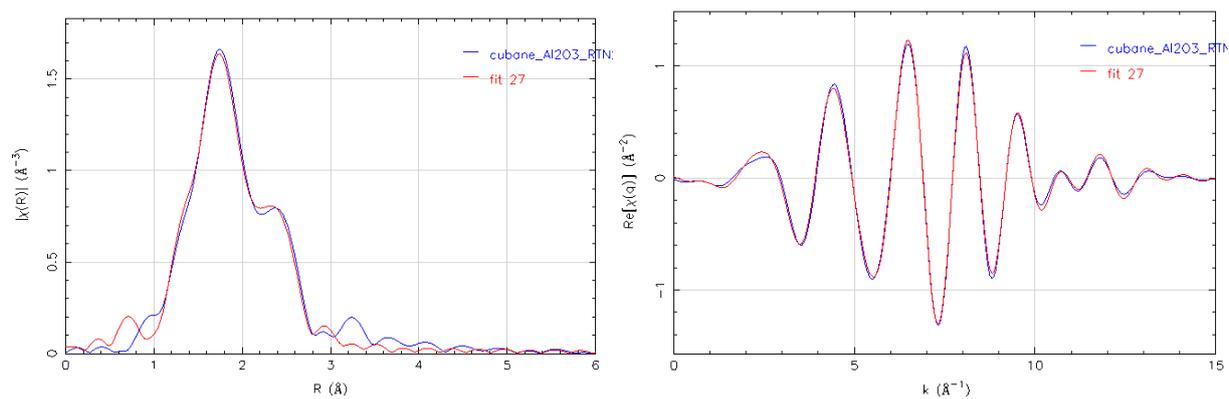


Figure S42 : transformée de Fourier des oscillations EXAFS mesurés à 77 K (espace R et q) et simulation associée de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

Tableau 11 : Résultats de la simulation de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

	$R(\text{Å})$ [17]	$R(\text{Å})$ exp	N	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	χ^2 red
Mo-S	2,32	2,33	3*	0,0004	-3,54	0,003	578
Mo-O	2,11	2,08	3*	0,0065			
Mo-Mo	2,80	2,76	2*	0,0013			

* valeurs issues de la structure cristalline, fixées dans la simulation

III. Sulfurations en température des composés modèles au molybdène

III.1. Décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

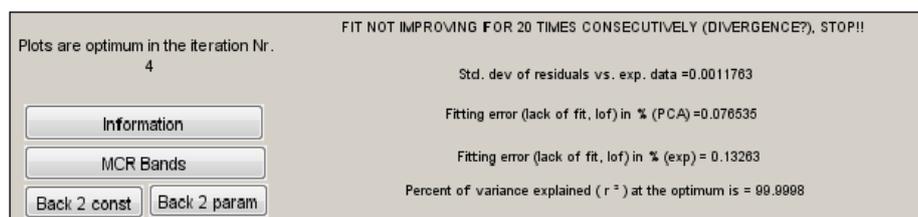


Figure S43 : MCR-ALS à 3 composantes pour la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

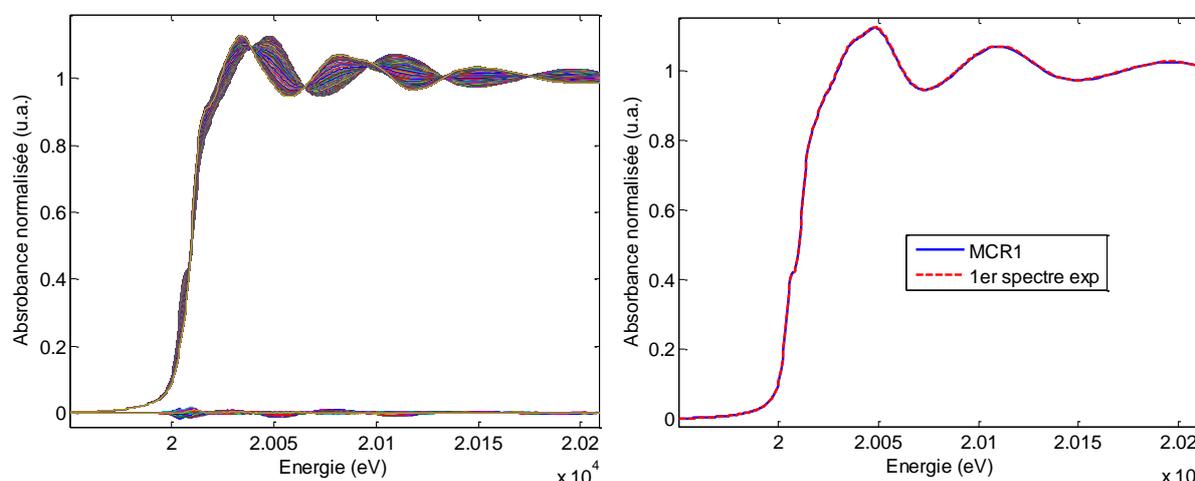


Figure S44 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec trois composantes principales rendant compte de la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

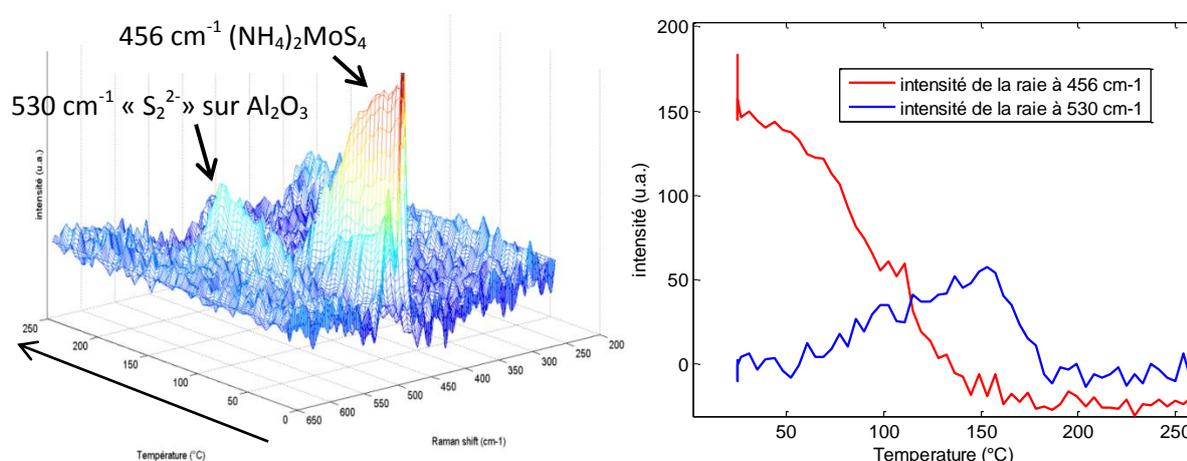


Figure S45 : évolution des spectres Raman obtenus lors de la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (cellule SAXO) et intensité des raies à 456 et 530 cm^{-1} en fonction de la température

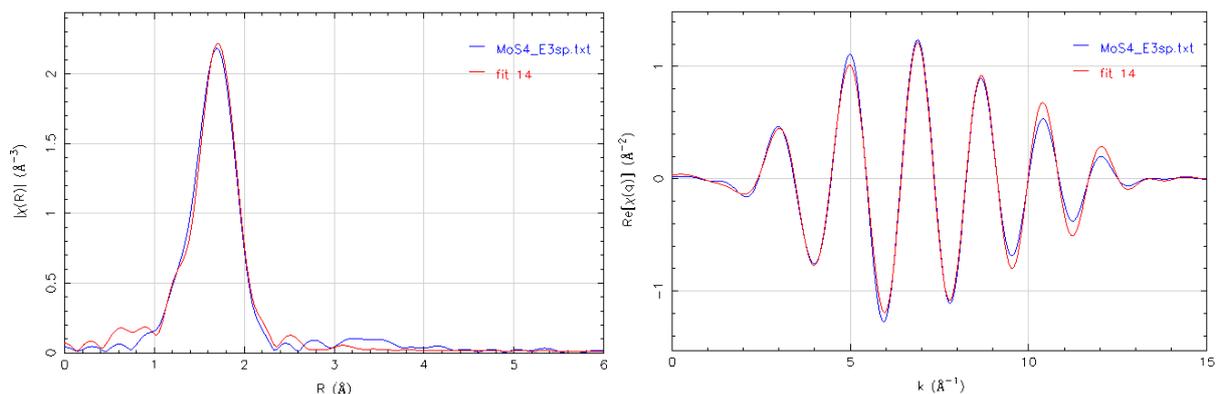


Figure S46 : simulation du $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (MCR1) obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

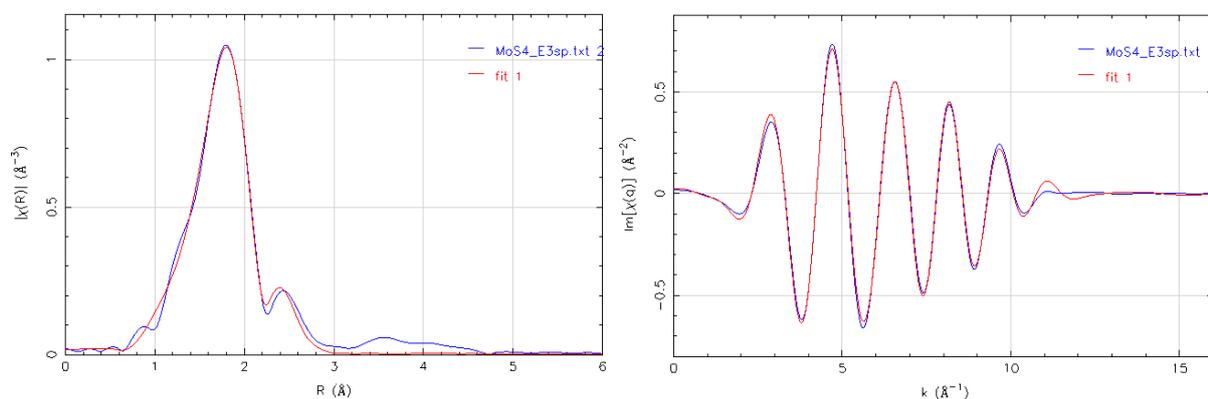


Figure S47 : simulation du MoS_3 intermédiaire obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

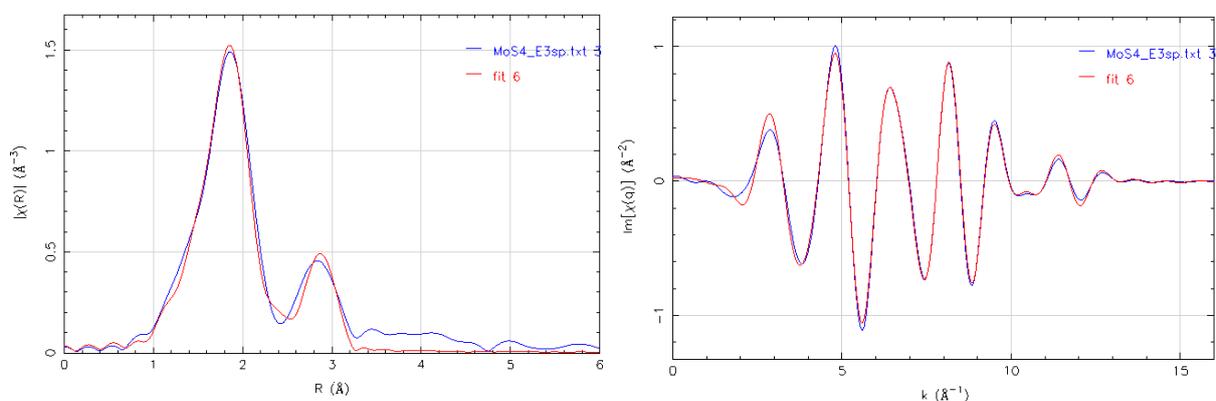
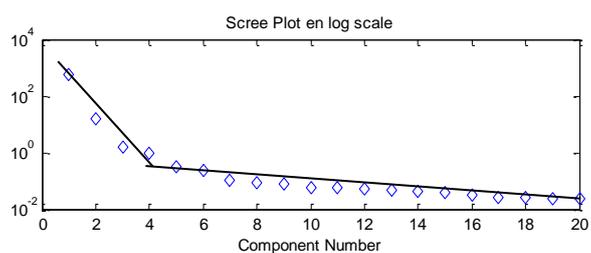


Figure S48 : simulation du MoS_2 final obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

III.2. Sulfuration de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$



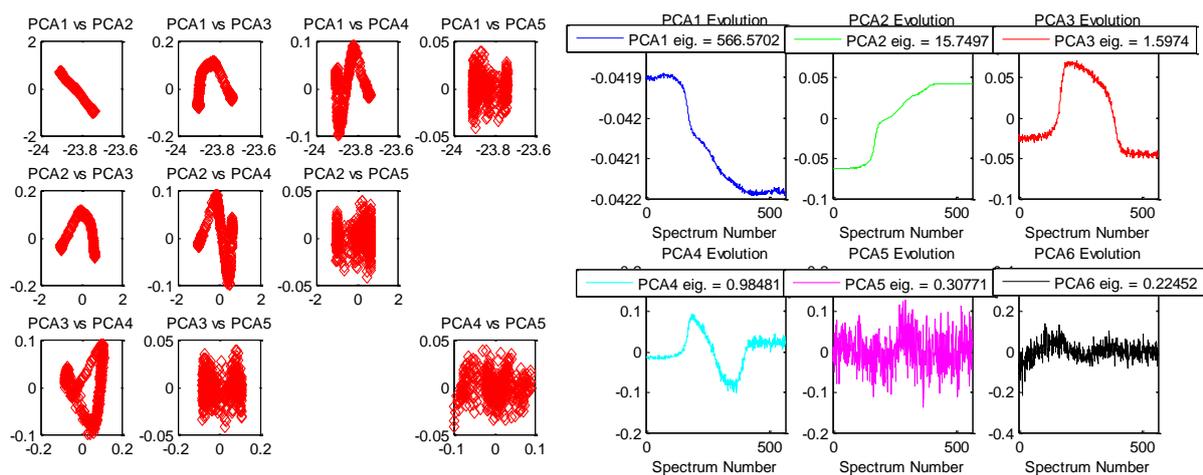


Figure S49 : résultats ACP pour la sulfuration en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

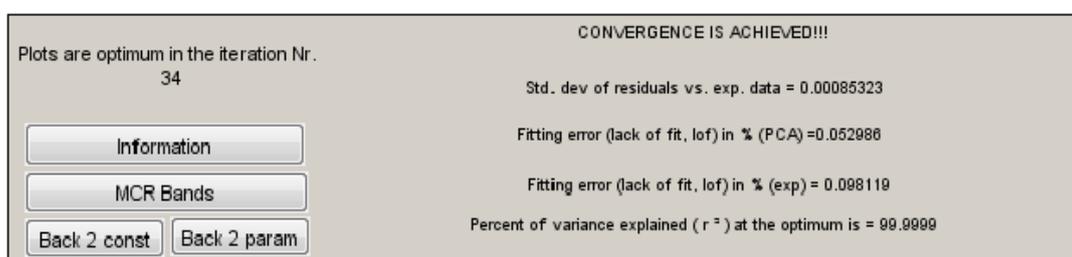


Figure S50 : MCR-ALS à 4 composantes pour la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

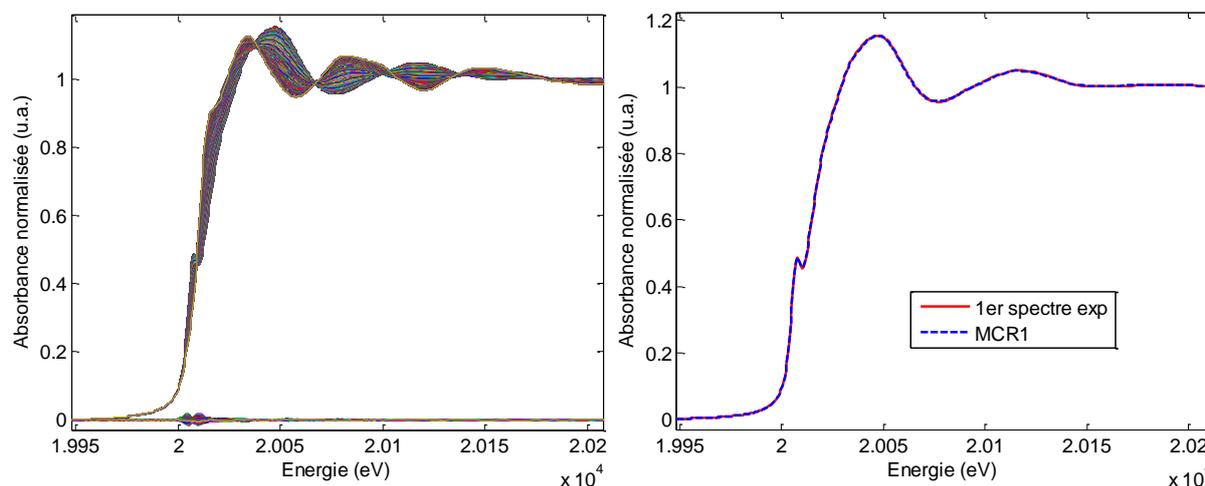


Figure S51 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

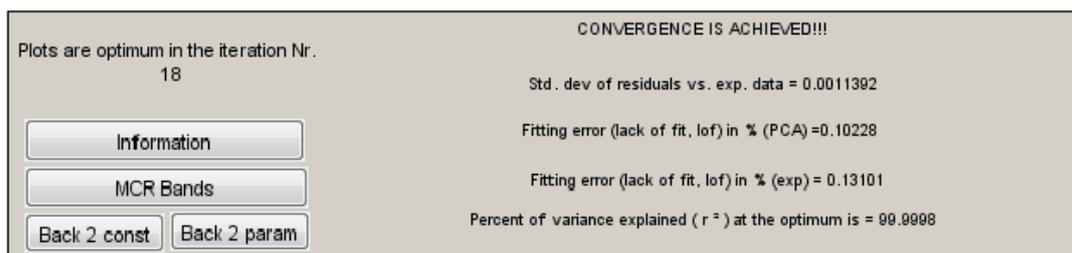


Figure S52 : MCR-ALS à 4 composantes pour la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, Scel contenant MoS_3 .

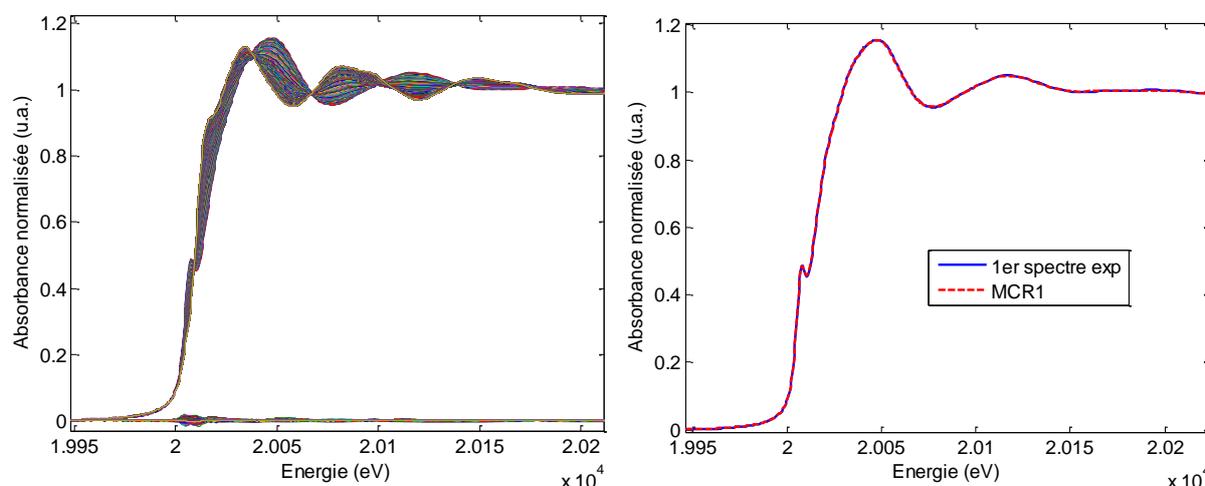


Figure S53 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

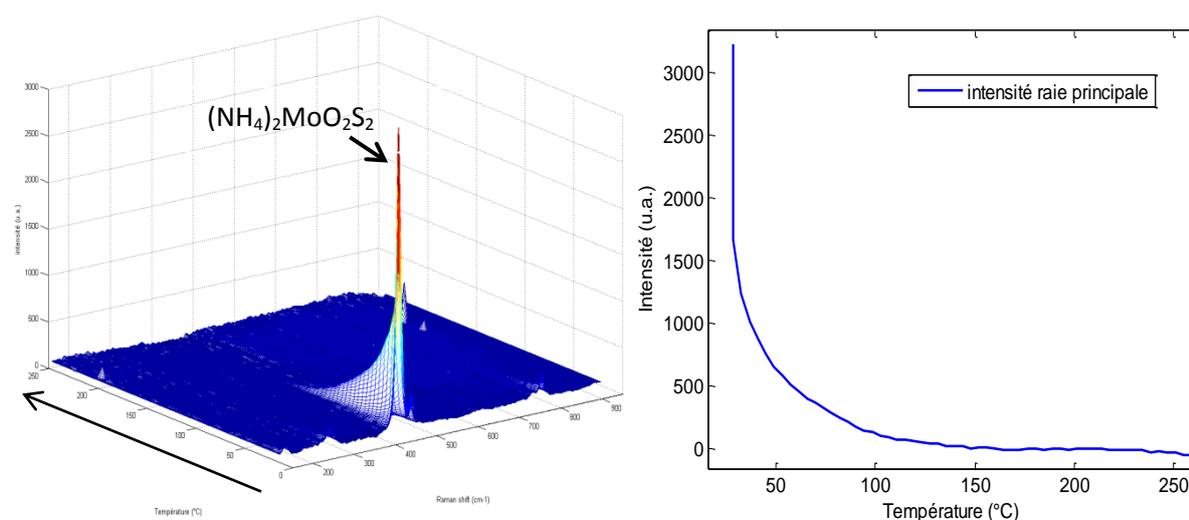


Figure S54 : évolution des spectres Raman obtenus lors de la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ et variation de l'intensité de la raie caractéristique de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

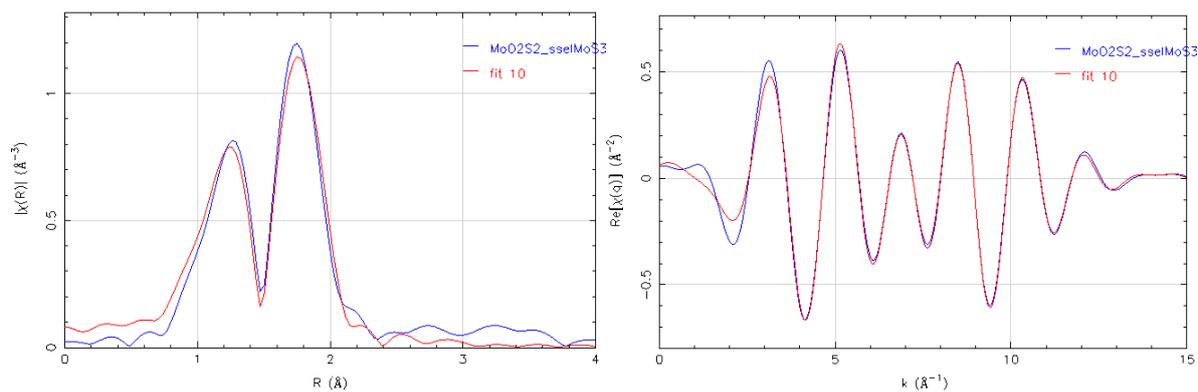


Figure S55 : simulation du $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ (MCR1) obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

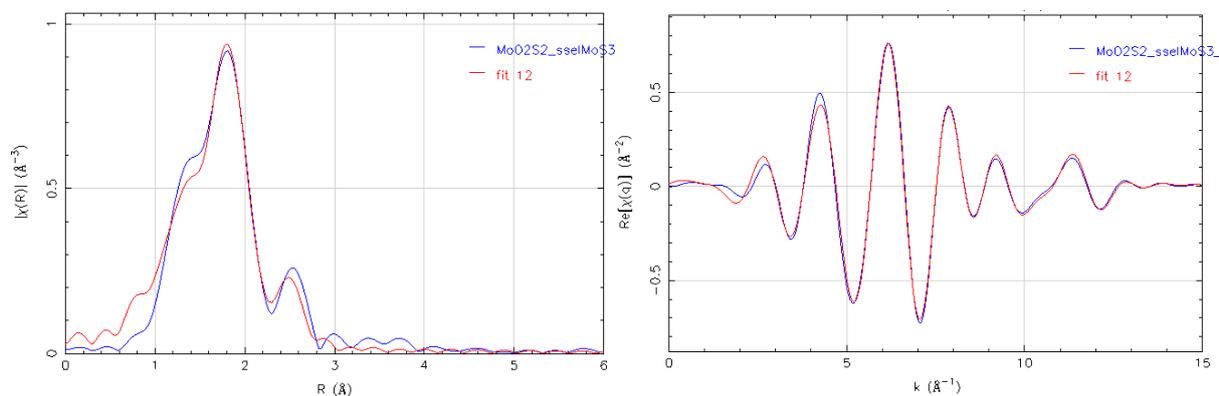


Figure S56 : simulation du $\{\text{MoOS}_2\}$ intermédiaire obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

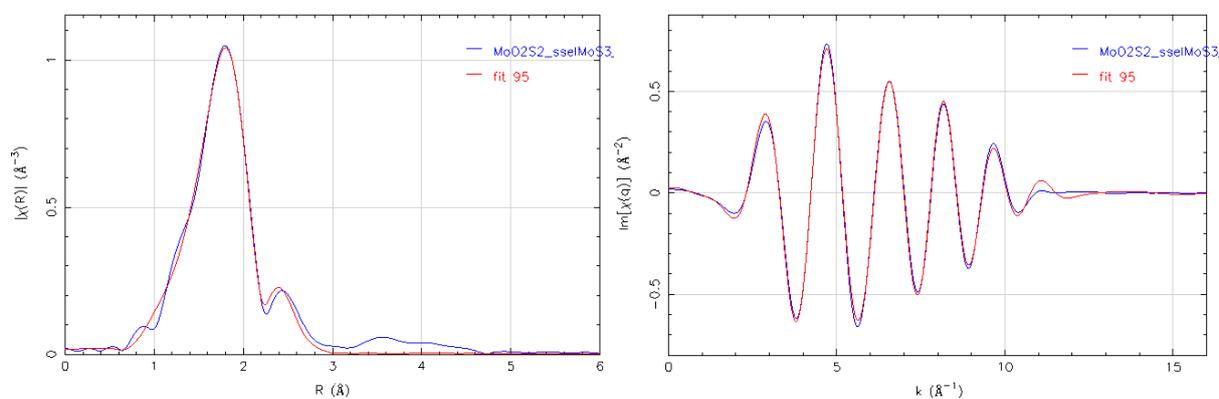


Figure S57 : simulation du MoS_3 intermédiaire obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

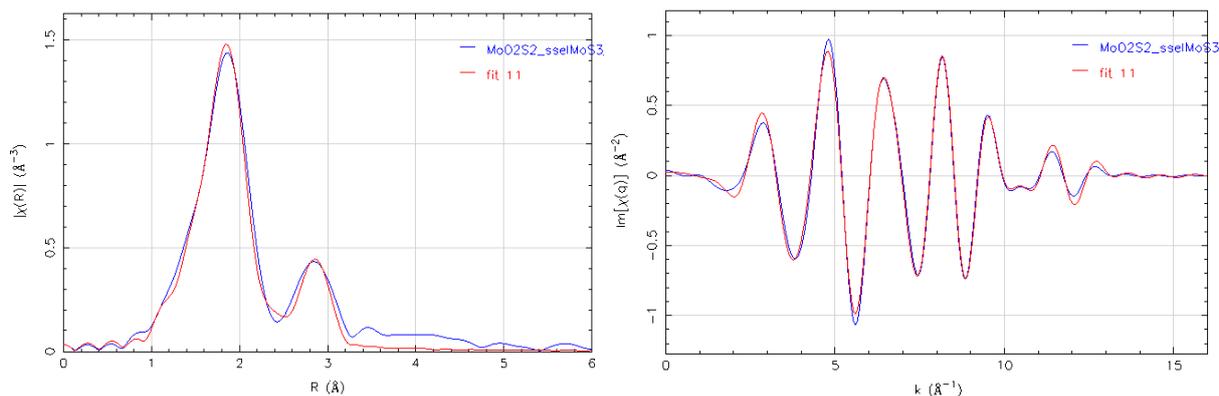


Figure S58 : simulation du MoS₂ final obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de (NH₄)₂MoO₂S₂ en température sous flux de H₂S/H₂

III.3. Sulfuration de [N(CH₃)₄]₄Mo₆O₆S₁₄

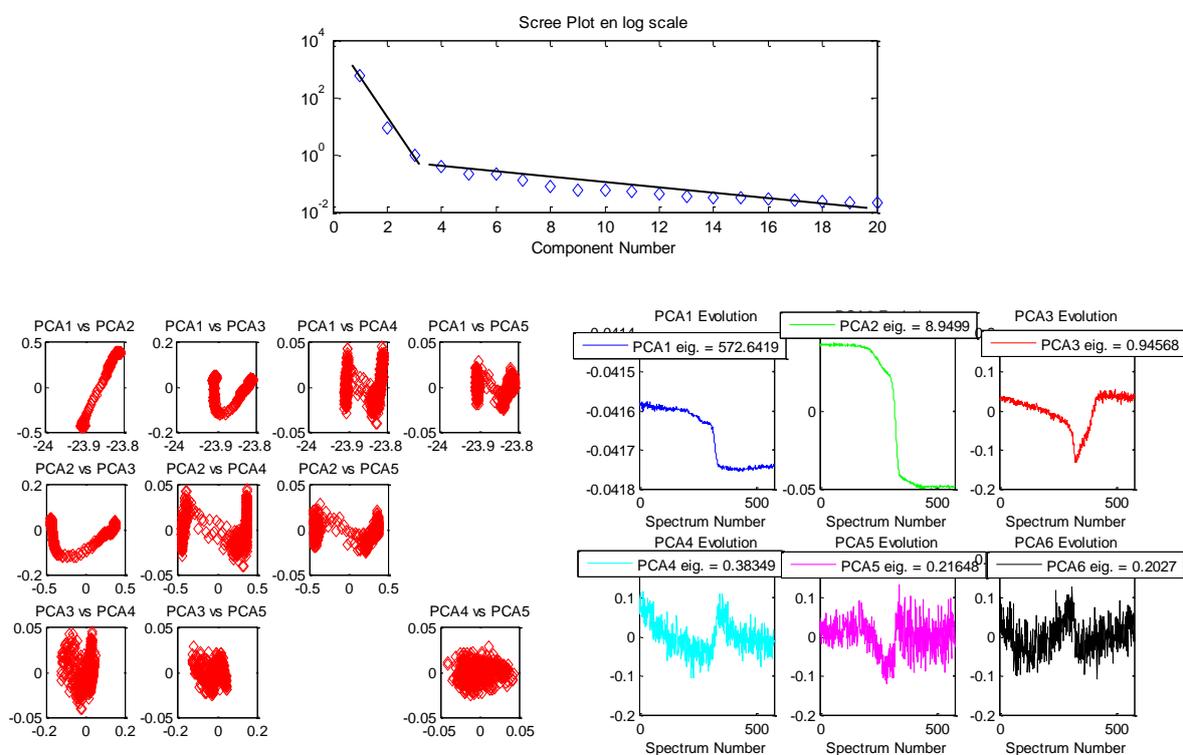


Figure S59 : résultats ACP pour la décomposition en température de [N(CH₃)₄]₄Mo₆O₆S₁₄ sous flux H₂S/H₂

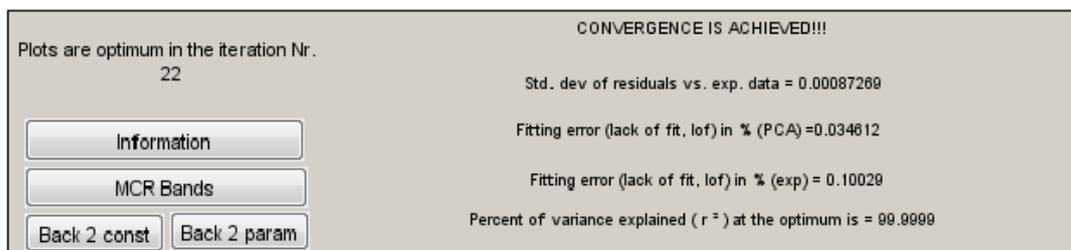


Figure S60 : MCR-ALS à 3 composantes pour la décomposition en température de [N(CH₃)₄]₄Mo₆O₆S₁₄ en température sous H₂S/H₂.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

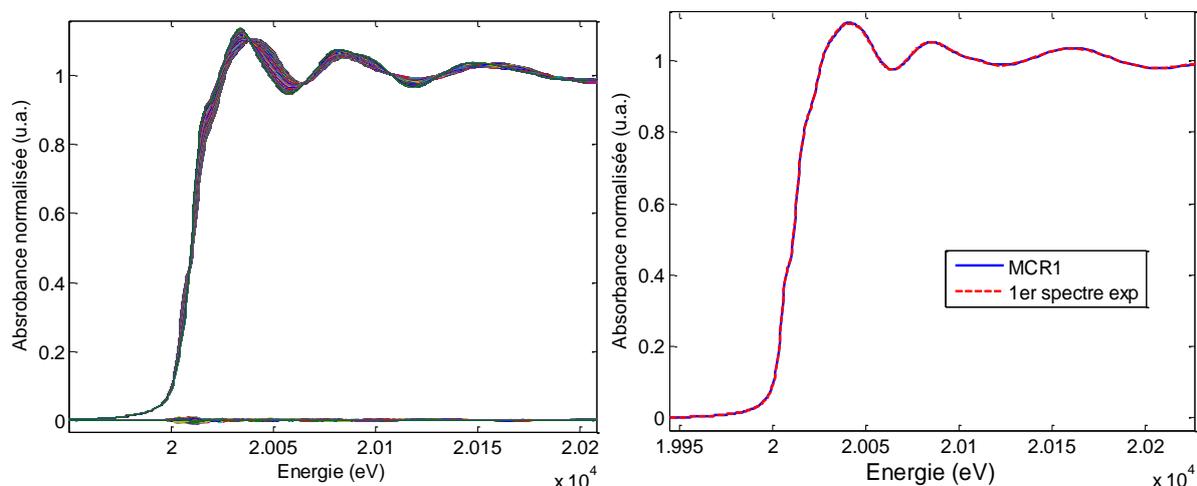


Figure S61 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec trois composantes principales rendant compte de la décomposition en température de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

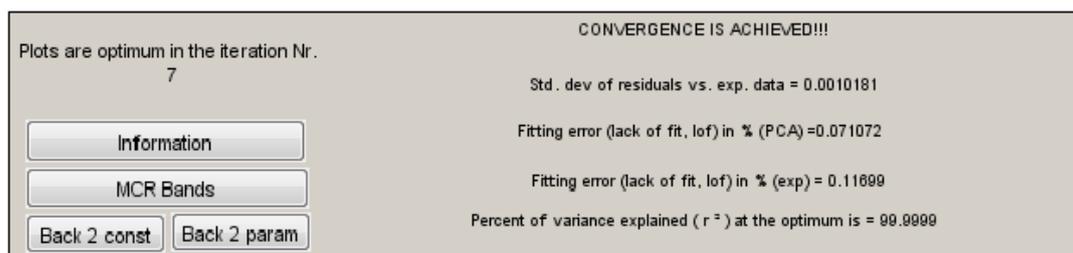


Figure S62 : MCR-ALS à 3 composantes pour la décomposition en température de $[N(CH_3)_4]_4Mo_6O_6S_{14}$ en température sous H_2S/H_2 . Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, Scel contenant MoS_3 .

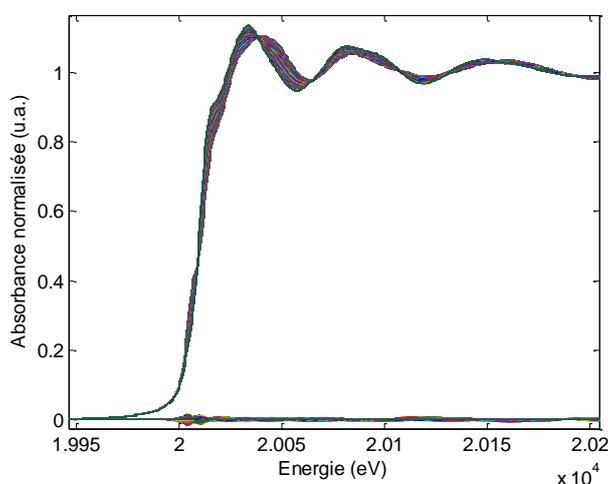


Figure S63 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec trois

composantes principales rendant compte de la décomposition en température de
 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ avec Scel contenant MoS_3

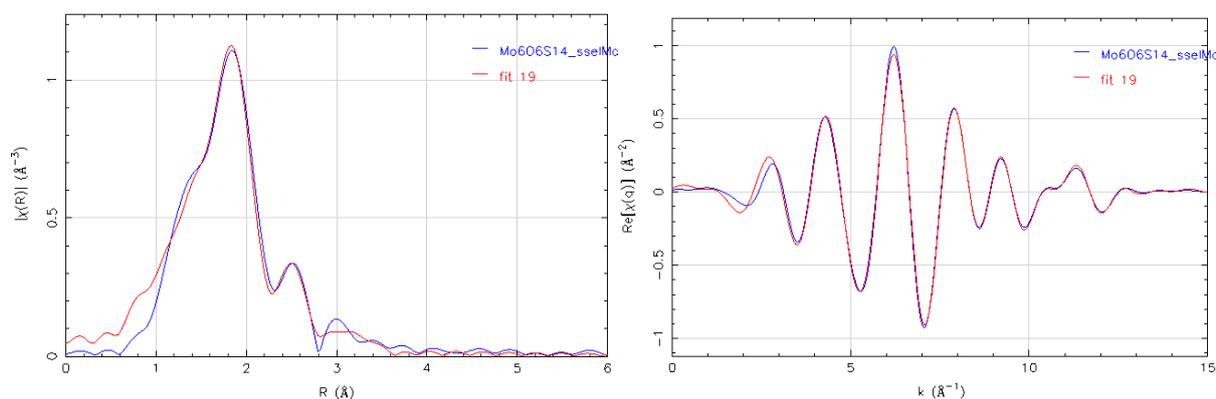


Figure S64 : simulation de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ (MCR1) obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

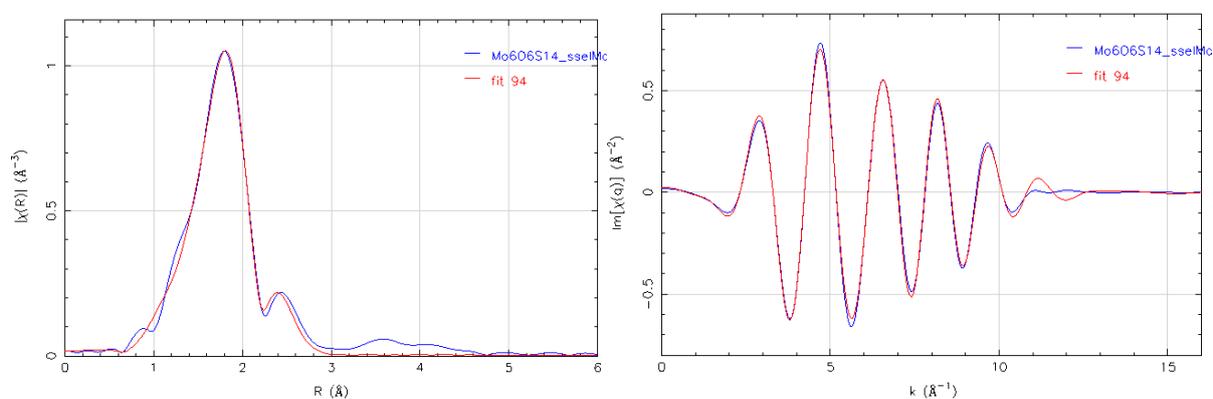


Figure S65: simulation du MoS_3 intermédiaire obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

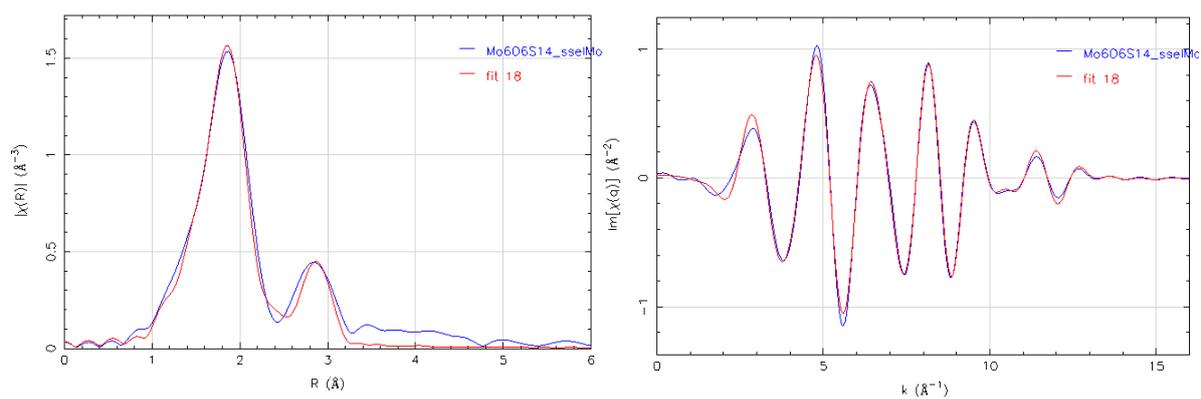


Figure S66 : simulation du MoS_2 final obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_{14}$ en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

III.4. Sulfuration de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

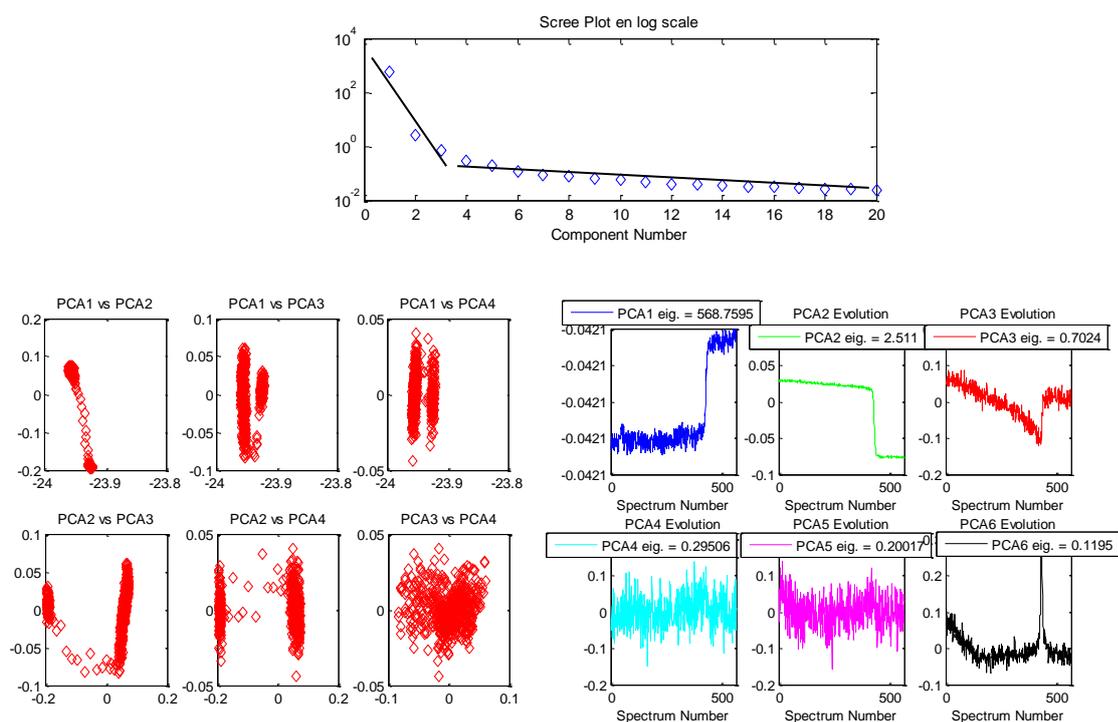


Figure S67 : résultats ACP pour la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ sous flux $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

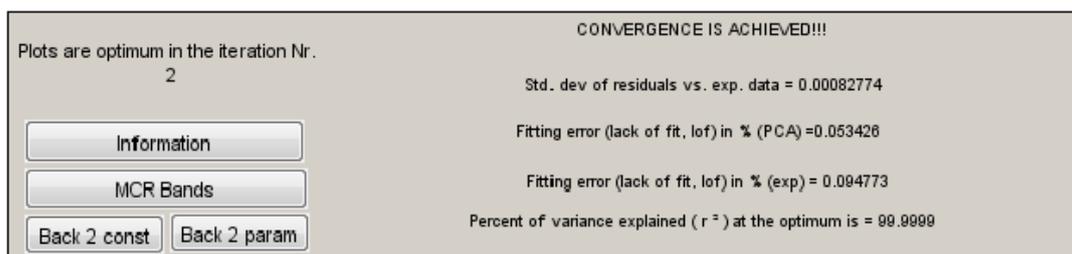


Figure S68 : MCR-ALS à 3 composantes pour la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

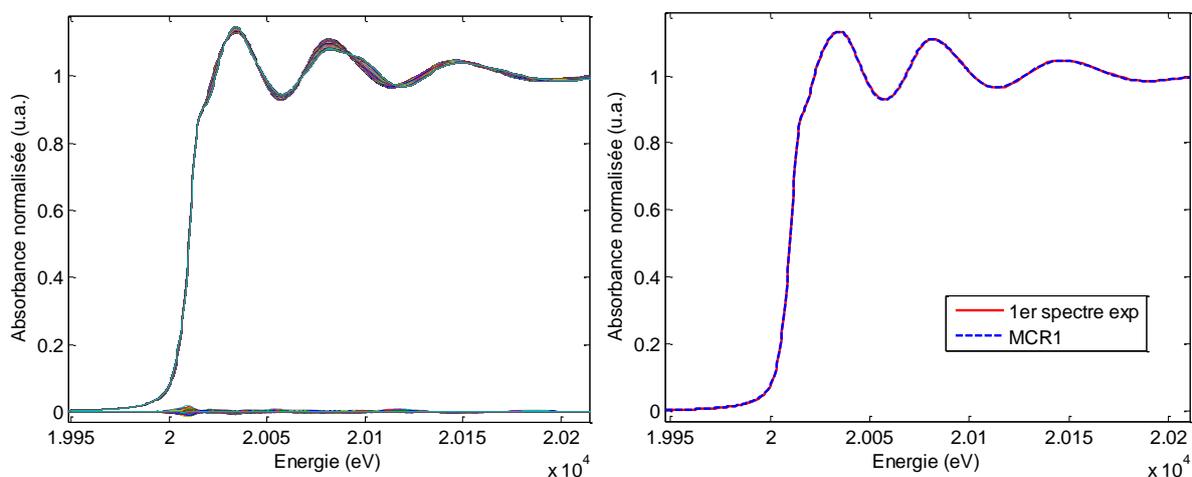


Figure S69 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec trois

composantes principales rendant compte de la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

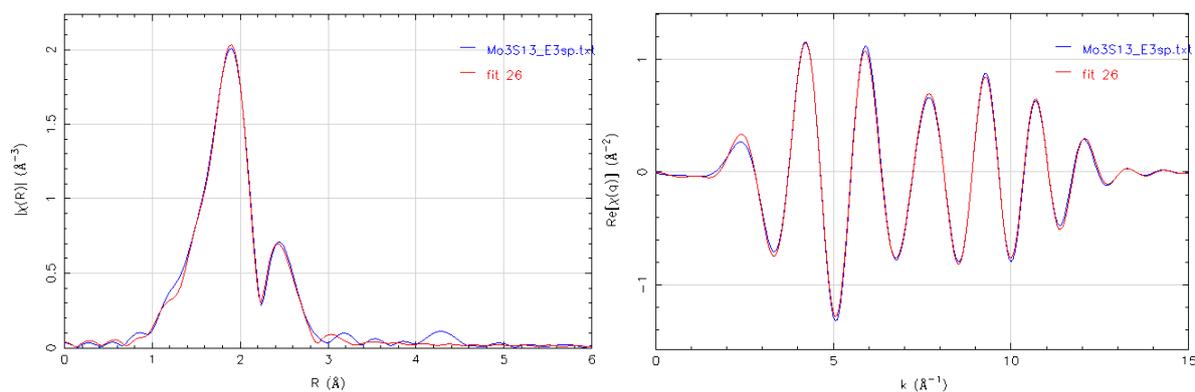


Figure S70 : simulation du $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ (MCR1) obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

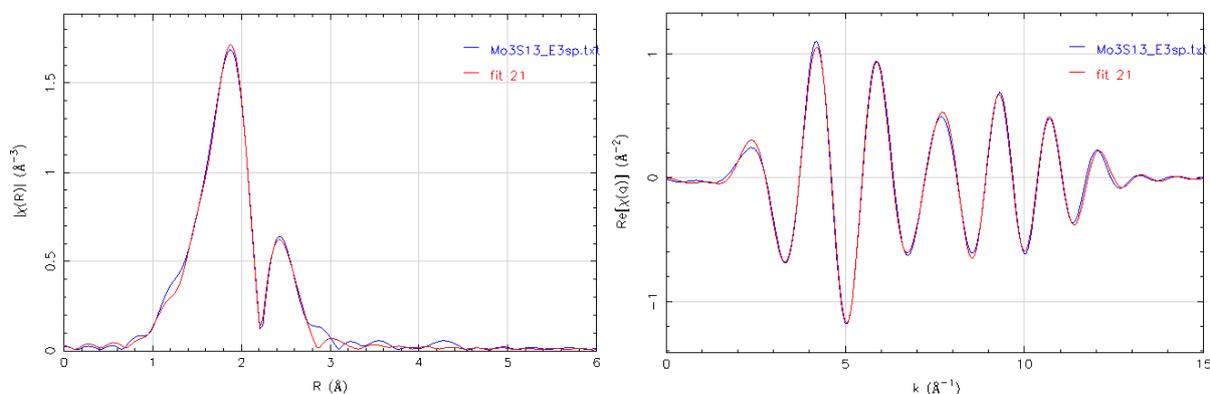


Figure S71 : simulation du composé intermédiaire obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

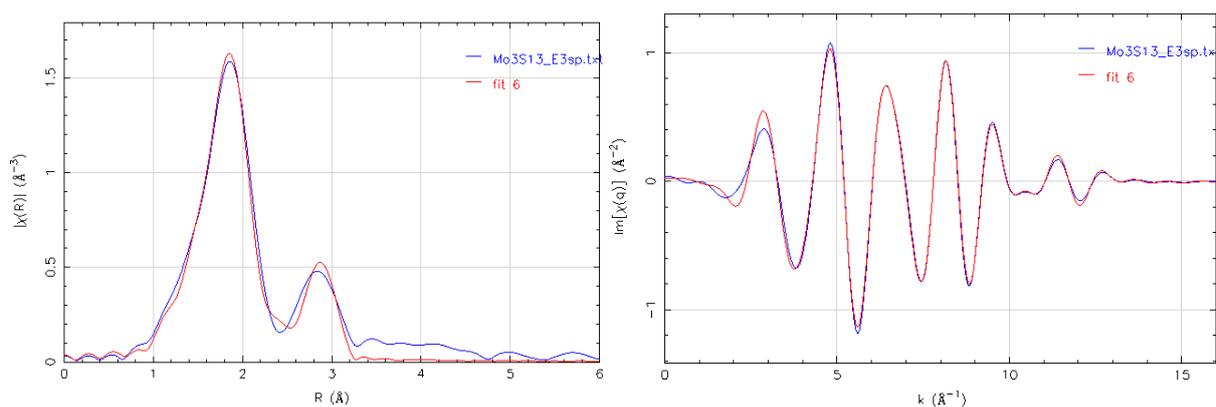


Figure S72 : simulation du MoS_2 final obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

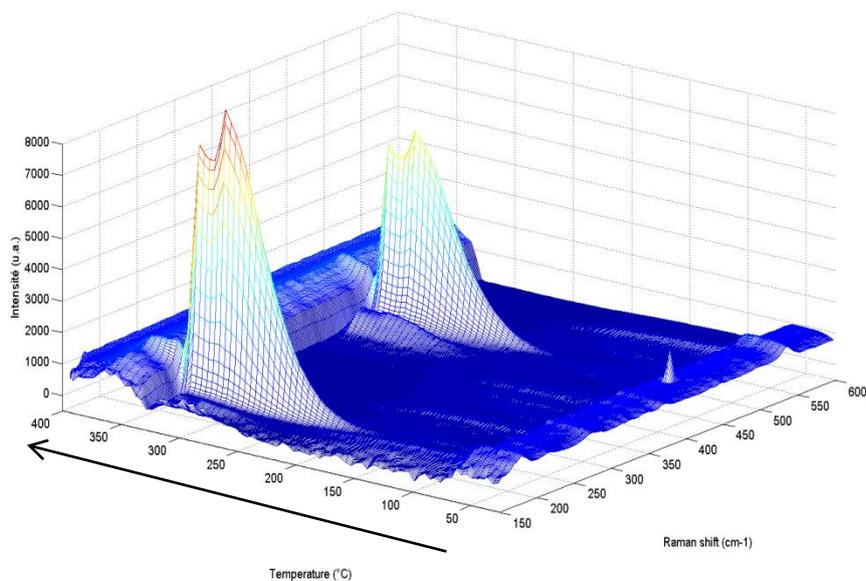


Figure S73 : évolution des spectres Raman obtenus lors de la décomposition en température de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (Cellule Harrick)

III.5. Sulfuration de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4\cdot\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

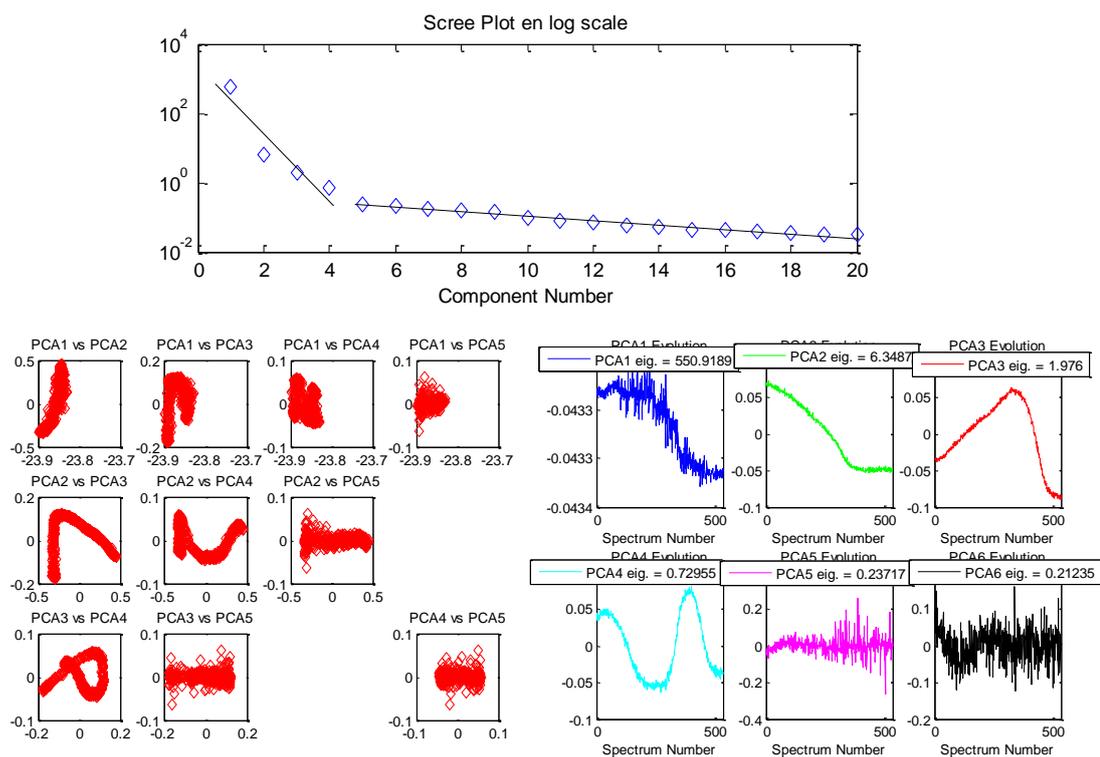


Figure S74 : résultats ACP pour la décomposition de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4\cdot\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sous flux de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$

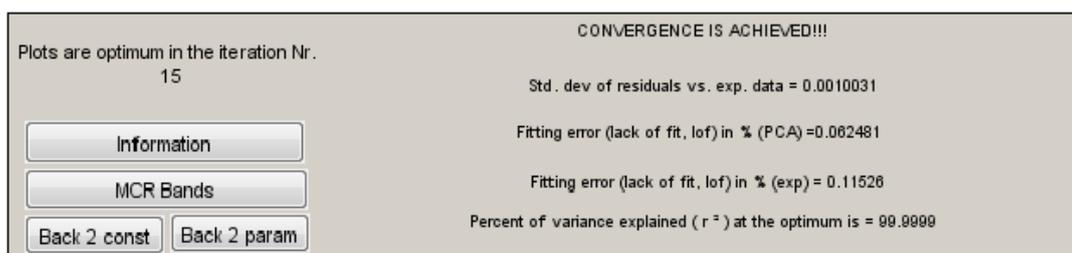


Figure S75 : MCR-ALS à 4 composantes pour la décomposition en température de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4.\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ en température sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

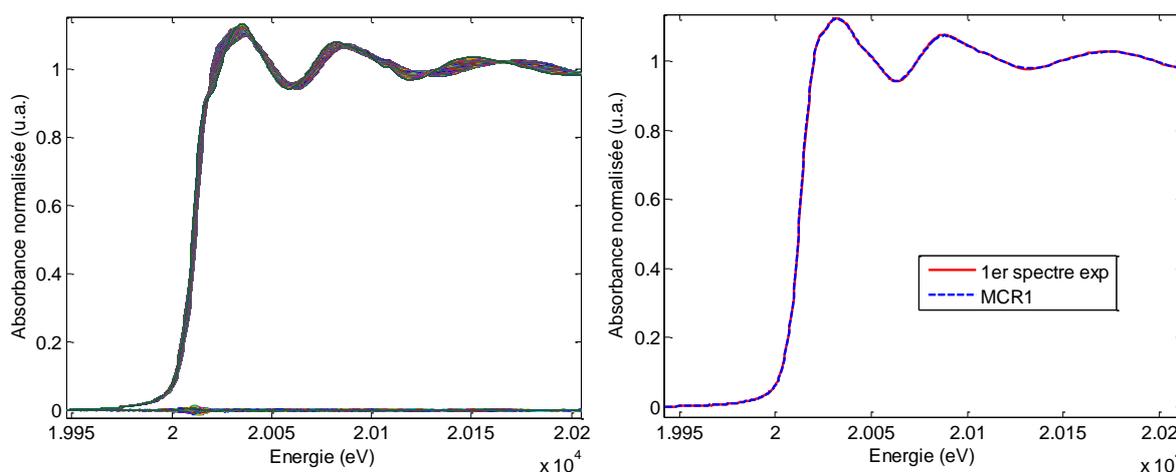


Figure S76 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la décomposition en température de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4.\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

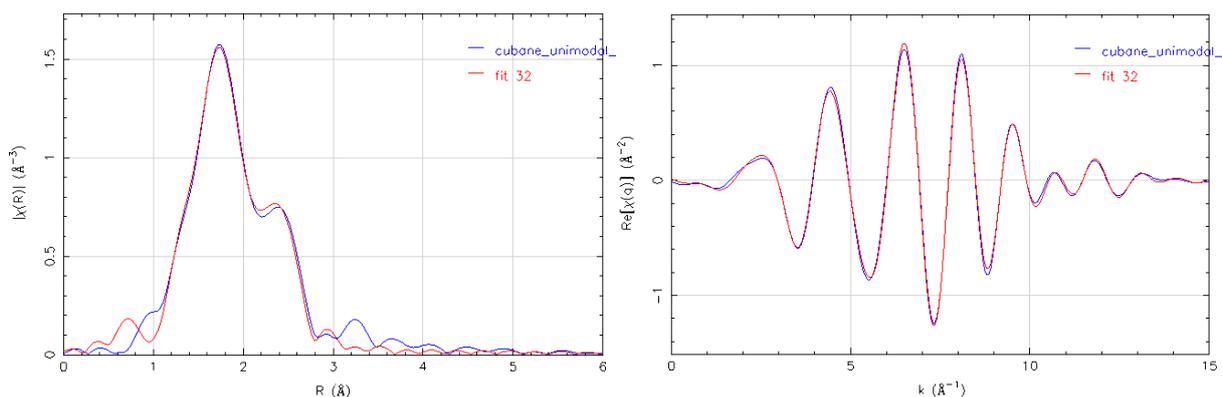


Figure S77 : simulation du $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4.\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (MCR1) obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition en température sous flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

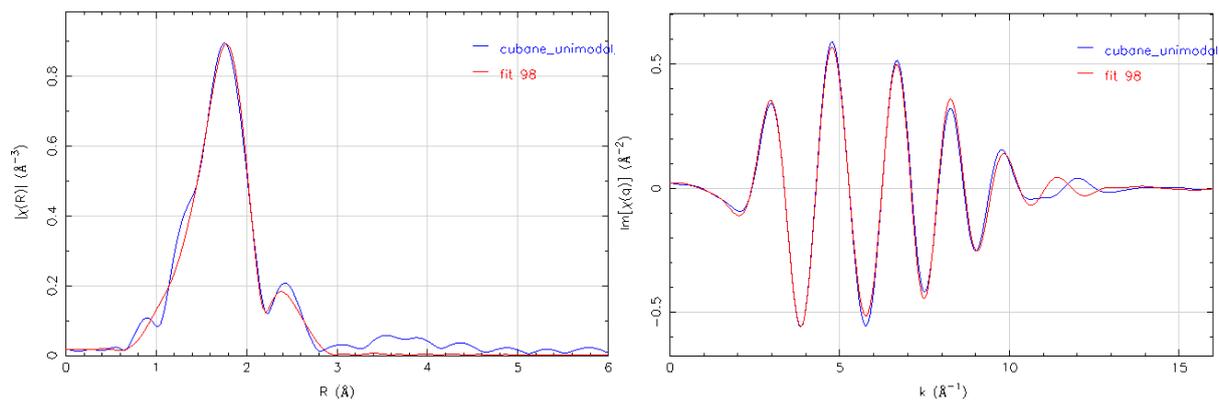


Figure S78 : simulation du MoS₃ intermédiaire obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de [Mo₃S₄(acac)₃(H₂O)₃]₄.SiW₁₂O₄₀ en température sous flux de H₂S/H₂

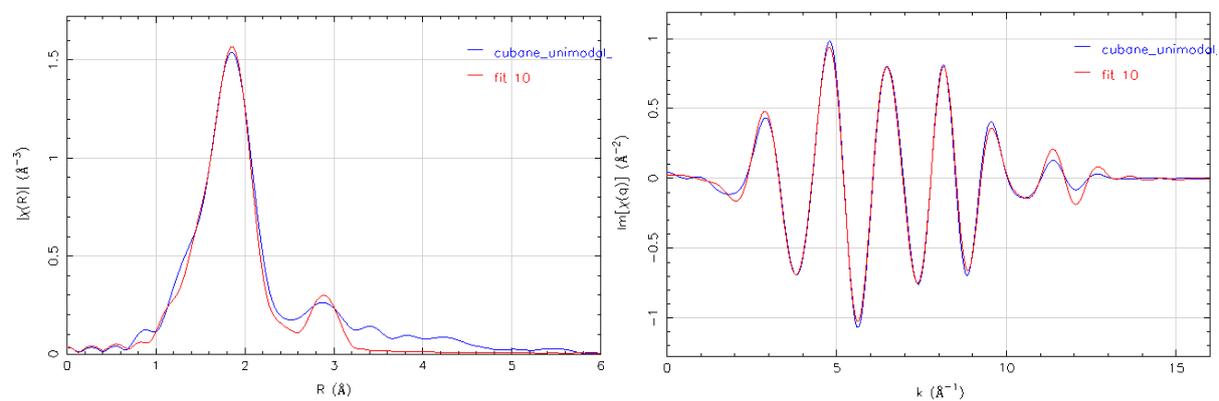


Figure S79 : simulation du MoS₂ final obtenu par MCR-ALS lors de la décomposition de [Mo₃S₄(acac)₃(H₂O)₃]₄.SiW₁₂O₄₀ en température sous flux de H₂S/H₂

Références bibliographiques

- [1] R. L. D. and N. W. E. McDonald W., Friesen G. D., "Syntheses and Characterization and Tetraalkylammonium Thiomolybdates and Thiotungstates," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 72, pp. 205–210, 1983.
- [2] D. Genuit, I. Bezverkhy, and P. Afanasiev, "Solution preparation of the amorphous molybdenum oxysulfide MoOS₂ and its use for catalysis," *J. Solid State Chem.*, vol. 178, pp. 2759–2765, 2005.
- [3] A. Muller, N. Weinstock, K. H. Schmidt, K. Nakamoto, and C. W. Schlapfer, "Raman-Spektren von (NH₄)₂MoO₂S₂ mit 92Mo und 100Mo," *Spectrochim. Acta*, vol. 28 A, pp. 2289–2293, 1972.
- [4] T. Weber, J. C. Muijsers, J. H. M. C. van Wolput, C. P. J. Verhagen, J. W. Niemantsverdriet, J. C. Muijsers, J. H. M. C. van Wolput, C. P. J. Verhagen, and J. W. Niemantsverdriet, "Basic Reaction Steps in the Sulfidation of Crystalline MoO₃ to MoS₂, As Studied by X-ray Photoelectron and Infrared Emission Spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 33, pp. 14144–14150, 1996.
- [5] W. Rittner, A. Muller, A. Neumann, and R. C. Bather, Wolfgang, Sharma, "Generation of the triangulo-Group Mo(V)-S₂ in the 'Condensation' of [Mo(V)₂O₂S₂(S₂)₂]₂," *Angew. Chem. Int. Engl.*, vol. 18, no. 7, pp. 530–531, 1979.
- [6] J. Ellermeier and W. Bensch, "Solvothermal Syntheses, Crystal Structures, and Properties of New [Mn(dien)₂]²⁺ Complexes," *Monatshfte fur chemie*, vol. 133, pp. 945–957, 2002.
- [7] E. a. V. Ebsworth and N. Sheppard, "The infra-red spectra of some methylammonium iodides: angle deformation frequencies of NH and NH₂ groups," *Spectrochim. Acta*, vol. 13, no. 4, pp. 261–270, 1959.
- [8] W. Clegg, N. Mohan, A. Müller, A. Neumann, W. Rittner, and G. M. Sheldrick, "Crystal and molecular structure of [N(CH₃)₄]₂[Mo₂O₂S₂(S₂)₂]: A compound with two (S₂)₂- ligands," *Inorg. Chem.*, vol. 19, no. 7, pp. 2066–2069, 1980.
- [9] J. Ellermeier, C. Näther, and W. Bensch, "Solvothermal Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of an Oxothiomolybdate, [N(CH₃)₄]₄Mo₆O₆S₁₄, Exhibiting a New Mo₆O₆S₁₄ Core," *Inorg. Chem.*, no. 16, pp. 4601–4604, 1999.
- [10] B. Chae, Y. M. Jung, X. Wu, and S. Bin Kim, "Characterization of a series of sodium molybdate structures by two-dimensional Raman correlation analysis," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 34, no. 6, pp. 451–458, 2003.
- [11] S. Nakagaki, A. Bail, V. C. dos Santos, V. H. R. de Souza, H. Vrabel, F. S. Nunes, and L. P. Ramos, "Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 351, no. 2, pp. 267–274, 2008.
- [12] B. Hill, H. W. Lerner, and M. Bolte, "Redetermination of diammonium thio-molybdate," *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. E66, p. i13, 2010.
- [13] N. Savjani, E. A. Lewis, M. A. Bissett, J. R. Brent, R. A. W. Dryfe, S. J. Haigh, and P. O'Brien, "Synthesis of Lateral Size-Controlled Monolayer 1H-MoS₂@Oleylamine as Supercapacitor Electrodes.," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 2, pp. 657–664, 2016.
- [14] J. T. Huneke and J. H. Enemark, "The Mo=S bond distance in di-sulfido-bis[sulfido(N,N-diethylthiocarbamate)molybdenum(V)]," *Inorg. Chem.*, vol. 17, no. 12, pp. 3698–3699, 1978.

- [15] G. Bauer, G. S. Nikolov, and N. Trendafilova, "Molecular structure and vibrational spectra of bis-N,N'-diethyldithiocarbamate compounds with closed-shell metal ions," *J. Mol. Struct.*, vol. 415, no. 1–2, pp. 123–134, 1997.
- [16] B. Spivack, Z. Dori, and E. I. Steifel, "The crystal structure of a Mo(V) complex having a multiple bonded terminal sulfur atom," *inorg nucl chem Lett.*, vol. 11, pp. 501–503, 1975.
- [17] K. Marchand, "Application de structures d'architecture cubane à la catalyse d'hydrotraitement," Université Versailles St Quentin en Yveline, 2003.
- [18] E. Diemann, A. Müller, and P. J. Aymonino, "Thermal Decomposition of $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 479, no. 8, pp. 191–198, 1981.
- [19] J. Kibsgaard, T. F. Jaramillo, and F. Besenbacher, "Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ clusters," *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 248–253, 2014.
- [20] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, Y. V. Mironov, B. A. Kolesov, S. V. Tkachev, and V. Y. Fedorov, "Triangular thiocomplexes of molybdenum: reactions with halogens, hydrohalogen acids and phosphines," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 167, no. 1, pp. 39–45, 1990.
- [21] S. A. Adonin, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, and V. P. Fedin, "Ligand substitution in the cluster complex $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$: Synthesis and crystal structure of $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{CN})]$," *Russ. J. Coord. Chem.*, vol. 36, no. 12, pp. 871–875, 2010.
- [22] H. Akashi, T. Shibahara, and H. Kuroya, "Isolation and X-Ray structure determination of sulphur-bridged incomplete cubane-type molybdenum (IV) aqua cluster, $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$," *Polyedron*, vol. 9, no. 14, pp. 1671–1676, 1990.
- [23] C. E. Hédoire, E. Cadot, F. Villain, A. Davidson, C. Louis, and M. Breyse, "Preparation and characterization of molybdenum sulfide supported on β -zeolites obtained from $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ precursor," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 306, pp. 165–174, 2006.

Annexe 3 : Suivi <i>in-situ</i> de la sulfuration du cobalt et du nickel	- 45 -
<i>I. Description de l'ordre local de sulfures de cobalt</i>	<i>- 45 -</i>
<i>II. Sulfuration des composés de référence</i>	<i>- 46 -</i>
II.1. Sulfuration du sulfate de cobalt	- 46 -
II.2. Décomposition de CoS_2	- 48 -
<i>III. Sulfuration des catalyseurs monométalliques au cobalt</i>	<i>- 51 -</i>
III.1. Sulfuration du catalyseur CosecAl	- 51 -
III.2. Sulfuration du catalyseur CocalAl	- 53 -
III.3. Sulfuration du catalyseur CosecSi	- 55 -
III.4. Sulfuration du catalyseur CocalSi	- 57 -
<i>IV. Description de l'ordre local de sulfures de nickel.....</i>	<i>- 60 -</i>
<i>V. Sulfuration des catalyseurs monométalliques au nickel.....</i>	<i>- 61 -</i>
V.1. Sulfuration du catalyseur NisecSi	- 61 -
V.2. Sulfuration du catalyseur NicalSi.....	- 63 -
V.3. Sulfuration du catalyseur NisecAl	- 64 -
V.4. Sulfuration du catalyseur NicalAl	- 67 -
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>- 68 -</i>

Annexe 3 : Suivi *in-situ* de la sulfuration du cobalt et du nickel

I. Description de l'ordre local de sulfures de cobalt

Tableau 1 : ordre local autour du cobalt dans CoS [1]

	N	R(Å)
Co-S	6	2,34
Co-S	2	2,57
Co-Co	6	3,38

Tableau 2 : ordre local autour du cobalt dans CoS₂ [2]

	N	R(Å)
Co-S	6	2,32
Co-S	6	3,48
Co-S	2	3,74
Co-Co	12	3,91
Co-S	6	4,55
Co-S	6	5,24
Co-S	12	5,41
Co-Co	6	5,54
Co-S	2	5,85
Co-S	12	6,00

Tableau 3 : ordre local autour du cobalt dans Co₉S₈ [3][4]

	N	R(Å)
Co-S	0,89	2,13
Co-S	2,66	2,21
Co-S	0,67	2,39
Co-Co	2,66	2,50
Co-Co	5,3	3,51
Co-Co	5,3	4,11
Co-S	5,3	4,08
Co-Co	3,55	4,29
Co-S	0,88	4,30
Co-S	10,6	5,38
Co-Co	10,6	5,54
Co-S	2,66	5,59

II. Sulfuration des composés de référence

II.1. Sulfuration du sulfate de cobalt

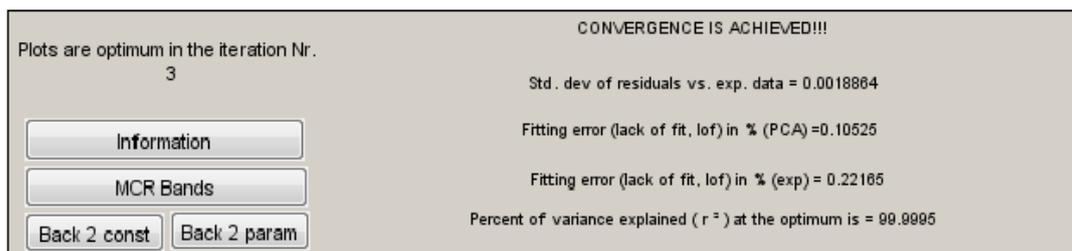


Figure S1 : MCR-ALS à 3 composantes pour la sulfuration de CoSO_4 déshydraté chapitre 4. Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur la 1^{ère} composante.

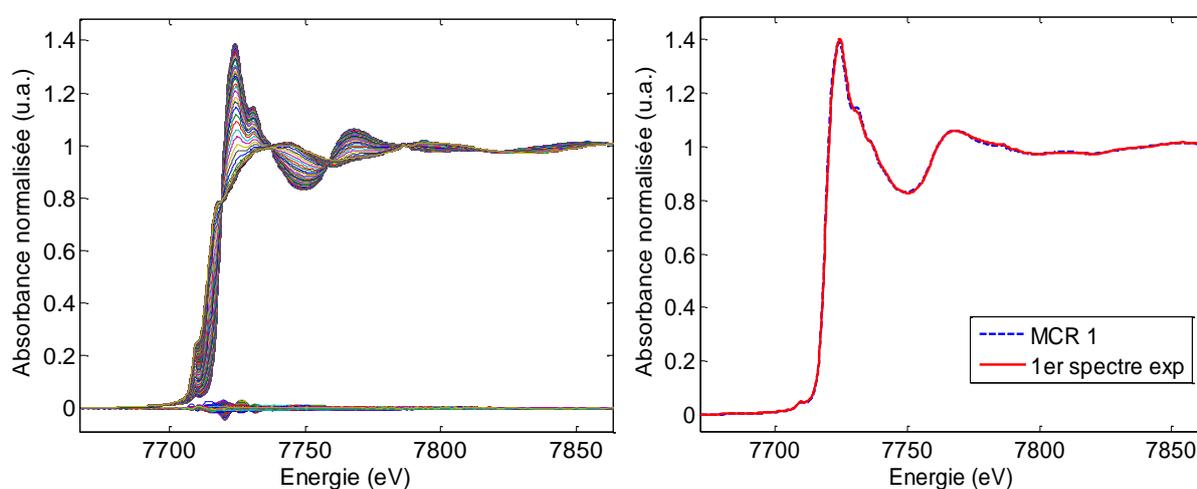


Figure S2 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec trois composantes principales rendant compte de la sulfuration de CoSO_4 déshydraté et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

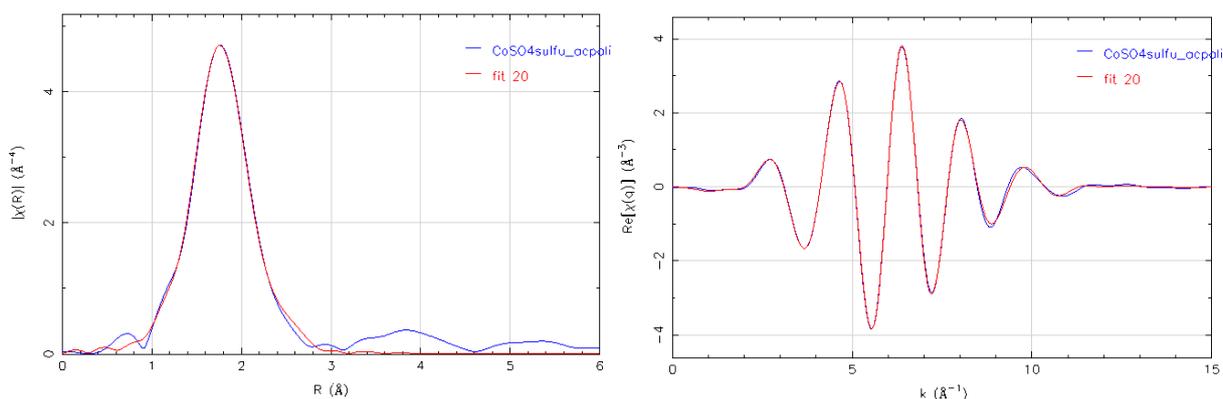


Figure S3 : spectres EXAFS (espace R et q) de la première contribution (1 à 3 \AA) de la phase sulfure à « basse température » obtenu par MCR-ALS pendant la sulfuration de CoSO_4 déshydraté.

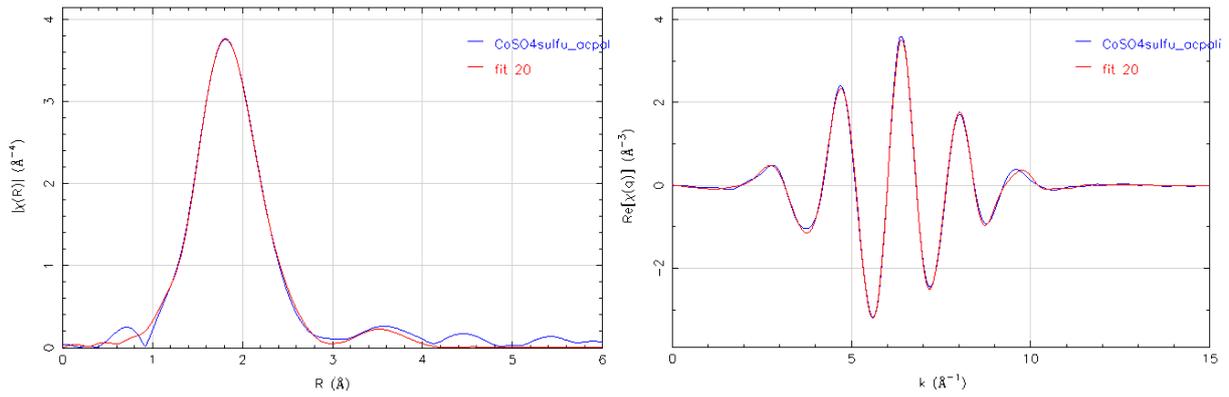


Figure S4 : spectres EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure à « haute température » (entre 1 et 4 Å) obtenu par MCR-ALS pendant la sulfuration de CoSO_4 déshydraté.

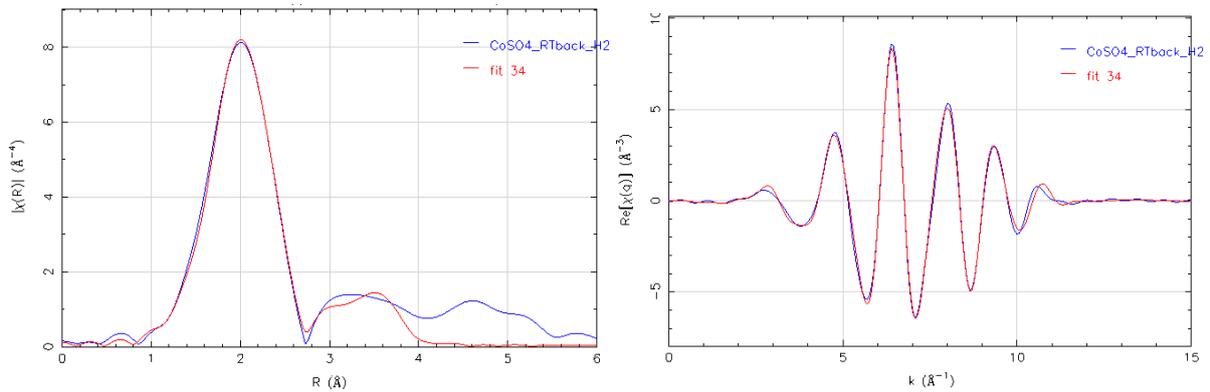
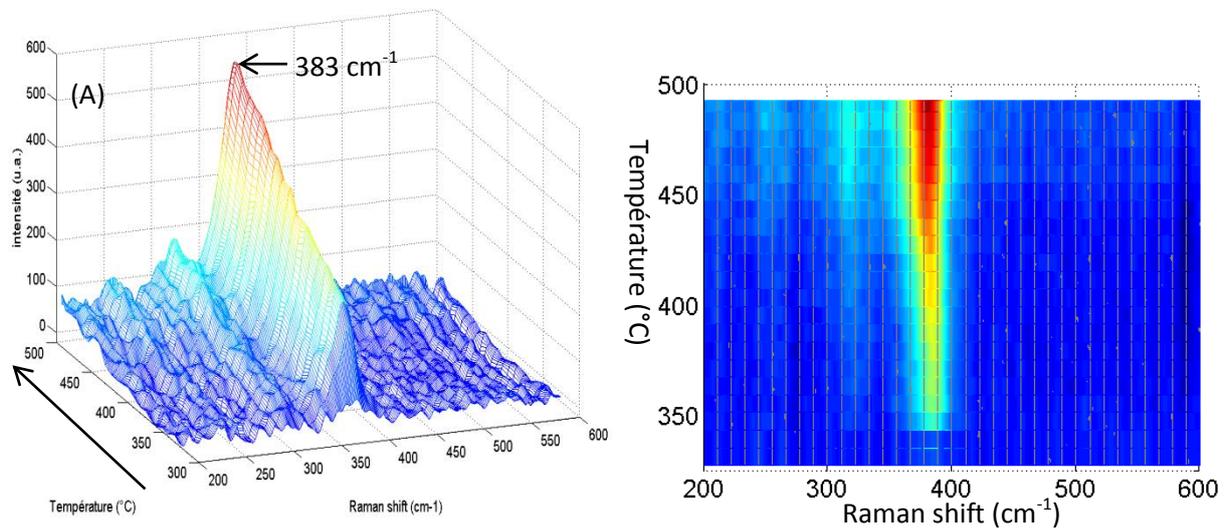


Figure S5 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure mesurée à température ambiante après sulfuration de CoSO_4 déshydraté



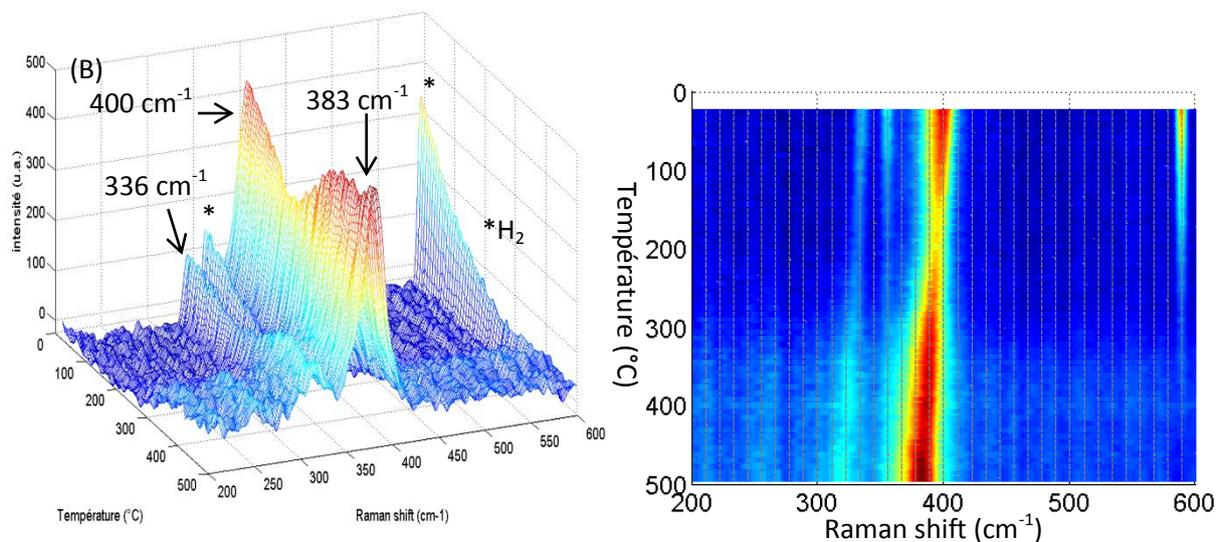


Figure S6 : suivi Raman pendant (A) la montée en température (320-485°C) et (B) la descente en température

II.2. Décomposition de CoS₂

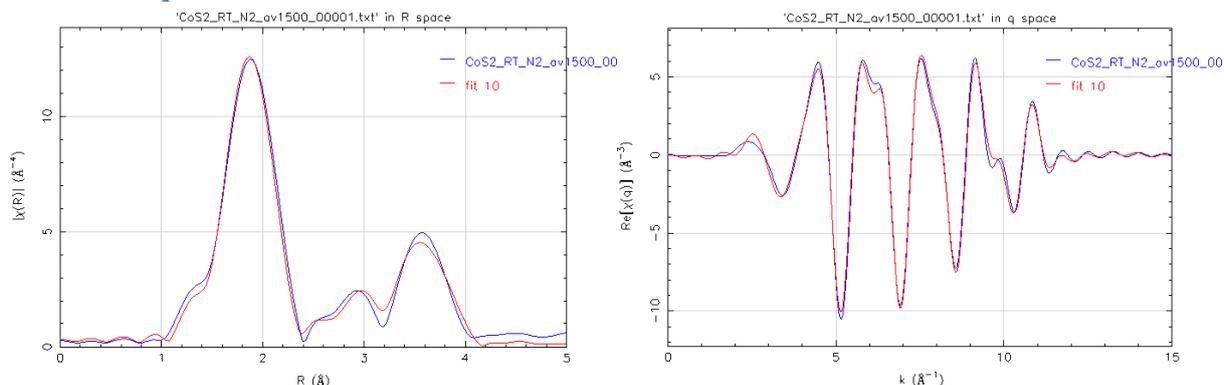


Figure S7 : transformée de Fourier du spectre EXAFS (espace R et q) de CoS₂ à température ambiante, sous flux de N₂

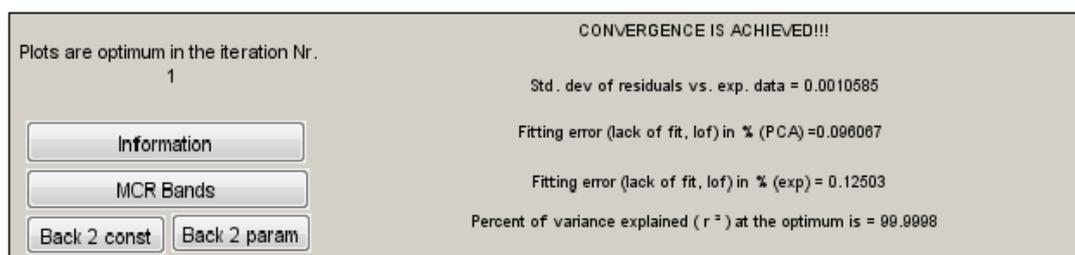


Figure S8 : MCR-ALS à 4 composantes pour la décomposition de CoS₂ chapitre 4.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur les 4 composantes.

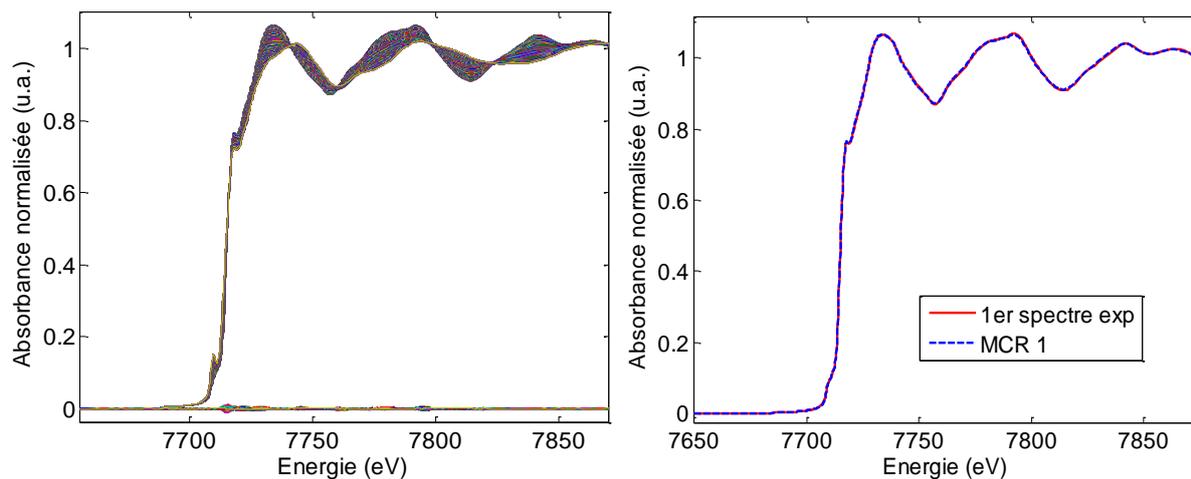


Figure S9 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la décomposition de CoS_2 commercial et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

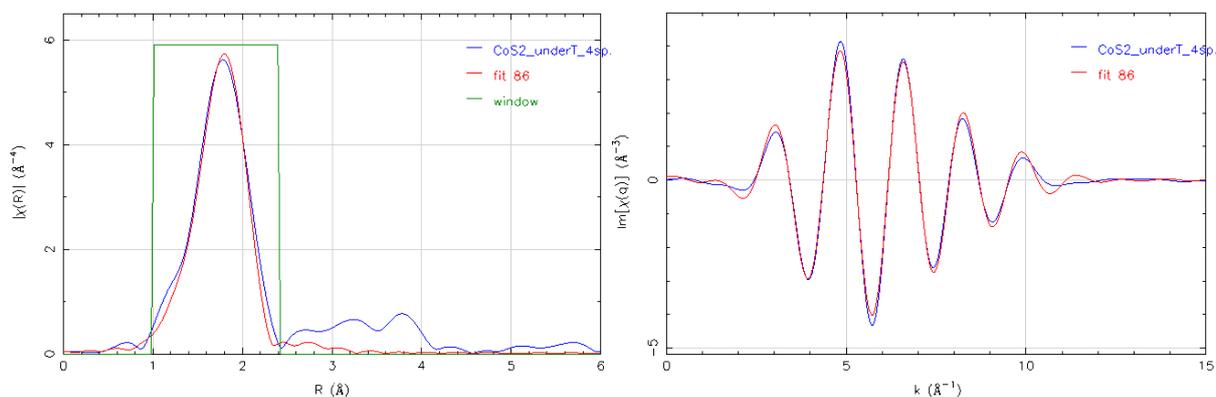


Figure S10 : spectres EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure MCR2 (entre 1 et 2,4 Å) obtenu par MCR-ALS pendant la sulfuration de CoS_2

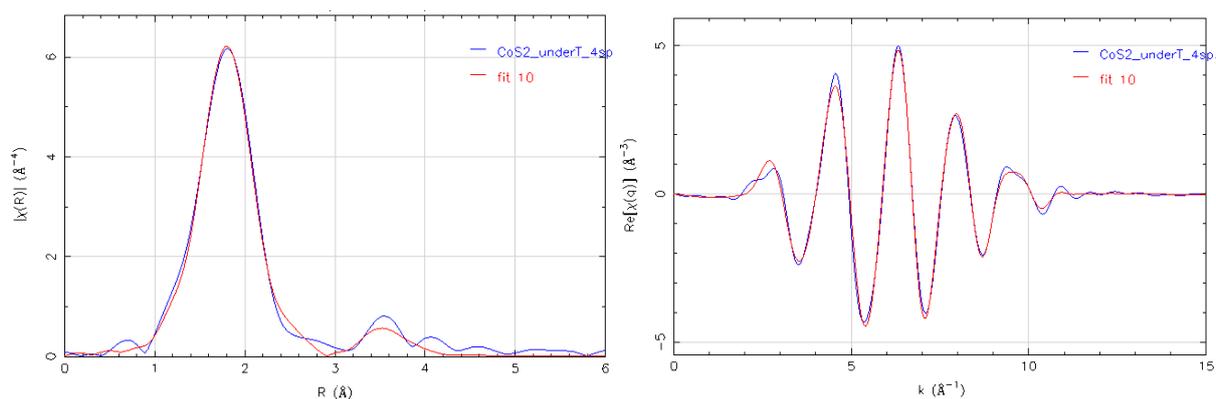


Figure S11 : spectres EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure MCR3 (entre 1 et 4,2 Å) obtenu par MCR-ALS pendant la sulfuration de CoS_2

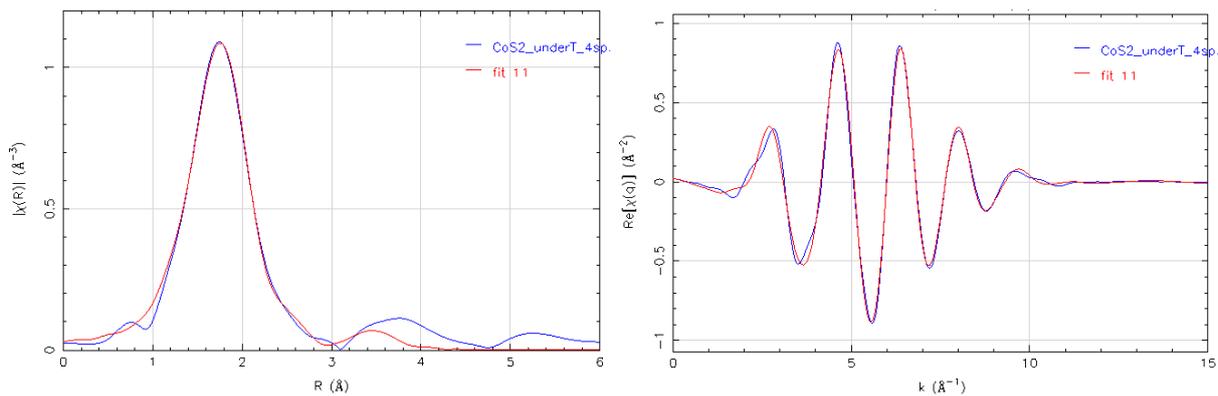


Figure S12 : spectres EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure MCR4 (entre 1 et 4,2 Å) obtenu par MCR-ALS pendant la sulfuration de CoS_2

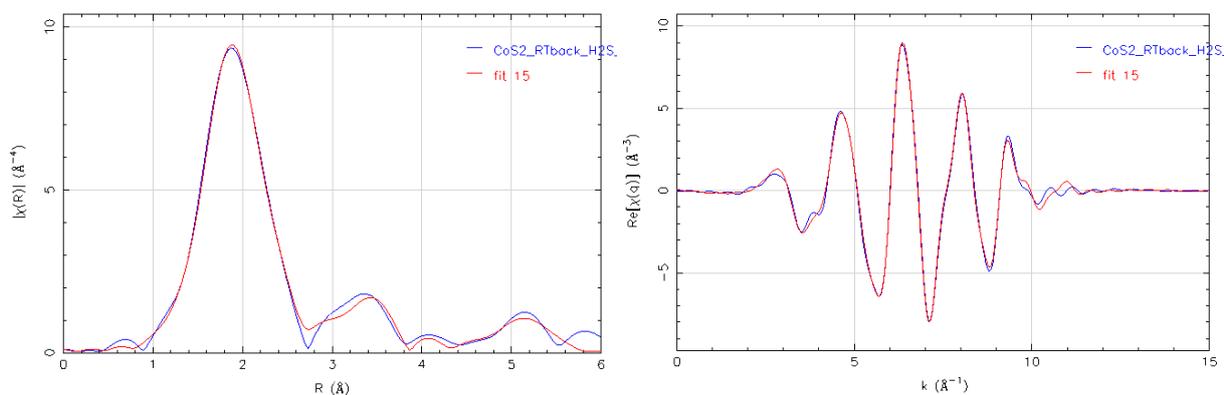
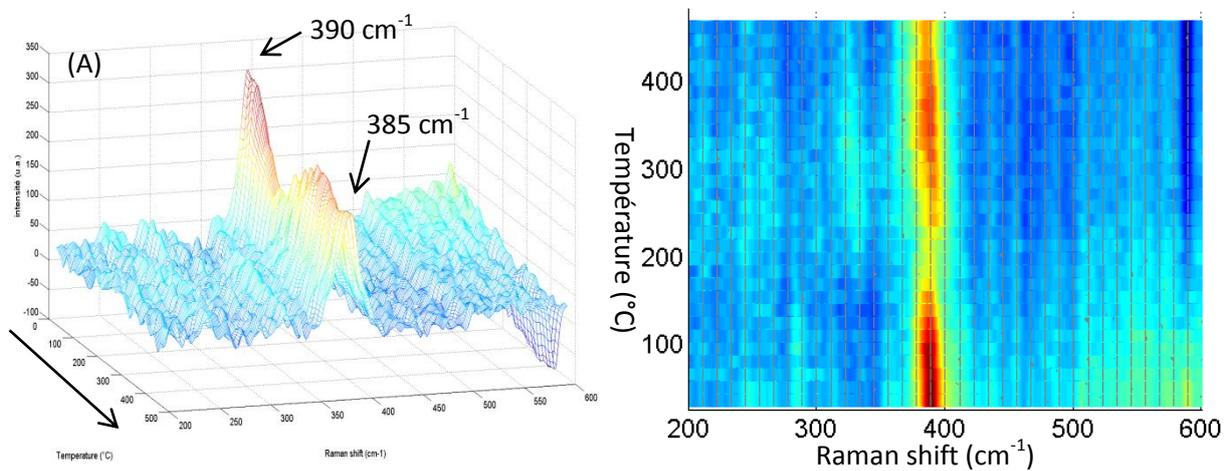


Figure S13 : transformée de Fourier des spectres EXAFS (espace R et q) de l'espèce finale Co_9S_8 après retour à température ambiante sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (500 ppm)



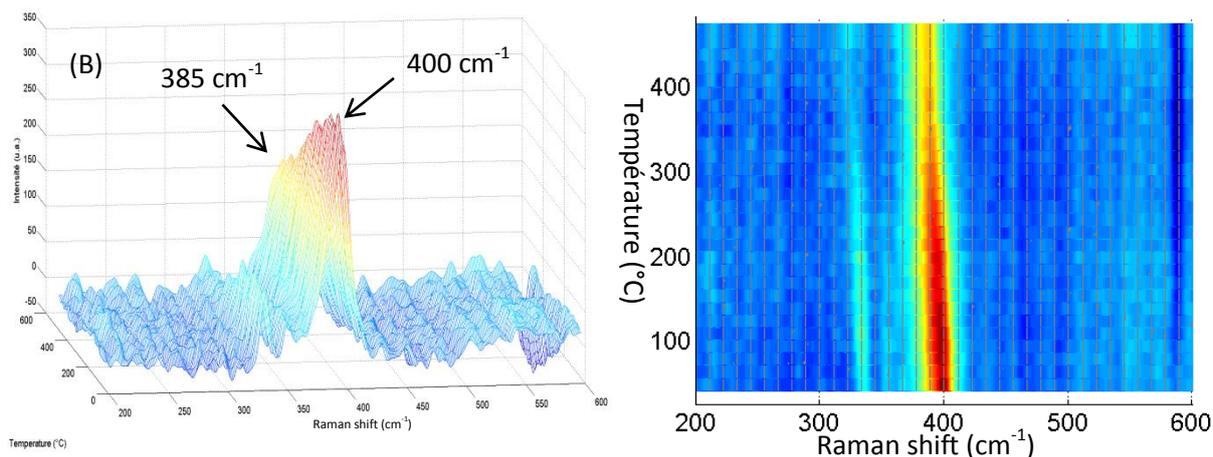


Figure S14 : suivi en température par Raman de la décomposition de CoS_2 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ de (A) la montée en température et (B) de la descente en température

III. Sulfuration des catalyseurs monométalliques au cobalt

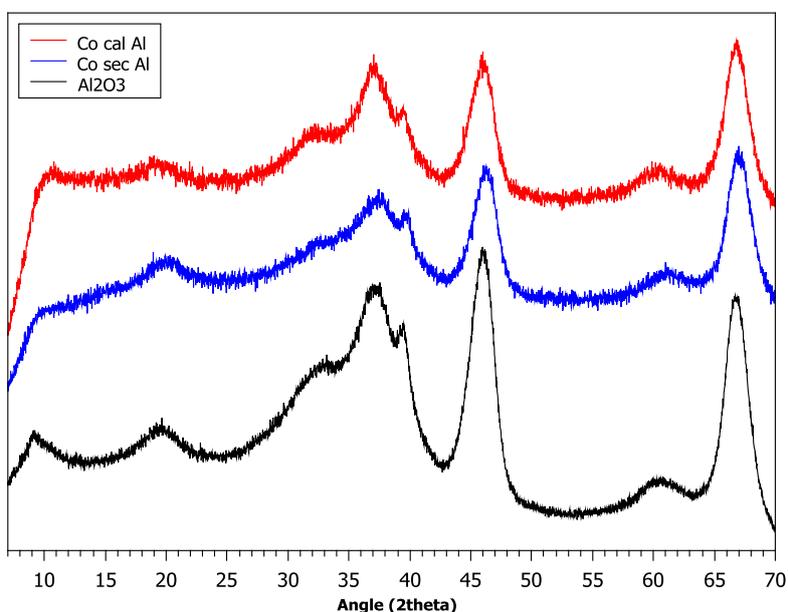


Figure S15 : diffractogramme de CosecAl, CocalAl et de l'alumine γ utilisée comme support

III.1. Sulfuration du catalyseur CosecAl

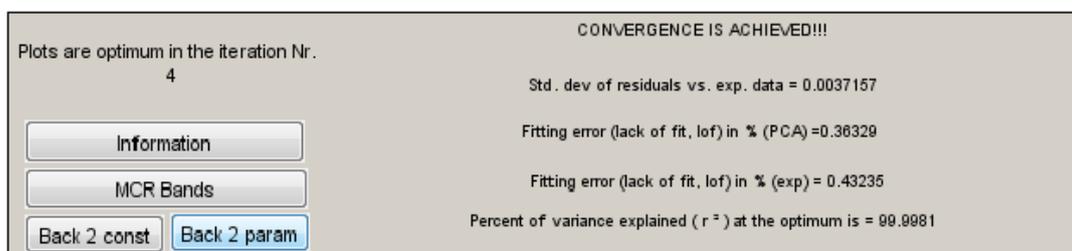


Figure S16 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de CosecAl

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes et ajout d'une Scel contenant les deux oxydes de cobalt déterminés par MCR-ALS des données CosecAl à température ambiante avant sulfuration.

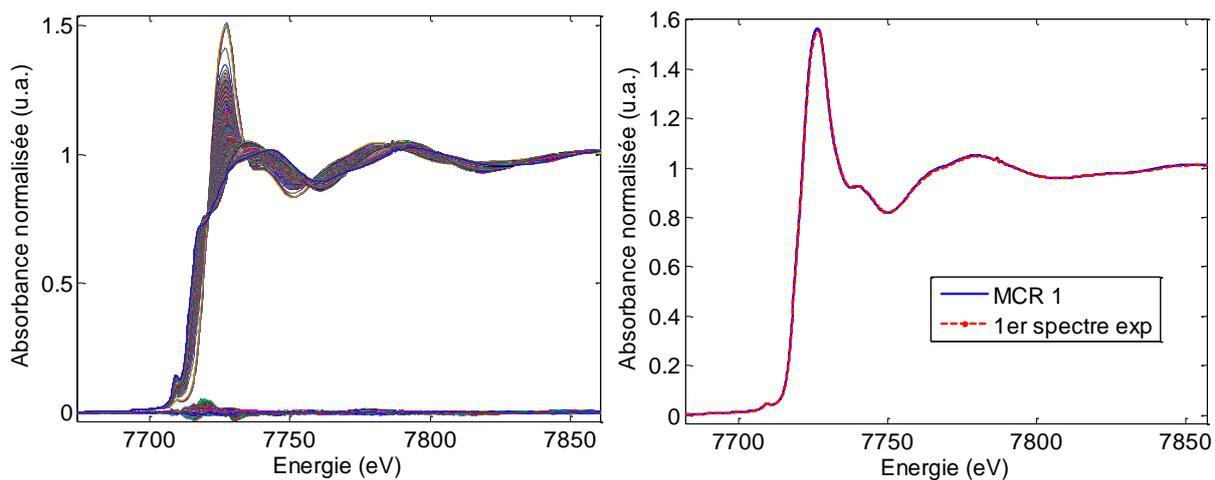


Figure S17 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de CosecAl et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

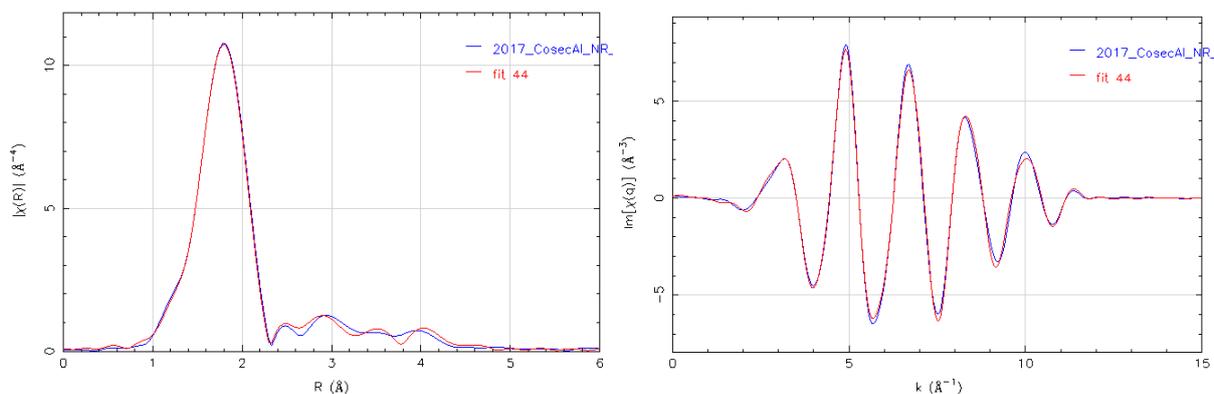


Figure S18 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure CoS_2 intermédiaire obtenue par MCR-ALS après sulfuration de CosecAl sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

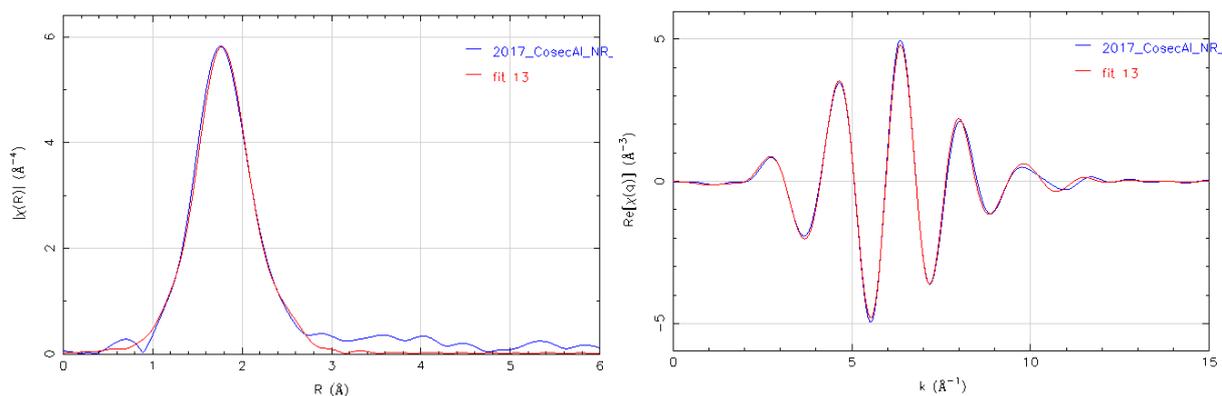


Figure S19 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure Co_9S_8 finale obtenue par MCR-ALS après sulfuration de CosecAl sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

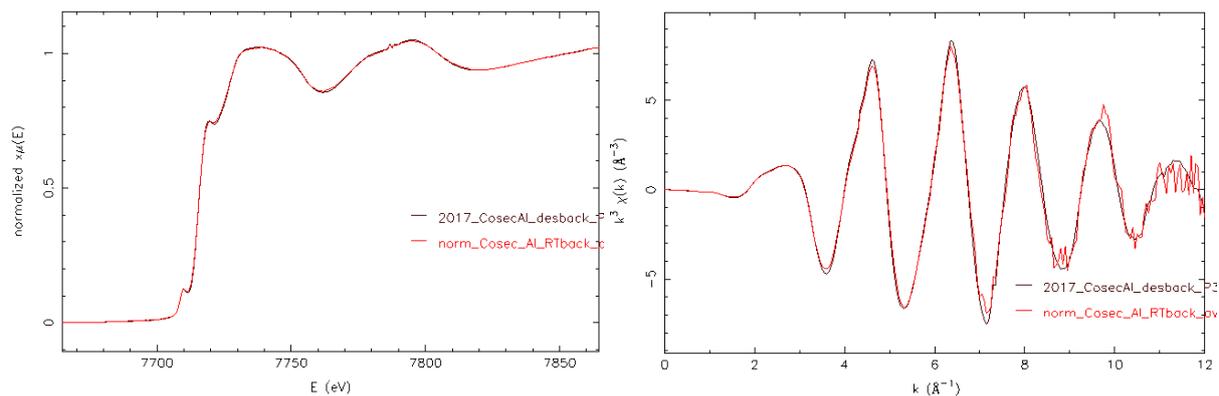


Figure S20 : spectres XANES et EXAFS de la phase sulfure MCR3 obtenue par MCR-ALS pendant la descente en température de CosecAl (spectres noir) et spectre expérimental mesuré à température ambiante de CosecAl après sulfuration (spectre rouge)

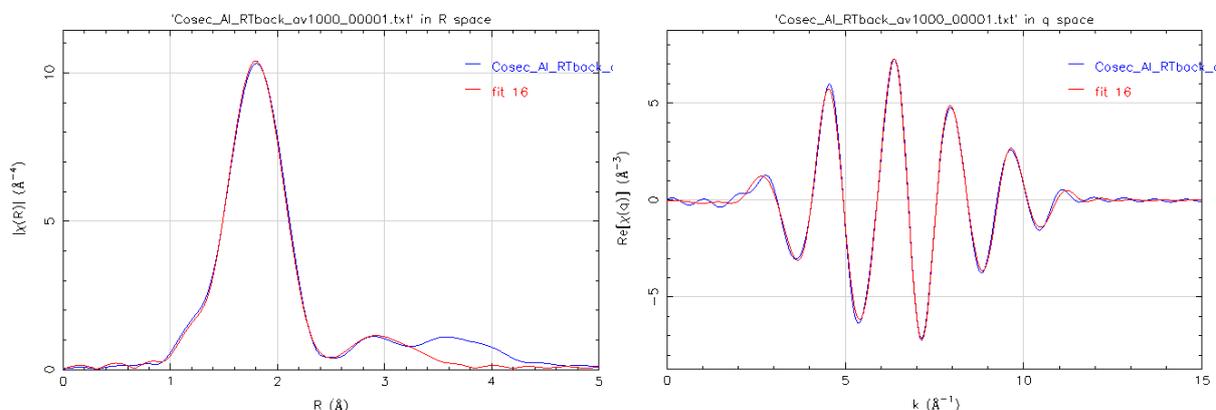


Figure S21 : transformée de Fourier des spectres EXAFS mesurés à température ambiante après sulfuration (espace R et q) pour CosecAl après sulfuration à température ambiante

III.2. Sulfuration du catalyseur CocalAl

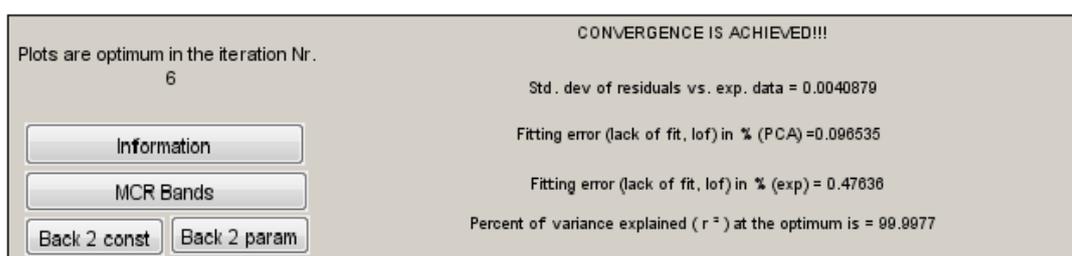


Figure S22 : MCR-ALS à 3 composantes pour la sulfuration de CocalAl en utilisant la partie « sulfure » de la rampe de sulfuration de CosecAl.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité de la première composante.

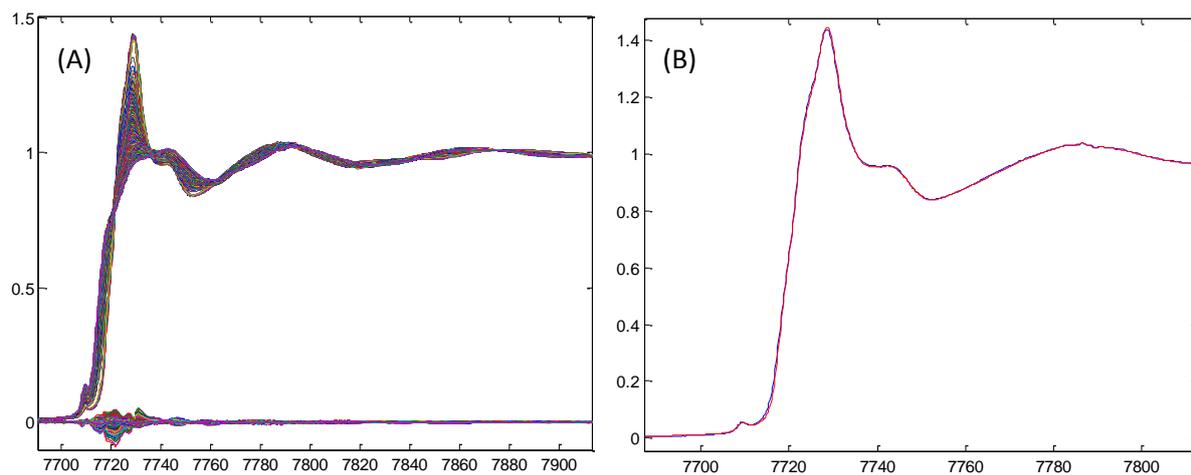


Figure S23 : (A) spectres CocalAl reconstruits et résidus associés à la différence entre spectres expérimentaux et spectres reconstruits pour une décomposition avec 3 composantes principales et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1

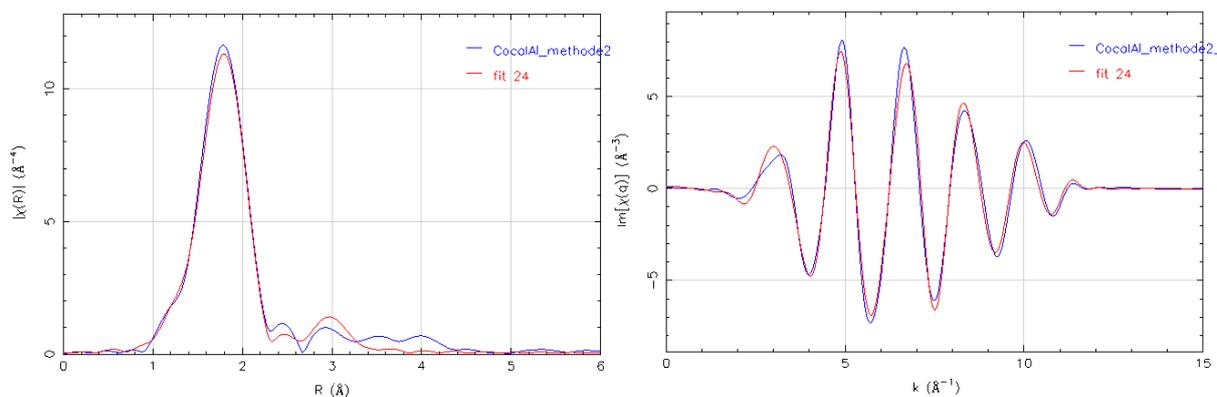


Figure S24 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure CoS_2 intermédiaire obtenue par MCR-ALS après sulfuration de CocalAl sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

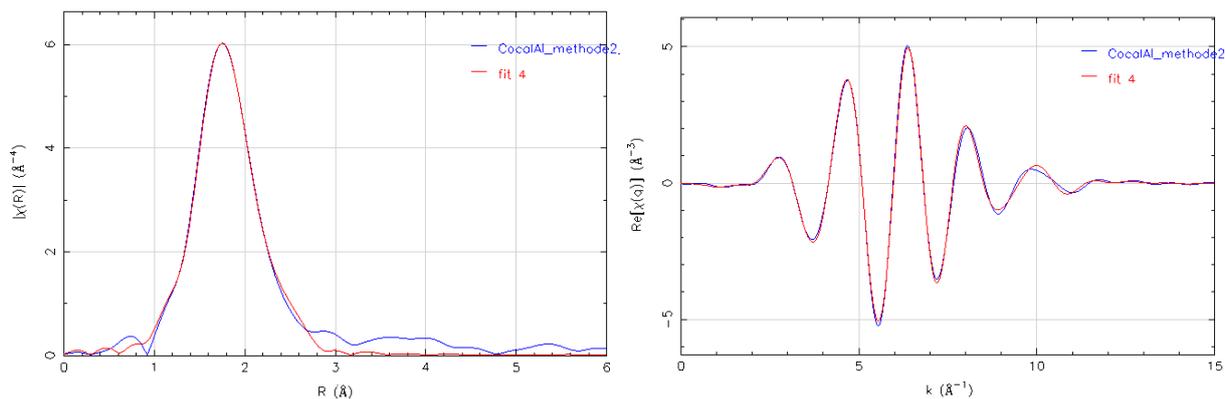


Figure S25 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure Co_9S_8 finale obtenue par MCR-ALS après sulfuration de CocalAl sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

III.3. Sulfuration du catalyseur CosecSi

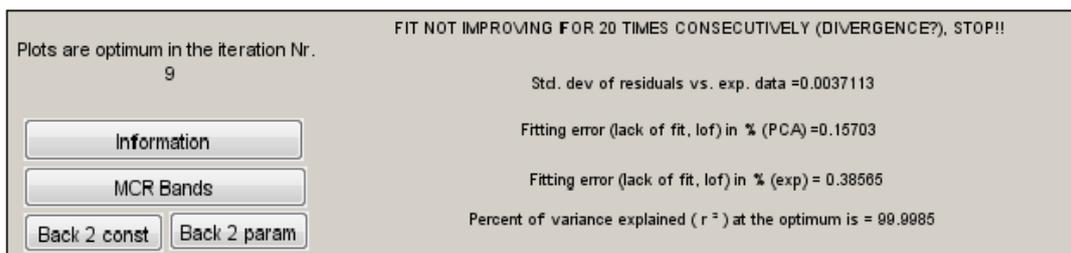


Figure S26 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de CosecSi

Conditions : avec unimodalité sur les 4 composantes, les spectres XAS et les profils de concentration obtenus doivent être positifs, et on impose une conservation de masse.

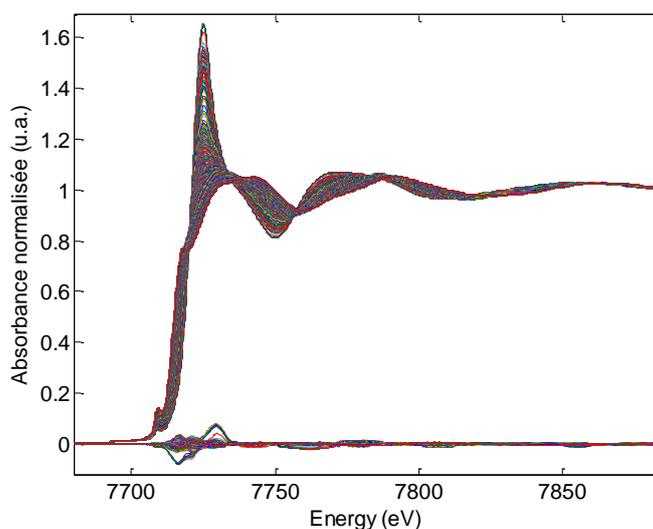


Figure S27 : spectres CosecAl reconstruits et résidus associés à la différence entre spectres expérimentaux et spectres reconstruits pour une décomposition avec 4 composantes principales

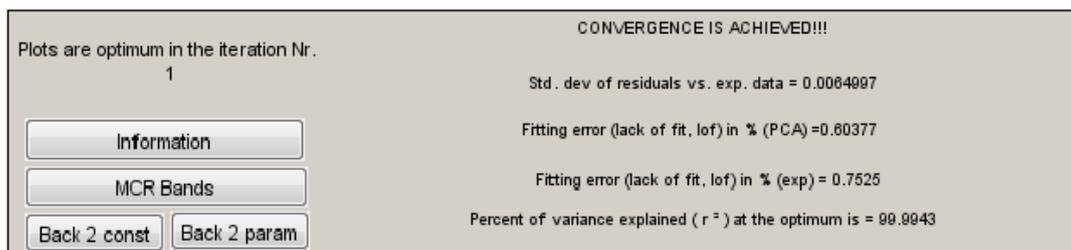


Figure S28 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de CosecSi en imposant MCR1=sp1

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

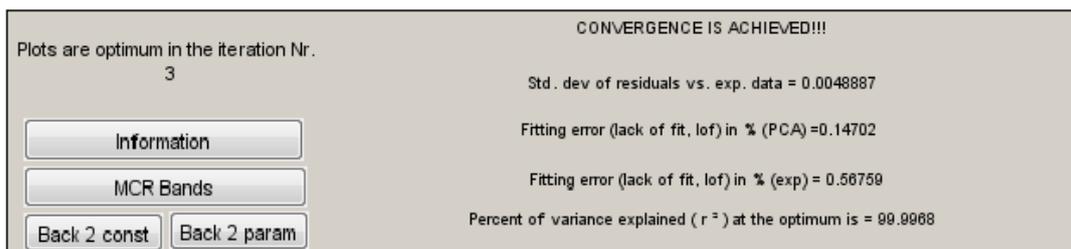


Figure S29 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de CosecSi en utilisant la partie « sulfure » de la rampe de sulfuration de CosecAl.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité de la première composante.

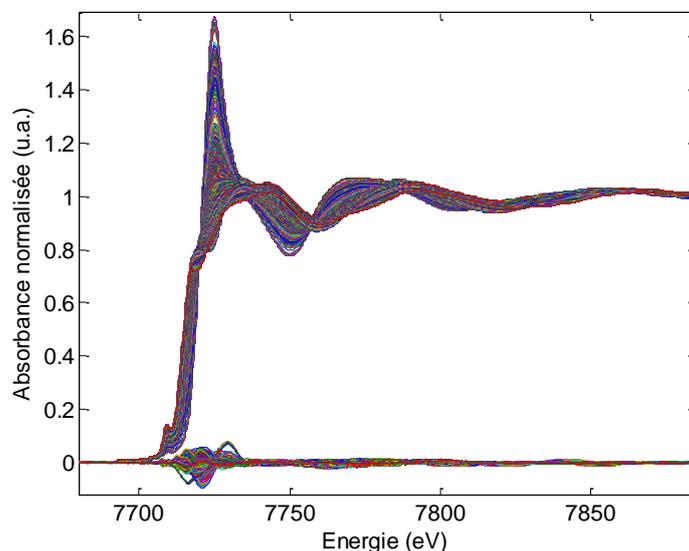


Figure S30 : spectres CosecAl reconstruits et résidus associés à la différence entre spectres expérimentaux et spectres reconstruits pour une décomposition avec 4 composantes principales

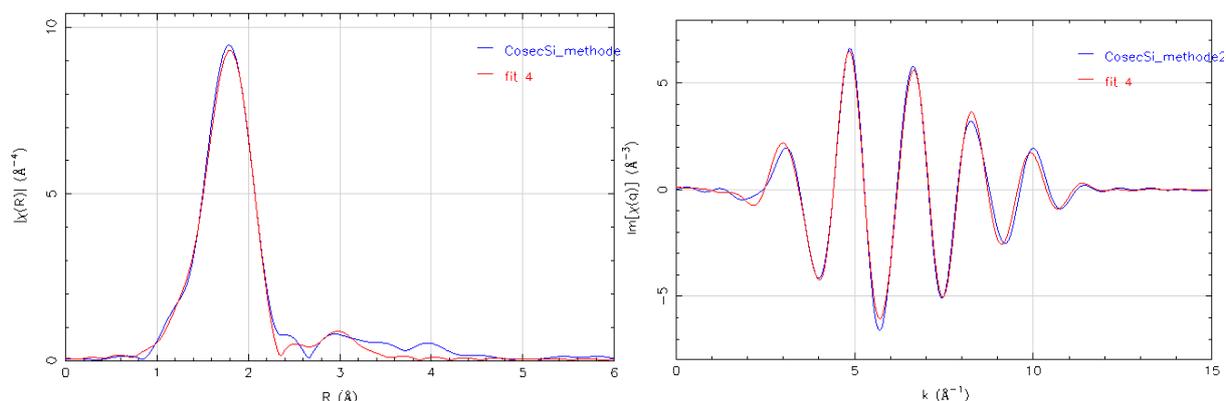


Figure S31 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure CoS_2 intermédiaire obtenue par MCR-ALS après sulfuration de CosecSi sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

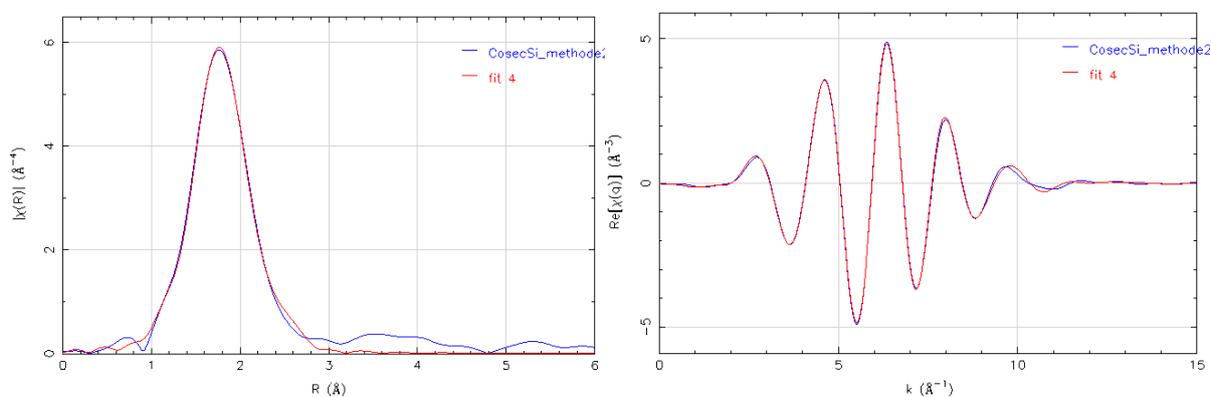


Figure S32 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure Co_9S_8 finale obtenue par MCR-ALS après sulfuration de CosecSi sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

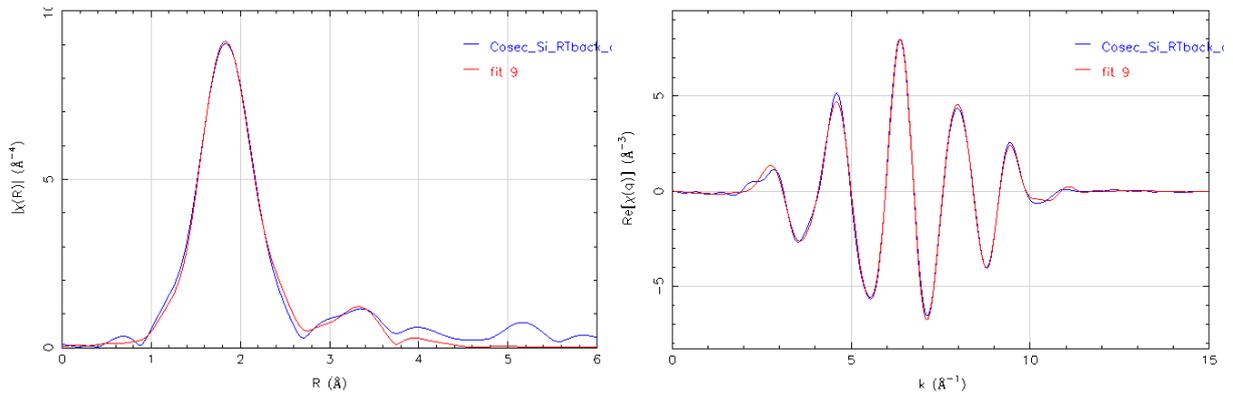


Figure S33 : transformée de Fourier (espace R et q) de CosecSi après sulfuration mesuré à température ambiante sous H_2S/H_2

III.4. Sulfuration du catalyseur CocalSi

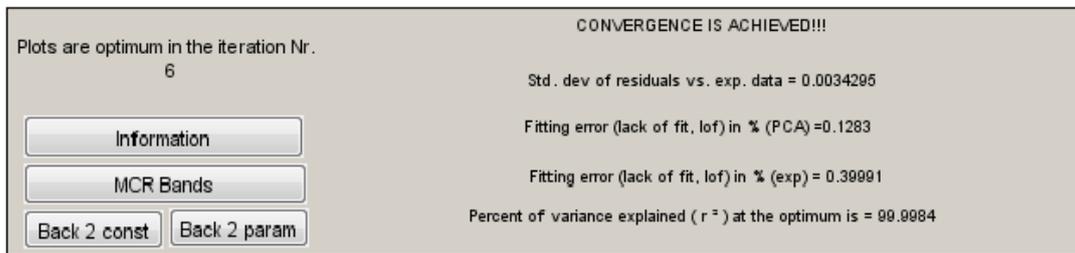


Figure S34 : MCR-ALS à 3 composantes pour la sulfuration de CocalSi

Conditions : avec unimodalité sur les 3 composantes, les spectres XAS et les profils de concentration obtenus doivent être positifs, et on impose une conservation de masse.

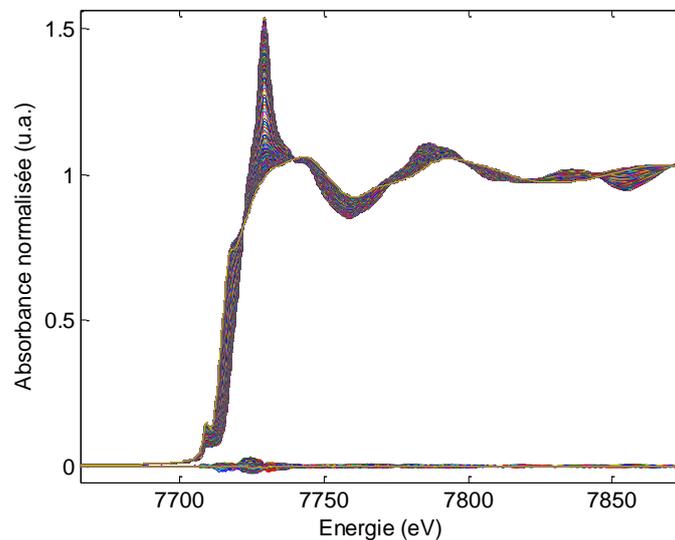


Figure S35 : spectres CocalSi reconstruits et résidu associé à la différence entre spectre expérimental et spectre reconstruit pour une décomposition avec 3 composantes principales

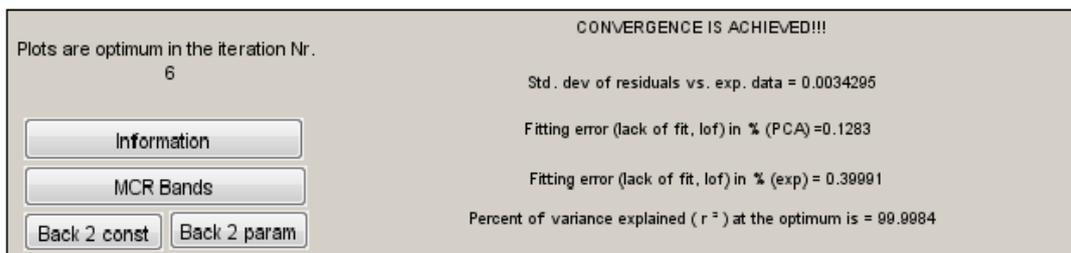


Figure S36 : MCR-ALS à 3 composantes pour la sulfuration de CosecSi en utilisant la partie « sulfure » de la rampe de sulfuration de CosecAl.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité de la première composante.

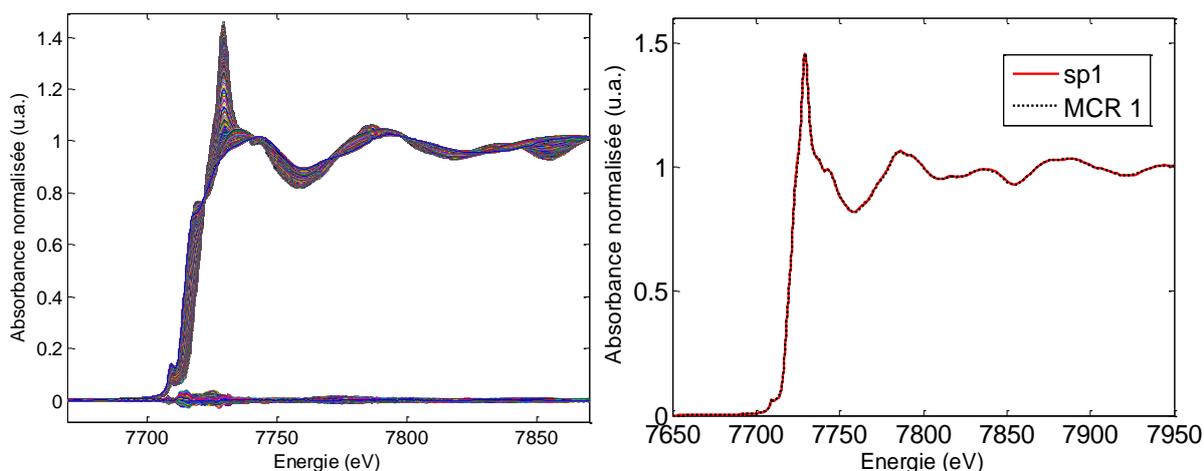


Figure S37 : (A) spectres CocalSi reconstruits et résidu associé à la différence entre spectre expérimental et spectre reconstruit pour une décomposition avec 3 composantes principales et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1

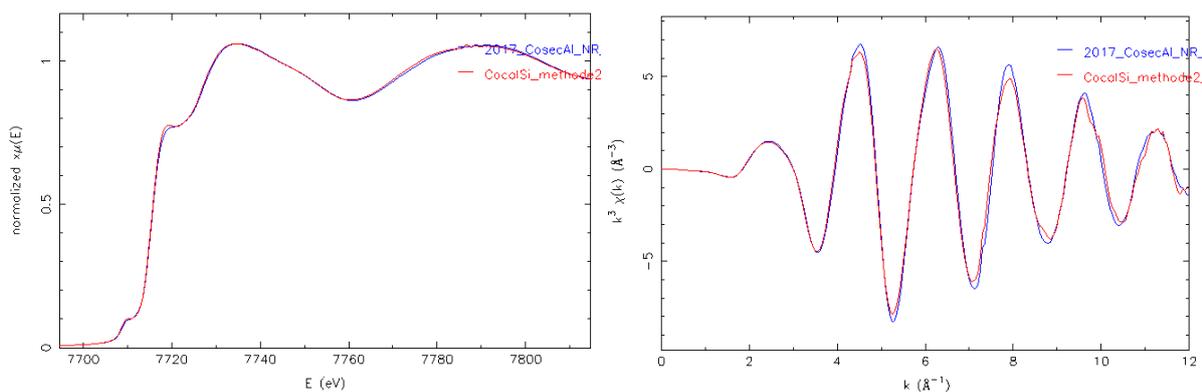


Figure S38 : spectres XANES et EXAFS du CoS_2 obtenus par MCR-ALS sur la sulfuration de CocalSi auxquels ont été ajoutées les données sulfures de CosecAl comparés au spectre de CoS_2 obtenu pour le système CosecSi (spectre bleu)

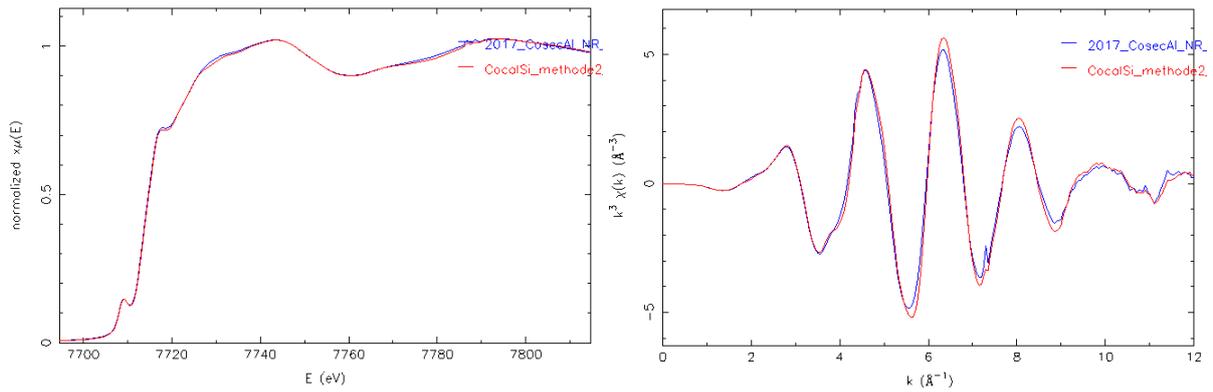


Figure S39 : spectres XANES et EXAFS du Co_9S_8 obtenus par MCR-ALS sur la sulfuration de CocalSi auxquels ont été ajoutées les données sulfures de CosecAl comparés au spectre de Co_9S_8 obtenu pour le système CosecSi (spectre bleu)

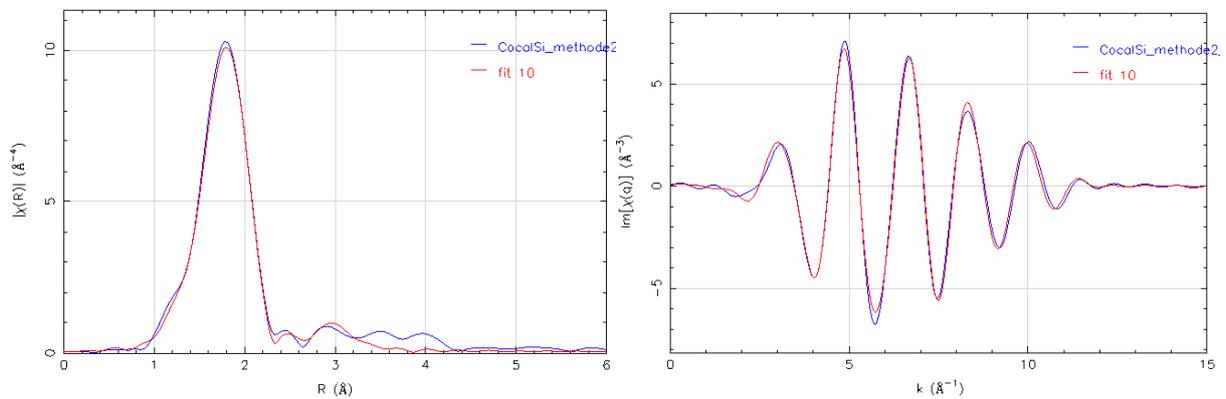


Figure S40 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure CoS_2 intermédiaire obtenue par MCR-ALS après sulfuration de CocalSi sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

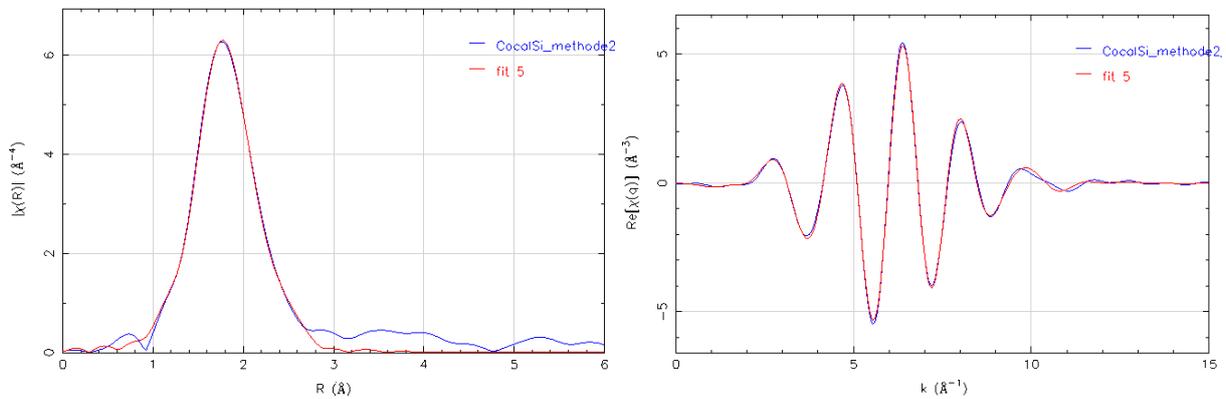


Figure S41 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure Co_9S_8 finale obtenue par MCR-ALS après sulfuration de CocalSi sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

IV. Description de l'ordre local de sulfures de nickel

Tableau 4 : ordre local autour du nickel dans la phase NiS [5]

	N	R(Å)
Ni-S	3	2,26
Ni-S	2	2,38
Ni-Ni	2	2,53
Ni-Ni	2	3,15

Tableau 5 : ordre local autour du nickel dans la phase Ni₉S₈ [6]

	N	R(Å)
Ni-S	2,9	2,23
Ni-S	1,5	2,31
Ni-S	0,4	2,38
Ni-Ni	2,2	2,60
Ni-Ni	2,6	3,18
Ni-Ni	8,3	3,84

Tableau 6 : ordre local autour du nickel dans la phase NiS₂ [2]

	N	R(Å)
Ni-S	6	2,38
Ni-S	6	3,58
Ni-S	2	3,84
Ni-Ni	12	4,02
Ni-S	6	4,67

Tableau 7 : ordre local autour du nickel dans la phase Ni₃S₂ [7]

	N	R(Å)
Ni-S	4	2,27
Ni-Ni	4	2,51

Tableau 8 : ordre local autour du nickel dans la phase Ni₃S₄

	N	R(Å)
Ni-S	4	2,28
Ni-Ni	4	2,52
Ni-S	4	3,70
Ni-Ni	8	3,80
Ni-Ni	6	4,09

Tableau 9 : ordre local autour du nickel dans la phase Ni₇S₆ [8]

	N	R(Å)
Ni-S	4	2,16
Ni-S	5	2,28
Ni-S	3	2,37
Ni-S	2	2,49
Ni-Ni	7	2,50
Ni-Ni	2	2,77

V. Sulfuration des catalyseurs monométalliques au nickel

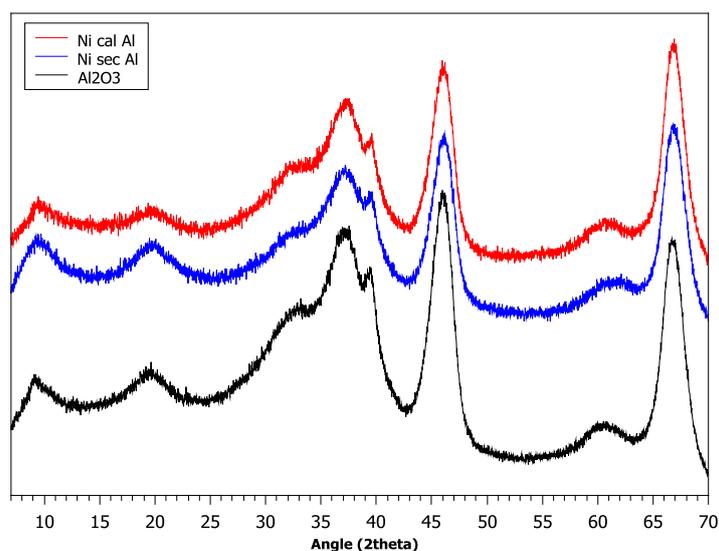


Figure S42: diffractogrammes de NisecAl (rouge), NicalAl (bleu) et de l'alumine γ utilisée comme support

V.1. Sulfuration du catalyseur NisecSi

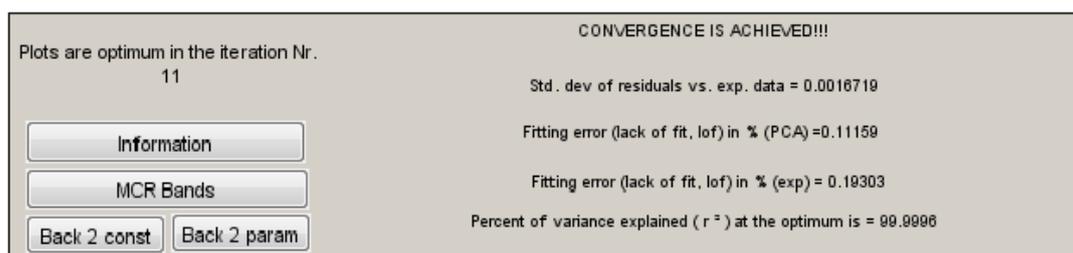


Figure S43 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de NisecSi

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

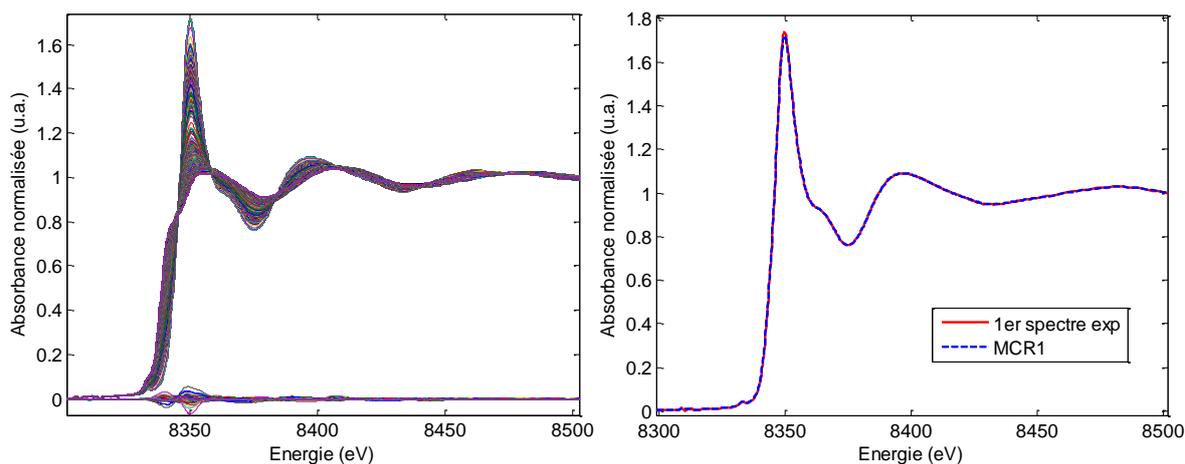


Figure S44 : (A) spectres NiseSi reconstruits et résidu associé à la différence entre spectre expérimental et spectre reconstruit pour une décomposition avec 4 composantes principales et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1

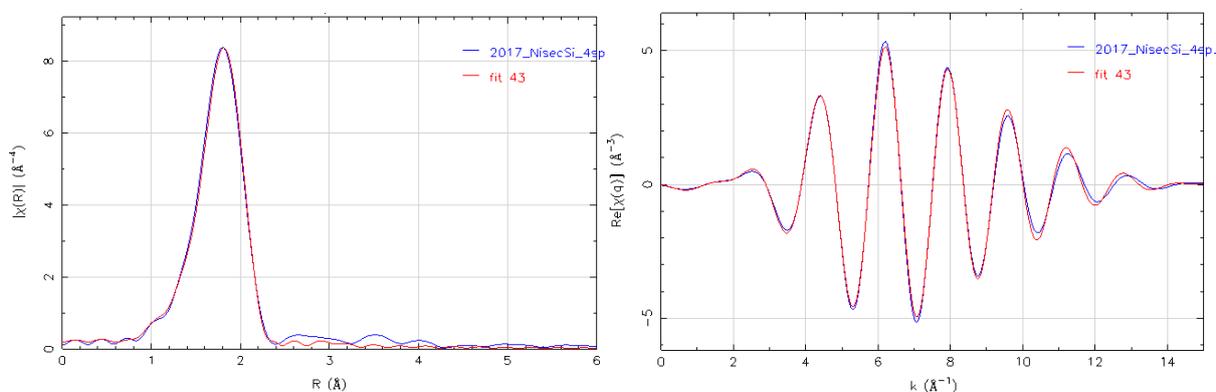


Figure S45 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure NiS_x intermédiaire (MCR2) obtenue par MCR-ALS après sulfuration de NiseSi sous 10% H_2S/H_2

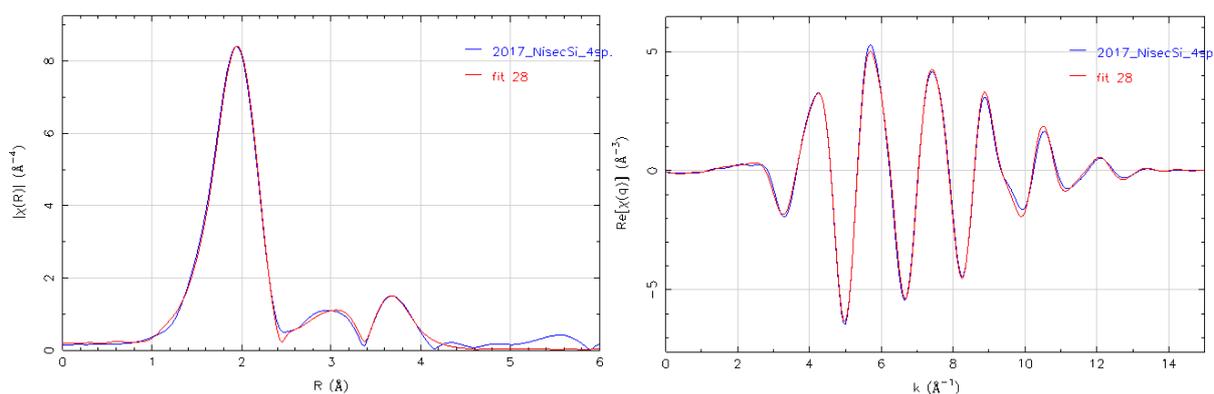


Figure S46 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure NiS_2 intermédiaire (MCR3) obtenue par MCR-ALS après sulfuration de NiseSi sous 10% H_2S/H_2

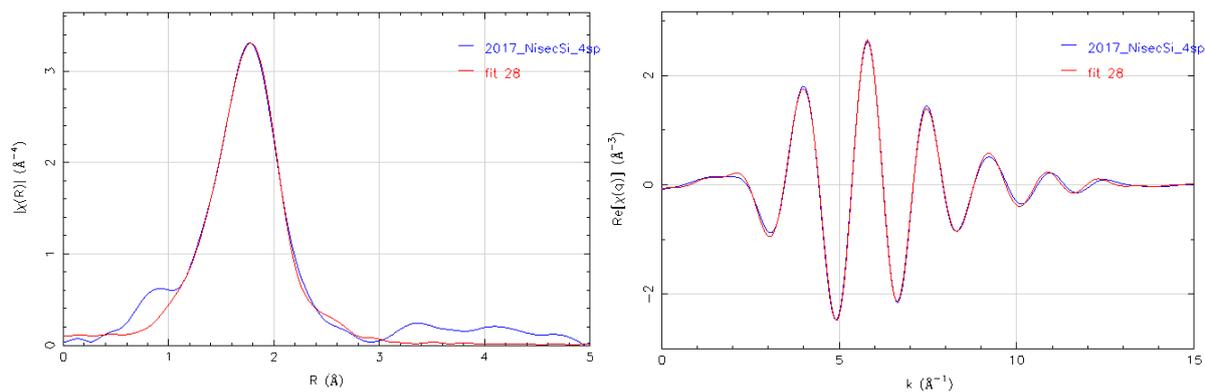


Figure S47 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure Ni_9S_8 finale (MCR4) obtenue par MCR-ALS après sulfuration de NisecSi sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

V.2. Sulfuration du catalyseur NicalSi

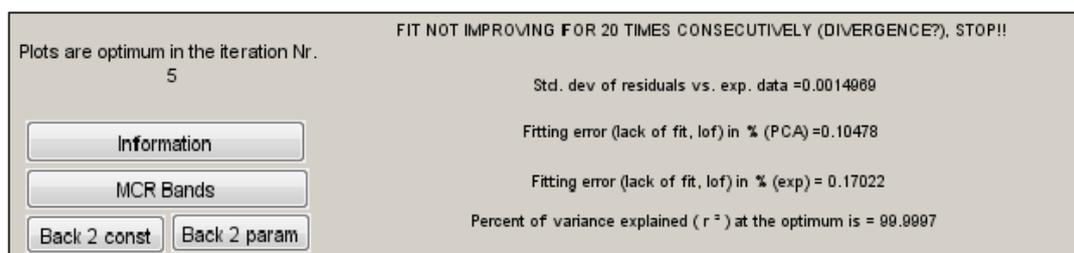


Figure S48 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de NicalSi

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur la première composante.

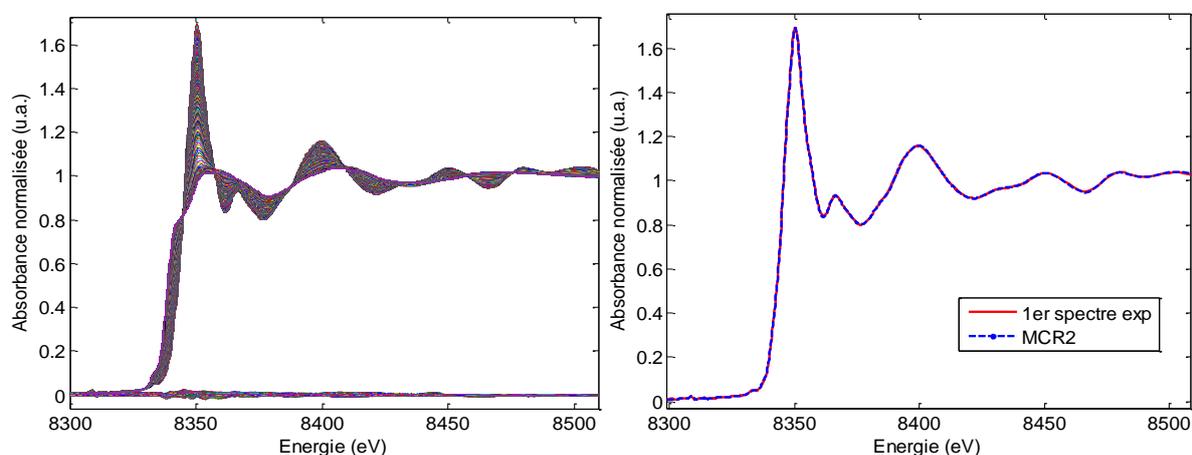


Figure S49 : (A) spectres NicalSi reconstruits et résidu associé à la différence entre spectre expérimental et spectre reconstruit pour une décomposition avec 4 composantes principales et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1

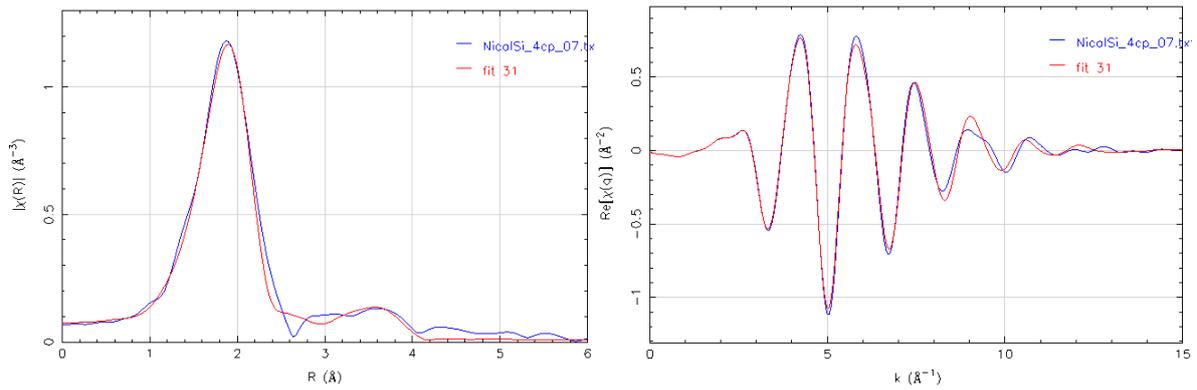


Figure S50 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure NiS_2 intermédiaire (MCR3) obtenue par MCR-ALS après sulfuration de NicalSi sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

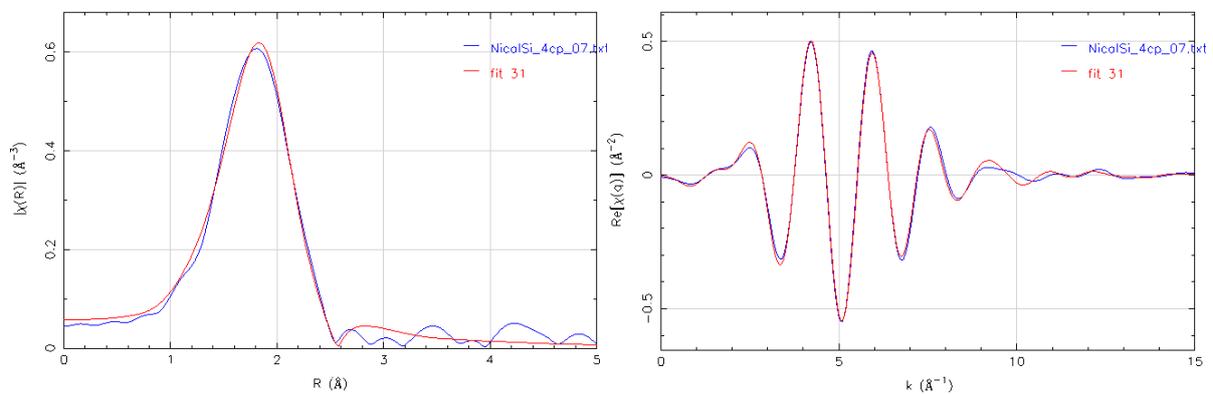


Figure S51 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure Ni_9S_8 finale (MCR4) obtenue par MCR-ALS après sulfuration de NicalSi sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

V.3. Sulfuration du catalyseur Niseal

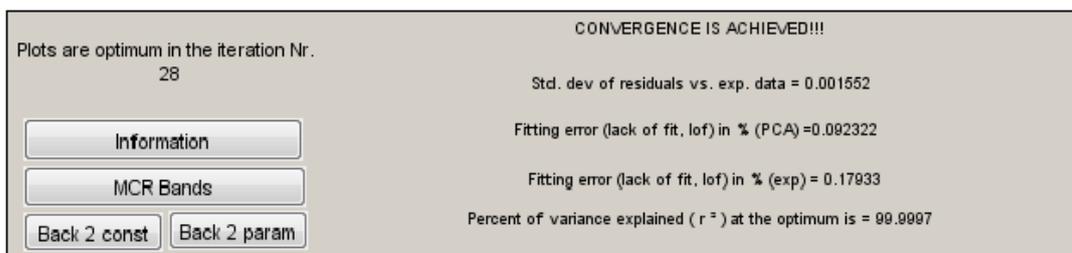


Figure S52 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de Niseal

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

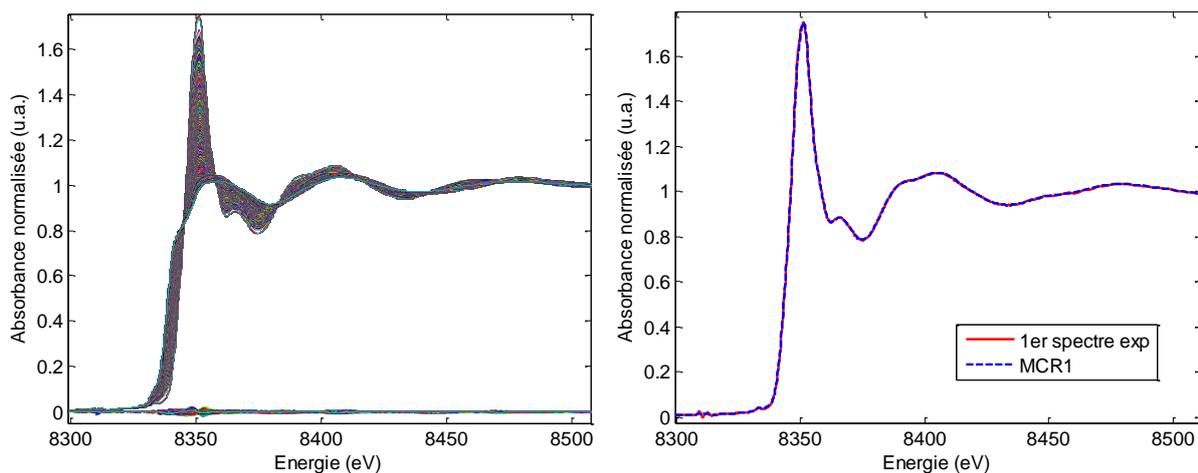


Figure S53 : (A) spectres NisecAl reconstruits et résidu associé à la différence entre spectre expérimental et spectre reconstruit pour une décomposition avec 4 composantes principales et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1

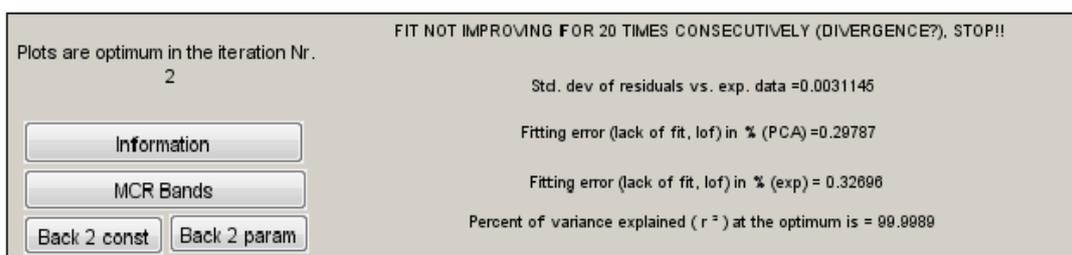


Figure S54 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de NisecAl

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, Ssel contenant le spectre MCR2 de NisecSi.

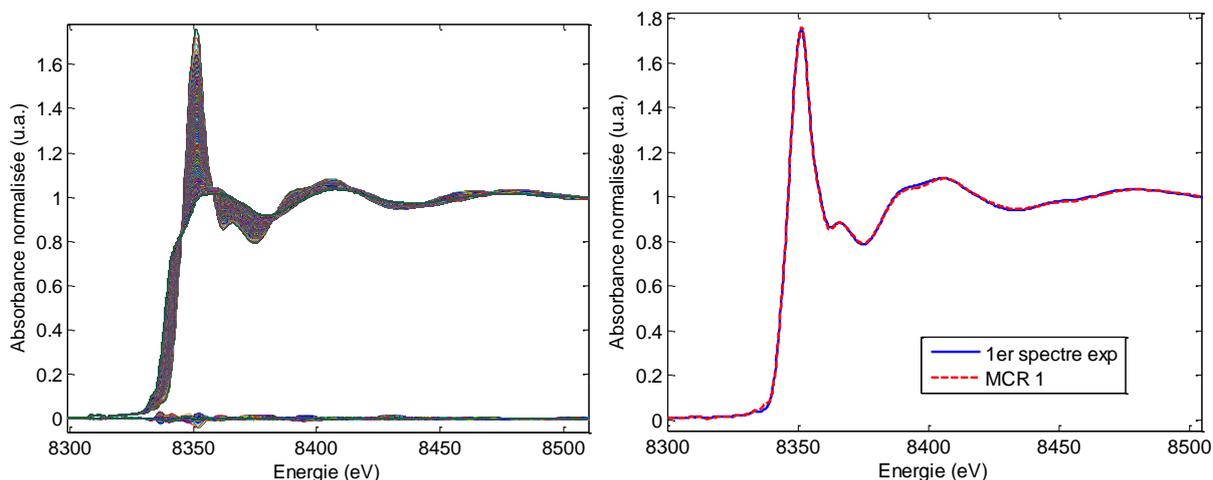


Figure S55 : (A) spectres NisecAl reconstruits et résidu associé à la différence entre spectre expérimental et spectre reconstruit pour une décomposition avec 4 composantes principales et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1

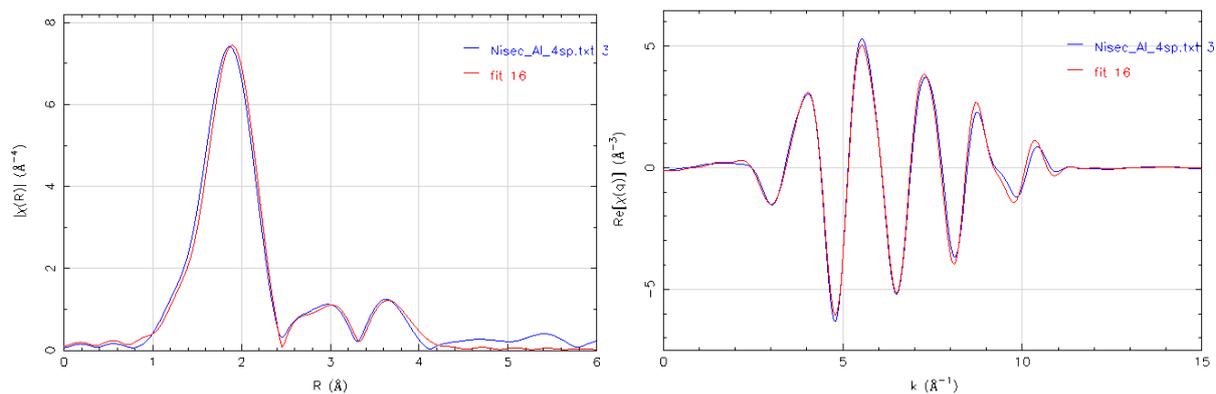


Figure S56 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure NiS_2 intermédiaire (MCR3) obtenue par MCR-ALS après sulfuration de NisecAl sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

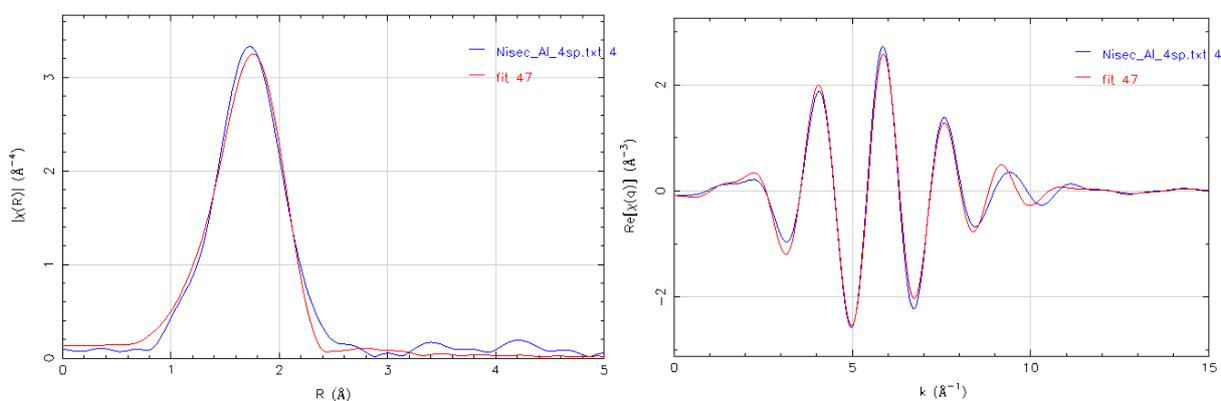


Figure S57 : spectre EXAFS (espace R et q) de la phase sulfure finale (MCR4) obtenue par MCR-ALS après sulfuration de NisecAl sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

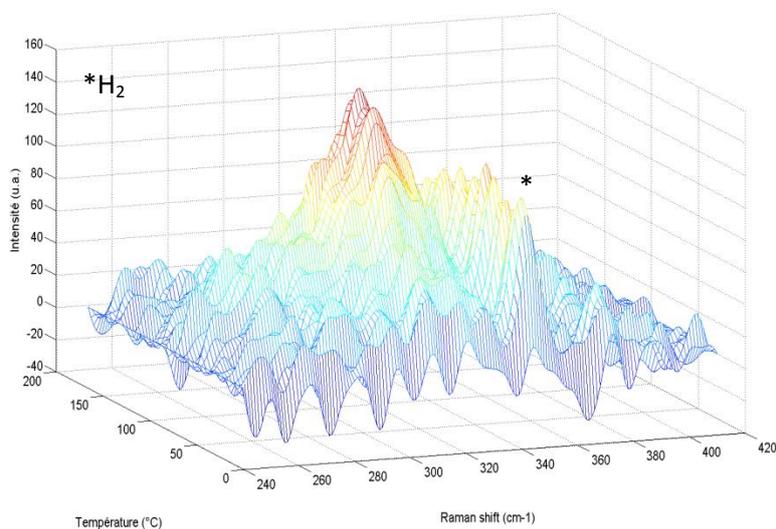


Figure S58 : spectres Raman de la rampe de sulfuration (entre 30 et 200°C) de NisecAl

V.4. Sulfuration du catalyseur NicalAI

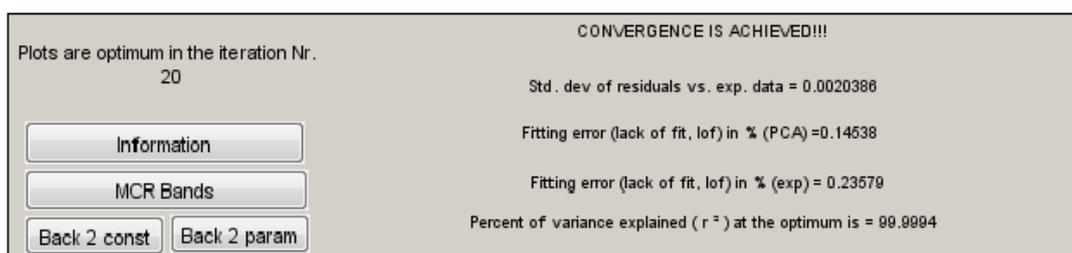


Figure S59 : MCR-ALS à 3 composantes pour la sulfuration de NicalAI

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

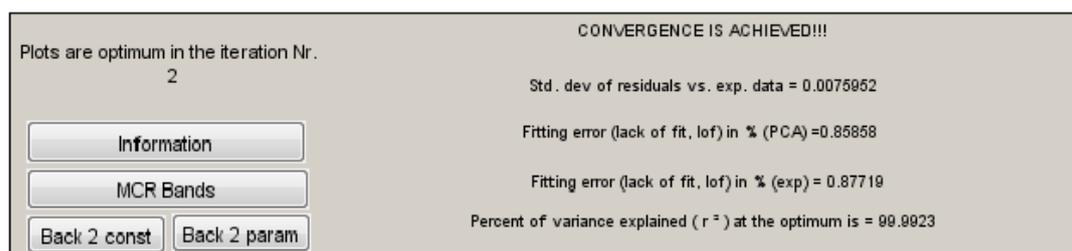


Figure S60 : MCR-ALS à 3 composantes pour la sulfuration de NicalAI à partir des spectres XAS des sulfures de nickel de NisecAI

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, Ssel contenant les spectres de NiS_x (NisecSi) et Ni_3S_2 (NisecAI).

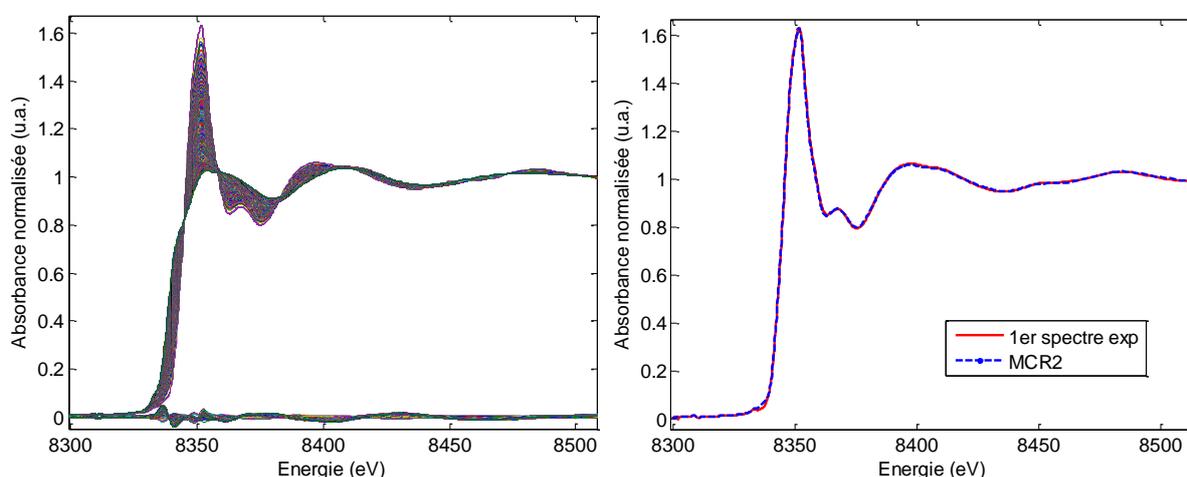


Figure S61 : (A) spectres NicalAI reconstruits et résidu associé à la différence entre spectre expérimental et spectre reconstruit pour une décomposition avec 3 composantes principales et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1

Références bibliographiques

- [1] N. Alsén, "Röntgenographische Untersuchung der Kristallstrukturen von Magnetkies, Breithauptit, Pentlandit, Millerit und verwandten Verbindungen," *Geol. Foereningan i Stock. Foerhandlingar*, vol. 47, no. 1, pp. 19–72, 1925.
- [2] E. Nowack, D. Schwarzenbach, and T. Hahn, "Charge densities in CoS_2 and NiS_2 (pyrite structure)," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. B47, pp. 650–659, 1991.
- [3] S. Geller, "Refinement of the Crystal Structure of Co_9S_8 ," *Acta Cryst*, vol. 6, no. 15, pp. 1195–1198, 1962.
- [4] S. Bouwens and J. Van Veen, "Extended X-Ray absorption fine structure determination of the structure of cobalt in carbonsupported Co and Co-Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 12, pp. 123–134, 1991.
- [5] V. Rajamani and C. T. Prewitt, "The crystal structure of millerite," *Mineral. Assoc. Canada*, vol. 12, no. 4, pp. 253–257, 1974.
- [6] M. E. Fleet, "Structure of Godlevskite , Ni_9S_8 ," *Acta Cryst*, vol. C43, pp. 2255–2257, 1987.
- [7] J. B. Parise, "Structure of Hazelwoodite (Ni_3S_2)," *Acta Cryst*, vol. 36, pp. 1179–1180, 1980.
- [8] M. E. Fleet, "The crystal structure of $\alpha\text{-Ni}_7\text{S}_6$," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 28, no. 4, pp. 1237–1241, 1972.

Annexe 4 : Suivi in-situ de la sulfuration des catalyseurs d'hydrodésulfuration - 71 -

I. Catalyseurs bimétallique CoMo/Al₂O₃ - 71 -

I.1. Caractérisation à froid	- 71 -
I.1.1. Caractérisation à 77K Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ au seuil K du molybdène	- 71 -
I.1.2. Caractérisation à 77K Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ au seuil K du cobalt	- 72 -
I.2. Sulfuration in-situ du catalyseur Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec	- 73 -
I.2.1. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du molybdène	- 73 -
I.2.2. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du cobalt	- 75 -
I.3. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy	- 78 -
I.3.1. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du molybdène.....	- 78 -
I.3.2. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du cobalt	- 81 -
I.4. Sulfuration <i>in-situ</i> de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal	- 83 -
I.4.1. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du molybdène.....	- 83 -
I.4.2. Sulfuration de Co ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du cobalt	- 86 -
I.5. Sulfuration in-situ de Co _{0,5} Mo-REF	- 88 -
I.5.1. Sulfuration de Co _{0,5} Mo-REF au seuil K du molybdène	- 88 -
I.5.2. Sulfuration de Co _{0,5} Mo-REF au seuil K du cobalt.....	- 90 -
I.6. Suivi par spectroscopie Raman de la sulfuration	- 92 -

II. Catalyseurs bimétalliques NiMo/Al₂O₃ - 96 -

II.1. Sulfuration <i>in-situ</i> du catalyseur Ni ₅ Mo ₁₀ -sec	- 96 -
II.1.1. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -sec au seuil K du molybdène	- 96 -
II.1.2. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -sec au seuil K du nickel	- 98 -
II.2. Sulfuration in-situ du catalyseur Ni ₅ Mo ₁₀ -deshy	- 100 -
II.2.1. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du molybdène	- 100 -
II.2.2. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du nickel.....	- 102 -
II.3. Sulfuration in-situ du catalyseur Ni ₅ Mo ₁₀ -cal	- 105 -
II.3.1. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -cal au seuil K du molybdène.....	- 105 -
II.3.2. Sulfuration de Ni ₅ Mo ₁₀ -cal au seuil K du nickel.....	- 107 -

III. Catalyseurs trimétalliques CoNiMo/Al₂O₃ - 109 -

III.1. Sulfuration du catalyseur Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec.....	- 109 -
III.1.1. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du molybdène.....	- 109 -
III.1.2. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du cobalt.....	- 111 -
III.1.3. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -sec au seuil K du nickel	- 113 -
III.2. Sulfuration du catalyseur Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy.....	- 115 -
III.2.1. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du molybdène	- 115 -
III.2.2. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du cobalt	- 117 -
III.2.3. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -deshy au seuil K du nickel	- 119 -
III.3. Sulfuration du catalyseur Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal.....	- 121 -
III.3.1. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du molybdène	- 121 -
III.3.2. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du cobalt.....	- 123 -
III.3.3. Sulfuration de Ni ₃ Co ₂ Mo ₁₀ -cal au seuil K du nickel	- 125 -
III.4. Sulfuration du catalyseur Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF	- 127 -
III.4.1. Sulfuration de Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF au seuil K du molybdène.....	- 127 -
III.4.2. Sulfuration de Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF au seuil K du cobalt.....	- 129 -
III.4.3. Sulfuration de Ni _{0,3} Co _{0,2} Mo-REF au seuil K du nickel	- 132 -

III.5. Sulfuration du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$	- 134 -
III.5.1. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du molybdène	- 134 -
III.5.2. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du cobalt.....	- 135 -
III.5.3. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du nickel	- 137 -
III.6. Sulfuration du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$	- 139 -
III.6.1. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du molybdène	- 139 -
III.6.2. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du cobalt	- 141 -
III.6.3. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du nickel	- 143 -

Annexe 4 : Suivi in-situ de la sulfuration des catalyseurs d'hydrodésulfuration

I. Catalyseurs bimétallique CoMo/Al₂O₃

I.1. Caractérisation à froid

I.1.1. Caractérisation à 77K Co₃Co₂Mo₁₀ au seuil K du molybdène

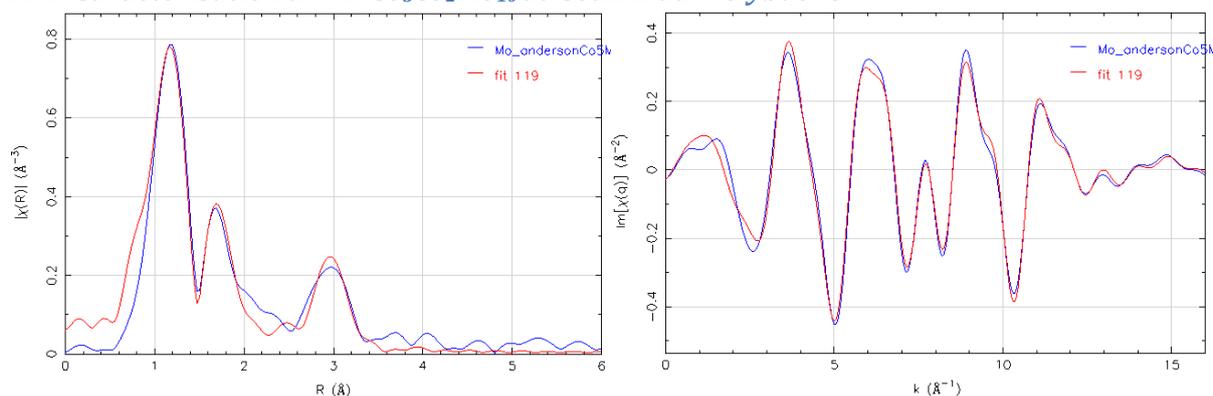


Figure S1 : simulation du spectre XAS de l'hétéropolyanion d'Anderson Co₃Co₂Mo₁₀O₃₈H₄ non-supporté obtenu à 77 K (entre 1 et 3,25 Å)

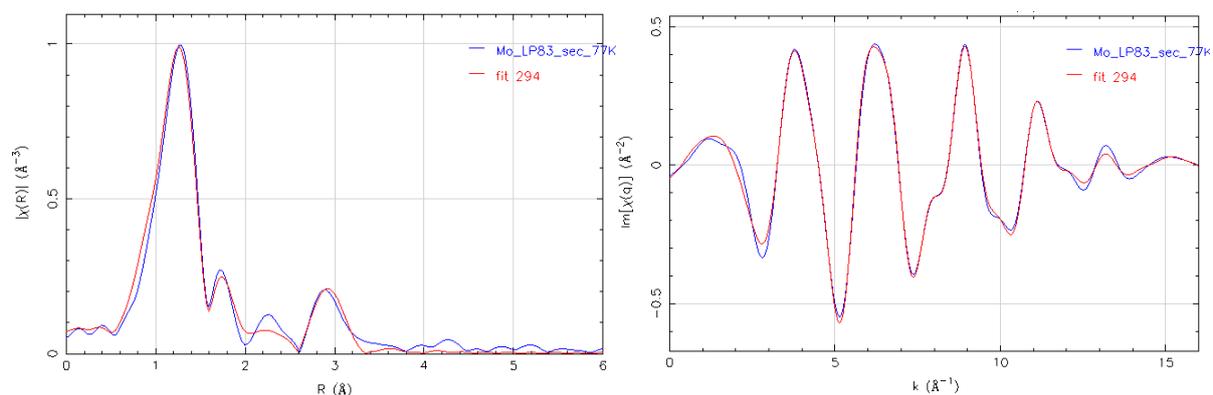


Figure S2 : simulation du spectre XAS du catalyseur hétéropolyanion d'Anderson Co₃Co₂Mo₁₀O₃₈H₄ supporté sur alumine γ après séchage obtenu à 77 K (entre 1 et 3,3 Å)

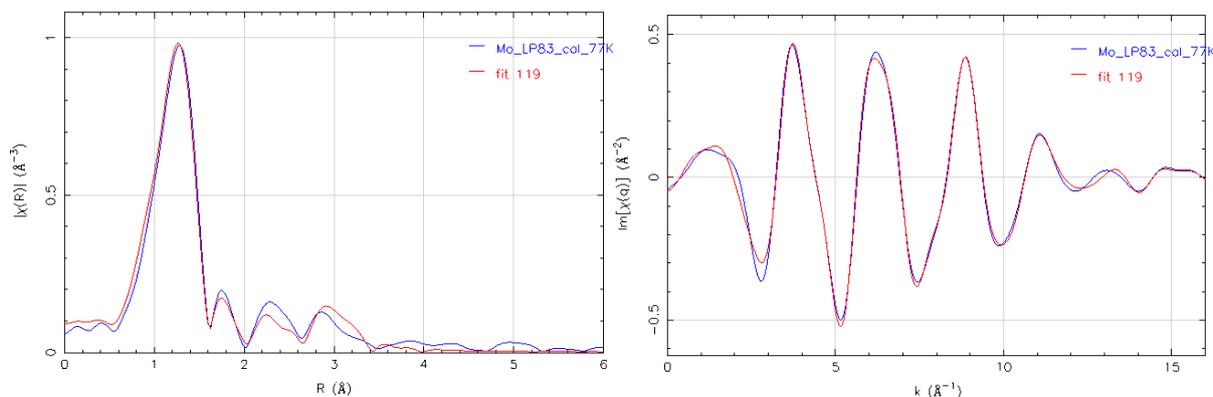


Figure S3 : simulation du spectre XAS du catalyseur hétéropolyanion d'Anderson Co₃Co₂Mo₁₀O₃₈H₄ supporté sur alumine γ après calcination obtenu à 77 K (entre 1 et 3,3 Å)

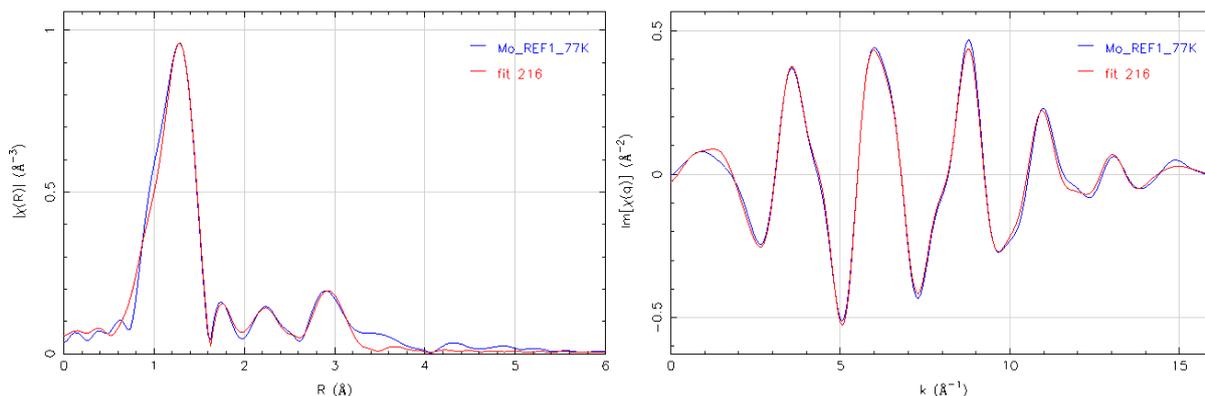


Figure S4 : simulation du spectre XAS du catalyseur de référence $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ supporté sur alumine γ après calcination obtenue à 77 K (entre 1 et 3,3 Å)

1.1.2. Caractérisation à 77K $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ au seuil K du cobalt

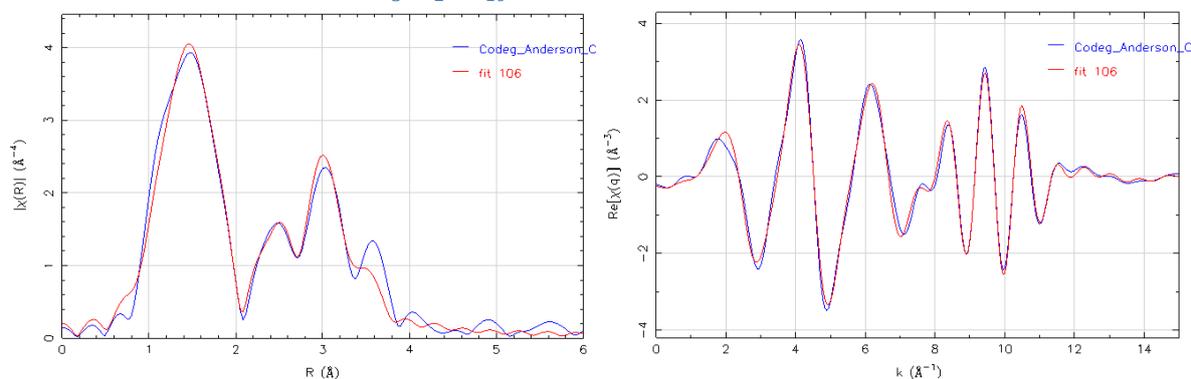


Figure S5 : simulation du spectre XAS de l'hétéropolyanion d'Anderson $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ non-supporté obtenu à 77 K au seuil K du cobalt (entre 1 et 3,9 Å)

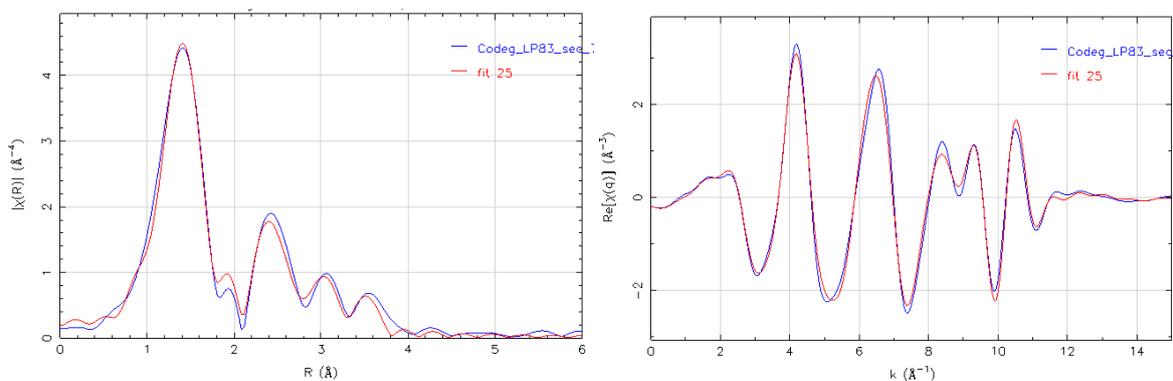


Figure S6 : simulation du spectre XAS du catalyseur hétéropolyanion d'Anderson $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ supporté sur alumine γ après séchage obtenu à 77 K au seuil K du cobalt (entre 1 et 4 Å)

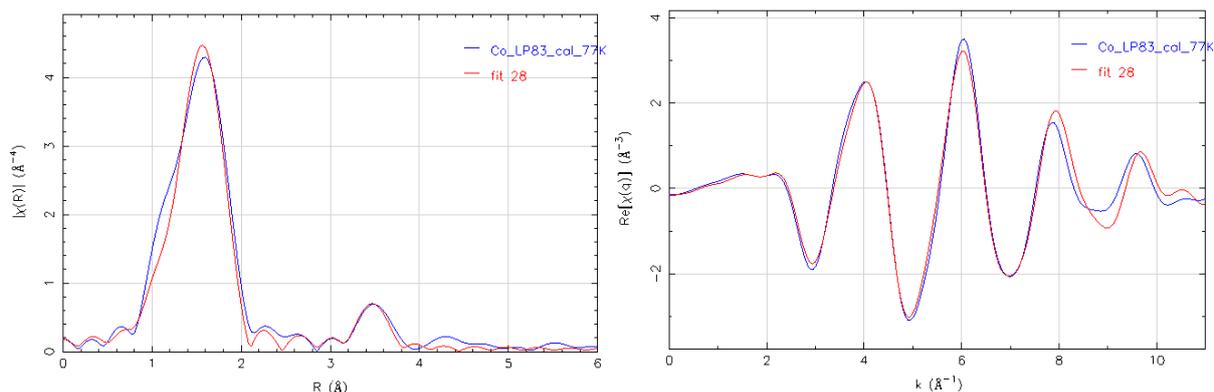


Figure S7 : simulation du spectre XAS du catalyseur hétéropolyanion d'Anderson $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ supporté sur alumine γ après calcination obtenue à 77 K au seuil K du cobalt (entre 1 et 4 Å)

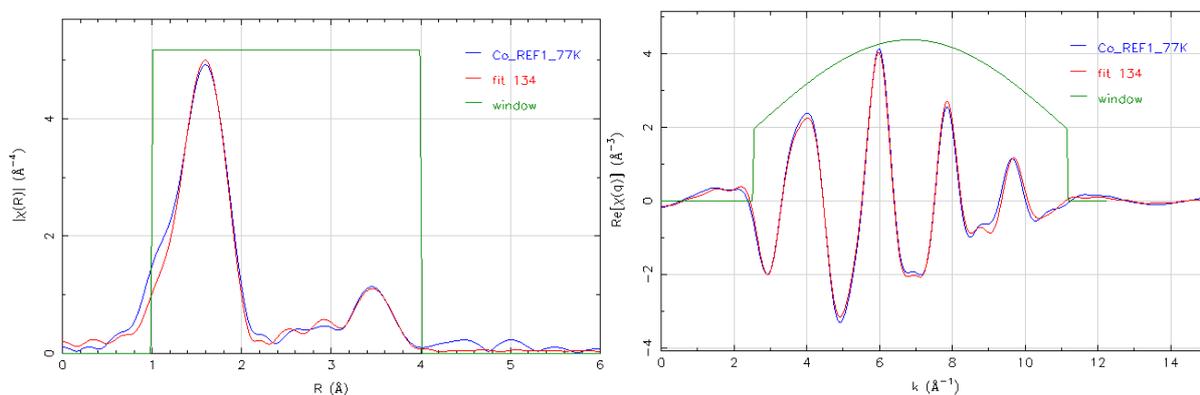
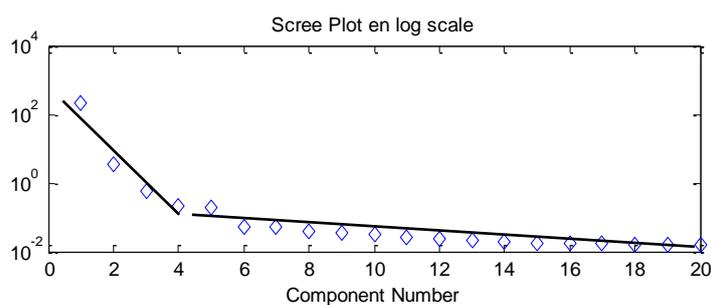


Figure S8 : simulation du spectre XAS du catalyseur de référence $\text{Co}_{0.5}\text{Mo-REF}$ supporté sur alumine γ après calcination obtenue à 77 K au seuil K du cobalt (entre 1 et 4 Å)

1.2. Sulfuration in-situ du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

1.2.1. Sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du molybdène



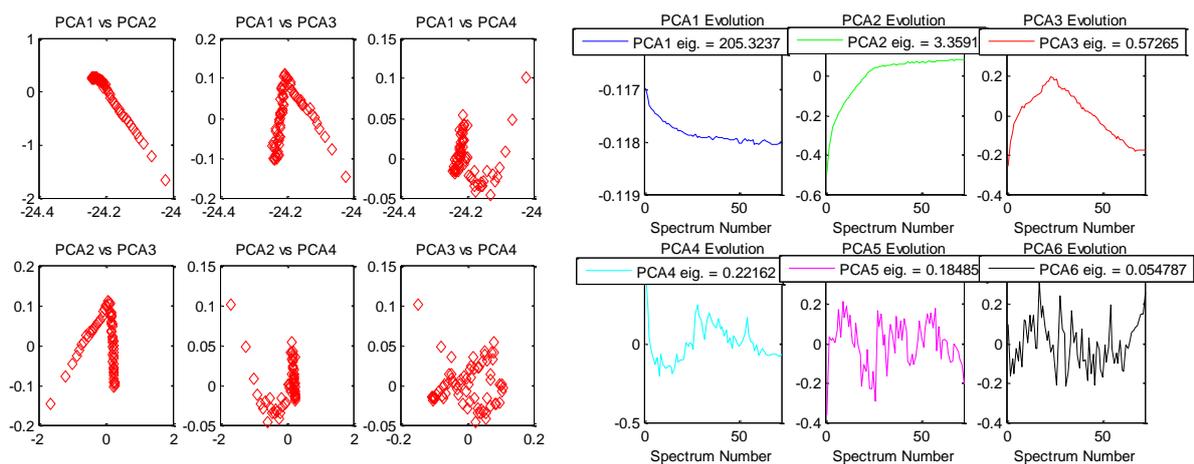


Figure S9 : résultats ACP sur les spectres d'absorption collectés au seuil K du Mo pendant sulfuration sous 10% H₂S/H₂ pour le catalyseur Co₃Co₂Mo₁₀-sec

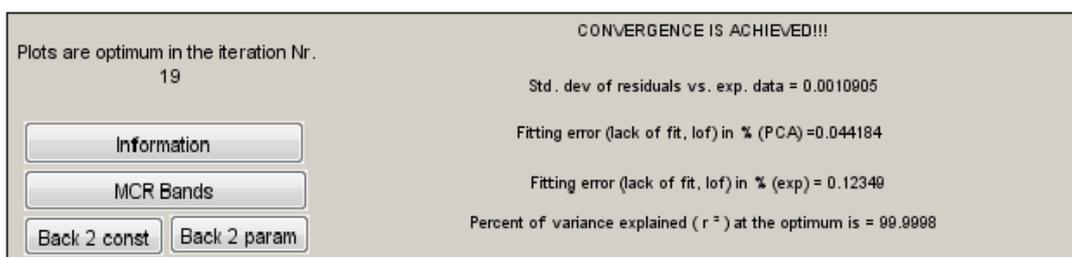


Figure S10 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-sec chapitre 5 page 9. Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, analyse faite sur les données de la rampe et du palier.

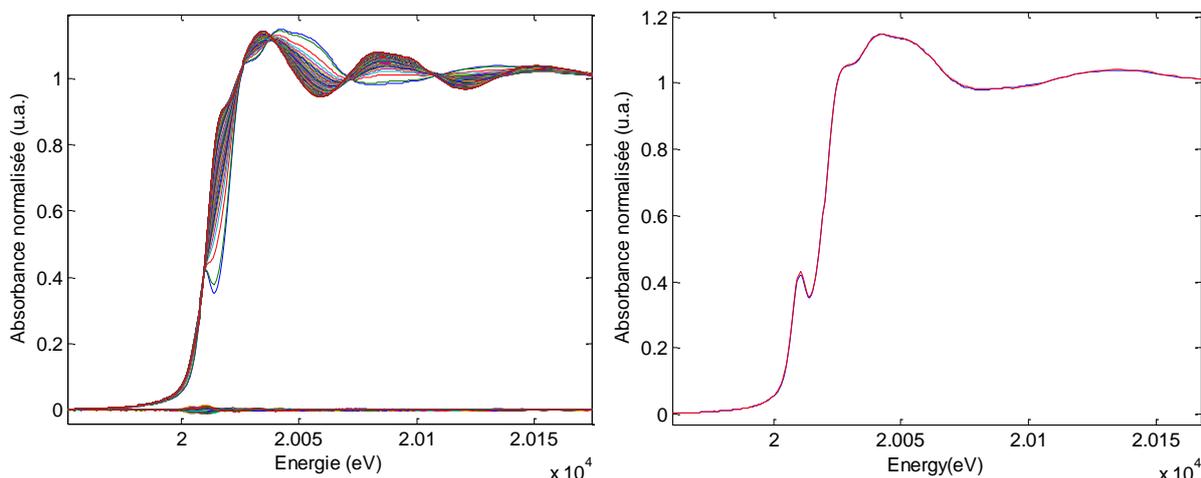


Figure S11 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-sec et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

Tableau S1 : Résultat des simulations de la phase MCR3 (entre 1 et 2,8 Å) et MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenues lors de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Mo.

MCR3	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-S	$4,95 \pm 0,18$	2,39	0,010	-5,38	0,003	570
Mo-Mo	$0,40 \pm 0,16$	2,79	0,005			
MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-S	$5,97 \pm 0,29$	2,40	0,006	-4,42	0,009	1220
Mo-Mo	$1,82 \pm 0,55$	3,18	0,004			

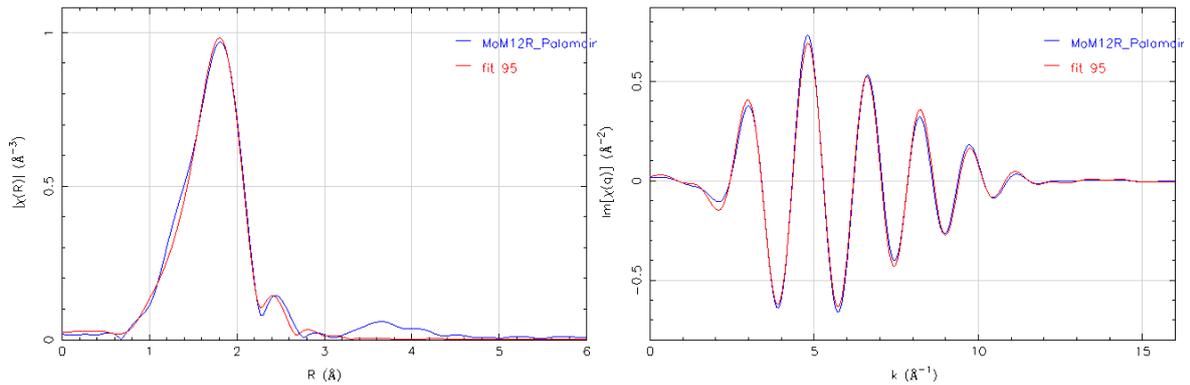


Figure S12 : simulation du spectre de la phase MoS_3 (MCR3) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du molybdène (entre 1 et 3 Å)

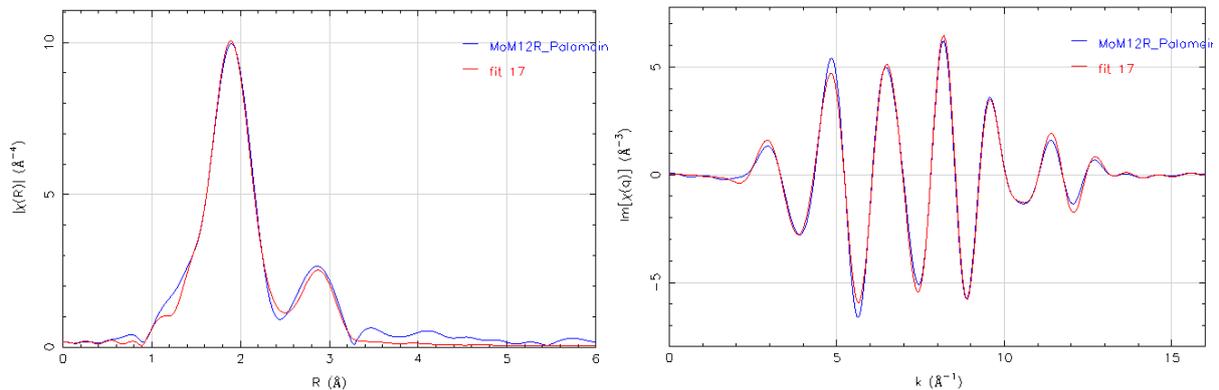
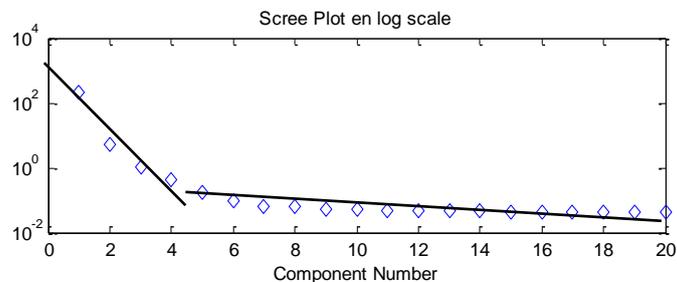


Figure S13 : simulation du spectre de la phase MoS_2 (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

1.2.2. Sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du cobalt



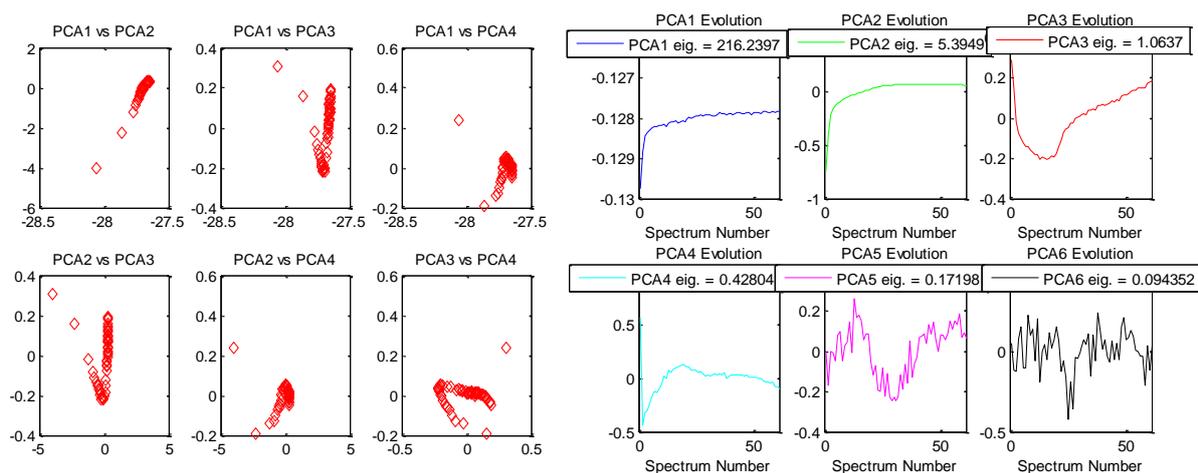


Figure S14 : résultats ACP de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du cobalt

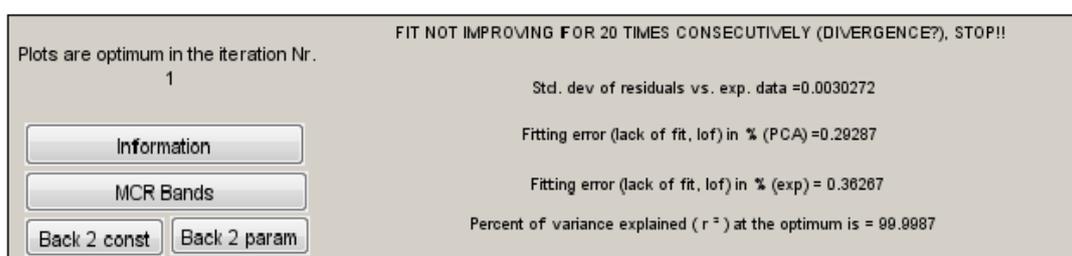


Figure S15 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration du cobalt dans $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ chapitre 5.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

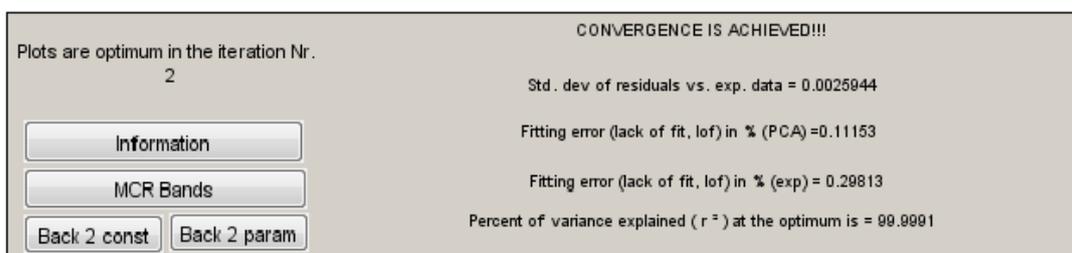


Figure S16 : MCR-ALS à 2 composantes pour la sulfuration du cobalt dans la partie « sulfure » de CosecAl.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

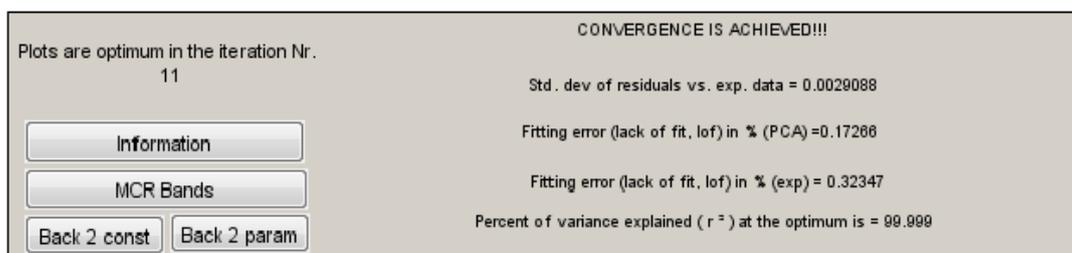


Figure S17 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration du cobalt dans $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, Csel contenant les pourcentages de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ de la partie « sulfure » obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration de CosecAl.

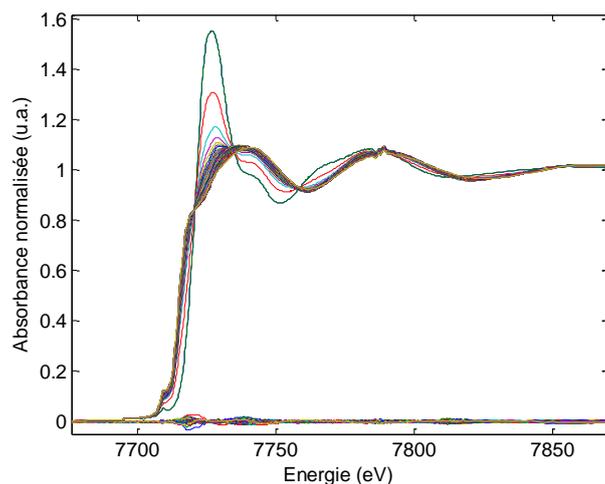


Figure S18 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ (avec données sulfures de CosecAl)

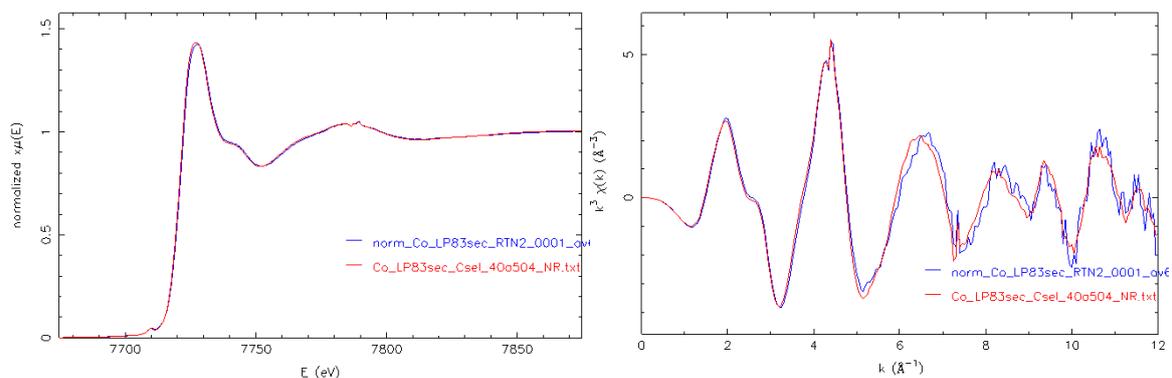


Figure S19 : comparaison entre le spectre MCR1 obtenu par MCR-ALS et le 1^{er} spectre expérimental pour le catalyseur séché

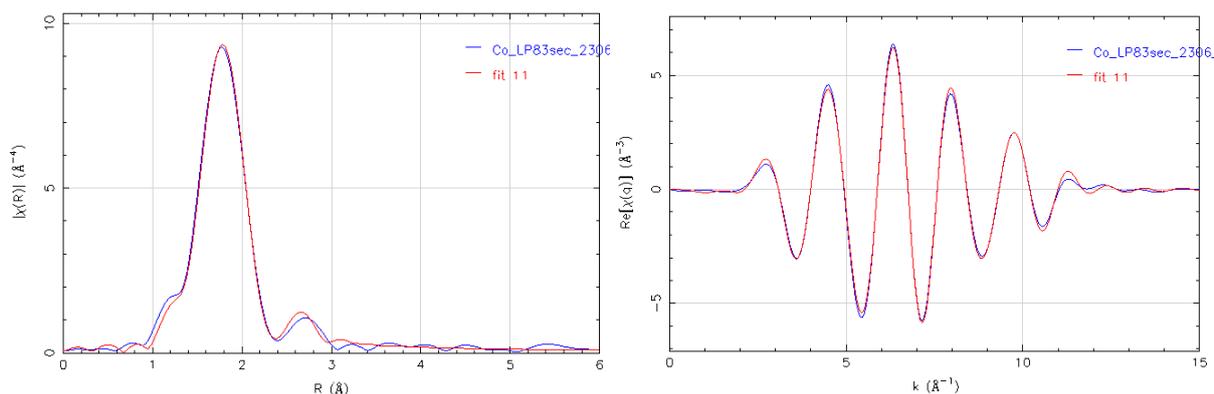


Figure S20 : simulation du spectre de la phase CoMoS obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du cobalt (entre 1 et 3 Å)

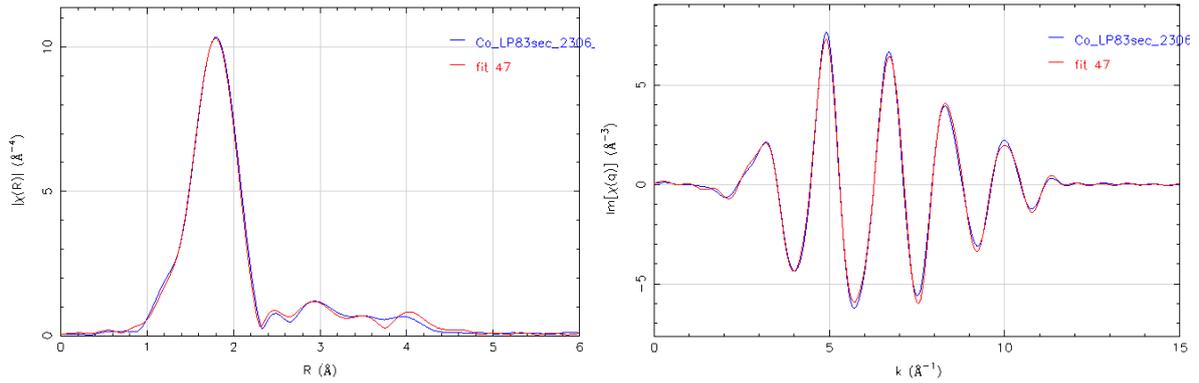


Figure S21 : simulation du spectre de la phase CoS_2 obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du cobalt (entre 1 et 3 Å)

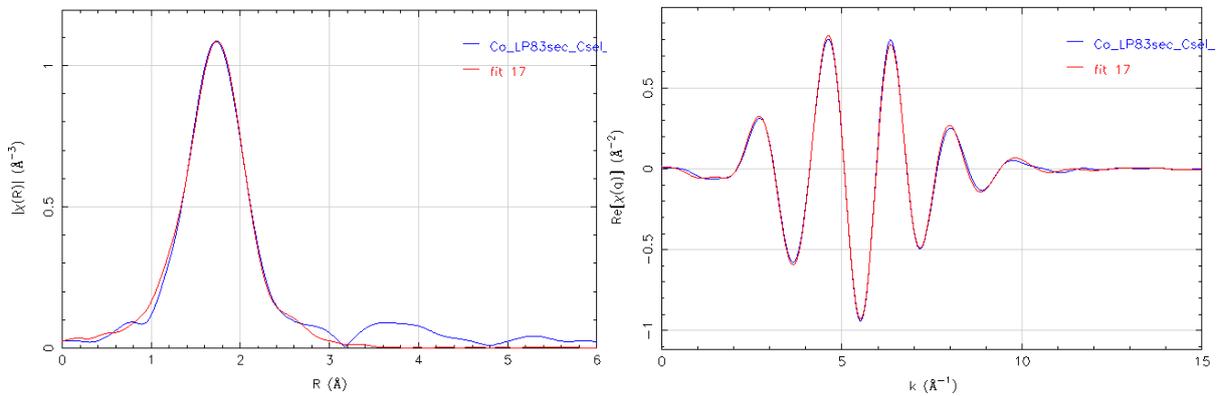
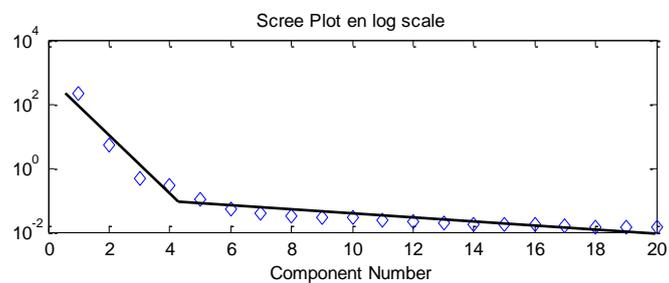


Figure S22 : simulation du spectre de la phase Co_9S_8 obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du cobalt (entre 1 et 3 Å)

1.3. Sulfuration *in-situ* du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$

1.3.1. Sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$ au seuil K du molybdène

L'analyse ACP montre que les 4 premières composantes sont les plus importantes pour expliquer l'évolution lors de l'activation du catalyseur. En effet, sur la figure représentant les trajectoires des « scores » calculés par la SVD pour chaque composante, les variables PCA5 et PCA6 ne contiennent que du bruit. Cette observation est confirmée sur la projection des scores dans l'espace des composantes car toutes les figures contenant la variable PCA5 ne montrent pas de trajectoires.



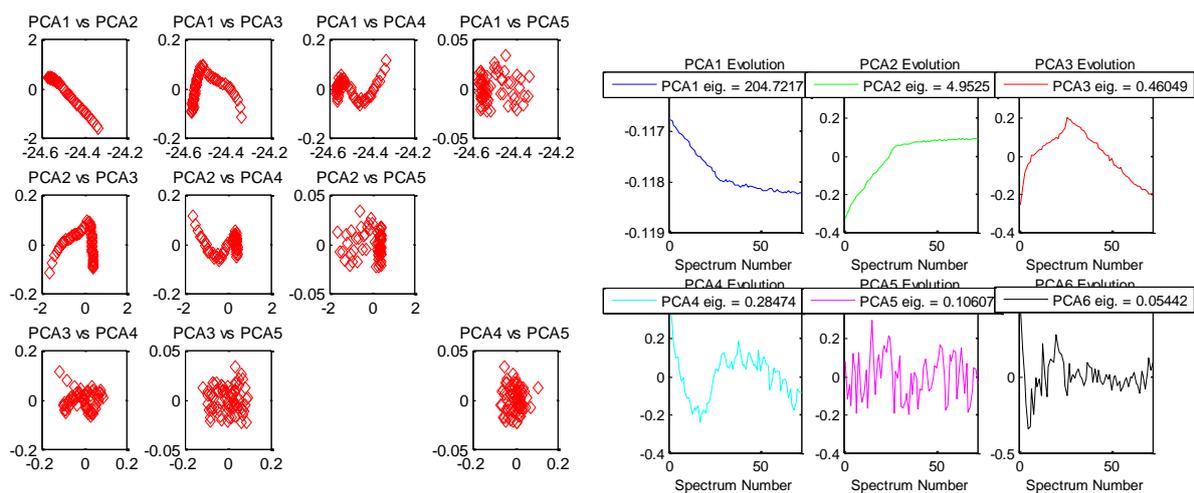


Figure S23 : résultats ACP pour la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du Mo

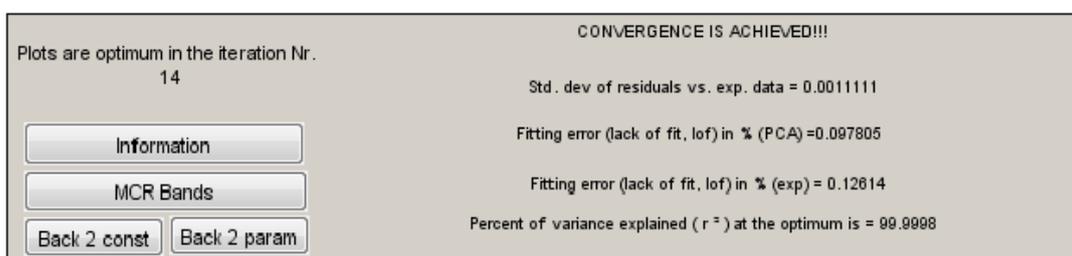


Figure S24 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy chapitre 5 page 19. Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

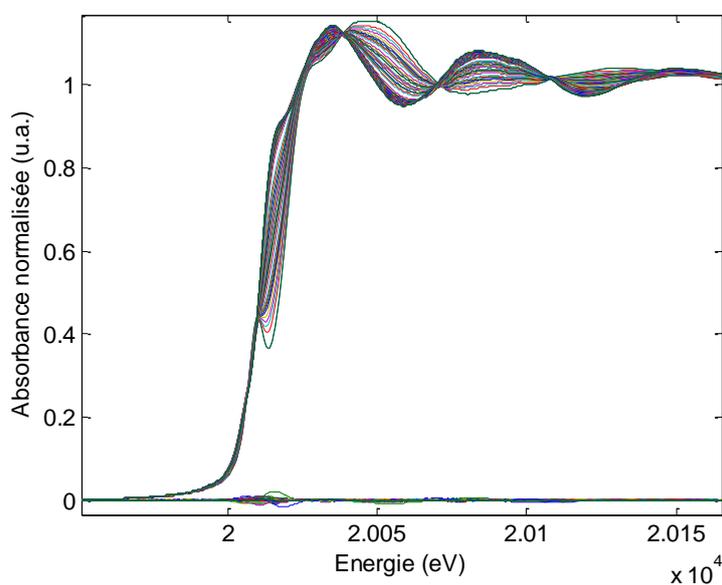


Figure S25 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy

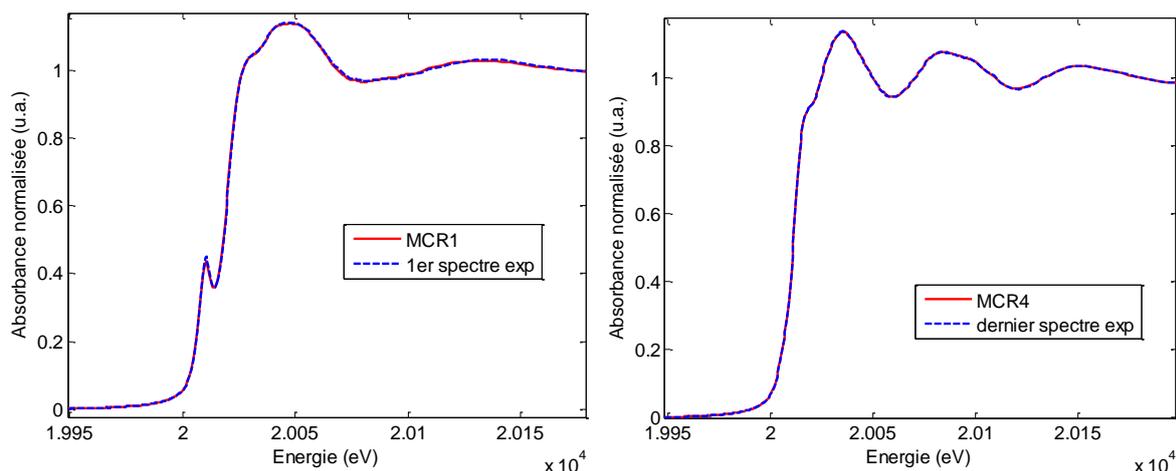


Figure S26 : comparaison entre les spectres MCR1 et MCR4 obtenus par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du Mo et les premier et dernier spectres expérimentaux

Tableau S2 : Résultat des simulations de la phase MCR3 (entre 1 et 3,0 Å) et MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenues lors de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du Mo (spectres figures S27 et S28).

MCR3	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Mo-S	$4,6 \pm 0,2$	2,39	0,009	-4,87	0,005	255
Mo-Mo	$0,3 \pm 0,2$	2,79	0,004			
MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Mo-S	$5,5 \pm 0,3$	2,40	0,006	-4,41	0,008	762
Mo-Mo	$1,6 \pm 0,5$	3,17	0,006			

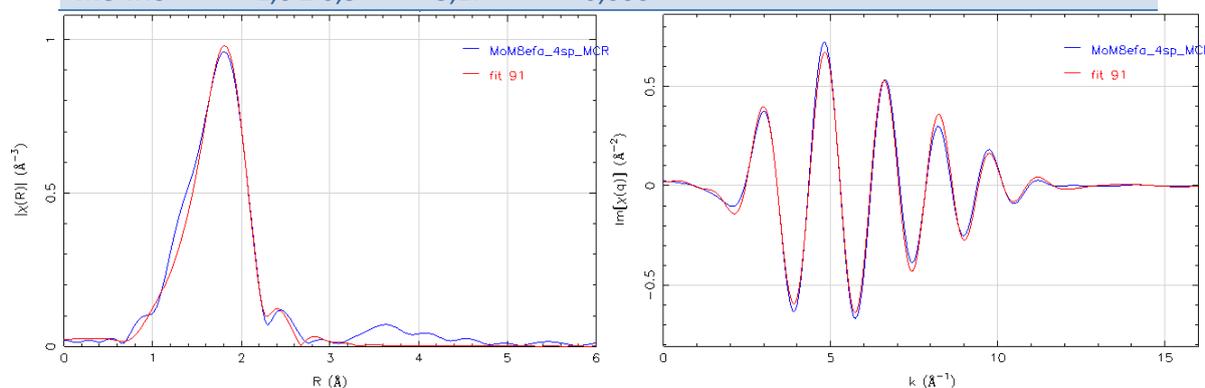


Figure S27 : simulation du spectre de la phase MoS_3 (MCR3) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du molybdène (entre 1 et 3 Å)

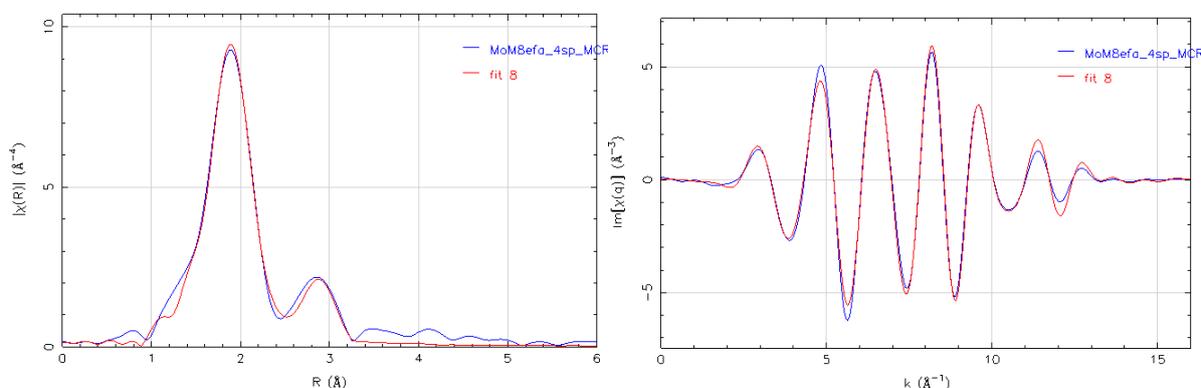


Figure S28 : simulation du spectre de la phase MoS_2 (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du molybdène (entre 1 et 3 Å)

1.3.2. Sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du cobalt

L'analyse ACP du jeu de données est présentée figure S27. Sur le « scree plot » une rupture de pente est observée entre la 4^{ème} et la 5^{ème} composante principale. La projection des scores dans l'espace des composantes et la représentation des « scores » calculés par la SVD pour chaque composante présentent des trajectoires bien visibles pour les variables 1 à 3, un peu moins pour la 4^{ème} composante. Néanmoins comme pour le catalyseur séché nous avons effectué l'analyse MCR avec 4 composantes principales.

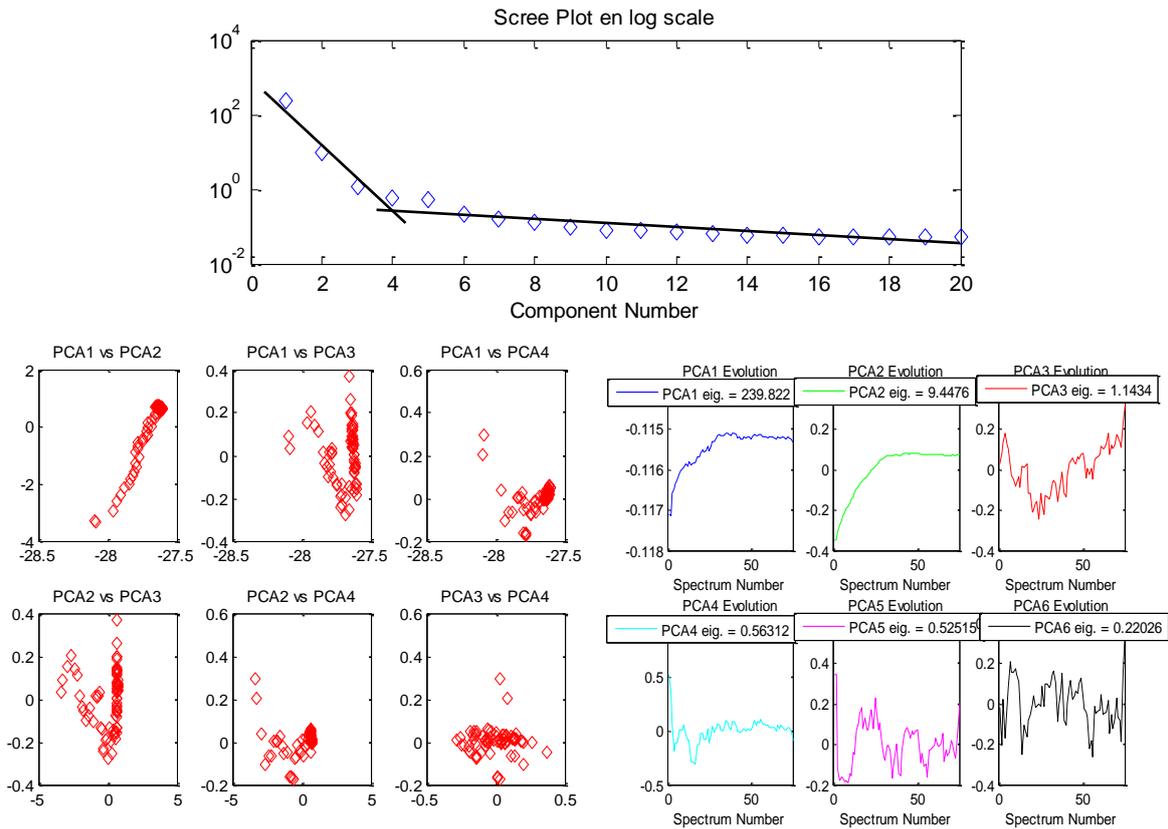


Figure S29 : résultats ACP de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du Co sous 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

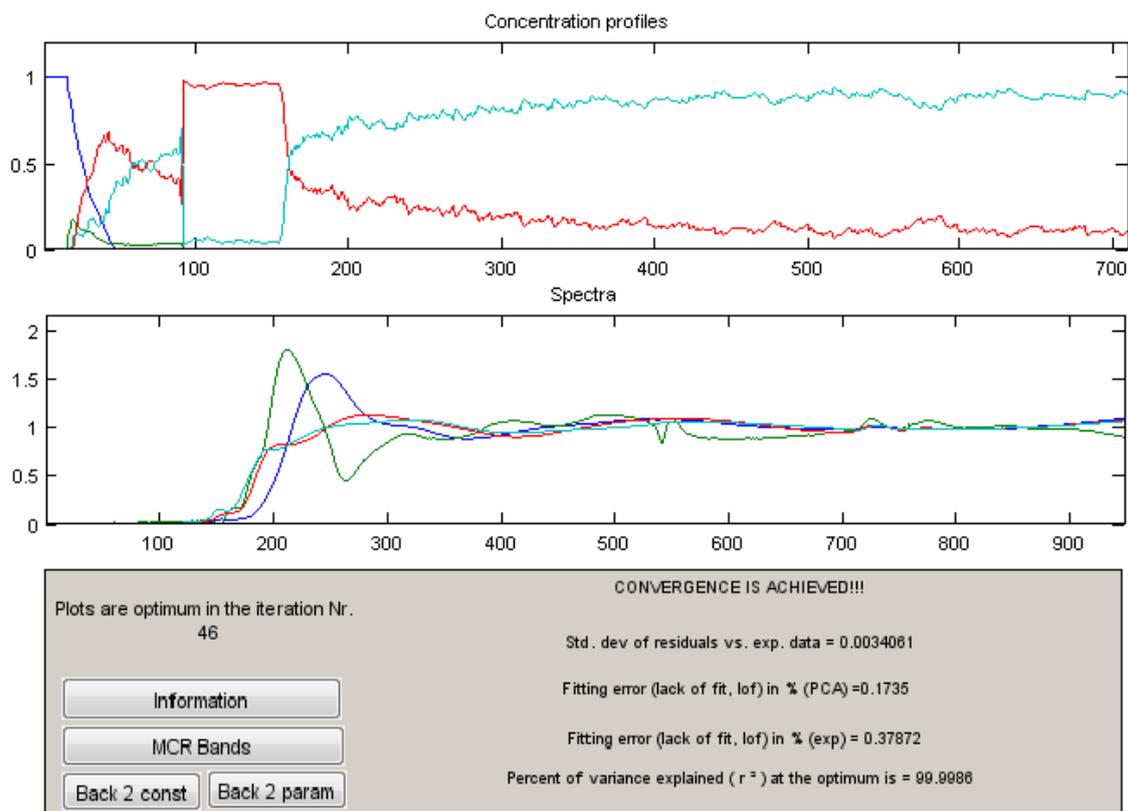


Figure S30 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration du cobalt dans $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy. Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, Csel contenant les pourcentages de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ de la partie « sulfure » obtenus par MCR-ALS pour la sulfuration de CosecAl.

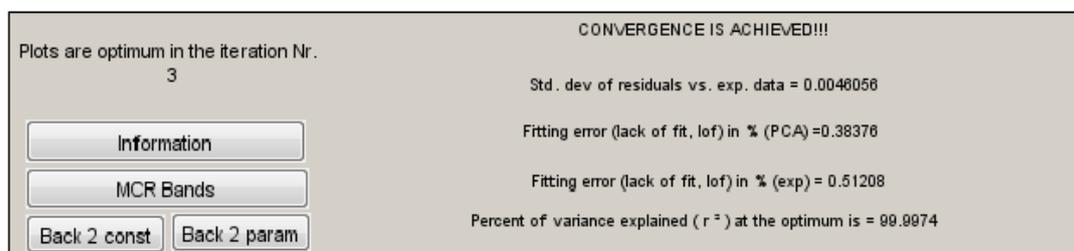


Figure S31 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy chapitre 5 page 22. Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées au préalable, Ssel contenant le spectre de CoMoS déterminé pendant la sulfuration en température de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec.

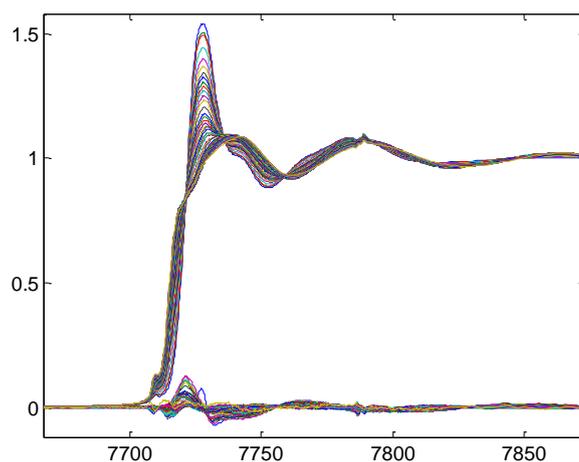


Figure S32 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy

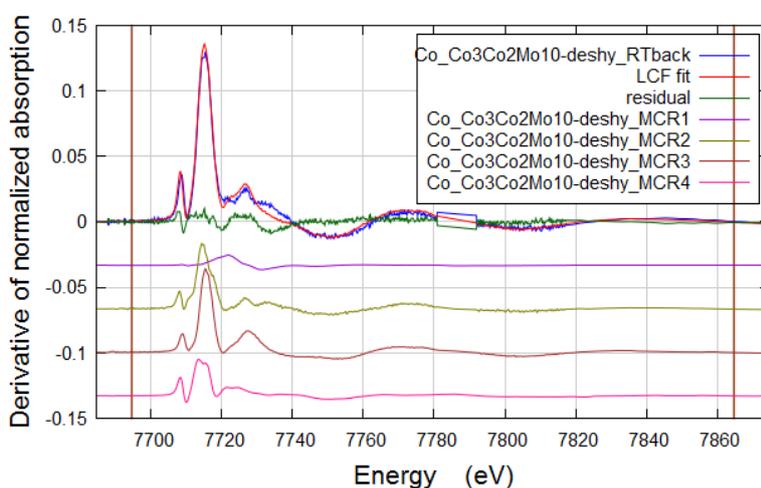


Figure S33 : combinaison linéaire du spectre obtenu après sulfuration du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy à température ambiante (R-factor = 0,0149, $\text{RedX}^2 = 0,0000088$, enot 0)

I.4. Sulfuration *in-situ* de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal

I.4.1. Sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal au seuil K du molybdène

L'analyse ACP effectuée sur ce jeu de données montre clairement que 4 composantes principales sont nécessaires pour expliquer la variance du système. En effet, la rupture de pente sur le « scree plot » se situe entre le 4^{ème} et le 5^{ème} point. Les projections des scores dans l'espace des composantes et la représentation des « scores » calculés par la SVD pour chaque composante présentent des trajectoires pour les 4 premières composantes.

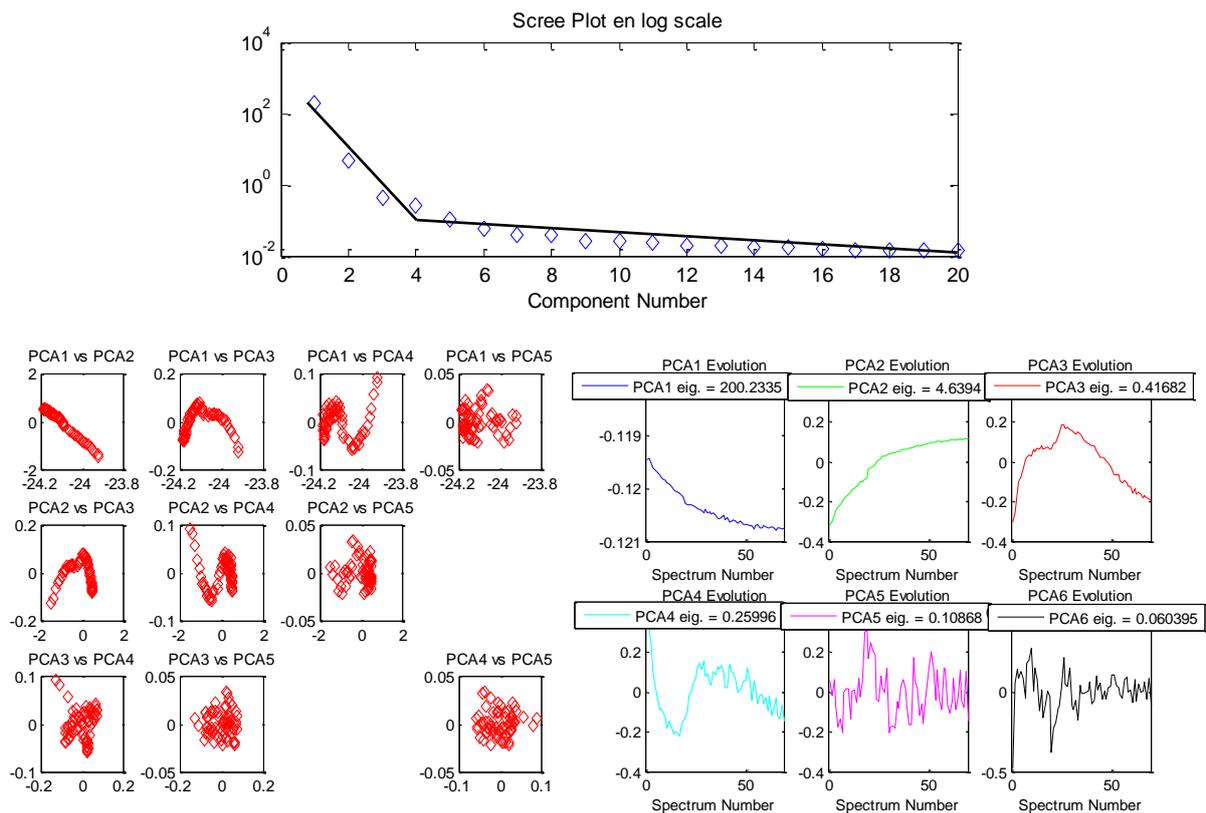


Figure S34 : résultats ACP de la sulfuration en température de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

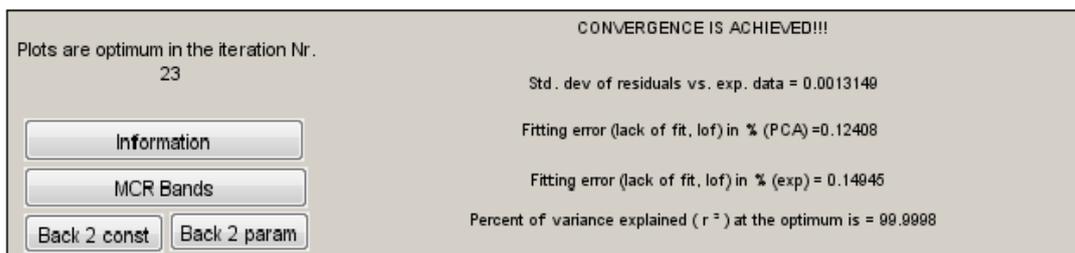


Figure S35 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$. Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

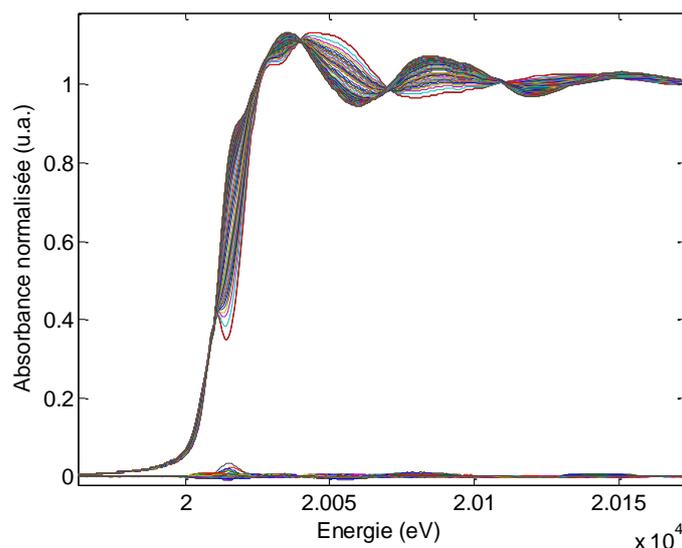


Figure S36 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

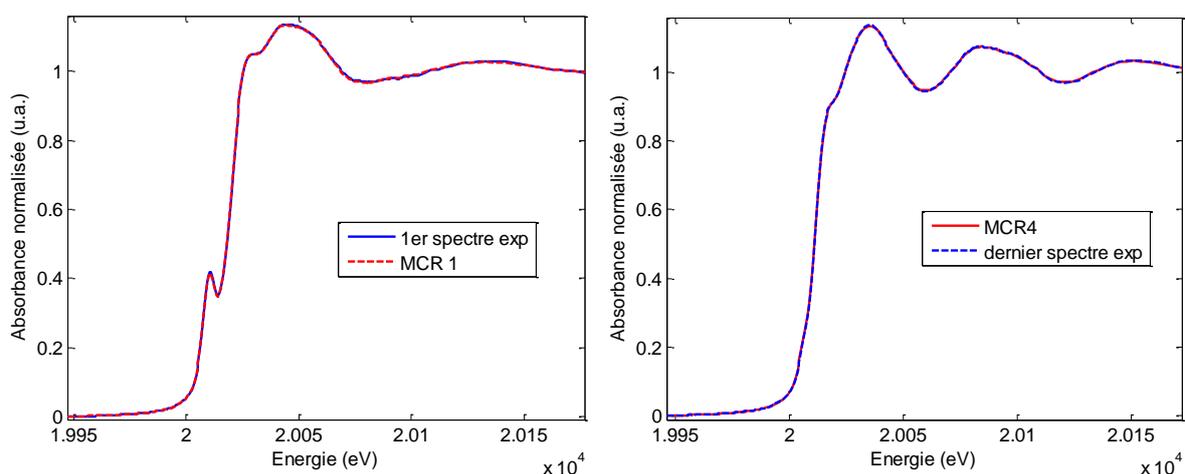


Figure S37 : comparaison entre les spectres MCR1 et MCR4 obtenus par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Mo et les premier et dernier spectres expérimentaux

Tableau S3 : Résultat des simulations de la phase MCR3 (entre 1 et 3,0 Å) et MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenues lors de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Mo (spectres figures S37 et S38).

MCR3	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-S	$3,6 \pm 0,2$	2,40	0,008	-4,93	0,008	333
Mo-Mo	$0,3 \pm 0,2$	2,78	0,005			
MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-S	$5,6 \pm 0,2$	2,40	0,006	-4,11	0,008	848
Mo-Mo	$1,0 \pm 0,3$	3,17	0,003			

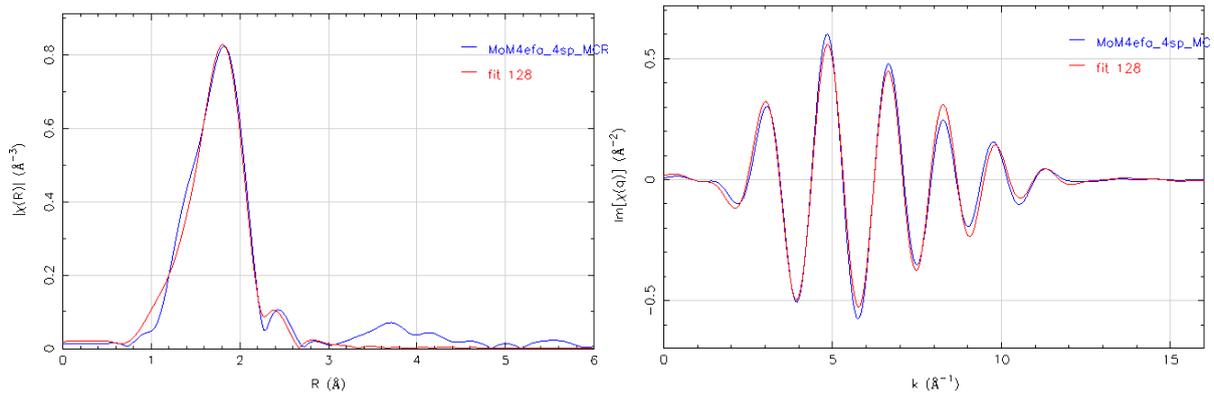


Figure S38 : simulation du spectre de la phase MoS₃ (MCR3) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du molybdène (entre 1 et 3 Å)

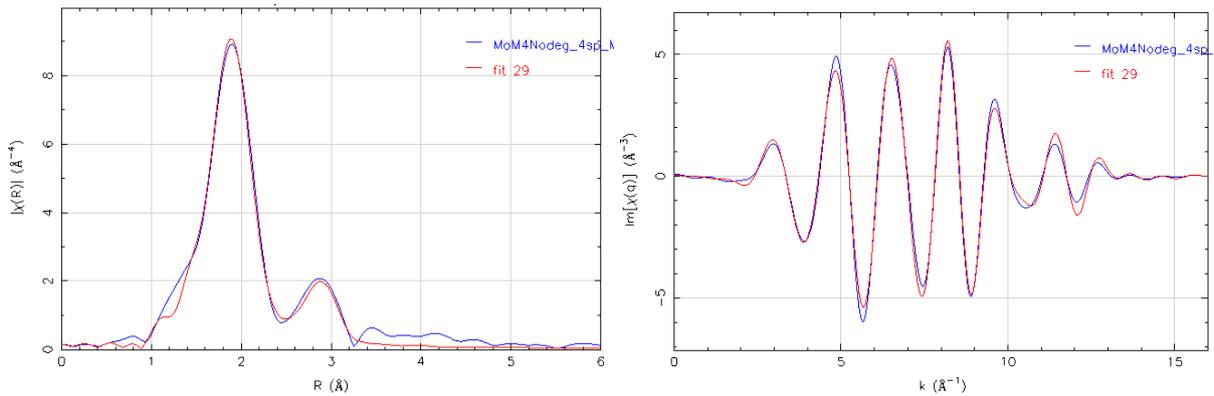


Figure S39 : simulation du spectre de la phase MoS₂ (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

1.4.2. Sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du cobalt

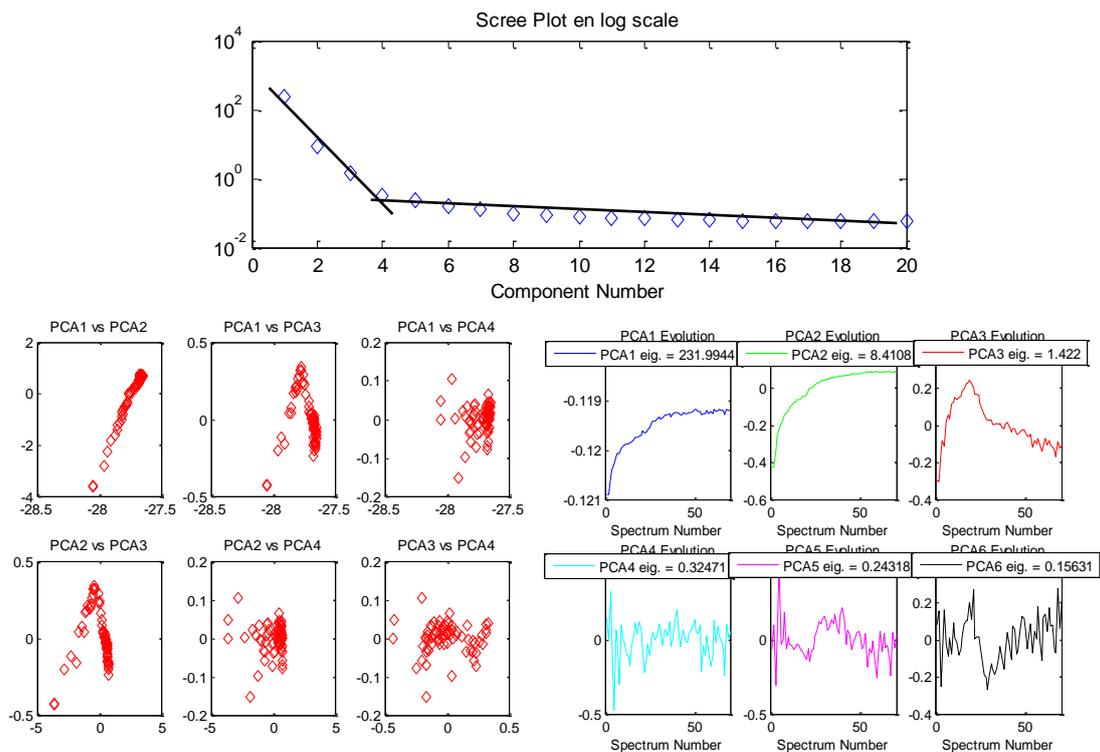


Figure S40 : analyse ACP de la sulfuration de Co₃Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du Co sous H₂S/H₂

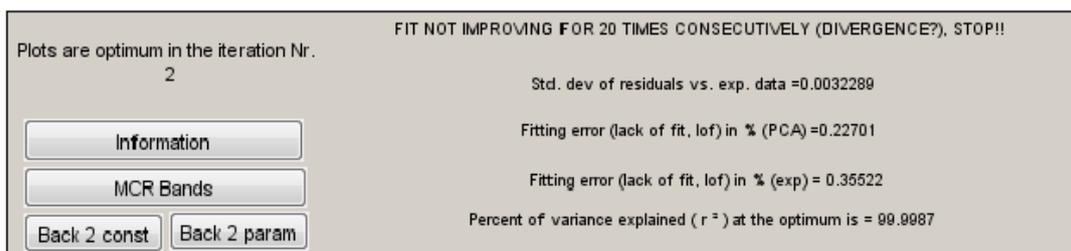


Figure S41 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal chapitre 5. Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées au préalable, Ssel contenant le spectre de CoMoS déterminé pendant la sulfuration en température de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -sec.

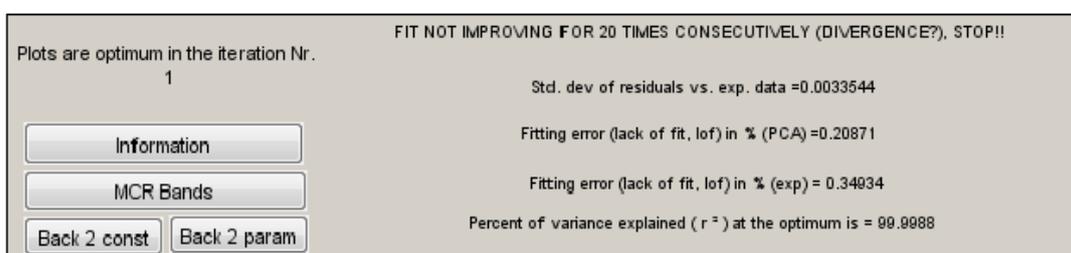


Figure S42 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal chapitre 5. Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées au préalable

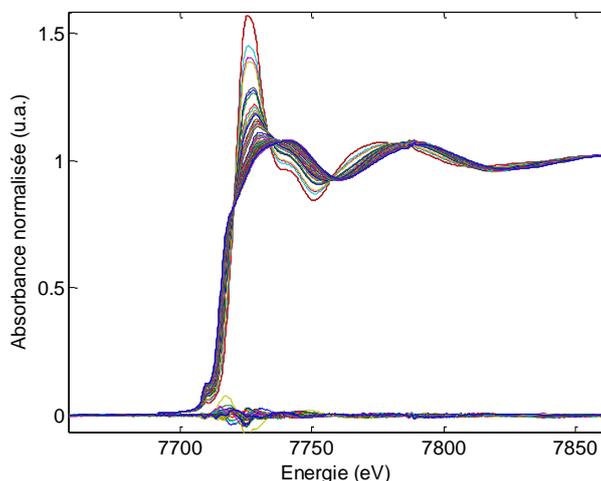


Figure S43 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal

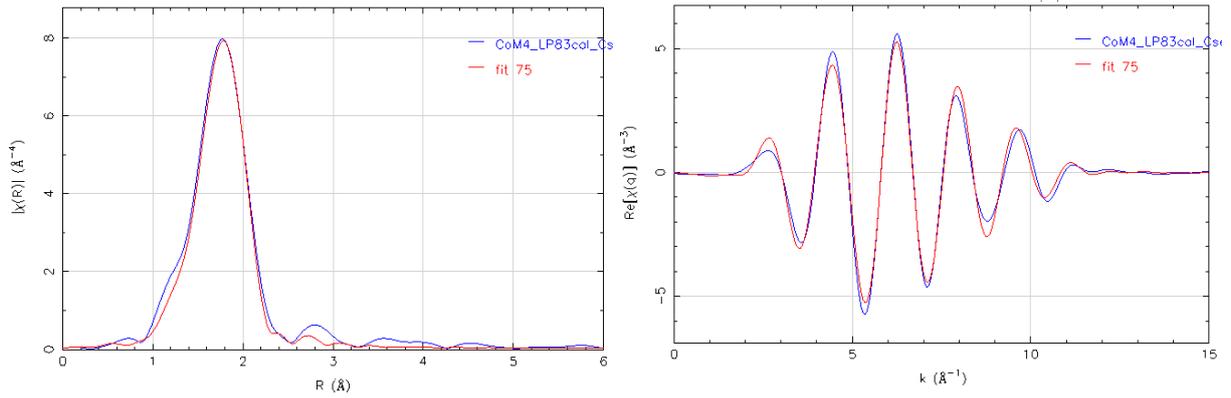


Figure S44 : simulation de la phase CoMoS obtenue au seuil K du Co lors de la sulfuration du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

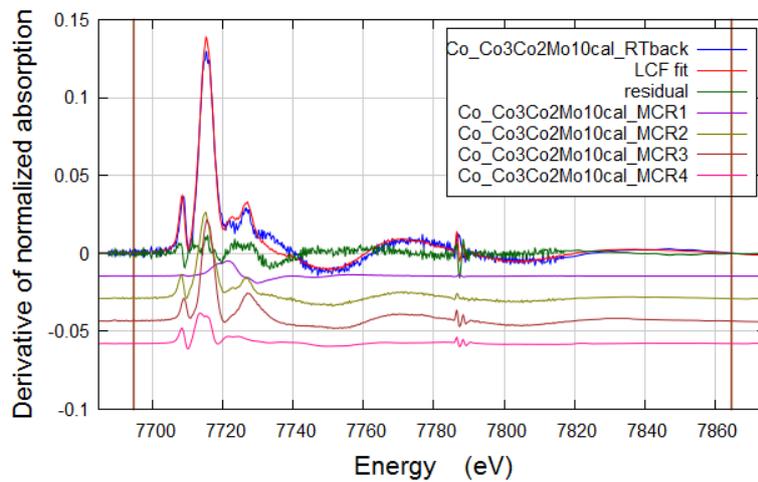
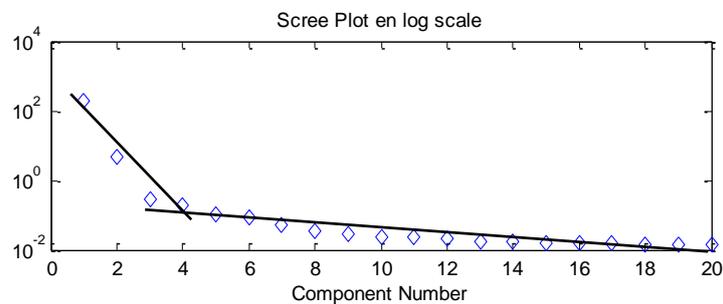


Figure S45 : combinaison linéaire du spectre obtenu après sulfuration du catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ à température ambiante (R-factor = 0,0210, $\text{RedX}^2 = 0,0000117$, enot 0)

I.5. Sulfuration in-situ de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$

I.5.1. Sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ au seuil K du molybdène

Les différentes figures obtenues après analyse ACP sont cohérents avec la présence de 4 composantes principales pour expliquer la variance de cette transformation.



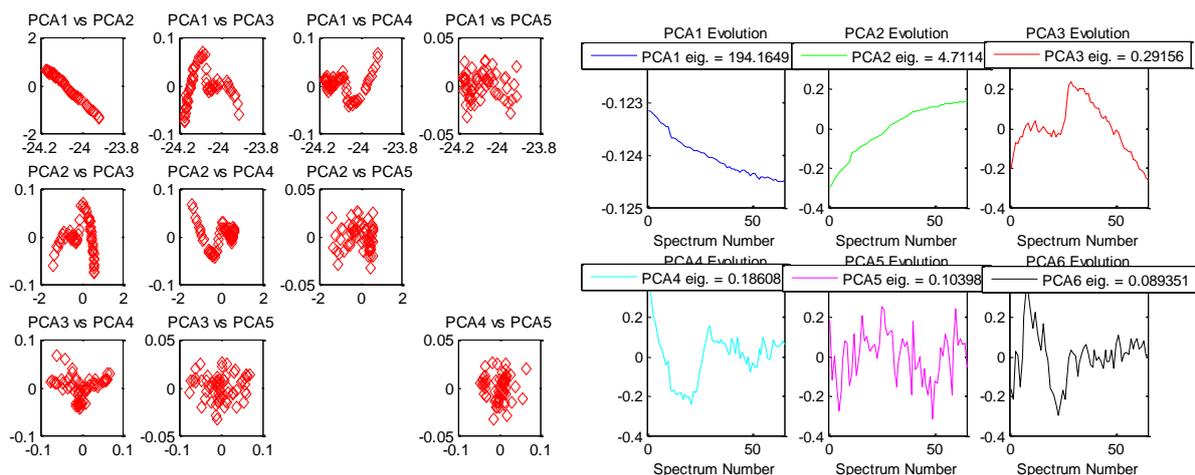


Figure S46 : résultats ACP de la sulfuration en température de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

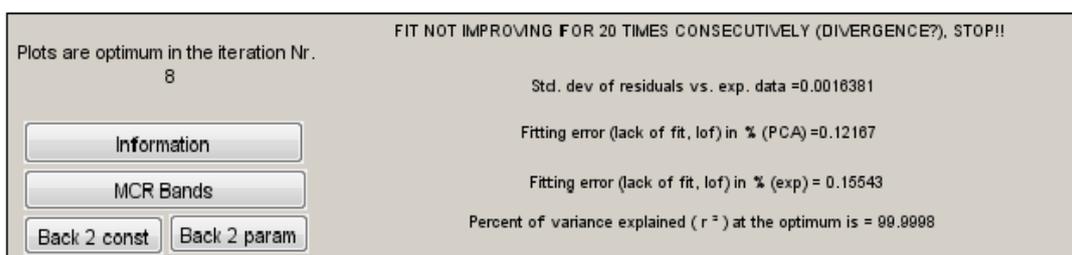


Figure S47 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$. Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, données de RT, de la rampe et du palier.

Tableau S4 : Résultat des simulations de la phase MCR3 (entre 1 et 3,0 Å) et MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenues lors de la sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ au seuil K du Mo.

MCR3	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Mo-S	$3,9 \pm 0,2$	2,40	0,010	-3,67	0,009	250
Mo-Mo	$0,5 \pm 0,4$	2,77	0,010			
MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Mo-S	$5,5 \pm 0,2$	2,40	0,007	-4,13	0,008	388
Mo-Co	$1,0 \pm 0,3$	3,17	0,003			

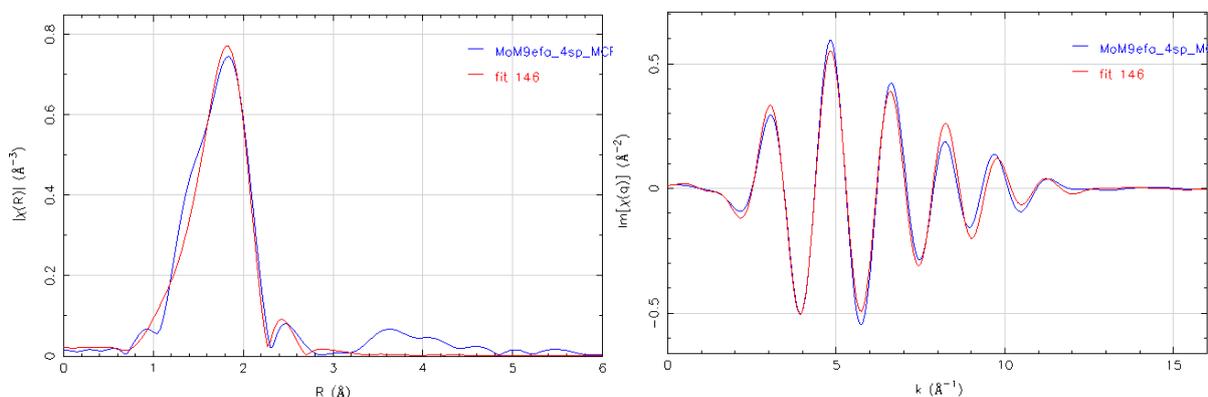


Figure S48 : simulation du spectre de la phase MoS_3 (MCR3) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ au seuil K du molybdène (entre 1 et 3 Å)

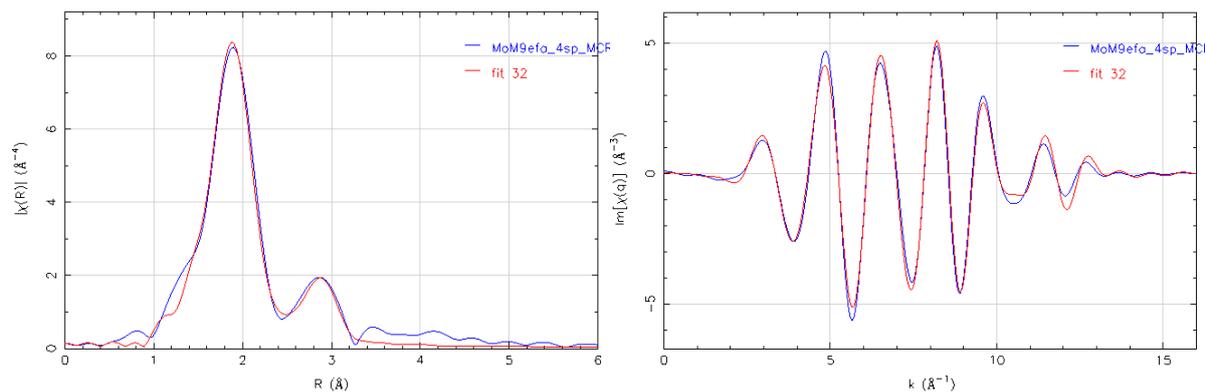


Figure S49 : simulation du spectre de la phase MoS₂ (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Co_{0,5}Mo-REF au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

1.5.2. Sulfuration de Co_{0,5}Mo-REF au seuil K du cobalt

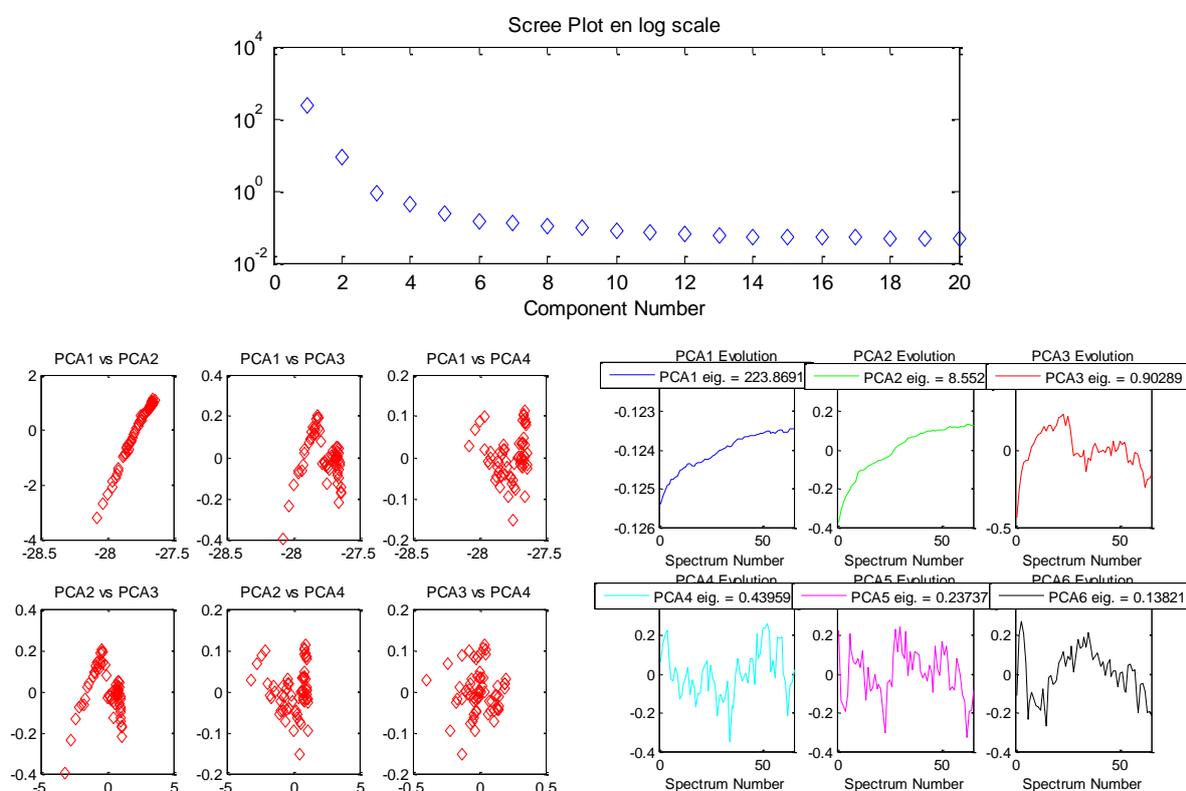


Figure S50 : analyse ACP de la sulfuration en température de Co_{0,5}Mo-REF

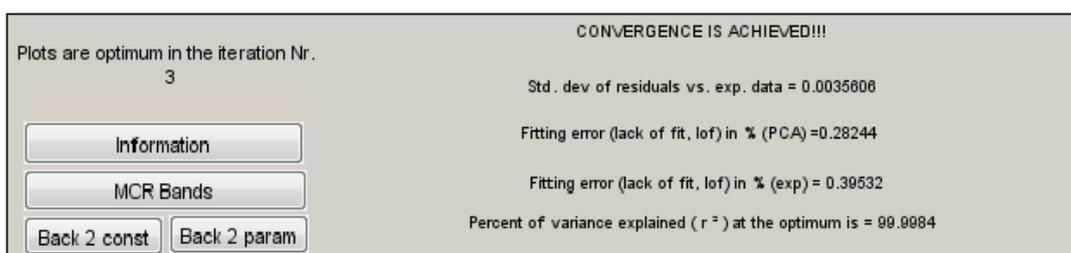


Figure S51 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de Co_{0,5}Mo-REF chapitre 5. Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant

les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées au préalable, Ssel contenant le spectre de CoMoS déterminé pendant la sulfuration en température de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$.

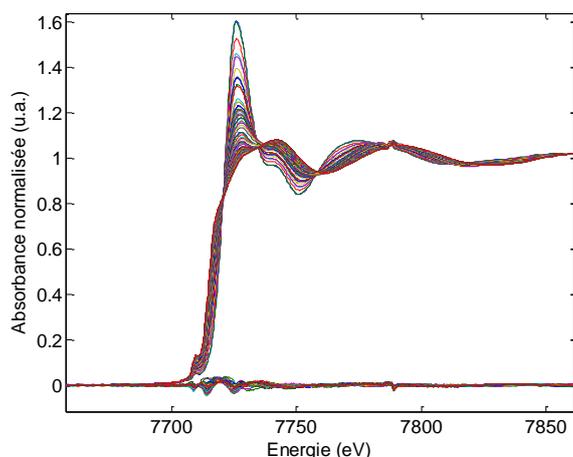


Figure S52 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$

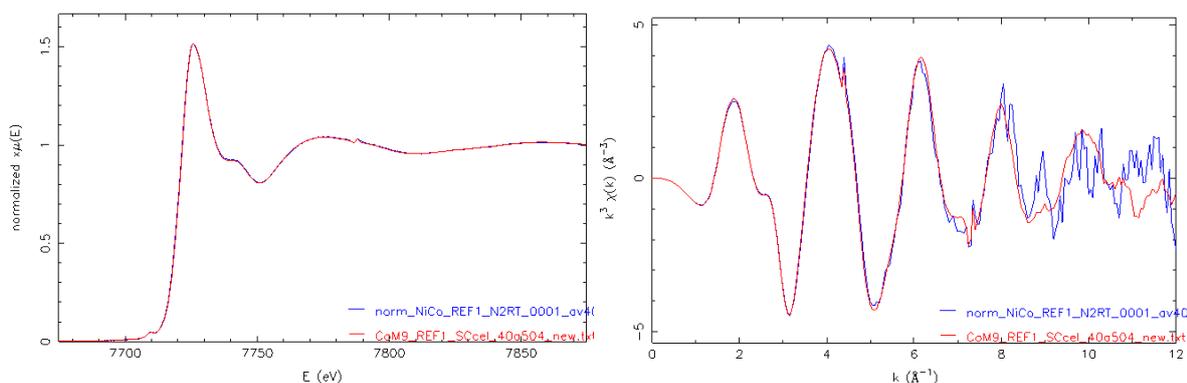


Figure S53 : comparaison entre MCR1 et le premier spectre expérimental pour la sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ lorsque MCR2 est imposé

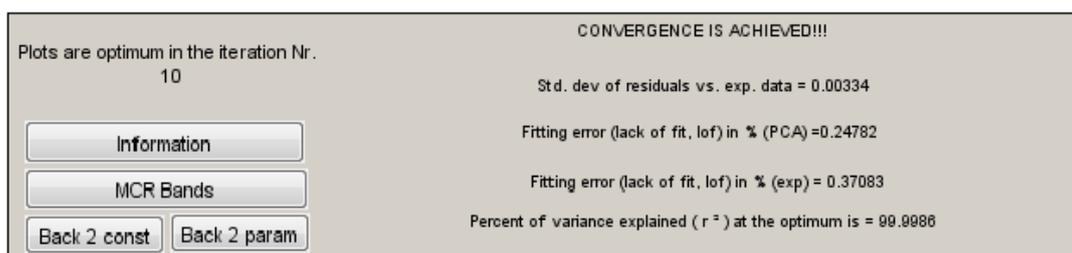


Figure S54 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ chapitre 5. Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées au préalable

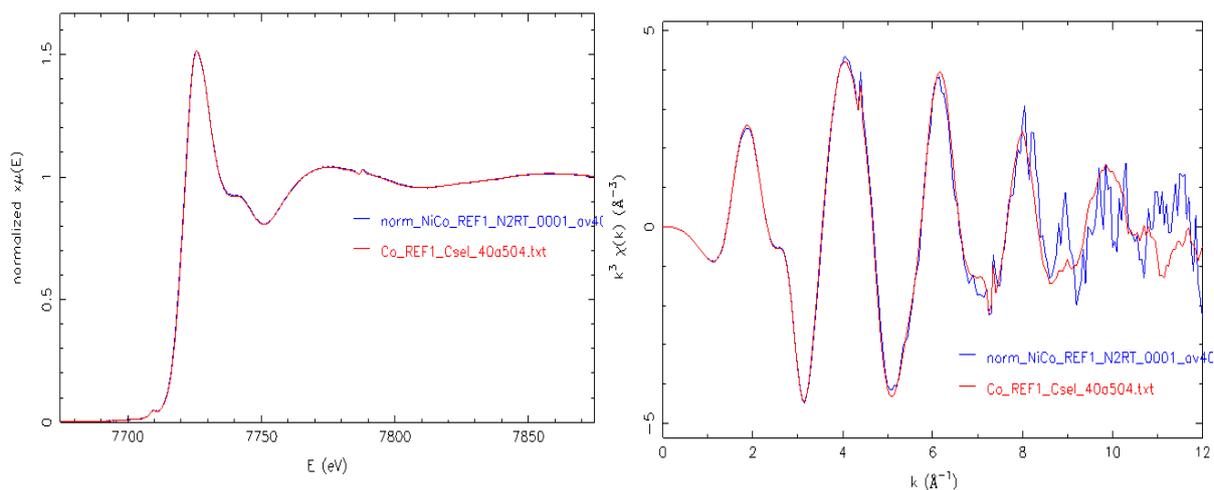


Figure S55 : comparaison entre MCR1 et le premier spectre expérimental pour la sulfuration de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ lorsque MCR2 n'est pas imposé

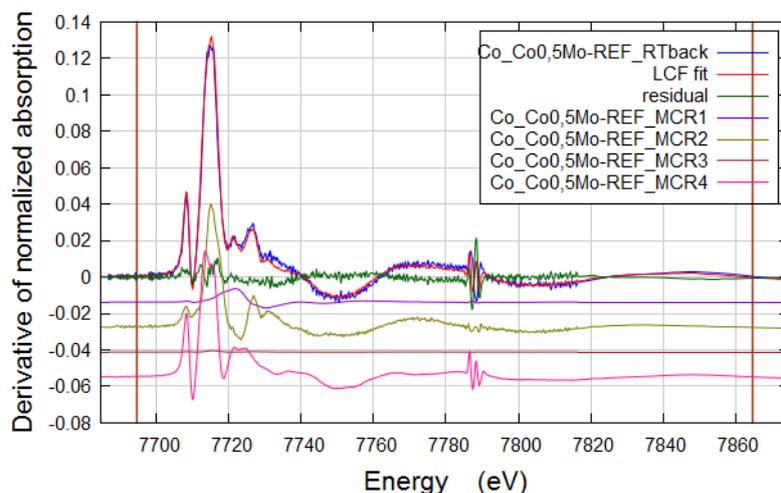


Figure S56 : combinaison linéaire des dérivées premières obtenues par MCR-ALS du spectre obtenu après sulfuration du catalyseur $\text{Co}_{0,5}\text{Mo-REF}$ à température ambiante (R-factor = 0,0155, Red $X^2 = 0,0000087$, enot 0)

1.6. Suivi par spectroscopie Raman de la sulfuration

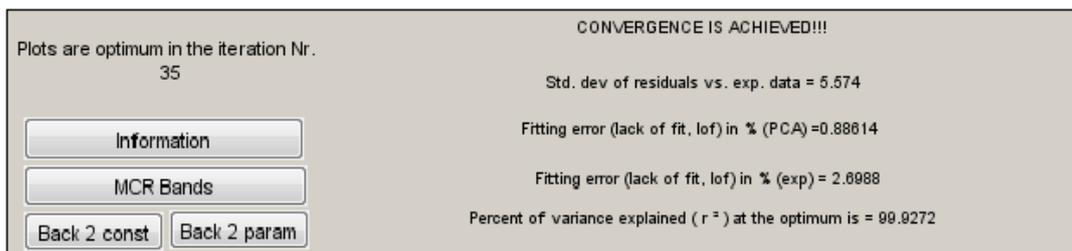


Figure S57 : Résultat de la minimisation pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (contraintes C et ST positif, unimodalité de C et spectre divisé par la norme Euclidienne pour permettre une normalisation de la matrice S)

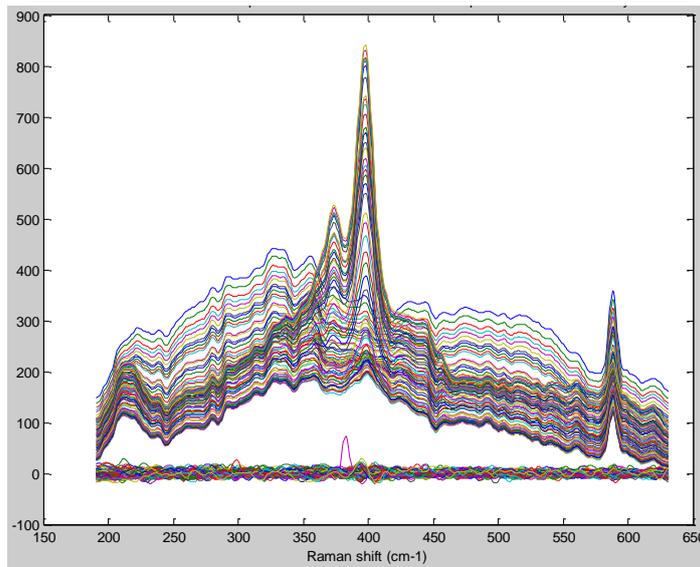
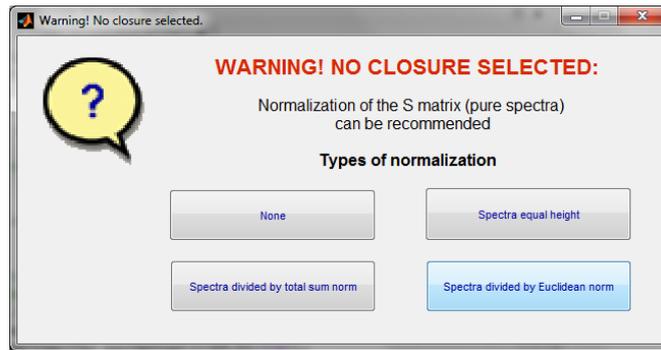


Figure S58 : Résultat de la minimisation pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ (contraintes C et ST positif, unimodalité de C et Euclidien normalization)

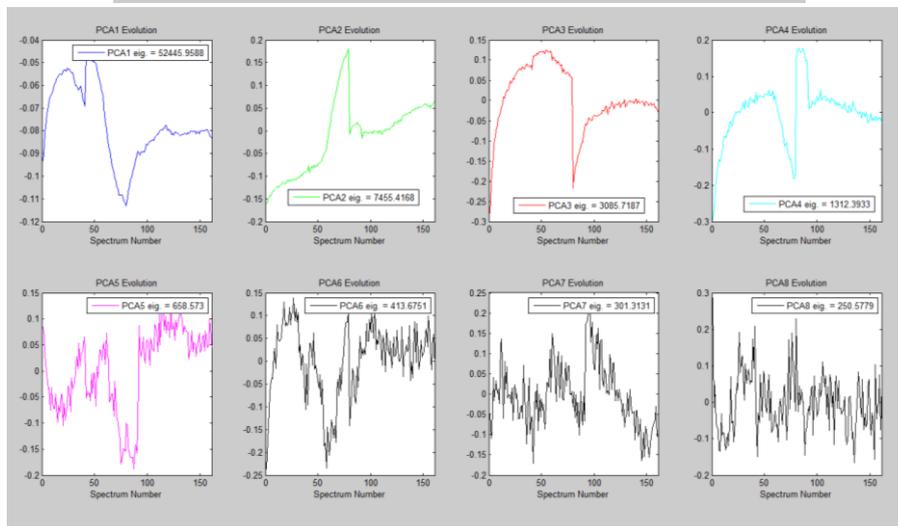
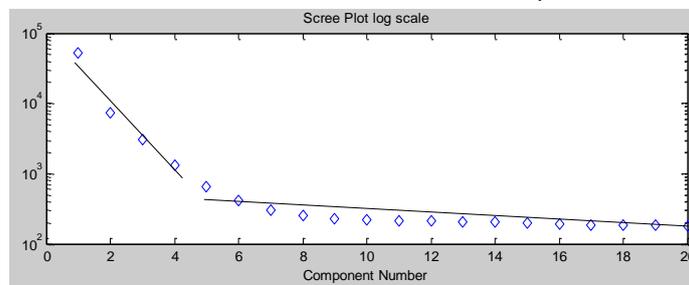


Figure S59 : Analyse ACP de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy down \& up}$

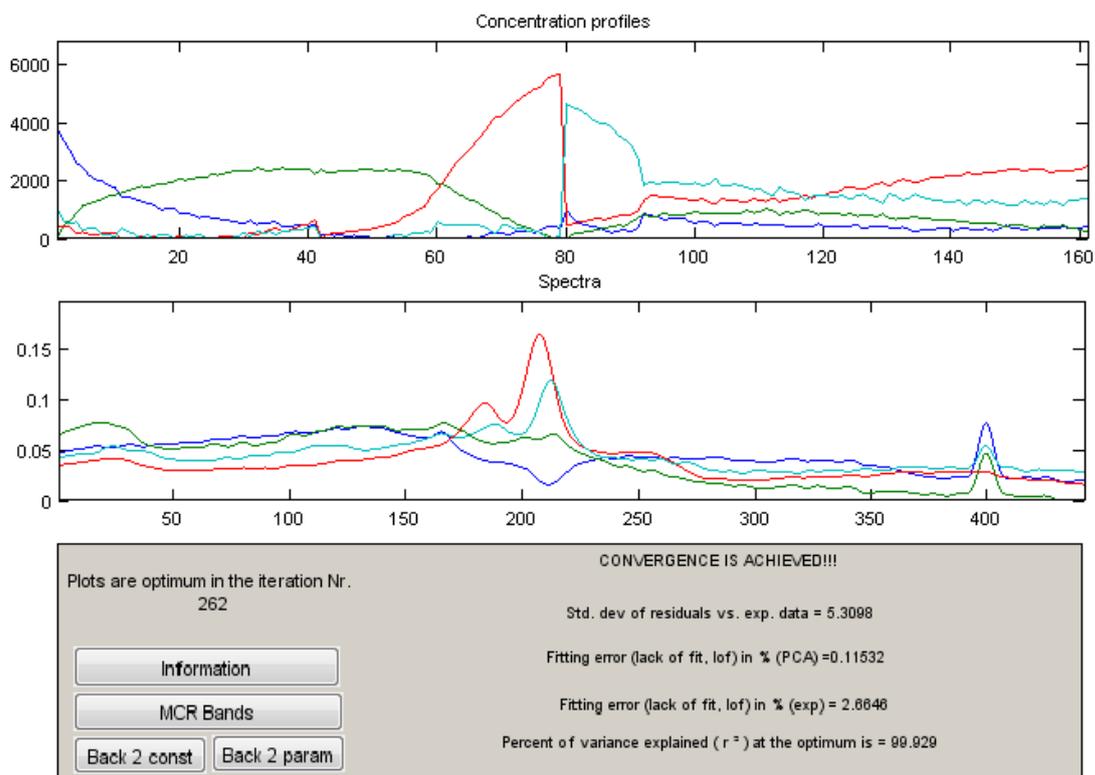


Figure S60 : Résultat de la minimisation pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy down & up (contraintes C et ST positif, pas d'unimodalité de C et Euclidian normalization)

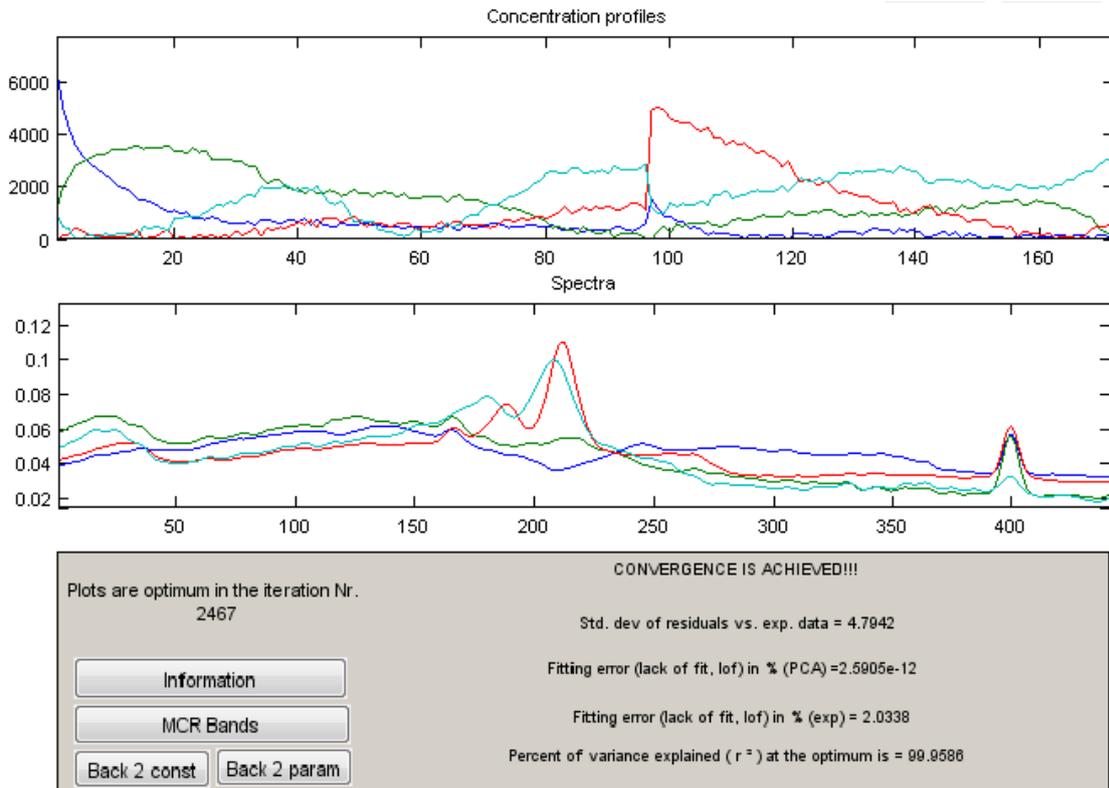


Figure S61 : Résultat de la minimisation pour $\text{Co}_{0.5}\text{Mo}$ -REF down & up (contraintes C et ST positif, pas d'unimodalité de C et Euclidian normalization)

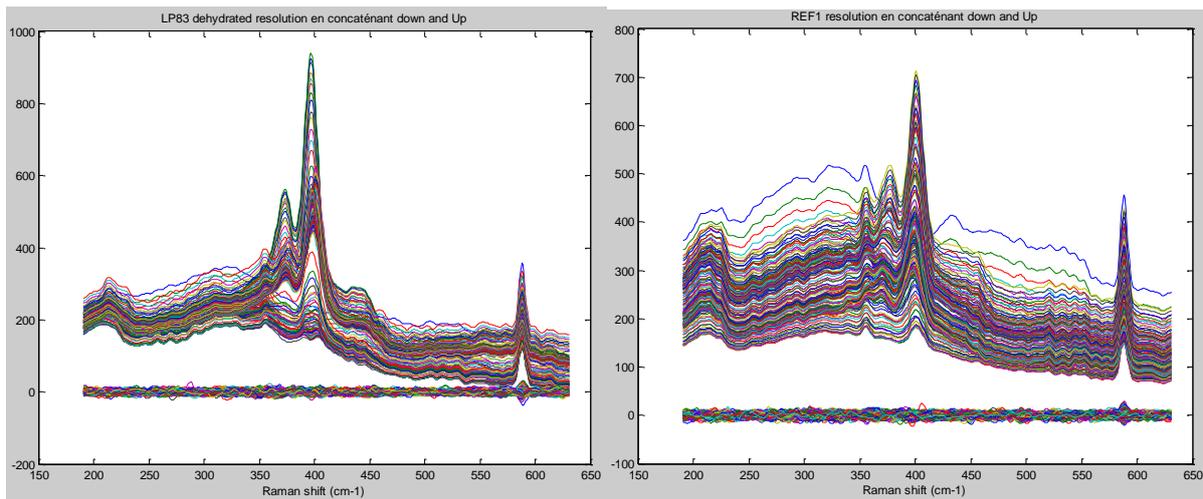


Figure S62 : Résultat de la minimisation pour $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -déshy et pour $\text{Co}_{0,5}\text{Mo}$ -REF down et up (contraintes C et ST positif, pas d'unimodalité de C et Euclidian normalization)

II. Catalyseurs bimétalliques NiMo/Al₂O₃

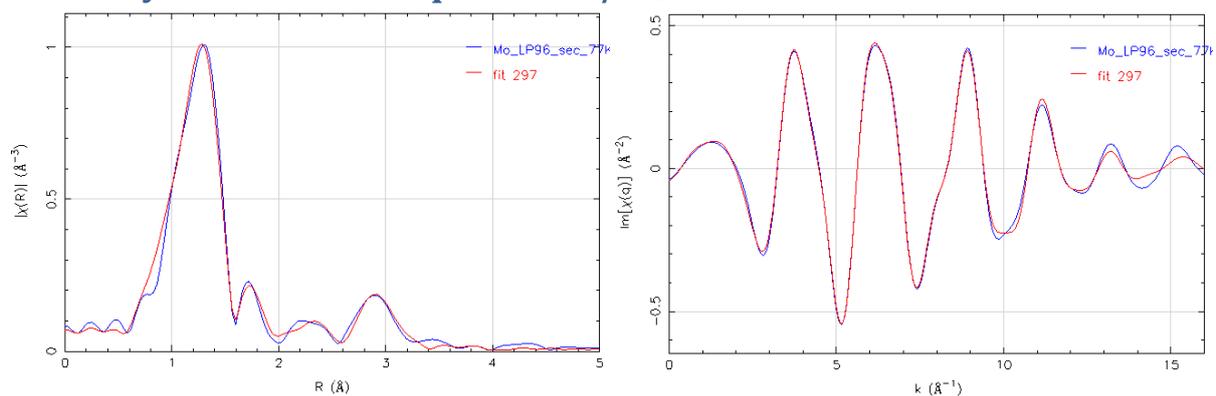


Figure S63 : simulation du spectre XAS du catalyseur Ni₅Mo₁₀ supporté sur alumine γ après séchage obtenu à 77 K (entre 1 et 3,3 Å)

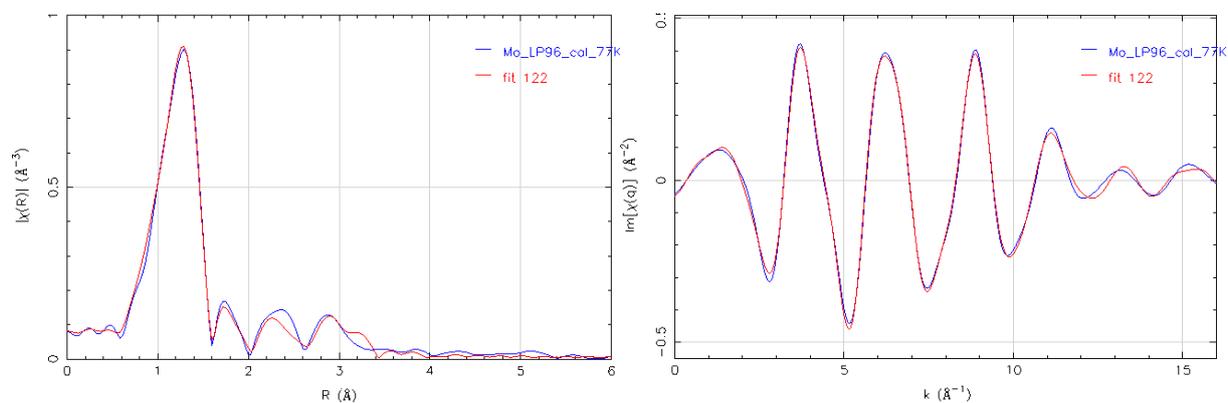
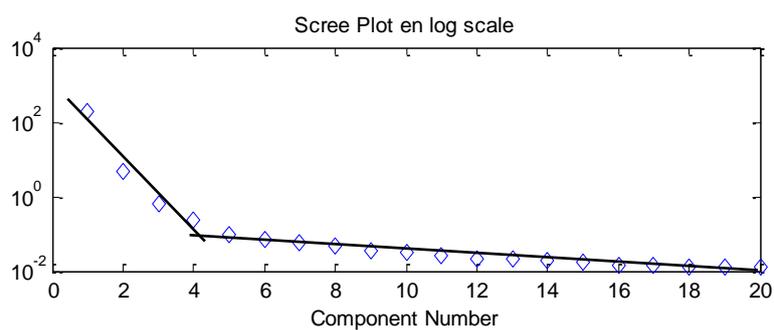


Figure S64 : simulation du spectre XAS du catalyseur Ni₅Mo₁₀ supporté sur alumine γ après calcination obtenu à 77 K (entre 1 et 3,3 Å)

II.1. Sulfuration *in-situ* du catalyseur Ni₅Mo₁₀-sec

II.1.1. Sulfuration de Ni₅Mo₁₀-sec au seuil K du molybdène



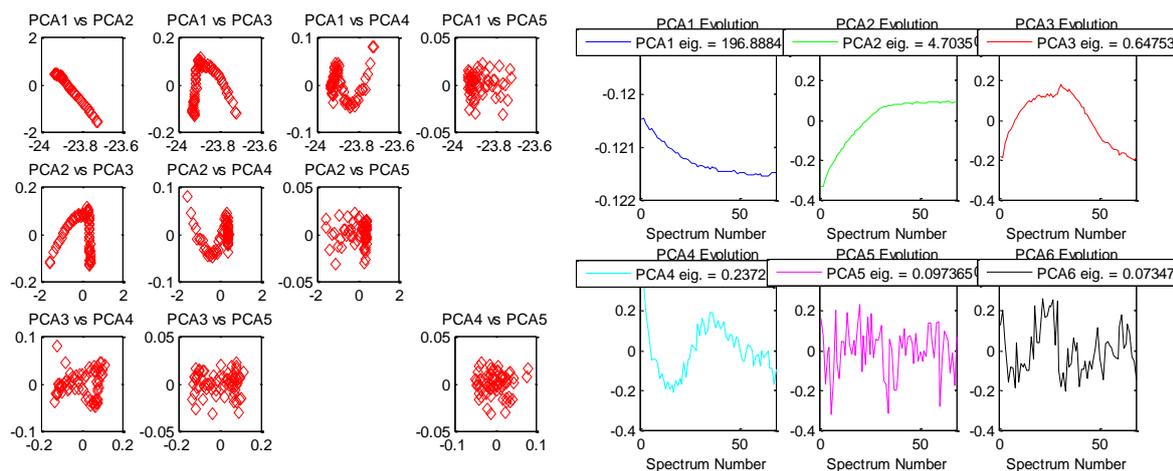


Figure S65 : résultats ACP de la sulfuration du molybdène dans $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

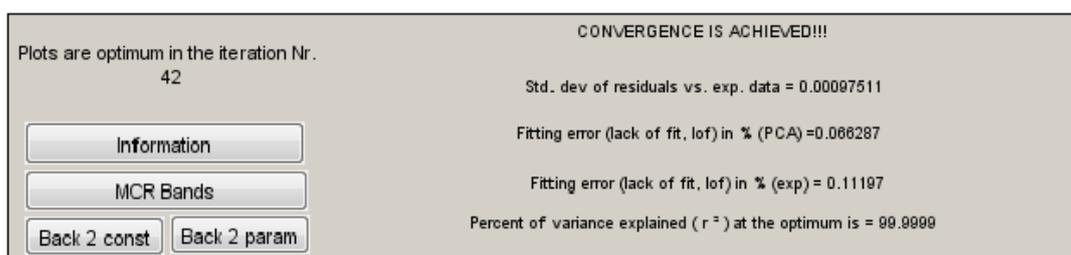


Figure S66 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Mo

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

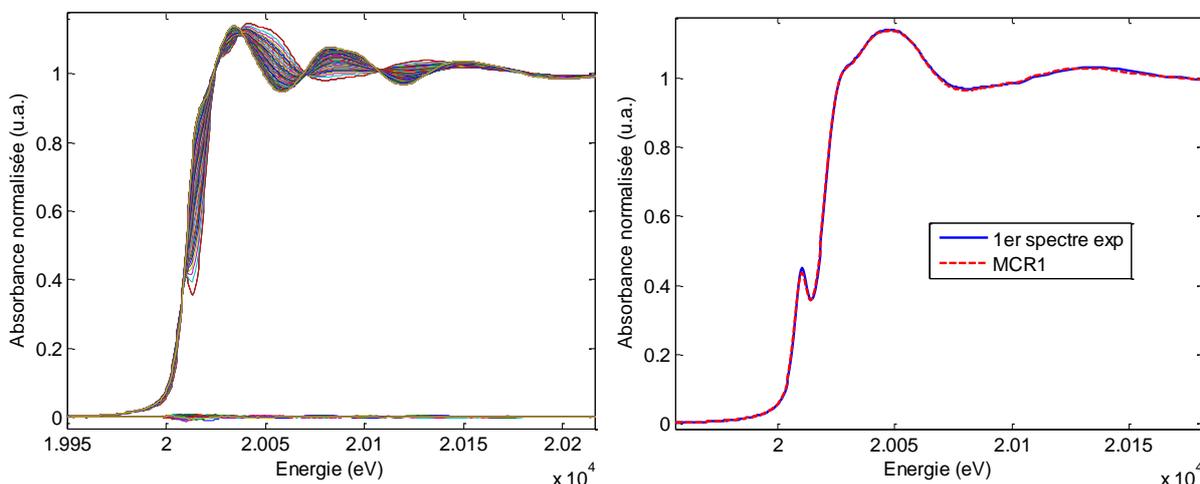


Figure S67 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de $\text{Ni}_5\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

Tableau S5 : Résultat des simulations de la phase MCR3 (entre 1 et 3 Å) et MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenues lors de la sulfuration de Ni_5Mo_{10} -sec au seuil K du Mo.

(B) MCR3	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-S	$4,5 \pm 0,3$	2,40	0,010	-4,18	0,001	12048
Mo-Mo	$0,6 \pm 0,3$	2,81	0,006			
(C) MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-S	$6,0 \pm 0,3$	2,41	0,006	-3,94	0,009	2369
Mo-Mo	$2,2 \pm 0,5$	3,18	0,006			

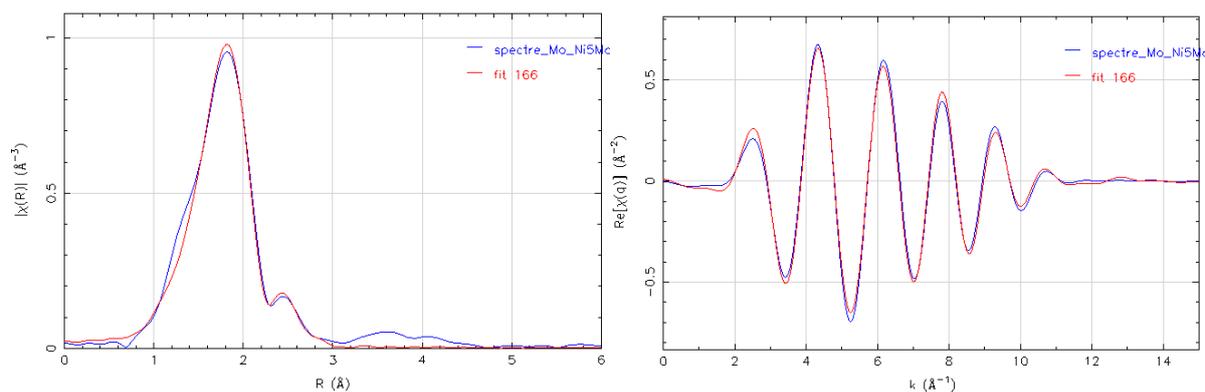


Figure S68 : simulation du spectre de la phase intermédiaire (MCR3) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni_5Mo_{10} -sec au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,0 Å)

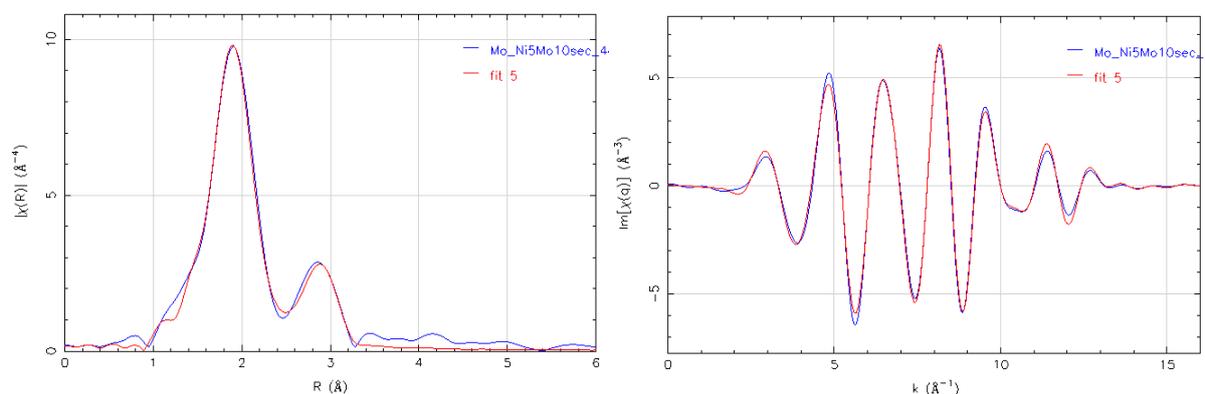
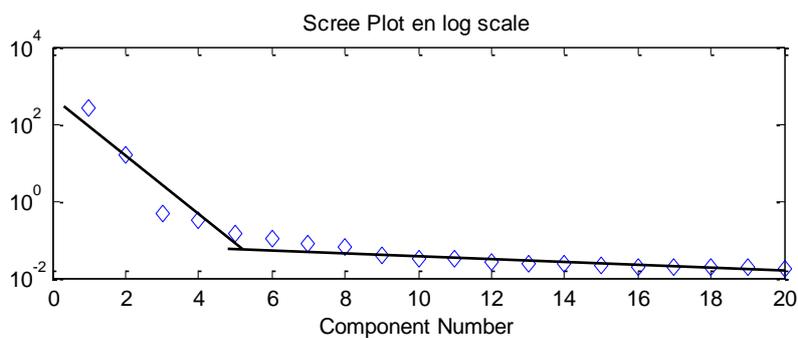


Figure S69 : simulation du spectre de la phase MoS_2 (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni_5Mo_{10} -sec au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

II.1.2. Sulfuration de Ni_5Mo_{10} -sec au seuil K du nickel



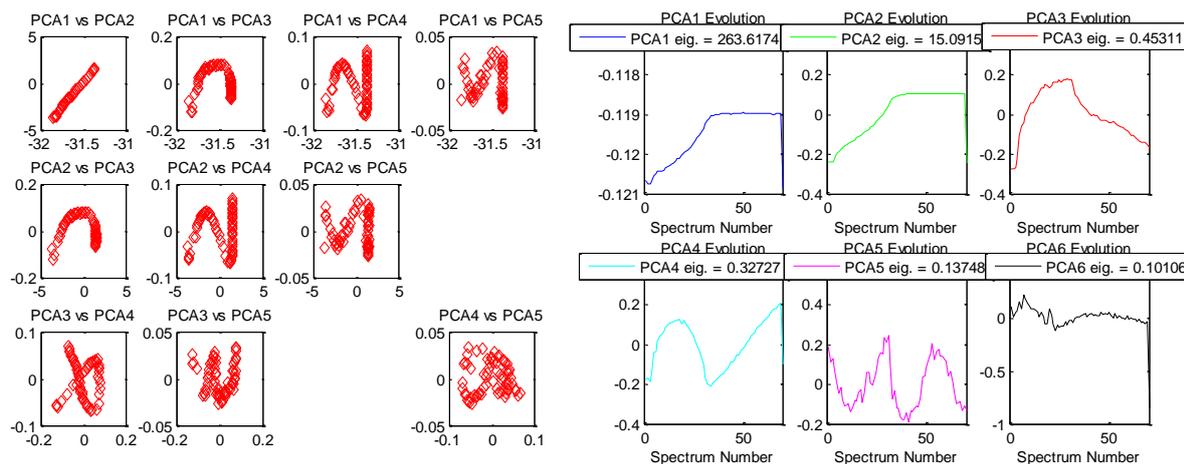


Figure S70 : résultats ACP de la sulfuration du nickel dans Ni_5Mo_{10} -sec

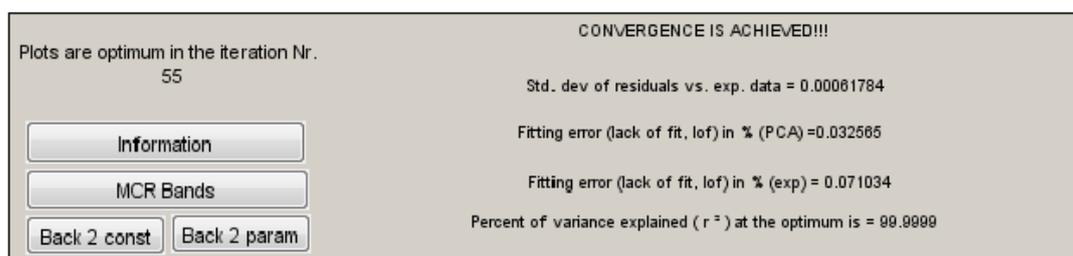


Figure S71 : MCR-ALS à 5 composantes pour la sulfuration de Ni_5Mo_{10} -sec chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, pas d'unimodalité.

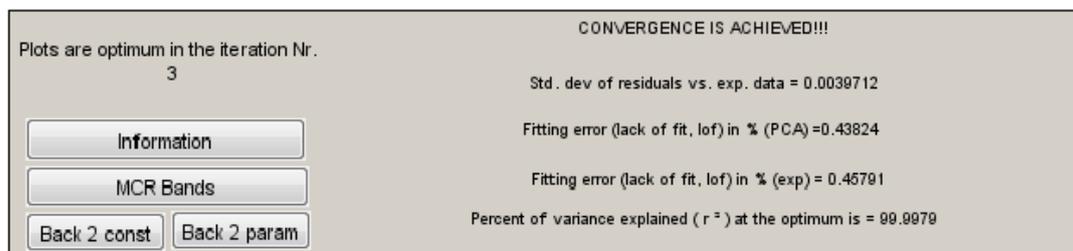


Figure S72 : MCR-ALS à 5 composantes pour la sulfuration de Ni_5Mo_{10} -sec chapitre 5 avec ajout de la sulfuration de NisecAl.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions déterminées pendant la sulfuration de NisecAl, Ssel avec MCR1= oxyde de départ et MCR3 = NiS_x déterminé pendant la sulfuration de NisecSi.

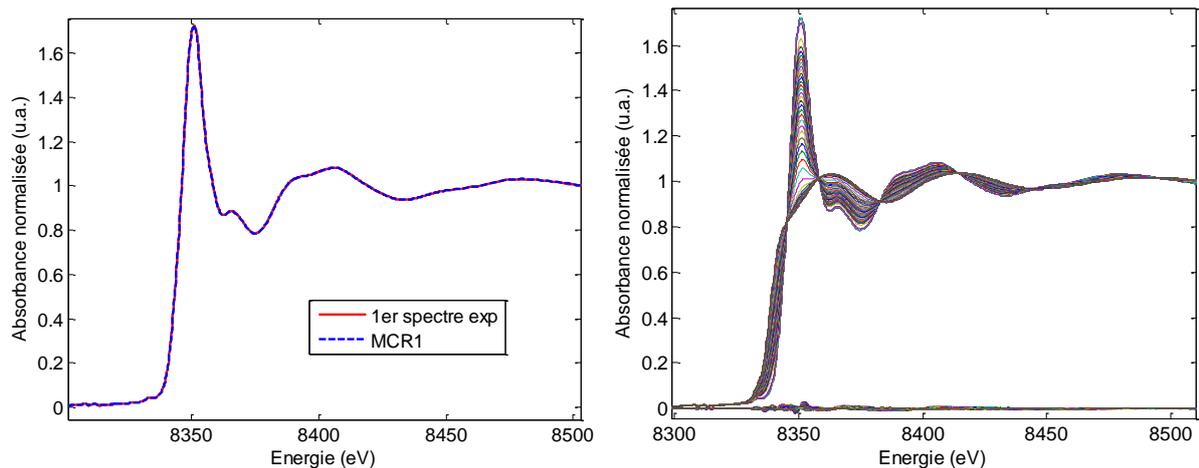


Figure S73 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans Ni₅Mo₁₀-sec et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

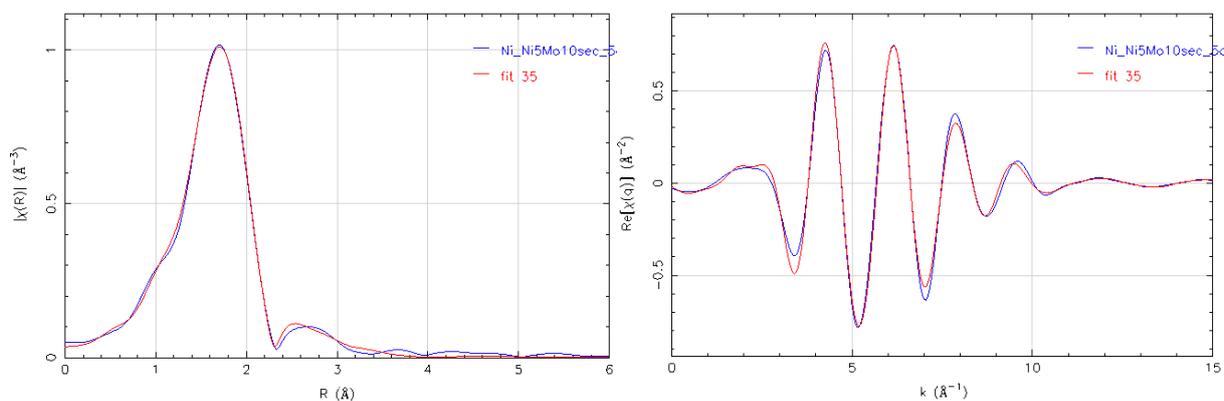
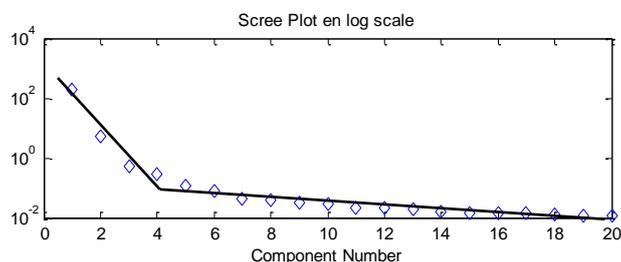


Figure S74 : simulation du spectre de la phase mixte NiMoS obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-sec au seuil K du nickel (entre 1 et 3,2 Å)

II.2. Sulfuration in-situ du catalyseur Ni₅Mo₁₀-deshy

II.2.1. Sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy au seuil K du molybdène



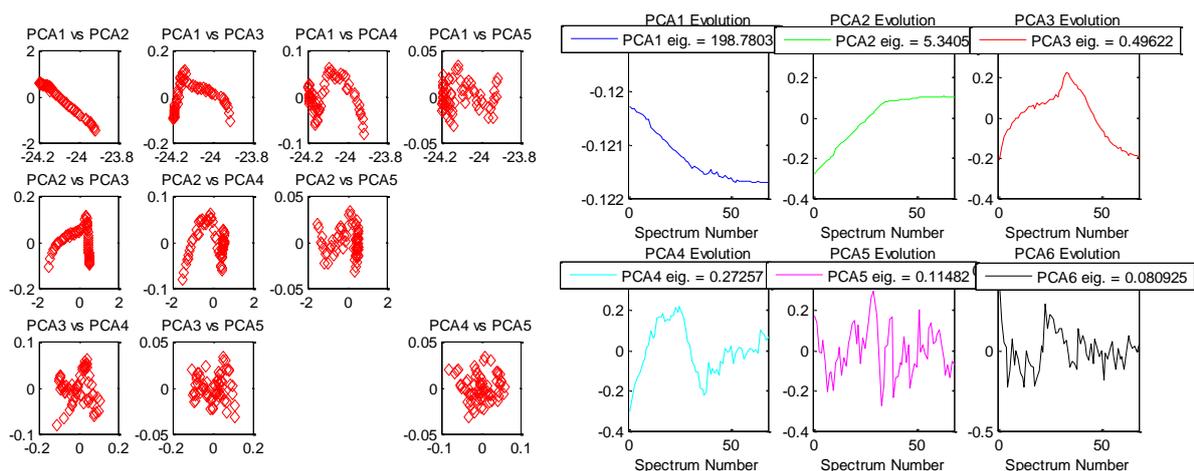


Figure S75 : résultats ACP de la sulfuration du molybdène dans le catalyseur Ni₅Mo₁₀-deshy

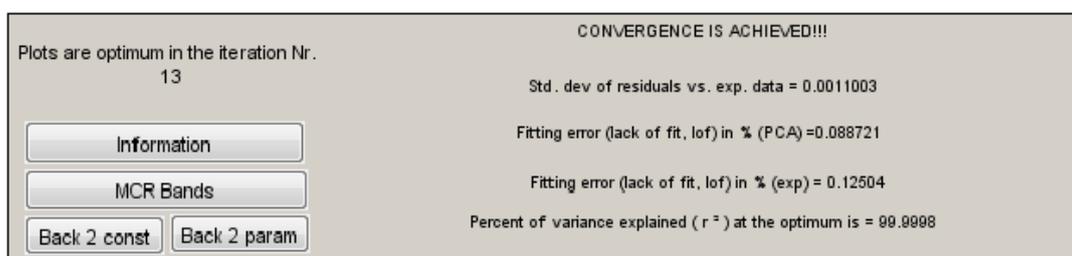


Figure S76 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

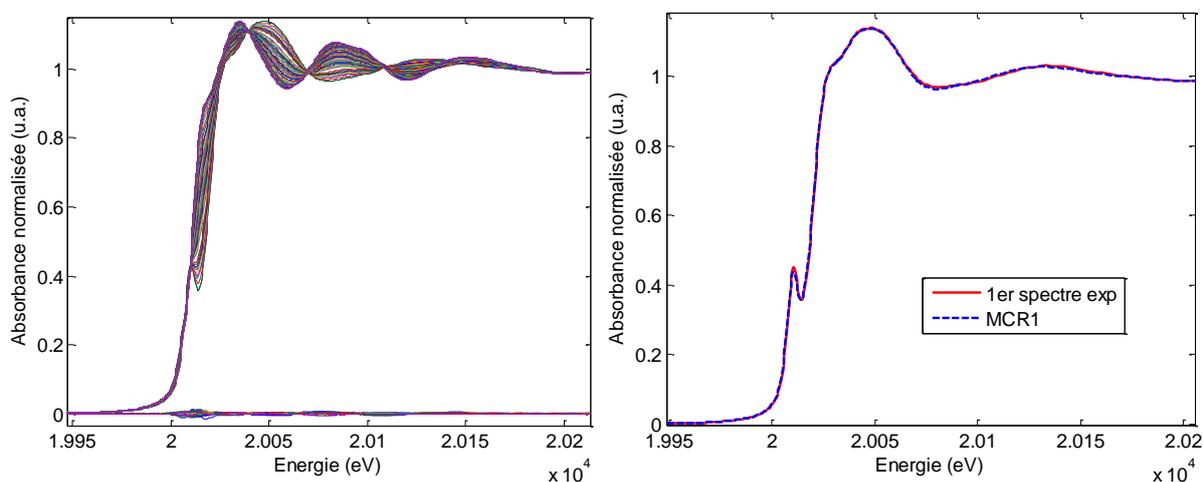


Figure S77 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

Tableau S6: Résultat des simulations de la phase MCR3 (entre 1 et 2,8 Å) et MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenues lors de la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy au seuil K du Mo.

(B) MCR3	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	4,8 ± 0,2	2,38	0,009	-5,19	0,004	477
Mo-Mo	0,4 ± 0,1	2,79	0,004			
(C) MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	5,9 ± 0,3	2,41	0,006	-3,98	0,009	2220
Mo-Mo	2,0 ± 0,5	3,18	0,005			

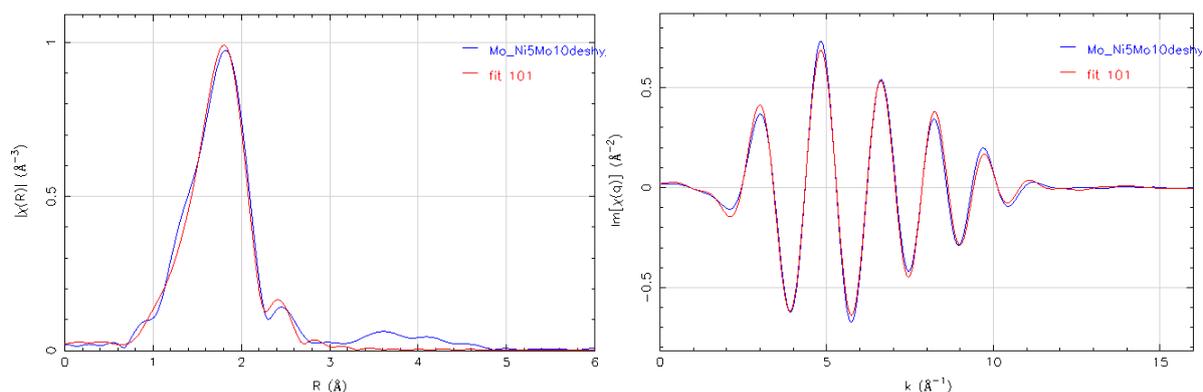


Figure S78 : simulation du spectre de la phase intermédiaire (MCR3) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,2 Å)

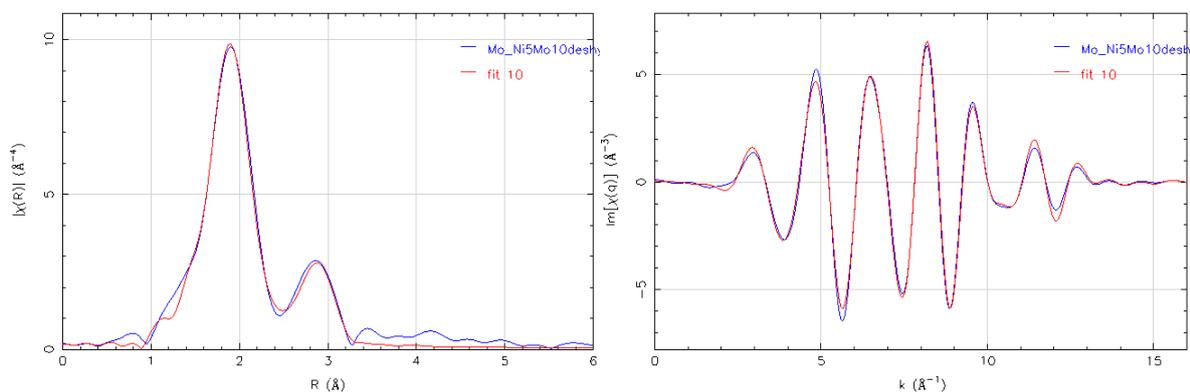
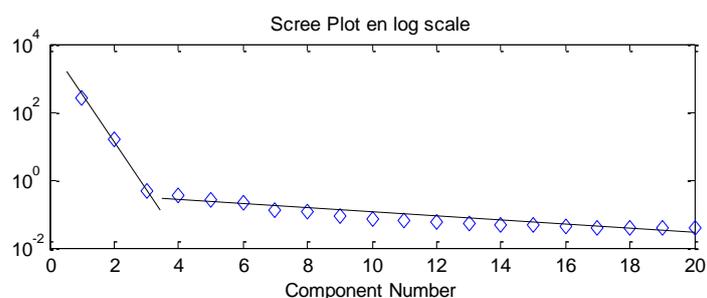


Figure S79 : simulation du spectre de la phase MoS₂ (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

II.2.2. Sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy au seuil K du nickel



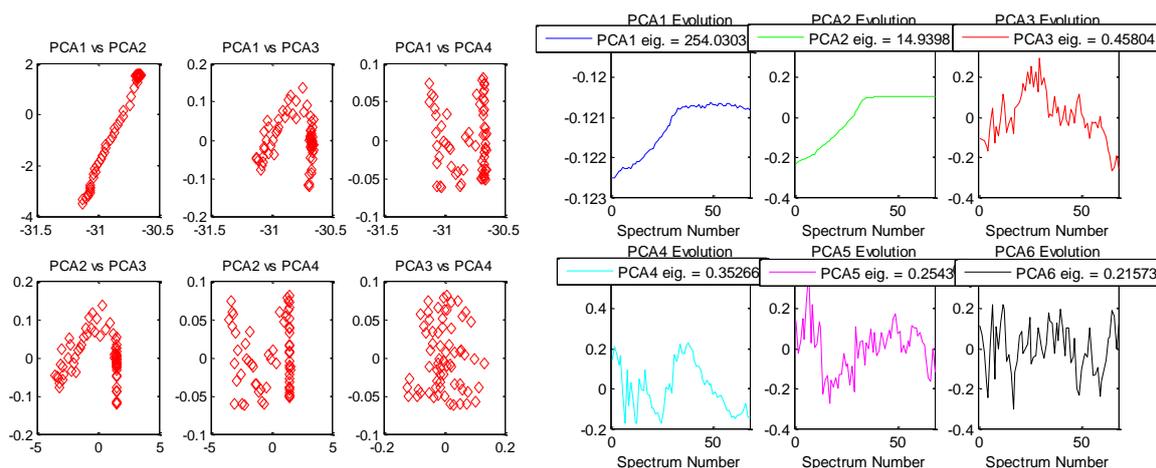


Figure S80 : Résultats ACP de la sulfuration du nickel dans Ni_5Mo_{10} -deshy

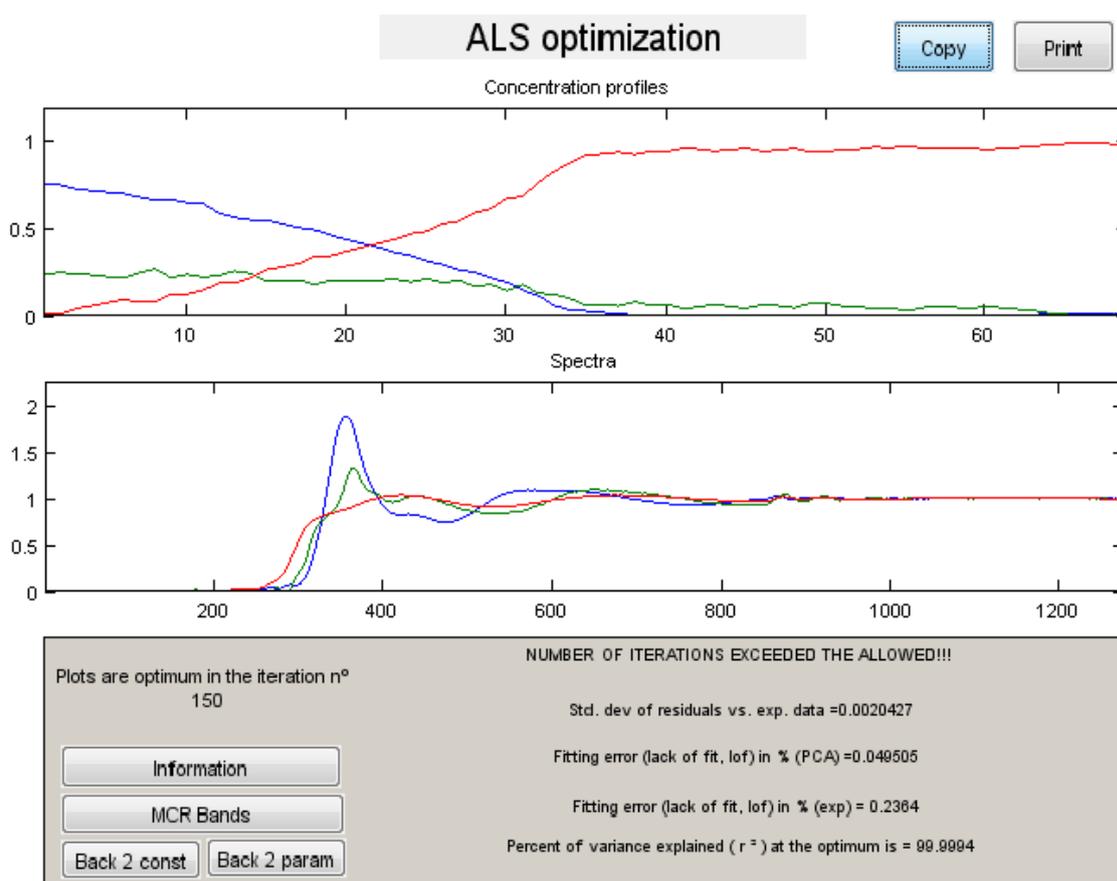


Figure S81 : MCR-ALS à 3 composantes pour la sulfuration de Ni_5Mo_{10} -deshy chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des pas d'unimodalité.

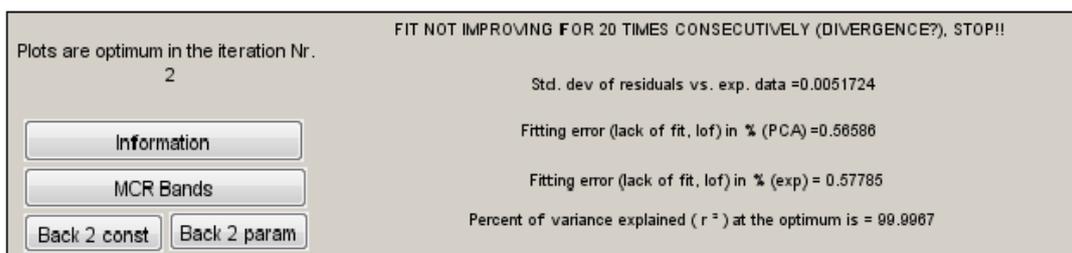


Figure S82 : MCR-ALS à 5 composantes pour la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions déterminées pendant la sulfuration de NisecAl, Ssel avec MCR1= oxyde de départ et MCR3 =NiS_x déterminé pendant la sulfuration de NisecSi.

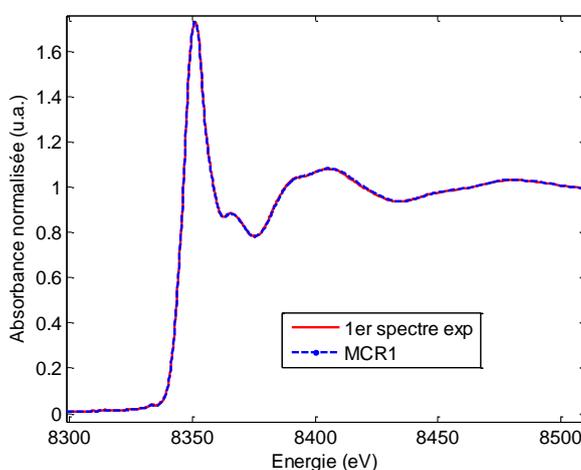


Figure S83 : concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

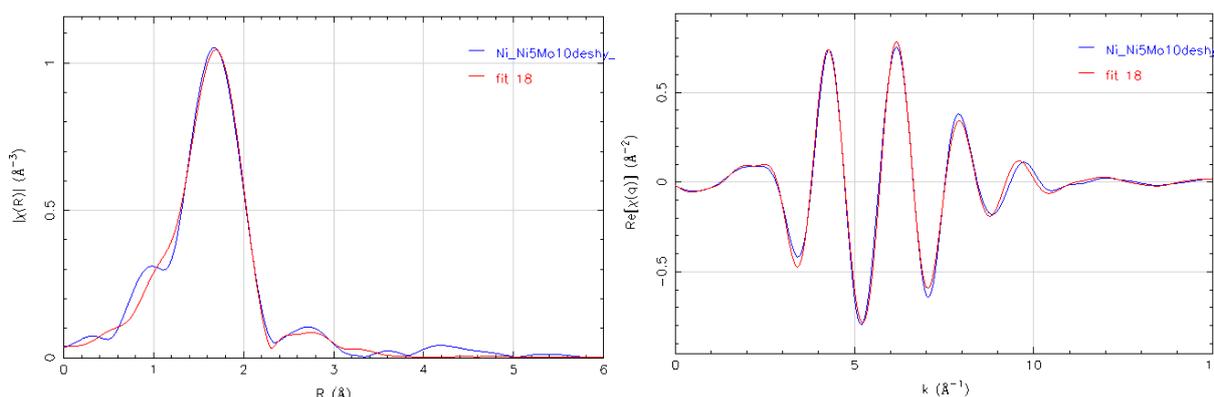


Figure S84 : simulation du spectre de la phase mixte NiMoS obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy au seuil K du nickel (entre 1 et 3,2 Å)

II.3. Sulfuration in-situ du catalyseur Ni₅Mo₁₀-cal

II.3.1. Sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal au seuil K du molybdène

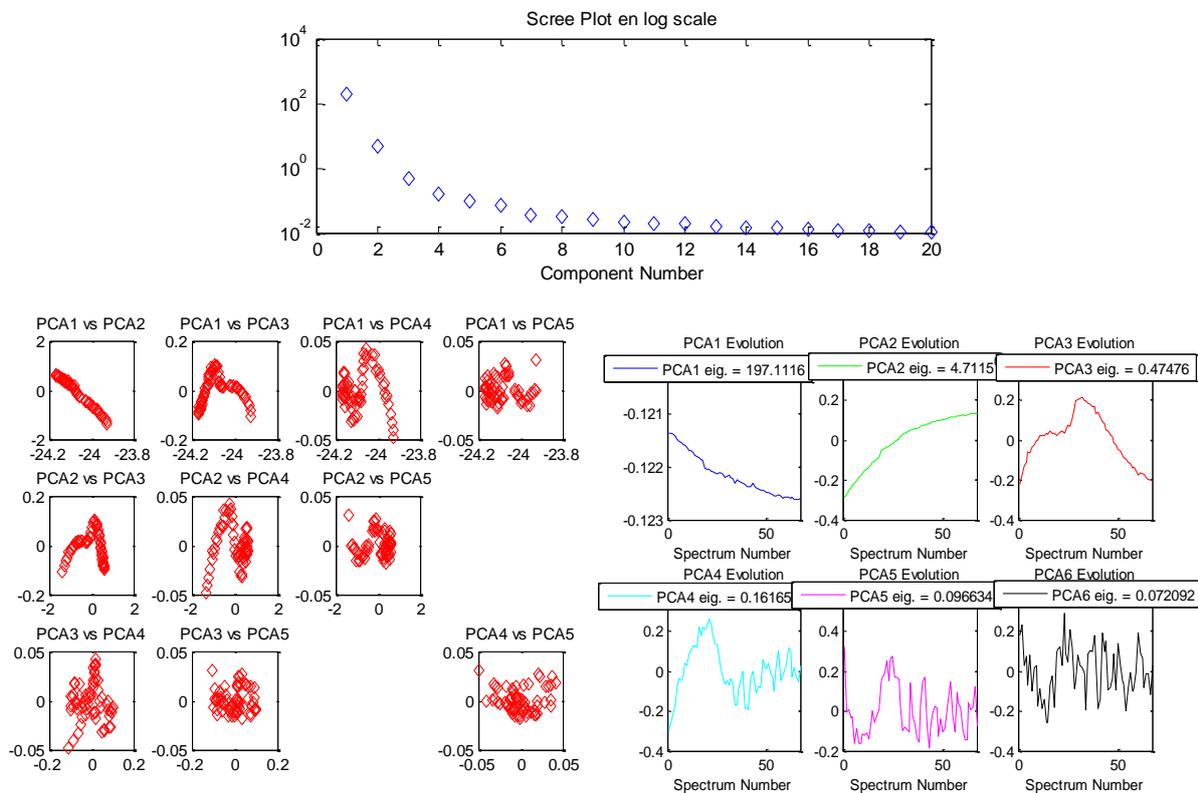


Figure S85 : Résultats ACP de la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal

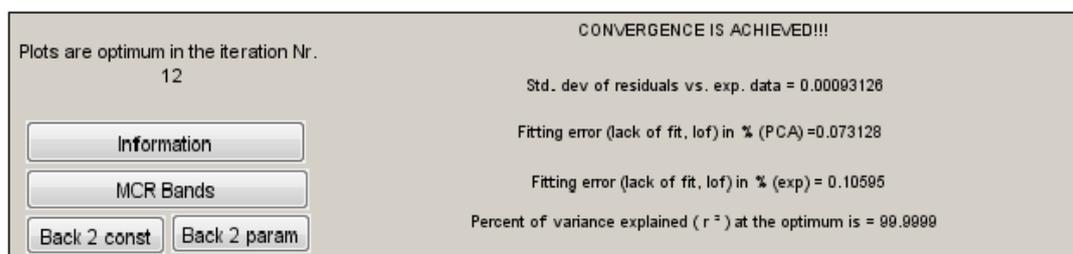


Figure S86 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

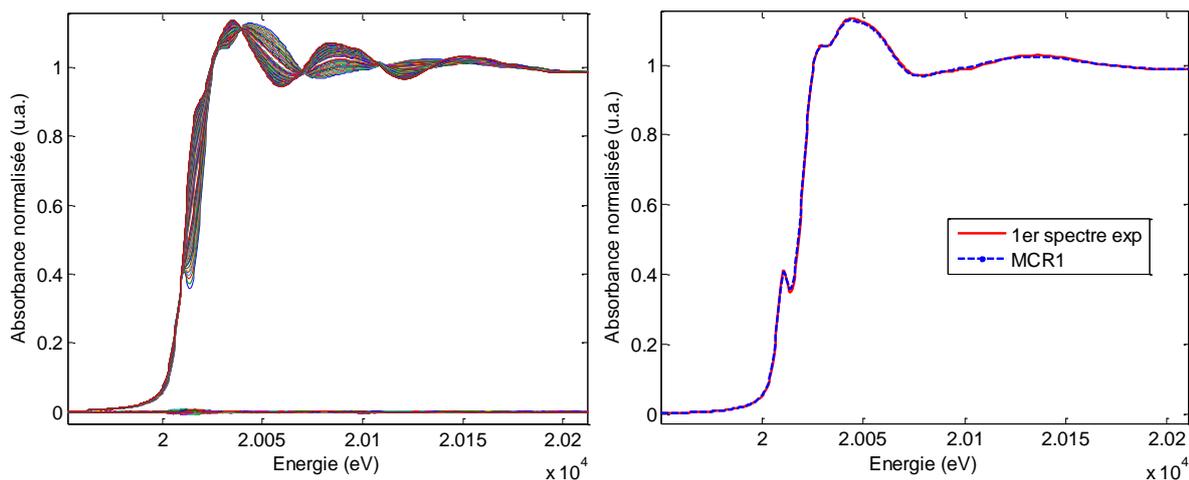


Figure S87 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

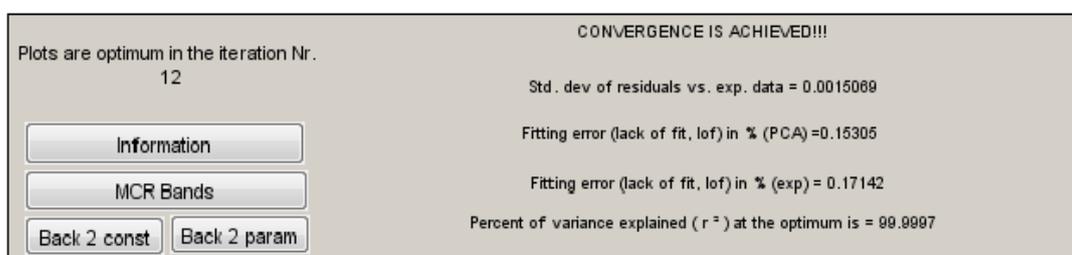


Figure S88 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, Ssel contenant le spectre de MoS₃ obtenu pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy.

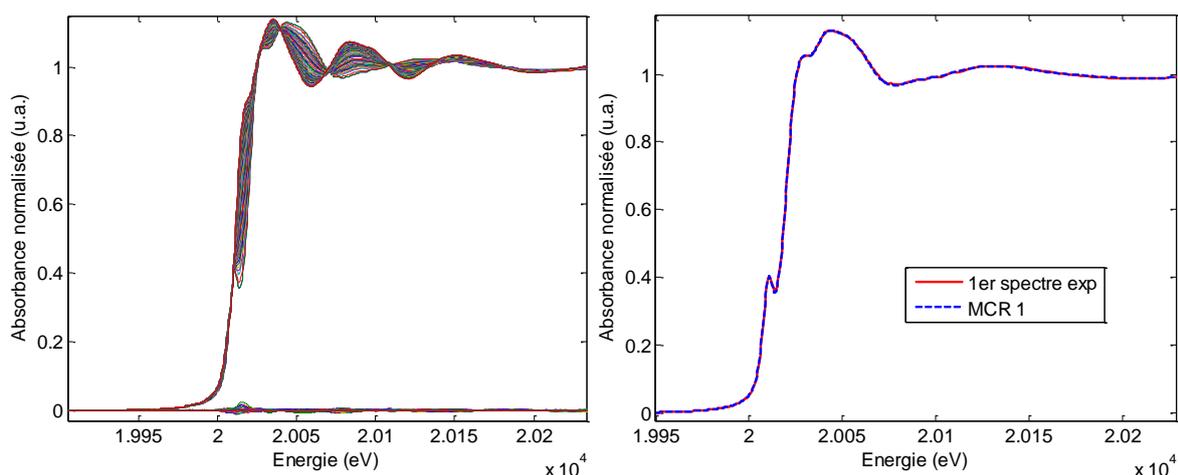


Figure S89 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-sec et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

Tableau S7 : Résultat des simulations de la phase MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenue lors de la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-deshy au seuil K du Mo.

MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	5,8 ± 0,3	2,41	0,006	-3,87	0,009	2016
Mo-Mo	1,8 ± 0,4	3,18	0,005			

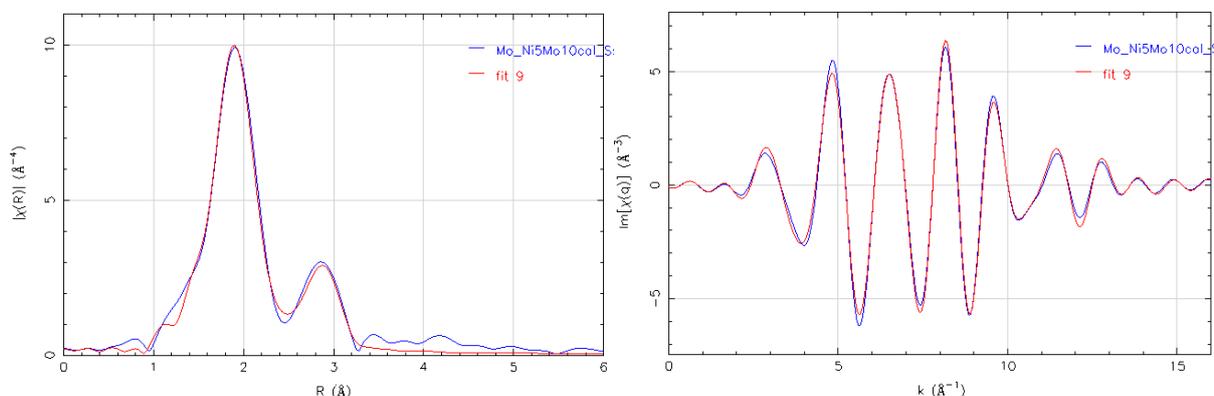


Figure S90 : simulation du spectre de la phase MoS₂ (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

II.3.2. Sulfuration de Ni₅Mo₁₀-cal au seuil K du nickel

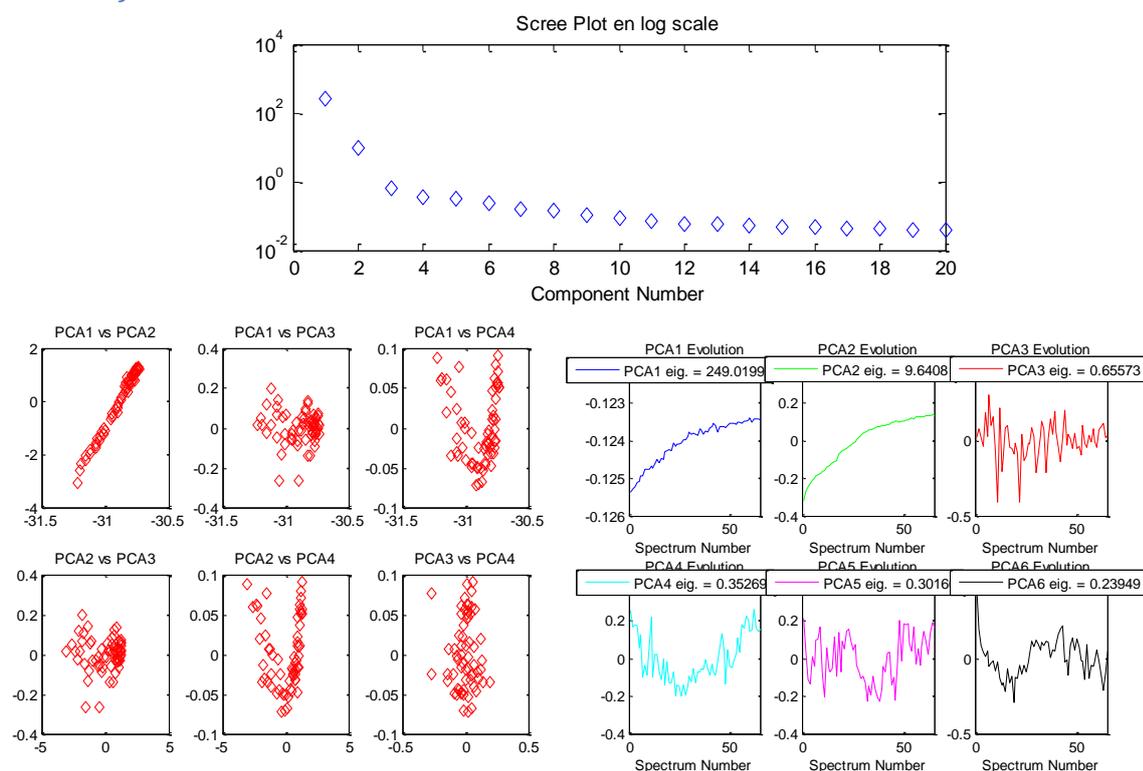


Figure S91 : résultats ACP de la sulfuration du nickel dans Ni₅Mo₁₀-cal

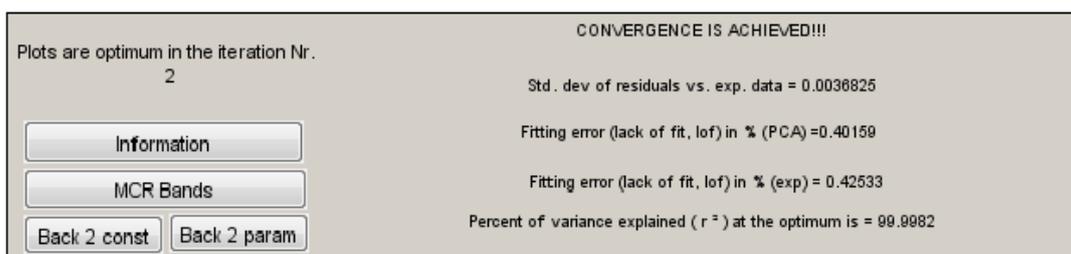


Figure S92 : MCR-ALS à 6 composantes pour la sulfuration de Ni_5Mo_{10} -cal chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions déterminées pendant la sulfuration de NiseCaI, Ssel avec MCR1= oxyde de départ, MCR2= NiMoS déterminé pendant la sulfuration de Ni_5Mo_{10} -sec et MCR3 =NiS_x déterminé pendant la sulfuration de NiseSi.

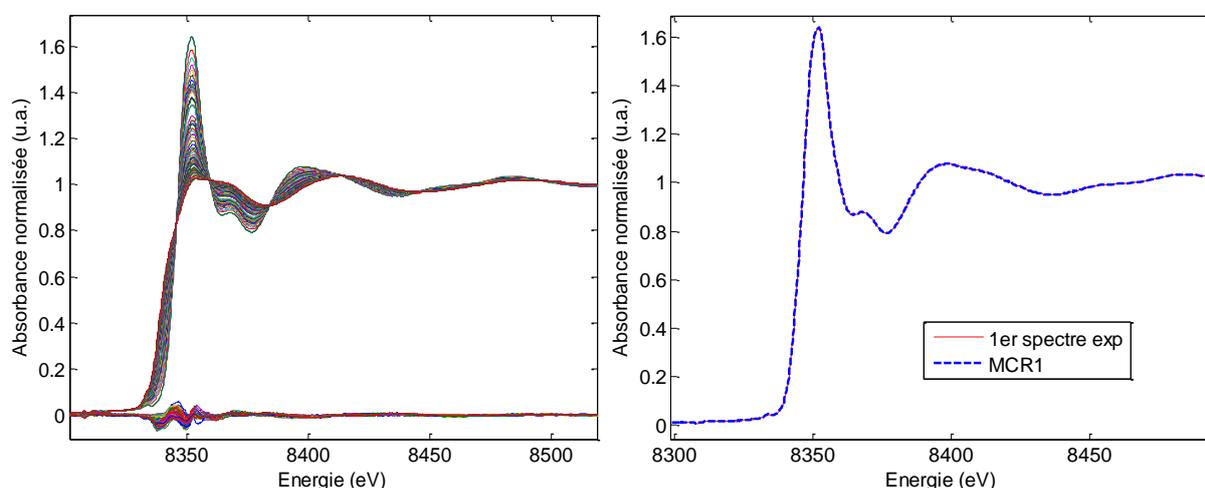


Figure S93 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans Ni_5Mo_{10} -cal et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

III. Catalyseurs trimétalliques CoNiMo/Al₂O₃

III.1. Sulfuration du catalyseur Ni₃Co₂Mo₁₀-sec

III.1.1. Sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-sec au seuil K du molybdène

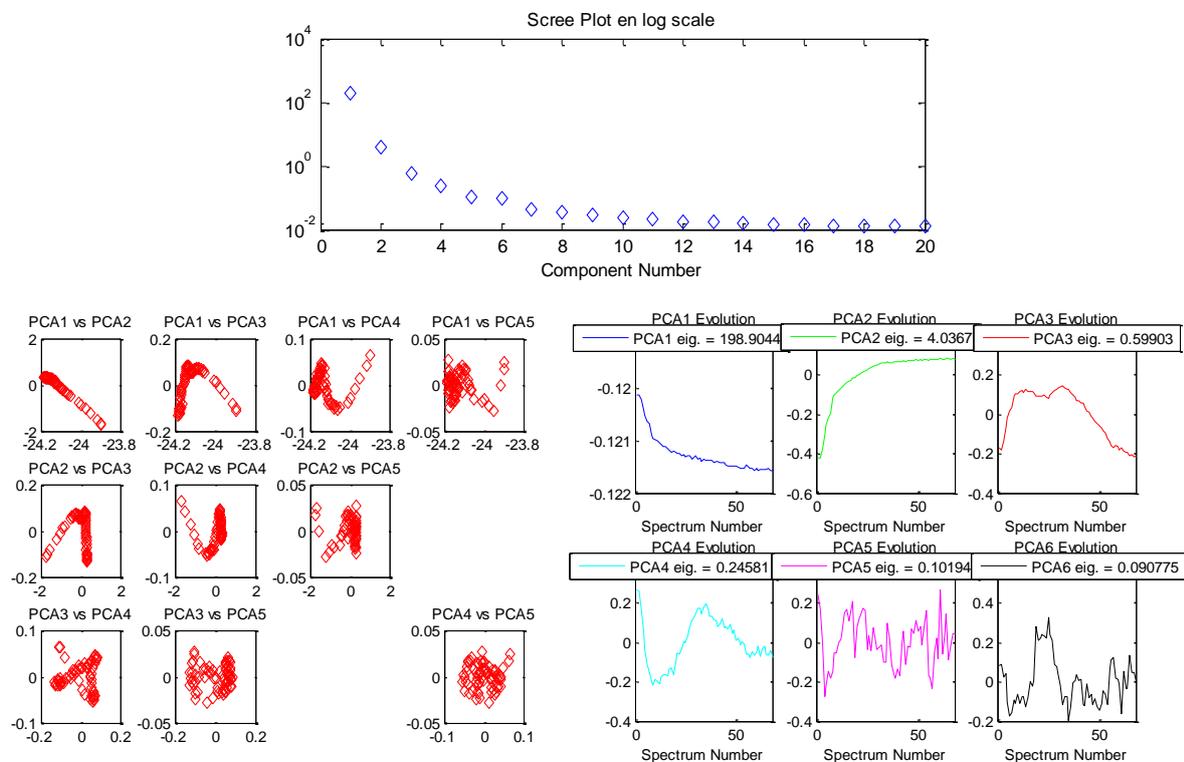


Figure S94 : Résultats ACP de la sulfuration du Mo dans Ni₃Co₂Mo₁₀-sec

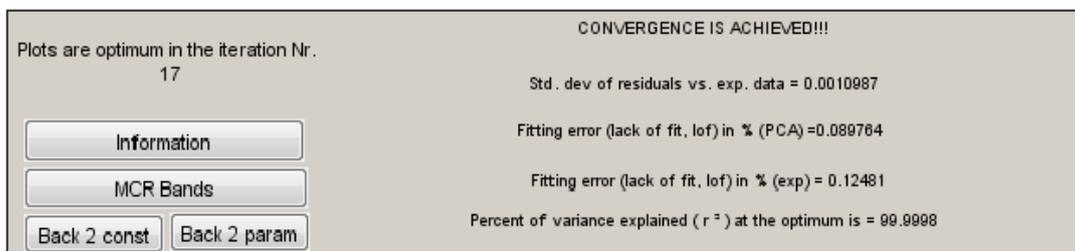


Figure S95 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration du Mo dans Ni₃Co₂Mo₁₀-sec.

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur les espèces 1 et 4 uniquement.

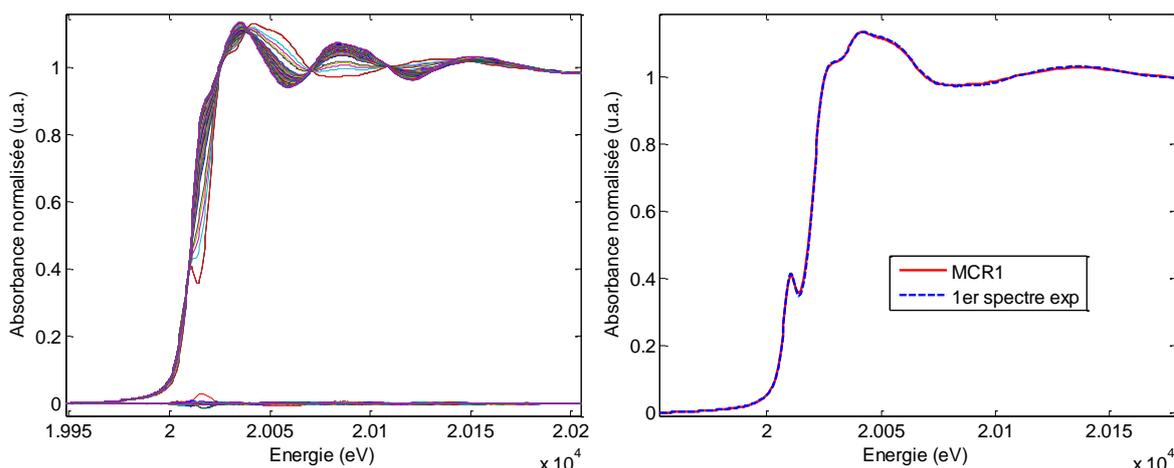


Figure S96 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du molybdène dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

Tableau S8 : Résultat des simulations des phases MCR3 (entre 1 et 3 Å) et MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenues lors de la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Mo.

MCR3	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-S	$5,0 \pm 0,1$	2,39	0,009	-5,34	0,002	357
Mo-Mo	$0,6 \pm 0,2$	2,79	0,005			
MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-S	$5,9 \pm 0,3$	2,41	0,006	-4,08	0,009	1447
Mo-Mo	$2,0 \pm 0,5$	3,18	0,006			

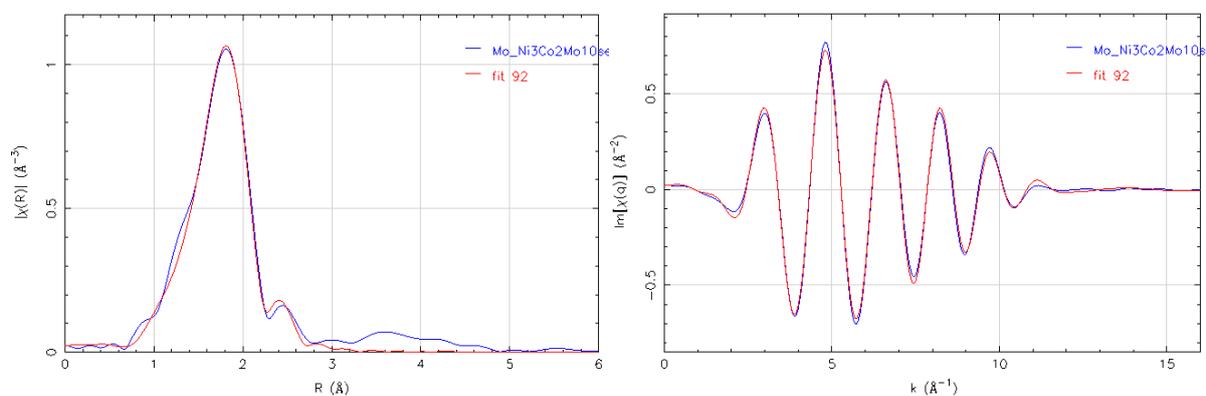


Figure S97 : simulation du spectre de la phase intermédiaire (MCR3) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,2 Å)

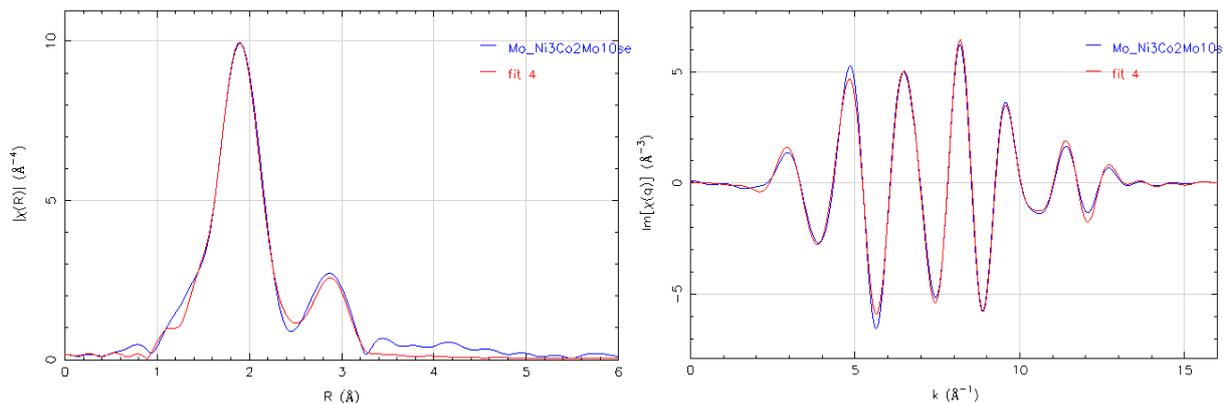


Figure S98 : simulation du spectre de la phase MoS₂ (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-sec au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

III.1.2. Sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-sec au seuil K du cobalt

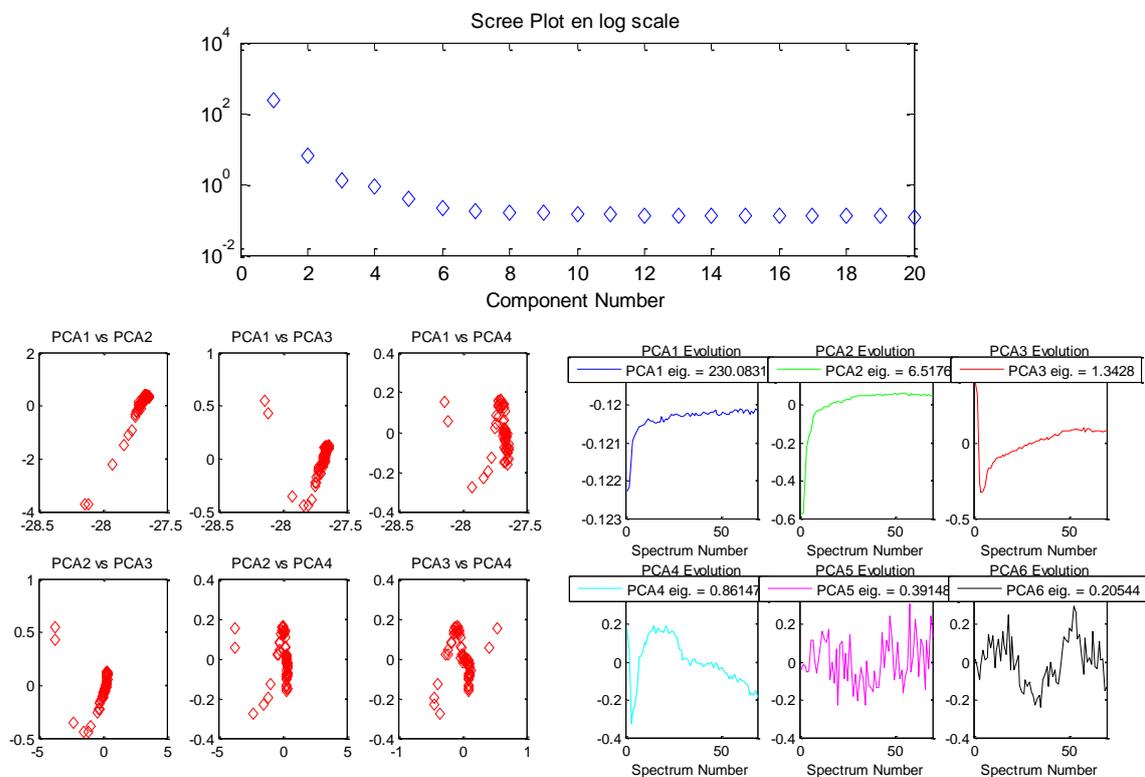


Figure S99 : résultats ACP de la sulfuration du cobalt dans Ni₃Co₂Mo₁₀-sec

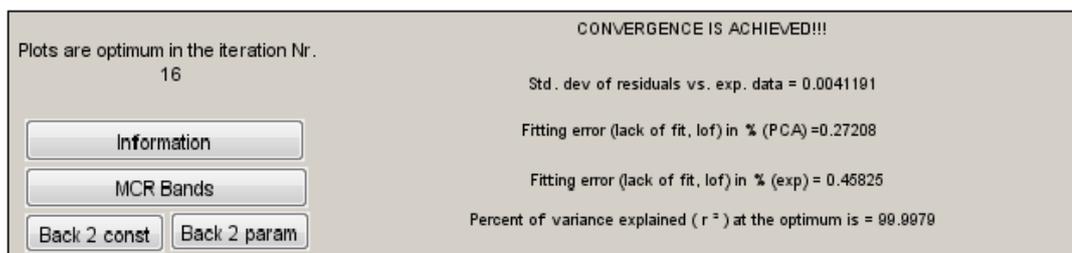


Figure S100 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-sec chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées pendant la sulfuration de CosecAl, Ssel imposant MCR1 au spectre oxyde à température ambiante.

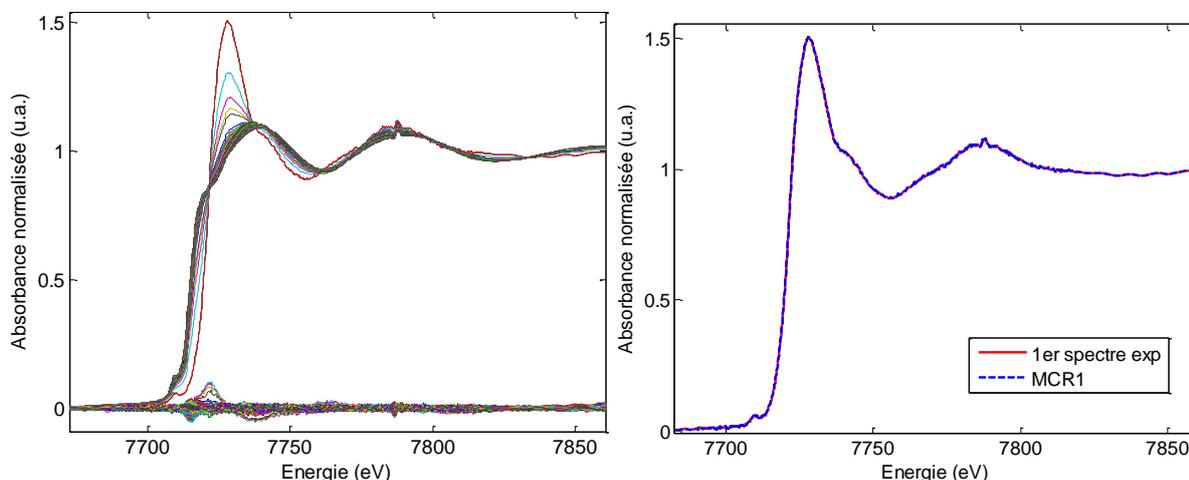


Figure S101 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

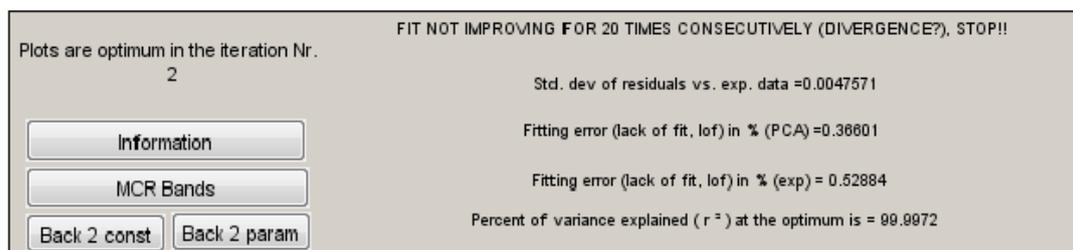


Figure S102 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées pendant la sulfuration de CosecAl, Ssel imposant MCR1 au spectre oxyde à température ambiante et MCR2 au spectre de la phase CoMoS obtenu avec le catalyseur $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$.

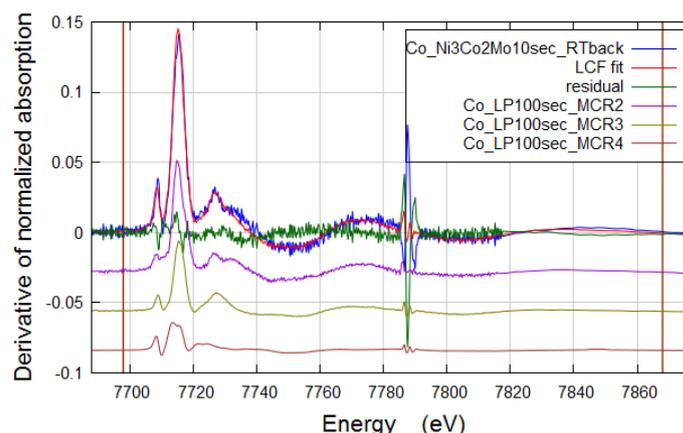


Figure S103 : simulation de la dérivée première du spectre d'absorption obtenu au seuil K du Co après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,1022, Red $\chi^2 = 0,0000660$, enot 0)

III.1.3. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du nickel

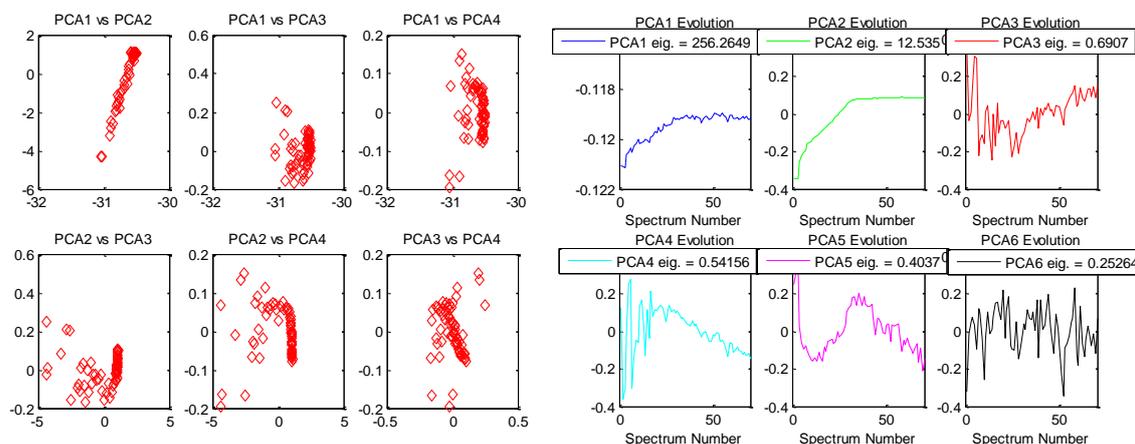


Figure S104 : résultats ACP de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

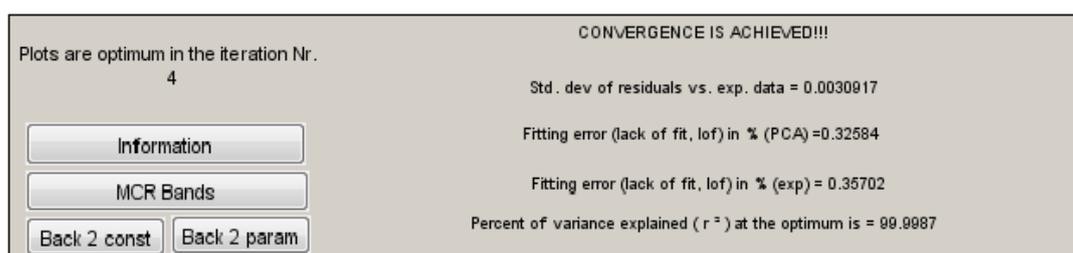


Figure S105 : MCR-ALS à 5 composantes pour la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions déterminées pendant la sulfuration de NisecAl, Ssel avec MCR3= NiS_x déterminé pendant la sulfuration de NisecSi.

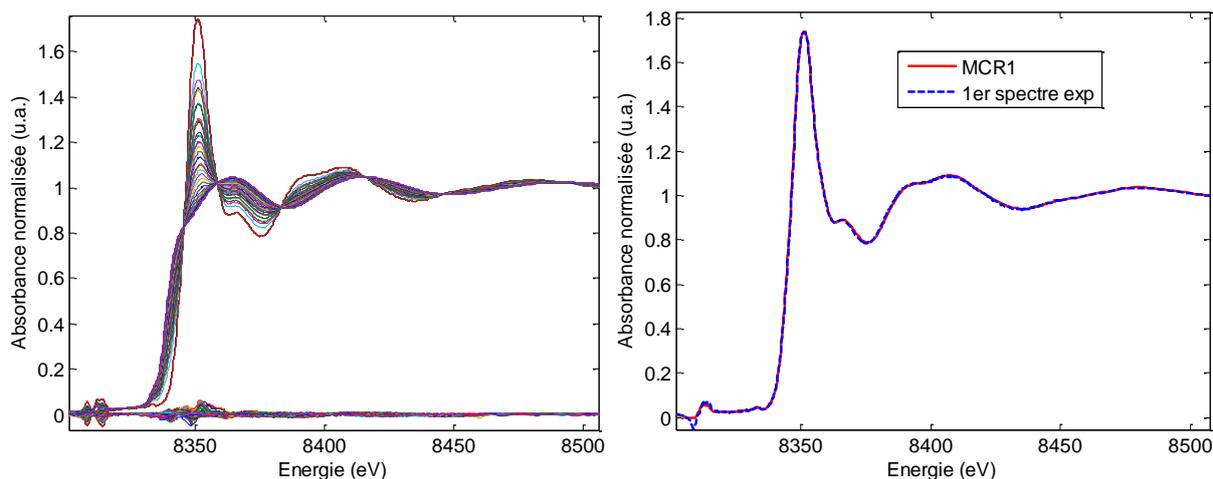


Figure S106 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

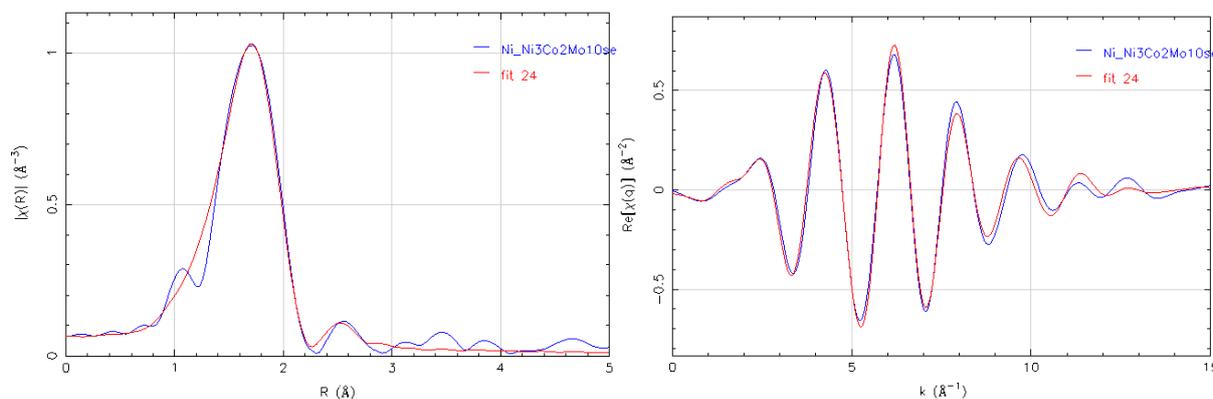


Figure S107 : simulation du spectre de la phase NiMoS (MCR2) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du nickel (entre 1 et 3,2 Å)

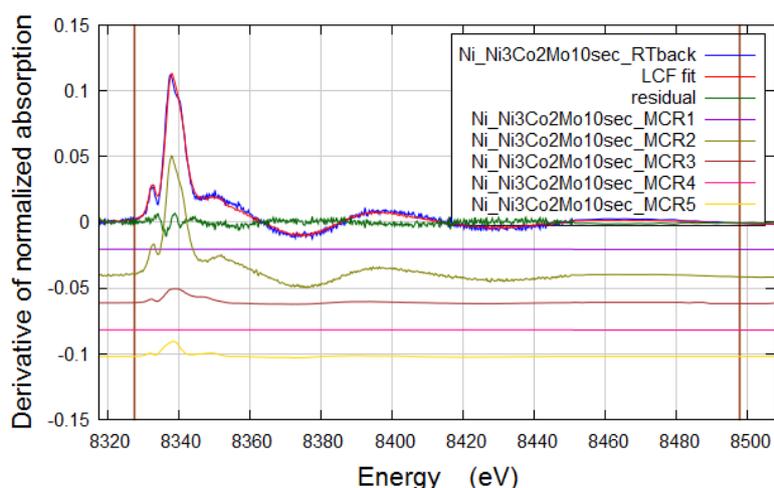


Figure S108 : simulation de la dérivée première du spectre d'absorption obtenu au seuil K du Ni après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,0088, Red $\chi^2 = 0,0000045$, enot 0)

III.2. Sulfuration du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy

III.2.1. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du molybdène

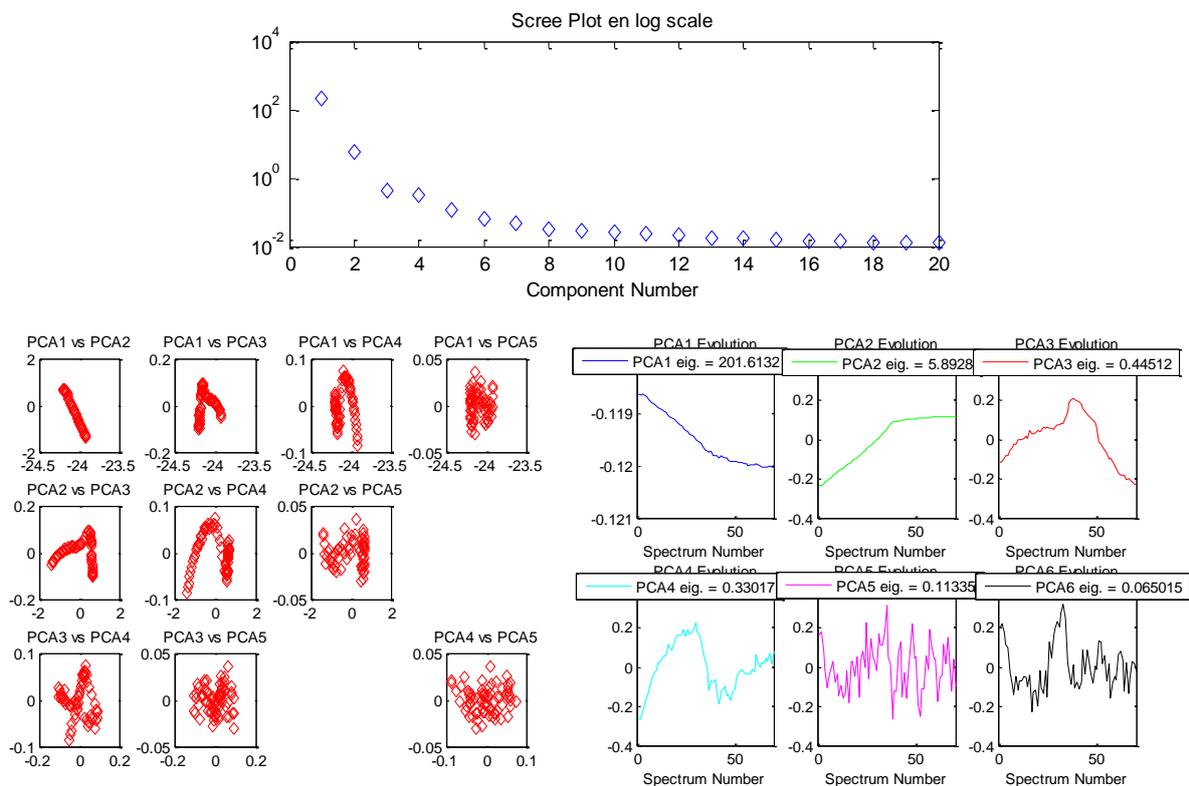


Figure S109 : résultats ACP pour la sulfuration du Mo dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy

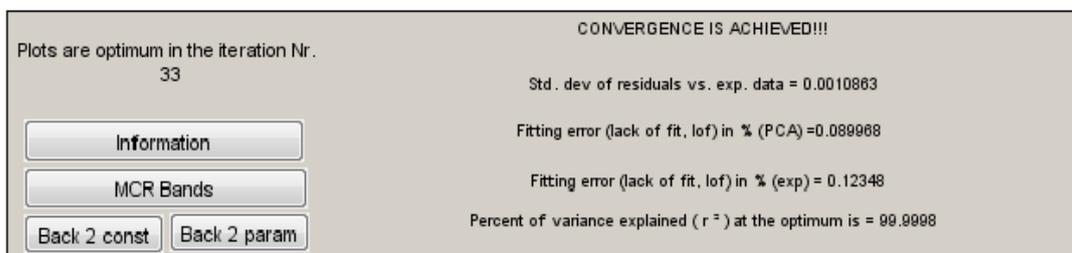


Figure S110 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration du Mo dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

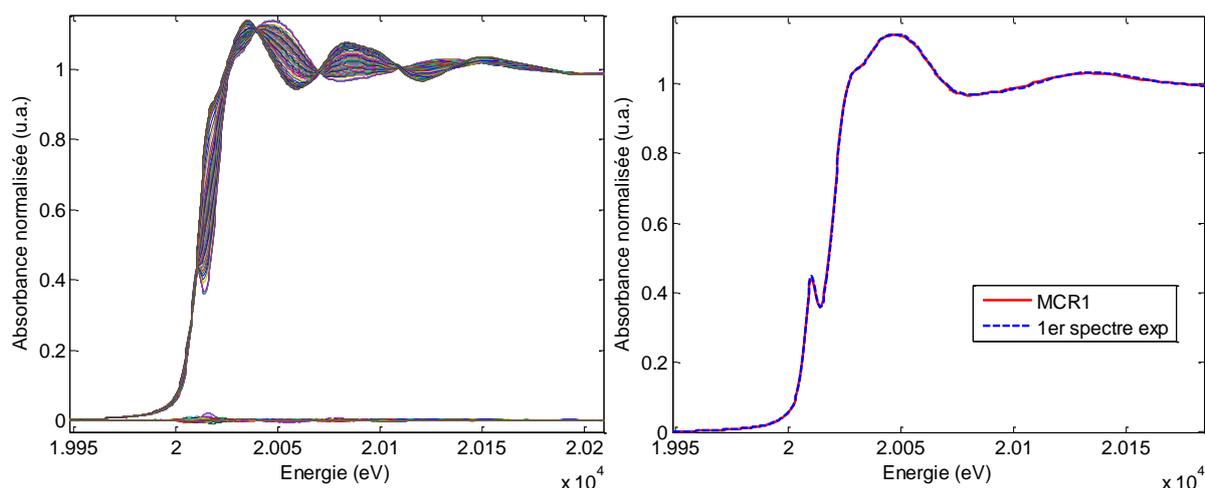


Figure S111 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du molybdène dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

Tableau S9 : Résultat des simulations des phases MCR3 (entre 1 et 3 Å) et MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenues lors de la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du Mo (spectres figures S108/S109).

MCR3	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Mo-S	$4,6 \pm 0,1$	2,38	0,009	-5,05	0,004	193
Mo-Mo	$0,6 \pm 0,2$	2,79	0,007			
MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Mo-S	$5,8 \pm 0,3$	2,41	0,006	-4,06	0,008	997
Mo-Mo	$1,8 \pm 0,5$	3,18	0,005			

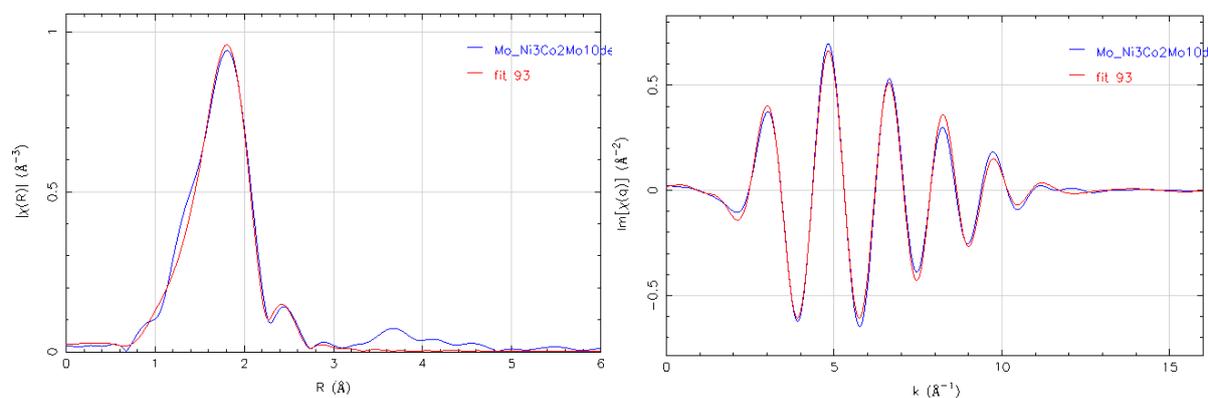


Figure S112 : simulation du spectre de la phase intermédiaire MoS_3 (MCR3) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,2 Å)

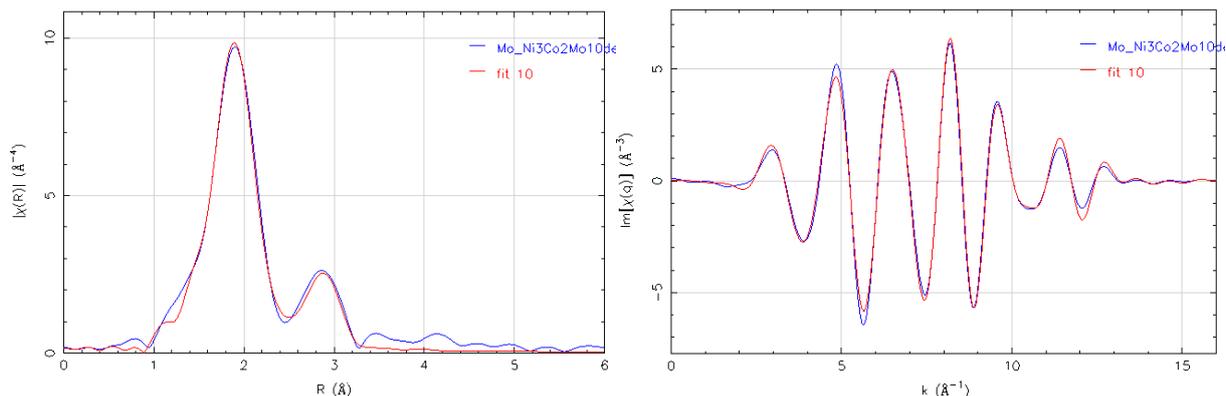


Figure S113 : simulation du spectre de la phase MoS₂ (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-deshy au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

III.2.2. Sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-deshy au seuil K du cobalt

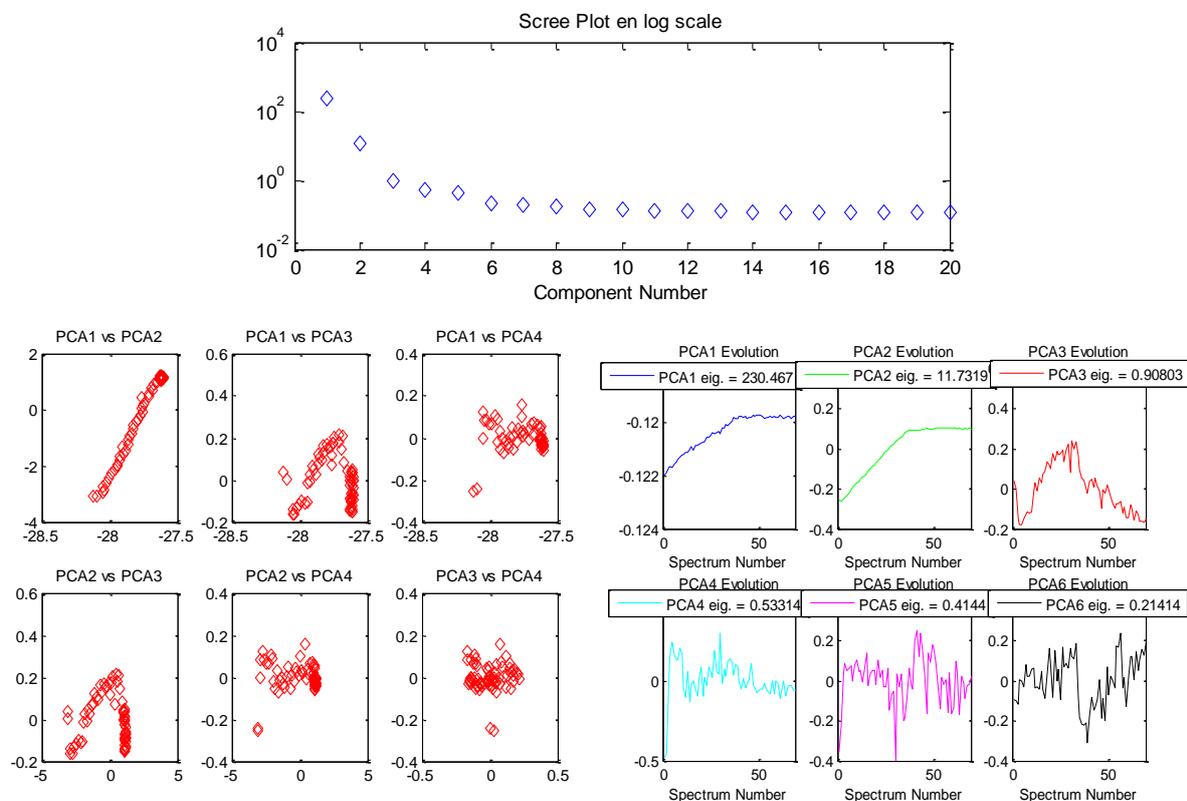


Figure S114 : résultats ACP de la sulfuration du cobalt dans Ni₃Co₂Mo₁₀-deshy

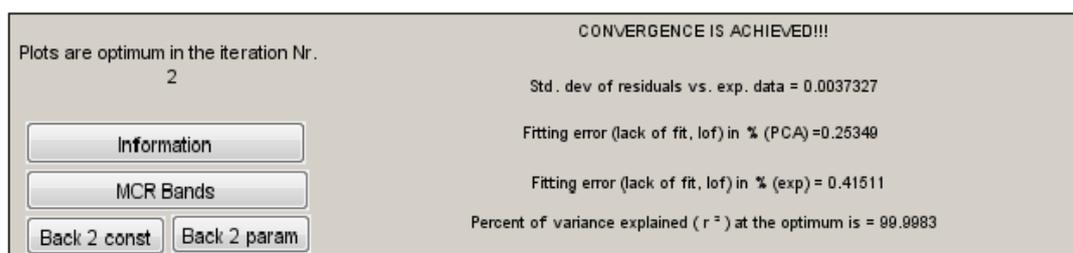


Figure S115 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-deshy chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées pendant la sulfuration de CosecAl, Ssel imposant MCR1 au spectre oxyde à température ambiante.

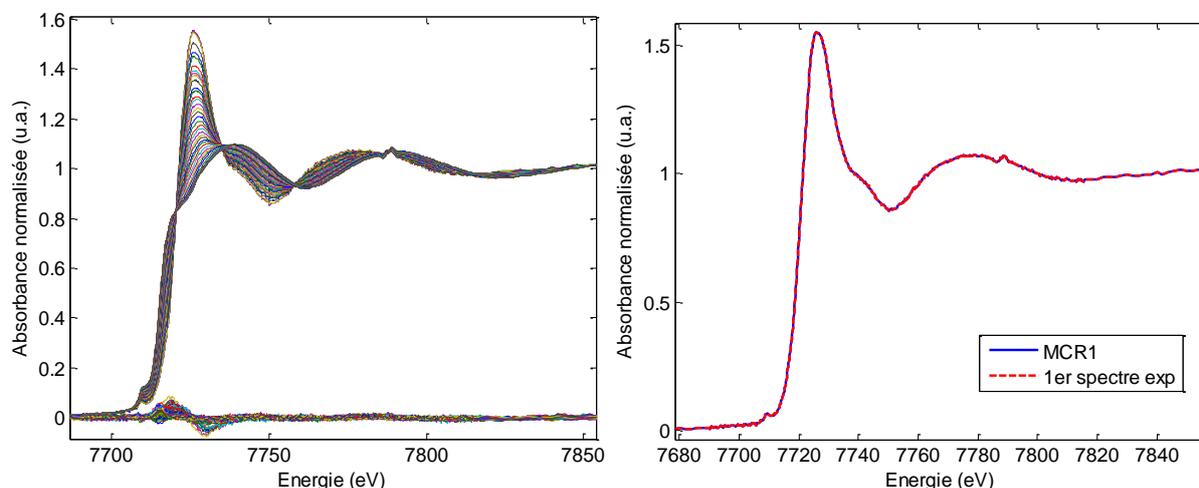


Figure S116 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

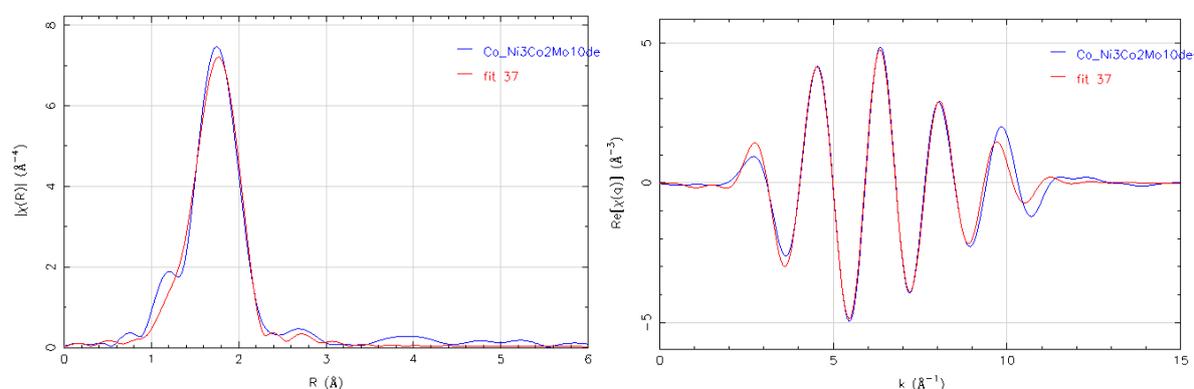


Figure S117 : simulation du spectre de l'espèce MCR2 obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy au seuil K du cobalt (entre 1 et 3 Å)

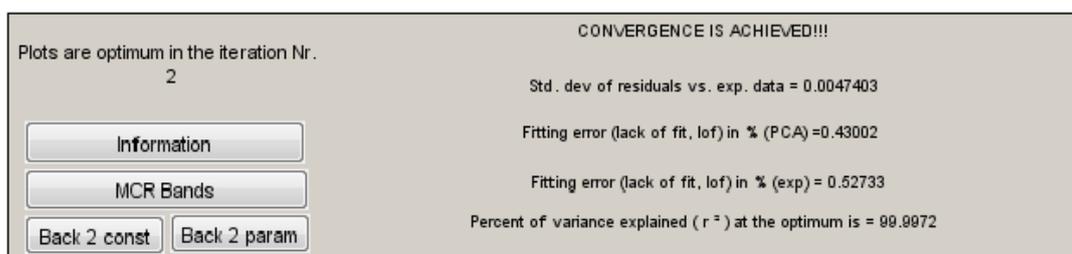


Figure S118 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation

de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées pendant la sulfuration de CosecAl, Ssel imposant MCR1 au spectre oxyde à température ambiante et MCR2 comme étant le spectre de CoMoS obtenu par MCR-ALS avec $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$.

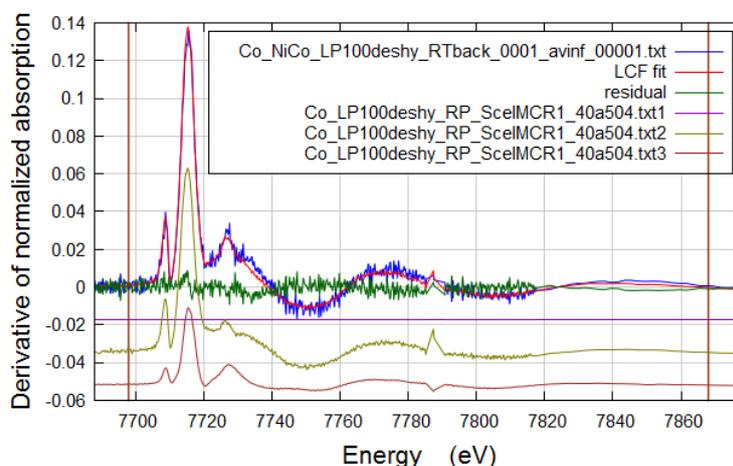


Figure S119 : simulation de la dérivée première du spectre d'absorption obtenu au seuil K du Co après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$ à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,0143, Red $\chi^2 = 0,0000087$, enot 0)

III.2.3. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$ au seuil K du nickel

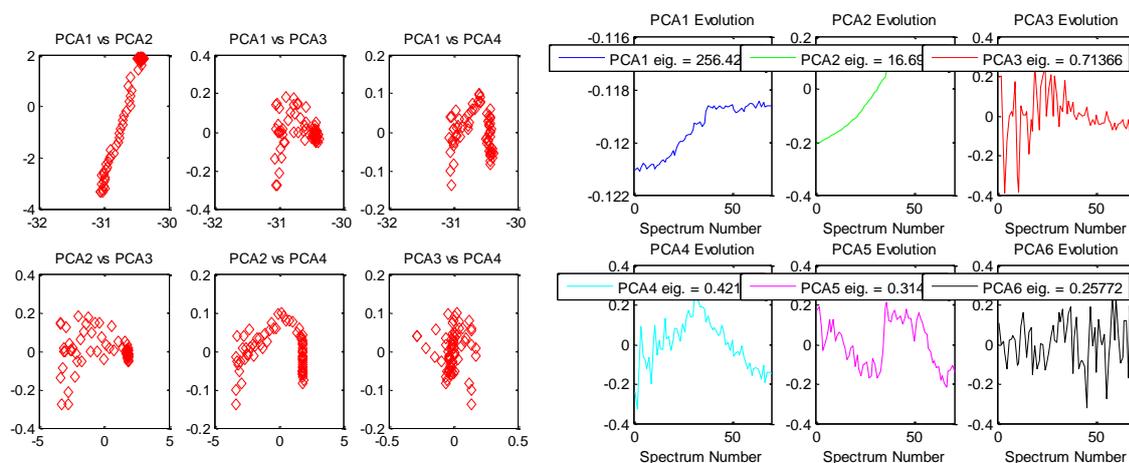


Figure S120 : résultat ACP de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$

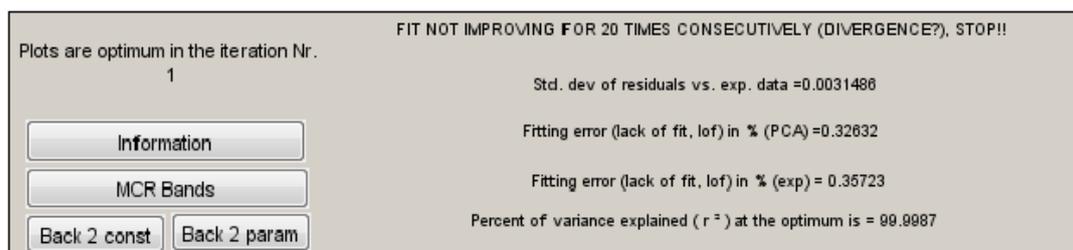


Figure S121 : MCR-ALS à 5 composantes pour la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-deshy}$ chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation

de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions déterminées pendant la sulfuration de NisecAl, Ssel avec MCR1= oxyde de départ, MCR3 =NiS_x déterminé pendant la sulfuration de NisecSi.

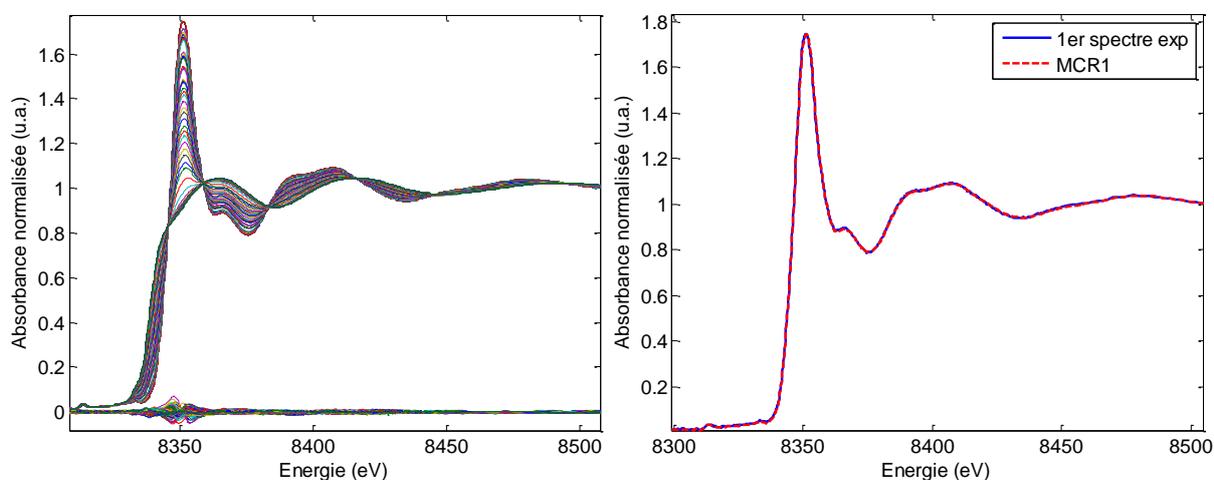


Figure S122 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans Ni₃Co₂Mo₁₀-deshy et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

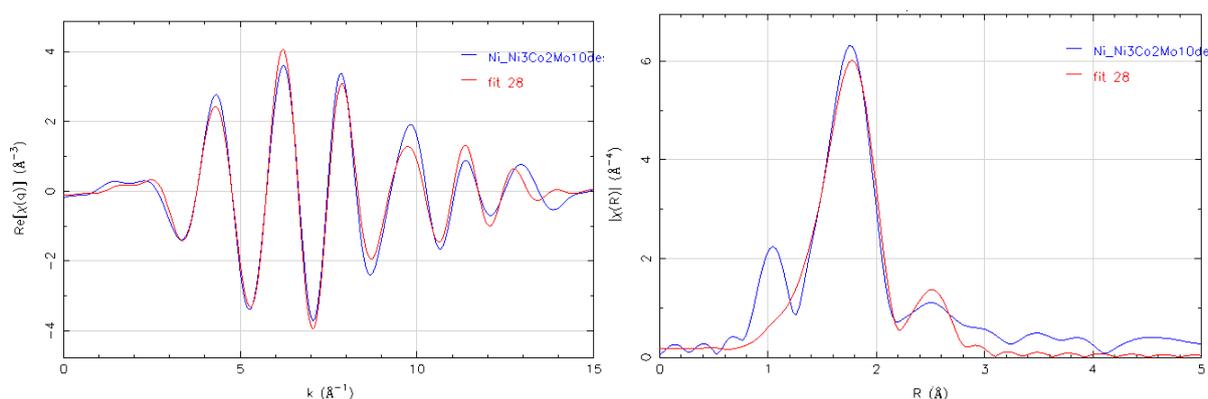


Figure 123 : simulation du spectre de l'espèce MCR2 (NiMoS) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-deshy au seuil K du nickel (entre 1 et 3 Å)

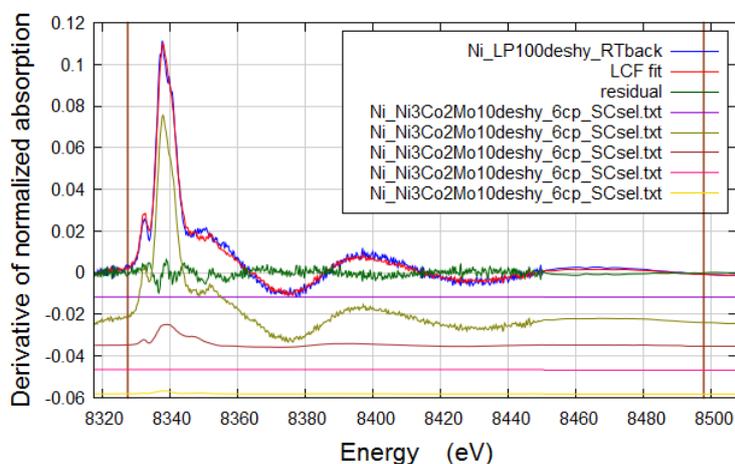


Figure S124 : simulation de la dérivée première du spectre d'absorption obtenu au seuil K du nickel après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -deshy à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,0079, Red $X^2 = 0,0000041$, enot 0)

III.3. Sulfuration du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal

III.3.1. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal au seuil K du molybdène

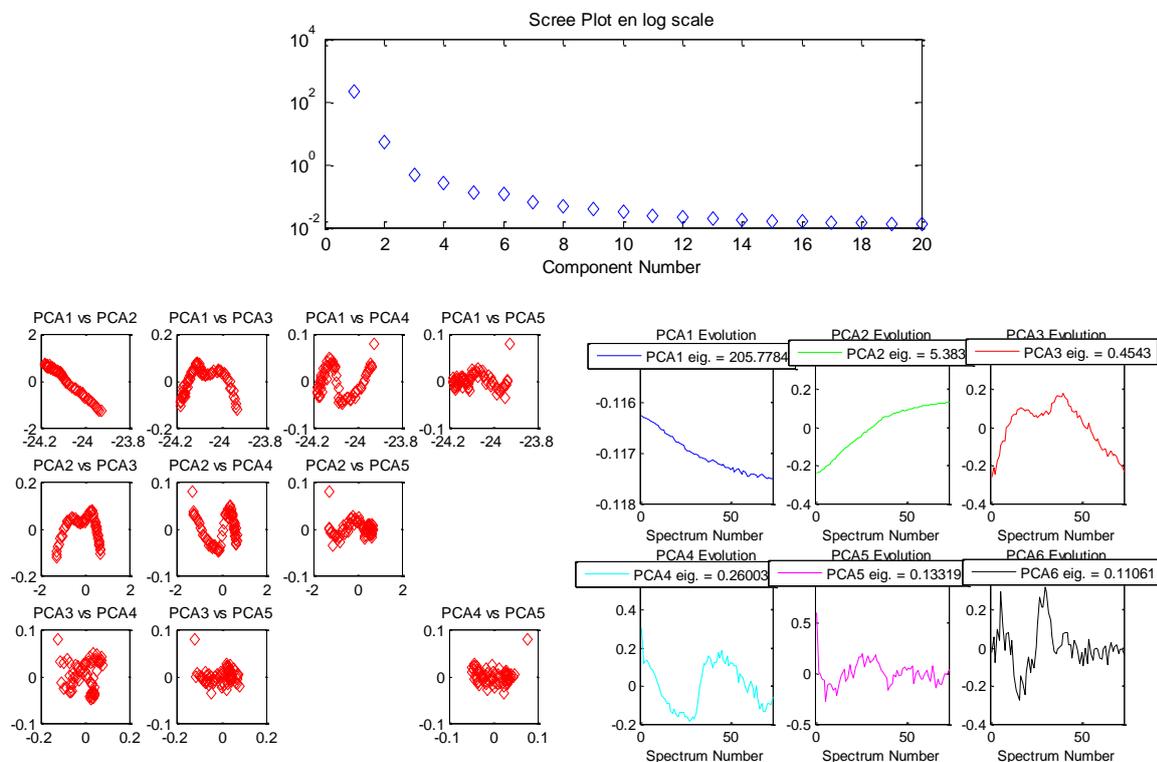


Figure S125 : résultats ACP de la sulfuration du molybdène dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal

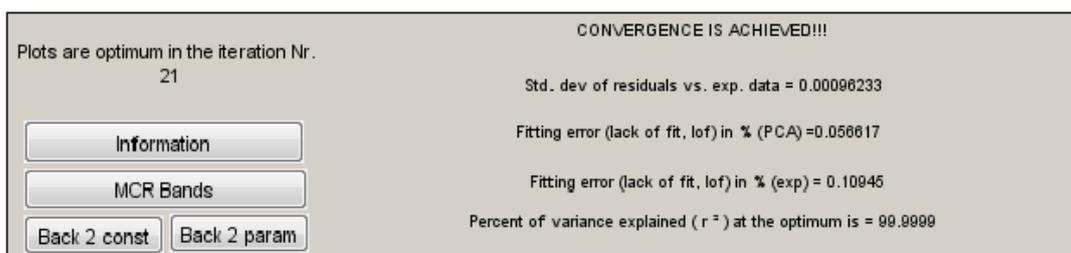


Figure S126 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration du Mo dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, Ssel contenant le premier spectre de la rampe

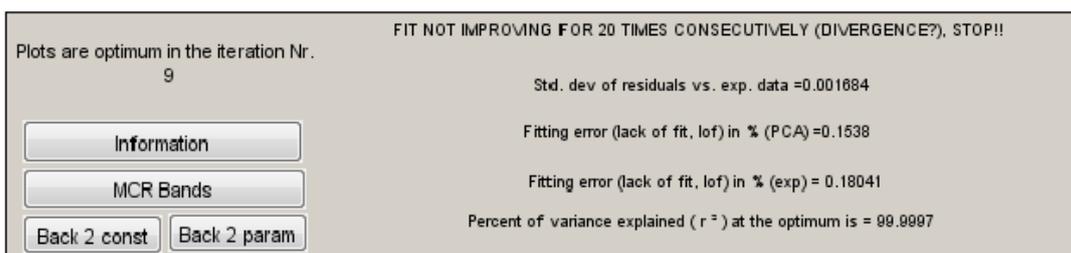


Figure S127 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration du Mo dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, Ssel contenant le premier spectre de la rampe et le spectre XAS de la phase MoS₃ déterminée pendant la sulfuration du catalyseur séché.

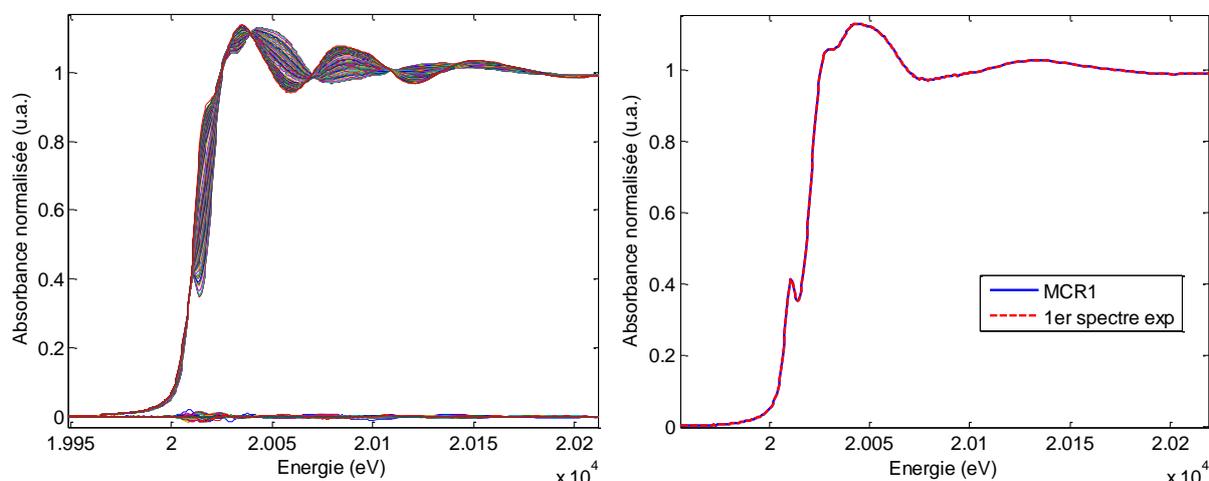


Figure S128 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du molybdène dans Ni₃Co₂Mo₁₀-cal et (B) concordance entre le 1^{er} spectre expérimental et MCR 1.

Tableau S10 : Résultat de la simulation de la phase MoS₂ (MCR4) obtenue lors de la sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du Mo (entre 1 et 3,3 Å).

MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	6,4 ± 0,3	2,41	0,006	-4,20	0,009	909
Mo-Mo	2,3 ± 0,6	3,17	0,006			

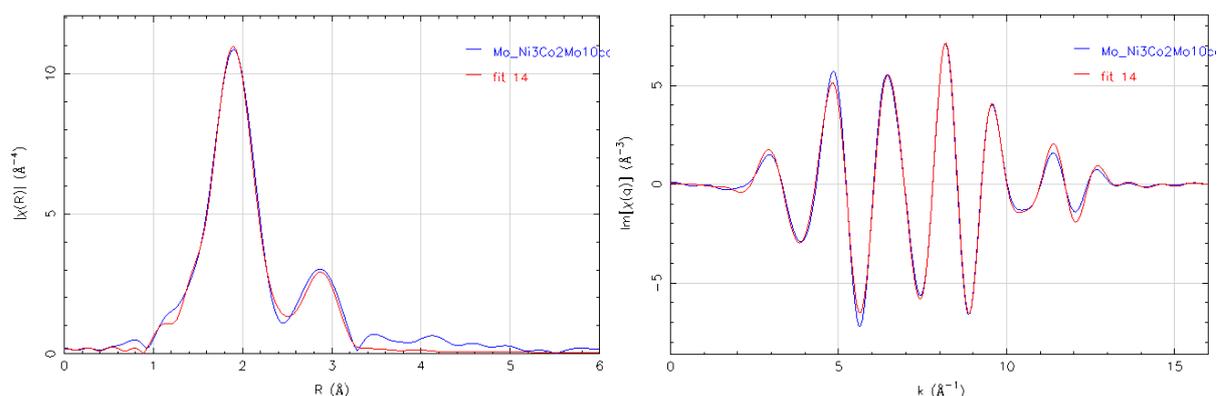


Figure S129 : simulation du spectre de la phase MoS₂ (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de Ni₃Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

III.3.2. Sulfuration de $Ni_3Co_2Mo_{10}$ -cal au seuil K du cobalt

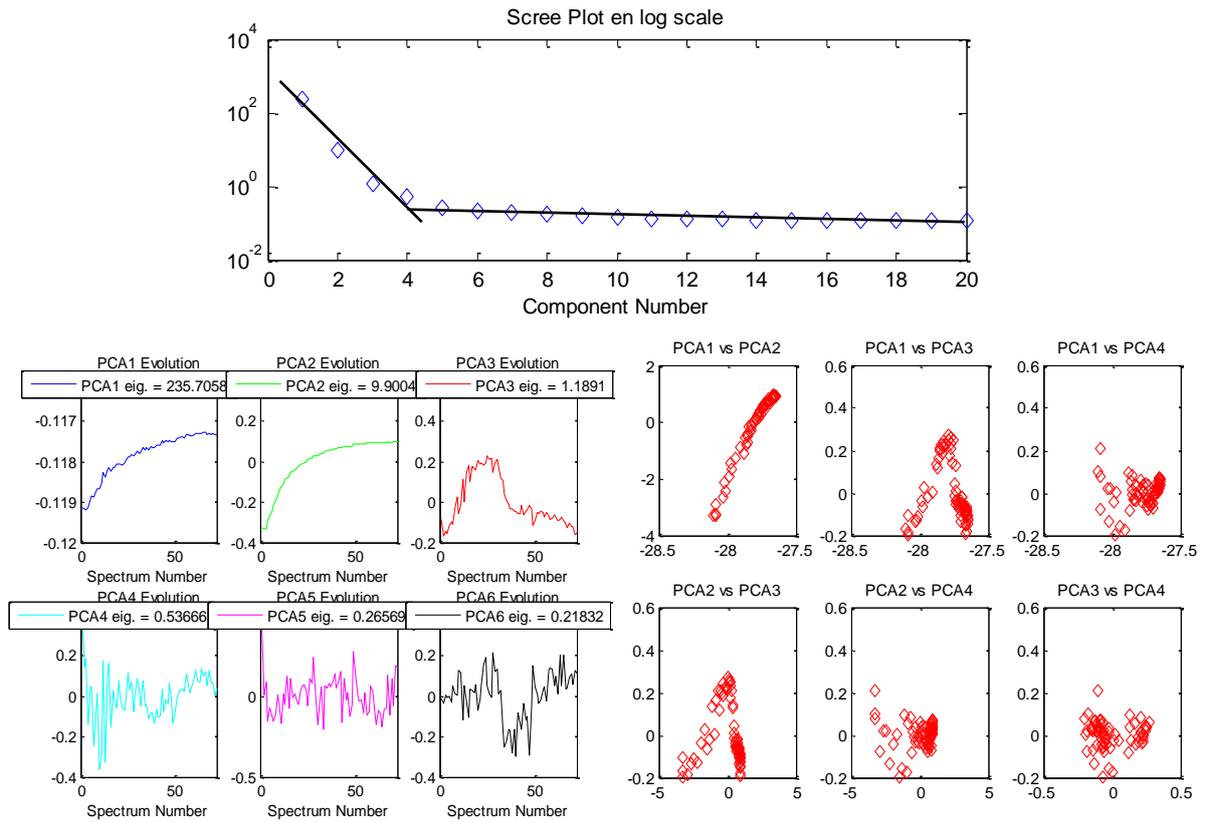


Figure S130 : résultats ACP de la sulfuration du cobalt dans $Ni_3Co_2Mo_{10}$ -cal

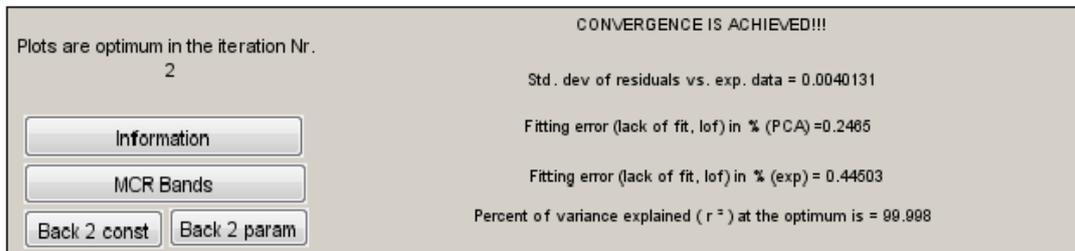


Figure S131 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $Ni_3Co_2Mo_{10}$ -cal chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de CoS_2/Co_9S_8 déterminées pendant la sulfuration de Coscal

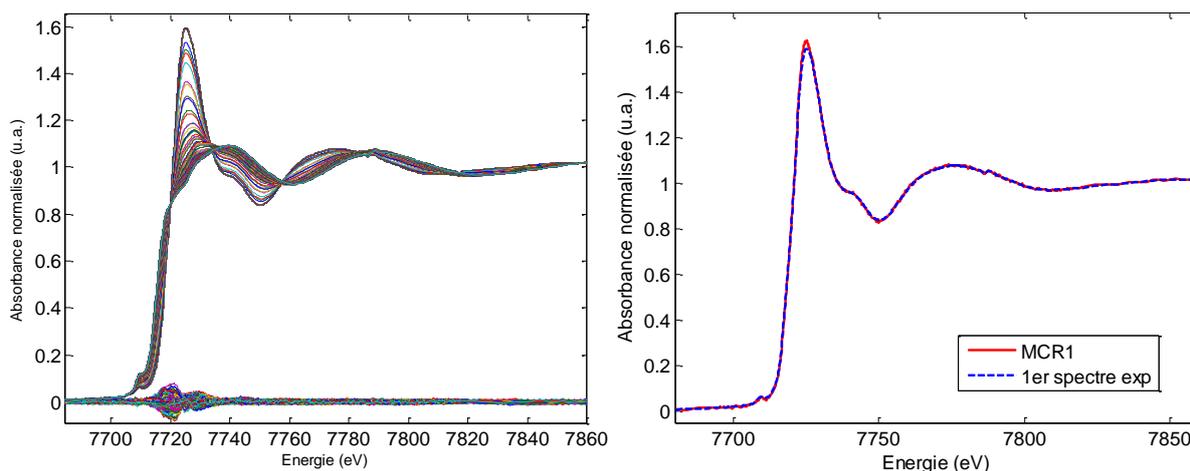


Figure S132 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

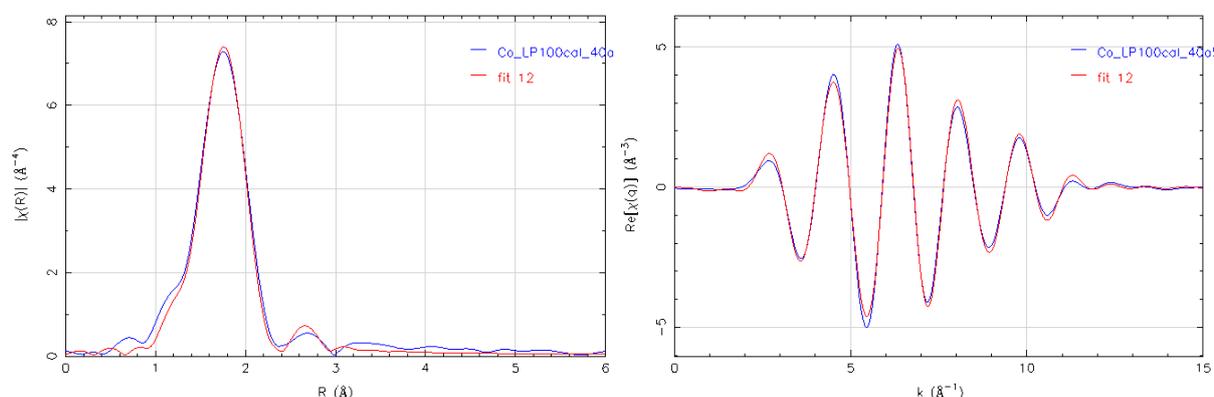


Figure S133 : simulation du spectre de l'espèce MCR2 (CoMoS) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du cobalt (entre 1 et 3 Å)

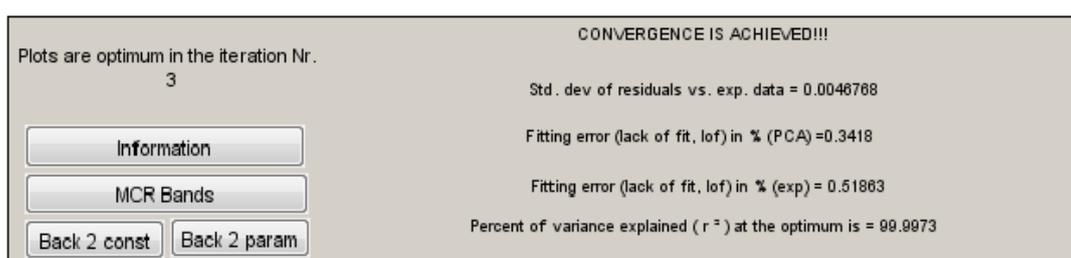


Figure S134 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées pendant la sulfuration de CosecAl, Ssel imposant MCR1 au spectre oxyde à température ambiante et MCR2 comme étant le spectre de CoMoS obtenu par MCR-ALS avec $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$.

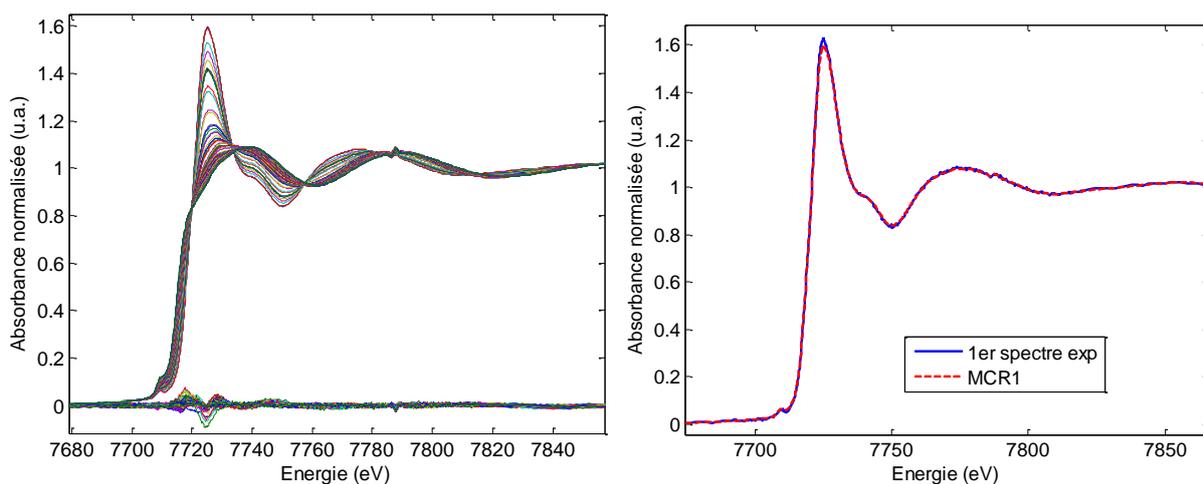


Figure S135 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

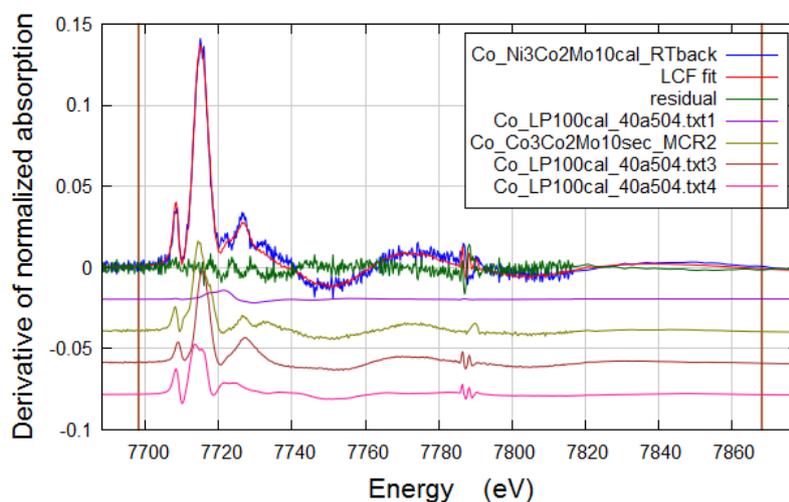
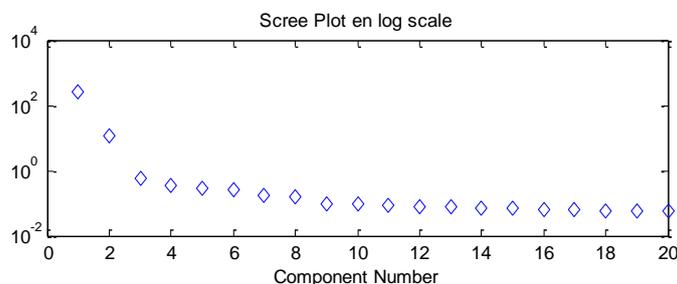


Figure S136 : simulation de la dérivée première du spectre d'absorption obtenu au seuil K du Co après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,008, Red $X^2 = 0,0000133$, enot 0)

III.3.3. Sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du nickel



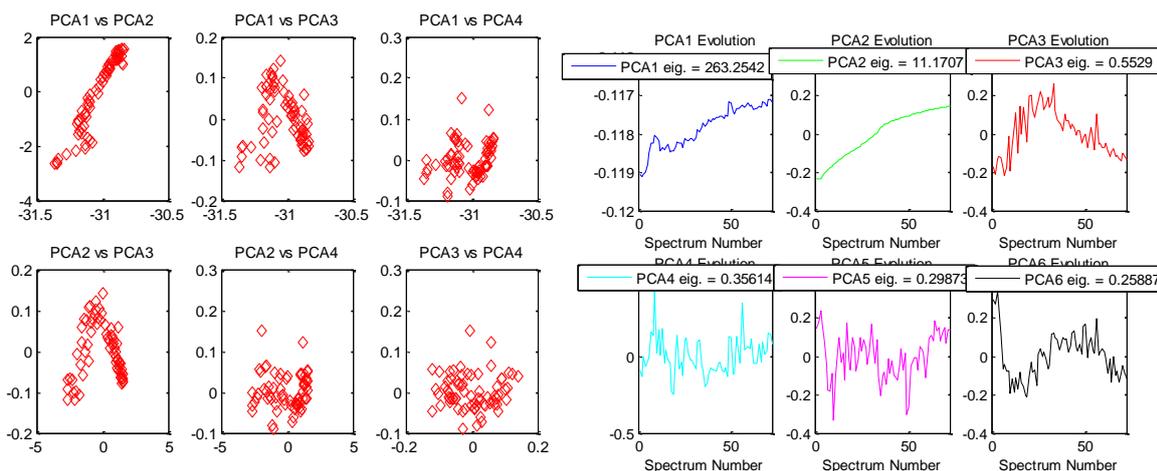


Figure S137 : résultats ACP de ma sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

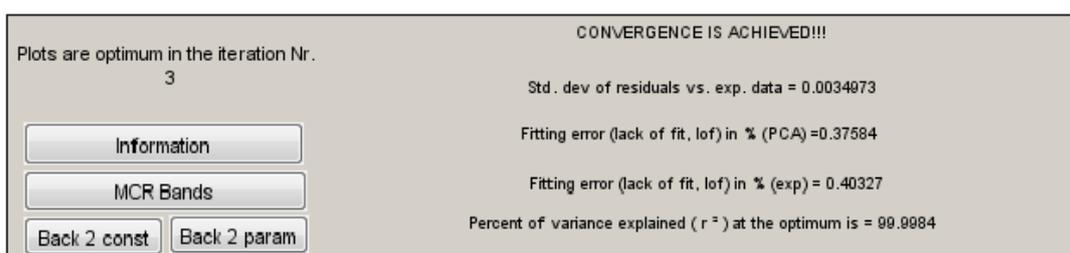


Figure S138 : MCR-ALS à 5 composantes pour la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions déterminées pendant la sulfuration de NisecAl, Ssel avec MCR2=NiMoS obtenu pour le catalyseur séché et MCR3=NiS_x déterminé pendant la sulfuration de NisecSi.

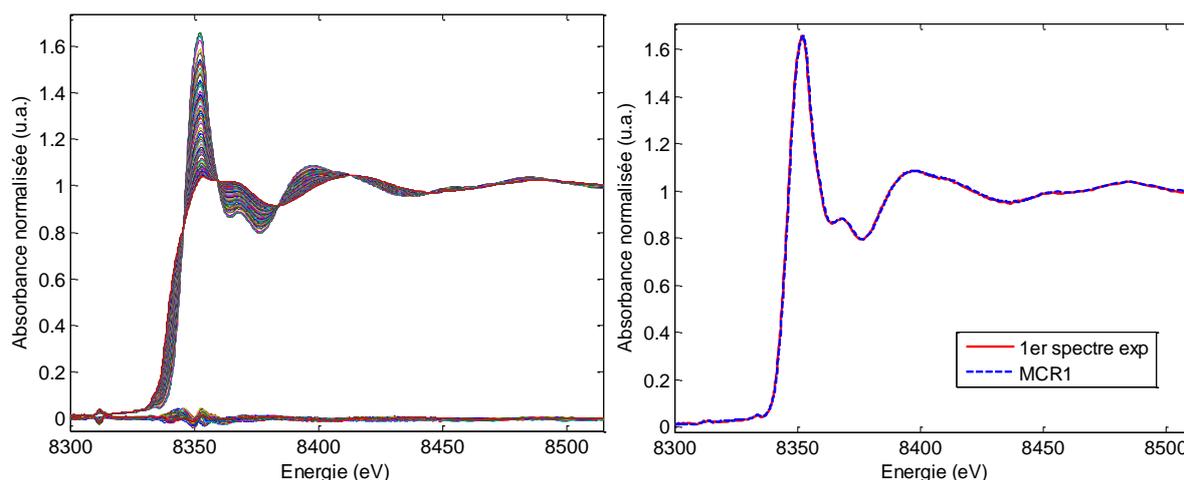


Figure S139 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

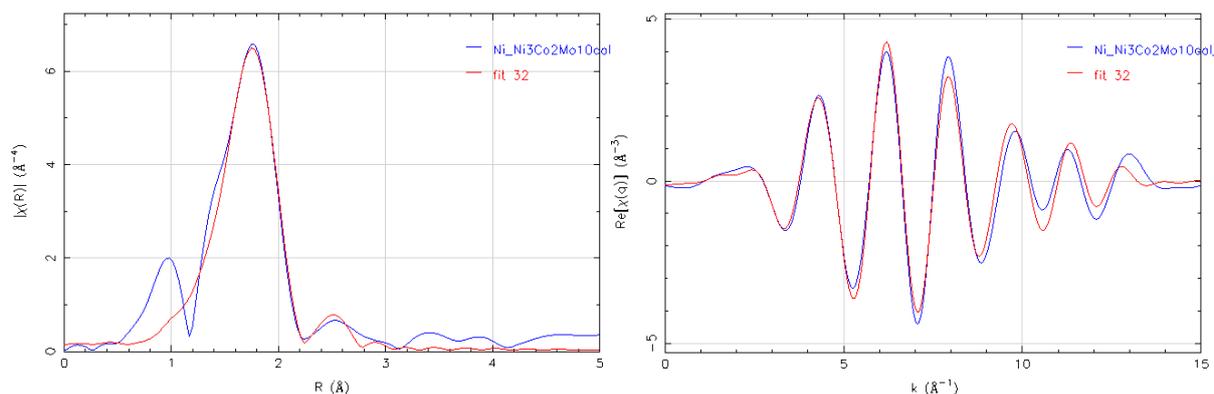


Figure S140 : simulation du spectre de l'espèce MCR2 (NiMoS) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Ni (entre 1 et 3 Å)

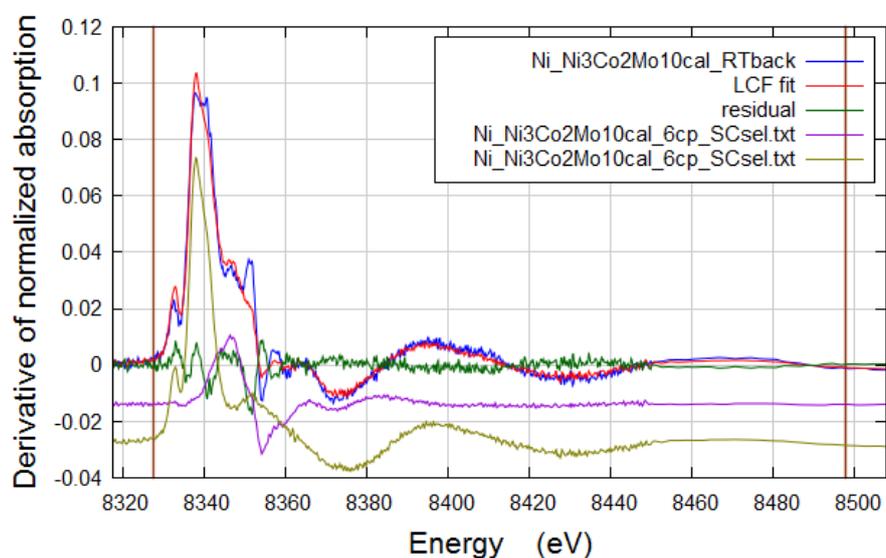
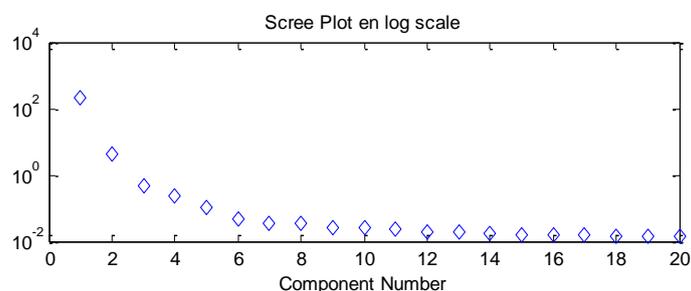


Figure S141 : simulation de la dérivée première du spectre d'absorption obtenu au seuil K du nickel après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,0183, Red $\chi^2 = 0,0000097$, enot 0)

III.4. Sulfuration du catalyseur $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$

III.4.1. Sulfuration de $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ au seuil K du molybdène



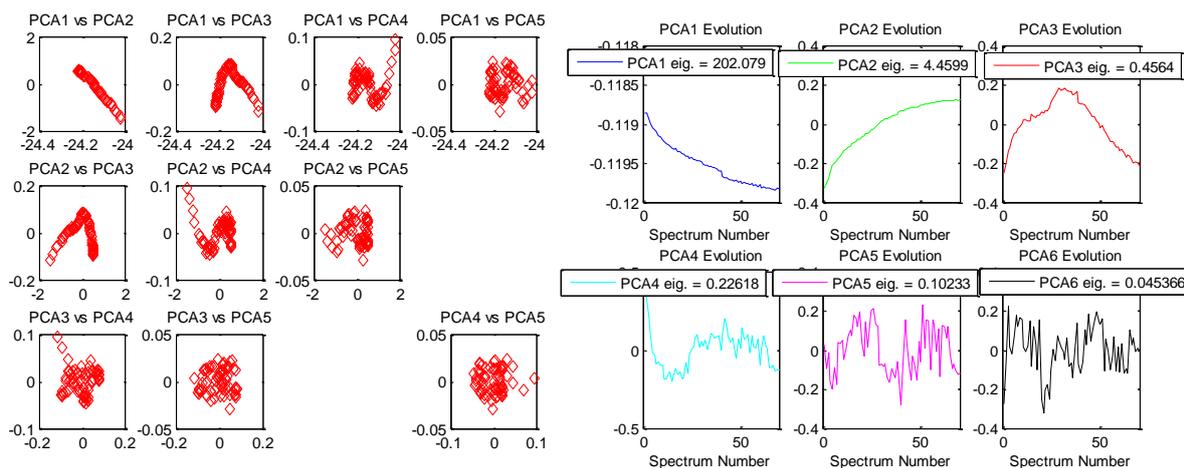


Figure S142 : résultats ACP de la sulfuration du molybdène dans $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$

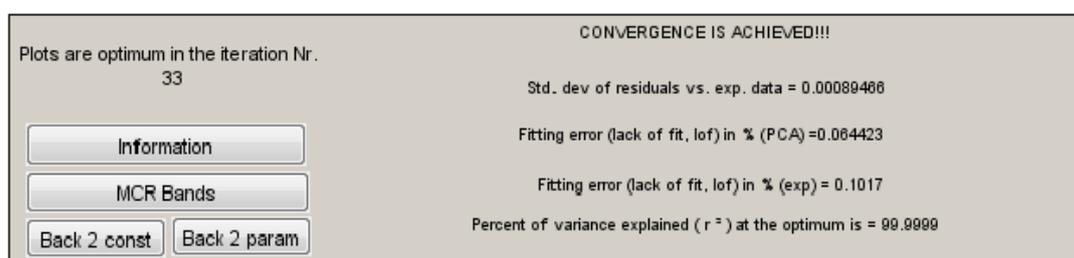


Figure S143 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration du Mo dans $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, Ssel contenant le premier spectre de la rampe et le spectre XAS de la phase MoS_3 déterminée pendant la sulfuration du catalyseur séché.

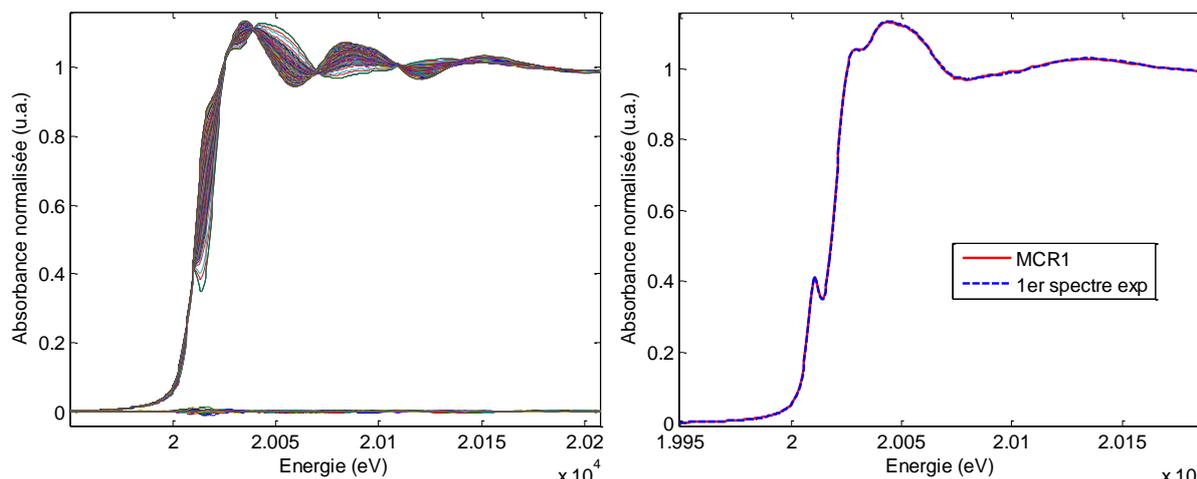


Figure S144 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du molybdène dans $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre expérimental et MCR 1.

Tableau S11 : Résultat des simulations de la phase MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenues lors de la sulfuration de $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$ au seuil K du Mo.

MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X ²
Mo-S	5,8 ± 0,3	2,41	0,006	-3,99	0,008	696
Mo-Mo	1,6 ± 0,5	3,17	0,004			

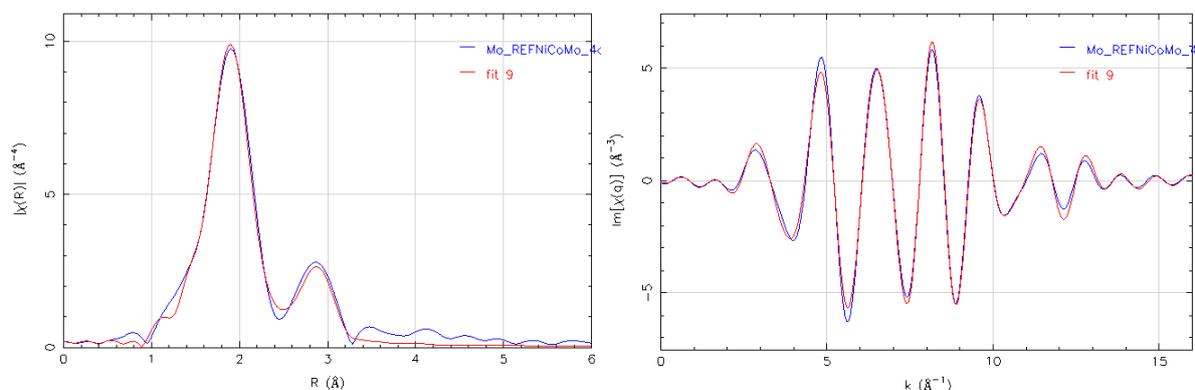


Figure S145 : simulation du spectre de la phase active MoS_2 (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$ au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

III.4.2. Sulfuration de $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$ au seuil K du cobalt

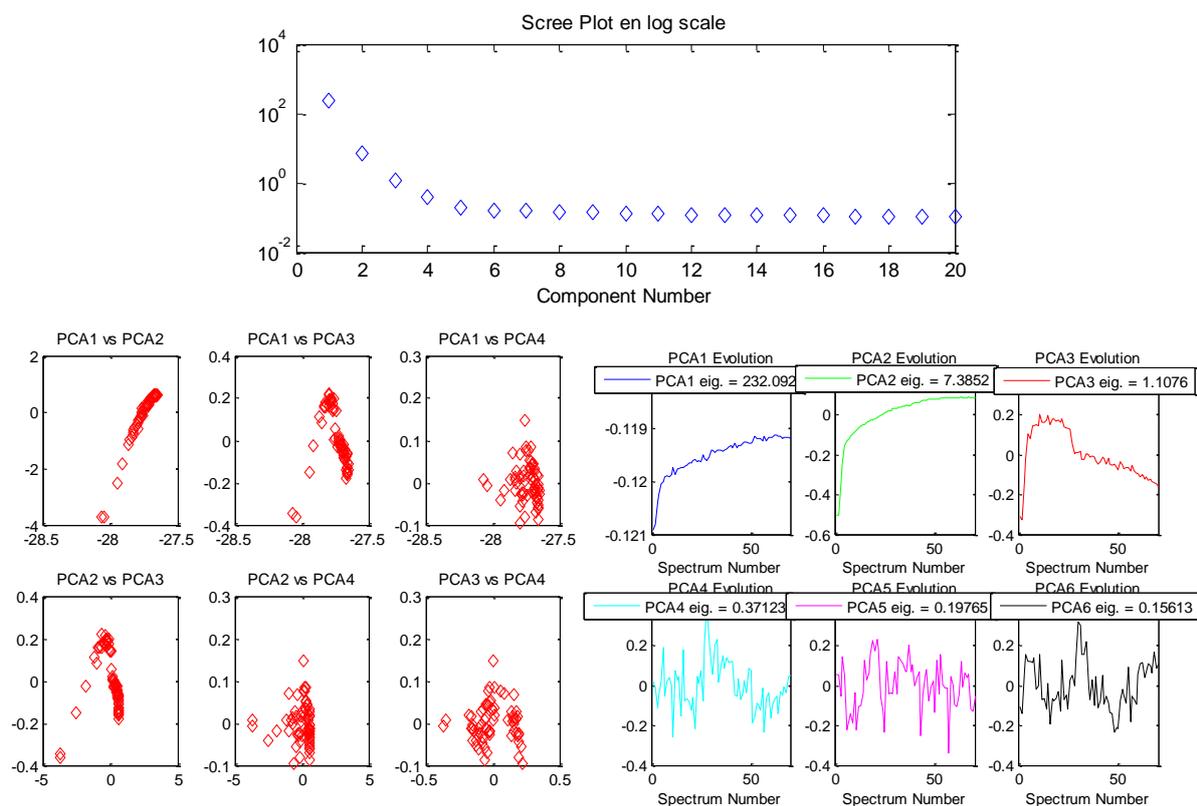


Figure S146 : résultats ACP de la sulfuration du cobalt dans $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$

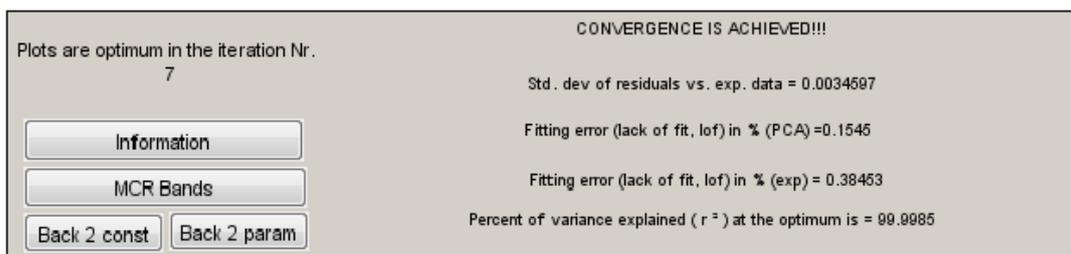


Figure S147 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}$ -REF chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées pendant la sulfuration de CosecAl

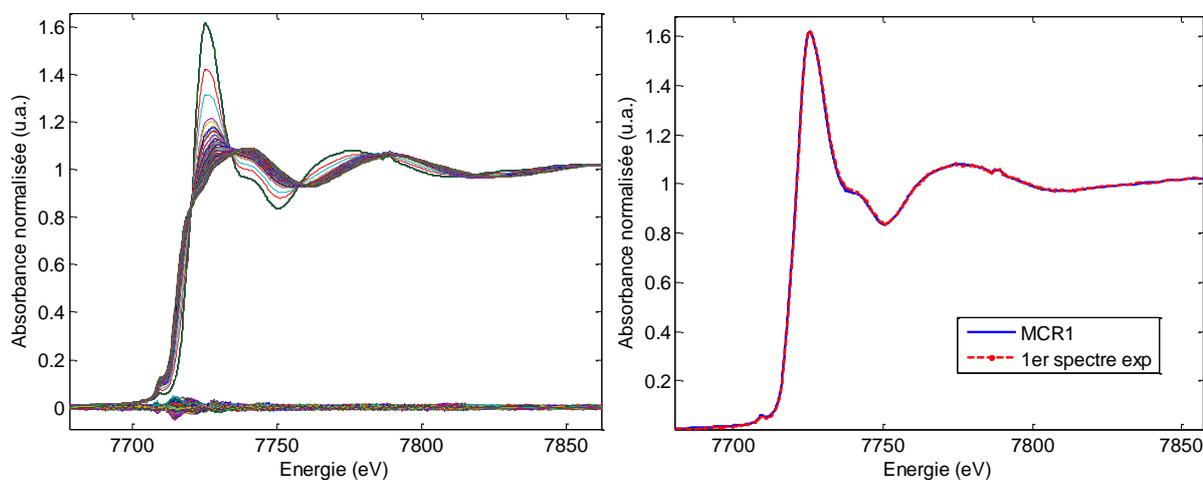


Figure S148 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}$ -REF et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

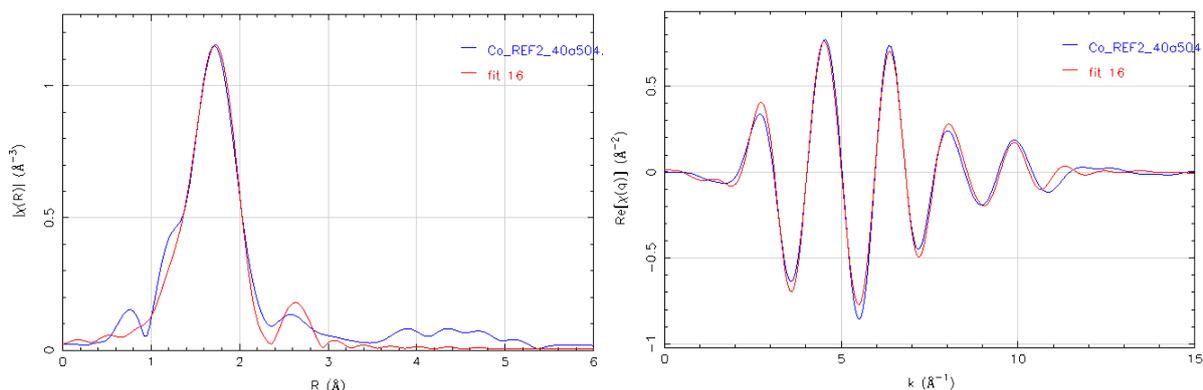


Figure S149 : simulation du spectre de l'espèce MCR2 (CoMoS) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -cal au seuil K du cobalt (entre 1 et 3 Å)

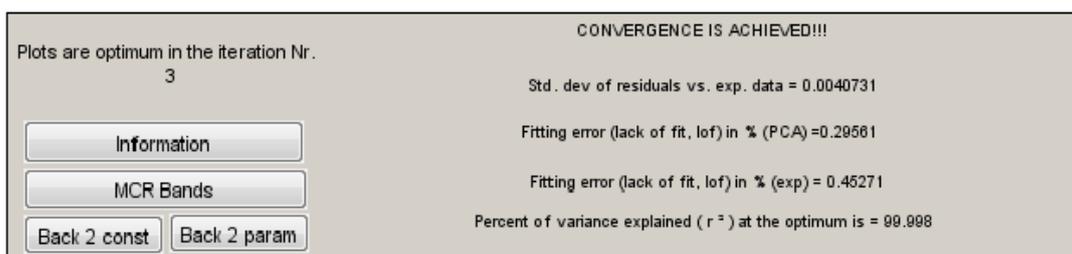


Figure S150 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées pendant la sulfuration de CosecAl, Ssel contenant le spectre XAS de la phase CoMoS obtenue avec $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

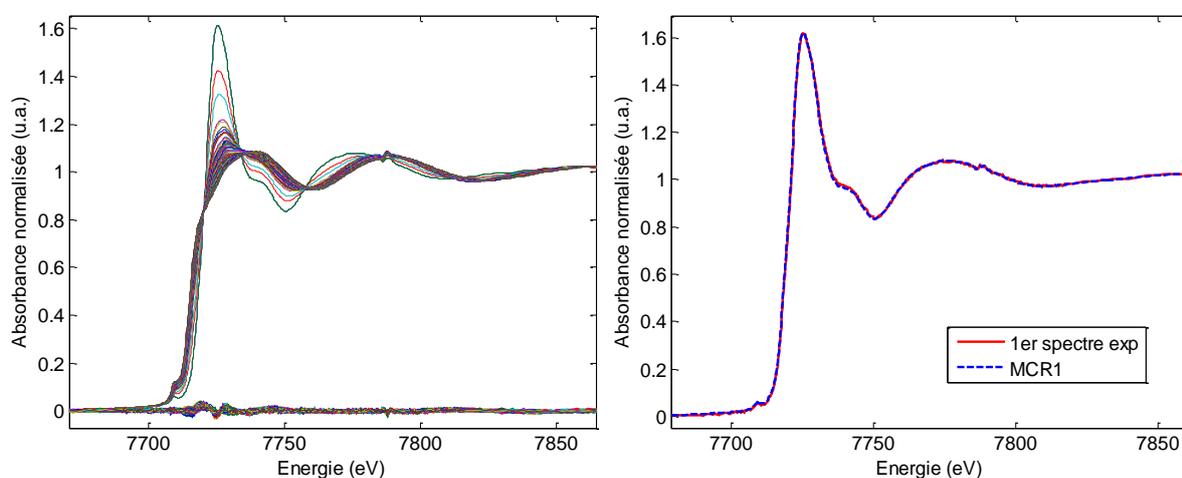


Figure S151 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

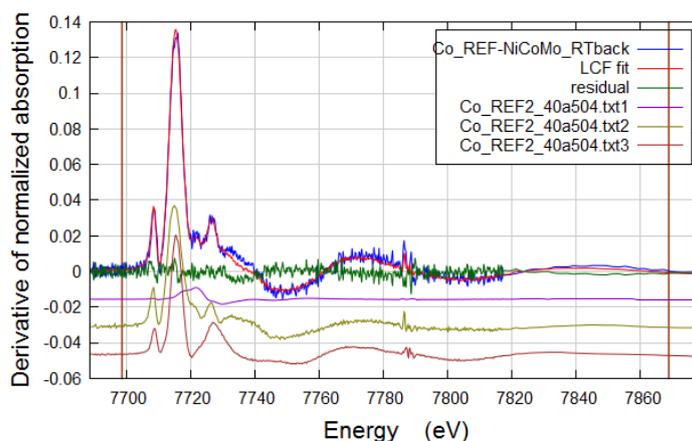


Figure S152 : simulation de la dérivée première du spectre d'absorption obtenu au seuil K du Co après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,013, Red $X^2 = 0,0000083$, enot 0)

III.4.3. Sulfuration de $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$ au seuil K du nickel

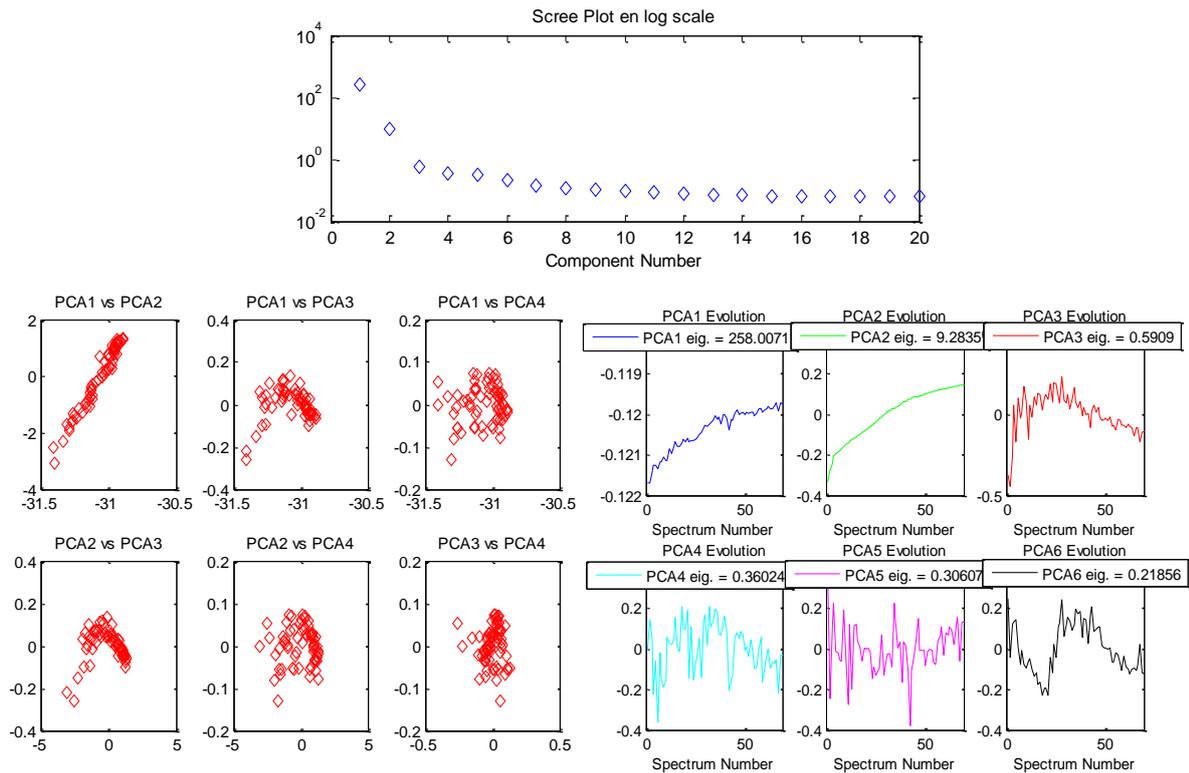


Figure S153 : résultats ACP de la sulfuration du nickel dans $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$

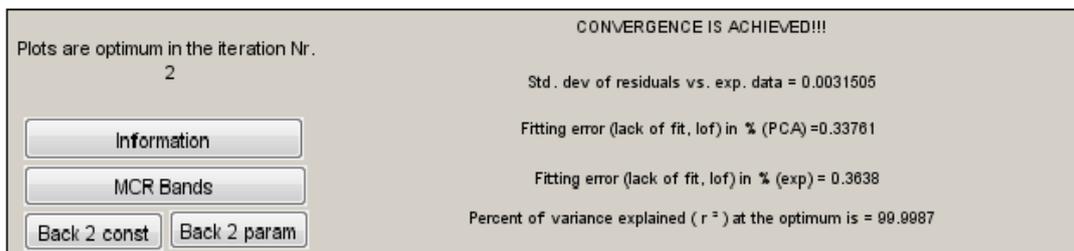


Figure S154 : MCR-ALS à 5 composantes pour la sulfuration de $Ni_{0,3}Co_{0,2}Mo-REF$

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions déterminées pendant la sulfuration de NisecAl, Ssel avec MCR2=NiMoS obtenu pour le catalyseur HPA séché et MCR3=NiS_x déterminé pendant la sulfuration de NisecSi.

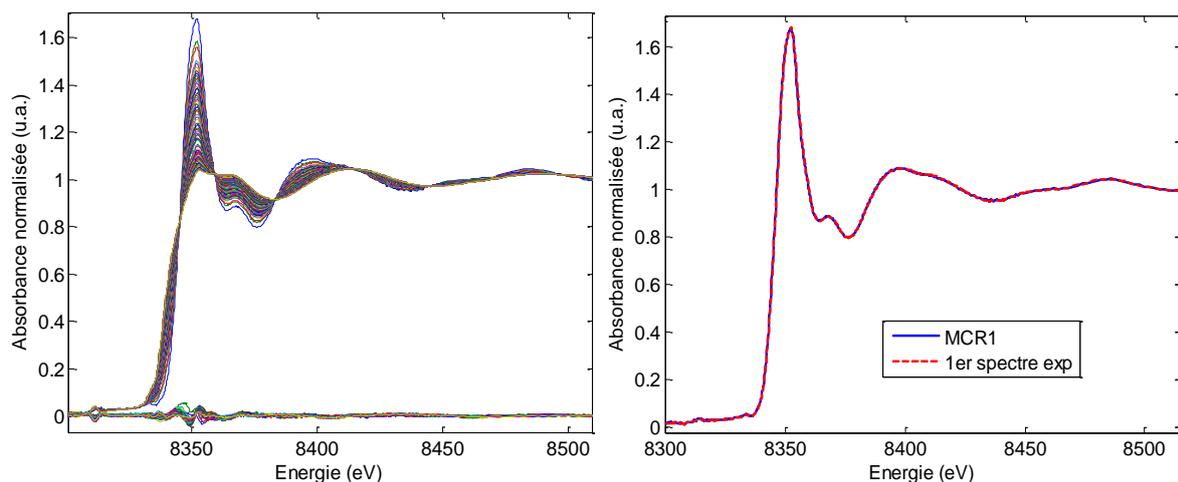


Figure S155 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

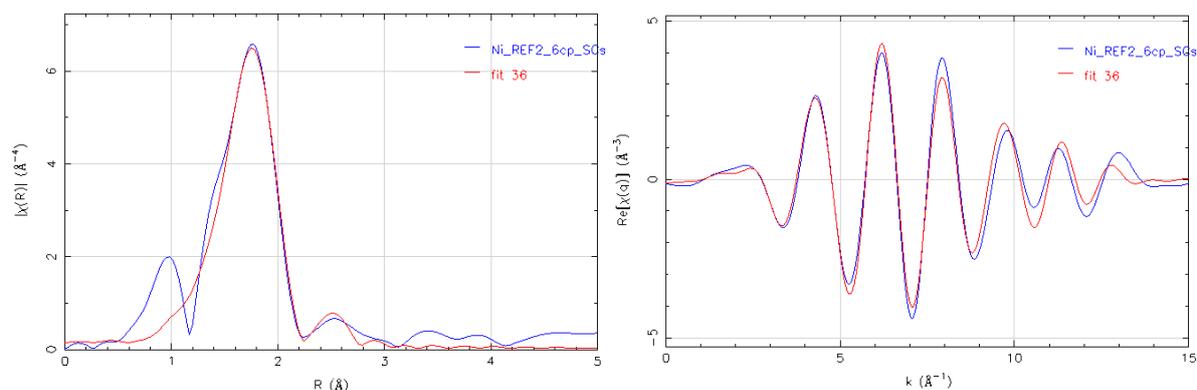


Figure S156 : simulation du spectre de l'espèce MCR2 (NiMoS) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du nickel (entre 1 et 3 Å)

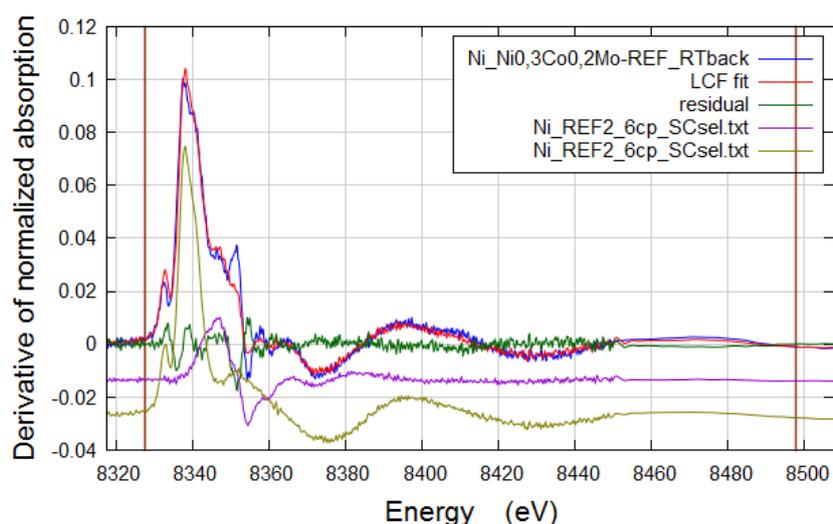


Figure S157 : simulation de la dérivée première du spectre d'absorption obtenu au seuil K du nickel après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Mo-REF}$ à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,0177, Red $X^2 = 0,0000091$, enot 0)

III.5. Sulfuration du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

III.5.1. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du molybdène

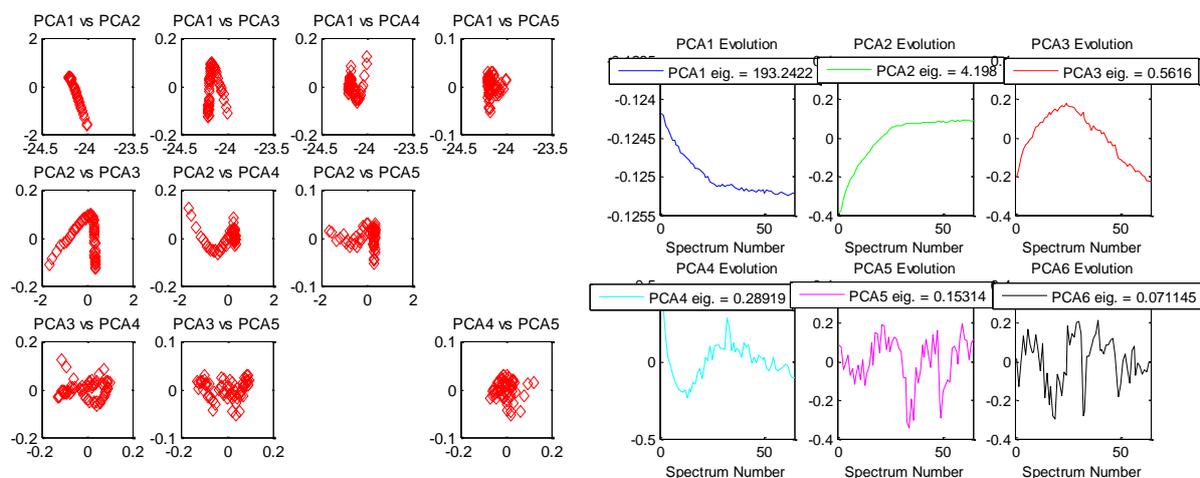


Figure S158 : résultats ACP de la sulfuration en température de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

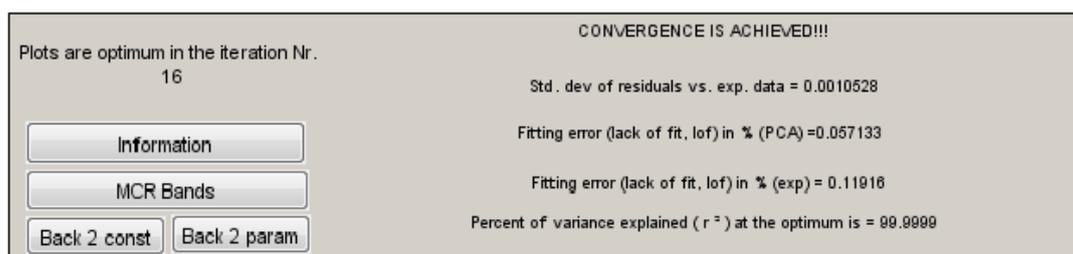


Figure S159 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration du Mo dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes.

Tableau S12 : Résultat des simulations des phases MCR3 (entre 1 et 3 Å) et MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenues lors de la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du Mo.

MCR3	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-S	4,5 ± 0,2	2,37	0,011	-5,68	0,004	494
Mo-Mo	1,3 ± 0,4	2,81	0,011			
MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red X^2
Mo-S	5,9 ± 0,2	2,41	0,006	-4,33	0,007	1942
Mo-Mo	1,7 ± 0,4	3,17	0,006			

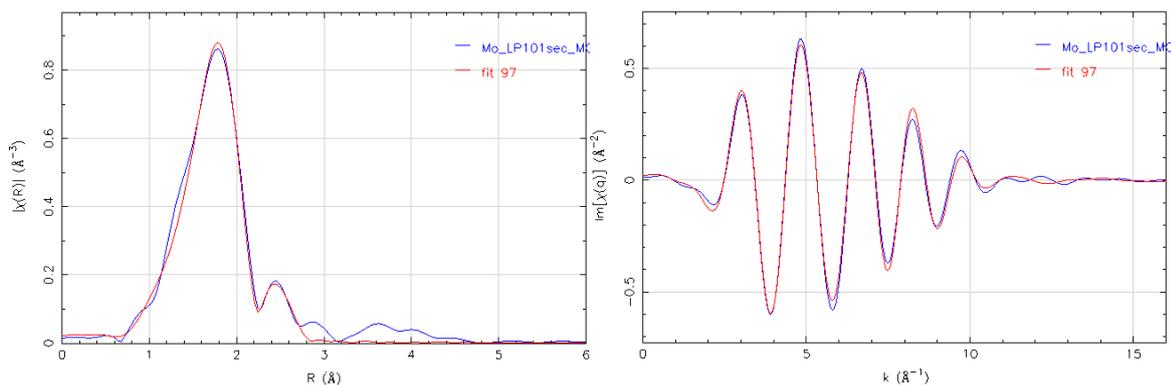


Figure S160 : simulation du spectre de la phase intermédiaire MoS_3 (MCR3) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,0 Å)

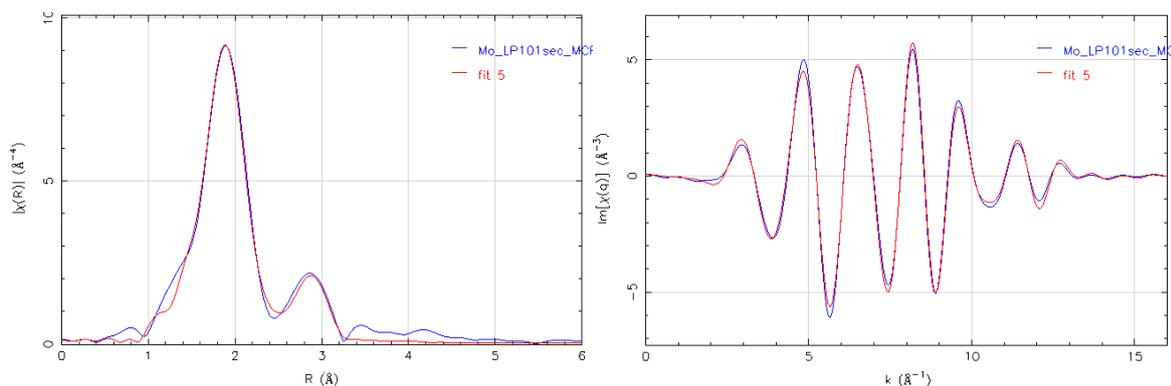


Figure S161 : simulation du spectre de la phase intermédiaire MoS_2 (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

III.5.2. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du cobalt

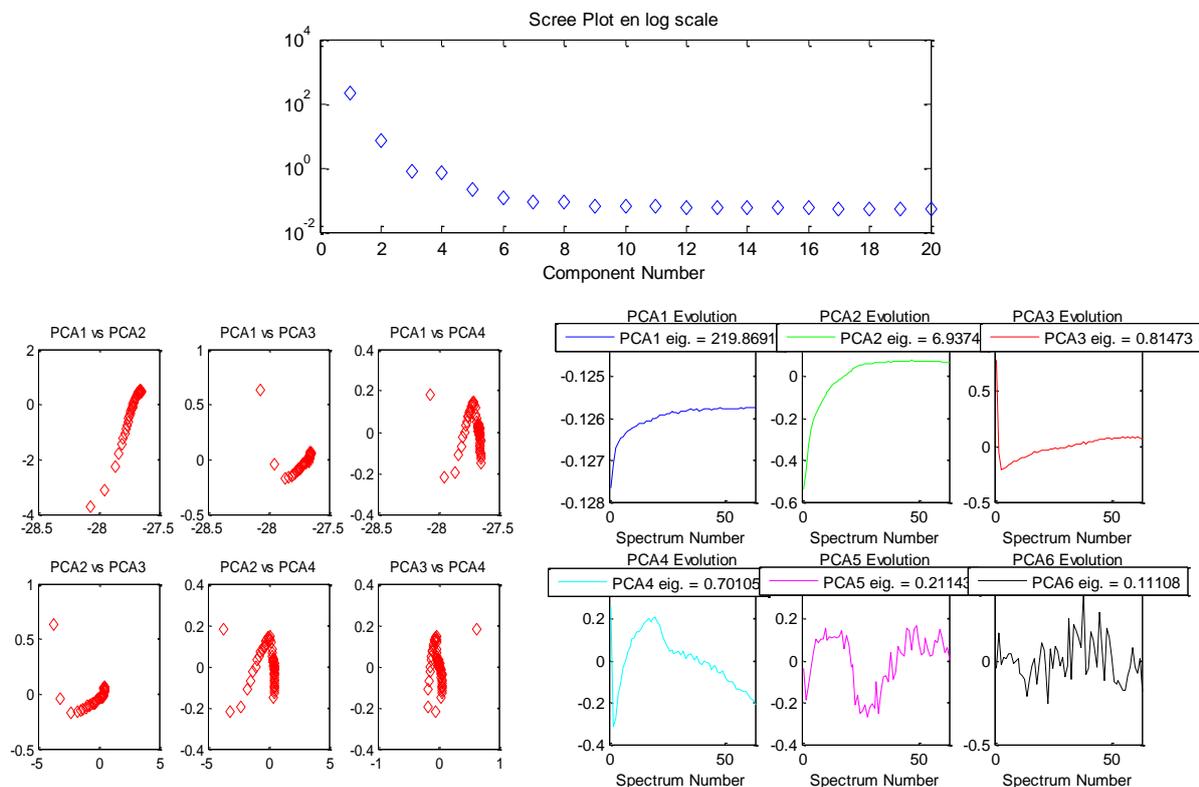


Figure S162 : résultat ACP de la sulfuration du cobalt dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

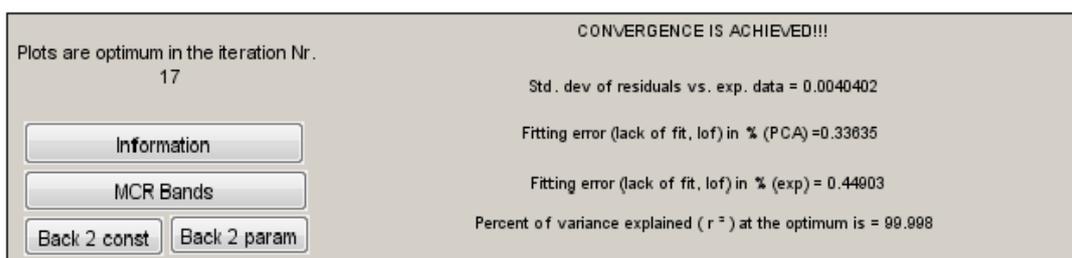


Figure S163 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées pendant la sulfuration de CosecAl, Ssel contenant le premier spectre expérimental.

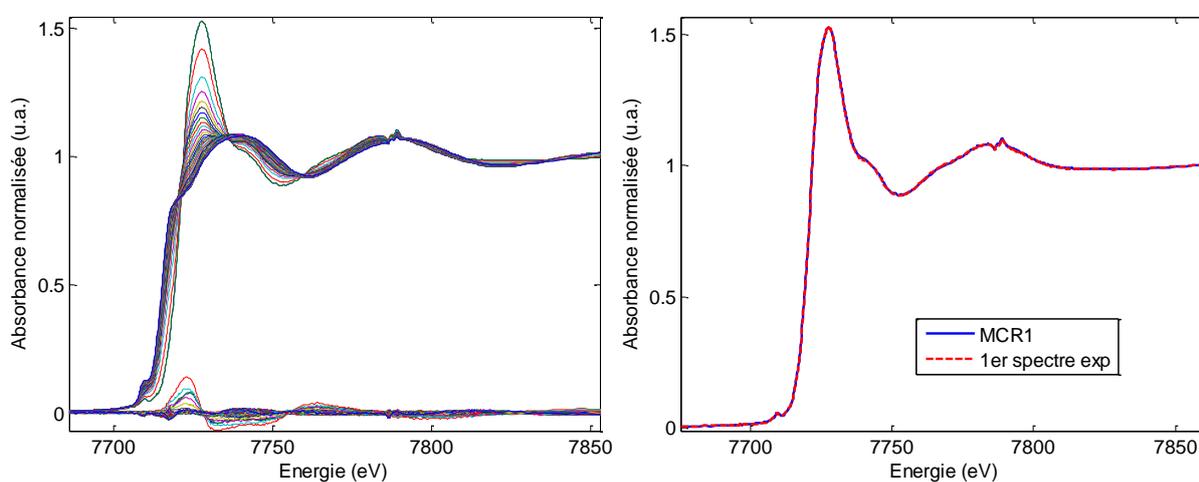


Figure S164 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

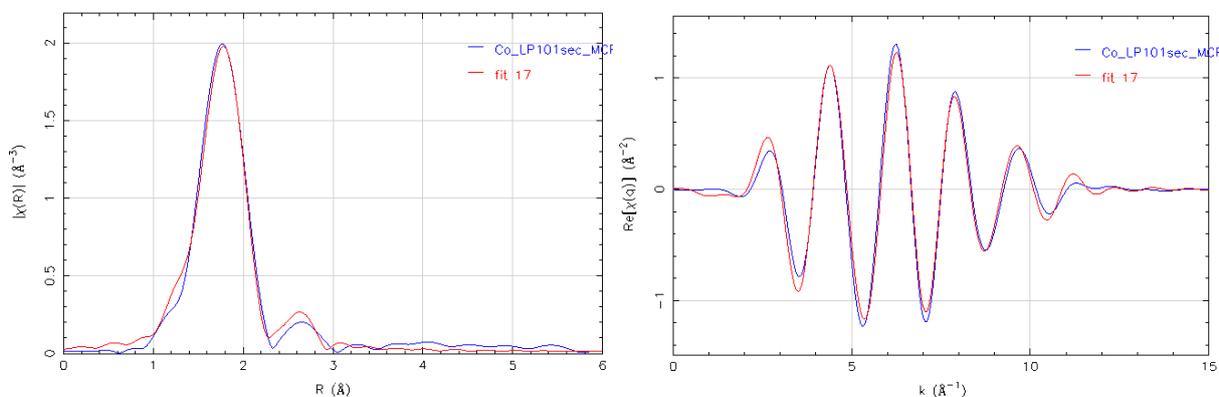


Figure S165 : simulation du spectre de l'espèce MCR2 (CoMoS) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du cobalt (entre 1 et 3 Å)

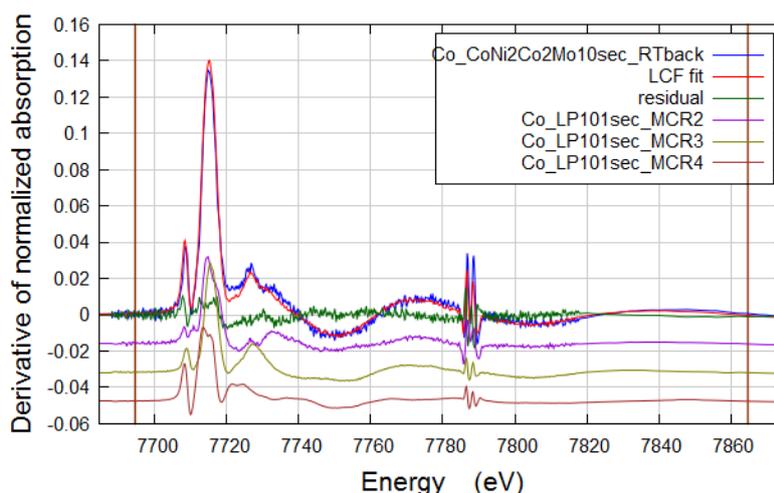


Figure S166 : simulation de la dérivée du spectre d'absorption obtenu après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,0195, Red $\chi^2 = 0,0000114$, enot 0)

III.5.3. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du nickel

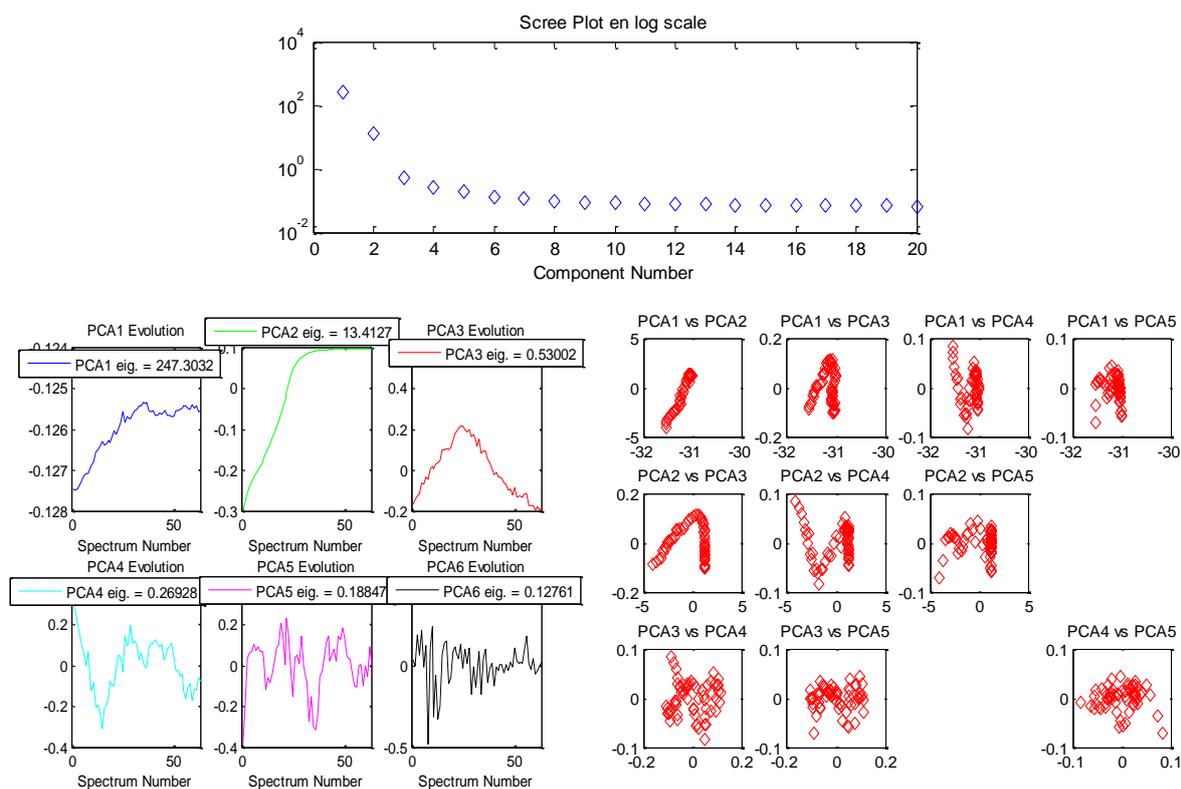


Figure S167 : résultats ACP de la sulfuration du nickel dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

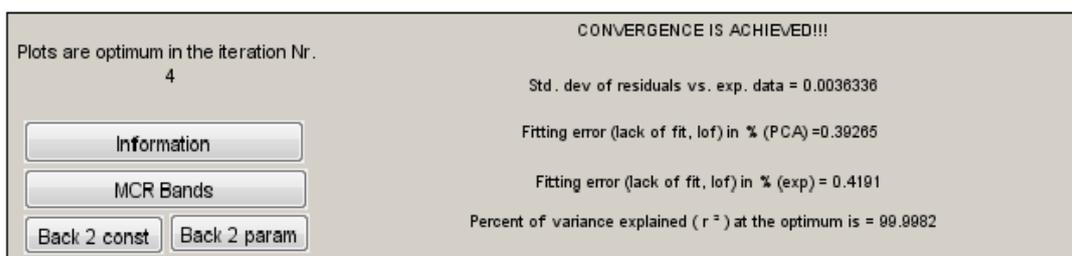


Figure S168 : MCR-ALS à 5 composantes pour la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions déterminées pendant la sulfuration de NisecAl, Ssel avec $\text{MCR3}=\text{NiS}_x$ déterminé pendant la sulfuration de NisecSi.

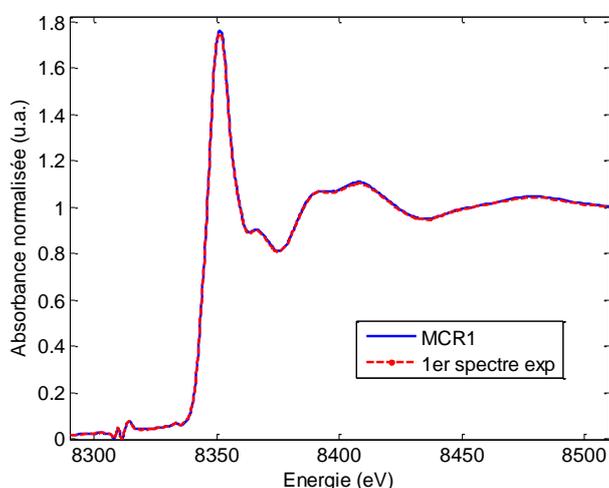


Figure S169 : concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

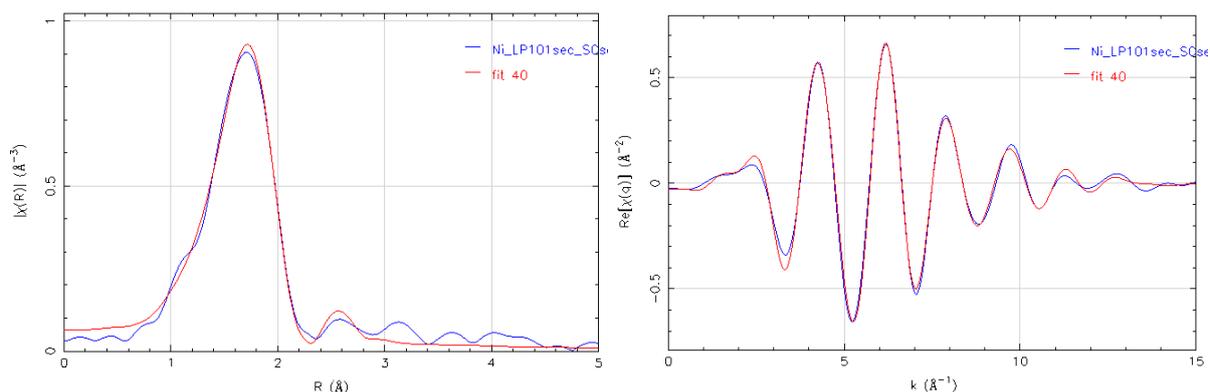


Figure S170 : simulation du spectre de l'espèce MCR2 (NiMoS) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ au seuil K du nickel (entre 1 et 3 Å)

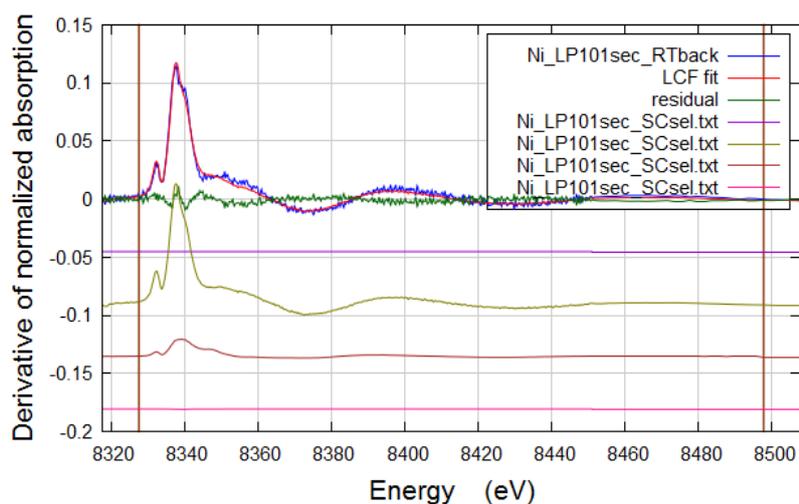


Figure S171 : simulation de la dérivée première du spectre d'absorption obtenu après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,0124, Red $X^2 = 0,0000066$, enot 0)

III.6. Sulfuration du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

III.6.1. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du molybdène

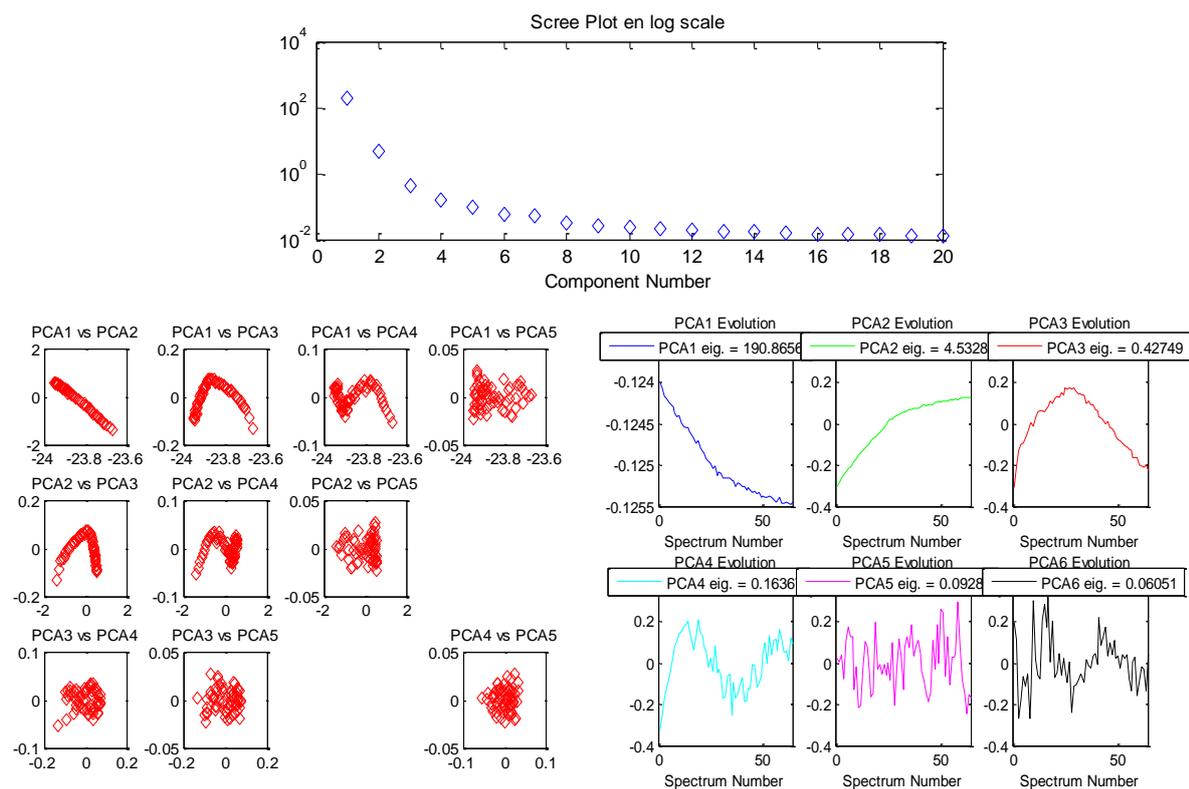


Figure S172 : résultats ACP de la sulfuration du Mo dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

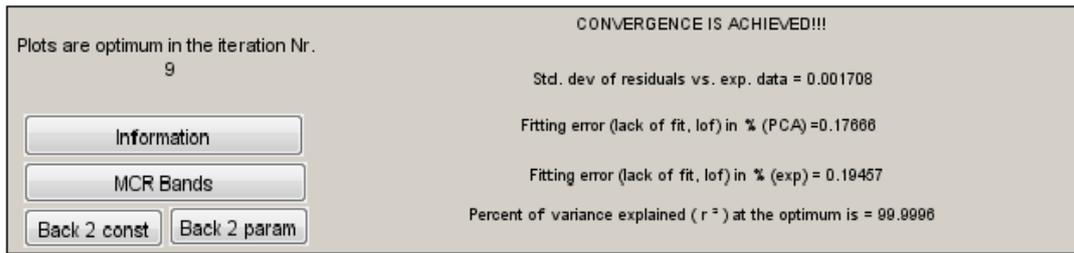


Figure S173 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration du Mo dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

Conditions : non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, Ssel le spectre XAS de la phase MoS_3 déterminée pendant la sulfuration du catalyseur séché.

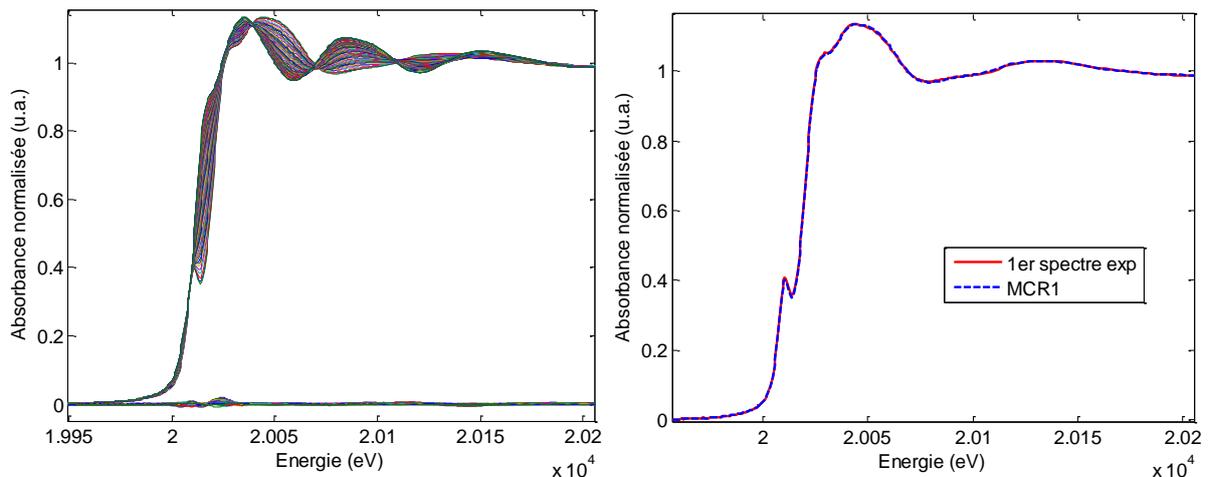


Figure S174 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du molybdène dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre expérimental et MCR 1.

Tableau S13 : Résultat des simulations de la phase MCR4 (entre 1 et 3,3 Å) obtenue lors de la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du Mo.

MCR4	N exp	R(Å) exp	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Enot (eV)	R factor	Red χ^2
Mo-S	$5,7 \pm 0,3$	2,41	0,006	-4,03	0,008	1748
Mo-Mo	$1,6 \pm 0,5$	3,18	0,005			

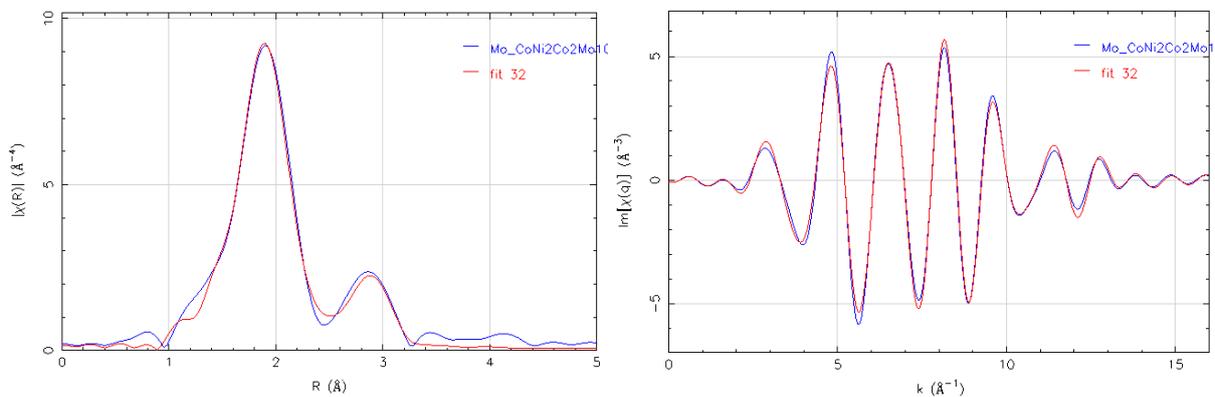


Figure S175 : simulation du spectre de la phase intermédiaire MoS₂ (MCR4) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du molybdène (entre 1 et 3,3 Å)

III.6.2. Sulfuration de CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal au seuil K du cobalt

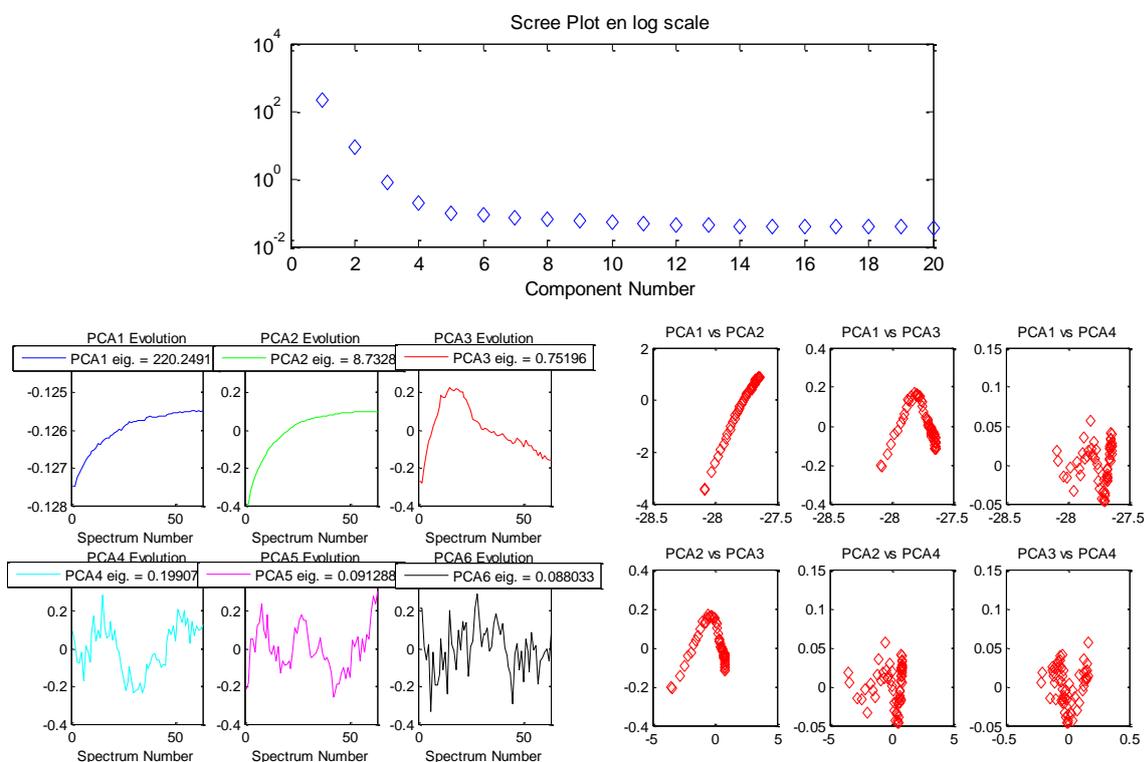


Figure S176 : résultats ACP de la sulfuration du cobalt dans CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal

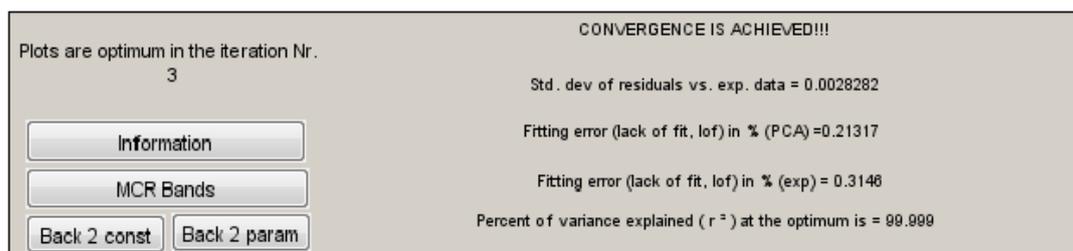


Figure S177 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de CoNi₂Co₂Mo₁₀-cal chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de CoS₂/Co₉S₈ déterminées pendant la sulfuration de CosecAl, Ssel contenant le premier spectre expérimental.

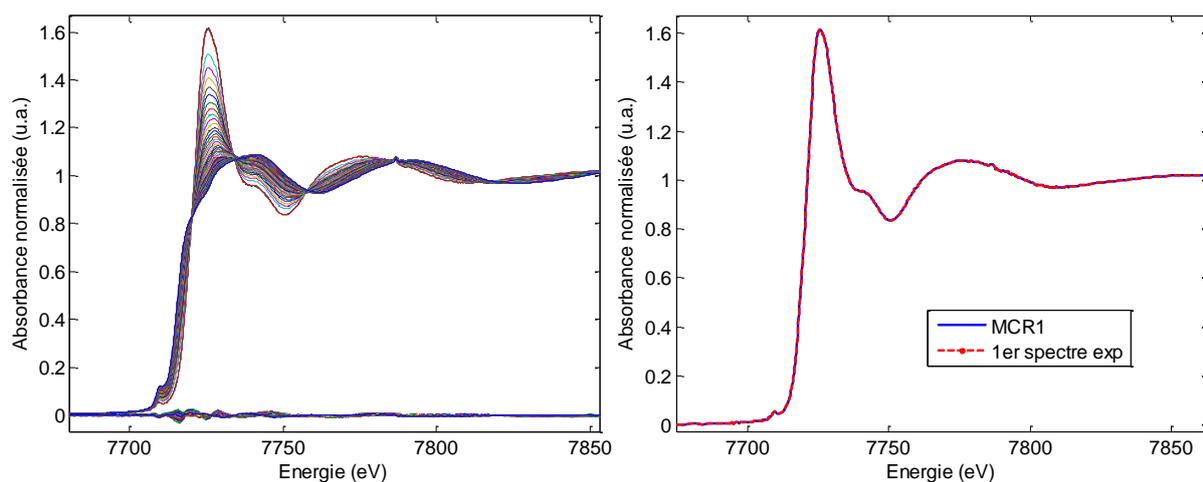


Figure S178 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

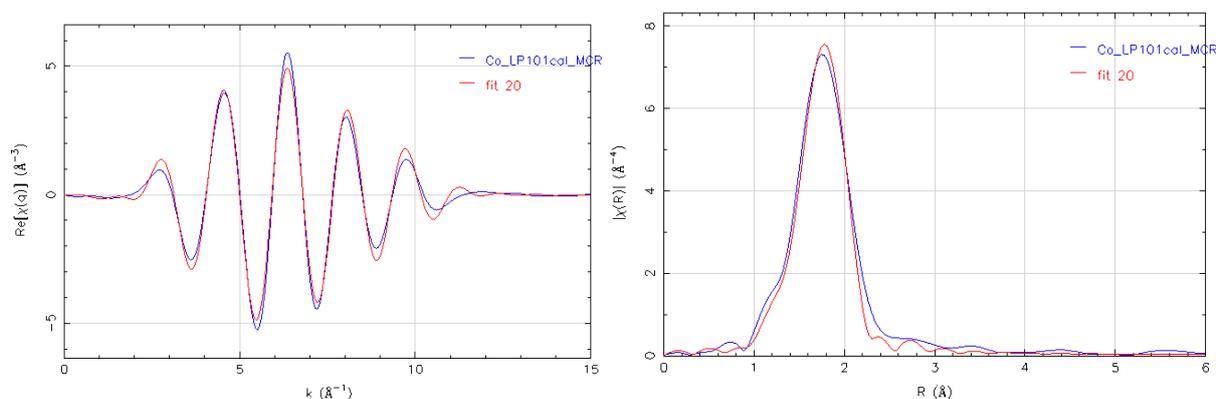


Figure S179 : simulation du spectre de l'espèce MCR2 obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du cobalt (entre 1 et 3 Å)

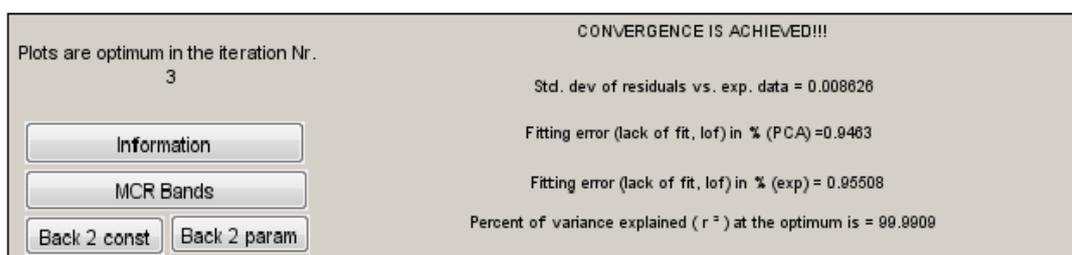


Figure S180 : MCR-ALS à 4 composantes pour la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ chapitre 5.

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions de $\text{CoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ déterminées pendant la sulfuration de CosecAl, Ssel contenant le premier spectre expérimental et le spectre XAS de la phase CoMoS de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$.

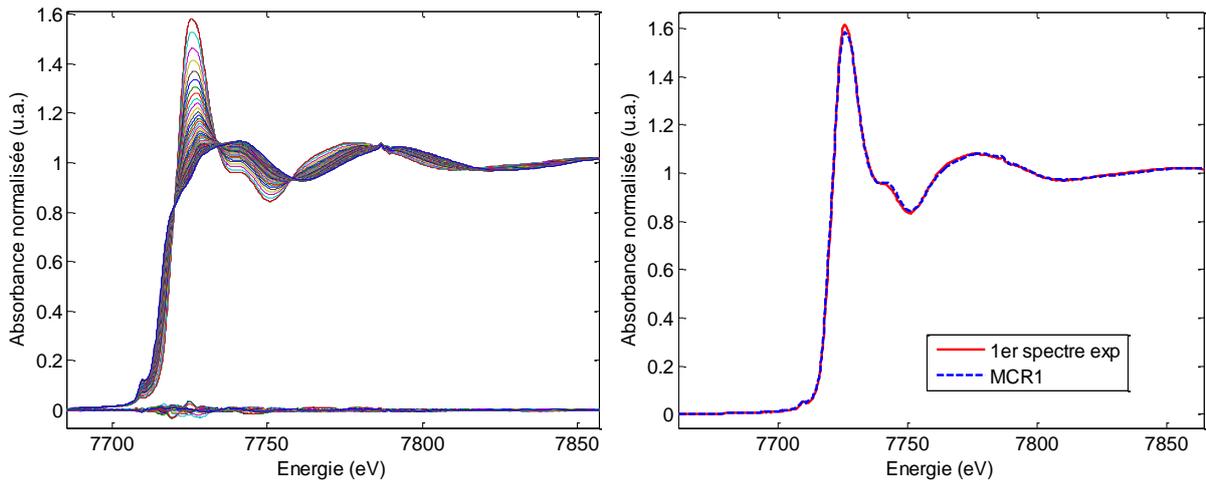


Figure S181 : (A) données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

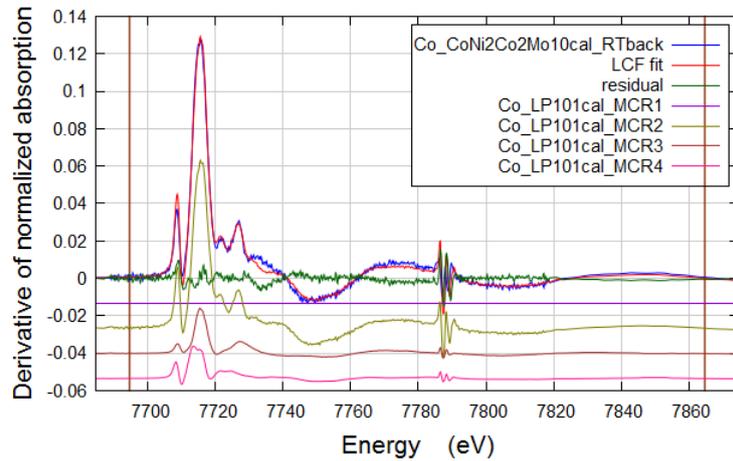
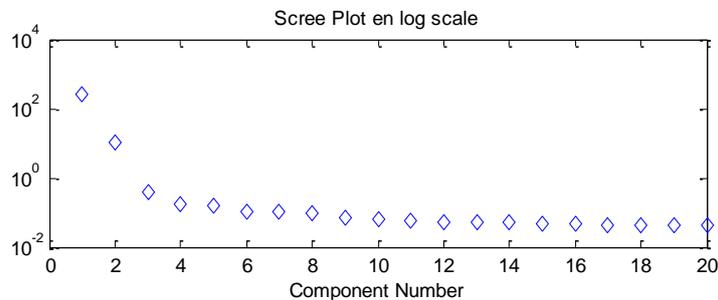


Figure S182 : simulation de la dérivée première du spectre d'absorption obtenu au seuil K du cobalt après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,0128, Red $\chi^2 = 0,0000072$, enot 0)

III.6.3. Sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du nickel



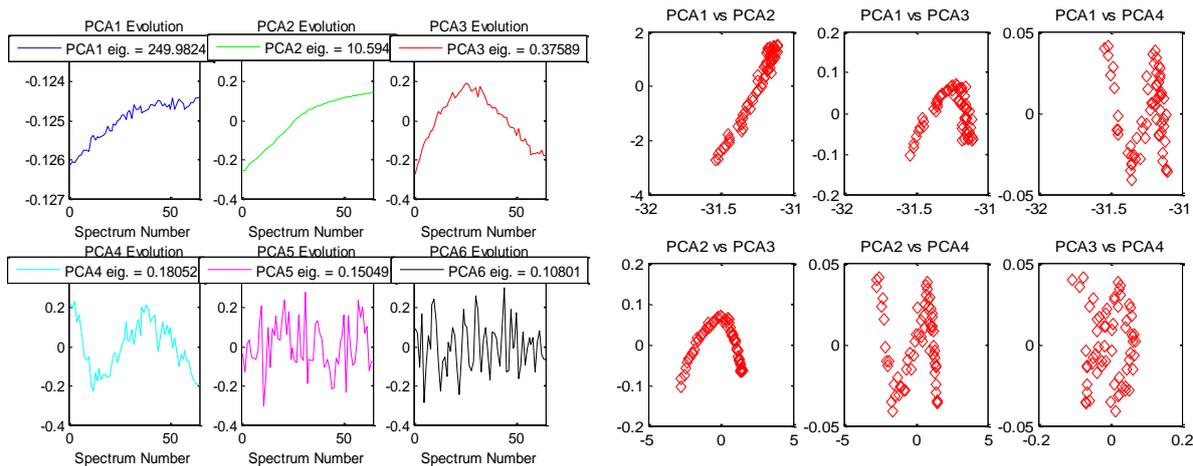


Figure S183 : résultats ACP de la sulfuration du nickel dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

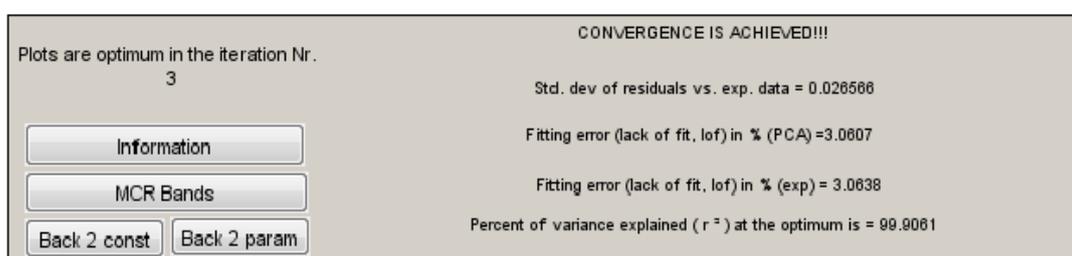


Figure S184 : MCR-ALS à 5 composantes pour la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$

Conditions : analyse effectuées sur les données collectées à température ambiante et pendant la rampe en température, non négativité des profils de concentration et des spectres XAS, conservation de la masse, unimodalité sur toutes les composantes, local rank minimisation (2 matrices), Csel contenant les proportions déterminées pendant la sulfuration de NisecAl, Ssel avec $\text{MCR2}=\text{NiMoS}$ obtenu pour le catalyseur HPA séché et $\text{MCR3}=\text{NiS}_x$ déterminé pendant la sulfuration de NisecSi.

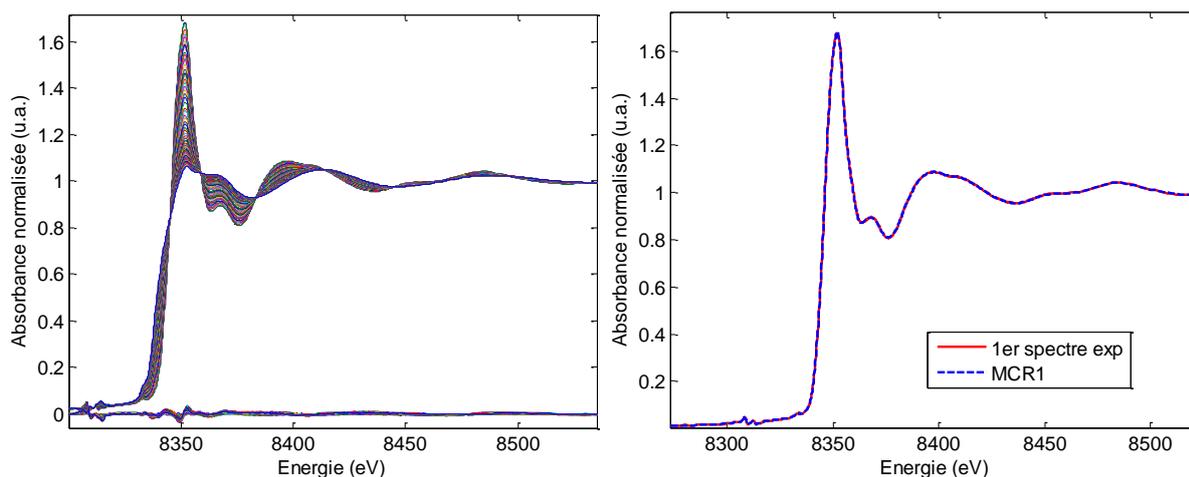


Figure S185 : données reconstruites et résidus associés à la différence entre le jeu de données expérimentales et celles reconstruites par MCR-ALS en considérant une décomposition avec 4 composantes principales rendant compte de la sulfuration du nickel dans $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-sec}$ et (B) concordance entre le 1^{er} spectre de l'expérience et MCR 1.

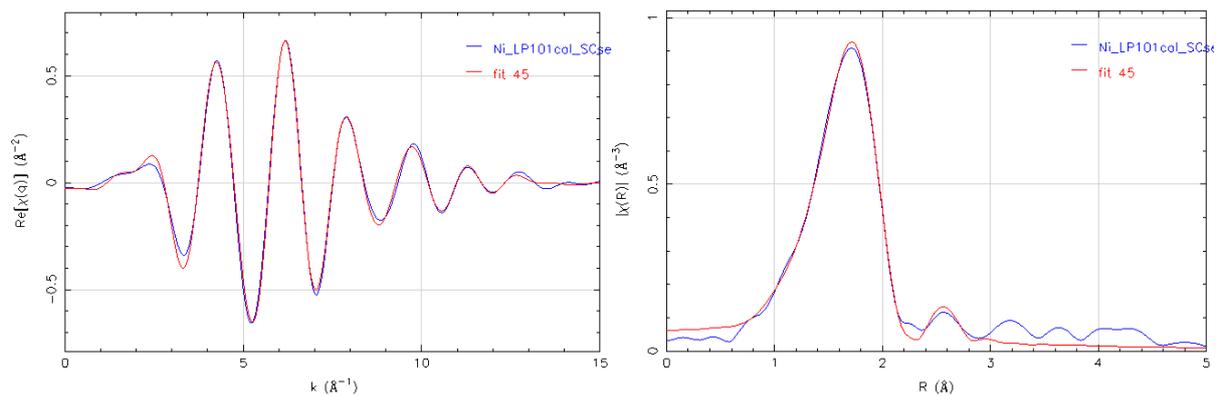


Figure S186 : simulation du spectre de l'espèce MCR2 (NiMoS) obtenue par MCR-ALS pendant la sulfuration de $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ au seuil K du nickel (entre 1 et 3 Å)

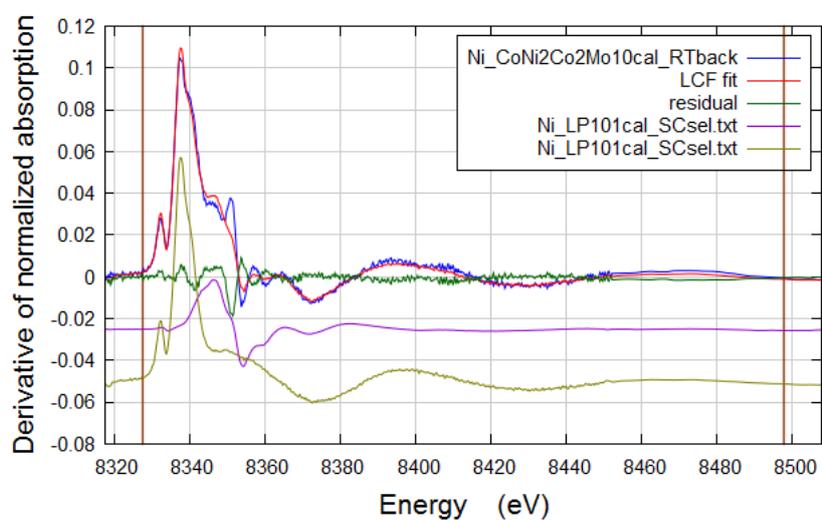


Figure S187 : simulation de la dérivée du spectre d'absorption obtenu après sulfuration à température ambiante du catalyseur $\text{CoNi}_2\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-cal}$ à partir des composantes obtenues par MCR-ALS (R-factor = 0,0151, Red $X^2 = 0,0000078$, enot 0)