

Université de Lille

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

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Balssam HAMIEH

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lille

Dans la spécialité

Chimie Théorique, Physique, Analytique

**Genèse de catalyseurs d'HDS CoMoP sur Al₂O₃ (+Si)
et SBA(+Al) : rôle du support sur la nature et la
dispersion des phases oxydes et sulfures**

Soutenance prévue le 17 juin 2021 devant le jury :

M ^{me} Françoise MAUGE , Directeur de Recherche, Université de Caen	Rapporteur
M ^r Frédéric RICHARD , Maître de Conférences, Université de Poitiers	Rapporteur
M ^{me} Carole LAMONIER , Professeur, Université de Lille	Examineur
M ^r Tayssir HAMIEH , Professeur, Université Libanaise	Examineur
M ^{me} Anne GRIBOVAL-CONSTANT , Maître de Conférences, Université de Lille	Directeur de thèse
M ^r Pascal BLANCHARD , Maître de Conférences, Université de Lille	Co-directeur de thèse

*Travaux réalisés au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide
(UMR 8181), Université de Lille, Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq*

« Une mère ne meurt jamais ; elle cesse seulement d'être visible. »

Jean-hus Konong

A la mémoire de ma mère ...

فَهْدَاكَ

لأنك تأتيين قبل البدء...

قبل الكل...

قبل القلب...

وقبل القبل...

إليك ياسيدة نساء الكون...

إليك يا ندى روعي وبلسمها...

إليك يا سر مناضلتي وإجتهادي...

إليك أمي ارفع قبعات الفخر والعز...

إليك أيتها الروح الطاهرة التي توسدها التراب قبل أن تتحقق أمنيته

إليك أمي اهدي هذا النجاح...

رحمك الله واسكنك فسيح جناته.



REMERCIEMENT

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé durant l'élaboration de ma thèse et en particulier mes directeurs de recherche Madame Anne GRIBOVAL-CONSTANT et Monsieur Pascal BLANCHARD, pour leur intérêt et leur soutien, leur grande disponibilité et leurs nombreux conseils durant la rédaction de ma thèse.

Je remercie également Madame Françoise MAUGE, Directrice de recherche à l'Université de Caen et Monsieur Frédéric RICHARD, Maître de conférences à l'Université de Poitiers, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je tiens également à remercier Madame Carole LAMONIER, Professeur à l'Université de Lille et Monsieur Tayssir HAMIEH, Professeur à l'Université Libanaise pour avoir examiné ce travail et accepté d'être membre du jury, je les remercie pour leur présence, pour leur lecture attentive de ma thèse ainsi que pour les remarques qu'ils m'adresseront lors de la soutenance afin d'améliorer mon travail.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de l'Université de Lille et de notre équipe de recherche sous la direction de Madame Carole LAMONIER, qui m'a permis, grâce à une allocation de recherche et diverses aides financières, de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la disponibilité et l'accueil chaleureux que m'a réservé l'ensemble du personnel de l'UCCS. Je tiens à remercier Mélanine, Stéphane, Martine, Pardise, Jean-Charles, Olivier, Nicolas, Christine d'avoir suivi mon travail et pour leur aide précieuse, leur esprit d'équipe et surtout pour la formation scientifique et personnelle que j'ai reçue d'eux.

Un grand merci à mes amis Wafa, Afef, Mohammed, Siveen et Nouredine, Noura, Greece, Sara, Bertha, Nicolas, Julien, Alexandre, Shilpa, Xiu, Herman pour votre aide énorme que ce soit au niveau personnel ou professionnel, pour vos encouragements moraux et pour tous ces moments agréables passés en votre compagnie.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour mener à bien cette thèse. Leur attention et leurs encouragements m'ont accompagné tout au long de ces années. Je suis redevable à mes parents, Papa, ma sœur Nagham, et mes frères Rajab et Ahmad, pour leur soutien moral et matériel et leur confiance inébranlable dans mes choix et en plus j'ai une merci particulière pour mon

fiancé, Jamil El-TURK, pour son amour et pour le fait que je peux toujours compter sur sa gentillesse et son soutien pour m'aider dans les moments difficiles

A cette maman exigeante et ambitieuse, qui a guidé mes pas et qui est à l'origine de toutes mes réussites. A ma maman qui m'a tout donné, je t'aimerai toujours. Merci pour toutes vos prières et vos messages de soutien.

Pour finir, je tiens à remercier tous ceux qui ont participé à la réalisation de cet ouvrage. Qu'ils reçoivent ici le témoignage de toute ma considération.

Résumé

Genèse de catalyseurs d'HDS CoMoP sur Al₂O₃(+Si) et SBA(+Al) : rôle du support sur la nature et la dispersion des phases oxydes et sulfures

Les travaux exposés dans ce manuscrit portent sur l'étude de catalyseurs CoMoP supportés sur une alumine ou une silice modifiée pour l'HDS. L'effet de la nature du support alumine-silice (Al₂O₃ +Si et SBA +Al) sur la nature et la dispersion des phases oxydes et sulfures a été étudié. Les catalyseurs CoMoP supportés, préparés par la méthode d'imprégnation à sec, contiennent de 8 à 16 % en poids de MoO₃ avec des rapports atomiques Co/Mo = 0.4 et P/Mo = 0.7. Deux types d'alumine ont été étudiés (Al_A : S = 177 m².g⁻¹, V_p = 0.9 cm³.g⁻¹ et Al_B : S = 250 m².g⁻¹, V_p = 0.7 cm³.g⁻¹). Les précurseurs sont séchés et calcinés dans les mêmes conditions que les supports mixtes avant leur activation sous H₂/H₂S (90/10) 2h à 400° C. L'activité est mesurée en HDS du thiophène. La thèse porte principalement sur la caractérisation des supports et catalyseurs à différentes étapes de leurs préparations par différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et spectroscopiques : BET, DRX, RAMAN, FTIR, UV, XPS, TOF-SIMS. Un impact de la nature du support ainsi que de la teneur en Si ou Al sur la nature des phases oxydes (notamment CoMoO₄, MoO₃) et sur le taux de sulfuration des catalyseurs a été mis en évidence.

Mots clés : Catalyseurs, HDS, CoMo, Support

Abstract

Genesis of CoMoP HDS catalysts on Al₂O₃(+Si) and SBA(+Al): role of the support on the nature and dispersion of the oxide and sulfide phases

The work presented in this manuscript concerns the study of CoMoP catalysts supported on alumina or silica modified for HDS. The effect of the nature of the alumina-silica support (Al₂O₃ +Si and SBA +Al) on the nature and dispersion of the oxide and sulfide phases has been studied. The supported CoMoP catalysts, prepared by the dry impregnation method, contain 8-16 wt% MoO₃ with atomic ratios Co/Mo = 0.4 and P/Mo = 0.7. Two types of alumina were studied (Al_A: S = 177 m².g⁻¹, V_p = 0.9 cm³.g⁻¹ and Al_B: S = 250 m².g⁻¹, V_p = 0.7 cm³.g⁻¹). The precursors are dried and calcined under the same conditions as the mixed supports before their activation under H₂/H₂S (90/10) 2h at 400° C. The activity is measured in HDS of thiophene. The thesis focuses on the characterization of the supports and catalysts at different stages of their preparation by different physicochemical and spectroscopic characterization techniques: BET, DRX, RAMAN, FTIR, UV, XPS, TOF-SIMS. An impact of the nature of the support as well as of the Si or Al content on the nature of the oxide phases (in particular CoMoO₄, MoO₃) and on the rate of sulfidation of the catalysts has been highlighted.

Keywords: Catalysts, HDS, CoMo, Support

Sommaire

Introduction	10
Chapitre 1: Etat de l'art	14
1. Demande pétrolière.....	14
2. Pollution automobile.....	15
3. Les procédés d'hydrotraitement	18
4. Les catalyseurs d'HDT	22
5. Les catalyseurs d'HDS	23
6. Etude des supports	32
6.1 L'alumine	32
6.2 La silice	36
6.3 Oxydes mixtes	42
7. Conclusion.....	48
8. Références	49
Chapitre 2: Partie expérimentale	58
1. Synthèse de catalyseurs	58
2. Supports utilisés	58
2.1 Alumine.....	58
2.2 Silice mésoporeuse SBA-15.....	59
3. Synthèse des différents supports mixtes	61
3.1 Al ₂ O ₃ -SiO ₂ en utilisant l'alumine comme support initial.....	61
3.2 Al ₂ O ₃ -SBA-15 en utilisant la silice SBA-15 comme support initial	64
4. Préparation des solutions d'imprégnation.....	66
4.1 Solution Mo.....	66
4.2 Solution CoMo	66
4.3 Solution CoMoP.....	67
5. Préparation des catalyseurs.....	69
5.1 Catalyseurs non promus Mo/Al ₂ O ₃ et Mo _x /Al ₂ O ₃ -Si ₃	70
5.2 Catalyseurs promus CoMo/Al ₂ O ₃ et CoMo/Al ₂ O ₃ -Si ₃	70
5.3 Catalyseurs en ajoutant un dopant CoMoP/Al ₂ O ₃ et CoMoP/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	71
5.4 Catalyseurs CoMoP/SBA-15 et CoMoP/Al-SBA-15	72
6. Test catalytique en hydrodésulfuration.....	73
7. Caractérisations physico chimiques des catalyseurs préparés :	76
7.1 Analyse texturale par physisorption d'azote	76
7.2 Spectrométrie UV/visible	78
7.3 Diffractions aux rayons X	79
7.4 Caractérisation par RAMAN.....	80
7.5 La spectroscopie infrarouge (IR).....	81
7.6 Spectrométrie photo électronique induits par rayons X (XPS)	83
7.7 Microscopie électronique a transmission à haute résolution (METHR)	91
8. Références	94
Chapitre 3: Etude des précurseurs oxydes Mo, CoMo et CoMoP supportés sur Al et Al-Si₃	98
1. Les supports Al _B et Al _B -Si ₃	98
2. Précurseurs oxydes non promus Mo _x /Al _B et Mo _x /Al _B -Si ₃	101
2.1 Préparations des catalyseurs	101
2.3 Caractérisations des précurseurs oxydes Mo _x /Al _B -Si ₃	104
2.4 Effet de la silice sur les Précurseurs non promus Mo _x /Al _B et Mo _x /Al _B -Si ₃	106
3. Précurseurs oxydes promus CoMo _x /Al _B et CoMo _x /Al _B -Si ₃	107
3.1 Préparation des catalyseurs.....	107
3.2 Caractérisation des CoMo _x /Al _B	108
3.3 Caractérisation des CoMo _x /Al _B -Si ₃	110
3.4 Effet de la silice sur les Précurseurs promus CoMo _x /Al _B et CoMo _x /Al _B -Si ₃	111

4.	Précurseurs oxydes $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$	112
4.1	Préparation des catalyseurs.....	112
4.2	Caractérisations des $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$	113
4.3	Caractérisations des $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$	115
4.4	Effet de la silice sur les Précurseurs oxydes $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$	116
5.	Conclusion	117
6.	Références	119
Chapitre 4 : Effet sur la nature et la dispersion des phases oxydes et sulfures de l'ajout de Si sur γ-alumine		
121		
1.	Supports utilisés.....	121
1.1	Ajout du silicium	121
1.2	Propriétés texturales	123
1.3	Diffraction des rayons X	124
1.4	FT-IR pyridine.....	124
1.5	FT-IR OH	127
2.	Les catalyseurs préparés	130
2.1	Caractérisations physico-chimiques	131
2.2	Étude de la dispersion des phases oxydes par XPS	135
3.	Étude des catalyseurs sulfurés	142
3.1	Quantification de la phase active.....	143
3.2	Morphologie de la phase active.....	145
3.3	Taux de substitution des Mo_{b+c} par le Co dans les feuillets de MoS_2	146
3.4	Corrélation performances catalytiques/phase active	149
4.	Conclusion	151
5.	Références	153
Chapitre 5 : Influence des propriétés texturales du support sur la nature et la dispersion de la phase oxyde		
156		
1.	Les supports utilisés.....	156
1.1	Propriétés texturales	156
1.2	Diffraction des rayon X.....	157
1.3	FT-IR pyridine et FT-IR OH	157
2.	Les catalyseurs.....	162
2.1	Préparation des catalyseurs.....	162
2.2	Caractérisations des Catalyseurs supportées sur Alumine : $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_A$ et $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$..	163
2.3	Corrélations caractérisations et activités catalytiques	170
2.4	Caractérisations des catalyseurs supportés sur Alumine-Silice : $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$ et $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$	171
2.5	Corrélations caractérisations et activités catalytiques	177
3.	Conclusion	177
4.	Références	180
Chapitre 6 : Étude par ToF-SIMS des supports Al_B et $\text{Al}_B\text{-Si}_3$, des catalyseurs à base d'oxydes et de sulfures CoMoP/Al_B et $\text{CoMoP}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$		
182		
1.	Généralités	182
2.	Principe de l'analyse ToF-SIMS	182
3.	Applications du ToF-SIMS.....	183
4.	Appareillage utilisée TOF.SIMS ⁵	183
5.	Spécifications de l'appareillage TOF.SIMS ⁵ :.....	184
6.	Etude TOF-SIMS des supports Al_B et $\text{Al}_B\text{-Si}_3$	184
7.	Etude ToF-SIMS des catalyseurs CoMoP/Al_B et $\text{CoMoP}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$	187
8.	<i>Comparaison entre CoMoP/Al_B oxyde et CoMoP/Al_B sulfure</i>	194
9.	<i>Conclusion</i>	198
Chapitre 7 : Caractérisations et performances HDS de catalyseurs CoMoP oxydes et sulfures supportés sur SBA-15 modifiée par l'alumine.		
200		
1.	Les supports utilisés.....	200

2.	Les catalyseurs $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al-SBA}$	203
2.1	Préparations des catalyseurs	203
2.2	Caractérisations des précurseurs oxydes $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al}_x\text{-SBA}_y$	204
2.3	Caractérisations des catalyseurs sulfurés.....	207
3.	Corrélation performances catalytiques/Caractérisations.....	208
4.	Conclusion	210
5.	Références	211
	Conclusion Générale	214

Introduction

Les procédés d'hydrotraitement (HDT) visent à purifier les coupes pétrolières en réduisant leurs teneurs en soufre (hydrodésulfuration : HDS) et en azote (hydrodézotation : HDN) tout en hydrogénant une partie des composés aromatiques présents afin de respecter les spécifications imposées pour chaque type de carburant. Pour répondre aux normes anti-pollution, les divers carburants produits doivent contenir de moins en moins de soufre. Depuis 2008, la teneur en soufre des carburants essence ou diesel ne doit pas dépasser 10 ppm alors que la limite se situait en 2000 à 150 ppm et à 350 ppm respectivement pour les carburants essence et diesel. La directrice européenne EN228 [1] montre que la teneur maximale en soufre admissible dans l'essence sans plomb 95 a été divisée par 5 en 10 ans. Or le soufre est présent en quantité importante dans les pétroles sous la forme de composés thioorganiques dont la nature et la teneur (de 1 à 4%) dépendent fortement de l'origine de la coupe pétrolière. La réduction du soufre des coupes pétrolières est donc une préoccupation constante depuis plus de 40 ans car il est nécessaire de réduire le rejet de composés polluants tels que les oxydes de soufre dans l'atmosphère. C'est l'intérêt majeur de l'hydrodésulfuration, procédé qui consiste à traiter sous pression d'hydrogène la coupe pétrolière en présence de catalyseurs. L'amélioration des performances de ces catalyseurs est toujours d'actualité en raison des normes anti-pollution et des spécifications toujours plus contraignantes sur les combustibles, et en particulier les gazoles.

Les catalyseurs habituellement utilisés sont principalement des sulfures de molybdène MoS_2 ou de tungstène WS_2 , promus par des métaux du groupe VIII, tels que le cobalt Co, et/ou le nickel Ni (avec un éventuel ajout de phosphore), supportés sur des oxydes de grande surface spécifique comme l'alumine. Un dopant est également ajouté généralement du phosphore. Un catalyseur est dans un premier temps obtenu par imprégnation d'une solution contenant les éléments à déposer (Ni, Co, Mo, W, P) suivie par différentes étapes de traitement : séchage et calcination. On obtient à ce stade le précurseur oxyde (Ni)Co(W)MoP/support. Le catalyseur actif est alors obtenu après sulfuration entre 300 et 400°C de ce précurseur oxyde sous H_2 auquel est ajouté un agent sulfurant (H_2S , DMDS...). .

L'alumine gamma reste le support le plus utilisé industriellement car ce matériau possède une bonne tenue mécanique, de bonnes propriétés texturales (grande surface

spécifique...) et est facilement mis en forme. Cependant l'utilisation d'autres supports a été largement étudiée afin d'augmenter les performances catalytiques de ces systèmes. Une étude a montré notamment que l'utilisation de silice permettait d'obtenir des catalyseurs pour lesquels l'activité par gramme de métaux actifs était supérieure à celle observée avec le support alumine [2] Mais ce support présente des inconvénients. D'une part ses propriétés mécaniques ou de mise en forme sont nettement inférieures à celle de l'alumine gamma. D'autre part il est impossible de déposer sur ce support des teneurs en métaux aussi élevées que sur l'alumine tout en maintenant une dispersion optimale de ces espèces. Ces inconvénients constituent donc un verrou pour le développement des catalyseurs à base de silice. L'idée est donc dans le cadre de cette thèse de combiner les propriétés intéressantes de l'alumine (texturales, mécaniques) et des de la silice (propriétés de surface) pour conduire à l'obtention de catalyseurs performants en HDS. Il s'agit donc de préparer des catalyseurs à base de supports mixtes obtenus par dépôt de Si sur alumine gamma industrielle en variant différents paramètres de préparation.

Dans un premier temps nous présenterons l'état de l'art de la réaction d'HDS et les préparations classiques des catalyseurs utilisés. Une étude ciblée sur les supports utilisés et sur les supports mixtes récemment étudiés sera présentée dans la bibliographie (chapitre 1). Le chapitre 2 présente la préparation des catalyseurs ainsi que les techniques de caractérisation utilisées. Nous exposerons également les conditions opératoires des tests catalytiques réalisés en HDS du thiophène. Les chapitres 3 et 4 sont consacrés à l'étude des catalyseurs synthétisés sur supports mixtes Si-Al_B (Al_B : V_p = 0.7 ml/g et S_{BET} = 250 m²/g). Nous avons étudié l'effet sur la nature et la dispersion des phases oxydes et sulfures : d'une part de différentes teneurs massiques en MoO₃ (8-16%) sur les catalyseurs Mo, CoMo et CoMoP supportés sur Al_B et sur un support mixte Al_B-Si₃ et d'autre part de la teneur en Si déposé sur alumine pour 2 teneurs en MoO₃ (10 et 14 % massique). Dans le chapitre 5 nous présentons une étude de l'influence des propriétés texturales du support sur la nature et la dispersion de la phase oxyde. Nous avons comparé 2 aluminés Al_A (177 m²/g et 0.9 cm³/g) et Al_B (250 m²/g et 0.7 cm³/g). Une étude par ToF-SIMS des supports Al_B et Al_B-Si₃, des catalyseurs à base d'oxydes et de sulfures CoMoP/Al_B et CoMoP/Al_B-Si₃ a également été réalisée (chapitre 6). Enfin dans le dernier chapitre 7 nous présentons une étude préliminaire qui a été entreprise afin de déposer Al sur une silice SBA-15.

Références

1. IEA – International Energy Agency Available online: <https://www.iea.org> (accessed on 26 April 2021).
2. Ninh, T.K.T. Une nouvelle approche dans l'évaluation de l'effet de support des catalyseurs d'hydrodésulfuration. 214.

Chapitre 1: Etat de l'art

1. Demande pétrolière

Le pétrole est au premier rang des ressources énergétiques puisqu'il représente actuellement un tiers de la consommation mondiale d'énergie. A la fin de la seconde guerre mondiale, le monde consommait encore 10 millions de barils de pétrole par jour, quantité relativement modeste (un baril correspond à 59 litres) contre déjà 85 millions de barils en 2005. L'agence internationale de l'énergie (AIE) estime que la demande mondiale pourrait passer à près de 125 millions de barils par jour en 2030 [1]. La mondialisation de l'économie et du commerce suppose un important développement du secteur des transports. Il estime que les transports représentent actuellement 50 % de la consommation de pétrole ; cette proportion devrait passer à 60% d'ici 2030. La consommation de pétrole pour le seul secteur des transports devrait augmenter d'environ 35% d'ici 2030 [2] (Figure 1).

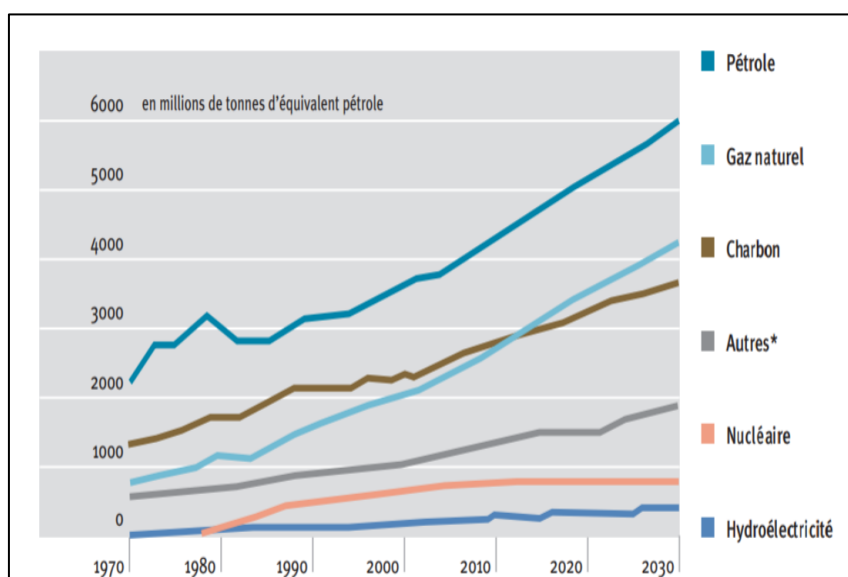


Figure 1 : La consommation de pétrole pour le secteur des transports entre 1970 et 2030 [1]

* comprennent des énergies traditionnelles, ainsi que des énergies renouvelables, comme la biomasse, l'énergie éolienne, le solaire etc.

Mais le choc économique mondial provoqué par la pandémie de Covid -19 a des effets étendus et souvent dramatiques sur les investissements dans le secteur de l'énergie. Les dernières données montrent que la réduction drastique de l'activité économique mondiale et de la mobilité au cours du premier trimestre 2020 a fait baisser la demande mondiale d'énergie de 3.8 % par rapport au premier trimestre 2019. La demande annuelle d'énergie a ainsi fortement chuté en 2020, effaçant les cinq dernières années de croissance. Un tel déclin n'avait pas été observé depuis 70 ans (Figure 2). Les restrictions sur les voyages et la fermeture des lieux de travail et des frontières ont fortement réduit la demande d'utilisation de véhicules personnels et de

voyages aériens, tandis que la réduction de l'activité économique mondiale a freiné l'utilisation de mazout pour le transport maritime (Figure 2) [1,3].

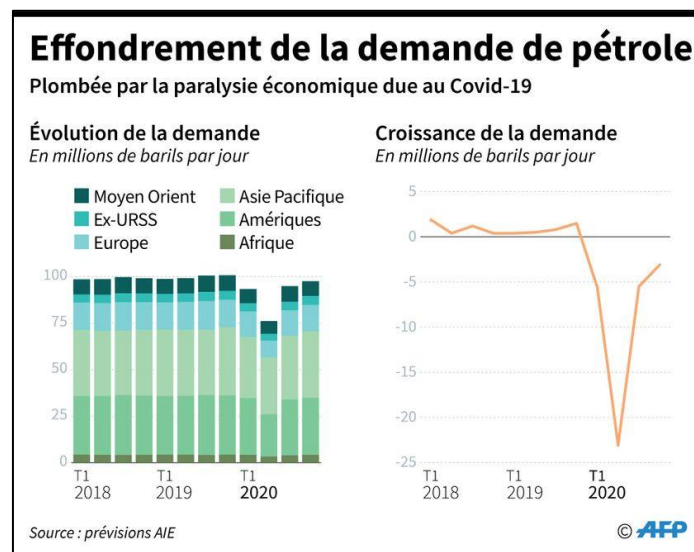


Figure 2 : Evolution de la demande pétrolière due au Covid-19 [1]

2. Pollution automobile

2.1 Impact sur l'environnement

La pollution de l'air et des sols est la résultante de multiples facteurs qui caractérisent la civilisation actuelle : Croissance de la consommation d'énergie, développement des industries extractives, métallurgiques et chimiques, de la circulation routière et aérienne, de l'incinération des ordures ménagères, des déchets industriels... On distingue :

- les sources fixes (chauffage domestique, production d'électricité, industries...)
- les sources mobiles (moteurs automobiles, aéronautique, ...).

Ainsi, l'automobile et les transports routiers ont une part de responsabilité dans les problèmes de pollution atmosphérique rencontrés principalement dans les grandes agglomérations.

Cette pollution atmosphérique est due en grand partie aux gaz d'échappement des nombreux véhicules en circulation qui produisent des composés azotés (NO_x) et des composés soufrés (SO_x), poisons des catalyseurs nobles utilisés dans les pots catalytiques [4] (Figure 3). Les composés soufrés s'oxydent en sulfates qui se fixent sur les métaux nobles (l'or, l'argent, le rhénium, le rhodium, le palladium, l'iridium, le platine) de manière irréversible ce qui empêche le traitement normal des effluents contenant des NO_x .

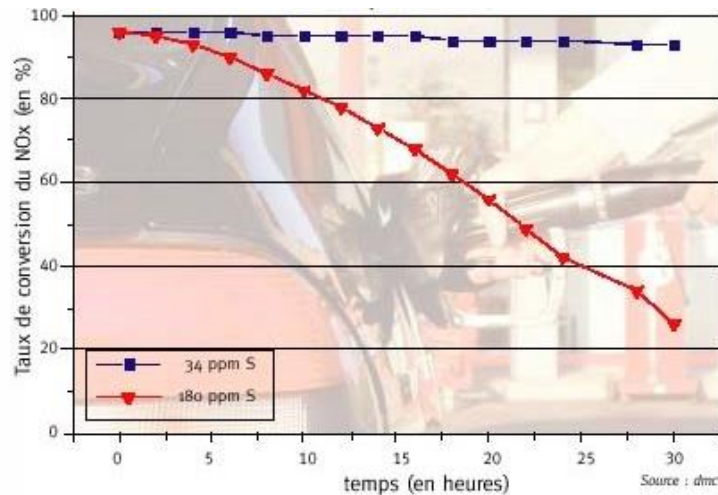


Figure 3 : Influence de la teneur en soufre de l'essence sur l'efficacité d'un catalyseur de conversion des NO_x [4]

De plus, lorsque SO₂ se combine avec l'eau, l'acide sulfurique (H₂SO₄) est formé, principale composante des pluies acides qui entraînent l'acidification des sols, des lacs, des cours d'eau. Des concentrations élevées de SO₂ dans l'air dégradent les écosystèmes et peuvent entraîner des problèmes respiratoires graves et diverses autres affections liées à la santé [5,6]. Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS), environ un décès sur huit dans le monde en 2012 était dû à l'exposition à la pollution atmosphérique, ce qui en fait le plus grand risque environnemental pour la santé au monde. Le centre international de recherche sur le cancer a classé les gaz d'échappement des moteurs diesel comme cancérigènes pour l'homme (classe 1) [7]. Près de la moitié des décès précoces sont associés à la pollution de l'air extérieur [8].

2.2 Législation

Les émissions automobiles font l'objet, dans la plupart des pays industrialisés, de mesures réglementaires. Récemment, la sensibilisation à la protection de l'environnement a augmenté afin de limiter ces problèmes majeurs, et par conséquent, la législation visant à limiter les teneurs en soufre dans les carburants (teneur inférieure à 10 ppm à partir de 2009) a été appliquée dans de nombreux pays afin de réduire les pollutions causées par les moteurs diesel et d'améliorer la qualité de l'air (Figure 4). Cependant, plus de la moitié des pays du monde utilisent encore des carburants à haute teneur en soufre. Il s'agit principalement de pays à revenu faible ou moyen, répartis en Amérique latine et dans les Caraïbes, Afrique, Moyen-Orient et Asie-Pacifique. Pour faire face à ces normes environnementales exigeantes, les raffineurs se voient dans l'obligation d'éliminer le soufre naturellement présent dans les coupes pétrolières. Les gazoles contiennent un ensemble de molécules soufrées plus ou moins complexes. Selon les coupes on y trouvera du thiophène jusqu'aux molécules comportant plusieurs cycles

benzéniques plus ou moins substitués par des groupements de type alkyle [9]. Ce sont généralement les atomes de soufre de ces dernières qui résistent le plus aux traitements sous hydrogène.

Limites maximales de soufre dans le diesel routier, 2020

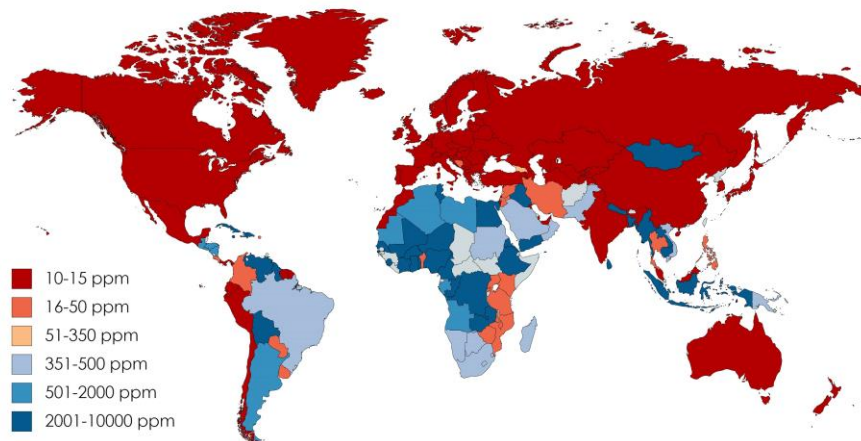


Figure 4 : Limites maximales de soufre dans le diesel routier en 2020

2.3 Le soufre dans les coupes pétrolières

Le soufre est présent dans tous les pétroles bruts en quantités variables selon leur origine.

L'essence est obtenue par mélange de différentes coupes issues du reformage, de l'alkylation et du craquage catalytique (FCC). La plus grande teneur en soufre (90% de la teneur de soufre globale) a pour origine une coupe issue de FCC qui ne représente que 40% en volume de l'essence produite (Figure 5), c'est pourquoi le traitement des essences de FCC « Fluid Catalytic Cracking » est incontournable pour satisfaire aux spécifications soufre.

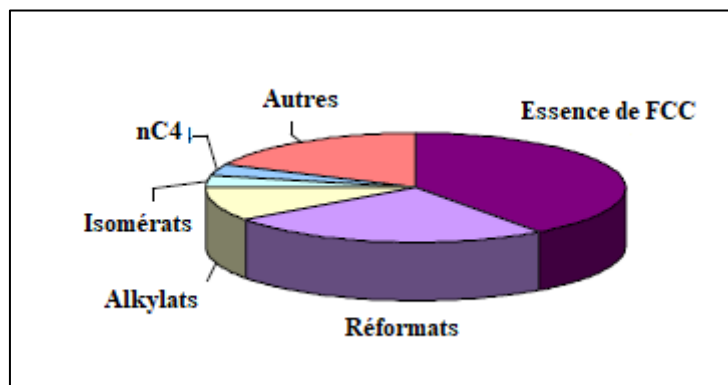


Figure 5: Composition volumique moyenne de la réserve d'essence [4]

Classiquement, les essences issues du FCC ont des compositions en hydrocarbures et en composés soufrés différentes, en fonction de leur teneur en soufre et de leur point de coupe final [10,11] (Tableau 1).

Tableau 1 : composition des essences FCC et teneur en soufre

<i>ESSENCE FCC</i>	<i>TENEUR EN SOUFRE (%pds)</i>
<i>Les paraffines et iso paraffines</i>	30% pds
<i>Les naphènes</i>	10% pds
<i>Les oléfines</i>	20-40% pds
<i>Les dioléfinés</i>	1-2% pds
<i>Les aromatiques</i>	20-40% pds
<i>Les impuretés soufrées</i>	500-5000 ppm poids S

En fonction du point de coupe final de l'essence, les principales espèces de soufre réfractaires aux procédés classiques de désulfuration dans le diesel sont les thiophènes et ses dérivés méthylés (C₁ à C₄-Thiophène), les dibenzothiophènes et les dibenzothiophènes substitués en position 4,6 [12]. De plus 10 à 30 ppm en poids de soufre se trouvent sous forme de mercaptans et de sulfures.

3. Les procédés d'hydrotraitement

Le pétrole brut se compose principalement d'un mélange d'hydrocarbures qui est généralement divisé en trois grandes parties : les paraffines (alcanes), les naphènes (cycloalcanes) et les aromatiques. Le pétrole est soumis à une opération de distillation atmosphérique qui permet de séparer les coupes pétrolières en fonction de leur température d'ébullition (Tableau 2) [13].

Tableau 2 : Fraction de pétrole et point d'ébullition

<i>Fractions de pétrole</i>	<i>Domaine de Température d'ébullition</i>
<i>Essence (C₅ - C₁₂)</i>	0°C - 185°C
<i>Kérosène (C₁₀ - C₁₄)</i>	185°C - 230°C
<i>Gasoil (C₁₂ - C₁₇)</i>	230°C - 370°C
<i>Distillats sous vide (C₁₅ - C₅₀)</i>	370°C - 600°C
<i>Résidus – Bitumes (> C₅₀)</i>	> 600°C

Ensuite, les opérations de raffinage ont lieu. Les processus sont complexes et s'effectuent en un grand nombre d'étapes qui visent à améliorer la qualité des carburants et à obtenir des produits d'intérêt commercial [13] (Figure 6).

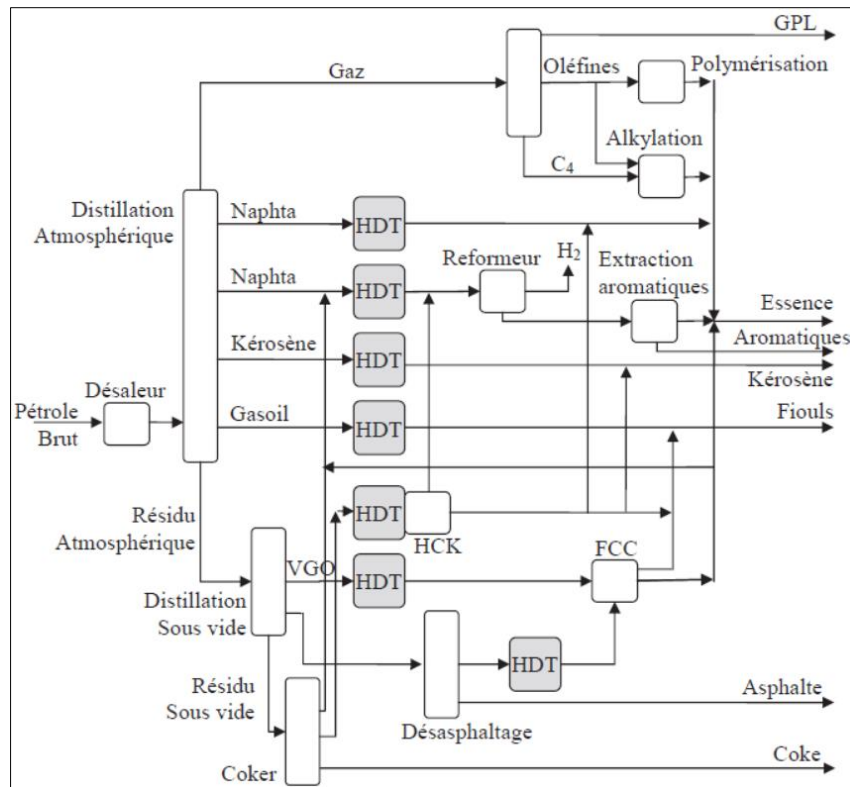


Figure 6 : Raffinerie simplifiée illustrant les applications de l'hydrotraitement [13]

- ✓ GPL : Gaz de Pétrole Liquéfié
- ✓ C₄ : Coupe pétrolière constituée de molécules à 4 atomes de carbone
- ✓ VGO : *Vacuum Gas Oil* ou coupe gasoil obtenu après distillation sous vide
- ✓ HDT : Hydrotraitement
- ✓ HCK : Hydrocraquage
- ✓ FCC : *Fluid Catalytic Cracking* ou craquage catalytique en lit fluide

Parmi les procédés de raffinage, l'hydrotraitement (HDT) rassemble les opérations catalytiques qui consistent à diminuer ou éliminer à haute température et sous pression d'hydrogène les impuretés présentes dans les coupes pétrolières : les molécules soufrées (thiols (mercaptans), les sulfures, les disulfures, les thiophènes et les benzothiophène) [9], azotées (basique: dérivées des anilines, pyridines, quinoléines, acridines et neutre: pyroles, indoles, carbozoles) [14], oxygénées (composés phénoliques, des groupements carboxyles tels que les acides carboxyliques, les esters, des groupements carbonyles tels que les cétones, amides et sulfoxydes) [15,16] et les molécules contenant des autres métaux. Certains composés insaturés tels les oléfines et les aromatiques sont hydrogénés. Il s'agit de procédés qui mettent en œuvre des catalyseurs spécifiques afin que les produits soient en accord avec les spécifications environnementales et techniques (quantité de soufre, quantité d'impuretés, indice d'octane...). En 2003, Babich et Moulijn [17] ont rédigé une étude approfondie des classifications des procédés de désulfuration. Depuis plus de trois décennies, plusieurs technologies de

désulfuration ont été employées pour obtenir des produits pétroliers plus propres. À l'heure actuelle, les techniques courantes de désulfuration comprennent l'hydrodésulfuration (HDS), la désulfuration oxydative (ODS), la désulfuration par adsorption, la bio-désulfuration (BDS), et l'oxydation-extraction désulfuration (OEDS).

L'hydrodésulfuration qui est couramment employée dans la raffinerie permet de diminuer la teneur en soufre dans les coupes pétrolières (essences, gazoles, résidus sous vide...) en transformant les composés soufrés en hydrocarbures et en sulfure d'hydrogène à l'aide d'un catalyseur. Cette réaction est réalisée à des températures comprises entre 320°C et 380°C et à des pressions d'hydrogène élevées comprises entre 30 et 70 bars [18–20]. Les unités industrielles d'HDT utilisent principalement des réacteurs à lit fixe. Un réacteur à lit fixe est formé par un tube cylindrique qui contient des particules de catalyseurs immobiles (en général des billes ou des extrudés), ce qui forme le lit catalytique (Figure 7). Le lit catalytique est traversé par une charge fluide (gaz/liquide), qui est le siège de transferts de matière et de chaleur.



Figure 7 : Exemples d'empilements de billes et d'extrudés dans un réacteur à lit fixe

Les réacteurs de laboratoire à lit fixe ont l'avantage de donner des résultats généralement extrapolables directement aux unités industrielles en réalisant des tests avec un même temps de séjour (ou son inverse, qui est la vitesse volumique horaire, dite VVH) que dans les réacteurs industriels. L'extrapolation est possible si l'hydrodynamique et les phénomènes de transfert sont les mêmes. En pratique, en raffinage/pétrochimie, les réactions sont généralement lentes et les phénomènes de transport non limitants (sauf dans le cas des hydrogénations sélectives). Un réacteur à lit fixe industriel peut avoir une hauteur de 1.5 à 15 m et un diamètre de 2 à 5 m. Les unités pilotes ont un diamètre qui varie entre 3 et 20 mm et une hauteur entre 40 mm et 200 mm (Tableau 3).

Tableau 3: Conditions opératoires des réacteurs industriels et des unités pilotes en lit fixe [15]

	<i>Réacteur industriel</i>	<i>Unité pilote en lit fixe</i>
<i>Diamètre du réacteur</i>	2m - 5m	3mm - 20mm
<i>Hauteur du lit (m)</i>	1.5 - 15	0.040 – 0.200
<i>VVH (h⁻¹)</i>	1 - 30	1 - 30
<i>Vitesse superficielle liquide (mm/s)</i>	1 - 100	0.03 - 3

Dans l'hydrodésulfuration catalytique, la charge est mélangée à de l'hydrogène, préchauffée, puis introduite sous haute pression dans un réacteur catalytique à lit fixe. Un exemple de procédé est présenté sur la Figure 8.

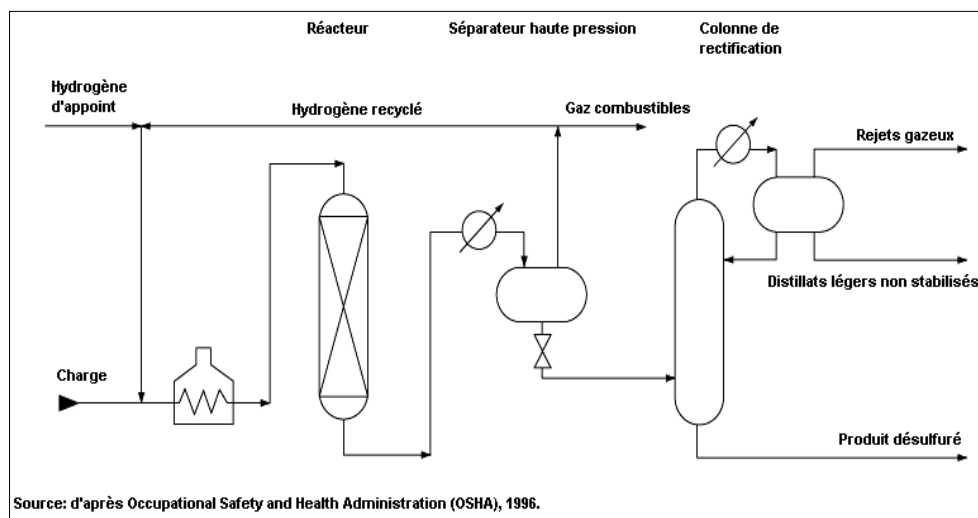


Figure 8 : Schéma du procédé d'hydrodésulfuration [21]

Dans l'absolu, pour améliorer un procédé d'hydrodésulfuration, on peut envisager d'augmenter la taille et/ou le nombre des réacteurs mis en œuvre, mais cela impose des contraintes technologiques qui se traduisent par une augmentation très importante des coûts du procédé. Une autre solution, consistant à conduire l'hydrotraitement sous une pression d'hydrogène plus élevée, impliquerait quant à elle une augmentation de la quantité d'hydrogène consommée, avec de plus la mise en place d'unités adaptées à des pressions importantes, ce qui, là encore, implique des coûts élevés. Par conséquent, les raffineurs se sont tournés vers des solutions plus économiques, ce qui consiste à améliorer l'efficacité des catalyseurs utilisés. Afin d'améliorer l'efficacité des catalyseurs, leur mécanisme de fonctionnement doit non seulement être mieux compris, mais leur préparation doit être également maîtrisée et rationalisée à chaque étape, pour pouvoir cibler et obtenir les propriétés catalytiques souhaitées.

4. Les catalyseurs d'HDT

Un catalyseur est une espèce qui influe sur la cinétique en augmentant la vitesse de réaction sans modifier la thermodynamique ou en permettant de privilégier une réaction par rapport à une autre. Les catalyseurs existants peuvent être divisés en trois grandes familles selon le domaine d'utilisation :

- Les catalyseurs destinés aux opérations de raffinage de pétrole (ex : Hydrotraitement, Hydrocraquage, Isomérisation...).
- Les catalyseurs utilisés dans le contrôle de l'émission de polluants (ex : pots catalytiques d'automobile).
- Les catalyseurs employés dans les réactions nécessaires à la production chimique (ex : réaction de polymérisation, oxydation...).

Il existe différents types de catalyse :

- Catalyse homogène : lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs.
- Catalyse hétérogène : lorsque le catalyseur appartient à une phase différente de celles des réactifs.
- Catalyse enzymatique : lorsque le catalyseur est une enzyme.

Les catalyseurs hétérogènes sont les matériaux d'intérêt de cette étude, ils sont constitués d'une phase active (métal choisi selon le type de réaction) dispersée dans la porosité d'un support solide (oxyde). La texture du support doit permettre une bonne dispersion de la phase active et assurer la diffusion des réactifs et des produits entre le milieu réactionnel (liquide ou gazeux) et les sites actifs. Les propriétés fondamentales d'un catalyseur sont :

- L'activité : lorsque l'activité du catalyseur augmente la productivité augmente.
- La sélectivité : limiter les réactions secondaires ou parasites et obtenir de bons rendements du produit désiré.
- La stabilité : durée de vie du catalyseur et sa résistance aux différentes conditions opératoires.

Une bonne résistance thermique et mécanique est nécessaire afin que les catalyseurs soient intéressants d'un point de vue industriel. La formule mise au point au laboratoire doit être extrapolable à l'échelle industrielle. La morphologie et la taille des catalyseurs sont choisies en fonction de l'application et du type de réacteur (Figure 9, Tableau 4). Le meilleur choix est conditionné par la perte de charge au sein de réacteur, l'hydrodynamique et les limitations des transferts de masse et de chaleur.



Figure 9 : Différentes morphologies de catalyseurs

Tableau 4 : Caractéristiques des catalyseurs en fonction du type de réacteur et de l'application

<i>Forme</i>	<i>Mise en forme</i>	<i>Diamètre</i>	<i>Réacteur</i>	<i>Exemple d'application</i>
<i>Poudres</i>	Atomisation	10 - 700 μm	Lit fluidisé	Craquage catalytique
<i>Pastilles</i>	Pressage	1 - 10 mm	Lit fixe	Oxydation sélective
<i>Extrudés</i>	Extrusion	0.7 - 5 mm	Lit fixe	Hydrotraitement
<i>Billes</i>	Egouttage	1 - 3 mm	Lit mobile	Reformage catalytique
<i>Granules</i>	Granulation	1.5 - 8 mm	Lit fixe	Hydrogénation sélective, adsorbants

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés particulièrement au développement de nouveaux supports destinés à la préparation de catalyseurs d'hydrodésulfuration.

5. Les catalyseurs d'HDS

5.1 Composition

Le choix du catalyseur dépend de nombreux critères tels que la stabilité, la sélectivité, la régénération, la facilité d'activation, et le coût [22]. Etant donné que les réactions de catalyse hétérogène s'effectuent en surface, un catalyseur doit être constitué d'une phase active bien dispersée sur un support poreux (silice, alumine, charbon actif...). Les catalyseurs d'HDS sont constitués d'un support oxyde poreux sur laquelle est déposé la phase active qui est une phase sulfure. C'est pourquoi tous les catalyseurs d'HDS subissent une étape de sulfuration in ou ex-situ en présence de la charge à désulfurer et d'un agent organique précurseur de sulfure d'hydrogène tel que le diméthylsulfure pour les rendre actifs [13]. Les choix de métaux de la phase active dépendent de l'application, ils sont pour la plupart des sulfures métalliques de groupe VI (Molybdène Mo et tungstène W principalement) auxquels est ajouté des sulfures métalliques de groupes VIII qui jouent le rôle des promoteurs (Nickel Ni et/ou Cobalt Co) et sont généralement dispersés sur un support oxyde réfractaires (alumine, silice, silice-alumine). Le *Tableau 5* donne des exemples de catalyseurs utilisés dans l'hydrodésulfuration du thiophène.

Tableau 5 : Exemples des catalyseurs utilisés dans l'HDS du thiophène

<i>Catalyseurs</i>	<i>T_{Réaction}</i>	<i>P_{Réaction}</i>	<i>Type de réacteur</i>	<i>Année</i>	<i>Réf.</i>
<i>CoMo 3 DOM</i>	360°C	3MPa	Micro réacteur à lit fixe	2020	[23]
<i>NiMoW/FMWCNT</i>	160°C	1 bar	Plot U column	2019	[24]
<i>NiMo/ACF</i>	350°C	1 bar	Réacteur tubulaire SS	2018	[25]
<i>CoMo/USY</i>	200-300°C	1 bar	-----	2018	[26]
<i>CoMo/Al₂O₃</i>	300-400°C	1-30 bar	un microréacteur à passage unique	2018	[27]
<i>CoMo/Nb₂O₅</i>	400°C	1 bar	réacteur à lit fixe	2018	[27]
<i>Ni-PMoA/SiO₂</i>	500°C	-----	réacteur à lit fixe	2017	[28]
<i>Rh₂P/Al₂O₃</i>	350°C	10 bars	réacteur à lit fixe	2016	[29]
<i>MoS₂/Graphene</i>	450°C	-----	Stainless-Steel microréacteur	2013	[30]
<i>Co/nanotubes WS₂</i>	600°C		-----	2012	[31]
<i>Au/SAPO-11</i>	300°C	1 bar	microréacteur à lit fixe	2010	[32]
<i>Au₂/SAPO-11</i>	300°C	1 bar	microréacteur à lit fixe	2010	[32]
<i>Au-Ni/SiO₂</i>	340°C	1 bar	Microréacteur a lit fixe flux continu	2009	[33]
<i>Mo/Al₂O₃</i>	260°C	10 bars	microréacteur à lit fixe	2009	[34]
<i>CoMo</i>	400°C	-----	-----	2008	[35]
<i>(CoO+MoO)/AMC</i>					
<i>CoMo/Ti</i>	350°C	-----	-----	2008	[35]
<i>CoMo/AlMC41</i>	350°C	-----	Microréacteur a lit fixe flux continu	2007	[36]
<i>CoMo/MCM41</i>	400°C	20 bars	Stainless-Steel réacteur micro flux	2006	[37]
<i>MCM48</i>					
<i>MoS₂-Ni nanocomposites</i>	250-350°C	1 bar	Stainless-Steel microréacteur passage unique	2006	[38]
<i>WO₃/γ-Al₂O₃</i>	350°C	1 bar	Tube quartz (inner diamètre 8 mm), réacteur micro flux	2002	[39]
<i>CMOS/Al₂O₃</i>	-----	1 bar	microréacteur passage unique	2001	[40]
<i>NiMoS/Al₂O₃</i>	-----	1 bar	microréacteur passage unique	2001	[40]
<i>CoNiMoS/Al₂O₃</i>	350°C	1 bar	microréacteur passage unique	2001	[40]
<i>MoS₂</i>	350°C	-----	Microréacteur flux continu	2000	[41]
<i>Pt-Pd/FSM16</i>	400°C	-----	réacteur à lit fixe	1999	[42]
<i>Pt-Rh/FSM16</i>	400°C	-----	réacteur à lit fixe	1999	[42]
<i>Pt-Rh nanoparticule/FSM16</i>	350°C	-----	réacteur à lit fixe	1999	[42]
<i>Pt/FSM16</i>	350°C	1 bar	réacteur à lit fixe	1997	[43]
<i>Mo₂N/Al₂O₃</i>	360°C	1 bar	réacteur sous flux	1996	[44]
<i>Mo₂C/Al₂O₃</i>	420°C	1 bar	réacteur sous flux	1996	[44]
<i>MoO/γ-Al₂O₃</i>	400°C	1 bar	Tube quartz (inner diamètre 8 mm)	1983	[45]

Les divers couples possibles (CoMo, NiMo, CoW, NiW) sont choisis en fonction de la réaction recherchée. D'une manière générale, les catalyseurs CoMo sont d'excellents catalyseurs d'HDS, mais sont moins actifs en HDN et hydrogénation des aromatiques en comparaison avec NiMo. Certaines de ces formules catalytiques sont parfois dopées par le phosphore. Les teneurs sont généralement comprises entre 10 % et 15 % en poids de Mo et 3 à 5 % en poids de Co ou Ni [46]. A l'état de précurseur oxyde, le molybdène déposé sur l'alumine se présente sous trois formes en fonction de la teneur. Le Tableau 6 ci-dessous résume les données de la littérature :

Tableau 6 : Configuration du Mo en fonction de la teneur

<i>Teneur (atome de Mo/nm²)</i>	<i>Raie caractéristique en Raman ν (M=O)</i>	<i>Configuration du Mo</i>	<i>Réf.</i>
<i>[Mo] < 0.6</i>	920 cm ⁻¹	Mo en symétrie pseudotétraédrique	[46]
<i>0.6 < [Mo] < 4</i>	952 cm ⁻¹	Polymolybdates (recouvrement non uniforme)	[47]
<i>Monocouche : [Mo] > 3~4</i>	818 et 996 cm ⁻¹	MoO ₃	[48]

En général, chaque étape de préparation détermine les propriétés finales du catalyseur. Okamoto et al. [49–51] ont étudié l'influence du volume de solution d'imprégnation et du processus de séchage. Ces auteurs ont montré que lors de l'imprégnation à sec, l'étape de séchage semble fortement influencer la distribution de l'espèce oxomolybdène [49], alors que dans le cas d'une imprégnation à l'équilibre, les espèces de Mo sont bien dispersées et leur distribution est homogène quelles que soient les conditions de préparation. Ils montrent aussi que, si le séchage est rapide, sous pression réduite, on observe une forte ségrégation des oxydes de molybdène à la surface du support [51].

5.2 Procédure classique de préparation

De manière générale, la préparation d'un catalyseur d'hydrodésulfuration (Figure 10) consiste à imprégner un support par une solution aqueuse contenant des précurseurs métalliques. L'imprégnation est suivie d'une maturation pour que la solution pénètre bien dans les pores du support et d'un séchage pour éliminer le solvant. Le solide obtenu peut ensuite subir une calcination pour obtenir les phases oxydes, et éliminer les éventuels contres-ions gênants, avant d'être sulfuré pour former la phase active.

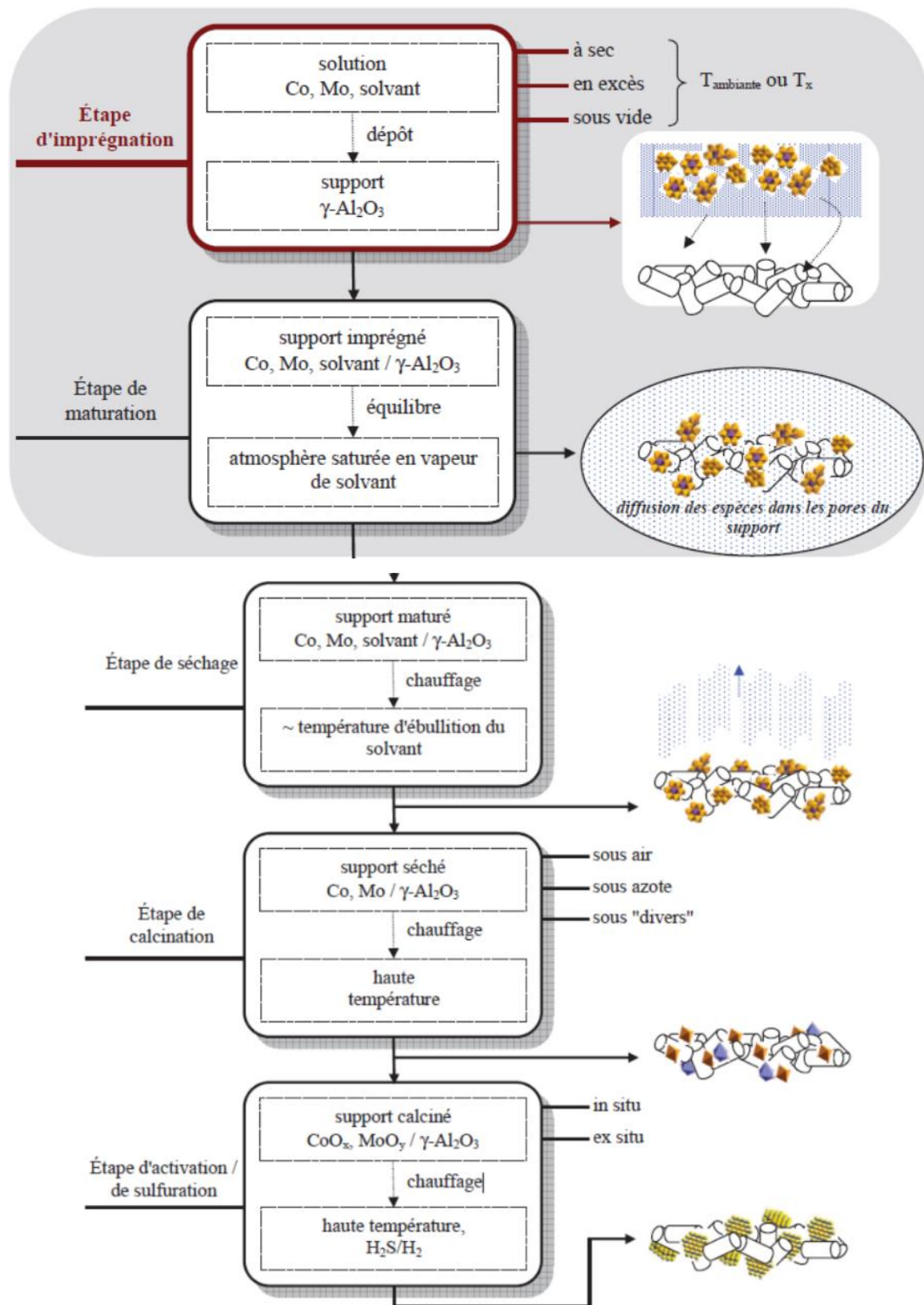


Figure 10 : Schéma classique de la préparation des catalyseurs d'HDS [52]

L'imprégnation à l'équilibre (ou en excès), consiste à immerger le support dans un volume de solution (souvent largement) supérieur au volume poreux du support en maintenant le système sous agitation pour améliorer les échanges entre la solution et le support. Un équilibre est

finalement atteint après diffusion des différentes espèces dans les pores du support. Cependant, cette méthode ne permet pas de maîtriser la quantité d'éléments déposés et la quantité de solvant à éliminer n'est pas négligeable, d'autant plus qu'une séparation par filtration ou centrifugation est nécessaire. Néanmoins, elle permet d'obtenir des informations utiles à la compréhension de l'imprégnation qui sont inaccessibles dans le cas d'une imprégnation à sec : le pH de la solution en excès, la quantité des éléments effectivement adsorbés sur le support et restant en solution. L'imprégnation à sec consiste, quant à elle, à introduire un volume de solution d'imprégnation égal (en fait légèrement supérieur) au volume poreux du support, il suffit ainsi de choisir la concentration du sel en solution pour contrôler la quantité de métal déposé. En effet, l'évaporation de l'eau lors du séchage entraîne le dépôt de tout le métal présent dans la solution. Le sel de métal utilisé doit être facilement décomposable en oxyde (ou métal) d'une part et en composés gazeux d'autre part lors de l'étape de calcination. L'intérêt évident de cette technique est de contrôler la quantité de sel déposé de façon simple. Cela permet de "forcer" la teneur en élément à déposer et d'éviter l'étape de filtration, tout en économisant une quantité non négligeable de solvant. C'est pourquoi cette méthode est utilisée en industrie. Cependant, ce type d'imprégnation peut entraîner un dépôt grossier menant à des catalyseurs dont les particules métalliques sont moins bien dispersées sur le support, la méthode de préparation standard est historiquement basée sur l'utilisation de sels d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt comme précurseurs métalliques.

L'alumine de haute pureté et, plus précisément, l'alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) est traditionnellement utilisée dans la préparation de support de catalyseurs d'HDS pour son bon rapport surface BET/prix et sa grande résistance mécanique.

Dans ce travail, les paramètres que nous allons varier seront principalement la nature du support, et la teneur en sel, les autres paramètres liés aux étapes de préparation (Tableau 7) seront identiques à ceux utilisés couramment industriellement et au laboratoire.

Tableau 7 : Paramètres à considérer lors de la préparation des catalyseurs d'HDS [53]

		<i>Paramètres</i>
<i>Matières Premières</i>	Support	Nature, Acidité (point isoélectrique), Texture, Structure, Impuretés
	Solution	Nature du sel, C, pH, Solubilité, Solvant, ligand
<i>Etapes de préparation</i>	Imprégnation	Type (excès, à sec)
	Maturation	durée, Atmosphère (humidité)
	Séchage	Nature du gaz, T ° (+ vitesse de la montée en température, durée du palier)
	Calcination	Temps, Nature du gaz (Air, N ₂ , O ₂ ...), T ° (+ vitesse de la montée en température, durée du palier)
	Conservation	Atmosphère

5.3 La phase active

La phase active est obtenue par sulfuration du précurseur oxyde. Le processus de sulfuration consiste à traiter le catalyseur par un mélange gazeux H_2/H_2S (10 % en H_2S) à haute température (entre 350 et 400 °C) pendant plusieurs heures, elle conduit à la formation de cristallites dispersées sur le support.

- Catalyseurs non promus :

Chaque cristallite est composée par l'empilement de 1 à 5 feuillets de MoS_2 de structure hexagonale compacte [47,54]. La Figure 10 distingue les plans de bord (Edge plane), sur lesquels sont localisés les sites actifs, les plans de base (basal plane) qui sont chimiquement inertes puisque les atomes de soufre qui les composent sont fortement liés.

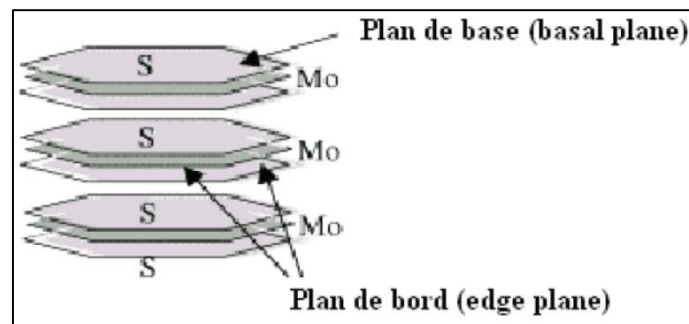


Figure 10 : Structure cristalline de MoS_2 [54]

Ainsi, les bords des feuillets seraient actifs pour l'hydrogénation et l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène, alors que seule l'hydrogénation aurait lieu aux sites bordant les feuillets situés aux extrémités des particules de MoS_2 . Une modification de la sélectivité du catalyseur serait alors possible par la variation de l'empilement des feuillets [54]. Les catalyseurs MoS_2 non promus ne sont pas utilisés en HDT des coupes pétrolières car la phase sulfure pure est peu active. L'ajout d'un promoteur tel que le cobalt ou le Nickel conduit à des catalyseurs mixtes ($CoMoS$ ou $NiMoS$) présentant une activité bien supérieure en HDS. Leur structure est détaillée dans le paragraphe suivant.

- Catalyseurs promus :

Parmi le grand nombre de métaux de transition étudiés dans la littérature, il a été montré que les systèmes $Co(Ni)MoS$ et $NiWS$ constituaient les catalyseurs les plus viables économiquement pour l'HDS [55]. Lors de l'ajout de nickel ou de cobalt, on observe un gain d'activité catalytique correspondant à un maximum pour un rapport promoteur / (promoteur + molybdène) de l'ordre de 0.3 à 0.4 [56]. La structure de la phase active des catalyseurs promus a été sujette à de nombreuses controverses surtout quant à la position du cobalt dans le réseau. Les deux modèles couramment retenus sont le modèle de Delmon et le modèle de Topsøe.

- Le modèle de Delmon : modèle de synergie de contact et du contrôle à distance
« Remote Control »

Ce modèle (Figure 11) donne une interprétation du rôle promoteur du cobalt à travers un effet de synergie à l'interface des deux types de cristallites CoMoS et MoS_2 [57,58].

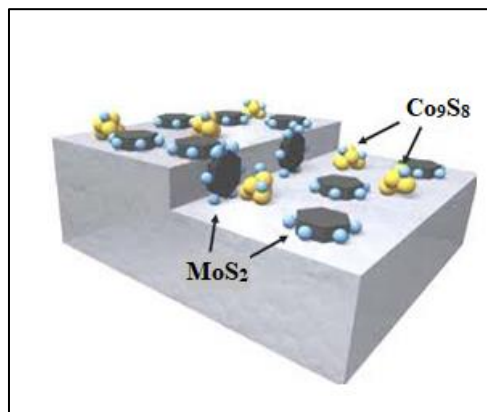


Figure 11 : Modèle de synergie de contact et du contrôle à distance [58]

L'effet promotionnel du cobalt pourrait avoir lieu :

- Par un transfert électronique à la jonction des deux entités MoS_2 et Co_9S_8 , modifiant ainsi la densité électronique des sites actifs.
- Par un transfert d'une l'espèce hydrogène, probablement de la phase Co_9S_8 à MoS_2 , Co_9S_8 dissociant les molécules de dihydrogène présentes dans la phase gaz.

Cependant, il est difficile de proposer que Co_9S_8 soit à l'origine de l'effet promoteur car dans le cas des catalyseurs à faible teneur en Co ($\text{Co}/\text{Mo} < 0.4$), la phase Co_9S_8 n'est pas caractérisée alors que l'activité en HDS du catalyseur est élevée. Par contre, dans le cas de catalyseurs de forte teneurs en Co ($\text{Co}/\text{Mo} > 1$), dans lesquels les espèces de Co_9S_8 sont caractérisées, l'activité catalytique est faible [59].

- Le modèle de Topsoe :

Topsoe et al. [60] ont établi un modèle dit « CoMoS ». Ce modèle (Figure 12) est devenu le modèle de référence pour les catalyseurs sulfurés promus.

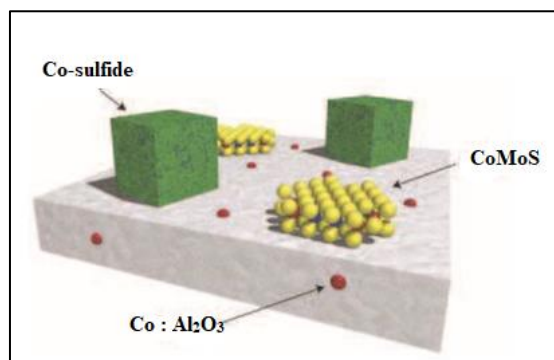


Figure 12 : Modèle de Topsoe [59]

Cette phase mixte « CoMoS » est constituée des cristallites de MoS₂ où le cobalt Co serait en position de décoration des cristallites de MoS₂ dans le même plan que le molybdène Mo.

Le modèle de Topsoe est actuellement le plus largement utilisé pour expliquer l'effet promoteur. De plus, il a été montré que, selon la température de sulfuration, deux phases de type « CoMoS » pourraient exister [60]:

- CoMoS type I : Les nanofeuillets sont faiblement empilés. Cette phase prédomine pour de faibles températures de sulfuration (400°C) et est la moins active de deux phases. Elle est caractérisée par de fortes interactions avec le support via le pont Al-O-Al.
- CoMoS type II : Les feuillets de MoS₂ sont fortement empilés. Cette phase prédomine aux fortes températures de sulfuration (600°C). Les interactions avec le support sont quasi inexistantes (liaisons de Van der Waals). Cette phase serait la plus active.

Plus récemment [62] des modélisations basées sur les calculs de DFT (théorie de la densité fonctionnelle) ont montré que la morphologie des feuillets de MoS₂ (Figure 13) et la stabilité des sites périphériques étaient sensibles aux conditions de sulfuration et d'hydrotraitement, et plus particulièrement aux rapports de pression partielle P_{H₂S}/P_{H₂}. Ainsi, selon Lauritsen et al. [63] avec un rapport molaire H₂S/H₂ de 500, les feuillets de MoS₂ auraient une morphologie triangulaire alors qu'avec un rapport H₂S/H₂ proche de 0,1 (conditions de sulfuration classiques), les feuilles de MoS₂ auraient une forme hexagonale tronquée [60].

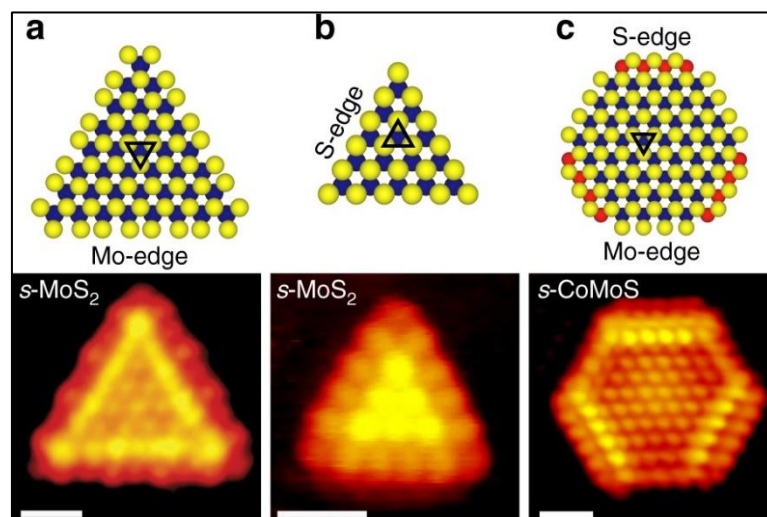


Figure 13 : Modèles de boules (vue de dessus) et images STM à résolution atomique de nanoclusters Co – Mo – S [62]

5.4 Ajout d'un dopant

L'ajout du phosphore permettrait d'améliorer l'activité des catalyseurs CoMo/Al₂O₃. Celui-ci est habituellement ajouté dans la solution d'imprégnation sous forme d'acide phosphorique H₃PO₄. Il a été démontré que l'effet dopant est influencé fortement par la méthode d'imprégnation, à savoir les imprégnations successives ou simultanées, et la teneur en phosphore [64]. Pour des teneurs faibles en phosphore [65,66], le système présente de meilleures performances alors que pour des teneurs trop élevées, le catalyseur est empoisonné [66,67]. Certains auteurs attribuent à cet élément la chute de l'aire spécifique des solides par bouchage des pores. Il a été également montré que lorsque la teneur en P est très importante, une partie de ce phosphore n'est pas fortement liée au support et peut se réduire en phosphine lors de l'activation, cette phosphine empoisonnerait alors les sites actifs [66]. Certains travaux ne notent aucun effet promotionnel en HDS du thiophène sur des catalyseurs de type CoMoP/Al₂O₃, où le phosphore est imprégné préalablement sur l'alumine seule [66]. La plupart des travaux s'accordent à dire que le phosphore interagit fortement avec le molybdène et la surface alumine, par l'intermédiaire de groupement OH et modifie donc les propriétés chimiques et physiques du support [65,68]. En plus, par la présence du phosphore, la texture du catalyseur est fortement modifiée [64] et la stabilité thermique de l'alumine est améliorée [66]. La préimprégnation de P sur l'alumine [69] diminue la dispersion de Mo à l'état oxyde lors de la préparation des catalyseurs Mo/Al₂O₃. En effet, le phosphore interagit avec les groupements OH des supports responsables de la dispersion du Mo. En revanche, lorsque le phosphore et le molybdène sont imprégnés ensemble (CoMoP), il y a une augmentation de la dispersion de molybdène. Il a été montré qu'il y avait une formation en solution d'un hétéropolyanion du type P₂Mo₅O₂₃⁶⁻ [70–72], le rapport P/Mo= 2/5 est le rapport idéal puisqu'il correspond à la stœchiométrie pour former ce composé. En plus, la solubilité des sels d'ammonium de cet HPA étant supérieur à celle de l'heptamolybdate d'ammonium, on évite ainsi la précipitation à haute teneur en Mo conduisant ainsi à une distribution plus uniforme du Mo [69,70].

Par ailleurs, il a été rapporté que l'utilisation de sels de phosphates (NH₄H₂PO₄) à la place de l'acide phosphorique H₃PO₄ modifie fortement la distribution du phosphore et du molybdène [73]. Clark et Oyama [74] ont observé une forte interaction entre les espèces Mo et P et la surface de l'alumine, ce qui entraîne ainsi une augmentation de la dispersion des métaux et une amélioration des activités d'HDS et d'HDN. Griboval et al. [75] ont également montré qu'à faible teneur en P, le seul effet positif était une amélioration de la dispersion due à une augmentation de la solubilité.

6. Etude des supports

Diverses méthodologies, telles que l'amélioration de la préparation, ou de l'activation des catalyseurs ont été utilisées pour améliorer les performances du catalyseur d' HDS [76–78]. La mise au point d'un nouveau support a fait l'objet d'une attention particulière car les performances HDS reposent fermement sur la nature physicochimique du support [79–81].

Ainsi, une énorme diversité de matériaux tels que γ - Al_2O_3 [82,83], SiO_2 [84–86], ZrO_2 [53], TiO_2 [87] ainsi que d'autres matériaux méso-poreux [88,89] ont été utilisés comme supports pour les catalyseurs HDS. Dans les paragraphes suivants nous examinons les principaux résultats obtenus sur les supports les plus étudiés.

6.1 L'alumine

6.1.1 Généralités

L'ensemble des solides appelés alumine couvre un grand nombre des produits ayant des propriétés et d'applications variées [90]. Euzan et al. [91] regroupent quatre classes d'alumine:

- la boehmite AlOOH
- l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$: bayerite, gibbsite et norstrandite
- les alumines de transitions obtenues à partir du traitement thermique des hydrates d'alumine telles que les alumine γ , δ , ρ , χ , η , θ
- la phase thermodynamiquement stable de l'oxyde d'aluminium α -alumine (ou corindon).

Les supports à base d'alumine sont utilisés dans les formulations catalytiques pour ces quatre raisons principales :

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

6.1.2 Alumine comme support pour les catalyseurs d'HDS

Laurenti et al. [92] ont observé un gain d'activité pour les catalyseurs non promus en utilisant la δ -alumine comme support au lieu de la γ -alumine. Li et al. [93] ont rapporté l'utilisation d'alumine comportant des phases mixtes γ et δ . Les catalyseurs ont été préparés par

imprégnation à l'humidité naissante de sels de Co et de Mo. Ils ont attribué l'augmentation de l'activité à l'interaction plus faible entre le support et la phase active.

L'alumine de type γ reste le support le plus utilisé pour les catalyseurs d'HDS en raison de ses propriétés mécaniques (résistance) et texturales (aire spécifique de 100 à 400 m²/g) attrayantes, ses caractéristiques acide-base inhérentes et de ses propriétés physico-chimiques de surface variables [94]. Un des rôles les plus importants de l'alumine est de maintenir une bonne dispersion de la phase active à la surface [95] grâce aux groupements –OH qui peuvent réagir fortement avec les phases oxydes au cours de la calcination [96]. L'alumine présente un caractère amphotère avec un point isoélectrique entre 7 et 9 [97].

La préparation conventionnelle du catalyseur Mo/Al₂O₃ est réalisée par la méthode d'imprégnation à humidité naissante avec une solution de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ de pH 6. Une forte interaction entre le molybdate et la surface conduit à la formation d'une monocouche et/ou de petits groupements de type polymolybdates (selon la teneur en Mo) [98]. L'activité catalytique n'est pas seulement influencée par la distribution du molybdène mais également par l'acidité du support [66,67]. En effet, les sites acides peuvent accélérer la réaction d'hydrogénation, ainsi que d'hydrodésulfuration et d'hydrodézotation par activation d'hydrogène [99]. Par conséquent, dans le but d'améliorer l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement, de nombreuses méthodes ont été développées pour augmenter l'acidité du support γ -Al₂O₃. Il a été reporté que l'acidité de γ -Al₂O₃ peut être augmentée par l'incorporation de B, F et P dans le réseau cristallin de γ -Al₂O₃ [100], ou par l'ajout de Nb₂O₅, SiO₂, TiO₂ ou de zéolite lors de la préparation de γ -Al₂O₃ [85,101].

Par contre, une forte interaction entre le métal et le support provoque une perte apparente d'une partie du molybdène et du promoteur soit dans la masse de l'alumine, soit en forte liaison avec la surface de l'alumine, ce qui rend difficile l'étape de sulfuration [25,102]. En effet, il a été montré que pour des catalyseurs Co(Ni)Mo/Al₂O₃, les ions Co et Ni peuvent réagir avec le support et occuper des sites tétraédriques de l'alumine et former des espèces aluminates de cobalt ou de nickel (CoAl₂O₄, NiAl₂O₄) selon les conditions de préparation [60]. Des divergences existent quant à la sulfurabilité du cobalt tétraédrique. D'après Topsoe et al. [60], le cobalt tétraédrique n'est pas sulfurable. En revanche, Van Veen et al. [81] ont montré qu'une partie du cobalt tétraédrique peut être sulfurée. En outre, Vissenberg et al. [103] ont montré que la forte interaction entre W et Al₂O₃ rend difficile la sulfuration du catalyseur. Quand le système NiW est supporté sur l'alumine, la sulfuration est favorable aux conditions de faible température et haute pression de H₂S/H₂ alors que sur le titane (l'interaction W-TiO₂ est plus faible), une

faible température et une pression de H_2S/H_2 atmosphérique sont suffisantes pour sa sulfuration. Li et al. [93] ont rapporté que l'interaction métal-support (MSI) pourrait être affaiblie de manière appropriée en diminuant le nombre de groupes hydroxyle en surface, conduisant ainsi à une activité en HDS améliorée. Liu et al. [89] et Li et al. [104] ont constaté qu'une diminution de l'acidité de Lewis du support d'alumine peut affaiblir la MSI, ce qui augmente l'activité HDS du catalyseur $CoMo/Al_2O_3$ dans l'HDS du thiophène et du 4,6-diméthylthiophène. Lors de l'étude d'une série de catalyseurs $CoMo/Al_2O_3$ préparés avec différentes formes cristallines d'alumine (γ , δ , θ et $\alpha-Al_2O_3$), Wang et al. [105] ont également rapporté que l'alumine δ présente l'activité en HDS et HDN la plus élevée car ce support possède moins de groupes hydroxyle de surface. Ceci entraîne une interaction métal-support réduite et ainsi un taux de sulfuration plus élevé des phases actives [105]. Traditionnellement, les catalyseurs supportés sont synthétisés par imprégnation [106]. Huang et al. [107] ont proposé un procédé de dépôt hydrothermal pour la préparation d'un catalyseur Co_4Mo_{12}/Al_2O_3 qui présente une activité plus élevée pour l'HDS du dibenzothiophène (DBT) que ses homologues préparés par imprégnation à l'humidité naissante. Ce gain d'activité est expliqué par la sulfuration directe sans calcination qui affaiblit l'interaction métal-support et améliore l'empilement des plaques MoS_2 . De plus, le contact intime entre les atomes de Co et de Mo et le rapport Co/Mo élevé dans Co_4Mo_{12} garantissent une concentration élevée de phase active de type CoMoS.

6.1.3 Modification du support/Rôle de l'acidité

Divers additifs peuvent être utilisés pour modifier les propriétés du support. Des résultats contradictoires ont été rapportés dans la littérature concernant leurs effets sur les propriétés du support d'alumine et du catalyseur HDS. Par exemple, Li et al. [108] ont montré que l'addition de bore sur le support alumine permet d'augmenter l'acidité du support et ainsi la dispersion de la phase active pour un catalyseur CoMo. Ramirez et al. [109] ont montré que l'effet promotionnel du bore sur l'activité en HDS atteint son maximum à 0,8% en poids de B. En revanche, Perez-Martinez et al. [110] ont trouvé une diminution de l'activité en HDS du diesel lors de la modification du support par ajout de B, Na ou K. Cette diminution a été attribuée à des modifications dans la distribution des espèces Co et Mo à l'état d'oxyde. Lafitau et al. [111] ont observé une interaction plus faible entre les métaux et l'alumine en présence de bore. D'autre part, Houalla et Delmon [112] ont révélé que l'addition de bore favorise l'interaction entre le cobalt et l'alumine dans les catalyseurs $CoMo/Al_2O_3$. Giraldo et Centeno [113] ont déclaré que les catalyseurs de type CoMo ou NiMo supportés sur alumine modifiée par différentes quantités de B_2O_3 (4-14% en poids) ne permettent pas d'obtenir une meilleure activité en HDS pour une faible teneur en bore. Saleh et al. [114] ont étudié l'effet de l'ajout de bore (0 à 5%) sur

l'alumine en synthétisant des catalyseurs CoMo par la méthode d'imprégnation à humidité naissante. Les résultats indiquent que le catalyseur contenant 5% de B présente les meilleures performances catalytiques en HDS du DBT par augmentation de l'acidité.

En effet de nombreuses études [115,116] ont souligné que l'activité et la sélectivité des catalyseurs ne sont pas seulement liées à la réductibilité, la taille et l'empilement des phases actives, mais aussi fortement influencées par les propriétés acides des supports, en particulier l'acidité de Bronsted [99]. En plus du bore, l'ajout de fluor, ou de silice à l'alumine a ainsi également été étudié [99,117,118]. Marafi et al. [119] ont montré que l'acidité accrue obtenue par ajout de F pouvait favoriser les activités en HDS et HDN avec un effet électronique potentiel sur les sites de MoS₂. Zepeda et al. [120] ont étudié l'effet de l'introduction de phosphore sur les activités HDS et HDN de NiMoS/Al-Si et ont trouvé que l'acidité du support induite par P pouvait améliorer l'activité d'hydrogénation. Chen et al. [121] ont modifié l'acidité des catalyseurs CoMo supportés par l'alumine en utilisant le bore comme agent acide et démontré clairement que l'acidité de Bronsted du support pourrait influencer les propriétés électroniques des phases MoS₂ et CoMoS, ce qui est bénéfique pour l'activité HDS. Ding et al. [122,123] ont comparé trois catalyseurs contenant de la zéolite avec un catalyseur NiW/Al₂O₃ conventionnel et ont trouvé que les catalyseurs ayant plus de sites acides présentaient des activités HDN et HDS beaucoup plus élevées. Garrido al. [124] ont montré que le catalyseur NiMo/Al₂O₃ présente une forte concentration de sites acides de Lewis comparé à NiMo/MgO-Al₂O₃ et NiMo/TiO₂-Al₂O₃ ce qui explique l'activité HDS du DBT la plus élevée pour ce catalyseur.

Tang et al. [125] ont préparé des catalyseurs bimétalliques CoMo en utilisant des nanofibres de zéolithe et postulent que la forte acidité du support pourrait favoriser la migration de l'hydrogène vers les sites actifs.

Les études ci-dessus indiquent clairement que la modification du support permet d'améliorer dans certains cas les performances catalytiques. Cependant, certains chercheurs considèrent que la modification de l'acidité du support n'est pas la cause de cette amélioration et que l'élément ajouté joue davantage sur les propriétés structurales. Ding et al. [122] ont montré que les agents acides F et B agissent uniquement en influençant l'état de dispersion des espèces actives et que l'acidité modifiée ne montre aucun effet sur l'activité intrinsèque des sites réactifs, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par Rocha et al. [126] et Qu et al. [127]. L'ajout d'agents acides avec des quantités différentes, influe sur les propriétés structurales, la dispersion et la morphologie de la phase active et l'interaction métal-support [100,128].

Han et al. [129] ont préparé deux catalyseurs bimétalliques NiMoS₂/Al₂O₃ dopés au F, ayant à peu près les mêmes compositions, propriétés texturales, mais un seul contenant des sites acides

de Bronsted sur la surface de l'alumine. Ils ont suggéré un effet électronique des sites acides de Bronsted sur les sites MoS_2 voisins favorisant l'amélioration des activités en HDS et HDN de la quinoléine (Q) et du dibenzothiophène (DBT). Cependant il reste très difficile de corrélérer directement la variation de la performance catalytique avec la modulation des propriétés acides.

6.2 La silice

6.2.1 Généralités

La silice est composée de tétraèdres de SiO_4 reliés entre eux par les sommets. La flexibilité de la liaison Si-O-Si est à l'origine de la grande variété de silices existantes (cristallisées comme le quartz ou bien amorphe comme les silices poreuses) [130]. Les propriétés du catalyseur dépendent de plusieurs paramètres liés au choix de la silice, notamment [131] :

- propriétés de structure : une silice est définie comme une surface plane ou bien comme une structure composée de grains de silice, qui lui confèrent une porosité particulière en termes de surface spécifique, volume poreux et distribution de taille des pores.
- propriétés de surface : la surface d'une silice est constituée de fonctions silanols ($\equiv\text{Si-OH}$), qui lui confèrent un caractère hydrophile et de fonctions siloxanes ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), qui sont hydrophobes et relativement inertes chimiquement.
- propriétés texturales: la surface d'une silice possède une rugosité et une résistance propres, qui sont déterminantes pour les applications.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la silice mésoporeuse SBA-15.

6.2.2 Silice mésoporeuse SBA-15 (*Santa-Barbara acides*)

Les silices mésoporeuses ($2\text{nm} < D < 50\text{nm}$) sont perçues comme un prolongement ou une sous-famille des zéolites qui sont des matériaux microporeux ($D < 2\text{ nm}$). Les zéolithes ne peuvent être utilisées que pour des réactifs de tailles assez réduites (0.5 à 1.2 nm), la réaction tenant lieu à l'intérieur de la structure zéolitique [132]. En 1990, Yanagisawa et al. [133] ont découvert les premières silices mésoporeuses qui présentent des pores plus grands que les zéolithes avec les mêmes avantages :

- une très grande surface spécifique.
- une grande capacité d'adsorption.
- un arrangement ordonné.
- une distribution de la taille des pores étroite.

Les silices mésoporeuses se déclinent aujourd'hui sous de nombreuses familles, qui se différencient par la structure des pores qui peuvent être lamellaires, cubiques, ou hexagonales à l'intérieur de leur matrice de silice [134].

Une première famille, appelée M41S, est synthétisée en 1992 grâce à une contribution de la «Mobil Research and Development Corporation» à Princeton dans le *New Jersey* [135].

Une deuxième famille appelée SBA-15 est synthétisée en 1998 par Zhao et al [136] à l'université de Santa Barbara en *Californie*. Cette famille est utilisée dans le cadre de cette étude puisqu'elle est particulièrement étudiée dans le domaine de la catalyse pour ces propriétés :

- parois épaisses et donc une grande stabilité thermique.
- le contrôle de la taille de ses pores peut permettre une sélectivité d'adsorption.

La synthèse de la SBA-15 nécessite l'utilisation d'un copolymère tribloc (généralement non ionique) comme agent directeur de la structure et d'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS), d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) ou d'orthosilicate de tétrapropyle (TPOS) comme source de silice [136–138] ce qui donne un réseau 2-D avec un long canal 1-D [139–141]. L'unité d'oxyde de propylène forme la partie hydrophobe tandis que les unités d'oxyde d'éthylène forment la partie hydrophile [142–144].

Dans une synthèse typique, l'agent dirigeant la structure (par exemple, Pluronic P123 : bloc-poly(éthylène oxyde)-bloc-poly(propylène oxyde)-bloc-poly(éthylène oxyde), de formule $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H} = \text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ est dissous sous agitation dans une solution d'eau et de HCl 2M. Ensuite, la quantité nécessaire d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) est ajoutée à 35 °C. Cette solution aqueuse de copolymère tribloc et de TEOS est maintenue sous agitation pendant 20 h pour le vieillissement [145–148]. À ce stade de la préparation, le contrôle du pH est d'une importance capitale, car la formation de SBA-15 hexagonal ordonné avec des pores uniformes jusqu'à 30 nm ne peut se produire qu'en milieu fortement acide, c'est-à-dire à $\text{pH} \approx 1$ [136,137,149]. Dans le cas où le pH d'une solution sera supérieur à celui du point isoélectrique de la silice, c'est-à-dire à $\text{pH} 2-6$, aucune précipitation ou formation de gel de silice ne se produit. La formation de silice désordonnée ou amorphe a été observée pour la synthèse effectuée à pH neutre (≈ 7) [137]. Zhao et al. [136,137,149] ont rapporté la synthèse d'une variété de silices mésoporeuses de type SBA en utilisant des copolymères tribloc non ioniques comme matrice. Ce type de tensioactif est très intéressant, car il est facilement séparable, non toxique, biodégradable et peu coûteux [136]. La synthèse réalisée avec ces agents de surface se fait généralement dans des solutions à faible pH ($\text{pH} \approx 2$), où l'interaction se produit par un mécanisme $\text{S}^0\text{H}^+\text{X}^-\text{I}^+$ (S^0H^+ étant l'agent de surface lié par hydrogène à un ion hydronium, X^- l'ion chlorure et I^+ la silice protonée) [149]. Le mélange est ensuite vieilli à 80 °C pendant la nuit. Le solide obtenu est filtré, lavé avec de l'eau déionisée, séché d'abord à l'air à température ambiante, puis calciné lentement 6h à 500°C (1°C/min).

L'étape de calcination est déterminante car elle influence les propriétés texturales finales du matériau. D'après Zhao et al. [136], une calcination à 500°C conduit à la formation de SBA-15 avec un espacement d'inter-réseau de 74.5-320 Å entre les (100) plans, un volume de pores allant jusqu'à 0.85 m³.g⁻¹ et une épaisseur de paroi de silice de 31-64 Å.

L'effet des conditions de synthèse sur la texture et les propriétés structurales des matériaux SBA-15 a été étudié par Klimova et al. [138] en utilisant un modèle statistique construit à partir d'une conception factorielle complète à deux niveaux. Les différences de texture et de structure induites par le changement des conditions de synthèse (température de la réaction de formation du gel, ainsi que température et temps de l'étape de vieillissement) ont été examinées en termes de mécanisme de formation du SBA-15 en présence de Pluronic P123. L'analyse statistique a montré que les températures de synthèse et de vieillissement avaient une influence sur les propriétés de texture et de structure des matériaux SBA-15. Leur augmentation induit une augmentation de la surface spécifique, du volume poreux, du diamètre des pores et diminue la surface des micropores. Par rapport à la température de vieillissement, il a été constaté que le temps de vieillissement du gel a un effet moins marqué, à l'exception de la surface des micropores, qui continue à diminuer avec l'augmentation du temps de vieillissement [138].

La figure 14 résume les 5 étapes de la synthèse [150] :

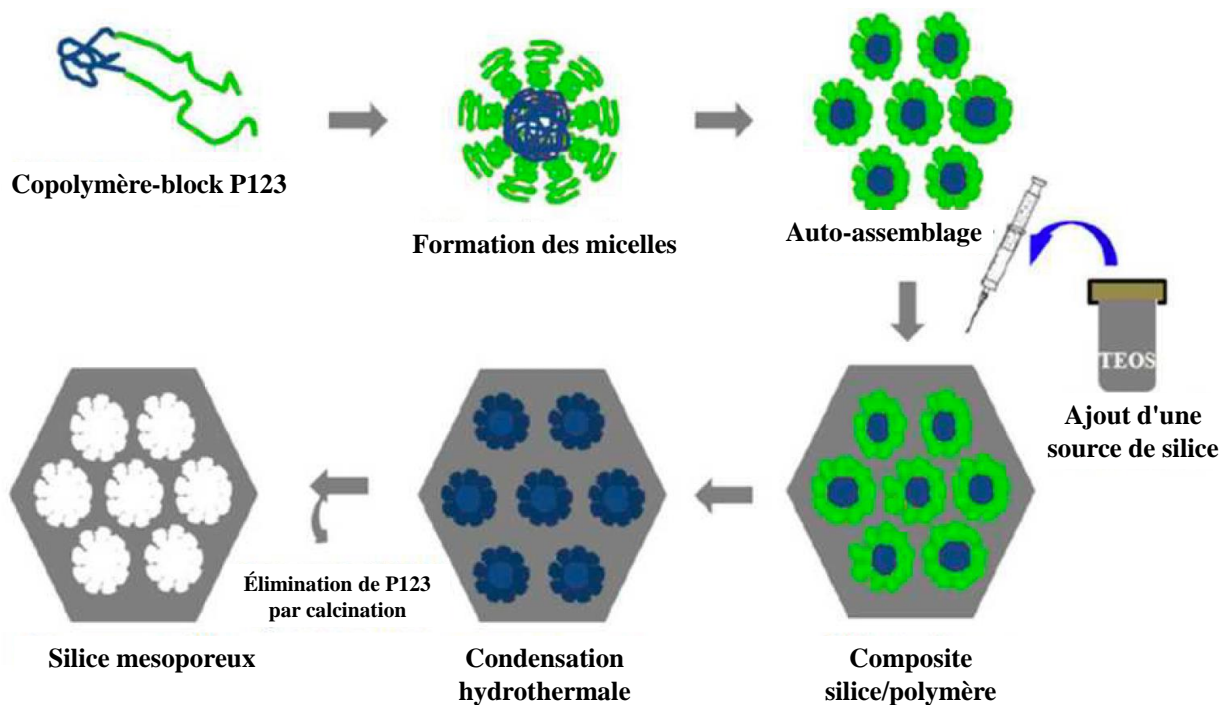


Figure 14 : Voie de synthèse pour la préparation de la SBA-15

- la formation des micelles de surfactant en solution aqueuse acide lors de la dissolution du Pluronic P123 dans une solution de HCl à 1.9 mol/L.
- la stabilisation des micelles en solution lors du chauffage à 40°C.
- les étapes d'hydrolyse et de condensation lors de l'ajout du précurseur de silice (TEOS ou TMOS).
- la condensation des parois siliciques lors du traitement hydrothermal.
- la combustion du surfactant lors de la calcination.

En raison de la synthèse avec le Pluronic P123, des micropores sont générés, perpendiculaires au canal hexagonal, qui pénètrent la paroi de la silice pendant la synthèse. La taille des micropores et des mésopores est variable, en fonction du traitement thermique pendant la synthèse. Les micropores dans la paroi des mésopores du SBA-15 sont créés à partir des chaînes d'oxyde d'éthylène plus hydrophiles du tensioactif, qui pénètrent dans la paroi de silice pendant la synthèse et quittent la microporosité après la calcination [151–155]. Ce système à double porosité fait des matériaux SBA le choix idéal pour les applications d'adsorption et de catalyse. La modification de la microporosité dépend également du rapport entre la source de silice et le P123 dans le mélange de départ, puisque ce rapport affecte le réseau de siloxane dans les parois des pores et modifie ainsi la microporosité [156–158]. La morphologie et la taille des particules de silice mésoporeuse peuvent être contrôlées de différentes manières, en fonction des taux relatifs d'hydrolyse et de condensation de la source de silice et du mode d'interaction entre le polymère de silice en croissance et les matrices assemblées. Les différentes morphologies des matériaux SBA-15 (tige, sphère, prisme hexagonal) peuvent être obtenues en variant les paramètres de synthèse ou en utilisant des co-solvants, des co-tensioactifs ou en ajoutant divers sels inorganiques [159,160].

6.2.3 Silice comme support en HDS

L'existence d'une interaction chimique entre le molybdène et la silice est controversée dans la littérature. Certains auteurs ont identifié la formation d'hétéropolycomposés (HPC) de type SiMo ou CoSiMo [161,162] issue de l'interaction de la silice avec Mo et/ou Co. Okamoto et al. [163,164] quant à eux montrent qu'une interaction plus ou moins forte du métal avec le support conduit à des phases CoMoS différentes ce qui conditionne l'activité catalytique. La phase CoMoS de type I est principalement formée sur Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ alors que la phase CoMoS de type II est dominante sur SiO₂ en raison de plus faibles interactions entre le métal et le

support. Ces auteurs ont montré que l'activité catalytique de la phase CoMoS/SiO₂ est alors plus élevée que celle de la phase CoMoS supportée sur alumine, oxyde de titane ou zircon.

Cependant il est souvent reporté dans la littérature que la silice conduit à des catalyseurs ayant une activité plus faible que l'alumine [165]. Cela a été attribué à la faible interaction entre le molybdène et la silice qui conduit à une faible dispersion du molybdène à la surface du support [98,163] entraînant la formation de cristallites de MoO₃ après calcination, et le frittage des particules MoS₂ au cours de la sulfuration. Venezia et al. [166] ont préparé des catalyseurs à base de Co supporté sur β-Al₂O₃, SiO₂, MCM-41, par la méthode d'imprégnation humide et par la méthode de précipitation en présence de carbonate de sodium. Ils ont montré que parmi les catalyseurs imprégnés par voie humide, ceux supportés sur la silice mésoporeuse amorphe et ordonnée (en particulier MCM-41) présentaient une activité en HDS du thiophène plus élevée due à la formation de l'espèce Co₃O₄ facilement réductible. La performance catalytique des catalyseurs préparés par précipitation est différente. L'espèce Co₃O₄ est uniquement observée dans le catalyseur supporté sur alumine qui est alors le plus actif.

6.2.4 SBA-15 comme support

La SBA-15 est un support utilisé pour la synthèse des matériaux catalytiques grâce à ses propriétés texturales intéressantes, telles que de grandes surfaces spécifiques (supérieures à 1000 m².g⁻¹), des pores de taille uniforme (dans la gamme de 4 à 30 nm), et des parois d'armature épaisses. Le rapport surface/volume élevé, les compositions variables et la grande stabilité thermique rend la SBA-15 intéressante pour l'incorporation de diverses molécules actives, [158,167,168].

Vradman et al. [169] ont étudié l'effet du dépôt de la phase WS₂ dans les canaux nanotubulaires d'un substrat de silice pure SBA-15 (à des charges allant jusqu'à 60 % en poids) sur l'activité HDS des catalyseurs à base de sulfure W/SBA-15 et Ni-W/SBA-15. La sonication d'une boue contenant du SBA-15 avec une structure cristalline hexagonale bien définie dans une solution de W(CO)₆-soufre-diphénylméthane a donné une phase amorphe WS₂ à l'intérieur des mésopores. Ni a été introduit dans le précurseur WS₂/SBA-15 par imprégnation avec une solution aqueuse d'acétate de nickel, séchage sous vide à température ambiante et sulfuration. Il a été constaté que l'augmentation de la teneur en Ni jusqu'à un rapport Ni/W d'environ 0.4 dans le catalyseur augmentait l'activité en HDS. Le catalyseur NiW/SBA-15 optimisé présentait une activité HDS (DBT) 1.4 fois supérieure à celle d'un catalyseur commercial sulfuré Co-Mo/Al₂O₃ [169].

Dhar et al. [170] ont démontré que les catalyseurs CoMo et NiMo supportés par la SBA-15 sont sensiblement plus actifs en HDS du thiophène que leurs homologues supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparés de manière similaire. En outre, les données d'activité des catalyseurs à base de SiO_2 ont révélé que la surface du SBA-15 diffère de celle de la silice amorphe en ce qui concerne l'interaction avec le molybdène et les fonctionnalités d'hydrotraitement [170].

Sampieri et al. [171] ont préparé des catalyseurs $\text{MoS}_2/\text{SBA-15}$ et $\text{MoS}_2/\text{MCM-41}$ avec des charges de Mo pouvant atteindre 20 % sans endommager sérieusement la structure de support. Quelle que soit la charge en Mo et le support, une dispersion élevée de la phase active a été observée par analyse TEM. Pour les catalyseurs supportés sur SBA-15, les feuillets de MoS_2 semblent être orientés de manière aléatoire à l'intérieur des pores [171].

La performance en HDS du DBT et du 4,6-DMDBT pour des catalyseurs à base de sulfure de NiMo/SBA-15 a été rapportée par Ren et al [172]. Pour ces catalyseurs, l'effet de la variation du rapport atomique Ni/Mo a été étudié. Il a été constaté que le rapport atomique optimal de Ni/Mo était de 0.25. Le catalyseur avec ce rapport atomique Ni/Mo optimisé a montré une excellente performance dans la réaction HDS du 4,6-DMDBT réfractaire. L'activité HDS de cet échantillon était supérieure à celle d'un catalyseur industriel KF-848 (un catalyseur NiMo conçu pour les applications à haute pression) testé dans les mêmes conditions de réaction. Les catalyseurs ayant un rapport atomique Ni/Mo compris entre 0.25 et 0.5 ont montré une activité comparable avec cet échantillon de référence. Ces auteurs ont proposé que l'amélioration de l'activité en HDS des catalyseurs supportés sur SBA-15 pourrait être due à sa plus grande capacité d'hydrogénation par rapport à celle d'un catalyseur commercial [172].

Une tentative intéressante d'améliorer l'activité HDS des catalyseurs NiMo/SBA-15 par l'utilisation d'une formulation ternaire de catalyseur Ni-Mo-W a été rapportée par Mendoza-Nieto et al. [173]. Les catalyseurs ont été préparés par co-imprégnation (NiMoW) et par mélange mécanique (NiMo-NiW), et leurs activités ont été comparées à celles des catalyseurs bimétalliques NiMo(W)/SBA-15. Il a été constaté que le catalyseur trimétallique NiMoW/SBA-15 préparé par co-imprégnation présentait la plus forte activité en HDS des composés modèles [173].

Lizama et al. [174] ont rapporté l'effet des hétéropolyacides ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) comme précurseurs de la phase active ainsi que l'effet de différents promoteurs (Co contre Ni) chargés sur les catalyseurs Mo(W)/SBA-15 sur la performance HDS du 4,6-DMDBT. Les résultats de la caractérisation des catalyseurs ont montré que les hétéropolyacides supportés par la SBA-15 étaient bien dispersés et conservaient leur structure Keggin caractéristique après calcination 2h à 350 °C. Contrairement au Co, l'utilisation du Ni comme promoteur a entraîné

une baisse significative de la température de réduction des espèces d'oxydes métalliques. Les catalyseurs Mo/SBA-15 et W/SBA-15 à promoteur de Ni ont tous deux montré une activité élevée dans la réaction 4,6-DMDBT HDS, qui était plus élevée que celle de l'échantillon de référence NiMo/Al₂O₃. Ces résultats ont permis de conclure que la SBA-15 est un bon support et que les hétéropolyacides, en tant que précurseurs de la phase active, sont prometteurs pour la préparation de nouveaux catalyseurs d'HDS Ni-Mo et Ni-W [174].

Une étude comparative sur l'utilisation de deux différents précurseurs en phase active, l'hétéropolyacide de type Keggin, le H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) et le métatungstate d'ammonium dans la synthèse de catalyseurs W à base de Ni, supportés par la SBA-15 ou γ -alumine, a été rapportée par les mêmes auteurs [175,176]. Il a été constaté que la structure de Keggin était préservée dans le précurseur d'oxyde supporté sur la SBA-15, alors qu'elle était partiellement détruite sur γ -Al₂O₃, en raison de la forte interaction du HPW avec ce support. Les catalyseurs supportés sur la SBA-15 ont montré une meilleure performance catalytique que ceux supportés sur γ -alumine, et l'utilisation de précurseur d'hétéropolyacide a entraîné une nouvelle augmentation de l'activité catalytique. Une étude comparative des catalyseurs NiW a été développée en déposant un sel de Ni de l'hétéropolyacide 12-tungstophosphorique (H₃PW₁₂O₄₀) sur du SBA-15 modifié par Al, Ti et W [175,176].

6.3 Oxydes mixtes

6.3.1 SiO₂-Al₂O₃

Les applications des matériaux à base de silice seule restent limitées en raison de la nature catalytique inactive inhérente au matériau mésoporeux non modifié. L'utilisation des oxydes mixtes SiO₂-Al₂O₃ comme supports d'HDS a alors été reportée [177–180]. La dispersion du molybdène semble diminuer avec l'augmentation de la teneur en SiO₂ dans le support. Cela a été attribué en partie à la diminution du nombre de groupes OH accessibles, Mo étant connu pour interagir avec les groupes hydroxyles basiques à la surface du support [180]. L'augmentation de la teneur en SiO₂ conduit à une chute de l'activité en HDS du thiophène et en HYD de 1-hexène tandis que l'activité en hydrocraquage de l'isooctène augmente [180]. Cependant, La Parola et al. [181] ont étudié l'activité en HDS de catalyseurs CoMo supportés sur des supports mixtes Al₂O₃-SiO₂ et ont constaté que l'activité maximale est obtenue en utilisant un support mixte Al₂O₃-SiO₂ à 34% pds de SiO₂. La performance catalytique a été reliée à la dispersion et à la réductibilité de l'espèce active.

Les résultats concernant l'impact d'un ajout de Si restent controversés dans la littérature. La modification de l'alumine γ en introduisant du silicium permettrait de réduire la forte interaction

entre les métaux actifs et la surface responsable d'une perte d'activité du catalyseur [182,183]. Il a été reporté dans la littérature que la modification du support par ajout de Si peut améliorer la dispersion et la sulfuration de la phase active [13,184,185], diminuer l'interaction métal-support [186,187] et modifier la génération de sites acides de Bronsted (Al-OH-Si) [187,188]. Les supports d'alumine modifiée par Si ont été préparés soit par incorporation de Si à la surface de l'alumine soit par modification structurale de l'alumine.

L'étape d'imprégnation est généralement réalisée selon les techniques classiques d'imprégnation à humidité naissante. Une méthode d'imprégnation alternative par dépôt à l'équilibre (Equilibrium Deposition Filtration method) a cependant été développée [190]. Pour le dépôt des espèces Mo et/ou Co sur la surface de l'alumine cette technique a donné lieu à des catalyseurs plus actifs que ceux préparés par les techniques d'imprégnation conventionnelles [191,192]. Plus précisément, il a été prouvé que les catalyseurs CoMo/ γ -Al₂O₃ préparés par cette technique étaient environ 30 % plus actifs en HDS que les catalyseurs correspondants préparés selon les techniques d'imprégnation classiques. Cela a été attribué à la dispersion relativement élevée de la phase supportée. Des catalyseurs CoMo/Al₂O₃-SiO₂ de différents teneurs en SiO₂ (1-5-10-20-30 % pds SiO₂) ont été préparés par cette technique par Varkos et al. [193]. Les résultats ont montré que l'activité est maximale pour le catalyseur contenant 20% de SiO₂. La teneur en Si joue sur le rapport Mo tétraédrique/Mo octaédrique et la quantité d'aluminate de cobalt formée. Kaluza et al. [194] ont proposé une nouvelle méthode, appelée «imprégnation en suspension» ou «épandage assisté par eau», basée sur la réaction de MoO₃ avec le support Al₂O₃-SiO₂ dans l'eau. Son principal avantage réside dans le fait qu'après la formation de la monocouche saturée de MoO₃, la réaction s'arrête et la surface de support n'est donc pas surchargée de phase tridimensionnelle de MoO₃, qui conduit à de faibles activités de HDS. Un traitement à haute température n'est pas nécessaire et le seul sous-produit est l'eau dégagée pendant le séchage. Il a été démontré que ce procédé convient au dépôt de MoO₃ sur les supports acides SiO₂-Al₂O₃. L'activité en HDS du benzothiophène la plus élevée a été observée sur un catalyseur CoMo/SiO₂-Al₂O₃ avec 17% en poids d'Al₂O₃. Dalama et Stanislaus [195] ont étudié l'activité en HDS du gazole d'une série de catalyseurs CoMo sur l'alumine γ et sur un support mixte Al₂O₃-SiO₂ contenant 30% pds de SiO₂. La solution d'imprégnation utilisée contient ou non un agent chélatant. Une hydrodésulfuration profonde du diesel (S < 15 ppm) a été obtenue sur un catalyseur à forte charge en Mo et en Co développé sur le support Al₂O₃-SiO₂.

Plus récemment, des catalyseurs CoMo ont été développés en utilisant l'imprégnation conventionnelle à l'humidité naissante à partir de silices mésoporeuses modifiées par Al

[87,196,197]. Une étude sur des catalyseurs CoMo/Al-Si préparés par sol-gel avec différents rapports Al/Si a montré qu'un maximum d'activité est obtenu pour un rapport Al/Si ≈ 2 [181]. Ce résultat a été attribué à la résistance et à la polarisabilité différente des liaisons Mo-O-Al ou Mo-O-Si responsables de la dispersion finale et de la réductibilité du Mo [140]. Kunisada et al. [198] ont optimisé la teneur en silice dans le support alumine-silice pour des catalyseurs de type NiMo. Des teneurs en silice de 50 % et 27 % ont permis d'obtenir les activités les plus élevées en HDS du gazole, performance attribuée à une grande surface spécifique et volume poreux. La teneur de 27 % a également été reportée par Nakano et al. [199] comme la valeur optimale en HDS du gazole indépendamment des conditions des préparations. La silice-alumine amorphe (AAS), ayant une acidité plus élevée et une plus grande surface que l'alumine, a été décrite comme l'un des supports les plus prometteurs pour les réactions HDS et HDN [200]. Le Mo non promu ou Co-promu sur AAS a l'avantage d'une interaction métal-support plus faible par rapport à ceux supportés sur l'alumine.

6.3.2 SBA15- Al_2O_3

Comme nous l'avons vu au paragraphe 6.2.4, la silice SBA-15 s'avère être un support intéressant pour une application en HDS. Des auteurs se sont alors intéressés à la modification de cette silice dans le but d'obtenir un support mixte conduisant à des catalyseurs plus performants. Des catalyseurs ont ainsi été préparés en introduisant des groupements fonctionnels à l'intérieur de la SBA-15, par exemple Al, Ti, Ce, Zr soit directement par co-condensation ou par post-synthèse. Le greffage de la surface mésoporeuse avec divers groupes fonctionnels (c'est-à-dire amines, thiol, nitriles, halogénures, etc.) a été auparavant étudié par divers chercheurs [201–204].

➤ Modulation du diamètre des pores

Le contrôle du diamètre des pores du support est d'une importance capitale pour les catalyseurs d'hydrotraitement à base de SBA-15. Pour étudier l'effet des différents diamètres de pores, les catalyseurs sur support SBA-15 ayant des diamètres de pores dans la gamme 5-20 nm ont été sélectionnés pour l'hydrotraitement du gazole lourd [205–207].

Pour les catalyseurs NiMo/Al-SBA-15, Chandra Mouli et al. [207] ont utilisé des méthodes de modification directe et post-synthèse pour incorporer l'aluminium dans la SBA-15. Dans les approches directes et post-synthèse, le sulfate d'aluminium et l'hexafluoroaluminate d'ammonium ont été respectivement utilisés comme source d'aluminium. Dans la synthèse directe, le diamètre de pore le plus élevé est de 7 nm. Les analyses DRX à petits angles et TEM ont confirmé que la modification du support avec l'hexafluoroaluminate d'ammonium (post-synthèse) conduit au support Al-SBA-15 avec un diamètre de pore supérieur à 10 nm. La

structure de SBA-15 s'effondre pour une taille de diamètre de pores de 13 nm. Les catalyseurs sulfurés à base de Ni-Mo/Al-SBA-15 ont été testés dans l'HDT du gazole lourd effectué dans un réacteur à lit fluidisé continu [207]. Il a été constaté que les activités en HDS et HDN augmentent avec l'augmentation du diamètre des pores jusqu'à 13 nm, puis diminuent. Cette diminution est reliée à l'effondrement de la structure observé et à la mauvaise dispersion des métaux sur les supports. En conséquence, l'échantillon NiMo/Al-SBA-15 préparé par la méthode de post-synthèse a montré la plus grande activité de HDS dans l'hydrotraitement du gazole lourd [207].

➤ ***Propriétés d'oxydoréduction et d'acidité***

Le matériau pur SBA-15 n'a pas d'acidité de Brønsted. Ainsi, des efforts considérables ont déjà été déployés pour créer des sites acides dans les matériaux à base de silice par la substitution des atomes de Si^{4+} par des ions Al^{3+} [207–212]. De plus, la substitution des ions Si^{4+} du SBA-15 par des ions étrangers (Al^{3+} , Ti^{4+} ou Zr^{4+}) est une méthode efficace pour améliorer la stabilité du catalyseur et permet d'obtenir des catalyseurs ayant des propriétés d'oxydoréduction [132]. La modification du support SBA-15 avec des ions Al^{3+} peut être réalisée par des méthodes de synthèse directe ou par des modifications post-synthèse.

➤ ***Synthèse directe***

Macias Esquivel et al. [213] ont rapporté la synthèse de catalyseurs NiMo supportés sur Al-SBA-15 en utilisant des solutions acides de précurseurs Mo pour éviter la réaction du molybdène avec les parois des mésopores et pour préserver la disposition des pores hexagonaux du support. En outre, lorsque des catalyseurs HDS NiW supportés sur Al-SBA-15 ont été préparés en utilisant des solutions acidifiées de HCl, de métatungstate d'ammonium et de nitrate de nickel, à un pH de ≈ 1.0 , l'intégrité du support SBA-15 a été préservée. Après calcination, les précurseurs d'oxyde ont montré des diamètres de pores dans la gamme de 5.4 à 6.6 nm. L'augmentation de l'épaisseur des parois observée après l'imprégnation de Ni et W a été interprétée comme étant due au recouvrement des parois des pores par des métaux. Il a été constaté que l'incorporation d'aluminium augmentait la transformation du 4,6-DMDBT. L'amélioration de l'activité globale en HDS est liée au nombre plus élevé de sites de nickel insaturés par coordination associés au sulfure de molybdène (phase Ni-Mo-S) [213].

Vedachalam et al. [209] ont également utilisé Al-SBA-15 comme support pour les catalyseurs NiMo sulfurés. Le support a été préparé par la méthode hydrothermale conventionnelle. Les activités obtenues en HDS et HDN d'un gazole léger (LGO) sont comparables à celles obtenues avec un catalyseur classique à base de sulfure de NiMo/ Al_2O_3 dans des conditions de réaction qui se rapprochent de la pratique industrielle [209].

Kumaran et al. [211,212] ont étudié l'effet du rapport Si/Al (entre 10 et 40) dans le support Al-SBA-15 sur les fonctionnalités catalytiques des catalyseurs Mo et Co(Ni)Mo supportés. Les supports mixtes ont été préparés par une méthode de synthèse directe en utilisant l'isopropoxyde d'aluminium comme source d'Al. Les auteurs ont conclu que l'introduction de Al dans le support joue un rôle sur la dispersion du molybdène et le nombre de vacances d'anions sur les sites périphériques de Mo [211]. L'effet de la charge en Mo et de l'incorporation du promoteur (Co ou Ni) a été étudié. La caractérisation du catalyseur par spectroscopie RMN et IR a indiqué que l'Al était principalement incorporé dans la structure de la SBA-15 [212]. Le diamètre moyen des pores de la SBA-15 est de 6,6 nm, tandis que pour les matériaux à base d'Al-SBA-15, il est proche de 7,8 nm. Une étude comparative de la réductibilité des catalyseurs par la technique de réduction programmée en température (TPR) a été présentée. Il a été rapporté que quand le rapport Si/Al augmente on observe une diminution de la réduction du molybdène et parallèlement une diminution de l'activité en HDS du thiophène [212]. Cependant les catalyseurs supportés sur Al-SBA-15 montrent une activité beaucoup plus grande pour l'hydrogénation [211,212].

➤ *Post-synthèse (greffage)*

Mouli et al. [207] ont comparé les méthodes de préparation par synthèse directe et post-synthèse pour la préparation de catalyseurs NiMo/Al-SBA-15 (rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$). Dans la méthode de synthèse directe, lorsque la quantité de HCl dans le gel de synthèse est réduite, la teneur en aluminium dans le produit final est plus importante. Cela est attribué à l'influence du pH lors de la synthèse. Le greffage de support post-synthèse avec Al a été effectué dans la gamme de pH de 9.0 ± 0.5 en utilisant de l'hexafluoroaluminate d'ammonium comme précurseur d'Al. Au cours de ce processus, l'Al a été incorporé dans le cadre du SBA-15, ce qui a permis d'obtenir l'acidité et le diamètre de pore requis. La méthode de post-synthèse a permis d'obtenir des catalyseurs ayant un diamètre de pore beaucoup plus élevé (dans la gamme de 10.6 à 18.2 nm) que ceux obtenus par la méthode de synthèse directe (7.0 nm). En conséquence, les catalyseurs sulfurés NiMo/Al-SBA-15 préparés par la méthode de post-synthèse ont montré une activité plus élevée dans l'hydrotraitement du gazole lourd que leurs homologues préparés par la méthode de synthèse directe [207].

La méthode de post-synthèse du greffage de la SBA-15 avec de l'Al a été utilisée par Esquivel et al. [213] pour la préparation de catalyseurs NiMo/Al-SBA-15 [208,213]. Pour obtenir des supports Al-SBA-15 avec un rapport atomique Si/Al de 15 et 30, la quantité requise de SBA-

15 a été dispersée dans l'hexane anhydre contenant différentes quantités d'isopropoxyde d'aluminium. Les études ont démontré que l'Al-SBA-15 mésoporeux hautement ordonné, avec une forte teneur en aluminium et une grande stabilité hydrothermale, pouvait être synthétisé par un traitement hydrothermal à haute température et avec ajustement du pH. Les résultats de la caractérisation du catalyseur ont montré que les deux supports de Al-SBA-15 présentaient des espèces d'Al réparties de manière homogène dans les parois, et que le diamètre des pores était d'environ 6,6 nm [208,213]. L'activité catalytique des catalyseurs NiW/Al-SBA-15 a été évaluée dans la réaction HDS du 4,6 DMDBT. Les résultats ont montré que, par rapport aux catalyseurs supportées sur γ -Al₂O₃ et SBA-15, les catalyseurs supportés sur Al-SBA-15 présentaient une meilleure activité en HDS [213]. Les auteurs expliquent cette augmentation de l'activité par la présence de sites acides de Bronsted, une plus grande dispersion de la phase WS₂ et la présence d'une plus grande quantité de sites insaturés par coordination (CUS) dans les catalyseurs sulfurés [208,213].

L'effet du rapport Si/Al utilisé pour les supports Al-SBA-15 préparés par la méthode de post-synthèse a été étudié par Klimova et al. [214]. Il a été constaté que l'activité en HDS du 4,6-DMDBT des catalyseurs à base de sulfure de NiMo augmente avec l'incorporation d'Al dans le support SBA-15, atteignant un maximum à un rapport molaire Si/Al de 20. Ceci s'explique par la forte dispersion des phases actives de Ni et Mo et par la participation des sites acides de Bronsted du support [214].

L'influence de l'ajout de métaux nobles, notamment du platine, sur les supports SBA-15 et Al-SBA-15 en HDS du thiophène a été rapportée [216,217]. Les supports Al-SBA-15 ont été préparés par une méthode de greffage utilisant une solution d'isopropoxyde d'aluminium (Al(OC₃H₇)₃) et d'hexane. Le catalyseur Pt/Al-SBA-15 présente une activité en HDS plus élevée que celle obtenue avec Pt/SBA-15 et un catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃ [216,217]. L'ajout d'Al permet d'obtenir une acidité du catalyseur et une dispersion de Pt plus élevées. Une étude FTIR de l'adsorption du thiophène a conclu que l'interaction entre la molécule de thiophène et les sites acides de Bronsted du support Al-SBA-15 est plus forte que celle observée avec le support SBA-15. Un mécanisme de réaction possible proposé par Kanda et al. [217] pour le catalyseur Pt/Al-SBA-15 hautement actif implique l'activation de l'hydrogène sur les particules de Pt et l'activation du thiophène sur les sites acides de Bronsted du support mixte.

7. Conclusion

L'étude bibliographique a montré que la littérature est abondante concernant les catalyseurs utilisés en hydrodésulfuration des coupes pétrolières. Les catalyseurs les plus utilisés restent les solides de type CoMo(P) supportés sur le support alumine γ -Al₂O₃. Cependant afin d'augmenter les performances catalytiques de ces systèmes les oxydes mixtes (Al-SiO₂), les silices amorphes SBA-15 et les silices amorphes modifiées par l'alumine en tant que supports de Mo, CoMo, NiMo sont envisagés et apparaissent prometteurs. Ces supports sont préparés selon plusieurs méthodes et les effets de la préparation sur les propriétés physicochimiques sont étudiés. Néanmoins le support et les catalyseurs ne sont pas toujours caractérisés et parfois seules les données sur l'activité sont disponibles pour indiquer que les catalyseurs sur support d'oxydes mixtes donnent des résultats équivalents ou supérieurs à ceux des catalyseurs commerciaux. Il n'existe pas suffisamment de données pour parvenir à un consensus sur les facteurs déterminants responsables de cette augmentation d'activité. L'augmentation des lacunes en anions, l'augmentation de la dispersion et l'altération des interactions métal-support, mesurées par la réductibilité et la sulfurabilité, sont souvent rapportés comme raisons possibles. Cependant, l'altération de la structure, de la composition et des propriétés du site actif peuvent être évoqués. En outre, le degré d'interaction de MoS₂ avec le support est également un paramètre clé. L'influence de la composition du support, des méthodes de préparation, sur la nature et la dispersion des phases oxydes et sulfures n'est pas clair dans la littérature et les résultats restent souvent controversés voire contradictoires. Des connaissances sont donc nécessaires pour nous permettre de mieux comprendre et exploiter le potentiel de ces matériaux.

Le travail de thèse propose donc une étude ciblée sur l'influence des supports utilisés sur la nature et la dispersion des phases oxydes et sulfures pour une application en HDS : Al₂O₃, SBA-15 et supports mixtes (Si-Al₂O₃ et Al-SBA-15). La thèse se propose d'étudier dans un premier temps l'effet de la teneur de silice déposée sur deux supports d'alumine différents et l'effet de la teneur en Mo sur la genèse des catalyseurs du type catalyseurs Mo, CoMo et CoMoP supportés sur Al et Al-Si. Une étude de l'effet de la méthode de préparation des catalyseurs sera également présentée. Enfin pour comparaison la silice SBA-15 sera utilisée comme support de départ et modifiée par incorporation d'Al pour la préparation des catalyseurs CoMoP/SBA-15 et CoMoP/Al-SBA-15.

8. Références

1. IEA – International Energy Agency Available online: <https://www.iea.org> (accessed on Jun 1, 2020).
2. L'évolution de la consommation mondiale de pétrole Available online: http://samuel.benoit.online.fr/fr/petrole-consommation-mondiale-evolution-pic-petrolier-hubbert-peak-oil-chine-inde-npi?feedback=closest_match (accessed on Jun 1, 2020).
3. Nicola, M.; Alsafi, Z.; Sohrabi, C.; Kerwan, A.; Al-Jabir, A.; Iosifidis, C.; Agha, M.; Agha, R. The socio-economic implications of the coronavirus pandemic (COVID-19): A review. *Int J Surg* **2020**, *78*, 185–193, doi:10.1016/j.ijssu.2020.04.018.
4. K. Rhodes, A. U.S. refiners make complex-model RFG as they prepare for next hurdle. **1998**, *96*, 22–27.
5. Ierodiakonou, D.; Zanutti, A.; Coull, B.A.; Melly, S.; Postma, D.S.; Boezen, H.M.; Vonk, J.M.; Williams, P.V.; Shapiro, G.G.; McKone, E.F.; et al. Ambient air pollution, lung function, and airway responsiveness in asthmatic children. *J. Allergy Clin. Immunol.* **2016**, *137*, 390–399, doi:10.1016/j.jaci.2015.05.028.
6. Ghanbari Ghozakali, M.; Heibati, B.; Naddafi, K.; Kloog, I.; Oliveri Conti, G.; Polosa, R.; Ferrante, M. Evaluation of Chronic Obstructive Pulmonary Disease (COPD) attributed to atmospheric O₃, NO₂, and SO₂ using Air Q Model (2011-2012 year). *Environ. Res.* **2016**, *144*, 99–105, doi:10.1016/j.envres.2015.10.030.
7. LES GAZ D'ÉCHAPPEMENT DES MOTEURS DIESEL CANCEROGENES. **2012**, *5*.
8. Lelieveld, J.; Evans, J.S.; Fnais, M.; Giannadaki, D.; Pozzer, A. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature* **2015**, *525*, 367–371, doi:10.1038/nature15371.
9. Nasri, N.S.; Jones, J.M.; Dupont, V.A.; Williams, A. A Comparative Study of Sulfur Poisoning and Regeneration of Precious-Metal Catalysts. *Energy Fuels* **1998**, *12*, 1130–1134, doi:10.1021/ef980104j.
10. Song, C. An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel. *Catalysis Today* **2003**, *86*, 211–263, doi:10.1016/S0920-5861(03)00412-7.
11. Hatanaka, S.; Yamada, M.; Sadakane, O. Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 3. Selective Catalytic Cracked Gasoline Hydrodesulfurization on the Co–Mo/γ-Al₂O₃ Catalyst Modified by Coking Pretreatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 1748–1754, doi:10.1021/ie9707351.
12. Cao, Z.; Du, P.; Duan, A.; Guo, R.; Zhao, Z.; lei Zhang, H.; Zheng, P.; Xu, C.; Chen, Z. Synthesis of mesoporous materials SBA-16 with different morphologies and their application in dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Chemical Engineering Science* **2016**, *155*, 141–152.
13. Editor, D.J.S. A review of: “Hydrotreating Catalysis Science and Technology” Topsøe, H., Clausen, B.S., and Massoth, F.E., Springer-Verlag New York, 1996. ISBN No. 3-540-60380-8 Price not available at time of review. *Fuel Science and Technology International* **1996**, *14*, 1465–1465, doi:10.1080/08843759608947653.
14. Dutriez, T. Chromatographie multidimensionnelle : vers une caractérisation moléculaire étendue des charges type distillat sous vide et la compréhension de leur réactivité à l'hydrotraitement. thesis, Paris 6, 2010.
15. Moschopedis, S.E.; Speight, J.G. Oxygen functions in asphaltenes. *Fuel* **1976**, *55*, 334–336, doi:10.1016/0016-2361(76)90035-1.
16. Seifert, W.K.; Teeter, R.M. Identification of polycyclic aromatic and heterocyclic crude oil carboxylic acids. *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 750–758, doi:10.1021/ac60289a002.
17. Babich, I.V.; Moulijn, J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review☆. *Fuel* **2003**, *82*, 607–631, doi:10.1016/S0016-2361(02)00324-1.
18. An, S. The Reaction Mechanisms of H₂S Decomposition into Hydrogen and Sulfur: Application of Classical and Biological Thermodynamics. *Journal of Thermodynamics & Catalysis* **2017**, *8*, 1–8, doi:10.4172/2157-7544.1000186.
19. Hossain, M.N.; Park, H.C.; Choi, H.S. A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil. *Catalysts* **2019**, *9*, 229, doi:10.3390/catal9030229.
20. Bose, D. Design Parameters for a Hydro desulfurization (HDS) Unit for Petroleum Naphtha at 3500 Barrels per Day. *World Scientific News* **2015**.
21. Chapitre 78 - Le raffinage du pétrole Available online: <http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo078.htm> (accessed on May 2, 2019).
22. Wang, H.; Iglesia, E. Mechanism and Site Requirements of Thiophene Hydrodesulfurization Catalyzed by Supported Pt Clusters. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1166–1175, doi:10.1002/cctc.201100027.
23. Wang, G.; Chen, G.; Xie, W.; Wang, W.; Bing, L.; Zhang, Q.; Fu, H.; Wang, F.; Han, D. Three-dimensionally ordered macroporous bulk catalysts with enhanced catalytic performance for thiophene hydrodesulfurization. *Fuel Processing Technology* **2020**, *199*, 106268, doi:10.1016/j.fuproc.2019.106268.
24. Ashenaian, S.; Haghghi, M.; Rahemi, N. Hybrid plasma-sono-coprecipitation dispersion of NiMo nanocatalyst over functionalized multiwall carbon nanotube used in hydrodesulfurization of thiophene. *Advanced Powder Technology* **2019**, *30*, 502–512, doi:10.1016/j.apt.2018.12.001.
25. Nath Prajapati, Y.; Verma, N. Hydrodesulfurization of Thiophene on Activated Carbon Fiber Supported NiMo Catalysts. *Energy Fuels* **2018**, *32*, 2183–2196, doi:10.1021/acs.energyfuels.7b03407.
26. Nugrahaningtyas, K.D.; Pratiwi, N.; Herald, E. Desulfurisasi Katalitik Tiofen Menggunakan Katalis CoMo/USY dalam Reaktor Batch. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia* **2018**, *14*, 119–130, doi:10.20961/alchemy.14.1.2368.119-130.
27. Kaluža, L.; Zdražil, M. Relative activity of Niobia-supported CoMo hydrodesulfurization catalyst prepared with NTA: A kinetic approach. *Catalysis Communications* **2018**, *107*, 62–67, doi:10.1016/j.catcom.2018.01.020.
28. Al-zaqri, N.; Alsalmeh, A.; Adil, S.F.; Alsaleh, A.; Alshammari, S.G.; Alresayes, S.I.; Alotaibi, R.; Al-Kinany, M.; Siddiqui, M.R.H. Comparative catalytic evaluation of nickel and cobalt substituted phosphomolybdic acid catalyst supported on silica for hydrodesulfurization of thiophene. *Journal of Saudi Chemical Society* **2017**, *21*, 965–973, doi:10.1016/j.jscs.2017.05.004.
29. Kanda, Y.; Matsukura, Y.; Sawada, A.; Sugioka, M.; Uemichi, Y. Low-temperature synthesis of rhodium phosphide on alumina and investigation of its catalytic activity toward the hydrodesulfurization of thiophene. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *515*, 25–31, doi:10.1016/j.apcata.2016.01.040.
30. Rao, B.G.; Matte, H.S.S.R.; Chaturbedy, P.; Rao, C.N.R. Hydrodesulfurization of Thiophene over Few-Layer MoS₂ Covered with Cobalt and Nickel Nanoparticles. *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 419–422, doi:10.1002/cplu.201300012.
31. Tserin, Y.; Popovitz-Biro, R.; Feldman, Y.; Tenne, R.; Komarneni, M.R.; Yu, Z.; Chakradhar, A.; Sand, A.; Burghaus, U. Synthesis and characterization of WS₂ nanotube supported cobalt catalyst for hydrodesulfurization. *Materials Research Bulletin* **2012**, *47*, 1653–1660, doi:10.1016/j.materresbull.2012.03.053.
32. Griffe, B.; Brito, J.L.; Sierralta, A. Theoretical study of Au/SAPO-11 catalyst and its potential use in thiophene HDS. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *315*, 28–34, doi:10.1016/j.molcata.2009.08.010.
33. Suo, Z.; Lv, A.; Lv, H.; Jin, M.; He, T. Influence of Au promoter on hydrodesulfurization activity of thiophene over sulfided Au–Ni/SiO₂ bimetallic catalysts. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1174–1177, doi:10.1016/j.catcom.2009.01.019.
34. Ge, H.; Li, X.; Wang, J.; Lü, Z.; Qin, Z.; Zhou, L. Study on hydrodesulfurization of thiophene over Mo/Al₂O₃ catalyst presulfided by thiosulfate ammonium. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2009**, *37*, 199–204, doi:10.1016/S1872-5813(09)60016-5.

35. Huang, Z. Characterization and catalytic activity study of SBA-15-supported MoO₃, MoS₂, Ni or Co promoted MoS₂ and Co promoted WS₂. **2008**.
36. Souza, M.; Marinkovic, B.; Jardim, P.; Araujo, A.; Pedrosa, A.; Souza, R. HDS of thiophene over CoMo/AlMCM-41 with different Si/Al ratios. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *316*, 212–218, doi:10.1016/j.apcata.2006.09.030.
37. Hussain, M.; Song, S.-K.; Lee, J.-H.; Ihm, S.-K. Characteristics of CoMo Catalysts Supported on Modified MCM-41 and MCM-48 Materials for Thiophene Hydrodesulfurization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 536–543, doi:10.1021/ie058064b.
38. Cheng, F.Y.; Chen, J.; Gou, X.L. MoS₂-Ni Nanocomposites as Catalysts for Hydrodesulfurization of Thiophene and Thiophene Derivatives. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2561–2564, doi:10.1002/adma.200600912.
39. Bej, S.K.; Dalai, A.K.; Adjaye, J. Kinetics of Hydrodesulfurization of Heavy Gas Oil Derived from Oil-Sands Bitumen. *Petroleum Science and Technology* **2002**, *20*, 867–877, doi:10.1081/LFT-120003718.
40. Dhas, N.A.; Ekhtiarzadeh, A.; Suslick, K.S. Sonochemical Preparation of Supported Hydrodesulfurization Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8310–8316, doi:10.1021/ja010516y.
41. Pedraza, F.; Fuentes, S.; Vrinat, M.; Lacroix, M. Deactivation of MoS₂ catalysts during the HDS of thiophene. Effect of nickel promoter. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Corma, A., Melo, F.V., Mendioroz, S., Fierro, J.L.G., Eds.; 12th International Congress on Catalysis; Elsevier, 2000; Vol. 130, pp. 2867–2872.
42. Sugioka, M.; Morishita, S.; Kurosaka, T.; Seino, A.; Nakagawa, M.; Namba, S. Hydrodesulfurization over noble metals supported on mesoporous silicate MCM-41. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Kiricsi, I., Pál-Borbély, G., Nagy, J.B., Karge, H.G., Eds.; Porous materials in environmentally friendly processes; Elsevier, 1999; Vol. 125, pp. 531–538.
43. Leborg Andalaluna Catalysis Today(1997) Sugioka Et.Al 22:12:19 UTC.
44. Aegerter, P.A.; Quigley, W.W.C.; Simpson, G.J.; Ziegler, D.D.; Logan, J.W.; McCrea, K.R.; Glazier, S.; Bussell, M.E. Thiophene Hydrodesulfurization over Alumina-Supported Molybdenum Carbide and Nitride Catalysts: Adsorption Sites, Catalytic Activities, and Nature of the Active Surface. *Journal of Catalysis* **1996**, *164*, 109–121, doi:10.1006/jcat.1996.0367.
45. Characterization of silica-supported molybdenum oxide and tungsten oxide. Reducibility of the oxidic state versus hydrodesulfurization activity of the sulfided state. *Journal of Catalysis* **1983**, *84*, 275–287, doi:10.1016/0021-9517(83)90001-5.
46. Vuurman, M.A.; Wachs, I.E. In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 5008–5016, doi:10.1021/j100191a051.
47. Kasztelan, S.; Grimblot, J.; Bonnelle, J.P.; Payen, E.; Toulhoat, H.; Jacquin, Y. Preparation of Co-Mo- γ -Al₂O₃ and Ni-Mo- γ -Al₂O₃ catalysts by ph regulation of molybdenum solution. characterization of supported species and hydrogenation activities. *Applied Catalysis* **1983**, *7*, 91–112, doi:10.1016/0166-9834(83)80241-3.
48. Ping Li, C.; M. Hercules, D. Surface Spectroscopic Study of Sulfided Molybdenum Alumina Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, doi:10.1021/j150647a027.
49. Okamoto, Y.; Umeno, S.; Shiraki, Y.; Arima, Y.; Nakai, K.; Chiyoda, O.; Yoshida, H.; Uchikawa, K.; Inamura, K.; Akai, Y.; et al. A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena - Alumina catalyst. Part 4. Preparation parameters and impact index. *Applied Catalysis A: General* **1998**, *170*, doi:10.1016/S0926-860X(98)00067-2.
50. Okamoto, Y.; Arima, Y.; Hagio, M.; Nakai, K.; Umeno, S.; Akai, Y.; Uchikawa, K.; Inamura, K.; Ushikubo, T.; Katada, N.; et al. A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena–alumina catalyst. Part 2. Volume of an impregnation solution. *Applied Catalysis A: General* **1998**, *170*, 329–342, doi:10.1016/S0926-860X(98)00065-9.
51. Okamoto, Y.; Arima, Y.; Nakai, K.; Umeno, S.; Katada, N.; Yoshida, H.; Tanaka, T.; Yamada, M.; Akai, Y.; Segawa, K.; et al. A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena–alumina catalyst. Part 1. Surface area of alumina. *Applied Catalysis A: General* **1998**, *170*, 315–328, doi:10.1016/S0926-860X(98)00064-7.
52. Moreau, J. Rationalisation de l'étape d'impregnation de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de molybdène supportés sur alumine. **2012**.
53. Kasztelan, S. Relations entre propriétés catalytiques et structure des catalyseurs supportés à base de molybdène /. **2020**.
54. Shimada, H. Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance. *Catalysis Today* **2003**, *86*, 17–29, doi:10.1016/S0920-5861(03)00401-2.
55. Pecoraro, T.A.; Chianelli, R.R. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis* **1981**, *67*, 430–445, doi:10.1016/0021-9517(81)90303-1.
56. Ahuja, S.P.; Derrien, M.L.; Le Page, J.F. Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts. *Product R&D* **1970**, *9*, 272–281, doi:10.1021/i360035a003.
57. Eijsbouts, S. On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1997**, *158*, 53–92, doi:10.1016/S0926-860X(97)00035-5.
58. Hagenbach, G.; Courty, Ph.; Delmon, B. Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molybdenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts. *Journal of Catalysis* **1973**, *31*, 264–273, doi:10.1016/0021-9517(73)90333-3.
59. Villa, M.A.L.; García, J.E.G.; Lindner, J.; Sachdev, A.; Schwank, J. Solid state synthesis and characterization of model hydrodesulfurization catalysts.; 1989.
60. Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Candia, R.; Wivel, C.; Mørup, S. Applications of Mössbauer Spectroscopy to the Study of HDS Catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* **1981**, *90*, 1190–1214, doi:10.1002/bscb.19810901204.
61. Topsøe, H. The Role of Co–Mo–S Type Structures in Hydrotreating Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *322*, 3–8, doi:10.1016/j.apcata.2007.01.002.
62. Grønberg, S.S.; Salazar, N.; Bruix, A.; Rodríguez-Fernández, J.; Thomsen, S.D.; Hammer, B.; Lauritsen, J.V. Visualizing hydrogen-induced reshaping and edge activation in MoS₂ and Co-promoted MoS₂ catalyst clusters. *Nature Communications* **2018**, *9*, 2211, doi:10.1038/s41467-018-04615-9.
63. Lauritsen, J.V.; Helveg, S.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Clausen, B.S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F. Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts. *Journal of Catalysis* **2001**, *197*, 1–5, doi:10.1006/jcat.2000.3088.
64. Jian, M.; Prins, R. PREPARATION OF UNIFORMLY DISPERSED MoP/AL₂O₃ CATALYSTS. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* **1995**, *104*, 231–236, doi:10.1002/bscb.19951040409.
65. Kim, S.-H.; Cohen, A.S. Effects of Linking Methods on Detection of DIF. *Journal of Educational Measurement* **1992**, *29*, 51–66, doi:10.1111/j.1745-3984.1992.tb00367.x.
66. Bouwens, S.M.A.M.; Van Der Kraan, A.M.; De Beer, V.H.J.; Prins, R. The influence of phosphorus on the structure and hydrodesulfurization activity of sulfided Co and Co&z,sbnd;Mo catalysts supported on carbon and alumina. *Journal of Catalysis* **1991**, *128*, 559–568, doi:10.1016/0021-9517(91)90313-S.

67. Atanasova, P.; Uchytíl, J.; Kraus, M.; Halachev, T. Effect of calcination and water extraction on the distribution of the active components in the oxide form of phosphorus—nickel—molybdenum/alumina catalysts for hydrodesulfurization. *Applied Catalysis* **1990**, *65*, 53–68, doi:10.1016/S0166-9834(00)81588-2.
68. Smith, K.J.; Sanford, E.C. *Progress in Catalysis*; Elsevier, 1992; ISBN 978-0-08-088751-7.
69. Jian, M.; Prins, R. The effect of phosphorus on the HDN reaction of piperidine, decahydroquinoline and ortho-propylaniline over Ni-MoS₂/Al₂O₃ catalysts. *Catal Lett* **1995**, *35*, 193–203, doi:10.1007/BF00807176.
70. Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P(Si) : préparation de catalyseurs d'hydrotraitement supportés sur alumine Available online: <http://ori.univ-lille1.fr/notice/view/univ-lille1-ori-141436> (accessed on May 2, 2019).
71. Griboval-Constant, A.; Blanchard, P.; Payen, E.; Fournier, M.; Dubois, J.-L. Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co–Mo–P coimpregnation. *Catalysis Today* **1998**, *45*, 277–283, doi:10.1016/S0920-5861(98)00230-2.
72. Cheng, W.-C.; Luthra, N.P. NMR study of the adsorption of phosphomolybdates on alumina. *Journal of Catalysis* **1988**, *109*, 163–169, doi:10.1016/0021-9517(88)90194-7.
73. Kraus, H.; Prins, R. Composition of Impregnation Solutions and Wet Impregnated Mo–P/γ-Al₂O₃ Catalysts as Investigated by ³¹P and ⁹⁵Mo NMR. *Journal of Catalysis* **1996**, *164*, 251–259, doi:10.1006/jcat.1996.0381.
74. Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951703000861> (accessed on May 2, 2019).
75. Griboval, A.; Blanchard, P.; Gengembre, L.; Payen, E.; Fournier, M.; Dubois, J.L.; Bernard, J.R. Hydrotreatment Catalysts Prepared with Heteropolycompound: Characterisation of the Oxidic Precursors. *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 102–110, doi:10.1006/jcat.1999.2633.
76. Hubaut, R.; Altafulla, J.; Rives, A.; Scott, C. Characterization and HDS activities of mixed Fe–Mo sulphides supported on alumina and carbon. *Fuel* **2007**, *86*, 743–749, doi:10.1016/j.fuel.2006.09.012.
77. Da Costa, P.; Manoli, J.-M.; Potvin, C.; Djéga-Mariadassou, G. Deep HDS on doped molybdenum carbides: From probe molecules to real feedstocks. *Catalysis Today* **2005**, *107–108*, 520–530, doi:10.1016/j.cattod.2005.07.166.
78. Ng, F.T.T.; Milad, I.K. Catalytic desulphurization of benzothiophene in an emulsion via in situ generated H₂. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *200*, 243–254, doi:10.1016/S0926-860X(00)00647-5.
79. Egorova, M.; Prins, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃, and Mo/γ-Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis* **2004**, *225*, 417–427, doi:10.1016/j.jcat.2004.05.002.
80. Pedernera, E.; Reimert, R.; Nguyen, N.L.; van Buren, V. Deep desulfurization of middle distillates: process adaptation to oil fractions' compositions. *Catalysis Today* **2003**, *79–80*, 371–381, doi:10.1016/S0920-5861(03)00066-X.
81. van Veen, J.A.R.; Gerkema, E.; van der Kraan, A.M.; Hendriks, P.A.J.M.; Beens, H. A ⁵⁷Co Mössbauer emission spectrometric study of some supported CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis* **1992**, *133*, 112–123, doi:10.1016/0021-9517(92)90189-O.
82. Vatutina, Yu.V.; Klimov, O.V.; Nadeina, K.A.; Danilova, I.G.; Gerasimov, E.Yu.; Prosvirin, I.P.; Noskov, A.S. Influence of boron addition to alumina support by kneading on morphology and activity of HDS catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *199*, 23–32, doi:10.1016/j.apcatb.2016.06.018.
83. Klimov, O.V.; Vatutina, Yu.V.; Nadeina, K.A.; Kazakov, M.O.; Gerasimov, E.Yu.; Prosvirin, I.P.; Larina, T.V.; Noskov, A.S. CoMoB/Al₂O₃ catalysts for hydrotreating of diesel fuel. The effect of the way of the boron addition to a support or an impregnating solution. *Catalysis Today* **2018**, *305*, 192–202, doi:10.1016/j.cattod.2017.07.004.
84. J. Sawhill, S.; A. Layman, K.; R. Van Wyk, D.; Engelhard, M.; Wang, C.; Bussell, M. Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: Effect of the precursor composition and support. *Journal of Catalysis* **2005**, *231*, 300–313, doi:10.1016/j.jcat.2005.01.020.
85. Venezia, A.M.; La Parola, V.; Deganello, G.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G. Synergetic effect of gold in Au/Pd catalysts during hydrodesulfurization reactions of model compounds. *Journal of Catalysis* **2003**, *215*, 317–325, doi:10.1016/S0021-9517(03)00005-8.
86. Guan, Q.; Cheng, X.; Li, R.; Li, W. A feasible approach to the synthesis of nickel phosphide for hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis* **2013**, *299*, 1–9, doi:10.1016/j.jcat.2012.11.008.
87. Ramirez, J.; Cedeño, L.; Busca, G. The Role of Titania Support in Mo-Based Hydrodesulfurization Catalysts. *Journal of Catalysis* **1999**, *184*, 59–67, doi:10.1006/jcat.1999.2451.
88. Gulková, D.; Yoshimura, Y.; Vít, Z. Mesoporous silica–alumina as support for Pt and Pt–Mo sulfide catalysts: Effect of Pt loading on activity and selectivity in HDS and HDN of model compounds. *Applied Catalysis B-environmental - APPL CATAL B-ENVIRON* **2009**, *87*, 171–180, doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.004.
89. Liu, X.-M.; Xue, H.-X.; Li, X.; Yan, Z.-F. Synthesis and hydrodesulfurization performance of hierarchical mesopores alumina. *Catalysis Today* **2010**, *158*, 446–451, doi:10.1016/j.cattod.2010.06.032.
90. Misra, C.; American Chemical Society *Industrial alumina chemicals*; Washington, D.C., 1986; ISBN 978-0-8412-0909-1.
91. Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokidis, X.; Toulhoat, H.; Loarer, J.-L.L.; Jolivet, J.-P.; Froidefond, C. Alumina. In *Handbook of Porous Solids*; John Wiley & Sons, Ltd, 2008; pp. 1591–1677 ISBN 978-3-527-61828-6.
92. Laurenti, D.; Phung-Ngoc, B.; Roukoss, C.; Devers, E.; Marchand, K.; Massin, L.; Lemaitre, L.; Legens, C.; Quoineaud, A.-A.; Vrinat, M. Intrinsic potential of alumina-supported CoMo catalysts in HDS: Comparison between γ, γ_T, and δ-alumina. *Journal of Catalysis* **2013**, *297*, 165–175, doi:10.1016/j.jcat.2012.10.006.
93. Li, M.; Li, H.; Jiang, F.; Chu, Y.; Nie, H. Effect of surface characteristics of different alumina on metal–support interaction and hydrodesulfurization activity. *Fuel* **2009**, *88*, 1281–1285, doi:10.1016/j.fuel.2009.01.001.
94. Bara, C.; Devers, E.; Digne, M.; Lamic-Humblot, A.-F.; Pirngruber, G.D.; Carrier, X. Surface Science Approaches for the Preparation of Alumina-Supported Hydrotreating Catalysts. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3422–3440, doi:10.1002/cctc.201500436.
95. Grange, P.; Menon, P.G. Catalyst deactivation antwerp 13–15 october 1980. *Applied Catalysis* **1982**, *2*, 202–206, doi:10.1016/0166-9834(82)80217-0.
96. Védrine, J.C. *Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs*; Editions TECHNIP, 1988; ISBN 978-2-7108-0541-0.
97. Page, J.F.L. *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*; Editions TECHNIP, 1978; ISBN 978-2-7108-0329-4.
98. Leyrer, J.; Margraf, R.; Taglauer, E.; Knözinger, H. Solid-solid wetting and formation of monolayers in supported oxide systems. *Surface Science* **1988**, *201*, 603–623, doi:10.1016/0039-6028(88)90505-5.
99. Hédoire, C.-E.; Louis, C.; Davidson, A.; Breyse, M.; Maugé, F.; Vrinat, M. Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on β-zeolites of various acidities. *Journal of Catalysis* **2003**, *220*, 433–441, doi:10.1016/S0021-9517(03)00308-7.
100. Benítez, A.; Ramírez, J.; Fierro, J.L.G.; López Agudo, A. Effect of fluoride on the structure and activity of NiW/Al₂O₃ catalysts for HDS of thiophene and HDN of pyridine. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *144*, 343–364, doi:10.1016/0926-860X(96)00121-4.

101. Weissman, J.G. Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: relationship between activity and support surface acidity. *Catalysis Today* **1996**, *28*, 159–166, doi:10.1016/0920-5861(95)00222-7.
102. Groot, C.K.; A. M. Kraan, V.D.; V. H.J. Beer, D.; Prins, R. Carbon-supported iron sulfide catalysts. *Bulletin des Societes Chimiques Belges* **1984**, *93*, 707–718.
103. Vissenberg, M.J.; van der Meer, Y.; Hensen, E.J.M.; de Beer, V.H.J.; van der Kraan, A.M.; van Santen, R.A.; van Veen, J.A.R. The Effect of Support Interaction on the Sulfidability of Al₂O₃- and TiO₂-Supported CoW and NiW Hydrodesulfurization Catalysts. *Journal of Catalysis* **2001**, *198*, 151–163, doi:10.1006/jcat.2000.3132.
104. Li, X.; Chai, Y.; Liu, B.; Liu, H.; Li, J.; Zhao, R.; Liu, C. Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene over CoMo Catalysts Supported on γ -Alumina with Different Morphology. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 9665–9673, doi:10.1021/ie5007504.
105. Wang, X.; Mei, J.; Zhao, Z.; Chen, Z.; Zheng, P.; Fu, J.; Li, H.; Fan, J.; Duan, A.; Xu, C. Controllable Synthesis of Spherical Al-SBA-16 Mesoporous Materials with Different Crystal Sizes and Its High Isomerization Performance for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 2498–2507, doi:10.1021/acs.iecr.8b00109.
106. Fan, Y.; Xiao, H.; Shi, G.; Liu, H.; Bao, X. A novel approach for modulating the morphology of supported metal nanoparticles in hydrodesulfurization catalysts. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 572–582, doi:10.1039/C0EE00379D.
107. Huang, T.; He, S.; Chang, J.; Xu, J.; Fan, Y. Preparation of a superior Co₄Mo₁₂/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst by the hydrothermal deposition of heteropoly compounds on Al₂O₃. *Catalysis Communications* **2019**, *122*, doi:10.1016/j.cattcom.2019.01.021.
108. Hydrodesulfurization reactions of atmospheric gas oil over cobalt-molybdenum/alumina-aluminum borate catalysts | Industrial & Engineering Chemistry Research Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00020a007> (accessed on Oct 20, 2020).
109. Ramirez, J.; Castillo, P.; Ceden'o, L.; Cuevas, R.; Castillo, M.; Palacios, J.; López-Agudo, A. Effect of boron addition on the activity and selectivity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1995**, *132*, 317–334, doi:10.1016/0926-860X(95)00166-2.
110. Pérez-Martínez, D.J.; Eloy, P.; Gaigneaux, E.M.; Giraldo, S.A.; Centeno, A. Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid-base balance of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *390*, 59–70, doi:10.1016/j.apcata.2010.09.028.
111. Lafitau, H.; Neel, E.; Clement, J.C. Physico-Chemical Interaction Between Ni and Support in the Preparation of Ni-Mo/Al₂O₃ Hydrogenolysis Catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; 1976; Vol. 1, pp. 393–404.
112. Use of XPS to detect variations in dispersion of impregnated and ion-exchanged NiO/SiO₂ systems - Houalla - 1981 - Surface and Interface Analysis - Wiley Online Library Available online: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.740030302> (accessed on May 2, 2019).
113. Giraldo, S.A.; Centeno, A. Isomerization and cracking under HDS conditions using γ -alumina modified with boron as catalysts support. *Catalysis Today* **2008**, *133–135*, 255–260, doi:10.1016/j.cattod.2007.12.124.
114. Saleh, T.A.; AL-Hammadi, S.A.; Al-Amer, A.M. Effect of boron on the efficiency of MoCo catalysts supported on alumina for the hydrodesulfurization of liquid fuels. *Process Safety and Environmental Protection* **2019**, *121*, 165–174, doi:10.1016/j.psep.2018.10.019.
115. Prins, R. Catalytic hydrogenation. In *Advances in Catalysis*; Academic Press, 2001; Vol. 46, pp. 399–464.
116. Li, G.; Liu, Y.; Tang, Z.; Liu, C. Effects of rehydration of alumina on its structural properties, surface acidity, and HDN activity of quinoline. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *437–438*, 79–89, doi:10.1016/j.apcata.2012.06.017.
117. Sun, M.; Nicosia, D.; Prins, R. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis. *Catalysis Today* **2003**, *86*, 173–189, doi:10.1016/S0920-5861(03)00410-3.
118. Bej, S.K.; Maity, S.K.; Turaga, U.T. Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1227–1237, doi:10.1021/ef030179+.
119. Marafi, M.; Stanislaus, A. Influence of catalyst acidity and feedstock quality on hydrotreating catalyst deactivation by coke deposition. *PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY* **2007**, *19(5 & 6)*, 697–710, doi:10.1081/LFT-100105284.
120. Zepeda, T.A.; Pawelec, B.; Obeso-Estrella, R.; Díaz de León, J.N.; Fuentes, S.; Alonso-Núñez, G.; Fierro, J.L.G. Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *180*, 569–579, doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.013.
121. Chen, W.; Maugé, F.; van Gestel, J.; Nie, H.; Li, D.; Long, X. Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* **2013**, *304*, 47–62, doi:10.1016/j.jcat.2013.03.004.
122. Ding, L.; Zhang, Z.; Zheng, Y.; Ring, Z.; Chen, J. Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *301*, 241–250, doi:10.1016/j.apcata.2005.12.014.
123. Ding, L.; Zheng, Y.; Zhang, Z.; Ring, Z.; Chen, J. HDS, HDN, HDA, and hydrocracking of model compounds over Mo-Ni catalysts with various acidities. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *319*, 25–37, doi:10.1016/j.apcata.2006.11.016.
124. Vázquez-Garrido, I.; López-Benítez, A.; Berhault, G.; Guevara-Lara, A. Effect of support on the activity of NiMo/Al₂O₃-MgO and NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions. *Fuel* **2019**, *236*, 55–64, doi:10.1016/j.fuel.2018.08.053.
125. Tang, T.; Zhang, L.; Fu, W.; Ma, Y.; Xu, J.; Jiang, J.; Fang, G.; Xiao, F.-S. Design and Synthesis of Metal Sulfide Catalysts Supported on Zeolite Nanofiber Bundles with Unprecedented Hydrodesulfurization Activities. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11437–11440, doi:10.1021/ja4043388.
126. Rocha, A.S.; Faro, A.C.; Oliviero, L.; Van Gestel, J.; Maugé, F. Alumina-, niobia-, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline. *Journal of Catalysis* **2007**, *252*, 321–334, doi:10.1016/j.jcat.2007.09.012.
127. Qu, L.; Flechsenhar, M.; Prins, R. Kinetics of the hydrodenitrogenation of o-toluidine over fluorinated NiMoS/Al₂O₃ and NiMoS/ASA catalysts. *Journal of Catalysis* **2003**, *217*, 284–291, doi:10.1016/S0021-9517(02)00174-4.
128. Ju Song, C.; Kwak, C.; Heup Moon, S. Effect of fluorine addition on the formation of active species and hydrotreating activity of NiWS/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today* **2002**, *74*, 193–200, doi:10.1016/S0920-5861(02)00022-6.
129. Han, W.; Nie, H.; Long, X.; Li, M.; Yang, Q.; Li, D. Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today* **2016**, *292*, doi:10.1016/j.cattod.2016.11.049.
130. Tielens, F.; Gervais, C.; Lambert, J.F.; Mauri, F.; Costa, D. Ab initio study of the hydroxylated surface of amorphous silica: A representative model. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 3336–3344.
131. Gates, B.C. Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 511–522, doi:10.1021/cr00035a003.
132. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis | Chemical Reviews Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr960406n> (accessed on Jun 22, 2020).
133. Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bull Chem Soc Jap* **1990**, *63*, 988–992, doi:10.1246/bcsj.63.988.

134. Leon, V. Etude des effets de confinement dans la silice mésoporeuse et dans certaines nanostructures carbonées. phdthesis, Université d'Orléans, 2006.
135. Vartuli, J.C.; Schmitt, K.D.; Kresge, C.T.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; McCullen, S.B.; Hellring, S.D.; Beck, J.S.; Schlenker, J.L.; Olson, D.H.; et al. Development of a formation mechanism for M41S materials. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Weitkamp, J., Karge, H.G., Pfeifer, H., Hölderich, W., Eds.; Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 - Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 17-22 July 1994; Elsevier, 1994; Vol. 84, pp. 53–60.
136. Zhao, null; Feng, null; Huo, null; Melosh, null; Fredrickson, null; Chmelka, null; Stucky, null Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **1998**, *279*, 548–552, doi:10.1126/science.279.5350.548.
137. Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G.D. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 275–279, doi:10.1021/cm9911363.
138. Klimova, T.; Esquivel, A.; Reyes, J.; Rubio, M.; Bokhimi, X.; Aracil, J. Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *93*, 331–343, doi:10.1016/j.micromeso.2006.03.016.
139. Burneau, A.; Carteret, C. Near infrared and ab initio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3217–3226, doi:10.1039/B002863K.
140. Lygin, V.I. IR-Spectroscopic Study of Changes in Silica Surface Structure on Thermal Dehydroxylation and Rehydroxylation in Water Vapors. *Russian Journal of General Chemistry* **2001**, *71*, 1368–1372, doi:10.1023/A:1013997717868.
141. Innocenzi, P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *316*, 309–319, doi:10.1016/S0022-3093(02)01637-X.
142. Efimov, A.M.; Hobert, H. Dispersion analysis of asymmetric band shapes: Application to the IR absorption spectrum of silica glass. *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 3695–3703, doi:10.1023/B:JMSc.0000030723.29713.b5.
143. Isahakyan, A.R.; Beglaryan, H.A.; Pirumyan, P.A.; Papakhchyan, L.R.; Zulumyan, N.H. An IR spectroscopic study of amorphous silicas. *Russ. J. Phys. Chem.* **2011**, *85*, 72–75, doi:10.1134/S0036024410121015.
144. Zhdanov, S.P.; Kosheleva, L.S.; Titova, T.I. IR study of hydroxylated silica Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la00078a014> (accessed on Jun 22, 2020).
145. Vernimmen, J.; Meynen, V.; Cool, P. Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 785–801, doi:10.3762/bjnano.2.87.
146. Yang, C.-M.; Zibrowius, B.; Schmidt, W.; Schüth, F. Stepwise Removal of the Copolymer Template from Mesopores and Micropores in SBA-15. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2918–2925, doi:10.1021/cm049526z.
147. Crucianelli, M.; Bizzarri, B.M.; Saladino, R. SBA-15 Anchored Metal Containing Catalysts in the Oxidative Desulfurization Process. *Catalysts* **2019**, *9*, 984, doi:10.3390/catal9120984.
148. Xiao, Q.; Zhong, Y.; Zhu, W. Salt-induced synthesis of sheet-like SBA-15 under neutral conditions. *J Porous Mater* **2011**, *18*, 553–556, doi:10.1007/s10934-010-9408-y.
149. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures | Journal of the American Chemical Society Available online: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja974025i> (accessed on Mar 29, 2020).
150. Denkova, A.G.; Mendes, E.; Coppens, M.-O. Non-equilibrium dynamics of block copolymer micelles in solution: recent insights and open questions. *Soft Matter* **2010**, *6*, 2351–2357, doi:10.1039/C001175B.
151. Benamor, T. Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée. phdthesis, Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2011.
152. Barczak, M. Template removal from mesoporous silicas using different methods as a tool for adjusting their properties. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 4182–4191, doi:10.1039/C7NJ04642A.
153. Galarneau, A.; Cambon, H.; Renzo, F.D.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 73–79, doi:10.1039/B207378C.
154. Trewyn, B. *Heterogeneous Catalysis for Today's Challenges: Synthesis, Characterization and Applications*; Royal Society of Chemistry, 2015; ISBN 978-1-84973-749-4.
155. Fan, J.; Yu, C.; Wang, L.; Tu, B.; Zhao, D.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O. Mesotunnels on the Silica Wall of Ordered SBA-15 to Generate Three-Dimensional Large-Pore Mesoporous Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12113–12114, doi:10.1021/ja011564l.
156. Hierarchically ordered oxides - Abstract - Europe PMC Available online: <https://europepmc.org/article/med/9856944> (accessed on Jun 23, 2020).
157. Miyazawa, K.; Inagaki, S. Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15. *Chem. Commun.* **2000**, 2121–2122, doi:10.1039/B005128O.
158. Zhang, F.; Yan, Y.; Yang, H.; Meng, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesostructured Silica SBA-15. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8723–8732, doi:10.1021/jp044632+.
159. Lin, S.; Shi, L.; Yu, T.; Li, X.; Yi, X.; Zheng, A. Plug precursor assisted synthesis: A highly efficient method of tuning the acidic and structural properties of Al-SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *207*, 111–119, doi:10.1016/j.micromeso.2015.01.007.
160. Shakeri, M.; Klein Gebbink, R.J.M.; de Jongh, P.E.; de Jong, K.P. Control and assessment of plugging of mesopores in SBA-15 materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *170*, 340–345, doi:10.1016/j.micromeso.2012.12.018.
161. Spozhakina, A.A.; Kostova, N.G.; Yuchnovski, I.N.; Sopov, D.M.; Yurieva, T.M.; Shochireva, T.Kh. Synthesis of molybdenum/silica and cobalt—molybdenum/silica catalysts and their catalytic activity in the hydrodesulfurization of thiophene. *Applied Catalysis* **1988**, *39*, 333–342, doi:10.1016/S0166-9834(00)80959-8.
162. Castellan, A.; Bart, J.C.J.; Vaghi, A.; Giordano, N. Structure and catalytic activity of MoO₃ · SiO₂ systems: I. Solid state properties. *Journal of Catalysis* **1976**, *42*, 162–172, doi:10.1016/0021-9517(76)90103-2.
163. Okamoto, Y.; Kawano, M.; Kubota, T. Fraction of the CoMoS phases accessible to NO in Co–Mo hydrodesulfurization catalysts. *Chem. Commun.* **2003**, *0*, 1086–1087, doi:10.1039/B301487H.
164. Okamoto, Y.; Oshima, N.; Kobayashi, Y.; Terasaki, O.; Kodaira, T.; Kubota, T. Structure of intrazeolite molybdenum oxide clusters and their catalysis of the oxidation of ethyl alcohol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2852–2862, doi:10.1039/B108639C.
165. Muralidhar, G.; Massoth, F.E.; Shabtai, J. Catalytic functionalities of supported sulfides: I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst. *Journal of Catalysis* **1984**, *85*, 44–52, doi:10.1016/0021-9517(84)90108-8.
166. Venezia, A.M.; Murania, R.; Pantaleo, G.; Deganello, G. Nature of cobalt active species in hydrodesulfurization catalysts: Combined support and preparation method effects. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *271*, 238–245, doi:10.1016/j.molcata.2007.02.039.

167. (PDF) A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production Available online: https://www.researchgate.net/publication/49619552_A_Review_Mesoporous_Santa_Barbara_Amorphous-15_Types_Synthesis_and_Its_Applications_towards_Biorefinery_Production (accessed on Jun 27, 2020).
168. Investigation of the Morphology of the Mesoporous SBA-16 and SBA-15 Materials | The Journal of Physical Chemistry B Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0548725> (accessed on Jun 27, 2020).
169. Vradman, L.; Landau, M.V.; Herskowitz, M.; Ezersky, V.; Talianker, M.; Nikitenko, S.; Kolytyn, Y.; Gedanken, A. High loading of short WS₂ slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. *Journal of Catalysis* **2003**, *213*, 163–175, doi:10.1016/S0021-9517(02)00012-X.
170. Dhar, G.M.; Kumaran, G.M.; Kumar, M.; Rawat, K.S.; Sharma, L.D.; Raju, B.D.; Rao, K.S.R. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* **2005**, *99*, 309–314, doi:10.1016/j.cattod.2004.10.005.
171. Sampieri, A.; Pronier, S.; Blanchard, J.; Breyse, M.; Brunet, S.; Fajerweg, K.; Louis, C.; Pérot, G. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on MoS₂/MCM-41 and MoS₂/SBA-15 catalysts prepared by thermal spreading of MoO₃. *Catalysis Today* **2005**, *s 107–108*, 537–544, doi:10.1016/j.cattod.2005.07.069.
172. Ren, J.; Wang, A.; Tan, J.; Cao, G.; Liu, C.; Li, Y.; Lu, M.; Hu, Y. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over Ni-Mo catalysts supported by siliceous SBA15. *Studies in Surface Science and Catalysis - STUD SURF SCI CATAL* **2007**, *165*, 721–724, doi:10.1016/S0167-2991(07)80422-8.
173. Mendoza-Nieto, J.A.; Vera-Vallejo, O.; Escobar-Alarcón, L.; Solís-Casados, D.; Klimova, T. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization. *Fuel* **2013**, *110*, 268–277, doi:10.1016/j.fuel.2012.07.057.
174. Lizama, L.; Amezcua, J.; Reséndiz, R.; Guzmán, S.; Fuentes, G.; Klimova, T. SBA15 mesoporous molecular sieve as an appropriate support for highly active HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids. *Studies in Surface Science and Catalysis - STUD SURF SCI CATAL* **2007**, *165*, 799–802, doi:10.1016/S0167-2991(07)80440-X.
175. Lizama, L.; Pérez, M.; Klimova, T. A Comparison study of NiW and NiPW hydro-desulfurization catalysts supported on SBA-15 and alumina. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Gédéon, A., Massiani, P., Babonneau, F., Eds.; Zeolites and related materials: Trends, targets and challenges; Elsevier, 2008; Vol. 174, pp. 1251–1254.
176. Lizama, L.; Klimova, T. Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *82*, 139–150, doi:10.1016/j.apcatb.2008.01.018.
177. Ramirez, J.; Fuentes, S.; Díaz, G.; Vrinat, M.; Breyse, M.; Lacroix, M. Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt–molybdenum catalysts. *Applied Catalysis* **1989**, *52*, 211–223, doi:10.1016/0166-9834(89)80004-1.
178. Henker, M.; Wendlandt, K.-P.; Anisimov, A.-V.; Karakhanov, E.A. Molybdenum-containing catalysts in the reactions of cumene cracking and thiophene hydrocracking. *Petroleum Chemistry U.S.S.R.* **1990**, *30*, 135–140, doi:10.1016/0031-6458(90)90051-G.
179. Rajagopal, S.; Grimm, T.L.; Collins, D.J.; Miranda, R. Denitrogenation of piperidine on alumina, silica, and silica-aluminas: The effect of surface acidity. *Journal of Catalysis* **1992**, *137*, 453–461, doi:10.1016/0021-9517(92)90172-E.
180. Massoth, F.E.; Muralidhar, G.; Shabtai, J. Catalytic functionalities of supported sulfides: II. Effect of support on Mo dispersion. *Journal of Catalysis* **1984**, *85*, 53–62, doi:10.1016/0021-9517(84)90109-X.
181. La Parola, V.; Deganello, G.; Venezia, A.M. CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *260*, 237–247, doi:10.1016/j.apcata.2003.10.020.
182. Okamoto, Y. Active sites of molybdenum sulfide catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ for hydrodesulfurization and hydrogenation. *Journal of Catalysis - J CATAL* **1989**, *120*, 29–45, doi:10.1016/0021-9517(89)90248-0.
183. Duchet, J. Carbon-supported sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* **1983**, *80*, 386–402, doi:10.1016/0021-9517(83)90263-4.
184. Sánchez-Minero, F.; Ramírez, J.; Cuevas-García, R.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Fernández-Vargas, C. Kinetic Study of the HDS of 4,6-DMDBT over NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 1178–1185, doi:10.1021/ie8005808.
185. Romero-Galarza, A.; Ramírez, J.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Solís-Casados, D.A. Relevant changes in the properties of Co(Ni)Mo/Al₂O₃ HDS catalysts modified by small amounts of SiO₂. *Journal of Materials Research* **2018**, *33*, 3570–3579, doi:10.1557/jmr.2018.263.
186. Pawelec, B.; Navarro Cerrillo, R.; Campos-Martin, J.; López Agudo, A.; Vasudevan, P.T.; Fierro, J.L.G. Silica–alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization. *Catalysis Today* **2003**, *86*, 73–85, doi:10.1016/S0920-5861(03)00405-X.
187. Busca, G. *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*; Newnes, 2014; ISBN 978-0-444-59521-8.
188. Barrio, V.L.; Arias, P.L.; Cambra, J.F.; Güemez, M.B.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G. Aromatics hydrogenation on silica–alumina supported palladium–nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *242*, 17–30, doi:10.1016/S0926-860X(02)00489-1.
189. Zeolite Y-Supported Cobalt Sulfide Hydrotreating Catalysts - PDF Free Download Available online: <https://kundoc.com/pdf-zeolite-y-supported-cobalt-sulfide-hydrotreating-catalysts-.html> (accessed on May 3, 2019).
190. Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. The Role of the Liquid-Solid Interface in the Preparation of Supported Catalysts. *Catalysis Reviews* **2006**, *48*, 363–444, doi:10.1080/01614940600962321.
191. Kordulis, C.; Lappas, A.A.; Fountzoula, C.; Drakaki, K.; Lycourghiotis, A.; Vasalos, I.A. NiW/γ-Al₂O₃ catalysts prepared by modified equilibrium deposition filtration (MEDF) and non-dry impregnation (NDI): Characterization and catalytic activity evaluation for the production of low sulfur gasoline in a HDS pilot plant. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *209*, 85–95, doi:10.1016/S0926-860X(00)00748-1.
192. Papadopoulou, C.; Vakros, J.; Matralis, H.K.; Voyiatzis, G.A.; Kordulis, C. Preparation, characterization, and catalytic activity of CoMo/γ-Al₂O₃ catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques. *J Colloid Interface Sci* **2004**, *274*, 159–166, doi:10.1016/j.jcis.2003.11.041.
193. Vakros, J.; Lycourghiotis, A.; Voyiatzis, G.A.; Siokou, A.; Kordulis, C. CoMo/Al₂O₃-SiO₂ catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *96*, 496–507, doi:10.1016/j.apcatb.2010.03.011.
194. Kaluža, L.; Gulková, D.; Vít, Z.; Zdražil, M. Water-assisted spreading of MoO₃ onto SiO₂-Al₂O₃ supports for preparation of sulfide CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Fuel* **2013**, *112*, 272–276, doi:10.1016/j.fuel.2013.05.041.
195. Al-Dalama, K.; Stanislaus, A. A Comparative Study of the Influence of Chelating Agents on the Hydrodesulfurization (HDS) Activity of Alumina and Silica–Alumina-Supported CoMo Catalysts. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1777–1783, doi:10.1021/ef060125a.
196. Hussain, M.; Song, S.-K.; Lee, J.-H.; Ihm, S.-K. Characteristics of CoMo Catalysts Supported on Modified MCM-41 and MCM-48 Materials for Thiophene Hydrodesulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 536–543, doi:10.1021/ie058064b.
197. Zepeda, T.A.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G.; Olivias, A.; Fuentes, S.; Halachev, T. Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *111*, 157–170, doi:10.1016/j.micromeso.2007.07.025.

198. Kunisada, N.; Choi, K.-H.; Korai, Y.; Mochida, I.; Nakano, K. Optimization of silica content in alumina–silica support for NiMo sulfide to achieve deep desulfurization of gas oil. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *273*, 287–294, doi:10.1016/j.apcata.2004.06.045.
199. Nakano, K.; Pang, W.; Lee, J.-K.; Park, J.-I.; Yoon, S.-H.; Mochida, I. Activity of alumina-silica-supported NiMoS prepared by controlled mixing of alumina into SiO₂ hydrogels for HDS of gas oil. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 1012–1018, doi:10.1016/j.fuproc.2010.12.024.
200. Robinson, W.R.A.M.; van Veen, J.A.R.; de Beer, V.H.J.; van Santen, R.A. Development of deep hydrodesulfurization catalysts: I. CoMo and NiMo catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene. *Fuel Processing Technology* **1999**, *61*, 89–101, doi:10.1016/S0378-3820(99)00033-8.
201. Rayo, P.; Ramírez, J.; Rana, M.S.; Ancheyta, J.; Aguilar-Elguézabal, A. Effect of the Incorporation of Al, Ti, and Zr on the Cracking and Hydrodesulfurization Activity of NiMo/SBA-15 Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 1242–1248, doi:10.1021/ie800862a.
202. Dinse, A.; Khennache, S.; Frank, B.; Hess, C.; Herbert, R.; Wrabetz, S.; Schlögl, R.; Schomäcker, R. Oxidative dehydrogenation of propane on silica (SBA-15) supported vanadia catalysts: A kinetic investigation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *307*, 43–50, doi:10.1016/j.molcata.2009.03.008.
203. Martinez, F.; Han, Y.-J.; Stucky, G.; Sotelo, J.L.; Ovejero, G.; Melero, J.A. Synthesis and characterisation of iron-containing SBA-15 mesoporous silica. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Aiello, R., Giordano, G., Testa, F., Eds.; Impact of Zeolites and other Porous Materials on the new Technologies at the Beginning of the New Millennium; Elsevier, 2002; Vol. 142, pp. 1109–1116.
204. Luan, Z.; Maes, E.M.; van der Heide, P.A.W.; Zhao, D.; Czernuszewicz, R.S.; Kevan, L. Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3680–3686, doi:10.1021/cm9905141.
205. Boahene, P.E.; Soni, K.K.; Dalai, A.K.; Adjaye, J. Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *402*, 31–40, doi:10.1016/j.apcata.2011.05.005.
206. Lei, Z.; Gao, L.; Shui, H.; Chen, W.; Wang, Z.; Ren, S. Hydrotreatment of heavy oil from a direct coal liquefaction process on sulfided Ni–W/SBA15 catalysts. *Fuel and Energy Abstracts* **2011**, *92*, 2055–2060, doi:10.1016/j.fuproc.2011.06.007.
207. Chandra Mouli, K.; Soni, K.; Dalai, A.; Adjaye, J. Effect of pore diameter of Ni–Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *404*, 21–29, doi:10.1016/j.apcata.2011.07.001.
208. Macías, G.; Ramírez, J.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Cuevas, R. Preparation of highly active NiMo/Al-SBA15 (x) HDS catalysts: Preservation of the support hexagonal porous arrangement. *Catalysis Today* **2008**, *133–135*, 261–266, doi:10.1016/j.cattod.2007.12.079.
209. Vedachalam, S.; Eswaramoorthi, I.; Dalai, A.; Adjaye, J. Hydrotreating of gas oil on SBA-15 supported NiMo catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *111*, 560–568, doi:10.1016/j.micromeso.2007.08.037.
210. Olivas, A.; Zepeda, T. Impact of Al and Ti ions on the dispersion and performance of supported NiMo(W)/SBA15 catalysts in the HDS and HYD reactions. *Catalysis Today - CATAL TODAY* **2009**, *143*, 120–125, doi:10.1016/j.cattod.2008.09.001.
211. Muthu Kumaran, G.; Garg, S.; Soni, K.; Kumar, M.; Sharma, L.D.; Murali Dhar, G.; Rama Rao, K.S. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts: I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *305*, 123–129, doi:10.1016/j.apcata.2006.02.057.
212. Kumaran, G.M.; Garg, S.; Soni, K.; Kumar, M.; Sharma, L.D.; Rama Rao, K.S.; Dhar, G.M. Effect of Al-SBA-15 Support on Catalytic Functionalities of Hydrotreating Catalysts. II. Effect of Variation of Molybdenum and Promoter Contents on Catalytic Functionalities. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 4747–4754, doi:10.1021/ie060846x.
213. Esquivel, G.M.; Ramírez, J.; Gutiérrez-Alejandre, A. HDS of 4,6-DMDBT over NiW/Al-SBA15 catalysts. *Catalysis Today* **2009**, *148*, 36–41, doi:10.1016/j.cattod.2009.04.005.
214. Klimova, T.; Reyes, J.; Gutiérrez, O.; Lizama, L. Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *335*, 159–171, doi:10.1016/j.apcata.2007.11.008.
215. Gómez-Cazalilla, M.; Infantes-Molina, A.; Moreno-Tost, R.; Maireles-Torres, P.J.; Mérida-Robles, J.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. Al-SBA-15 as a support of catalysts based on chromium sulfide for sulfur removal. *Catalysis Today* **2009**, *143*, 137–144, doi:10.1016/j.cattod.2008.07.035.
216. Sugioka, M.; Aizawa, T.; Kanda, Y.; Kurosaka, T.; Uemichi, Y.; Namba, S. Catalytic performance of mesoporous silica SBA-15-supported noble metals for thiophene hydrodesulfurization. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Aiello, R., Giordano, G., Testa, F., Eds.; Impact of Zeolites and other Porous Materials on the new Technologies at the Beginning of the New Millennium; Elsevier, 2002; Vol. 142, pp. 739–746.
217. Kanda, Y.; Aizawa, T.; Kobayashi, T.; Uemichi, Y.; Namba, S.; Sugioka, M. Preparation of highly active AlSBA-15-supported platinum catalyst for thiophene hydrodesulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *77*, 117–124, doi:10.1016/j.apcatb.2007.07.012.

Chapitre 2: Partie expérimentale

Le présent chapitre vise à décrire l'ensemble des procédures de préparation des catalyseurs étudiés CoMoP/Al₂O₃-SiO₂, CoMoP/Al₂O₃-SBA-15 et les techniques de caractérisations employées. Le système CoMoP a été choisi car il correspond à la formulation la plus classiquement utilisée pour les catalyseurs d'HDS.

1. Synthèse de catalyseurs

Les catalyseurs HDS sont généralement constitués d'une phase active à base de sulfure de molybdène (Mo) ou de tungstène (W) dispersé sur un support oxyde ayant une aire spécifique importante (Al₂O₃ [1–3], SiO₂ [4–7], SBA-15[8–11]). L'ajout d'un promoteur tel que le cobalt (Co) [12] ou le Nickel (Ni) [13] lors de la préparation augmente la performance catalytique. La phase active « CoMoS » est obtenue par sulfuration du précurseur oxyde noté CoMo/Al₂O₃, qui est obtenu par imprégnation du support avec une solution composée des sels des éléments à déposer, généralement l'heptamolybdate d'ammonium et le nitrate de cobalt.

Des nombreux travaux [14–16] ont été réalisés pour expliquer la forte activité des systèmes promus. Il ressort de ces études que la localisation particulière du cobalt sur les bords des nanocristallites de MoS₂ est à l'origine des sites les plus actifs [16,17]. Pour rendre le catalyseur encore plus performant, l'ajout de dopant est nécessaire ; le dopant généralement utilisé est le phosphore [18–20]. Il est ajouté sous forme d'acide phosphorique H₃PO₄ lors de l'imprégnation du support. Le catalyseur est appelé CoMoP/Al₂O₃. Des études ont montré que l'amélioration de l'activité catalytique dépend fortement de la teneur en P sur les catalyseurs CoMo/Al₂O₃ et de la méthode de préparation utilisée (l'ordre d'imprégnation de P sur le support) [20].

2. Supports utilisés :

2.1 Alumine

Le support présentant le meilleur compromis en termes de propriétés (porosité, surface spécifique, stabilité thermique et mécanique) est l'alumine gamma γ -Al₂O₃ [21–23].

Plusieurs auteurs [24–27] ont montré que l'utilisation de silice permettait d'obtenir des catalyseurs dont l'activité par gramme de métaux actifs est supérieure à celle observée avec le support alumine. Cependant, comparativement à l'alumine, il n'est pas possible d'imprégner sur la silice des quantités de Mo et Co aussi élevées tout en préservant une bonne dispersion de ces métaux. Nous avons donc étudié la possibilité de partir d'une alumine commerciale et d'y

déposer une couche de silice afin d'obtenir un support mixte combinant les avantages des deux supports Al_2O_3 et SiO_2 [28].

Dans notre étude, deux types d'alumines Al_2O_3 commerciales (S_{257} et S_{251}) (Figure 15), avec des surfaces spécifiques et des volumes de pores différents, sont utilisées pour la formation de supports mixtes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La nomenclature appliquée à ces deux alumines est la suivante :

Alumine S_{257} : Al_A et Alumine S_{251} : Al_B

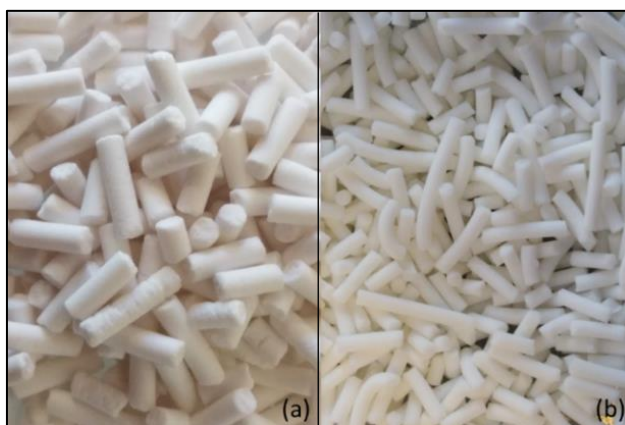


Figure 15 : (a) Al_A (S_{257}), (b) Al_B (S_{251})

Le Tableau 8 ci-dessous montre les propriétés texturales des alumines utilisées :

Tableau 8 : Propriétés texturales des supports alumine.

<i>Alumine</i>	<i>Volume poreux (mL/g)</i>	<i>Aire spécifique (m²/g)</i>
Al_A (S_{257})	0.9	177
Al_B (S_{251})	0.7	250

2.2 Silice mésoporeuse SBA-15

En raison de leur surface spécifique élevée, de leurs structures ordonnées et de la distribution étroite de la taille des pores, l'utilisation des silices mésoporeuses comme support pour les catalyseurs HDS est prometteuse [8–11,29–32].

En 1998, Zhao et al. [33–35] ont utilisé des agents tensioactifs tels que des copolymères triblocs pour former dans des conditions très acides des silices mésoporeuses structurées. Parmi les silices mésoporeuses existantes, la silice SBA-15 est bien connue et est largement utilisée dans de nombreux domaines. Elle présente de nombreux avantages : synthèse facile, taille de pores ajustable et stabilité hydrothermale. La synthèse de notre support SBA-15 (basée sur [36]) est présentée Figure 16.

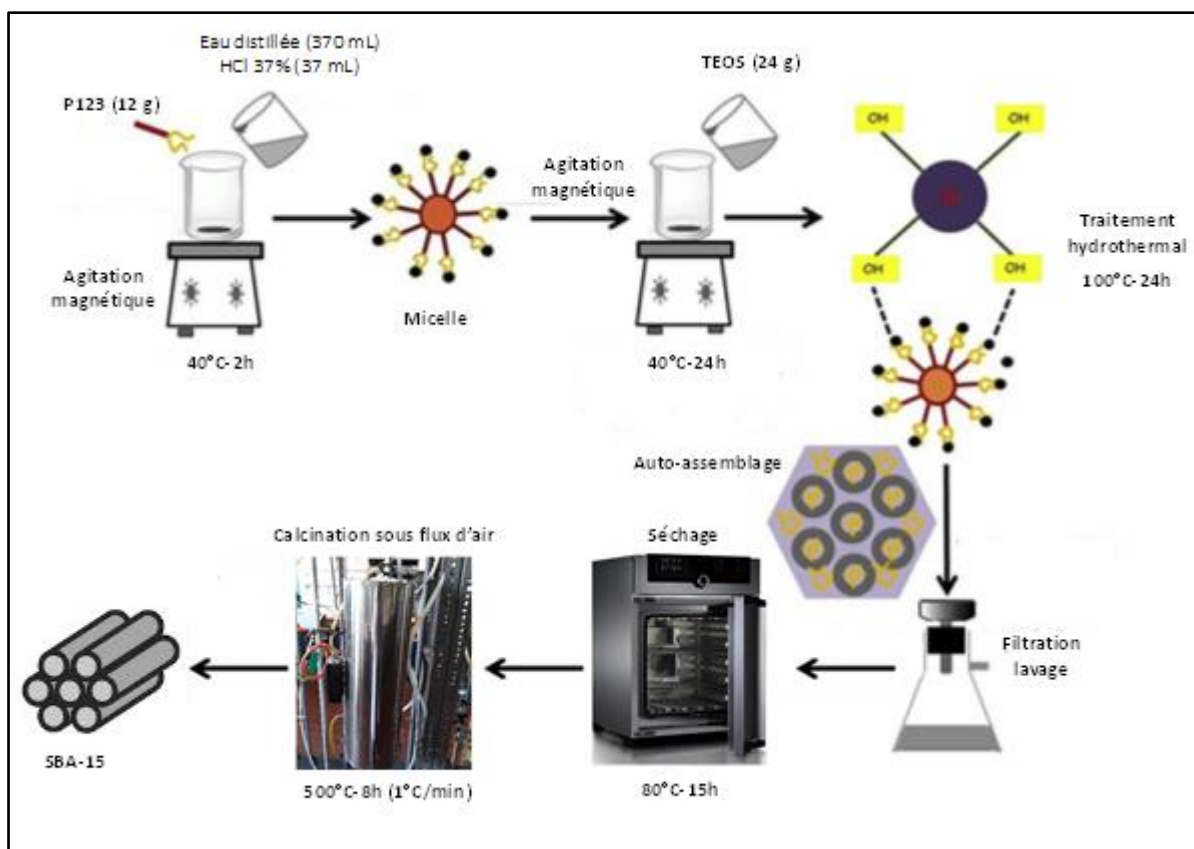


Figure 16 : méthode de synthèse de la SBA-15

Cette méthode consiste à dissoudre 12g du Pluronic P123 dans un mélange de 370mL d'eau distillée et 37mL d'acide chlorhydrique HCl (37%), la solution étant chauffée à 40°C. Lorsque la solution devient claire, 24g de TEOS sont ajoutés sous agitation à 40°C pendant 24h.

Ultérieurement, la solution est transférée dans un autoclave en téflon et placée dans l'étuve pour subir un traitement hydrothermal à 100°C pendant 24h. Ensuite, la solution est filtrée, lavée 5 fois avec 200mL d'eau distillée, le solide récupéré est séché à 80°C pendant 15h puis calciné sous air à 500°C (rampe de 1°C/min) pendant 8h sous flux d'air. Le Tableau 9 ci-dessous montre les propriétés texturales de la silice mésoporeuse obtenue :

Tableau 9 : Propriétés texturales des supports SBA-15.

	<i>Volume poreux (mL/g)</i>	<i>Aire spécifique (m²/g)</i>
<i>SBA-15</i>	5.7	1090

La SBA-15 est un matériau microporeux et mésoporeux avec une structure hexagonale bidimensionnelle, et possède des pores larges et ajustables allant jusqu'à 30 nm [33]. Les

propriétés les plus intéressantes de la SBA-15 sont son diamètre de pore plus grand, ses parois de pore plus épaisses et la présence de micropores reliant les mésopores entre eux, ce qui se traduit par une grande stabilité hydrothermale. Les parois des matériaux mésoporeux ont des caractéristiques amorphes.

Deux voies de synthèse sont proposées dans le cadre de cette thèse :

- la première est de modifier l'alumine par dépôt de silice afin d'affaiblir l'interaction entre les métaux actifs Co, Mo et le support Al_A ou Al_B
- la seconde est de modifier la silice SBA-15 par ajout d'alumine sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde (Al_2O_3 ou $Al(OH)_3$) afin d'avoir un support mixte Al-Si ayant une surface spécifique élevée donnée par la SBA-15 et dont le rôle de l' Al_2O_3 est de permettre une meilleure dispersion de la phase active (CoMoP) sur la surface.

L'objectif de ces deux propositions de travail est d'essayer d'améliorer l'activité catalytique en combinant les propriétés intéressantes de chaque support.

3. Synthèse des différents supports mixtes

Remarque : dans la suite du manuscrit on les termes « modification de l'alumine par le silicium » ou « modification de l'alumine par la silice » seront utilisés

3.1 Al_2O_3 - SiO_2 en utilisant l'alumine comme support initial

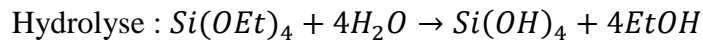
Les supports mixtes sont préparés par imprégnation à sec de l'alumine par une solution d'orthosilicate de tétraéthyle TEOS de formule $Si(OEt)_4$ (Aldrich, 98%) (Précurseur de silice) dont la concentration est ajustée pour obtenir une gamme de « teneurs en surface » correspondant à 0-5 Si/nm^2 et en utilisant l'éthanol comme solvant. Le Tableau 10 montre les différentes teneurs en Si choisies pour chaque support.

Tableau 10 : Propriétés texturales des supports et teneurs en Si utilisées

Al_2O_3	Aire spécifique (m^2/g)	Volume poreux à l'eau (mL/g)	Si/nm^2
Al_A	177	0.9	0-3
Al_B	250	0.7	0-0.5-1-2-3-5

3.1.1 Choix du solvant :

Le TEOS n'est pas soluble avec l'eau mais au bout de quelques jours il s'hydrolyse et se condense partiellement pour former un gel. Les réactions sont les suivantes [37] :



Afin d'imprégner l'alumine par le TEOS, il est nécessaire d'utiliser un solvant dans lequel ce précurseur est soluble. L'utilisation d'un solvant non aqueux permet de moduler la vitesse à laquelle le TEOS s'hydrolyse. Cette vitesse d'hydrolyse est en effet un paramètre important dont dépend la texture du support que l'on désire obtenir (surface, forme et diamètre des pores...). Le solvant généralement utilisé pour la préparation de silices poreuses est l'éthanol, nous avons choisi d'utiliser ce solvant.

A noter que l'utilisation du TEOS pur (insoluble dans l'eau) ne permet pas de déposer la silice en monocouche sur l'alumine. En effet, la quantité de TEOS correspondant au volume poreux de l'alumine est trop importante et donne un taux de Si nettement supérieur à la monocouche.

3.1.2 Protocole expérimental

Dans une fiole de 25mL, nous introduisons une masse de TEOS et nous complétons par l'éthanol jusqu'au trait de jauge.

Exemple de Calcul pour Al_B (S=250 m²/g et V_p=0.7 mL/g)

Préparation du Al_B-Si_x

Pour 1g de catalyseur et 1 TEOS/nm² :

$$n = \frac{N}{Na} = \frac{250 \times 10^{18}}{6.02 \times 10^{23}} = 4.15 \times 10^{-4} \text{ mol de TEOS} = 0.086 \text{ g de TEOS}$$

$$m_{TEOS(fiole)} = \frac{V_{fiole} \times m_{TEOS}}{V_p} = \frac{25 \times m_{TEOS}}{0.7}$$

Les teneurs en SiO₂ théoriques correspondantes aux différentes valeurs x de Si/nm² sont calculées de la façon suivante :

$$\% SiO_2 = \frac{m_{SiO_2}}{m_{SiO_2} + m_{Al_2O_3}} \times 100 = \frac{S_{BET} \times 10^{18} \times x \times M_{SiO_2}}{6.022 \times 10^{23} \times (1 + \frac{S_{BET} \times 10^{18} \times x \times M_{SiO_2}}{6.022 \times 10^{23}})} \times 100$$

Le Tableau 11 montre les résultats des calculs pour les différentes teneurs en TEOS avec l'alumine Al_B.

Tableau 11 : Résultats des calculs pour les différentes teneurs en TEOS avec l'alumine Al_B

$X \text{ TEOS}/\text{nm}^2$	0.5	1	2	3	5
% <i>massique</i> SiO ₂	1.2	2.4	5	7	11

Pour l'alumine Al_A, la teneur de 3 Si/nm² correspond à un pourcentage de SiO₂ de 5.29%.

Après l'imprégnation à sec de ces solutions sur l'alumine, le solide subit une étape de maturation pendant 2h, suivie d'un séchage à 100°C pendant une nuit et d'une calcination sous flux d'air à 480°C pendant 4 heures. Ces étapes sont illustrées à la Figure 17 :

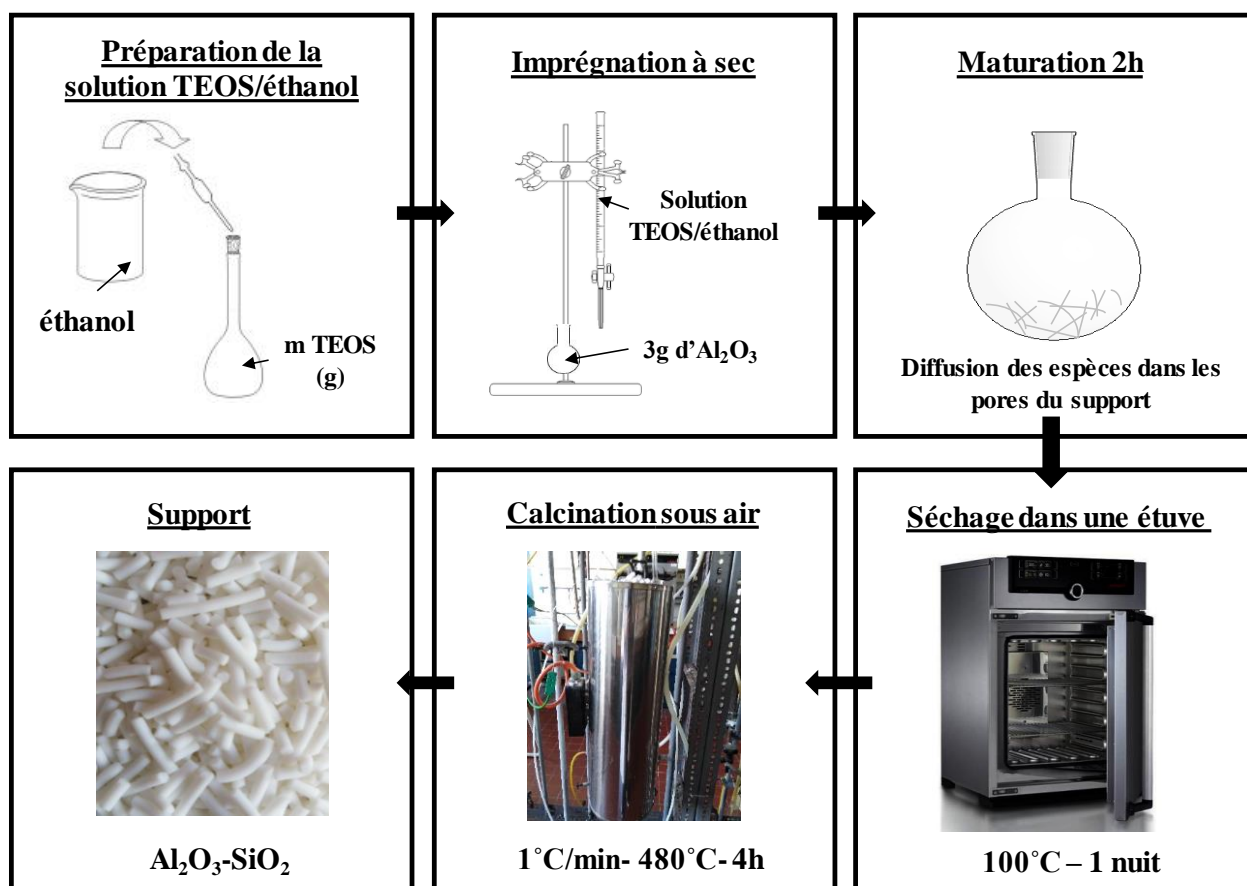


Figure 17 : Préparation des supports mixtes Al₂O₃-SiO₂.

La nomenclature appliquée à ces supports mixtes alumine-silice est la suivante : **Al_x-Si_y**

Avec *x* est le type d'alumine utilisée (A ou B) et *y* est la teneur de Si utilisée.

(Exemple : support Al_A-Si₃ : support synthétisé en utilisant l'alumine A donc l'alumine S₂₅₇ comme support initial et la teneur de silice utilisée est 3 Si/nm²).

3.2 Al₂O₃-SBA-15 en utilisant la silice SBA-15 comme support initial

Comme auparavant, les supports mixtes sont préparés par imprégnation à sec de la SBA-15 par une solution d'aluminium-sec-butoxide de formule Al[OCH(CH₃)C₂H₅]₃ (Aldrich 97%), en utilisant le butanol 2 (Aldrich 99%) comme solvant, ou par une solution du nitrate d'aluminium hydraté de formule Al(NO₃)₃.9H₂O (Aldrich 98.5%) comme précurseur d'alumine dont la concentration est ajustée pour obtenir une gamme de « teneurs en surface » entre 4 et 12Al/nm².

Après l'imprégnation de ces solutions sur la silice, le solide subit les étapes classiques tel une étape de maturation pendant 2h, suivie d'un séchage à 100°C pendant une nuit et d'une calcination sous flux d'air à 480°C pendant 4 heures.

Notez que la surface typique de SiO₂ contient environ à cinq liaisons OH par nm² [38].

3.2.1 Choix du précurseur :

En raison du peu d'information disponible sur ce mode de synthèse, le choix du précurseur d'alumine est basé sur les informations structurales d'alumine synthétisés par voie sol-gel en utilisant les propriétés les plus compatibles avec notre méthode de la synthèse.

Le Tableau 12 résume les propriétés texturales de quelques alumines synthétisées à partir de divers précurseurs à différentes températures de calcination, en présence de copolymères triblocs de type P123.

Tableau 12 : les propriétés texturales des alumines synthétisées à partir de divers précurseurs.

<i>Précurseur d'aluminium</i>	<i>D_p(nm)</i>	<i>S_{BET}</i> (m ² /g)	<i>T_{calcination}</i> (°C)	<i>Structure cristalline</i>	<i>Réf.</i>
<i>Aluminium-sec-butoxide</i>	10.5	487	500	Alumine γ	[61]
<i>Butanolate d'aluminium</i>	6.7	410	400	Alumine γ	[40]
<i>Aluminium iso-propoxide</i>	4.1	450	400	Amorphe	[41]
<i>Aluminium iso-propoxide</i>	4.4	256	900	Alumine γ	[41]
<i>Aluminium ter-butoxide</i>	14	300	400	Alumine γ	[42]
<i>Aluminium-sec-butoxide</i>	5.7-8.9	385-451	540	Alumine γ	[43]

Parmi les alumines présentées, on a choisi le précurseur qui conduit aux meilleures propriétés texturales en utilisant une température de calcination proche de celle utilisée dans notre méthode (480°C) et donc on utilise l'aluminium-sec-butoxide (noté ASB) comme précurseurs d'aluminium. Le nitrate d'aluminium hydraté a également été utilisé comme précurseur

d'aluminium dans notre étude pour comparaison car il est très soluble dans l'eau et rend facile la préparation de la solution d'imprégnation.

3.2.2 Protocole expérimental

Les mêmes calculs que précédemment sont utilisés pour connaître les masses pesées, et pour connaître la masse de la solution ASB à ajouter, on utilise la formule suivante :

$$m_{solution} = \frac{S_{BET} \times 10^{18} \times nb \frac{Al}{nm^2} \times M_{précurseur}}{N_A \times pureté}$$

Avec : S_{BET} : surface spécifique de la SBA-15 à imprégner, $M_{précurseur} = 246.33$ g/mol ;

$N_A = 6.022 \times 10^{23}$; Pureté = 0.97

Pour calculer le %m Al_2O_3 :

$$\begin{aligned} \% Al_2O_3 &= \frac{m_{Al_2O_3}}{m_{SBA} + m_{Al_2O_3}} \times 100 \\ &= \frac{S_{BET(SBA)} \times 10^{18} \times \frac{n_{Al}}{nm^2} \times M_{Al_2O_3}}{6.022 \times 10^{23} \times 2 \times \left(1 + \frac{S_{BET(SBA)} \times 10^{18} \times \frac{n_{Al}}{nm^2} \times M_{Al_2O_3}}{6.022 \times 2 \times 10^{23}}\right)} \times 100 \end{aligned}$$

Notre étude a montré qu'au-delà de la teneur de 5Al/nm², il semble difficile de préparer des solutions d'alumine-butanol en raison de la mauvaise solubilisation du précurseur ASB dans le butanol 2. Alors qu'avec la solution de nitrate comme précurseur d'alumine, une teneur de 12Al/nm² est atteinte.

La nomenclature appliquée à ces supports mixtes est la suivante : **Al_x-SBA_y**

Avec **x** le nombre d'Al par nm² et **y** est le solvant.

Le Tableau 13 montre les supports Al-SBA préparés avec le %massique d' Al_2O_3 ajouté.

Tableau 13 : Ensemble des supports préparés en utilisant SBA-15 comme support de départ.

Supports mixtes Al-SBA	x Al/nm ²	%m Al
<i>Al₄-SBA_{nitrate}</i>	4 Al/nm ²	25%
<i>Al₁₂-SBA_{nitrate}</i>	12 Al/nm ²	51%
<i>Al₄-SBA_{ASB}</i>	4 Al/nm ²	25%

4. Préparation des solutions d'imprégnation

Afin d'avoir une étude fondamentale sur l'effet de la solution d'imprégnation nous avons synthétisé différentes séries des catalyseurs en variant la teneur en MoO_3 (8-16%) et en utilisant l'alumine Al_B et l'alumine modifiée par la silice $\text{Al}_B\text{-Si}_3$ comme support. Les séries synthétisées sont présentées dans le Tableau 14 :

Tableau 14 : Ensemble des catalyseurs préparés pour étudier l'effet de la solution d'imprégnation sur les espèces formées à la surface des supports.

<i>Support</i>	<i>Mo</i>	<i>CoMo</i>	<i>CoMoP</i>
Al_B	Mo_x/Al_B	$\text{CoMo}_x/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$
$\text{Al}_B\text{-Si}_3$	$\text{Mo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$	$\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$	$\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

4.1 Solution Mo

Les solutions d'imprégnation sont préparées à température ambiante dans une fiole de 25mL en utilisant l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) de formule $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 99%) comme précurseur de Mo. Dans notre étude nous avons préparé des solutions afin d'obtenir différentes teneurs de MoO_3 sur les supports utilisés (8-10-12-14-16 % massique de MoO_3).

4.2 Solution CoMo

Les solutions d'imprégnation sont préparées à température ambiante dans une fiole de 25 mL en utilisant l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) de formule $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 99%) comme précurseur de Mo et le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 98%) comme précurseur de Co. La préparation se fait en solubilisant dans un premier temps l'HMA dans l'eau distillée. Ensuite, le sel de cobalt préalablement dissous dans un faible volume d'eau est ajouté. Nous avons choisi d'utiliser le rapport habituellement utilisé dans les préparations conventionnelles, à savoir un rapport $\text{Co}/\text{Mo}=0,4$. Ensuite, les deux solutions sont ajoutées ensemble dans la fiole et on complète par l'eau distillée jusqu'à trait de jauge.

Dans notre étude nous avons préparé des solutions afin d'obtenir différentes teneurs de MoO_3 sur le support (8-10-12-14-16 % massique de MoO_3).

4.3 Solution CoMoP

Blanchard et al. [44] précisent que pour optimiser la formation de phase active CoMoS, il est important de maîtriser parfaitement les conditions de la préparation du précurseur oxyde et surtout d'assurer une interaction entre le cobalt et le molybdène durant toutes les étapes de synthèse du précurseurs oxyde tout en évitant une précipitation lors de l'imprégnation de celle-ci sur le support [45]. Pour cela l'acide phosphorique est généralement utilisé.

La solution d'imprégnation est préparée dans une fiole de 25 mL en ajoutant un volume d'eau ~ 8mL et ensuite les sels dans l'ordre indiqué ci-dessous :

1. Le sel d'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99%)
2. L'acide orthophosphorique H_3PO_4 85% (Aldrich, 99.9%)
3. Le sel de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (, 98%)

Les solutions sont préparées à température ambiante. La préparation se fait en solubilisant dans un premier temps l'HMA puis en ajoutant lentement H_3PO_4 (la solution reste limpide). Ensuite, le sel de cobalt préalablement dissous dans un faible volume d'eau est ajouté (Figure 18). Nous avons choisi d'utiliser les rapports habituellement utilisés dans les préparations conventionnelles, à savoir un rapport $\text{Co}/\text{Mo}=0.4$ et $\text{P}/\text{Mo}=0.7$.

La Figure 18 résume les étapes de préparation de la solution CoMoP.

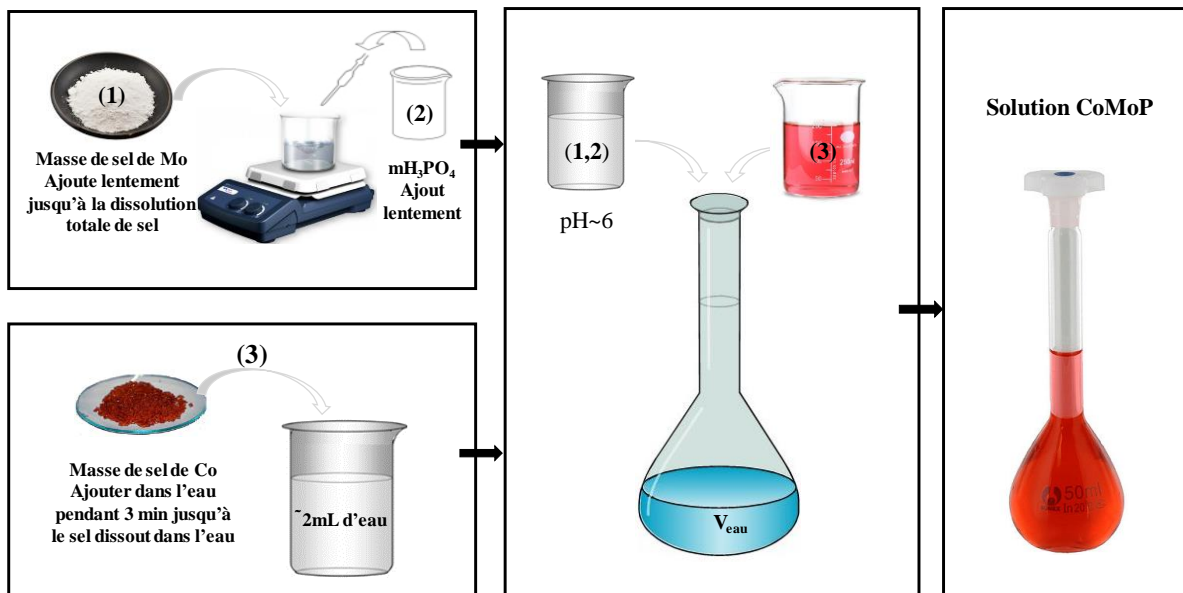


Figure 18 : Préparation de la solution d'imprégnation CoMoP.

4.3.1 Exemple de calcul des masses utilisées dans la préparation des solutions

Catalyseur Co(Mo)₁₄P/Al_A (100g du Catalyseur)

$$\rightarrow \boxed{14 \text{ g MoO}_3} \rightarrow \frac{14}{144} = 0.0972 \text{ mol Mo} \rightarrow \frac{0.0972}{7} \times 1235 = 17.15 \text{ g HMA}$$

(HMA: Mo₇O₂₄⁶⁻; M_{HMA} = 1235 g/mol; M_{MoO₃}=144g/mol)

$$\rightarrow \boxed{2.92 \text{ g CoO}} \rightarrow \frac{Co}{Mo} = 0.4 \rightarrow n_{Co} = 0.4 \times n_{Mo} = 0.4 \times 0.0972 = 0.0389 \text{ mol}$$

$m_{CoO} = n_{Co} \times M_{CoO}$
(M_{CoO} = 75 g/mol)

$m_{CoNO_3} = n_{Co} \times M_{Co(NO_3)_2,6H_2O} = 0.0389 \times 292 = 11.35 \text{ g}$
Co(NO₃)₂,6H₂O

$$\rightarrow \boxed{4.83 \text{ g P}_2\text{O}_5} \rightarrow \frac{P}{Mo} = 0,7 \rightarrow n_P = 0.7 \times n_{Mo} = 0.7 \times 0.0972 = 0.068 \text{ mol}$$

$m_{P_2O_5} = \frac{n_P \times M_{P_2O_5}}{2} = \frac{0.068 \times 142}{2}$
(M_{P₂O₅})=142 g/mol)

$m_{H_3PO_4} = n_P \times M_{H_3PO_4} = 0.068 \times 98 = 6.664 \text{ g H}_3\text{PO}_4$
(M_{H₃PO₄}=98 g/mol)

Donc, m_{Al₂O₃} = 100 - (14 + 2.92 + 4.83) = 78.18 g d'Al₂O₃ → V_s = 78.18 × 0.9 = 70.2 mL/g

Donc, après ces calculs nous pouvons calculer les masses utilisées pour préparer la solution CoMoP pour 3 g de catalyseur :

3 g de catalyseur	✓ 2.35 g d'Al ₂ O ₃ (V _s =2.1 mL)
	✓ 0.51 g HMA
	✓ 0.34 g CoNO ₃ , 6 H ₂ O
	✓ 0.24 g H ₃ PO ₄ 85%

Si nous préparons cette solution dans une fiole de 20 mL par exemple, les masses deviendraient :

$$m_{fiole} = \frac{m \times V_{fiole}}{V_s} = \frac{m \times 20}{2.1}$$

Donc, les masses à peser pour préparer 20 mL de la solution CoMoP sont :

- ✓ 4.86 g HMA
- ✓ 3.24 g CoNO₃
- ✓ 2.28 g H₃PO₄ 85%

5. Préparation des catalyseurs

La Figure 19 représente un schéma de préparation classique des catalyseurs d'HDS

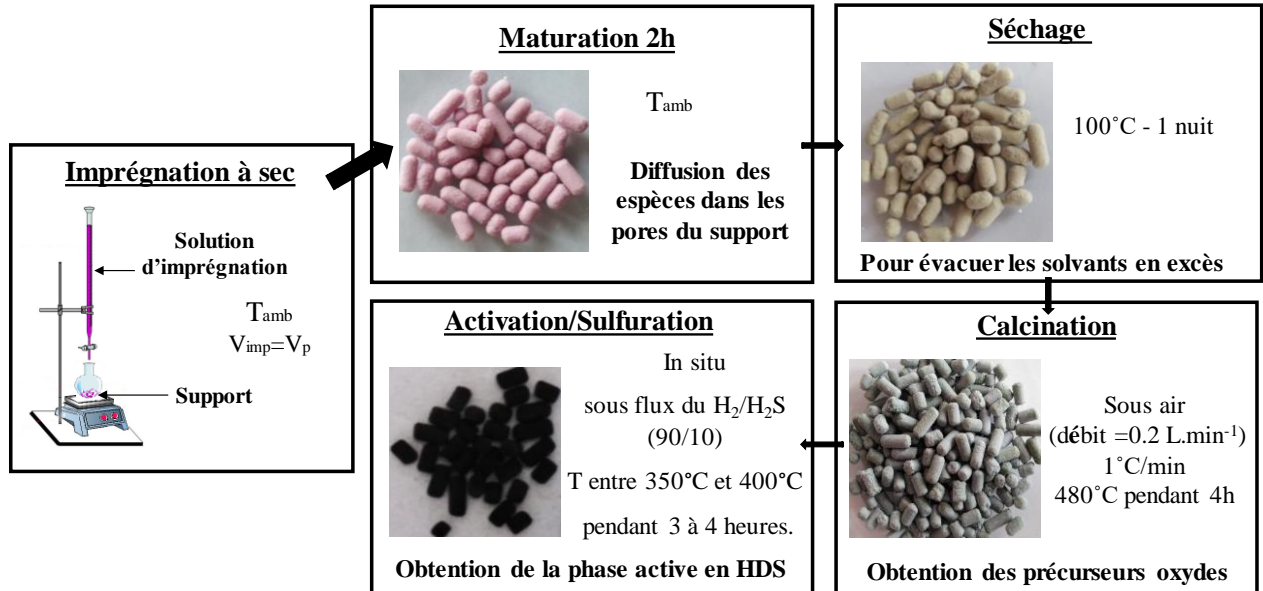


Figure 19 : Préparation des catalyseurs d'HDS.

Les différentes étapes de la synthèse sont les suivantes :

1. Imprégnation

Dans notre étude, l'imprégnation à sec est choisie pour imprégner la solution aqueuse contenant les éléments à déposer sur un support tel que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, SBA-15 ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$ afin que le volume de la solution soit égal au volume des pores du support, ce qui évite l'étape solide/liquide (problème rencontré lors de l'imprégnation en excès). Cette méthode d'imprégnation est utilisée en synthèse industrielle. Avant d'imprégner la solution choisie, le volume des pores du support mélangé est mesuré expérimentalement avec de l'eau.

2. Maturation

Le procédé d'imprégnation est suivi d'une étape de maturation de 2h afin de permettre à la solution de pénétrer dans les pores du support.

3. Séchage

Le solide est séché une nuit dans une étuve à 100°C afin d'évacuer les solvants en excès.

4. Calcination

Après séchage, le solide est calciné sous flux d'air pendant quatre heures à 480°C (rampe 1°C/min) pour décomposer les sels et ainsi obtenir les précurseurs oxydes supportés qui seront ensuite sulfurés afin d'obtenir la phase active en HDS.

Les catalyseurs préparés sont mentionnés dans les parties suivantes.

5.1 Catalyseurs non promus $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mo}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3$

Une série de 5 catalyseurs a été préparée en utilisant l'alumine Al_B ($V_p=0.7$ mL/g ; $S_{\text{BET}}=250\text{m}^2/\text{g}$) comme support initial et en imprégnant à sec les solutions de Mo aux différentes teneurs massiques en MoO_3 . Après imprégnation, les solides subissent les traitements thermiques décrits précédemment.

La nomenclature appliquée à ces solides est la suivante : Mo_x/Al_B

Avec x le % massique de MoO_3 , B le nom de l'alumine utilisée S₂₅₁.

La même procédure est suivie pour préparer 5 autres catalyseurs à partir du support mixte $\text{Al}_B\text{-Si}$ synthétisé avec 3 Si/nm² (cf 3.1.). Les catalyseurs sont notés : $\text{Mo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Le Tableau 15 montre l'ensemble des catalyseurs préparés.

Tableau 15 : Ensemble des catalyseurs Mo/support préparés.

$x\% \text{MoO}_3$	Al_B	$\text{Al}_B\text{-Si}_3$
8	Mo_8/Al_B	$\text{Mo}_8/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
10	$\text{Mo}_{10}/\text{Al}_B$	$\text{Mo}_{10}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
12	$\text{Mo}_{12}/\text{Al}_B$	$\text{Mo}_{12}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
14	$\text{Mo}_{14}/\text{Al}_B$	$\text{Mo}_{14}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
16	$\text{Mo}_{16}/\text{Al}_B$	$\text{Mo}_{16}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

5.2 Catalyseurs promus $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3$

Une série de 5 catalyseurs a été préparée en suivant les mêmes étapes que précédemment : imprégnation à sec d'alumine Al_B par les solutions CoMo avec différentes teneurs en MoO_3 suivie des mêmes étapes de traitements thermiques que les catalyseurs à base de Mo. En plus, 5 autres catalyseurs sont préparés en partant d'un support mixte $\text{Al}_B\text{-Si}_3$.

La nomenclature appliquée à ces solides est la suivante : $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Avec x le % en poids de MoO_3 , B le nom de l'alumine utilisée S₂₅₁.

Le Tableau 16 montre l'ensemble des catalyseurs préparés.

Tableau 16: Ensemble des catalyseurs CoMo/support préparés.

x % MoO_3	Al_B	$\text{Al}_B\text{-Si}_3$
8	$\text{CoMo}_8/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_8/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
10	$\text{CoMo}_{10}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{10}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
12	$\text{CoMo}_{12}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{12}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
14	$\text{CoMo}_{14}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{14}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
16	$\text{CoMo}_{16}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{16}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

5.3 Catalyseurs en ajoutant un dopant $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Afin de réaliser une étude complète sur l'effet de la genèse de la phase active sur les espèces présentes sur l'alumine et l'alumine modifiée par la silice, deux séries de catalyseurs sont synthétisées par la méthode classique en ajoutant P et en utilisant la même teneur en Mo et Si que les séries précédentes. Notons que la nomenclature appliquée à ces solides est $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$.

Le Tableau 17 présente tous les catalyseurs préparés pour cette étude.

Tableau 17 : Ensemble des catalyseurs CoMoP/support préparés.

x % MoO_3	Al_B	$\text{Al}_B\text{-Si}_3$
8	$\text{CoMo}_8\text{P}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_8\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
10	$\text{CoMo}_{10}\text{P}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{10}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
12	$\text{CoMo}_{12}\text{P}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{12}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
14	$\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
16	$\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Une deuxième étude est réalisée avec ce type de précurseurs afin de connaître l'effet du volume poreux et de la surface spécifique sur la dispersion de la phase active et sur la performance des catalyseurs. Nous avons donc choisi de comparer les séries précédentes (Tableau 17) supportées sur Al_B avec une autre série utilisant l'alumine Al_A comme support. La nomenclature utilisée

pour ces catalyseurs est $CoMo_xP/Al_A$ et $CoMo_xP/Al_A-Si_3$. Le Tableau 18 présente les catalyseurs pour cette étude.

Tableau 18 : Ensemble des catalyseurs $CoMoP/Al_A$ et $CoMoP/Al_A-Si_3$ préparés.

$x \% MoO_3$	Al_A	Al_A-Si_3
8	$CoMo_8P/Al_A$	$CoMo_8P/Al_A-Si_3$
10	$CoMo_{10}P/Al_A$	$CoMo_{10}P/Al_A-Si_3$
12	$CoMo_{12}P/Al_A$	$CoMo_{12}P/Al_A-Si_3$
14	$CoMo_{14}P/Al_A$	$CoMo_{14}P/Al_A-Si_3$
16	$CoMo_{16}P/Al_A$	$CoMo_{16}P/Al_A-Si_3$

Une troisième étude a pour but d'étudier l'effet de la teneur en Si à %m Mo constant. Nous avons donc choisi deux teneurs optimales en Mo qui sont de 10% et 14% en changeant pour chacune la teneur en silice de 0 à 5 Si/nm².

La nomenclature appliquée à ces solides est la suivante : $CoMo_xP/Al_y-Si_z$

Avec x le % MoO_3 , y le nom de l'alumine (A ou B) utilisée et z la teneur en Si/nm².

Le Tableau 19 montre l'ensemble des catalyseurs préparés pour cette étude.

Tableau 19 : les catalyseurs préparés selon les teneurs en Si

Si/nm^2	$10\%mMoO_3$	$14\%mMoO_3$
0	$CoMo_{10}P/Al_B$	$CoMo_{14}P/Al_B$
0.5	$CoMo_{10}P/Al_B-Si_{0.5}$	$CoMo_{14}P/Al_B-Si_{0.5}$
1	$CoMo_{10}P/Al_B-Si_1$	$CoMo_{14}P/Al_B-Si_1$
2	$CoMo_{10}P/Al_B-Si_2$	$CoMo_{14}P/Al_B-Si_2$
3	$CoMo_{10}P/Al_B-Si_3$	$CoMo_{14}P/Al_B-Si_3$
5	$CoMo_{10}P/Al_B-Si_5$	$CoMo_{14}P/Al_B-Si_5$

5.4 Catalyseurs $CoMoP/SBA-15$ et $CoMoP/Al-SBA-15$

Pour les supports SBA-15 et $Al_2O_3-SBA-15$, nous avons choisi d'étudier l'influence de la teneur d'Al sur la nature des espèces et l'activité catalytique à deux teneur de Mo (14% et 28% m MoO_3). Les mêmes démarches sont établies pour préparer les catalyseurs en partant de la SBA-

15 pure ou modifiée comme support initial. Donc, après imprégnation à sec des solutions CoMoP, les solides subissent les traitements thermiques décrits précédemment.

La nomenclature appliquée à ces solides est la suivante : **CoMo₁₄ ou 28P/Al_x-SBA_y**

Avec **x** le nombre de Al par nm², **y** le solvant utilisé.

Tableau 20 : Ensemble des catalyseurs préparés en partant du SBA-15 comme support initial.

<i>Catalyseurs</i>	
<i>Effet de la teneur en Molybdène</i>	CoMo ₁₄ P/SBA CoMo ₂₈ P/SBA
<i>Effet de la teneur en Al</i>	CoMo ₂₈ P/Al ₄ -SBA _{nitrate} CoMo ₂₈ P/Al ₈ -SBA _{nitrate} CoMo ₂₈ P/Al ₁₂ -SBA _{nitrate}
<i>Effet du précurseur</i>	CoMo ₂₈ P/Al ₄ -SBA _{nitrate} CoMo ₂₈ P/Al ₄ -SBA _{ASB}

6. Test catalytique en hydrodésulfuration

6.1 Hydrodésulfuration du thiophène

Les matières premières du pétrole contiennent un mélange incroyablement complexe de composés organiques soufrés. Les classes de composés comprennent les thiols, les disulfures, les sulfures et les thiophènes. Parmi eux, les thiophènes aromatiques sont les plus difficiles à désulfurer. Par conséquent, la plupart des études sur les HDS se concentrent sur la chimie du thiophène. Le thiophène C₄H₄S est la molécule la plus simple considérée comme représentative des molécules sulfurées aromatique présentes dans les charges pétrolières traitées en HDS. Des études sur la thermodynamique des réactions d'hydrodésulfuration des composés organosulfurés montrent que cette transformation est exothermique et est essentiellement irréversible [46] . On considère pour la conversion du thiophène la réaction suivante:

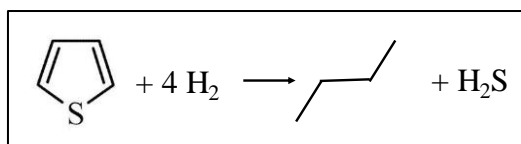


Figure 20 : Réaction du thiophène avec H₂

Bien que l'objet de cette section ne soit pas celui de développer la cinétique de l'HDS du thiophène, il est bon de rappeler le schéma réactionnel simplifié généralement admis pour cette réaction (Figure 21) [47]. Ces mécanismes réactionnels sont les suivants :

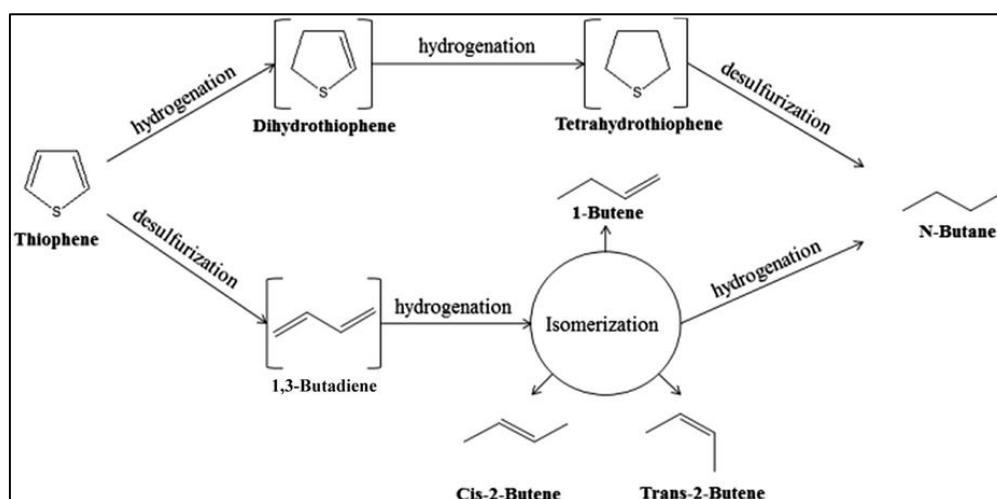


Figure 21 : Mécanismes réactionnels d'HDS [47]

Seuls quatre produits (1-butène, cis- et trans-2-butène, n-butane) peuvent être détectés sur le catalyseur de type CoMoP/Al.

La réaction d'hydrodésulfuration du thiophène est réalisée en phase gaz à pression atmosphérique dans un micro réacteur dynamique à lit fixe. Le catalyseur ($m=0,2\text{g}$) est sulfuré in-situ à 400°C pendant 1h avec une vitesse de montée de température de $6,6^\circ\text{C}/\text{min}$ sous un flux de $100 \text{ mL}/\text{min}$ de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, 10% vol. H_2S . Pendant la sulfuration le thiophène est distillé, après deux heures de sulfuration, le catalyseur est refroidi à 300°C , température à laquelle s'effectue la réaction (Figure 22). Pendant la diminution de la température, on fait passer le thiophène à une température de 15°C par un refroidisseur ce qui permet de maintenir la pression de vapeur saturante du thiophène à valeur constante de 50 torr (6.6% de thiophène). Le flux en H_2S n'est interrompu que lorsque le thiophène passe réellement dans le réacteur. Le débit d'hydrogène est de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La Figure 22 ci-dessous montre l'évolution de la température pendant le test catalytique.

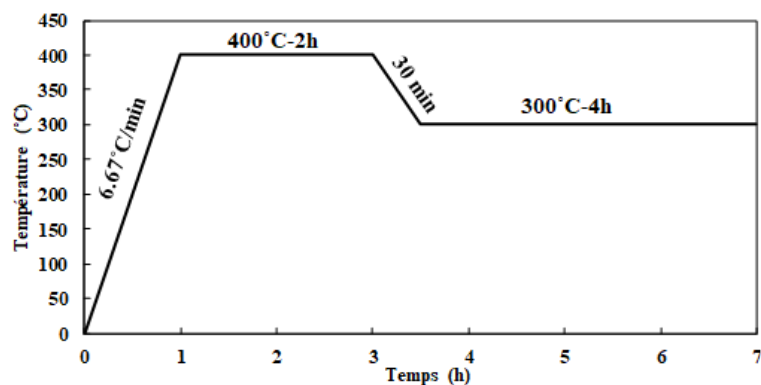


Figure 22 : Evolution de la température pendant le test catalytique.

Trois prélèvements sont effectués au cours de la réaction. Les produits ainsi prélevés sont injectés dans un chromatographe en phase gazeuse et sont identifiés comme étant du n-butane et des butènes (Figure 23).

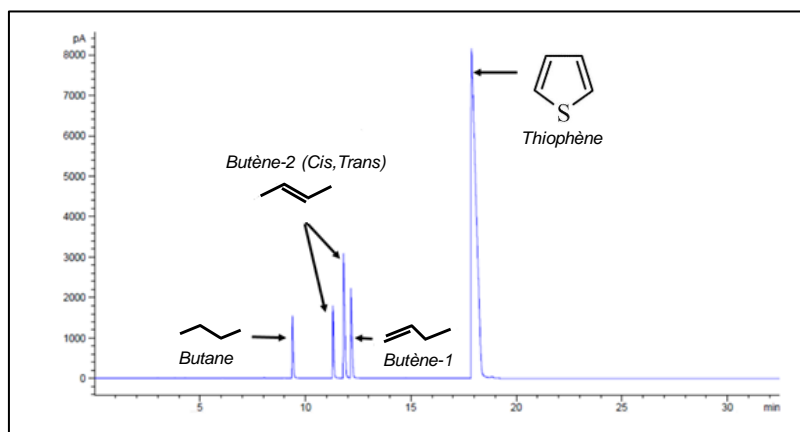


Figure 23: Produits obtenus après l'analyse par chromatographie phase gaz.

6.2 Calcul de la conversion et de l'activité

Les performances des catalyseurs obtenus sont évaluées en calculant la conversion d'une molécule soufrée modèle le thiophène en butane, butène-2 (Cis,Trans) et butène-1.

Pour les alcanes et alcènes l'aire des pics est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone présents dans chaque molécule donc ici 4. Pour le thiophène l'étalonnage a montré que l'aire des pics doit être corrigée d'un facteur 3.4. La conversion α (exprimé en pourcentage) a pu être calculée selon la formule suivante :

$$\alpha = \frac{\sum_i A'_i}{\sum_i A'_i + \sum_j A'_j}$$

Avec $A'_i = A_i/n_i$ et $A'_j = A_j/3.4$

i : hydrocarbures produits

j : thiophène

A_i : aire du pic du chromatogramme pour le produit i

A_j : aire du pic du chromatogramme pour le thiophène

n_i : nombre d'atome de carbone du produit i ($n_i=4$)

7. Caractérisations physico chimiques des catalyseurs préparés :

7.1 Analyse texturale par physisorption d'azote

7.1.1 Généralités

La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) est une théorie qui est devenue la base de la méthode standard pour la mesure de la surface spécifique, très souvent appelée méthode BET.

7.1.2 Principe

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée par rapport à sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et à la pression atmosphérique normale (P/P_0). L'information est interprétée selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) qui utilise une mesure de la physisorption d'un gaz pour déterminer une valeur de "l'aire surfacique" d'un échantillon. Les molécules du gaz peuvent pénétrer entre les particules et dans tous les pores, les fissures et la texture de surface, pour obtenir une mesure de la surface microscopique de l'échantillon. Très souvent, l'échantillon se présente sous la forme d'une poudre ou des granulés, et le résultat est cité en *aire par unité de masse*, ou *aire massique*, ou encore *aire spécifique*. Il est également possible de le calculer en tant qu'*aire par unité de volume*, ou en tant qu'aire de surface absolue d'un objet.

7.1.3 La mesure BET

La surface spécifique peut être définie comme la surface totale développée par unité de masse du solide en tenant compte des aspérités et de la porosité. Les caractéristiques des solides sont déduites de l'étude des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 °K.

Une expérience typique comprend :

1. Le chargement d'une quantité connue du matériau dans une cellule, tube ou porte-échantillon.
2. Le dégazage pour enlever les impuretés et les traces d'humidité éventuelles.
3. L'augmentation de la pression, avec mesure du taux d'adsorption sur la surface de l'échantillon. Pour une meilleure précision, elle s'effectue par paliers, avec un délai d'équilibrage à chaque valeur de pression.
4. Souvent, il y a une mesure de la pression saturante de vapeur P_0 , ou un calcul de sa valeur à partir de la température d'analyse.

7.1.4 Conditions

Le catalyseur est introduit dans une cellule d'échantillonnage. La pression est mesurée de manière répétée pendant le temps d'équilibre prédéfini, si la pression chute, le dosage recommence et la mesure continue jusqu'à ce qu'une lecture stable soit obtenue. Divers enregistrements des pressions dans la cellule sont effectués pendant l'adsorption et la désorption, l'instrument calcule alors la quantité de gaz adsorbée puis désorbée. Ces mesures BET sont déterminées par adsorption et désorption d'azote à 77°K sur un appareillage nommé ASAP 2000 de la société Micrometrics fonctionnant en mode multipoint. Les analyses permettent d'obtenir la surface spécifique de l'échantillon exprimée par le modèle BET ainsi que le volume poreux et le diamètre de pore calculés par application du modèle BJH. L'incertitude relative apportée par cette technique est de l'ordre de 10-20% pour la mesure de l'aire spécifique. L'erreur est de $\pm 0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le volume poreux. En utilisant cette technique, les surfaces de différents supports et catalyseurs ont été mesurées.

7.1.5 Exemple de calcul de la surface spécifique par gramme d'alumine

Pour chaque solide, la surface a également été recalculée par gramme d'alumine en considérant que seule l'alumine contenue dans un support silice/alumine ou un précurseur oxyde « participe » à la surface spécifique ($\text{m}^2/\text{g Al}_2\text{O}_3$).

Un exemple de calcul est donné ci-dessous pour le catalyseur : *CoMo₈P/Al_A-Si₃*

$$100g \text{ support oxyde} = 8g \text{ MoO}_3 + 1.66g \text{ CoO} + 2.76g \text{ P}_2\text{O}_5 + 87.57g (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$$

$$1g \text{ support mixte} \Rightarrow 0.053 g \text{ SiO}_2 \text{ soit } 5.29 \% \text{ de SiO}_2$$

$$\text{masse d'alumine dans } 1g \text{ de catalyseur} = 0.8757 * \left(1 - \frac{5.29}{100}\right) = 0.8294 g$$

$$S_{BET,th} = \frac{S_{BET,exp}}{m \text{ alumine dans } 1g \text{ de catalyseur}} = \frac{180}{0.8294} = 218 \text{ m}^2/\text{gAl}_2\text{O}_3$$

7.2 Spectrométrie UV/visible

7.2.1 Généralités

La spectroscopie UV-visible est une technique reposant sur la transition des électrons d'un atome ou d'une molécule après qu'ils aient été excités par une radiation lumineuse appartenant à la gamme spectrale allant de l'UV au visible (de 200 à 800 nm environ). C'est une méthode simple et rapide qui permet ainsi de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs.

7.2.2 Principe

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de la lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre).

Les spectres UV-visible représentent l'absorption de la lumière incidente en fonction de la longueur d'onde. Lorsque l'on travaille en transmission et lorsque le milieu étudié est suffisamment transparent pour mesurer un signal, l'absorbance A est définie par la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon.l.C$$

Avec I l'intensité de la lumière transmise, I_0 l'intensité de la lumière incidente, ε le coefficient d'extinction molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, l la longueur du trajet optique et C la concentration de l'espèce chimique responsable de l'absorbance.

Dans le cas des solides analysés par réflexion diffuse, c'est la fonction de Kubelka-Munk $F(R)$ qui est utilisée pour tracer et quantifier les mesures UV-visible :

$$F(R) = z.C/s = (1 - R_d)^2/2. R_d$$

Avec R_d la réflectance diffuse pour une couche semi-infinie, z le coefficient d'extinction molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, C la concentration de l'espèce chimique responsable de l'absorbance et S la fraction de flux diffusé.

7.2.3 Conditions

Les spectres UV-visible ont été réalisés avec un spectromètre Perkin Elmer (Lambda 650s UV/Vis spectromètre) équipé d'une sphère d'intégration. L'appareil est constitué d'un double faisceau ainsi que d'un double monochromateur. Les sources utilisées sont de types tungstène-

halogène et deutérium. Les solides sont analysés sous forme de poudre broyée le plus finement possible. Les spectres des échantillons solides ont été enregistrés entre 200 et 900 nm avec un pas de 0,2 nm. Pour les solides, les spectres recueillis en pourcentage de réflectance ont été traités en appliquant aux données brutes la fonction de Kubelka-Munk:

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

Pour l'analyse UV, l'échantillon est broyé puis placé dans une cellule transparente en face de la source de la lumière.

La Figure 24 montre l'enregistrement du spectre UV :

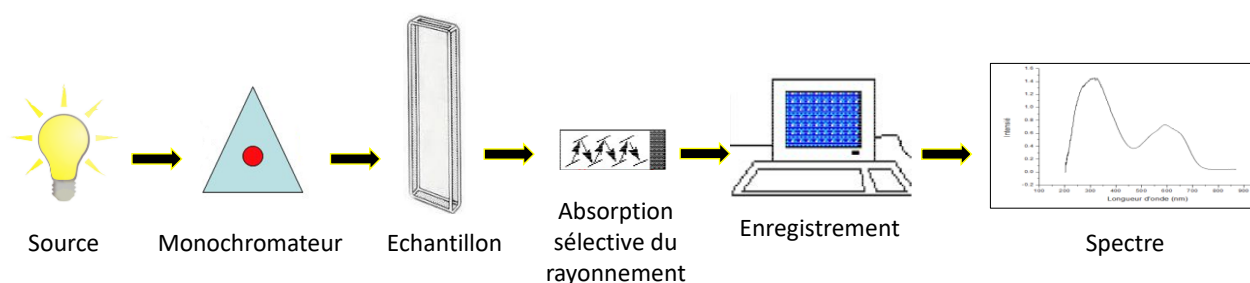


Figure 24 : Enregistrement du spectre UV

7.3 Diffractions aux rayons X

7.3.1 Généralités

La diffraction des rayons X est une technique qui nous permet de mettre en évidence les éléments et les phases en présence dans tous les catalyseurs synthétisés et de déterminer les paramètres structuraux.

7.3.2 Principe

Cette méthode se repose sur le fait que les distances interatomiques sont de l'ordre de grandeur de longueur d'onde des rayons X ($0.02\text{nm} < \lambda < 0.2\text{nm}$). Le faisceau monochromatique incident frappe un échantillon finement broyé. Les rayons X sont diffractés par les cristaux formant avec le faisceau incident un angle θ qui satisfait l'équation de Bragg :

$$2. d.\sin\theta = n.\lambda$$

Avec d la distance inter-réticulaire (entre deux plans d'une même famille), θ l'angle d'incidence entre le faisceau de rayons X incident et le plan atomique considéré (en degré), λ la longueur d'onde (d et λ en une même unité) et n (un entier naturel) l'ordre de réflexion.

En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est très utilisée dans le cas de nos matériaux pour observer l'influence du support et de l'ajout de différents promoteurs, dopants sur la nature des phases présentes.

7.3.3 Conditions

La source de rayons X utilisée est constituée d'un filament de tungstène (émetteur d'électrons), d'un étage d'accélération électrostatique et d'une anticathode en cuivre. Le rayonnement est produit par la collision d'électrons sur le cuivre avec une longueur d'onde $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ correspond à la raie $K\alpha$. Les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre de type BRUKER D8 en configuration normale, l'enregistrement est effectué à température ambiante avec un angle 2θ compris entre 10° et 90° et un pas d'acquisition de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 s/pas pour les catalyseurs supportés sur alumine et alumine modifiée par de la silice. Pour les catalyseurs contenant de la SBA-15 les diffractogrammes ont été mesurés à petits angles sur une plage angulaire à 2θ comprise entre 0° et 6° . Le pas d'acquisition est de $0,02^\circ$ et le temps d'acquisition est de 15 s/pas.

7.4 Caractérisation par RAMAN

7.4.1 Généralités

La spectroscopie RAMAN est parfaitement adaptée à l'étude des systèmes oxydes supportées malgré leur sensibilité à l'échauffement par le laser.

7.4.2 Principe

La spectroscopie RAMAN est une spectroscopie de diffusion et non d'absorption contrairement à l'IR. Les photons RAMAN sont émis lors de l'illumination d'un échantillon par une source laser (UV-visible-IR) par le biais d'un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents est traduit sur les spectres RAMAN par un déplacement en fréquence. Les bandes RAMAN observées à un déplacement en fréquence donné ($\nu_0 - \nu_{\text{inelast}}$) correspond à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule analysée.

Ainsi, l'échantillon doit être sous forme de poudre qui est placé sur une plaque en verre. Un faisceau de longueur d'onde donnée (laser vert, 532 nm) est focalisé sur l'échantillon à analyser via un microscope optique permettant de sélectionner précisément le grain à analyser. L'échantillon émet alors un rayonnement de faible intensité dans les longueurs d'onde différentes (nommer effet RAMAN).

7.4.3 Conditions

Les spectres RAMAN des précurseurs oxydes ont été enregistrés entre 200 et 1400 cm^{-1} sur un spectromètre XPlora (Horiba). La longueur d'onde du laser est de 532 nm. Un réseau 1800 traits permet d'obtenir une résolution de l'ordre de 4 cm^{-1} . La puissance du laser (100 mW) sur l'échantillon est contrôlée via une roue de filtres de densité contrôlée par le logiciel. Un objectif $\times 10$ a été utilisé pour la sélection des particules à analyser et l'enregistrement des spectres.

7.5 La spectroscopie infrarouge (IR)

7.5.1 Généralités

La spectroscopie infrarouge (IR) représente sans aucun doute l'un des outils les plus importants dans la recherche sur la catalyse. Les catalyseurs hétérogènes accélèrent les réactions grâce à des sites d'adsorption qui concentrent les réactifs à leur surface puis les transforment en produit désirés par une réaction plus facile qu'en l'absence de catalyseur (sites actifs ou catalytiques). La détermination des propriétés chimiques et du nombre de ces sites constitue une part essentielle de la recherche et développement en catalyse hétérogène. A cet égard, la technique de caractérisation la plus utilisée est la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR). Elle se révèle suffisamment sensible pour

- détecter de petites quantités des sites (de l'ordre de quelques $\mu\text{mol/g}$)
- distinguer des sites similaires d'un point de vue structural ou chimique.

La pyridine est une molécule sonde très utilisée dans les études spectroscopiques infrarouges d'acidité car sa basicité moyenne ($\text{pK}_b = 8.75$), permet de doser les sites de moyenne et forte acidité.

La pyridine peut interagir avec:

- un site acide de Bronsted pour donner un ion pyridinium Py-B,
- un site acide de Lewis pour donner des espèces coordonnées Py-L,
- un hydrogène peu acide pour former une liaison hydrogène Py-H.

Le noyau pyridine isolé possède quatre modes de vibration : 8a, 8b, 19a, et 19b entre 1400 et 1700 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de valence du cycle. L'attribution des bandes d'adsorption de pyridine sur les différents types de sites est donnée dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Effets des interactions sur les modes de vibration d'élongation des liaisons du cycle pyridine.

	Fréquences en vibration en cm^{-1}			
	V(C-C)		V(C-N)	
	ν_{8a}	ν_{8b}	ν_{19a}	ν_{19b}
Gaz	1584	1580	1483	1440
Liaisons H	+10-12	-	+4	+5
Sites acides de Lewis	+30-40	-	+5	+10
Pyridinium	1640	1620	1490	1540

- Les bandes vers 1540 (ν_{19b}) et 1640 (ν_{8a}) cm^{-1} correspondent à l'adsorption de pyridine sur les sites acides de Bronsted.
- Les bandes vers 1450 (ν_{19b}) et 1615-1625 (ν_{8a}) cm^{-1} correspondent à l'adsorption de pyridine sur les sites acides de Lewis.
- La bande à environ 1490 cm^{-1} traduit une adsorption sur les deux types de sites.

7.5.2 Montage expérimentale

Le dispositif typique utilisé pour ces mesures est illustré sur la Figure 25.

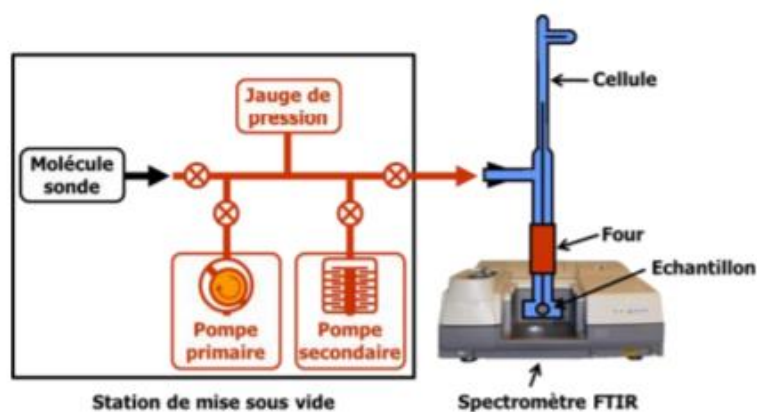


Figure 25 : Montage expérimentale de IR-pyridine [48]

Le catalyseur, conditionné sous forme de pastille est placé dans un montage permettant de le prétraiter sous vide ou sous atmosphère contrôlée à haute température (typiquement 300-400°C), pour rendre sa surface accessible (étape d'activation). Lors de l'étape de mesure, la pastille est placée dans le faisceau, permettant l'acquisition de son spectre d'absorption IR. Le domaine spectral privilégié est l'IR moyen (4000-400 cm^{-1}) qui permet d'accéder aux vibrations fondamentales des espèces de surface.

Les bandes situées à 1455 et 1545 cm^{-1} permettent la quantification des sites de Lewis ($\epsilon_L = 2.22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$) et de Bronsted ($\epsilon_B = 1.67 \text{ cm}/\mu\text{mol}$) respectivement selon la relation de Beer-Lambert :

$$n = (A \times S) / (\epsilon \times m)$$

A = surface de la bande (cm^{-1})

S = surface de la pastille (cm^2)

ϵ = coefficient d'extinction molaire ($\text{cm}/\mu\text{mol}$)

m = masse de la pastille (g)

7.5.3 Conditions

Les mesures IR ont été effectuées sur un instrument Thermo Nicolet 460 protégé équipé d'un séparateur de faisceau CSi et d'un détecteur MCT avec une résolution de 2 cm^{-1} dans la gamme d'un nombre d'onde de 4000-400 cm^{-1} . Les échantillons de catalyseurs ont été pressés (1000 kg/cm^2) en une plaquette autoportée (2.01 cm^2 , 10 mg/cm^2) et placés dans un porte échantillon en quartz qui permet d'ajuster la plaquette dans le faisceau infrarouge pour les mesures IR et de la déplacer dans un four pour les traitements thermiques. Le porte échantillon est ensuite placé dans une cellule en quartz munie de fenêtres en KBr. La cellule a été connectée à une ligne de vide pour l'évacuation (Présiduel $\approx 10^{-7}$ mbar) et pour l'introduction des molécules des sondes dans la cellule infrarouge. Les échantillons ont ensuite été traités à 450°C sous vide poussé ($<10^{-7}$ mbar) pendant une nuit. L'adsorption de la pyridine a été réalisée à l'équilibre (1.2 mbar) à une température de 100°C. La pyridine a ensuite été évacuée sous vide poussé à différentes températures (150, 250 et 350°C).

7.6 Spectrométrie photo électronique induits par rayons X (XPS)

7.6.1 Généralités

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) est une technique d'analyse de surface particulièrement bien adaptée à la caractérisation des catalyseurs. Elle permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi- quantitatives peuvent également être extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la surface des pics.

L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leur séparation en énergie.

7.6.2 Principe

Toutes les analyses de surface reposent sur le même principe. On excite l'échantillon avec des électrons, des ions ou une radiation électromagnétique (constituée de photons). Le matériau excité émet d'autres particules que l'on analyse en énergie ou en masse. Le spectre d'énergie ou de masse obtenu fournit alors les informations sur la composition de la surface.

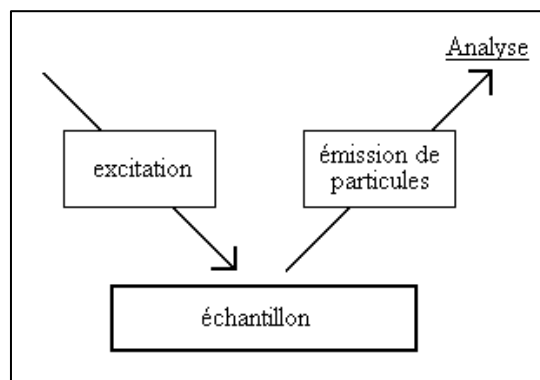


Figure 26 : Schéma de principe d'une analyse de surface.

Dans le cas de la spectroscopie XPS, la surface est excitée par un rayonnement X et on analyse en énergie les électrons émis par l'échantillon. Ces électrons issus d'un processus de photoémission sont qualifiés de photoélectrons.

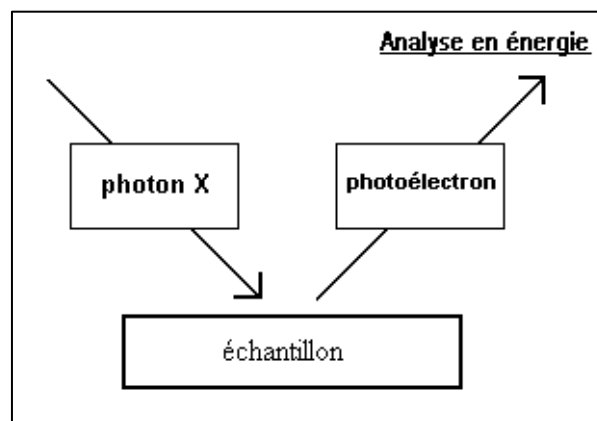


Figure 27 : Schéma de principe de la spectroscopie XPS.

7.6.3 Conditions

Les caractérisations XPS ont été réalisées avec un spectromètre Kratos AXIS Ultra DLD en utilisant une source de rayons X Al K α monochromatisée (1486,6 eV) fonctionnant à une

puissance de 180 W (12 mA, 15 kV). La pression dans l'enceinte d'analyse est inférieure à $5,0 \cdot 10^{-9}$ torr pendant les analyses.

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

Pour chaque échantillon, un spectre général (spectre de survol ou survey) a été acquis sur une gamme de 1200 à -5 eV, avec une énergie de passage de 160 eV, un pas de 1 eV et un temps d'acquisition par pas de 1 s.

Les spectres des niveaux de cœur ont été obtenus en utilisant une énergie de passage de 20 eV, un pas de 50 meV et un temps d'acquisition par pas variant 150 à 300 ms selon les éléments.

Lors des analyses, le système de compensation de la charge de surface Kratos a été employé. L'analyse a été réalisée pour chaque échantillon sur une zone ovale de $700 \times 300 \mu\text{m}$.

Le photopic de l' Al_{2p} , dont l'énergie de liaison est fixée à 74.6 eV, est utilisé comme référence pour recalibrer les énergies de liaison des éléments analysés (effet de charge). Le traitement des spectres XPS a été réalisé systématiquement suivant la méthodologie suivante :

- Calibration en énergie de liaison de tous les pics par rapport au pic de l' Al_{2p} positionné à 74.6 eV (ou du C_{1s} à 284.5 eV pour les solides ne contenant pas d'Al)
- Utilisation d'une ligne de base de type Shirley (linéaire pour le Co_{2p})
- Décomposition des spectres à l'aide d'une fonction mixte gaussienne-lorentzienne (G/L=30%).

7.6.4 Préparation des échantillons sulfurés

Les échantillons sulfurés en phase gaz sont activés en suivant le même protocole de sulfuration que celui utilisé lors du test catalytique.

Une fois l'étape de sulfuration terminée, le réacteur est refroidi rapidement jusqu'à 30°C et isolé. L'injection du mélange de sulfuration ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 10%) est alors stoppée. Le réacteur est transféré et conservé en boîte à gants sous argon. Le réacteur est placé sous atmosphère inerte si nécessaire avant l'analyse.

Les catalyseurs sulfurés sont introduits dans la chambre du spectromètre à l'aide d'une boîte à gants sous gaz inerte (N_2) relié à l'appareil. Ainsi, lors de toutes les étapes de sulfuration, de stockage et de transfert en chambre d'analyse, les solides ne sont jamais mis en contact avec l'air. L'absence de réoxydation importante des catalyseurs lors de leur transfert a été vérifiée

pour tous les solides analysés par l'absence de sulfates très facilement mis en évidence par cette technique (pic du S_{2p} à 169 eV).

Une méthodologie de décomposition des spectres XPS du S_{2p} , du Mo_{3d} ainsi que du Co_{2p} a été mise au point en se basant sur des études précédemment réalisées sur ce type d'échantillons [49–52]. Elle permet d'isoler les différentes espèces à base de Mo et de Co et ainsi de quantifier l'évolution de ces espèces au cours de la sulfuration en phase gaz. Les décompositions ont été réalisées avec le logiciel CASA XPS.

7.6.5 Décomposition des spectres XPS du S_{2p} et Mo_{3d}

Les spectres XPS du Mo_{3d} des échantillons sulfurés présentent une enveloppe complexe composée des contributions des différentes espèces à base de Mo et du niveau 2s du soufre. A un état chimique du molybdène correspond un doublet associé aux niveaux $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$. Après sulfuration, les différentes espèces à base de Mo qui sont mises en évidence sont :

- Mo^{IV} : MoS_2
- Mo^V : oxysulfures de Mo^V
- Mo^{VI} : Mo oxyde non sulfuré

La décomposition s'effectue en plusieurs étapes : dans un premier temps, le spectre du S_{2p} doit être décomposé car cela permet d'obtenir les positions et intensités du photopic S_{2s} présent dans le niveau du Mo_{3d} . En effet, pour une espèce donnée, les positions et intensités des spectres du S_{2p} et S_{2s} sont liées entre elles par des relations mathématiques puisqu'il s'agit de deux niveaux de cœur. Ainsi, la connaissance des caractéristiques des spectres du S_{2p} permet grâce à ces relations de déduire les positions et intensités des pics du S_{2s} et ce, pour les deux types de soufre rencontrés dans ces solides : S^{2-} et S_2^{2-} (S^-).

Dans un premier temps, le spectre du S_{2p} est décomposé en 4 contributions ($S_{2p_{3/2}}^{2-}$, $S_{2p_{1/2}}^{2-}$, $S_{2p_{3/2}}^-$ et $S_{2p_{1/2}}^-$). Les contraintes reliant ces composantes sont résumées dans le Tableau 22, les relations suivantes devant en effet être respectées :

- $I(S_{2p_{3/2}}) / I(S_{2p_{1/2}}) = 2$, I étant l'aire du pic
- $EI(S_{2p_{1/2}}) - EI(S_{2p_{3/2}}) = 1.2$ eV, EI étant l'énergie de liaison.

Tableau 22 : Paramètres utilisés pour la décomposition du S_{2p}.

Contribution	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
$S_{2p_{3/2}}^{2-}$ (A)	$A = FWHM_{Al_{2p}} \times 0.72 (\pm 0,2 \text{ eV})^1$ $A = FWHM_{Si_{2p}} \times 0.72 (\pm 0,2 \text{ eV})^1$	/	162.2 ; 161.3
$S_{2p_{1/2}}^{2-}$ (A')	$A \times 1.1$	$A \times 0.5$	$A + 1.2$
$S_{2p_{3/2}}^{-}$ (B)	$A \times 1$	/	163.3 ; 162.7
$S_{2p_{1/2}}^{-}$ (B')	$B \times 1.1$	$B \times 0.5$	$B + 1.2$

¹la largeur à mi-hauteur du pic $S_{2p_{3/2}}$, et donc de tous les pics du S, est dans tous les cas déduite de celle de l' Al_{2p} , ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs. Pour les catalyseurs supportés sur SBA, la référence est le Si_{2p} .

Le spectre du Mo_{3d} est ensuite décomposé en 8 contributions (6 pour le Mo_{3d} et 2 pour le S_{2s}). De même pour chaque espèce de Mo, des relations (ou contraintes) peuvent être établies entre les pics Mo_{3d5/2} et Mo_{3d3/2}. Ces contraintes sont issues de la littérature et d'analyse de solides de référence.

En ce qui concerne la décomposition du spectre XPS du Mo_{3d}, les contraintes suivantes doivent être respectées :

- $I(S_{2p})/I(S_{2s})$ est compris entre 1.4 et 1.7, ce qui revient à : $I(S_{2s}) \sim I(S_{2p_{3/2}}) \pm 10\%$
- $EI(S_{2s}) - EI(S_{2p_{3/2}})$ est compris entre 64 et 65 eV
- $I(Mo_{3d_{3/2}}) / I(Mo_{3d_{5/2}}) = 0.67$
- $FWHM(Mo_{3d_{3/2}}) / FWHM(Mo_{3d_{5/2}}) = 1.05$
- $EI(Mo_{3d_{3/2}}) - EI(Mo_{3d_{5/2}}) = 3.15 \text{ eV}$

L'ensemble des contraintes appliquées est résumé dans le Tableau 23 et un exemple de décomposition est présenté sur la Figure 28 .

Tableau 23 : Paramètres utilisés pour la décomposition du Mo_{3d}.

Contribution	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
S_{2s}^{2-} (C)	$C = A \times 1.8 (\pm 0.2 \text{ eV})^1$	$A \pm 10\%$	225.9 ; 226.9
S_{2s}^-	$C \times 1$	$C \times (B/A)^3$	$C + (B - A)^4$
$Mo_{3d5/2}^{4+}$ (D)	$D = FWHM_{Al2p} \times 0.8 (\pm 0.2 \text{ eV})^2$ $D = FWHM_{Si2p} \times 0.67 (\pm 0.2 \text{ eV})^2$	/	229.2 ; 228.7
$Mo_{3d3/2}^{4+}$	$D \times 1.05$	$D \times 0.67$	$D + 3.15$
$Mo_{3d5/2}^{5+}$ (E)	$E = FWHM_{Al2p} \times 1 (\pm 0.2 \text{ eV})^2$ $E = FWHM_{Si2p} \times 1 (\pm 0.2 \text{ eV})^2$	/	231.5 ; 230.3
$Mo_{3d3/2}^{5+}$	$E \times 1.05$	$E \times 0.67$	$E + 3.15$
$Mo_{3d5/2}^{6+}$ (F)	$F = FWHM_{Al2p} \times 1.26 (\pm 0.2 \text{ eV})^2$ $F = FWHM_{Si2p} \times 1.26 (\pm 0.2 \text{ eV})^2$	/	233.5 ; 232.4
$Mo_{3d3/2}^{6+}$	$F \times 1.05$	$F \times 0.67$	$F + 3.15$

¹La largeur à mi-hauteur du pic S_{2s} est déduite de celle du pic $S_{2p3/2}$, (contrainte issue d'analyses d'échantillons de référence).

²La largeur à mi-hauteur des pics du Mo est, dans tous les cas, déduite de celle de l' Al_{2p} , ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs. Pour les catalyseurs supportés sur SBA, la référence est le Si_{2p} .

³Le rapport d'intensités des deux pics S_{2s} est contraint pour être le même que celui des pics $S_{2p3/2}$ correspondants.

⁴L'écart entre les deux pics S_{2s} est contraint pour être le même que celui entre les pics $S_{2p3/2}$ correspondants.

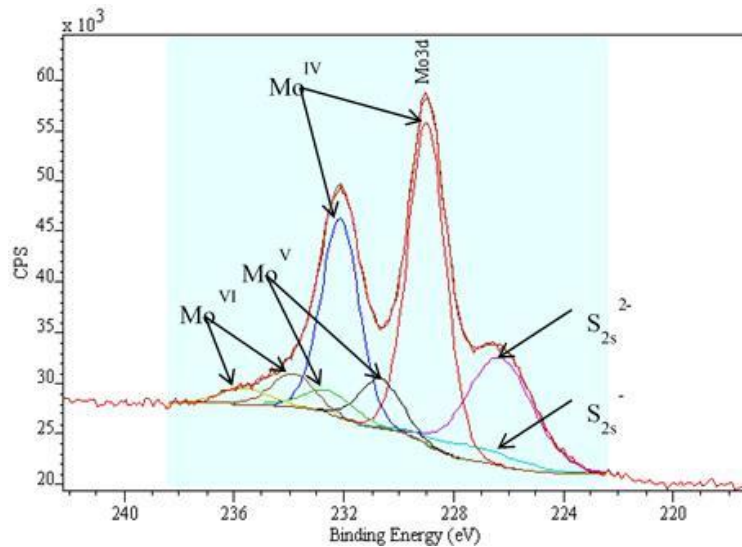


Figure 28 : Exemple de décomposition du spectre XPS du Mo_{3d}.

7.6.6 Décomposition du spectre XPS du Co_{2p}

Le spectre du Co présente un doublet associé aux niveaux 2p_{3/2} et 2p_{1/2} et deux structures satellites plus ou moins intenses suivant les composés. Son enveloppe spectrale est donc extrêmement complexe à décomposer si l'on désire prendre un compte la totalité des pics qui la compose. Il s'agit donc d'isoler successivement les enveloppes spectrales des différentes espèces à base de Co présentes sur les catalyseurs sulfurés, à savoir :

- le Co en environnement oxyde
- le Co sulfuré sous forme de l'espèce Co₉S₈
- le Co sulfuré et participant à la formation de la phase « CoMoS ».

Les enveloppes spectrales de ces différentes espèces à base de Co ont donc été déterminées à partir d'échantillons de références. Il est important de noter que ces décompositions sont purement « mathématiques » et que l'objectif est d'obtenir une signature spectrale pour chacune des trois espèces. Chaque enveloppe est ainsi la somme d'un certain nombre de contributions (2 pics principaux + satellites) liées les unes aux autres par des contraintes. La décomposition finale des spectres du Co_{2p} des catalyseurs sulfurés est donc réalisée en utilisant ces trois signatures spectrales, dont on admet que seules les intensités globales varient.

Plusieurs étapes sont donc nécessaires afin de parvenir à décomposer le spectre du cobalt étant donné qu'il s'agit d'isoler les contributions ainsi que les contraintes reliant ces contributions pour chaque espèce de Co.

Les contraintes obtenues pour le Co en environnement oxyde, sulfure (Co₉S₈) et en promotion (phase CoMoS) sont respectivement présentées dans les Tableau 24, Tableau 25 et Tableau 26.

Un exemple de décomposition du spectre du Co_{2p} d'un échantillon sulfuré est présenté dans la Figure 29.

Tableau 24 : Contraintes liant les contributions présentes dans l'enveloppe spectrale du Co_{2p} en environnement oxyde.

Contribution Co oxyde	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoO _{3/2} (G)	$G = FWHM_{Al2p} \times 1.7 (\pm 0,2 \text{ eV})^1$ $G = FWHM_{Si2p} \times 1.7 (\pm 0,2 \text{ eV})^1$		782.2 ; 781.4
CoO _{1/2}	$G \times 1.001$	$G \times 0.457$	$G + 15.78$
SatO1	$G \times 1.306$	$G \times 0.496$	$G + 3.88$
SatO2	$G \times 1.528$	$G \times 0.397$	$G + 7.0$
SatO3	$G \times 1.588$	$G \times 0.504$	$G + 21.4$

¹La largeur à mi-hauteur des pics du Co est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al_{2p}, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs. Pour les catalyseurs supportés sur SBA, la référence est le Si_{2p}.

Tableau 25 : Contraintes liant les contributions présentes dans l'enveloppe spectrale du Co_{2p} de la phase Co₉S₈.

Contribution Co ₉ S ₈	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoS _{3/2} (H)	$H = FWHM_{Al2p} \times 1.16 (\pm 0.2 \text{ eV})^1$ $H = FWHM_{Si2p} \times 1.16 (\pm 0.2 \text{ eV})^1$		$I - 0.3^2$
CoS _{1/2}	$H \times 1.143$	$H \times 0.509$	$H + 14.75$
SatS1	$H \times 1.25$	$H \times 0.364$	$H + 1.45$
SatS2	$H \times 1.786$	$H \times 0.268$	$H + 17.6$
SatS3	$H \times 2.5$	$H \times 0.268$	$H + 22.7$
SatS4	$H \times 1.325$	$H \times 0.116$	$H + 5.7$

¹La largeur à mi-hauteur des pics du Co est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al_{2p}, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs. Pour les catalyseurs supportés sur SBA, la référence est le Si_{2p}.

²L'écart entre les pics CoMoS_{3/2} (I) et CoS_{3/2} (H) est maintenu égal à 0.3 eV.

Tableau 26 : Contraintes liant les contributions présentes dans l'enveloppe spectrale du Co_{2p} de la phase CoMoS.

Contribution CoMoS	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
CoMoS _{3/2} (I)	$I = FWHM_{Al2p} \times 0.78 (\pm 0.2 \text{ eV})^1$ $I = FWHM_{Si2p} \times 0.78 (\pm 0.2 \text{ eV})^1$		779 ; 778.4
CoMoS _{1/2}	$I \times 1.5$	$I \times 0.61$	$I + 14.95$
SatCM1	$I \times 1.25$	$I \times 0.334$	$I + 1.1$
SatCM2	$I \times 1.35$	$I \times 0.1$	$I + 5.57$
SatCM3	$I \times 1.3$	$I \times 1.8$	$I + 16.72$
SatCM4	$I \times 1.8$	$I \times 0.1$	$I + 21.47$

¹La largeur à mi-hauteur des pics du Co est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al_{2p}, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs. Pour les catalyseurs supportés sur SBA, la référence est le Si_{2p}.

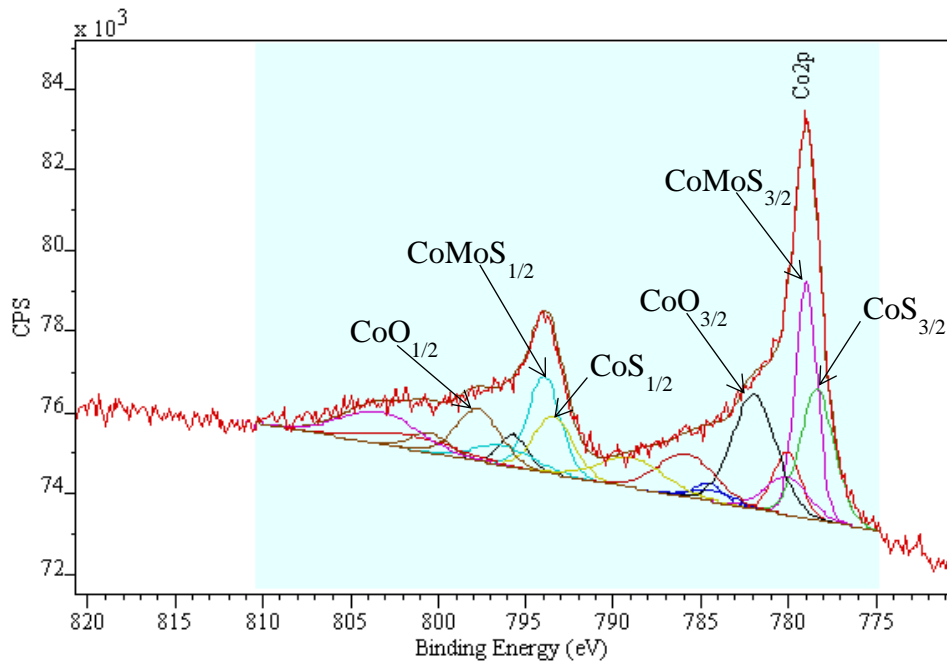


Figure 29 : Exemple de décomposition du spectre XPS du Co_{2p} d'un catalyseur sulfuré. Seuls les pics principaux de chaque espèce à base de Co sont indiqués.

7.6.7 Calcul du nombre de sites actifs

Sur la base de la décomposition des spectres XPS décrite ci-dessus, nous avons déterminé les concentrations relatives de chaque espèce, Co^{2+} , Co_9S_8 , CoMoS , Mo^{6+} , MoS_xO_y et MoS_2 , pour tous les catalyseurs sulfurés. Les quantités relatives des phases CoMoS , $[\text{CoMoS}]$ et MoS_2 , $[\text{MoS}_2]$, ont été déterminées en utilisant les équations suivantes :

$$[\text{CoMoS}] = \frac{I_{(\text{CoMoS})} \times 100}{I_{(\text{Co}^{2+})} + I_{(\text{Co}_9\text{S}_8)} + I_{(\text{CoMoS})}} \quad \text{et} \quad [\text{MoS}_2] = \frac{I_{(\text{MoS}_2)} \times 100}{I_{(\text{Mo}^{6+})} + I_{(\text{MoS}_x\text{O}_y)} + I_{(\text{MoS}_2)}}$$

Où $I(x)$ représente la surface totale des pics de l'espèce (x).

Ces concentrations permettent de calculer le nombre d'atomes de Mo impliqués dans la phase MoS_2 et d'atomes de Co impliqués dans la phase CoMoS . Ces calculs seront détaillés dans le manuscrit (chapitre 4).

7.7 Microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR)

7.7.1 Généralités

Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) utilise un faisceau d'électrons à haute tension, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En

général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

Les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons. Des coupes très fines de l'échantillon sont réalisées à l'ultramicrotome (de 60 à 100 nanomètres). Des colorations aux métaux lourds sont également possibles pour augmenter les contrastes de structures particulières des échantillons, préalablement placées sur des grilles d'observation

7.7.2 Principe

Le MET permet de visualiser un échantillon très fin "en transparence" en l'éclairant avec un faisceau d'électrons ; les électrons traversent alors l'échantillon et frappent un écran fluorescent (ou un appareil photo numérique) et donnent une image.

Cependant, l'image ne provient pas uniquement d'un contraste d'absorption comme dans les rayons X médicaux. En effet, les électrons en mouvement se comportent comme une onde (physique quantique), ils sont diffractés par les cristaux. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce à des lentilles magnétiques (électro-aimants qui dévient les électrons).

En sélectionnant un faisceau diffracté particulier pour former l'image, un contraste appelé " champ sombre " est obtenu ; selon l'orientation locale d'un cristal, il laisse passer les électrons en ligne droite, ce qui donne un contraste clair, ou bien il dévie les électrons et le contraste est sombre. Les distorsions du réseau, notamment les défauts, induisent également des contrastes. Ainsi nous pouvons voir les différents grains, la dislocation...

Donc, il ne s'agit pas simplement d'une image "géographique", il faut interpréter physiquement l'origine des contrastes pour les comprendre. Il est également possible que nous ne voyons pas un objet simplement parce que nous n'avons pas la bonne orientation.

Au lieu de se concentrer sur l'image formée, il est possible de se concentrer sur la diffraction des électrons ; en se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image, un cliché de diffraction est obtenu, semblable aux clichés de Laue (Max Theodor Felix Von Laue, physicien allemand (1879-1960), prix Nobel en 1914) obtenus dans la diffraction des rayons X. Il est ainsi possible de visualiser les directions dans lesquelles se trouvent les objets. Il nous

permet de visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et ainsi de caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation...).

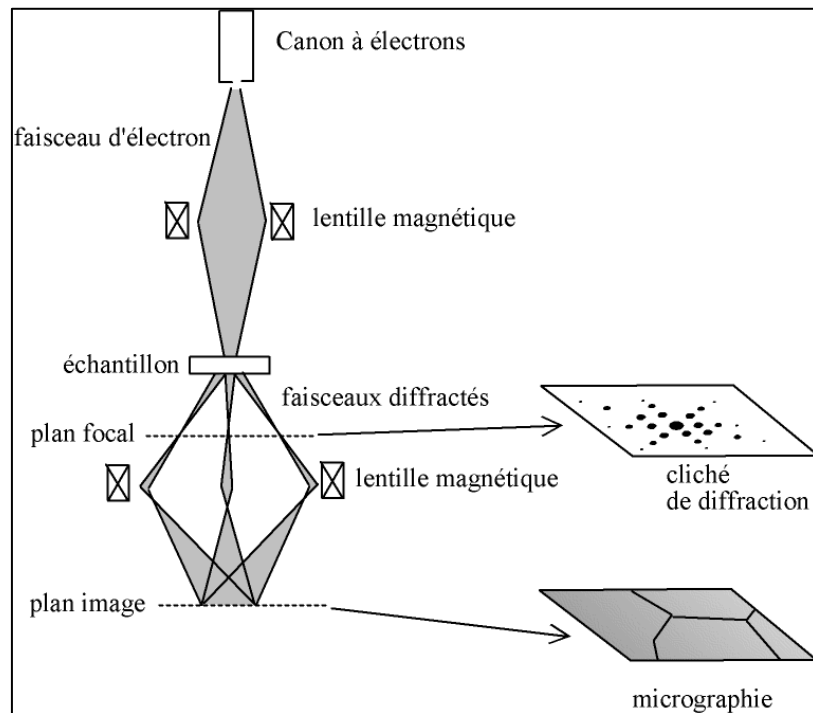


Figure 30 : Schéma de fonctionnement du microscope électronique en transmission

7.7.3 Conditions

Les échantillons ont été étudiés par microscopie électronique à transmission sur un microscope TECNAI (200 kV) équipé d'une pointe en LaB_6 . Les solides sulfurés sont déposés dans une boîte à gants. L'échantillon est ensuite déposé sur une grille en cuivre à trous de 200 mesh, recouverte d'un film de carbone à trous. Cette grille est placée dans une chambre d'étalonnage, l'analyse est réalisée sous vide poussé à une pression de 10^{-4} Pa .

L'étude statistique consistant à mesurer la longueur ainsi que l'empilement des feuillets de MoS_2 a été réalisée sur 900 à 1200 cristallites par échantillon d'après les photos obtenues par HREM des différents échantillons sulfurés et en utilisant le logiciel Visilog. Ce nombre de cristallites étudiés permet de disposer d'une étude statistique représentative. En effet, à partir de 400-600 feuillets, les longueurs et empilement moyens n'évoluent plus. Cette valeur est pratiquement en accord avec l'étude réalisée par Da Silva [54]. La limite de détection des feuillets est d'environ 7 Å.

8. Références

1. Vatutina, Y.V.; Klimov, O.V.; Nadeina, K.A.; Danilova, I.G.; Gerasimov, E.Y.; Prosvirin, I.P.; Noskov, A.S. Influence of Boron Addition to Alumina Support by Kneading on Morphology and Activity of HDS Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *199*, 23–32, doi:10.1016/j.apcatb.2016.06.018.
2. Toledo-Antonio, J.A.; Cortes-Jacome, M.A.; Escobar-Aguilar, J.; Angeles-Chavez, C.; Navarrete-Bolaños, J.; López-Salinas, E. Upgrading HDS Activity of MoS₂ Catalysts by Chelating Thioglycolic Acid to MoO_x Supported on Alumina. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *213*, 106–117, doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.011.
3. Domínguez-Crespo, M.A.; Torres-Huerta, A.M.; Díaz-García, L.; Arce-Estrada, E.M.; Ramírez-Meneses, E. HDS, HDN and HDA Activities of Nickel–Molybdenum Catalysts Supported on Alumina. *Fuel Processing Technology* **2008**, *89*, 788–796, doi:10.1016/j.fuproc.2008.01.004.
4. Al-Dalama, K.; Stanislaus, A. A Comparative Study of the Influence of Chelating Agents on the Hydrodesulfurization (HDS) Activity of Alumina and Silica–Alumina-Supported CoMo Catalysts. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1777–1783, doi:10.1021/ef060125a.
5. Nakano, K.; Pang, W.; Lee, J.-K.; Park, J.-I.; Yoon, S.-H.; Mochida, I. Activity of Alumina-Silica-Supported NiMoS Prepared by Controlled Mixing of Alumina into SiO₂ Hydrogels for HDS of Gas Oil. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 1012–1018, doi:10.1016/j.fuproc.2010.12.024.
6. La Parola, V.; Deganello, G.; Venezia, A.M. CoMo Catalysts Supported on Aluminosilicates: Synergy between Support and Sodium Effects. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *260*, 237–247, doi:10.1016/j.apcata.2003.10.020.
7. Pawelec, B.; Navarro Cerrillo, R.; Campos-Martin, J.; López Agudo, A.; Vasudevan, P.; Fierro, J.L. Silica–Alumina-Supported Transition Metal Sulphide Catalysts for Deep Hydrodesulphurization. *Catalysis Today* **2003**, *86*, 73–85, doi:10.1016/S0920-5861(03)00405-X.
8. Gómez-Orozco, S.Y.; Huirache-Acuña, R.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G.; Rivera-Muñoz, E.M.; Lara-Romero, J.; Alonso-Nuñez, G. Characterizations and HDS Performances of Sulfided NiMoW Catalysts Supported on Mesoporous Titania-Modified SBA-15. *Catalysis Today* **2018**, *305*, 152–161, doi:10.1016/j.cattod.2017.08.009.
9. Gao, D.; Duan, A.; Zhang, X.; Zhao, Z.; E, H.; Li, J.; Wang, H. Synthesis of NiMo Catalysts Supported on Mesoporous Al-SBA-15 with Different Morphologies and Their Catalytic Performance of DBT HDS. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *165*, 269–284, doi:10.1016/j.apcatb.2014.10.034.
10. Gulková, D.; Yoshimura, Y.; Vít, Z. Mesoporous Silica–Alumina as Support for Pt and Pt–Mo Sulfide Catalysts: Effect of Pt Loading on Activity and Selectivity in HDS and HDN of Model Compounds. *Applied Catalysis B-environmental - APPL CATAL B-ENVIRON* **2009**, *87*, 171–180, doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.004.
11. Palcheva, R.; Spojakina, A.; Dimitrov, L.; Jiratova, K. 12-Tungstophosphoric Heteropolyacid Supported on Modified SBA-15 as Catalyst in HDS of Thiophene. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *122*, 128–134, doi:10.1016/j.micromeso.2009.02.026.
12. Venezia, A.M.; Murania, R.; Pantaleo, G.; Deganello, G. Nature of Cobalt Active Species in Hydrodesulfurization Catalysts: Combined Support and Preparation Method Effects. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *271*, 238–245, doi:10.1016/j.molcata.2007.02.039.
13. Fan, Y.; Xiao, H.; Shi, G.; Liu, H.; Bao, X. A Novel Approach for Modulating the Morphology of Supported Metal Nanoparticles in Hydrodesulfurization Catalysts. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 572–582, doi:10.1039/C0EE00379D.
14. Editor, D.J.S. A Review of: “Hydrotreating Catalysis Science and Technology” Topsoe, H., Clausen, B.S., and Massoth, F.E., Springer-Verlag New York, 1996. ISBN No. 3-540-60380-8 Price Not Available at Time of Review. *Fuel Science and Technology International* **1996**, *14*, 1465–1465, doi:10.1080/08843759608947653.
15. Romero-Galarza, A.; Ramírez, J.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Solís-Casados, D.A. Relevant Changes in the Properties of Co(Ni)Mo/Al₂O₃ HDS Catalysts Modified by Small Amounts of SiO₂. *Journal of Materials Research* **2018**, *33*, 3570–3579, doi:10.1557/jmr.2018.263.
16. Topsøe, H.; Candia, R.; Topsøe, N.-Y.; Clausen, B.S.; Topsøe, H. On The State of the Co-MO-S Model. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* **1984**, *93*, 783–806, doi:10.1002/bscb.19840930820.
17. Muralidhar, G.; Massoth, F.E.; Shabtai, J. Catalytic Functionalities of Supported Sulfides: I. Effect of Support and Additives on the CoMo Catalyst. *Journal of Catalysis* **1984**, *85*, 44–52, doi:10.1016/0021-9517(84)90108-8.
18. Robinson, W.R.A.M.; van Gestel, J.N.M.; Korányi, T.I.; Eijssbouts, S.; van der Kraan, A.M.; van Veen, J.A.R.; de Beer, V.H.J. Phosphorus Promotion of Ni(Co)-Containing Mo-Free Catalysts in Quinoline Hydrodenitrogenation. *Journal of Catalysis* **1996**, *161*, 539–550, doi:10.1006/jcat.1996.0216.
19. Bej, S.K.; Maity, S.K.; Turaga, U.T. Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1227–1237, doi:10.1021/ef030179+.
20. Lewis, J.M.; Kydd, R.A.; Boorman, P.M.; Van Rhyn, P.H. Phosphorus Promotion in Nickel-Molybdenum/Alumina Catalysts: Model Compound Reactions and Gas Oil Hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General* **1992**, *84*, 103–121, doi:10.1016/0926-860X(92)80110-X.
21. Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokidis, X.; Toulhoat, H.; Loarer, J.-L.L.; Jolivet, J.-P.; Froidefond, C. Alumina. In *Handbook of Porous Solids*; John Wiley & Sons, Ltd, 2008; pp. 1591–1677 ISBN 978-3-527-61828-6.
22. Page, J.F.L. *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*; Editions TECHNIP, 1978; ISBN 978-2-7108-0329-4.
23. Grange, P.; Menon, P.G. Catalyst Deactivation Antwerp 13–15 October 1980. *Applied Catalysis* **1982**, *2*, 202–206, doi:10.1016/0166-9834(82)80217-0.
24. Breysse, M.; Afanasiev, P.; Geantet, C.; Vrinat, M. Overview of Support Effects in Hydrotreating Catalysts. *Catalysis Today* **2003**, *86*, 5–16, doi:10.1016/S0920-5861(03)00400-0.
25. Support Effect on the Catalytic Activity and Properties of Sulfided Molybdenum Catalysts - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586103004000> (accessed on 3 May 2019).
26. Okamoto, Y.; Oshima, N.; Kobayashi, Y.; Terasaki, O.; Kodaira, T.; Kubota, T. Structure of Intrazeolite Molybdenum Oxide Clusters and Their Catalysis of the Oxidation of Ethyl Alcohol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2852–2862, doi:10.1039/B108639C.
27. Okamoto, Y.; Kawano, M.; Kubota, T. Fraction of the CoMoS Phases Accessible to NO in Co–Mo Hydrodesulfurization Catalysts. *Chem. Commun.* **2003**, *0*, 1086–1087, doi:10.1039/B301487H.
28. Shimada, H.; Sato, T.; Yoshimura, Y.; Hiraishi, J.; Nishijima, A. Support Effect on the Catalytic Activity and Properties of Sulfided Molybdenum Catalysts. *Journal of Catalysis* **1988**, *110*, 275–284, doi:10.1016/0021-9517(88)90319-3.
29. Gutiérrez, O.Y.; Fuentes, G.A.; Salcedo, C.; Klimova, T. SBA-15 Supports Modified by Ti and Zr Grafting for NiMo Hydrodesulfurization Catalysts. *Catalysis Today* **2006**, *116*, 485–497, doi:10.1016/j.cattod.2006.06.035.

30. Cao, Z.; Du, P.; Duan, A.; Guo, R.; Zhao, Z.; lei Zhang, H.; Zheng, P.; Xu, C.; Chen, Z. Synthesis of Mesoporous Materials SBA-16 with Different Morphologies and Their Application in Dibenzothiophene Hydrodesulfurization. *Chemical Engineering Science* **2016**, *155*, 141–152.
31. Hussain, M.; Song, S.-K.; Lee, J.-H.; Ihm, S.-K. Characteristics of CoMo Catalysts Supported on Modified MCM-41 and MCM-48 Materials for Thiophene Hydrodesulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 536–543, doi:10.1021/ie058064b.
32. Wang, X.; Du, P.; Chi, K.; Duan, A.; Xu, C.; Zhao, Z.; Chen, Z.; Zhang, H. Synthesis of NiMo Catalysts Supported on Mesoporous Silica FDU-12 with Different Morphologies and Their Catalytic Performance of DBT HDS. *Catalysis Today* **2017**, *291*, 146–152, doi:10.1016/j.cattod.2016.10.035.
33. Zhao, null; Feng, null; Huo, null; Melosh, null; Fredrickson, null; Chmelka, null; Stucky, null Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, *279*, 548–552, doi:10.1126/science.279.5350.548.
34. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036, doi:10.1021/ja974025i.
35. Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G.D. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 275–279, doi:10.1021/cm9911363.
36. (PDF) SBA-15/P[(N-Ipaam)-Co-(MAA)] Thermo and pH-Sensitive Hybrid Systems and Their Methotrexate (MTX) Incorporation and Release Studies Available online: https://www.researchgate.net/publication/333620533_SBA-15PN-ipaam-co-MAA_thermo_and_pH-sensitive_hybrid_systems_and_their_methotrexate_MTX_incorporation_and_release_studies (accessed on 19 March 2020).
37. Theses.Fr – Antoine Boyer , Synthèse, Caractérisation et Évaluation Biologique d'apatites Phosphocalciques Carbo Silicatées Available online: <http://www.theses.fr/2014EMSE0739> (accessed on 27 March 2020).
38. Israel, S.S. Surfaces de silice fonctionnalisées par voie CO₂ supercritique: effets du confinement et comportement en solution aqueuse. 247.
39. Zhang, W. Rare Earth Stabilization of Mesoporous Alumina Molecular Sieves Assembled through an N ◦ I ◦ Pathway. *Chemical Communications* **1998**, *0*, 1185–1186, doi:10.1039/A708178B.
40. Pinnavaia, T.J.; Zhang, Z.; Hicks, R.W. An overview of mesostructured forms of alumina with crystalline framework walls. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Sayari, A.; Jaroniec, M., Eds.; Nanoporous Materials IV; Elsevier, 2005; Vol. 156, pp. 1–10.
41. Čejka, J.; Kooyman, P.J.; Veselá, L.; Rathouský, J.; Zúkal, A. High-Temperature Transformations of Organised Mesoporous Alumina. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4823–4829, doi:10.1039/B205100A.
42. Niesz, K.; Yang, P.; Somorjai, G.A. Sol-Gel Synthesis of Ordered Mesoporous Alumina. *Chem. Commun.* **2005**, 1986–1987, doi:10.1039/B419249D.
43. Caragheorghopol, A.; Caldararu, H.; Ionita, G.; Savonea, F.; Žilková, N.; Zúkal, A.; Čejka, J. Solvent-Induced Textural Changes of As-Synthesized Mesoporous Alumina, As Reported by Spin Probe Electron Spin Resonance Spectroscopy. *Langmuir* **2005**, *21*, 2591–2597, doi:10.1021/la047510h.
44. Preparation and Characterization of CoMo/Al₂O₃ HDS Catalysts: Effects of a Complexing Agent - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167299106818471> (accessed on 27 March 2020).
45. Pratt, K.C.; Sanders, J.V.; Christov, V. Morphology and Activity of MoS₂ on Various Supports: Genesis of the Active Phase. *Journal of Catalysis* **1990**, *124*, 416–432, doi:10.1016/0021-9517(90)90189-Q.
46. Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications - 1st Edition Available online: <https://www.elsevier.com/books/sulphide-catalysts-their-properties-and-applications/weisser/978-0-08-017556-0> (accessed on 29 March 2020).
47. Wang, Y.; Lancelot, C.; Lamonier, C.; Yang, M.; Sun, Y.; Morin, J.C.; Rives, A. Restraining Deactivation of Hierarchical Zeolite Supported NiW Catalysts in the HDS of Thiophene. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 74150–74158, doi:10.1039/C5RA12029B.
48. Travert, A.; Bazin, P.; Maugé, F. L'ACTUALITÉ CHIMIQUE N° 435. *L'Actualité Chimique* **2018**.
49. Chassard, O. Thèse, Université de Lille1, 2010.
50. Herry-Mary, S. Thèse, Université de Lille1, 2006.
51. Frizi, N.; Blanchard, P.; Payen, E.; Baranek, P.; Rebeilleau, M.; Dupuy, C.; Dath, J. Genesis of New HDS Catalysts through a Careful Control of the Sulfidation of Both Co and Mo Atoms: Study of Their Activation under Gas Phase. *Catalysis Today* **2008**, *130*, 272–282, doi:10.1016/j.cattod.2007.10.109.
52. Gandubert, A.D.; Krebs, E.; Legens, C.; Costa, D.; Guillaume, D.; Raybaud, P. Optimal Promoter Edge Decoration of CoMoS Catalysts: A Combined Theoretical and Experimental Study. *Catalysis Today* **2008**, *130*, 149–159, doi:10.1016/j.cattod.2007.06.041.
53. Tanuma, S.; Powell, C.J.; Penn, D.R. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 Organic Compounds over the 50-2000 EV Range. *Surface and Interface Analysis* **1994**, *21*, 165–176, doi:10.1002/sia.740210302.
54. Da Silva, P. Thèse, Université de Paris VI, 1998.

Chapitre 3: Etude des précurseurs oxydes Mo, CoMo et CoMoP supportés sur Al et Al-Si₃

Ce chapitre regroupe trois types de précurseurs oxydes Mo, CoMo et CoMoP avec différents teneurs massiques en équivalent MoO₃ (8-16%). la phase oxyde est supportée sur l'alumine Al_B et sur le support Al_B-Si₃ préparé selon la méthode d'imprégnation mentionnée dans le chapitre 2. Tous les catalyseurs calcinés ont été caractérisés par RAMAN et DRX. Ces travaux ont pour objectif d'avoir une base qui nous admettra d'estimer, dans les parties qui suivent, l'effet de l'ajout de silicium sur la dispersion de la phase oxyde dans les solides promus et non promus.

1. Les supports Al_B et Al_B-Si₃

Dans cette étude deux supports sont utilisés, le premier est l'alumine Al_B et le deuxième est l'alumine modifiée par imprégnation à sec d'une solution de TEOS dans l'éthanol suivie des étapes de maturation, séchage et calcination (cf. chapitre 2). Le pourcentage massique en équivalent SiO₂ choisi dans cette étude est de 7% et correspond à 3 Si/nm².

1.1 Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des supports Al_B et Al_B-Si₃ sont reportées sur la Figure 31.

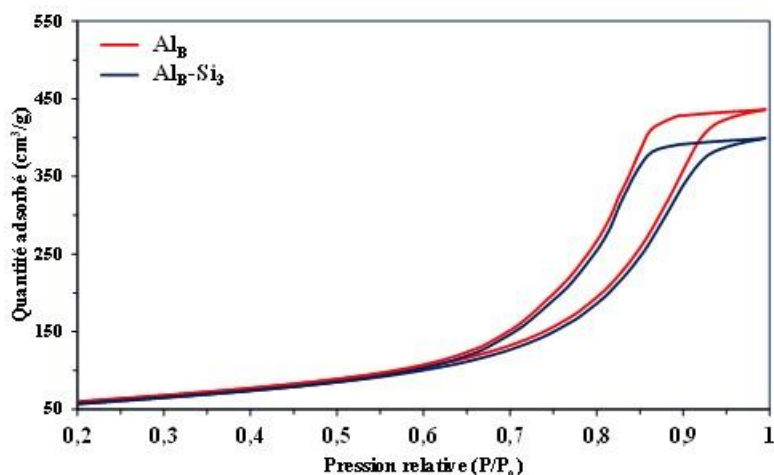


Figure 31: Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur Al_B et Al_B-Si₃

Le support d'alumine Al_B présente une isotherme d'adsorption et de désorption de type IV typique des matériaux méso-poreux [1,2] caractérisée par une boucle d'hystérésis et un plateau de saturation à P/P₀ entre 0.6 et 0.9. La boucle d'hystérésis dans l'isotherme est due à la

condensation capillaire du N_2 qui se produit dans les méso-pores de la structure en augmentant la pression relative. À de faibles pressions relatives, la courbe ressemble à celle des solides macroporeux, la surface étant recouverte d'une monocouche d'azote. À des pressions intermédiaires, il se produit une adsorption multicouche et, en augmentant la pression la condensation se produit avec une forte augmentation du volume adsorbé. Après le remplissage de méso-pores, l'adsorption continue sur la faible surface extérieure [3].

Le support d'alumine modifié par la silice Al_B-Si_3 présente une isotherme d'adsorption et de désorption du même type que celle de l'alumine Al_B ce qui confirme le maintien du caractère méso-poreux après modification.

Les formes des boucles d'hystérésis ont souvent été corrélées à des morphologies de pores spécifiques. Le type H_1 est souvent associé à des matériaux poreux, qui sont constitués de sphères agglomérées presque uniformes [3]. Les branches d'adsorption et de désorption des deux supports sont similaires avec une boucle d'hystérèse de type H_1 dans la même plage de pression relative P/P_0 et donc entre 0.6 et 0.9, ce qui est confirmé par la Figure 32 qui montre la distribution de la taille des pores des supports. Les résultats obtenus avant et après modification sont comparables et montrent un seul pic et donc un seul type de pore pour les deux supports. Par conséquent, ces deux supports ont une distribution poreuse similaire.

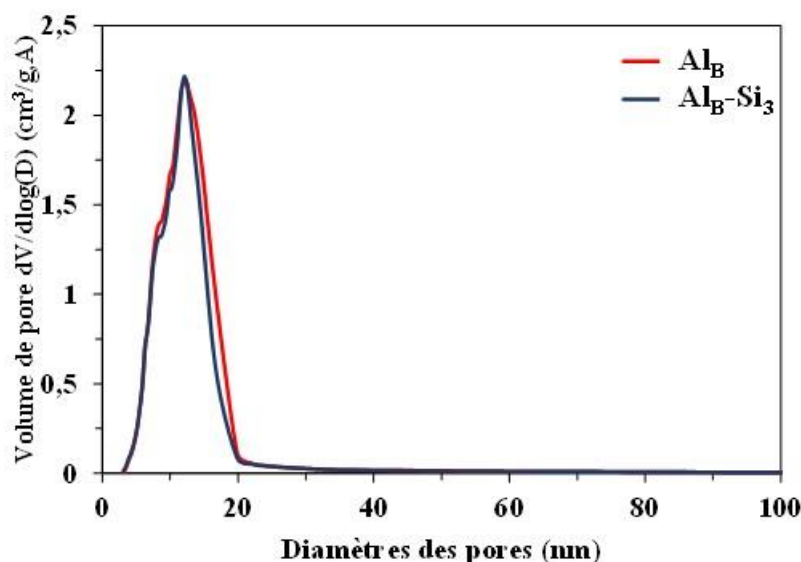


Figure 32: Distribution de la taille des diamètres de pores pour les supports Al_B et Al_B-Si_3 .

Les propriétés texturales des deux supports sont rassemblées dans le Tableau 27 ; Le support Al_B-Si_3 a un volume poreux, une surface spécifique et un diamètre de pores très proches de ceux du support Al_B . Sanchez-Minero et al. [4] ont montré que la modification de la surface d'alumine par 10% Si entraînait une diminution de la surface spécifique d'environ 8% (du 242

à 223 m²/g), le volume poreux et le diamètre des pores passant respectivement de 0.5 à 0.47 mL/g et de 6.76 à 6.59 nm. Par conséquent, la modification du support alumine Al_B par imprégnation de silicium ne semble pas modifier fortement les propriétés texturales de l'alumine.

Tableau 27: Propriétés texturales du Al_B et Al_B-Si₃

	V_p (mL/g)	S_{BET} (m ² /g d'alumine)	Taille des pores (nm)
Al _B	0.7	250	9.4
Al _B -Si ₃	0.7	273	9.1

1.2 Diffraction du Rayon X

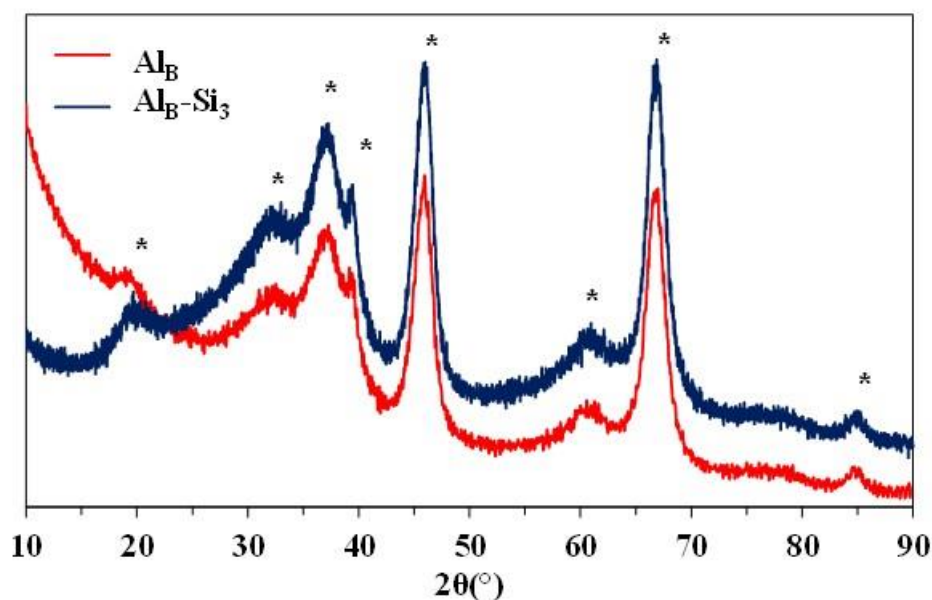


Figure 33: DRX du Al_B et Al_B-Si₃

Les diffractogrammes DRX des supports présentés sur la Figure 33 montrent la présence des raies caractéristiques de la phase gamma de l'alumine γ -Al₂O₃ (*) ($2\theta = 19.45^\circ ; 31.9^\circ ; 37.6^\circ ; 39.5^\circ ; 45.8^\circ$ et 67° (JCPDS 00-010-0425) pour les deux supports. Aucun pic caractéristique de SiO₂ ($2\theta = 22.5^\circ$) [5] n'est détecté en comparant ces diffractogrammes avec celle de SiO₂ de référence (JCPDS n° 01-086-1561) dans la base de données du Centre international pour les données de diffraction (ICDD). Ceci suggère que l'imprégnation de la silice sur l'alumine ne conduit pas à la formation de grosses cristallites de SiO₂ sur la surface.

2. Précurseurs oxydes non promus Mo_x/Al_B et $\text{Mo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

2.1 Préparations des catalyseurs

Deux séries de catalyseurs Mo_x/Al_B et $\text{Mo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$ ont été préparées par imprégnation à sec des supports par une solution à base de HMA, à des différentes teneurs massiques en équivalent MoO_3 de 8 à 16 % suivie des étapes maturation, séchage et calcination (cf. chapitre 2).

Le Tableau 28 ci-contre montre l'ensemble des catalyseurs préparés et leur nomenclature :

Tableau 28: Catalyseurs Mo_x/Al_B et $\text{Mo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$.

$\%m \text{MoO}_3$	Al_B	$\text{Al}_B\text{-Si}_3$
8	Mo_8/Al_B	$\text{Mo}_8/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
10	$\text{Mo}_{10}/\text{Al}_B$	$\text{Mo}_{10}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
12	$\text{Mo}_{12}/\text{Al}_B$	$\text{Mo}_{12}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
14	$\text{Mo}_{14}/\text{Al}_B$	$\text{Mo}_{14}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
16	$\text{Mo}_{16}/\text{Al}_B$	$\text{Mo}_{16}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

2.2 Caractérisations des précurseurs oxydes Mo_x/Al_B

2.2.1 Diffraction des Rayons X

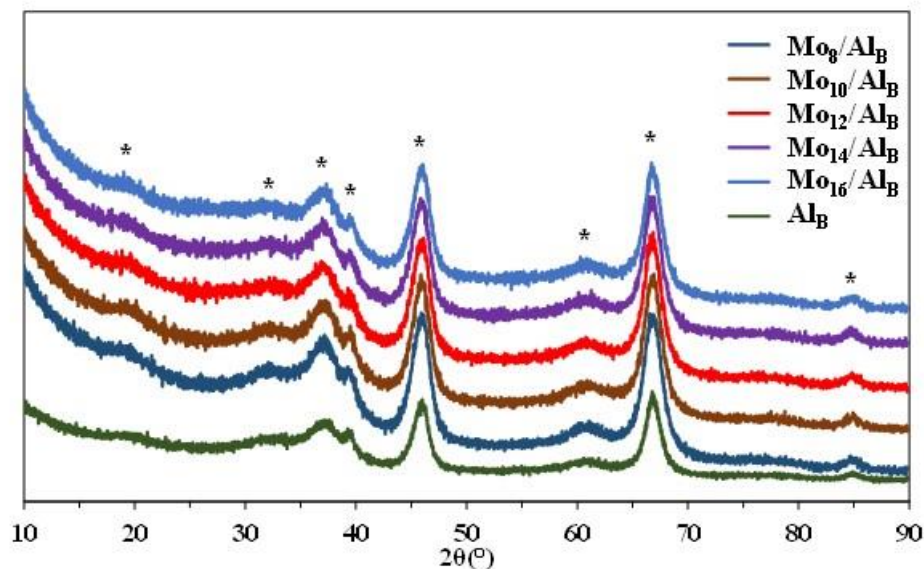


Figure 34 : DRX des Mo_x/Al_B

L'analyse DRX de tous les catalyseurs calcinés présentée dans la Figure 34 montre des diffractogrammes similaires à l'alumine utilisée (*). Aucun pic de MoO_3 n'est observé. En revanche, Desikan et al. [6] ont montré la présence des pics du MoO_3 sur la surface d'alumine

à partir du 12% en poids de MoO₃, tandis que Saïd et al. [7] ont montré la présence de cette phase à 9%MoO₃.

2.2.2 Spectroscopie RAMAN

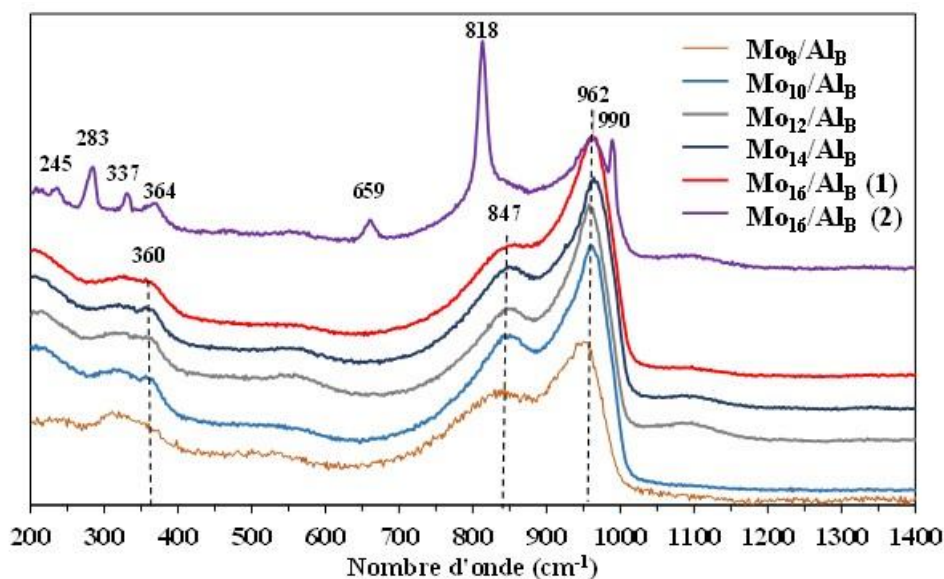


Figure 35 : Spectres RAMAN des Mo_x/Al_B

Dans la littérature la limite de la monocouche est définie comme la quantité maximale de Mo qui peut être déposée sur le support avant de former du MoO₃ après calcination [8–10], la valeur limite de monocouche peut être déterminée en spectroscopie RAMAN par l'apparition des raies caractéristiques de l'oxyde MoO₃.

Les spectres RAMAN des catalyseurs présentés à la Figure 35 montrent que pour toutes les teneurs en Mo (8-16%), des raies sont visibles vers 800-1000 cm⁻¹ et vers 300-360 cm⁻¹. Les principales raies à haute fréquence suggèrent des espèces de surface Mo⁶⁺ octaédriques très dispersées et pourraient être attribuées aux espèces habituellement observées sur les catalyseurs à base de Mo. Les raies vers 962 et 360 cm⁻¹ sont attribuées respectivement au mode d'étirement et de flexion symétrique de la liaison Mo=O des espèces polymériques coordonnées octaédriquement. La raie autour de 847 cm⁻¹ peut être associée au mode d'étirement asymétrique de la liaison de pont Mo-O-Mo des espèces de molybdate octaédriques ; la raie à 241 cm⁻¹ est caractéristique des déformations des ponts Mo-O-Mo dans les polymolybdates de surface. Ces massifs de raies mettent donc en évidence la présence de polymolybdates dispersés à la surface de l'alumine [11,12]. La nature exacte de ces polymolybdates est difficile à déterminer ici. Il a été proposé dans la littérature que lors de l'imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium sur l'alumine, une espèce de type AlMo₆O₂₄H₆³⁻ (AlMo₆: raies à 220, 351, 565, 951 cm⁻¹) [13] se formait via un processus en deux étapes :

1. Dissolution lors de l'imprégnation de l'HMA d'ions Al^{3+} dans les pores.
2. Condensation entre des ions Al^{3+} extrait du support et les molybdates $Mo_7O_{24}^{6-}$ présents dans la solution.

Néanmoins, la raie à 565 cm^{-1} , très caractéristique de cette espèce n'est pas clairement observée sur les spectres RAMAN. On observe bien une raie assez large vers 560 cm^{-1} sur la plupart des spectres mais cette raie, qui apparait simultanément à une raie vers 1100 cm^{-1} est due au signal de la lame de verre utilisée pour déposer les échantillons lors de l'analyse RAMAN. La raie à 565 cm^{-1} caractéristique de l'ion $AlMo_6$ est en effet une raie relativement fine et de faible intensité.

Les polymolybdates observés ici pourraient être aussi de type $Mo_xO_y^{n-}$ mais il est difficile de trancher au vu des spectres obtenus. Cependant l'information importante reste que ces espèces sont des polymolybdates dispersés.

En outre, deux types de spectres RAMAN ont été obtenus pour le catalyseur Mo_{16}/Al_B . En effet, le spectre Mo_{16}/Al_B (2) montre également des raies à 245, 283, 337, 364, 659, 818 et 990 cm^{-1} correspondant à l'oxyde massif $\alpha\text{-}MoO_3$ [12]. Cette espèce se forme à haute teneur via :

- la précipitation de sels de molybdates (sels d'ammonium de $AlMo_6O_{24}H_6^{3-}$ ou $Mo_8O_{26}^{4-}$) lors de l'imprégnation ou du séchage car leur concentration en solution dans le pore devient supérieure à leur solubilité [14]. En effet, lors de l'imprégnation-séchage, on peut considérer qu'il y a compétition entre accrochage sur le support des molybdates présents en solution dans les pores et précipitation des sels de Mo si leur concentration devient trop élevée.
- La transformation du précipité en MoO_3 pendant la calcination. La présence de cet oxyde massif MoO_3 indique donc la présence d'espèces non dispersées (d'où la notion de limite de bonne dispersion).

Ce composé n'est cependant pas observé par DRX, ce qui indique cependant qu'il n'est pas présent en grande quantité. Cet échantillon est donc hétérogène (présence de molybdates dispersés et non dispersés) ce qui permet de conclure qu'on a atteint la limite de bonne dispersion (pour un précurseur oxyde ne contenant que du Mo) vers 16% en masse équivalent MoO_3 sur ce support. Ce résultat est cohérent avec ce qui est décrit dans la littérature [12].

2.3 Caractérisations des précurseurs oxydes $\text{Mo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

2.3.1 Diffraction des Rayons X

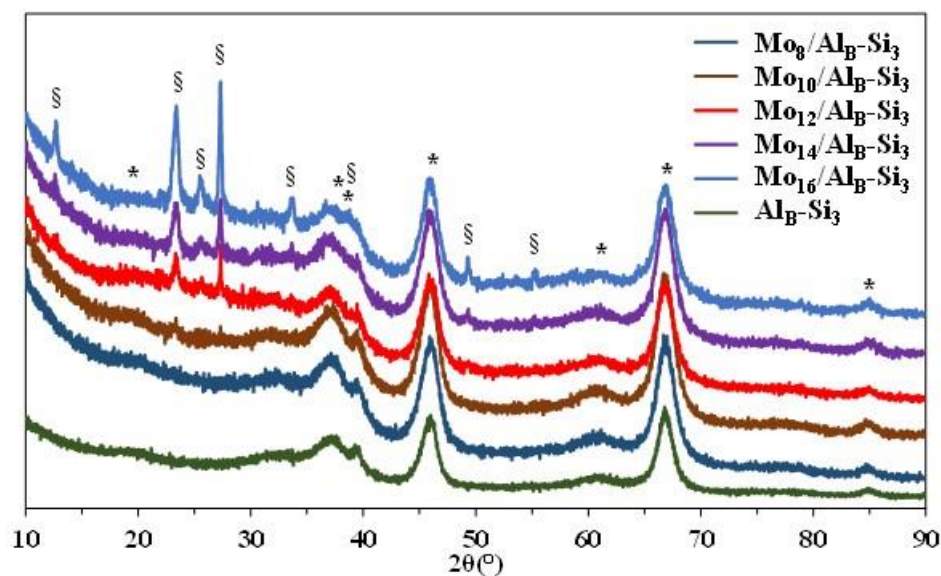


Figure 36: DRX des $\text{Mo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

L'analyse DRX des catalyseurs calcinés $\text{Mo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$ de la Figure 36 montre la présence des pics caractéristiques de la phase gamma de l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*). De même que pour l'analyse du support seul, aucun pic caractéristique de SiO_2 [5] n'est détecté. Par contre, à partir de 10-12% en MoO_3 , on observe l'apparition de pics (§) à $2\theta = 12.9^\circ, 23.1^\circ, 25.8^\circ, 27.4^\circ,$ et 39.0° correspondant à l'oxyde massique $\alpha\text{-MoO}_3$ (JCPD : 05-0508) [15]. Par conséquent, la limite de bonne dispersion des polymolybdates semble atteinte beaucoup plus tôt sur le support $\text{Al}_B\text{-Si}_3$.

2.3.2 Spectroscopie RAMAN

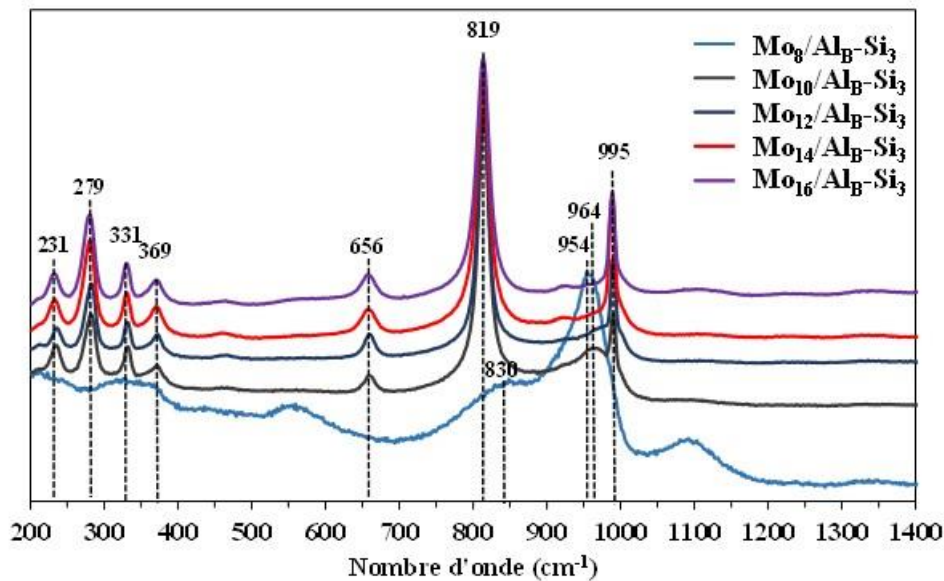


Figure 37 : Spectres RAMAN des $\text{Mo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Les spectres RAMAN ne montrent aucune raie liée à la présence de cristaux de MoO_3 pour une charge de 8% MoO_3 . Le spectre présente des larges raies autour de 830 et 954 cm^{-1} et à environ 360 cm^{-1} attribuées à des polymolybdates bien dispersées [16].

A 10% MoO_3 , le spectre présente les raies fines correspondant à la phase MoO_3 (231, 279, 331, 369, 656, 819, 995 cm^{-1}) et une raie large (mais de faible intensité) à environ 964 cm^{-1} précédemment reliée à la présence de polymolybdates dispersés. Il est difficile de se prononcer sur les quantités respectives de poly-Mo et MoO_3 que contient l'échantillon à cette teneur car la section efficace du MoO_3 est nettement plus grande que celle des espèces dispersées. Ainsi, une faible quantité de MoO_3 peut conduire à l'obtention d'un spectre avec des raies intenses. Mais, on remarquera tout de même que le diffractogramme de cet échantillon commence à présenter des pics très peu intenses vers 23 et 27°, ce qui montre que le MoO_3 commence à être en quantité significative.

À partir de 12 % inclus la raie à 964 cm^{-1} n'est quasiment plus observée (léger épaulement restant) et les raies du MoO_3 cristallin deviennent ultra-majoritaires en corrélation avec les diffractogrammes de ces solides qui montrent que la teneur en oxyde massique devient très importante à ces teneurs (pics intenses et fins observés).

2.4 Effet de la silice sur les Précurseurs non promus Mo_x/Al_B et $\text{Mo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Les résultats DRX et RAMAN montrent donc que la limite de bonne dispersion des molybdates sur le support $\text{Al}_B\text{-Si}_3$ correspond à une teneur d'environ 10% masse en MoO_3 alors que la limite se situe autour de 16% sur alumine seule. L'introduction de Si sur l'alumine induit donc une diminution de la dispersion du Mo. La silice est, en effet, connue pour être un support très peu dispersant en raison d'un nombre de sites d'accrochages nettement plus faible que l'alumine [17]. Benhmid et al. [18] ont, par exemple, récemment confirmé par une comparaison entre Mo supporté sur Al_2O_3 et sur SiO_2 la formation de MoO_3 cristallin au-delà d'une teneur de 5% MoO_3 sur silice et au-delà de 10% pour l'alumine.

Par conséquent, une première hypothèse est que l'imprégnation de Si sur l'alumine pourrait induire une diminution du nombre de sites d'accrochage des espèces dispersées sur la surface. Dans ce cas, à une teneur donnée en Mo, la concentration en molybdates dans la solution présente dans la porosité lors de leur imprégnation serait plus importante dans le cas des solides $\text{Mo}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$. Lors de l'étape de séchage (élimination de l'eau), la concentration des sels de Mo restant en solution deviendrait alors supérieure à leur solubilité entraînant leur précipitation et la formation de MoO_3 après calcination à des teneurs plus basses que sur alumine seule.

Une deuxième hypothèse est la modification du point isoélectrique (PZC) du support par ajout de Si et donc du pH de la solution d'imprégnation du Mo dans la porosité. En effet, le PZC de l'alumine gamma est le plus souvent d'environ 6-8 ce qui peut correspondre à un pH dans lequel l'entité $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ est relativement stable. Par contre, si le PZC du support diminue après ajout de Si (le PZC de la silice est d'environ 2) et que le pH de la solution d'imprégnation diminue, par exemple vers 4-5, on peut alors se retrouver dans un domaine de stabilité correspondant à celui de l'entité $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ dont la solubilité en présence d'ions ammonium est très faible. Des mesures des PZC et une étude RAMAN plus complète du catalyseur pendant toute sa préparation (imprégnation, séchage...) sont cependant nécessaires pour pouvoir trancher.

Il faut enfin rappeler que l'oxyde massique MoO_3 est une espèce indésirable pour l'hydrodésulfuration (elle se sulfure peu ou pas et ne conduit donc pas à la formation de la phase active).

La partie suivante présente une étude sur la dispersion de la phase active pour les précurseurs promus par le Cobalt sur les deux supports Al_B et $\text{Al}_B\text{-Si}_3$.

3. Précurseurs oxydes promus $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

3.1 Préparation des catalyseurs

L'existence d'une interaction entre le molybdène et le promoteur tel que le cobalt ou le nickel a été suggérée depuis de nombreuses années [19,20], et cette interaction augmente les performances des catalyseurs .

De même, deux séries de 5 catalyseurs (précurseurs oxydes) $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$ sont préparés par imprégnation à sec de HMA et nitrate de Co (cf. chapitre 2) avec les mêmes teneurs du MoO_3 (8-16% MoO_3) que celles utilisées précédemment. Nous avons choisi d'utiliser le rapport habituellement utilisé dans les préparations conventionnelles, à savoir un rapport molaire $\text{Co}/\text{Mo}=0.4$.

Le Tableau 29 ci-contre présente tous les catalyseurs préparés :

Tableau 29: Catalyseurs $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

<i>x% MoO₃</i>	<i>Al_B</i>	<i>Al_B-Si₃</i>
8	$\text{CoMo}_8/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_8/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
10	$\text{CoMo}_{10}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{10}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
12	$\text{CoMo}_{12}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{12}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
14	$\text{CoMo}_{14}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{14}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
16	$\text{CoMo}_{16}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{16}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Le cobalt se trouve dans différents environnements dans les précurseurs oxydes, selon les teneurs en Mo et Co. Le Co peut être entre autres présent dans les sites tétraédriques ou bien dans les sites octaédriques d'alumine ; le cobalt tétraédrique ne serait pas sulfurable puisqu'il se trouve plus profondément sous la surface d'alumine.

3.2 Caractérisation des CoMo_x/Al_B

3.2.1 Diffraction des rayons X

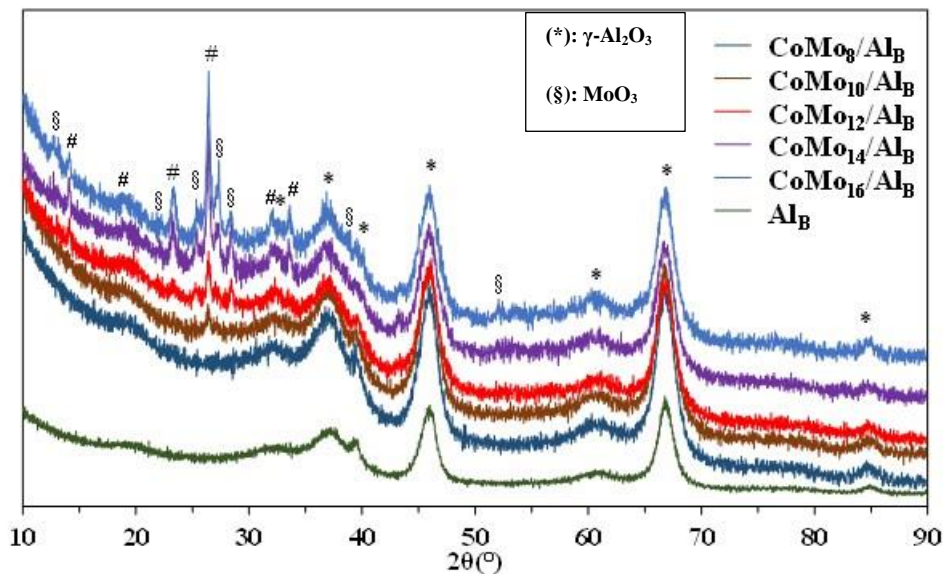


Figure 38: DRX des CoMo_x/Al_B

Le diffractogramme du catalyseur CoMo₈/Al_B (Figure 38) montre les pics caractéristiques de la phase gamma de l'alumine (*). À 10%MoO₃, on commence à observer sur le diffractogramme un pic de faible intensité (#) à 2θ= 26.5° attribuable à l'apparition du composé massique β-CoMoO₄ massique (JCPDS No. 21-0868). De 12 à 16%MoO₃, l'intensité de ce pic augmente fortement et l'ensemble des pics caractéristiques du β-CoMoO₄ sont observés (13.2°, 19.1°, 23.3°, 25.5°, 26.5°, 32°, 33.7°) indiquant une teneur en ce composé croissante avec la teneur en métaux. De plus, les diffractogrammes présentent à ces teneurs également des pics (§) à 2θ=12.9°, 23.1°, 25.8°, 27.4°, et 39.0° caractéristiques du MoO₃ (JCPDS No. 05-0508). Ces phases sont par exemple également observées dès 8%MoO₃ dans l'étude de Bose et Das [21] qui ont étudié les caractérisations des catalyseurs préparés à différentes charges en Mo sur deux γ-Al₂O₃ et calcinés à 400 et 600°C.

3.2.2 Spectroscopie RAMAN

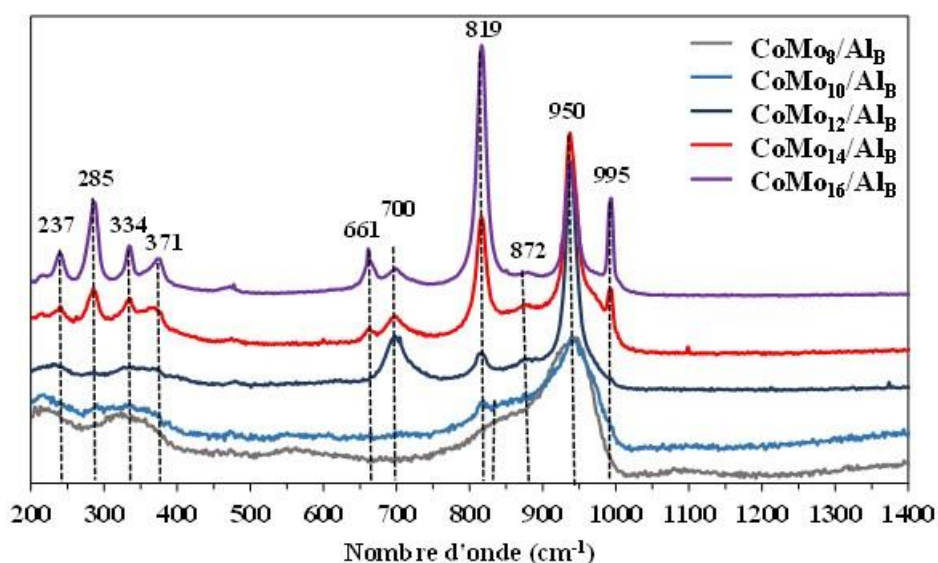


Figure 39: spectres RAMAN pour la série $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B$

L'évolution des spectres RAMAN des catalyseurs $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B$ avec la teneur en Mo est similaire à celle observée par DRX (Figure 39). En effet, à 8% MoO_3 , le spectre présente des raies larges vers 880 et 950 cm^{-1} et vers 350 cm^{-1} qui mettent en évidence la présence de polymolybdates dispersés. À 10% MoO_3 , l'allure du spectre se modifie notamment entre 800 et 900 cm^{-1} (apparition d'un « plateau » avec une raie à 819 cm^{-1}). Ceci met en évidence l'apparition du composé $\beta\text{-CoMoO}_4$ [12] à cette teneur. À 12% MoO_3 , le spectre correspond à celui du $\beta\text{-CoMoO}_4$ massique (raies à 334, 817, 872 et doublet vers 939-949 cm^{-1}), ce qui indique une mauvaise dispersion des espèces molybdates à la surface de l'alumine [12]. On observe également une raie à 700 cm^{-1} qui caractérise la présence du composé massique $\alpha\text{-CoMoO}_4$ [12]. À 14 et 16% les spectres présentent les raies des 3 oxydes massiques $\beta\text{-CoMoO}_4$ (819, 872, ~938-950 cm^{-1}), $\alpha\text{-CoMoO}_4$ (700, ~938 cm^{-1}) et MoO_3 (237, 285, 334, 371, 661, 819, 995 cm^{-1}). La présence de polymolybdates dispersés dont la section efficace de diffusion est nettement inférieure à celles de ces 3 oxydes massiques ne peut cependant pas être exclue aux teneurs les plus élevées.

Donc, pour ces catalyseurs de type CoMo/Al_B , la limite de bonne dispersion des entités à base de Mo est d'environ 10% en masse en équivalent MoO_3 . Il faut remarquer que la répartition du Co est également affectée puisque l'on forme des oxydes massiques à base de Co et Mo (α - et $\beta\text{-CoMoO}_4$). La formation de ces oxydes est due d'après Blanchard et al. [8] à un phénomène équivalent à celui conduisant à la formation de MoO_3 . Ils ont montré que selon le support, à une certaine teneur en Mo (et Co), une phase oxyhydroxyde de CoMo précipitait lors de la

séquence imprégnation-séchage et conduisait après calcination à la formation de CoMoO_4 . La co-formation de MoO_3 sur les catalyseurs les plus chargés est probablement due ici à la co-précipitation d'un sel d'ammonium de Mo. En effet, Lamonier et al. [14] ont montré que l'imprégnation de solution à base de HMA et nitrate de Co pouvait induire par effet de pH (légère acidification due au sel de cobalt) la formation de l'ion $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ qui précipite en présence de l'ion ammonium ce qui produit du MoO_3 par calcination.

3.3 Caractérisation des $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

3.3.1 Diffraction des rayons X

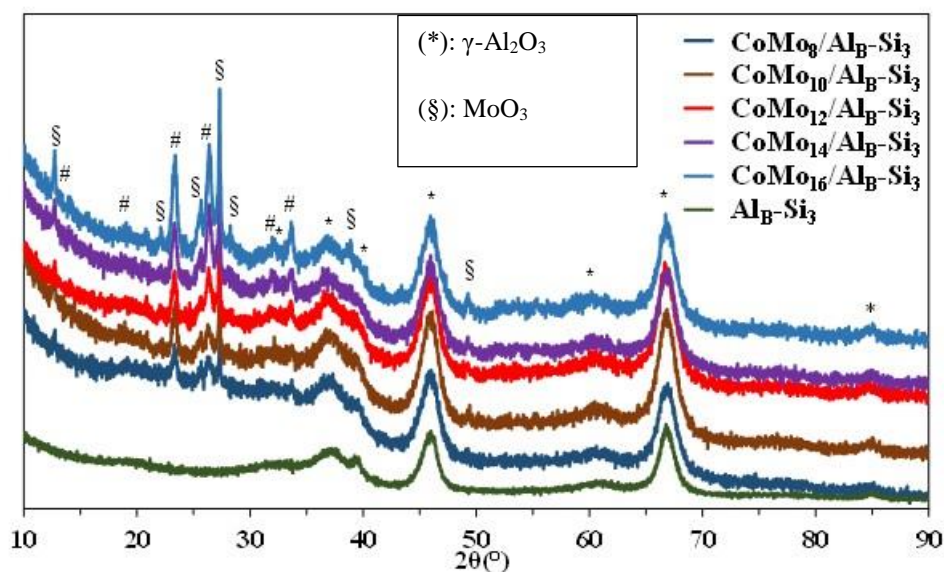


Figure 40 : DRX des $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Les diffractogrammes des catalyseurs $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$ (Figure 40) présentent les mêmes pics que précédemment, et par conséquent, caractérisent les mêmes espèces massiques (MoO_3 (§) et CoMoO_4 (#)). Par contre, ces deux espèces sont observées dès 8% MoO_3 alors que sur alumine seule, elles n'étaient observées ensemble qu'à partir de 12% MoO_3 .

3.3.2 Spectroscopie RAMAN

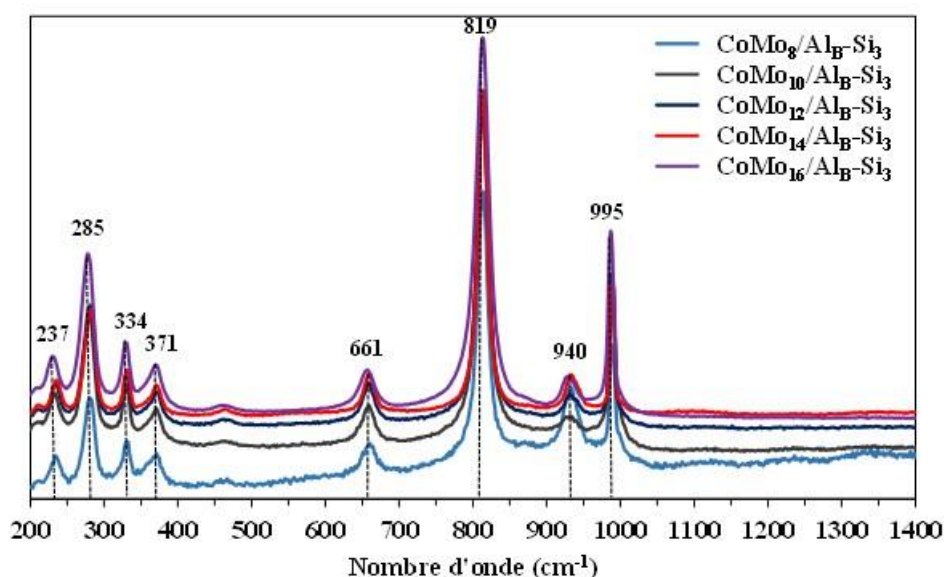


Figure 41: Spectres RAMAN des $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Les spectres RAMAN des catalyseurs $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$ présentés sur la Figure 41 montrent que pour toutes les charges en Molybdène, un mélange des 2 espèces massiques MoO_3 (237, 285, 334, 371, 661, 819, 995 cm^{-1}) et $\beta\text{-CoMoO}_4$ (819, épaulement à 872, doublet à $\sim 940\text{-}950$ cm^{-1}) est mis en évidence. On n'observe pas de raies dues à $\alpha\text{-CoMoO}_4$ mais l'information la plus importante est qu'en accord avec la DRX la présence d'espèces non dispersées est observée à toutes les teneurs alors que sur alumine seule, elles n'étaient observées qu'à partir de 12% MoO_3 .

3.4 Effet de la silice sur les Précurseurs promus $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Dans le cas des catalyseurs de type CoMo , la limite de bonne dispersion de la phase oxyde s'explique donc par la formation de plusieurs oxydes massiques : MoO_3 , $\alpha\text{-CoMoO}_4$ et $\beta\text{-CoMoO}_4$, tel que cela est classiquement mentionné dans la littérature [8].

De même que pour les précurseurs à base de Mo seul, l'imprégnation de Si sur l'alumine a un effet négatif sur cette limite de bonne dispersion. Elle correspond, en effet, à une teneur d'environ 10-12% en masse de MoO_3 pour les catalyseurs de type $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B$ alors qu'elle est inférieure ou égale à 8% pour la série $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$.

Le « mécanisme » global de formation des oxydes massiques rencontrés dans ces catalyseurs CoMo étant similaire à celui mis en jeu dans les solides Mo, on peut supposer que l'introduction de Si sur l'alumine a le même effet dans ce cas, i.e. diminution du nombre de sites

d'accrochages, concentration plus élevées des espèces en solution lors du cycle imprégnation-séchage et précipitation à plus basse teneur des espèces conduisant à ces oxydes massiques. De même que MoO_3 , les composés $\alpha\text{-CoMoO}_4$ et $\beta\text{-CoMoO}_4$ sont des espèces indésirables lors de la préparation des catalyseurs d'HDS. Ces composés sont difficiles à sulfurer (et lorsqu'ils se sulfurent ils conduisent à des espèces catalytiquement inactives) et ont donc un impact négatif sur l'activité catalytique. Afin d'éviter leur formation, l'ajout de « dopants » tels le phosphore est utilisé lors de la préparation des précurseurs oxydes CoMo. L'influence du Si a donc été étudié sur des précurseurs oxydes de type CoMoP.

4. Précurseurs oxydes $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

4.1 Préparation des catalyseurs

L'utilisation du P comme dopant est connue depuis longtemps mais de très nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer son rôle positif sur les performances des catalyseurs. Ce qui est largement acquis maintenant c'est que l'introduction de cet élément simultanément à la phase CoMo induit une forte augmentation de la limite de bonne dispersion sur alumine notamment. En effet, le P forme avec le Mo une variété importante d'hétéropolyanions (HPA) donc les plus connus sont l'ion phosphododecamolybdate (HPA de Keggin : $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) et l'ion diphosphopentamolybdate ($\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{24}^{6-}$). La solubilité des sels de ces ions dans les solutions utilisées pour préparer ces catalyseurs d'HDS est très supérieure à celle des sels de molybdates des solutions Mo et CoMo. Il a ainsi été montré que le rôle du phosphore était donc [8] :

- de former ces HPA en solution
- d'augmenter ainsi la solubilité des espèces à base de Mo
- d'éviter ainsi la précipitation des sels de Mo ou de Co-Mo
- de maintenir une bonne dispersion des espèces oxo même à des teneurs relativement élevées.
- de permettre par conséquent une sulfuration maximale du Mo et du Co et donc une activité catalytique optimale.

Il est donc intéressant de voir si l'ajout de phosphore permettra de maintenir une dispersion correcte du Mo et Co sur l'alumine et sur l'alumine modifiée par le silicium.

Les mêmes séries ont donc été préparées en ajoutant du phosphore sous forme d'acide phosphorique à la solution d'imprégnation pour obtenir les catalyseurs $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$ en utilisant les mêmes teneurs en MoO_3 qu'auparavant. Nous avons choisi

d'utiliser les rapports molaires habituellement utilisés dans les préparations conventionnelles, à savoir $\text{Co/Mo}=0.4$ et $\text{P/Mo}=0.7$.

Le *Tableau 30* ci-contre présente tous les catalyseurs préparés :

Tableau 30 : Catalyseurs $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x/\text{Al}_B\text{-Si}_3$.

$x\% \text{MoO}_3$	Al_B	$\text{Al}_B\text{-Si}_3$
8	$\text{CoMo}_8\text{P}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_8\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
10	$\text{CoMo}_{10}\text{P}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{10}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
12	$\text{CoMo}_{12}\text{P}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{12}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
14	$\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
16	$\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_B$	$\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

4.2 Caractérisations des $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$

4.2.1 Diffraction des rayons X

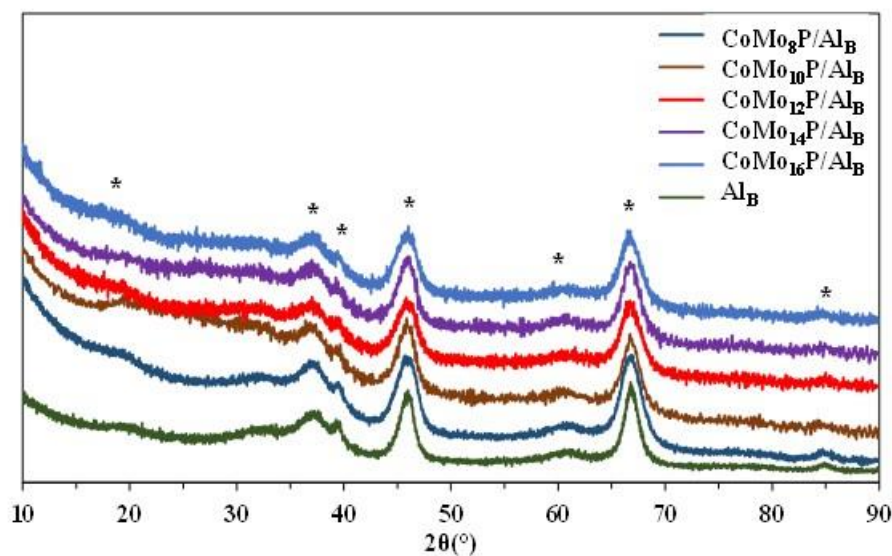


Figure 42 : DRX des $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$.

L'analyse DRX de tous les catalyseurs calcinés de la Figure 42 montre les pics (*) caractéristiques de support Al_B pour toutes les teneurs en MoO_3 .

L'effet du phosphore apparait sur la dispersion de phase oxyde comparativement aux catalyseurs CoMo_x sur alumine puisque, quelle que soit la teneur, aucune espèce massique n'est observée.

4.2.2 Spectroscopie RAMAN

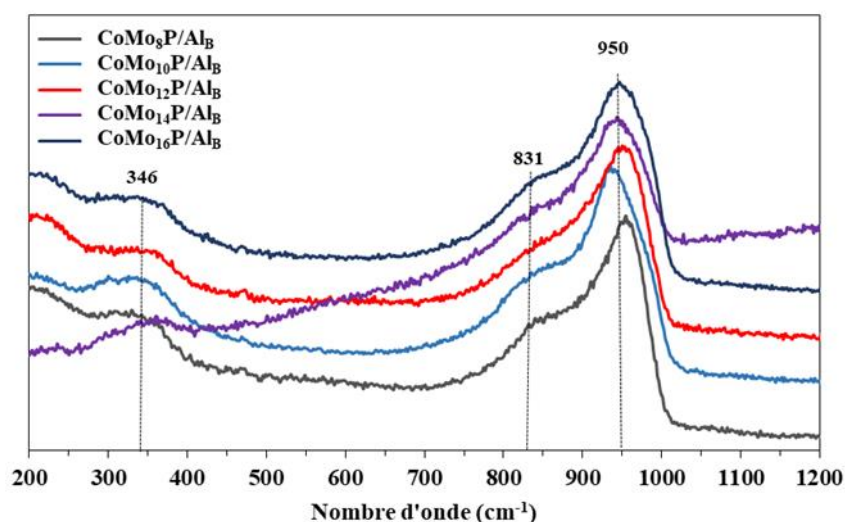


Figure 43: Spectres RAMAN du $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$.

De même les spectres RAMAN de ces catalyseurs confirment l'absence d'espèces massives. Seuls des polymolybdates dispersés sont mis en évidence par les massifs larges vers 346 et 950 cm^{-1} . L'espèce mise en évidence ici d'après les nombres d'onde de ces raies n'est pas clairement définie. Toutefois, elle ne semble pas correspondre à l'ion peut correspondre à l'ion $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ (raies à 220, 351, 565, 951 cm^{-1}) ni aux ions $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{4-}$ (raies à 956, 926, 870, 395, 370) [22] ou l'ion $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ (raies à 944, 894, 395, 370) [23]. Ce résultat est cohérent avec la littérature [24]. Il a, en effet, été montré que l'espèce présente dans la solution d'imprégnation CoMoP avec un rapport $\text{P}/\text{Mo}=0.7$ était l'ion $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{4-}$ mais que sa déposition sur alumine conduisait à sa dégradation lors de l'imprégnation en ion $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$. Cette décomposition se fait en deux étapes [24] :

1. Dégradation du phosphomolybdate imprégné sur la surface du support en $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et en phosphates.
2. Condensation entre des ions Al^{3+} extrait du support et les molybdates issus de la dégradation du P_2Mo_5

Après calcination, les mêmes auteurs ont montré que l'ion $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ était décomposé en polymolybdates non identifiés.

Encore une fois, bien que les molybdates présents sur les CoMoP/Al ne soient pas identifiés clairement, l'information importante est que ces espèces sont dispersées.

4.3 Caractérisations des $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

4.3.1 Diffraction des rayons X

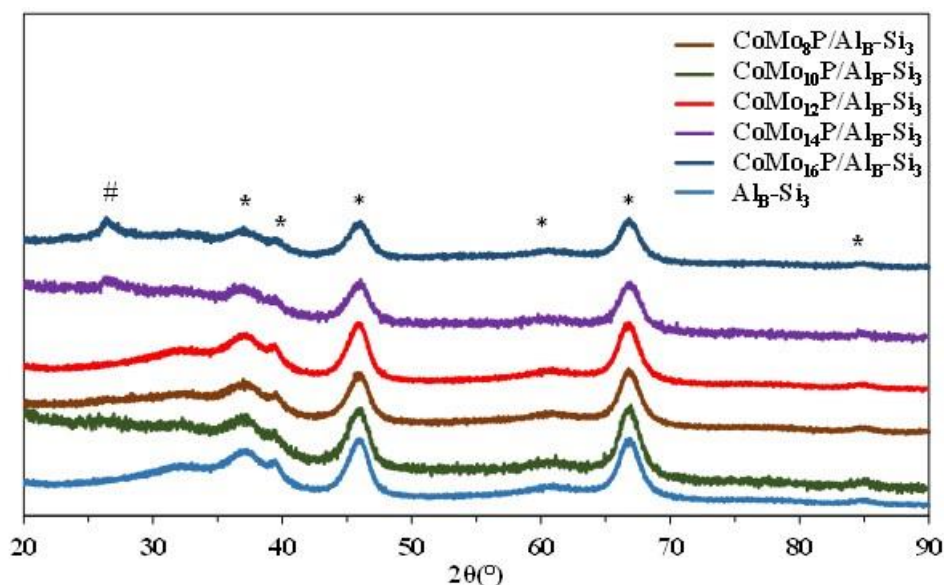


Figure 44 : DRX du $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Les diffractogrammes des précurseurs CoMo_xP supportés sur l'alumine modifiée par la silice $\text{Al}_B\text{-Si}_3$ (Figure 44) présentent les pics (*) de l'alumine gamma. Cependant, les diffractogrammes des catalyseurs $\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$ et $\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$ présentent également un pic à 26.5° caractéristique de la phase $\beta\text{-CoMoO}_4$ mais qui reste d'intensité relativement faible et avec une largeur qui semble indiquer une cristallinité moindre par rapport aux solides CoMo correspondant.

Ainsi sur le support $\text{Al}_B\text{-Si}_3$, le phosphore permet de maintenir une bonne dispersion jusqu'à 12-14% MoO_3 . Cependant à haute teneur en métaux, le silicium induit une baisse de la dispersion des espèces à base de Co et Mo. Cette diminution ne semble pas toutefois aussi marquée que pour les solides CoMo .

4.3.2 Spectroscopie RAMAN

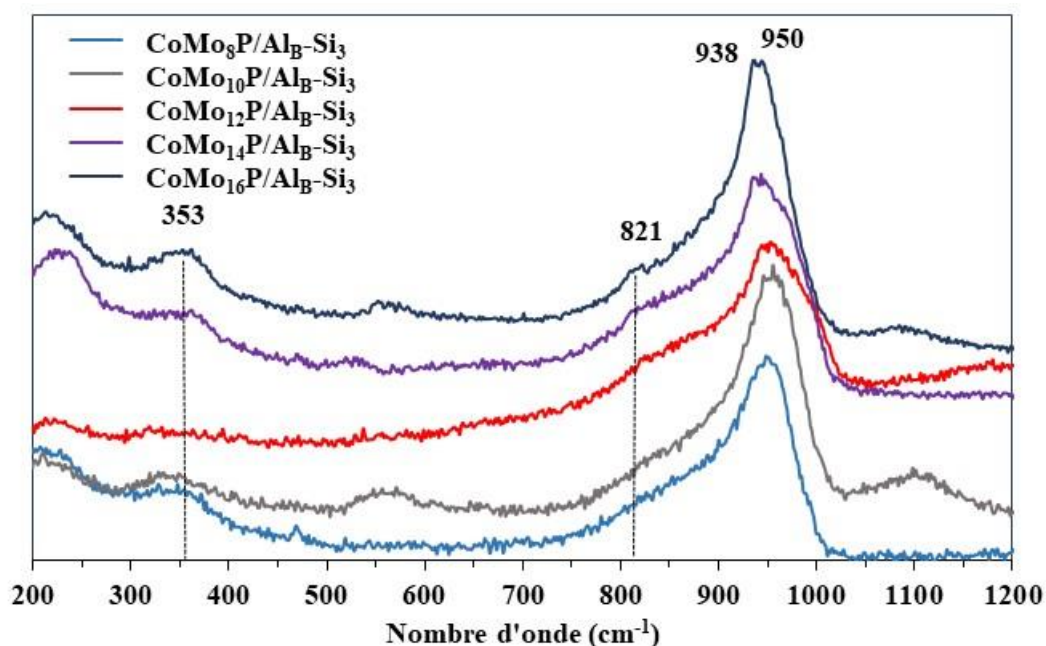


Figure 45 : RAMAN du $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

On observe la même tendance sur les spectres RAMAN présentés sur la Figure 45. À 8-10% MoO_3 les spectres caractérisent des polymolybdates dispersés (massifs larges vers 350 et 950 cm^{-1}). L'allure du spectre au-delà de 800 cm^{-1} commence à se modifier pour une teneur de 12% MoO_3 (apparition d'un « plateau ») et un épaulement vers 821 cm^{-1} ainsi qu'un doublet de raies à $938\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ sont clairement observés pour les teneurs 14-16% MoO_3 . Ces résultats sont donc en accord avec les diffractogrammes et confirment que l'oxyde CoMoO_4 apparaît progressivement entre 12 et 14% massique en équivalent MoO_3 et que l'imprégnation préalable de Si sur l'alumine induit donc une baisse de la limite de bonne dispersion des métaux sur le support, et ce même en présence de phosphore.

4.4 Effet de la silice sur les Précurseurs oxydes $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Des polymolybdates bien dispersées sont présents à toutes les teneurs en métaux pour les catalyseurs $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$. Le phosphore entraîne donc bien une amélioration de la dispersion, en formant avec le Mo des HPA dont la solubilité en présence des cations présents en solution (NH_4^+ , Co^{2+} ...) est supérieure à celle des sels présents dans les solutions sans P. Il permet ainsi d'éviter la précipitation des sels de Co et Mo et inhibe donc la formation des espèces inactives. Cette dispersion n'est cependant conservée après incorporation de la silice que pour les teneurs inférieures à 12-14% MoO_3 . La limite de bonne dispersion de la phase oxyde des solides $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$ s'explique alors par la formation d'un seul oxyde massique : $\beta\text{-CoMoO}_4$.

Par conséquent, de même que pour les précurseurs à base de Mo ou CoMo, l'imprégnation de Si sur l'alumine a un effet négatif sur cette limite de bonne dispersion.

On peut à nouveau supposer que l'introduction de Si sur l'alumine a le même effet que dans les deux cas précédents sur le nombre de sites d'accrochages et donc sur la concentration des espèces en solution lors du cycle imprégnation-séchage, provoquant ainsi la précipitation à plus basse teneur des espèces conduisant au β -CoMoO₄. Pour confirmer cette hypothèse, une étude de la genèse de la phase oxyde pendant toute la préparation des catalyseurs est nécessaire.

5. Conclusion

- L'incorporation de Si à Al₂O₃ ne semble pas entraîner une modification importante de la surface spécifique, du diamètre des pores, et du volume poreux.
- L'incorporation de Si à Al₂O₃ maintient le caractère méso-poreux puisque le support Al_B et le support modifié Al_B-Si₃ présente une isotherme d'adsorption et de désorption d'azote du même type IV, type H₁ et présente la même distribution des pores
- Pour Mo_x/Al_B et Mo_x/Al_B-Si_3 : l'incorporation de Si à Al₂O₃ induit une diminution de la limite de bonne dispersion des phases oxydes qui correspond à l'apparition de MoO₃ à partir d'une teneur en équivalent MoO₃ de 10% au lieu de 16% sur Al seule.
- Pour $CoMo_x/Al_B$ et $CoMo_x/Al_B-Si_3$: l'incorporation de Si à Al₂O₃ induit une diminution de la limite de dispersion de 10-12% à une teneur inférieure ou égale à 8%. Cette limite correspond ici à la formation de plusieurs oxydes massiques : MoO₃, α -CoMoO₄ et β -CoMoO₄.
- Pour $CoMo_xP/Al_B$ et $CoMo_xP/Al_B-Si_3$: Le P permet bien d'obtenir une bonne dispersion à toutes les teneurs étudiées sur Al₂O₃ L'introduction de Si induit cependant une limite de bonne dispersion à environ de 12-14%MoO₃ et l'oxyde massique β -CoMoO₄ est observé à partir de ces teneurs.

Une étude complète de la genèse de la phase oxyde pendant les différentes étapes de la préparation des précurseurs oxydes est nécessaire pour expliquer le rôle du Si. Les hypothèses envisagées pouvant être :

- soit une diminution du nombre de sites d'accrochages et donc une augmentation de la concentration des espèces en solution lors du cycle imprégnation-séchage, provoquant ainsi la précipitation à plus basse teneur de sels se transformant en oxydes massiques après calcination.
- soit un effet sur la chimie dans le pore par effet de pH (modification du PZC du support).

Il conviendra également d'étudier comment se dépose le Si sur l'alumine. Forme-t-on de la silice en surface ? Le Si est-il dispersé différemment si on le dépose à différentes teneurs ? Cela aurait-il une influence sur la dispersion des phases oxydes,

Après cette étude préliminaire, les précurseurs de type CoMoP seront utilisés dans la suite de ce travail, cette formulation étant la plus proche des catalyseurs classiquement utilisés dans les unités d'HDS. Le chapitre suivant essaiera également de répondre à la question : quelle est la dispersion du Si et quelle est l'influence de cette dispersion sur les phases oxomolybdates et sur la répartition du Co dans le support ?

6. Références

1. Samain, L.; Jaworski, A.; Edén, M.; Ladd, D.M.; Seo, D.-K.; Javier Garcia-Garcia, F.; Häussermann, U. Structural Analysis of Highly Porous γ -Al₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry* **2014**, *217*, 1–8, doi:10.1016/j.jssc.2014.05.004.
2. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface Area and Pore Texture of Catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 207–219, doi:10.1016/S0920-5861(98)00050-9.
3. Yurdakal, S.; Garlisi, C.; Özcan, L.; Bellardita, M.; Palmisano, G. Chapter 4 - (Photo)catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. In *Heterogeneous Photocatalysis*; Marci, G., Palmisano, L., Eds.; Elsevier, 2019; pp. 87–152 ISBN 978-0-444-64015-4.
4. Sánchez-Minero, F.; Ramírez, J.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Fernández-Vargas, C.; Torres-Mancera, P.; Cuevas-García, R. Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the Presence of Naphthalene and Carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) Catalysts. *Catalysis Today* **2008**, *133–135*, 267–276, doi:10.1016/j.cattod.2007.12.018.
5. Biswas, R.K.; Khan, P.; Mukherjee, S.; Mukhopadhyay, A.K.; Ghosh, J.; Muraleedharan, K. Study of Short Range Structure of Amorphous Silica from PDF Using Ag Radiation in Laboratory XRD System, RAMAN and NEXAFS. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *488*, 1–9, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.037.
6. Desikan, A.N.; Huang, L.; Oyama, S.T. Structure and Dispersion of Molybdenum Oxide Supported on Alumina and Titania. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3357–3365, doi:10.1039/FT9928803357.
7. Said, S.; Abdelrahman, A.A. Atomic Layer Deposition of MoO₃ on Mesoporous γ -Al₂O₃ Prepared by Sol-Gel Method as Efficient Catalyst for Oxidative Desulfurization of Refractory Dibenzothiophene Compound. *J Sol-Gel Sci Technol* **2020**, *95*, 308–320, doi:10.1007/s10971-020-05332-w.
8. Blanchard, P.; Lamonier, C.; Griboval, A.; Payen, E. New Insight in the Preparation of Alumina Supported Hydrotreatment Oxidic Precursors: A Molecular Approach. *Applied Catalysis A : General* **2007**, *322*, 33–45, doi:10.1016/j.apcata.2007.01.018.
9. Martin, C. Catalyseurs d'hydrodésulfuration Préparés à Partir d'hétéropolyanions de Type Anderson. These de doctorat, Lille 1, 2003.
10. Blanchard, P. Synthèse de Catalyseurs CoMo/Al₂O₃ Par Ajout d'un Agent Complexant. Amélioration de Leurs Performances Catalytiques En Hydrodésulfuration de Gazoles Lourds Par Ajout de Dopants. These de doctorat, Lille 1, 1995.
11. MESTL, G.; SRINIVASAN, T.K.K. Raman Spectroscopy of Monolayer-Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides. *Catalysis Reviews* **1998**, *40*, 451–570, doi:10.1080/01614949808007114.
12. Payen, E. CARACTERISATION DE CATALYSEURS CTHYDROTREATMENT SOUS FORME OXYDE, REDUITE ET SULFUREE PAR SPECTROMETRIE RAMAN. 287.
13. Bihan, L.L.; Blanchard, P.; Fournier, M.; Grimblot, J.; Payen, E. Raman Spectroscopic Evidence for the Existence of 6-Molybdoaluminate Entities on an Mo/Al₂O₃ Oxidic Precursor. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 937–940, doi:10.1039/A706359H.
14. Lamonier, C.; Soogund, D.; Mazurelle, J.; Blanchard, P.; Guillaume, D.; Payen, E. Origin of the Dispersion Limit in the Preparation of Ni(Co)Mo/Al₂O₃ and Ni(Co)Mo/TiO₂ HDS Oxidic Precursors 2006.
15. Hu, X.; Xiao, L.; Jian, X.; Zhou, W. Integration of Nano-Al with One-Step Synthesis of MoO₃ Nanobelts to Realize High Exothermic Nanothermite. *Science and Engineering of Composite Materials* **2018**, *25*, 579–585, doi:10.1515/secm-2015-0011.
16. Ono, T.; Anpo, M.; Kubokawa, Y. Catalytic Activity and Structure of Molybdenum Trioxide Highly Dispersed on Silica Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100411a014> (accessed on 23 January 2021).
17. Bonnelle, J.P.; Bénard, M.; Mitchell, P.C.H.; Toulhoat, H.; Clémendot, S.; Payen, E.; Bougeard, D. MODÉLISATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROTREATMENT. 235.
18. Benhmid, A.; Edbey, K.; Bukhzam, A.; Alhowari, H.; Mekhemer, G.; Zaki, M. Synthesis Procedure and Physico-Chemical Characterization of Supported Molybdenum Oxide Catalysts. **2018**, *8*, 5–11.
19. Flego, C.; Arrigoni, V.; Ferrari, M.; Riva, R.; Zanibelli, L. Mixed Oxides as a Support for New CoMo Catalysts. *Catalysis Today* **2001**, *65*, 265–270, doi:10.1016/S0920-5861(00)00560-5.
20. Dumeignil, F.; Sato, K.; Imamura, M.; Matsubayashi, N.; Payen, E.; Shimada, H. Characterization and Hydrodesulfurization Activity of CoMo Catalysts Supported on Boron-Doped Sol-Gel Alumina. *Applied Catalysis A : General* **2006**, *315*, 18–28, doi:10.1016/j.apcata.2006.08.034.
21. Bose, S.; Das, C. Preparation, Characterization, and Activity of γ -Alumina-Supported Molybdenum/Cobalt Catalyst for the Removal of Elemental Sulfur. *Applied Catalysis A : General* **2016**, *512*, 15–26, doi:10.1016/j.apcata.2015.12.006.
22. Bergwerff, J.A. Spatially Resolved Spectroscopy on the Preparation of CoMo/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts Available online: <http://localhost/handle/1874/20706> (accessed on 25 April 2021).
23. Bergwerff, J.A.; Visser, T.; Leliveld, B.R.G.; Rossenaar, B.D.; de Jong, K.P.; Weckhuysen, B.M. Envisaging the Physicochemical Processes during the Preparation of Supported Catalysts: Raman Microscopy on the Impregnation of Mo onto Al₂O₃ Extrudates. *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 14548–14556, doi:10.1021/ja040107c.
24. Chassard, O. Etude de La Genèse de Précurseurs Oxydes Modifiés : Influence Du Prétraitement Sur Leurs Performances En HDS Des Gazoles. These de doctorat, Lille 1, 2010.

Chapitre 4 : Effet sur la nature et la dispersion des phases oxydes et sulfures de l'ajout de Si sur γ -alumine

Dans le but d'étudier l'effet de la teneur en Si déposé sur γ -alumine sur la nature et la dispersion des phases oxydes et sulfures, deux séries de catalyseurs ont été synthétisées en utilisant l'alumine Al_B ($V_p = 0.7$ mL/g et $S_{BET} = 250$ m²/g) comme support initial. 2 teneurs en MoO_3 ont été étudiées 10 et 14 % massiques.

1. Supports utilisés

1.1 Ajout du silicium

Dans le but de faire varier le nombre de sites OH existant à la surface de l'alumine γ qui présentent une forte interaction avec les métaux actifs, une procédure de dépôt de silicium a été utilisée. L'ajout de silicium est donc effectué à l'aide d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), qui est un précurseur du Si qui réagit avec l'hydroxyle de surface de l'alumine par la réaction de condensation suivante [1]:

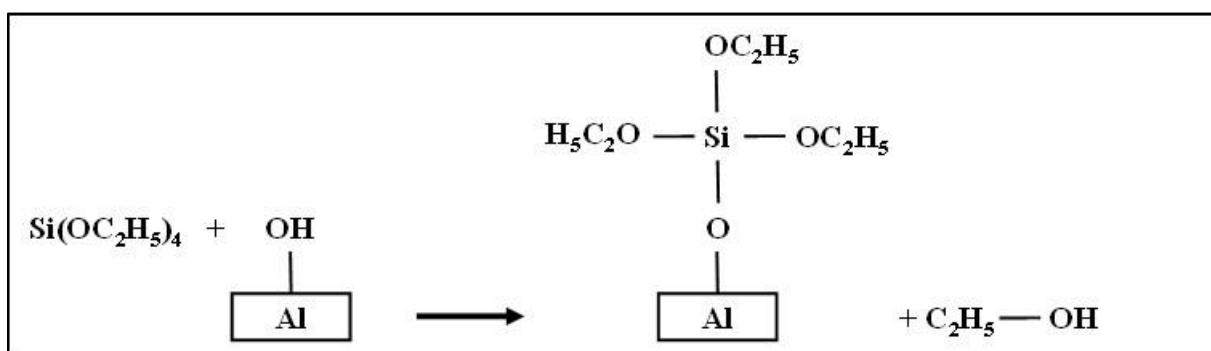


Figure 46 : réaction de condensation entre les groupes hydroxyles avec le TEOS.

Il donne ensuite par hydrolyse :

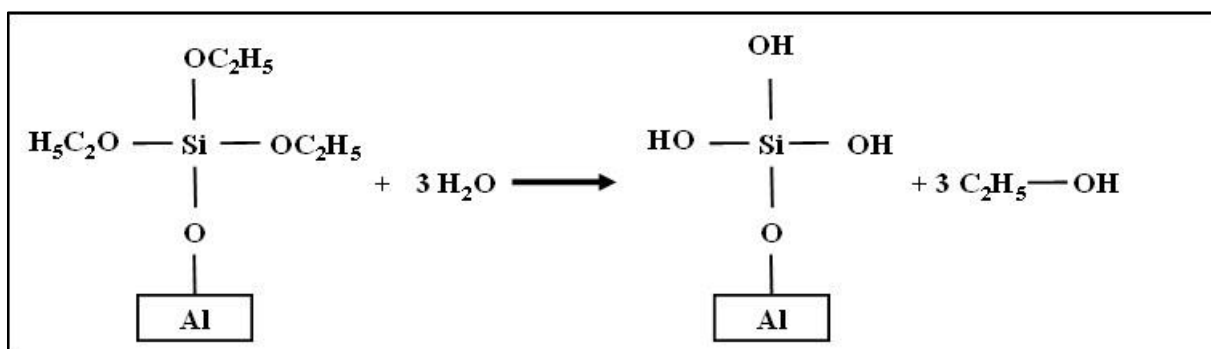


Figure 47 : réaction d'hydrolyse.

Néanmoins, la stœchiométrie du dépôt ne se limite pas toujours à un silicium pour un OH, Nilsen et al. [2] ont également proposé cette équation:

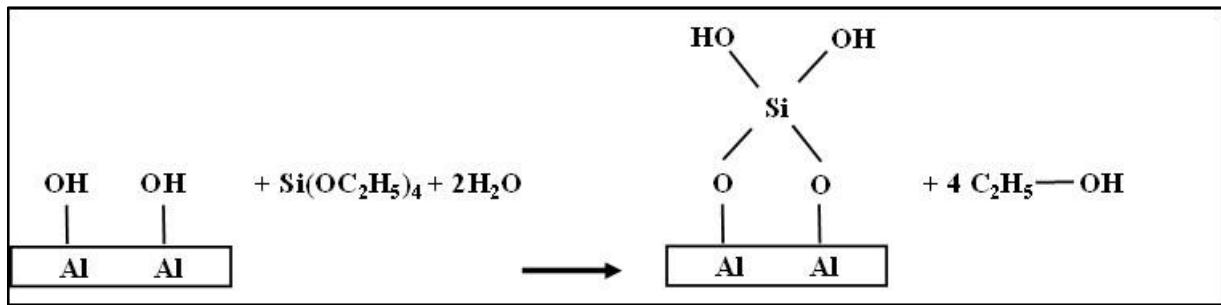


Figure 48 : Réaction entre l'alumine et TEOS selon Nilsen et al [2].

Ils suggèrent aussi que les sites d'acide de Lewis pourraient être impliqués selon l'équation suivante qui entraîne également une stœchiométrie Si/OH de 1:

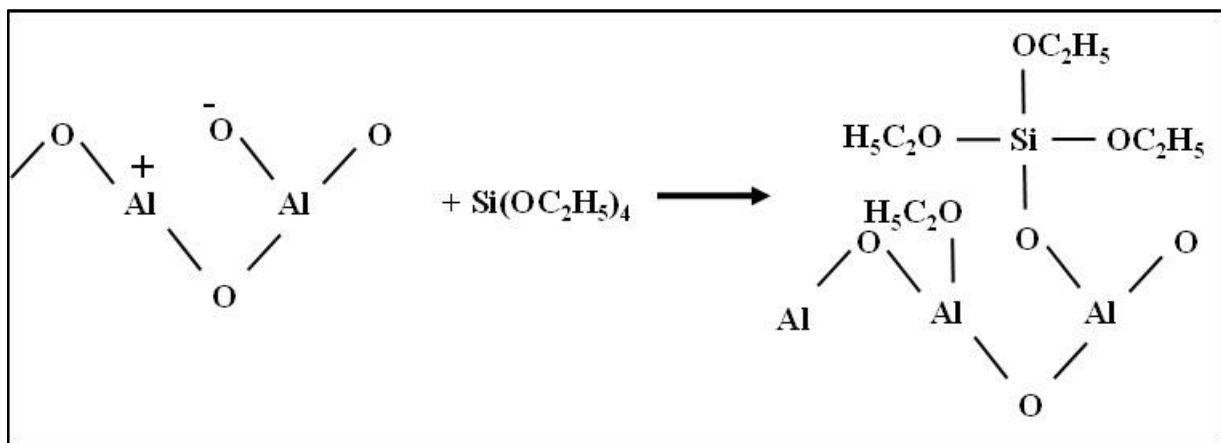


Figure 49 : Greffage de Si(OC₂H₅) sur les paires de sites acides-bases de Lewis.

Par ailleurs, Alexander et al [1] estiment que les liaisons formées entre l'alcooxysilane et la surface par condensation sont généralement stabilisées par l'oligomérisation d'autres molécules d'alcooxysilane sur celles déjà adsorbées. Cela permet donc de comprendre la difficulté de la détermination de la stœchiométrie totale de la réaction. Cependant cette réaction est toujours intéressante pour notre étude puisqu'elle concerne les groupes hydroxyles de surface de l'alumine qui sont en interaction avec le molybdène lors de la préparation du précurseur d'oxyde.

Sarrazin et al. [3] et Van de Loosdrecht et al.[4], en greffant du silicium sur l'alumine, TEOS étant le précurseur, ont également montré que ce composé réagissait avec les groupements hydroxyles de la surface de l'alumine aux faibles teneurs en Si puis polymérisait pour former de la silice à plus haute teneur.

1.2 Propriétés texturales

Les supports utilisés dans cette étude sont préparés selon la méthode d'imprégnation à sec d'une solution d'ortho-silicate, TEOS étant utilisé comme précurseur de Si, en utilisant l'éthanol comme solvant suivi d'une étape de maturation de 2 heures, d'un séchage et d'une calcination (cf. chapitre 2). Les valeurs des surfaces spécifiques (obtenues par BET 1 point) des supports mixtes (par g d'alumine seule) sont présentées dans la Figure 50.

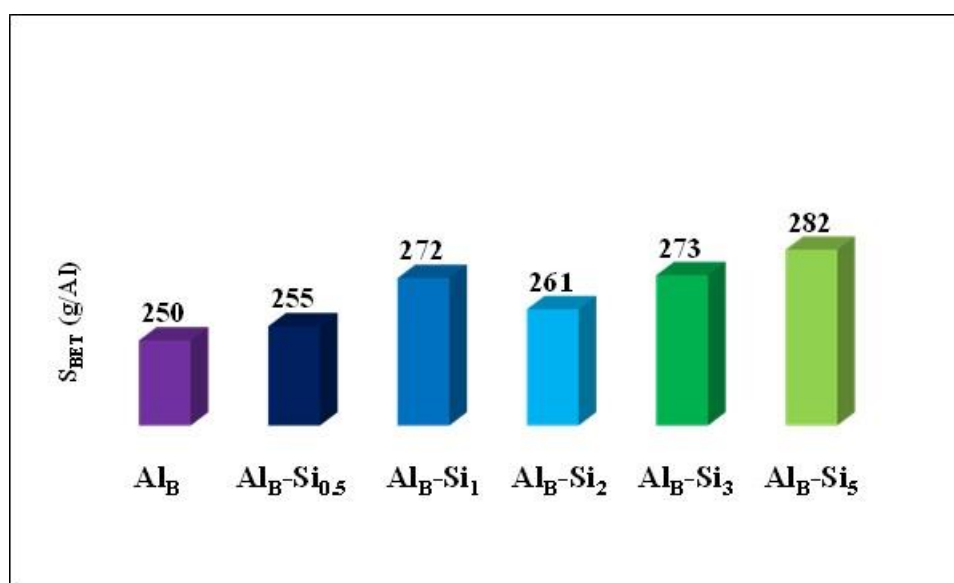


Figure 50 : Surface spécifique par gramme d'alumine en fonction de la teneur en Silice.

La surface spécifique des supports mixtes Al_B-Si_x varie peu en fonction de la teneur en silice déposée, sachant que l'erreur de mesure due à la technique est de l'ordre de 10 %. Ceci indique notamment pour toutes les teneurs en Si l'absence de bouchages de pores de l'alumine. Toutefois on observe globalement une augmentation linéaire de cette surface avec la teneur en Si. Ceci est en accord avec l'étude de Sarrazin [3] qui montre que la formation de SiO_2 microporeuse, au-delà de 1 Si/nm^2 , induit une augmentation de la surface spécifique qui se stabilise à partir de 6 Si/nm^2 . L'auteur observe cependant une diminution du volume poreux en fonction de la teneur en silice déposée. Il a attribué cette constatation au fait que la silice introduite par greffage occupe un certain volume dans le réseau de pores et réduit ainsi son volume utilisable. Dans notre étude, nous n'avons pas observé de baisse de la valeur du volume poreux à l'eau constant à 0.7 mL/g pour tous les catalyseurs.

Ainsi après l'introduction de silicium, la formation de silice ne peut pas à ce stade être exclue. Cependant, si de la silice est formée, elle ne modifie pas fortement les propriétés texturales initiales de l'alumine.

1.3 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes restent similaires quelle que soit la teneur en Si présente dans le support mixte comme le montre la Figure 51.

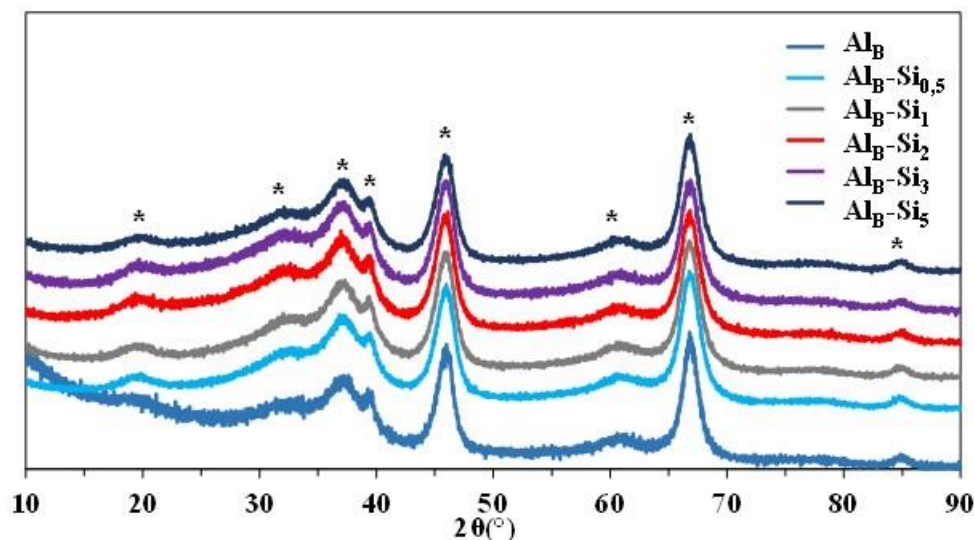


Figure 51 : DRX des supports Al_B-Si_x

Aucun pic caractéristique de SiO_2 n'apparaît ($2\theta=22,5^\circ$) (JCPDS 01-086-1561) [5]. Seuls les pics de diffraction caractéristiques de l'alumine gamma (*) sont observés ($2\theta = 19,45^\circ ; 31,9^\circ ; 37,6^\circ ; 39,5^\circ ; 45,8^\circ$ et 67°) (JCPDS 00-010-0425). On n'observe donc pas la formation de SiO_2 massique par DRX. Si de la silice est formée, les particules présentes sont donc trop petites pour être détectées par DRX.

1.4 FT-IR pyridine

La Figure 52 présente l'évolution des bandes de vibration de la pyridine adsorbée en fonction de la température de thermodésorption pour les supports Al_B-Si_x activés à $450^\circ C$.

Pour toutes les teneurs en silice, les spectres présentent des bandes à 1622, 1615, 1578, 1492, et 1451 cm^{-1} . Selon la littérature [6], les bandes à $1460-1445\text{ cm}^{-1}$ et $1600-1633\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux modes de vibration ν_{19b} et ν_{8a} de la pyridine sur les sites Al^{3+} insaturés (sites de Lewis). L'adsorption de pyridine montre donc la présence de sites Al^{3+} de surface ayant des propriétés d'acide de Lewis.

La vibration du mode ν_{8a} des molécules de pyridine à deux fréquences différentes (1615 et 1624 cm^{-1}) indique la présence de sites d'acide de Lewis de force différente [7]. Ces sites peuvent être attribués à la présence de sites de Lewis Al^{3+} dans des environnements octaédriques et

tétraédriques, respectivement. Sur l'alumine pure, Morterra et al. [8,9] ont suggéré que les différences de teneur en acide de Lewis sont dues à des différences dans le nombre de coordination des atomes d'Al à la surface. La présence de lacunes vacantes sur les sites Al^{IV} et sur les sites jumeaux Al^{IV}-Al^{VI} serait responsable des deux bandes Py-L à 1622 et 1615 cm⁻¹. La bande d'environ 1491 cm⁻¹ observée pour les deux supports est attribuée à la pyridine protonée située sur les sites de Lewis (complexe Py-L (ν_{19b})-Py protoné). La bande de faible intensité détectée à 1578 cm⁻¹ après l'élimination de Py physisorbée peut être attribuée au mode ν_{8b} des complexes Py-L.

Aucune bande caractéristique des sites d'acidité de Bronsted n'est observée ; ils sont généralement localisés vers 1545 (ν_{19b}) et 1637 (ν_{8a}) cm⁻¹ et sont dus aux ions pyridinium résultant de la protonation de Py sur les sites de Bronsted (complexe Py-B, Py protoné, Py-H⁺). L'ajout de silicium n'induit donc pas la formation de sites Bronsted à la surface de l'alumine. Ce type de site est observé sur des supports de type silice-alumine (ASA, zéolithes...), dans lesquels le silicium est incorporé dans la structure [10], et est localisé sur des ponts Al-O-Si (groupes Al-OH-Si). Ceci suggère que la modification de l'alumine par la silice n'induit pas la formation de ce type de liaison et confirme que le Si n'est pas incorporé dans la structure de l'alumine. Ce résultat n'est pas incompatible avec la formation de particules de SiO₂ mais ne permet pas non plus de conclure à leur formation puisque la silice ne possède pas d'acidité de Bronsted. Ce phénomène a été rapporté dans des échantillons semblables par Finocchio et al [11] et par F.Sanchez-Minero et al. [12].

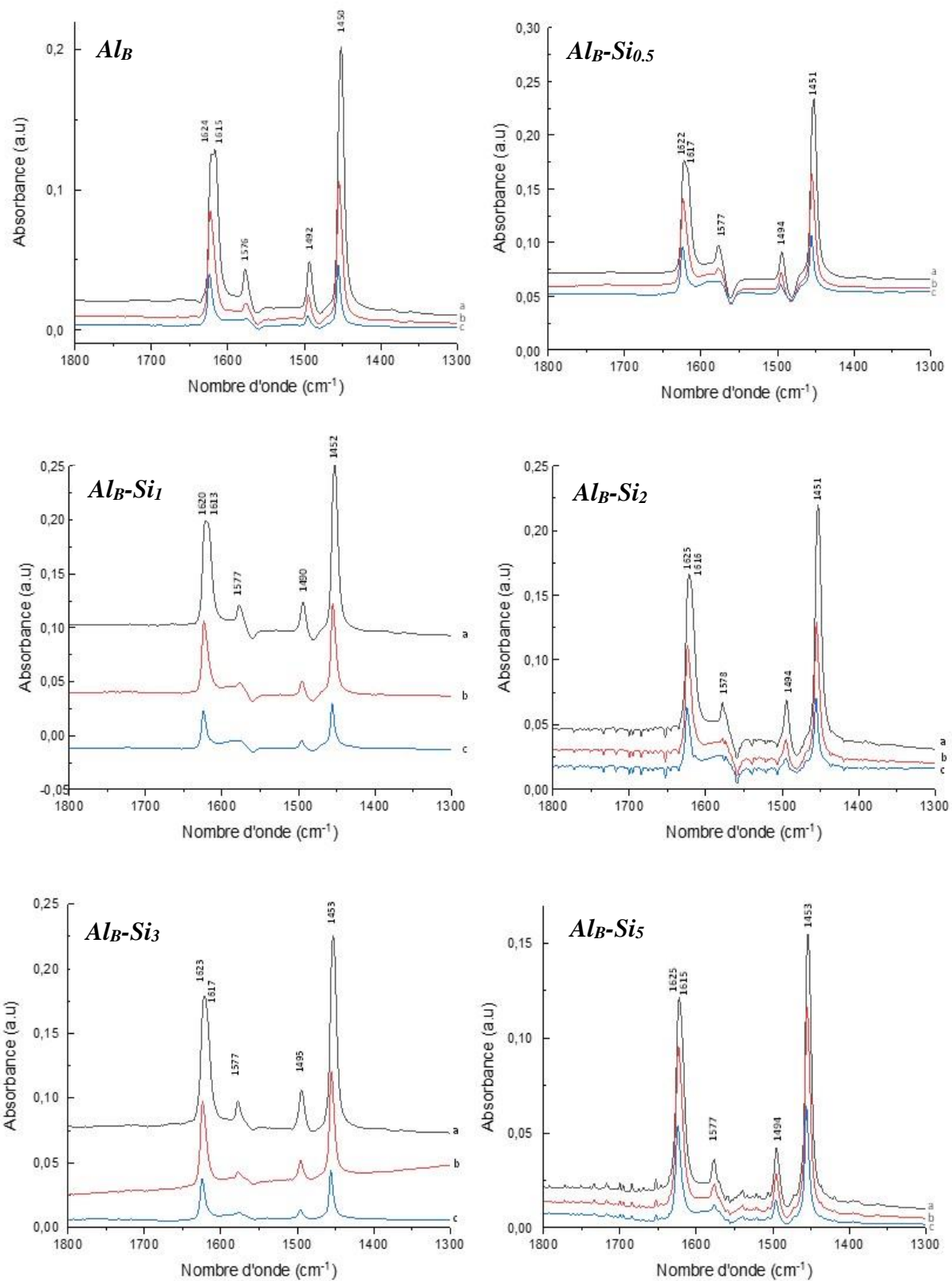


Figure 52 : Spectres FTIR de Py adsorbée sur Al₂O₃-SiO₂ à 100°C suivi d'une évacuation à 150°C (a), 250 °C (b) et 350 °C (c).

Le nombre de sites acides a été quantifié (en $\mu\text{mol/g}$ de support) pour Al_B et $\text{Al}_B\text{-Si}_x$ en fonction de la température de désorption de la pyridine (Tableau 31). Le nombre de sites acides totaux à 150 et 250°C (acidité faible+moyenne) diminue après l'introduction de teneurs en silice comprises entre 0.5 et 3 Si/nm^2 , puis pour une teneur de 5 Si/nm^2 , il augmente jusqu'à avoir une quantité comparable à celle de l'alumine de départ. Par contre, à 350°C, c'est-à-dire à une température proche de la réaction catalytique étudiée dans ce travail (HDS du Thiophène), la différence d'acidité entre les supports n'est pas significative.

Tableau 31 : Nombre de sites acides ($\mu\text{mol/g}$ de support) pour Al_B et $\text{Al}_B\text{-Si}_x$ en fonction de la température de désorption de la pyridine.

	Al_B	$\text{Al}_B\text{-Si}_{0.5}$	$\text{Al}_B\text{-Si}_1$	$\text{Al}_B\text{-Si}_2$	$\text{Al}_B\text{-Si}_3$	$\text{Al}_B\text{-Si}_5$
150°C	178	156	142	145	147	175
250°C	82	83	63	68	65	86
350°C	29	33	25	29	26	20

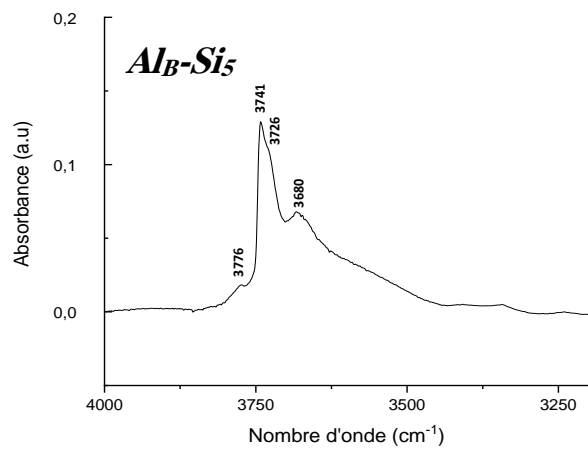
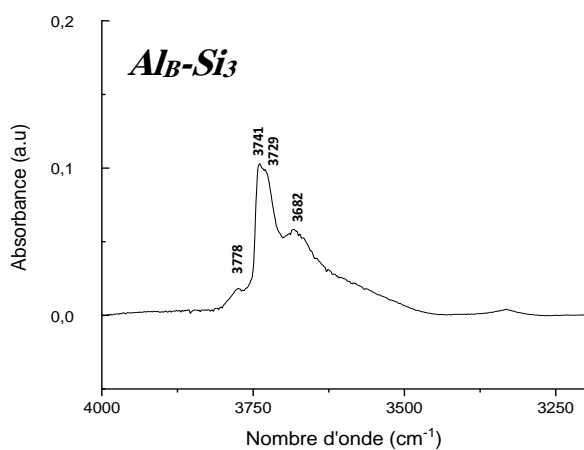
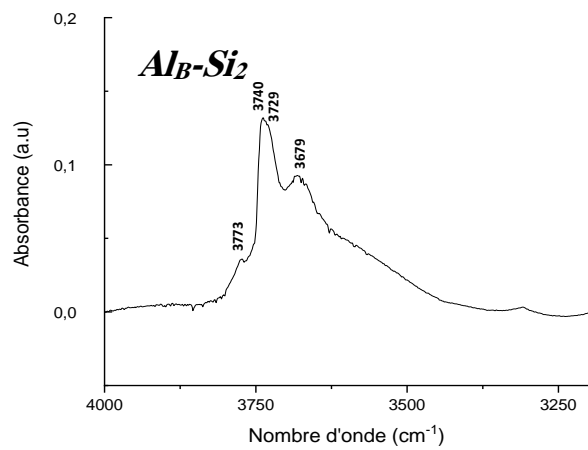
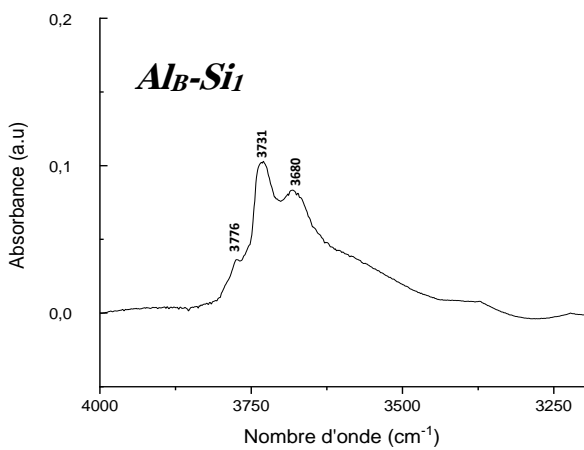
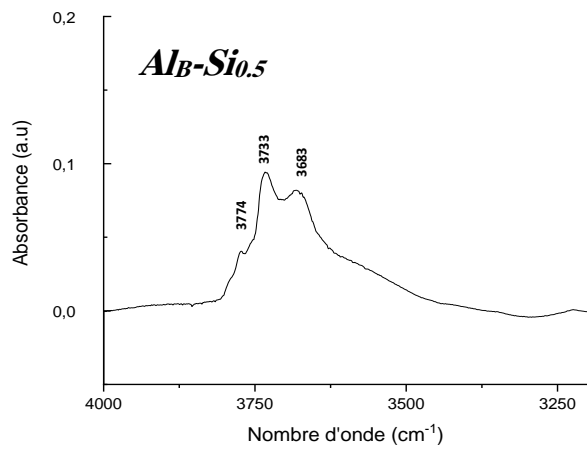
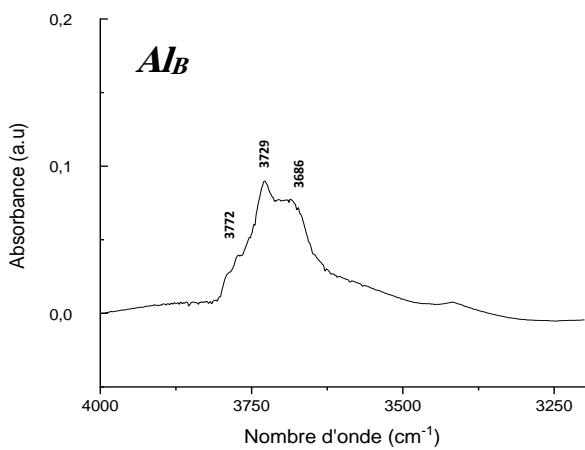
Le Tableau 32 montre le nombre de sites acides en $\mu\text{mol/m}^2$ de support pour Al_B et $\text{Al}_B\text{-Si}_x$ en fonction de la température de désorption de la pyridine. Les mêmes tendances sont globalement observées. À 150 et 250°C, le nombre de sites totaux diminue avec la teneur en Si puis retrouve une valeur identique à l'alumine à 5 Si/nm^2 . Par contre, la modification de l'alumine par la silice ne modifie pas de façon notable le nombre de sites acides pour la température de 350°C.

Tableau 32 : Nombre de sites acides ($\mu\text{mol/m}^2$ de support) pour Al_B et $\text{Al}_B\text{-Si}_x$ en fonction de la température de désorption de la pyridine

	Al_B	$\text{Al}_B\text{-Si}_{0.5}$	$\text{Al}_B\text{-Si}_1$	$\text{Al}_B\text{-Si}_2$	$\text{Al}_B\text{-Si}_3$	$\text{Al}_B\text{-Si}_5$
% massique SiO_2 / g support	0	1.2	2.4	5	7	11
Surface / g support (m^2/g)	250	252	265	248	254	251
150°C	0.712	0.619	0.536	0.585	0.579	0.697
250°C	0.328	0.329	0.238	0.274	0.256	0.343
350°C	0.116	0.131	0.094	0.117	0.102	0.080

1.5 FT-IR OH

La Figure 53 montre les spectres FT-IR des supports Al_B et $\text{Al}_B\text{-Si}_x$ dans la zone de vibration $\nu(\text{OH})$ afin d'évaluer l'interaction de ces groupes avec le silicium. Les spectres de l' Al_B et $\text{Al}_B\text{-Si}_x$ montrent les bandes à 3772, 3745 (épaulement faible), 3729 et 3686 cm^{-1} caractéristiques



des groupes hydroxyles de l' Al_2O_3 [13–15]. À partir d'une teneur $1 \text{ Si}/\text{nm}^2$, une bande localisée vers 3741 cm^{-1} apparaît, qui est attribuée aux groupes silanol isolés [16–19].

Figure 53 : les spectres IR des supports Al_B et $\text{Al}_B\text{-Si}_x$ dans la zone de vibration $\nu(\text{OH})$.

Knozinger et al [20] identifient cinq configurations III, II_a, II_b, I_a et I_b réparties différemment selon la face considérée de l'alumine. Les figures ci-dessous représentent ces configurations [20] :

1. Configuration I_b (3785-3800 cm⁻¹) : Les OH appartenant nettement à un site octaédrique occupé par un Al³⁺

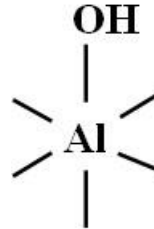


Figure 54 : Configuration I_b

2. Configuration I_a (3760-3780 cm⁻¹) Les OH faisant partie d'un site tétraédrique occupé par un Al³⁺.

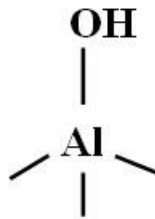


Figure 55 : Configuration I_a

3. Configuration II_b (3740-3745 cm⁻¹) : Les OH appartenant simultanément à deux sites octaédriques occupés par des Al³⁺

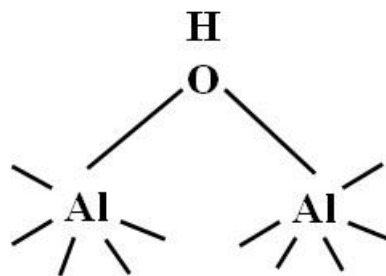


Figure 56 : Configuration II_b

4. Configuration II_a (3730-3735 cm⁻¹) Les OH, deux fois plus nombreux que les précédents, appartenant à la fois à un site tétraédrique et à un site octaédrique tous les deux occupés par un Al³⁺

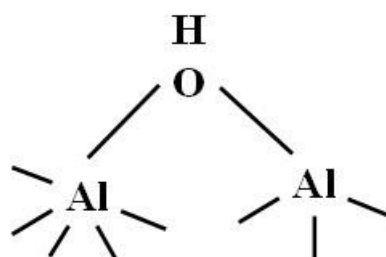


Figure 57 : Configuration II_a

5. Configuration III (3680-3700 cm⁻¹) : Les OH, deux fois moins nombreux que les précédents, appartenant simultanément à trois sites octaédriques occupés par des Al³⁺

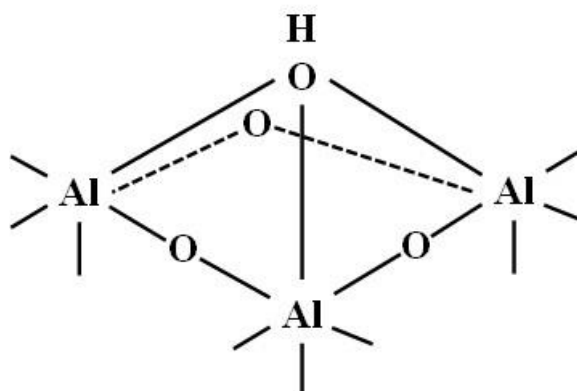


Figure 58 : Configuration III

En se basant sur cette étude, les hydroxyles identifiés sur l'alumine gamma utilisée ici sont de type I_a, II_a, II_b (épaulement) et III. Après ajout de Si, on observe donc l'apparition d'une bande à 3741 cm⁻¹ caractéristiques de silanols isolés. De plus l'intensité de la bande autour de 3775 cm⁻¹ semble être la plus affectée par l'ajout du Si. Selon Knozinger et Ratnasamy [15], cette bande (OH de type I_a) caractérise les groupes hydroxyles les plus basiques de l'alumine. Ainsi l'introduction de Si sur l'alumine semble modifier la nature et proportion des groupes OH de surface.

2. Les catalyseurs préparés

Le tableau suivant illustre l'ensemble des catalyseurs à teneur en Si variable préparés pour cette étude. Deux teneurs en molybdène ont été étudiées, 10 et 14% en masse équivalent MoO₃ (avec des rapports atomiques Co/Mo=0.4 et P/Mo=0.7). Tous ces catalyseurs sont préparés de manière classique par imprégnation à sec et caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques.

Tableau 33 : l'ensemble des catalyseurs à teneur en Si variable préparés pour cette étude

<i>CoMo₁₀P/Al_B</i>	<i>CoMo₁₄P/Al_B</i>
<i>CoMo₁₀P/Al_B-Si_{0.5}</i>	<i>CoMo₁₄P/Al_B-Si_{0.5}</i>
<i>CoMo₁₀P/Al_B-Si₁</i>	<i>CoMo₁₄P/Al_B-Si₁</i>
<i>CoMo₁₀P/Al_B-Si₂</i>	<i>CoMo₁₄P/Al_B-Si₂</i>
<i>CoMo₁₀P/Al_B-Si₃</i>	<i>CoMo₁₄P/Al_B-Si₃</i>
<i>CoMo₁₀P/Al_B-Si₅</i>	<i>CoMo₁₄P/Al_B-Si₅</i>

2.1 Caractérisations physico-chimiques

2.1.1 Propriétés texturales

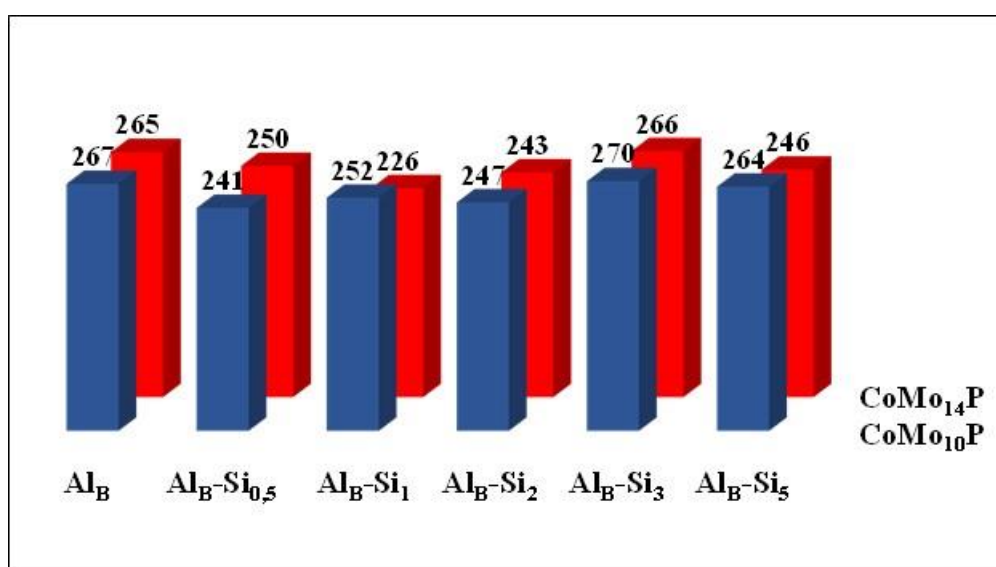


Figure 59 : Surface spécifique par gramme d'alumine de CoMo₁₀P/Al_B-Si_x (BLEU) et CoMo₁₄P/Al_B-Si_x (ROUGE)

La Figure 59 reporte les surfaces spécifiques (BET 1 point) des précurseurs oxydes CoMoP/support préparés (calculés par m²/g d'Al₂O₃). Ces résultats montrent que l'imprégnation de la phase oxyde CoMoP sur les supports n'induit pas une variation majeure de la surface initiale de l'alumine. Ceci montre que la porosité de l'alumine n'est pas fortement modifiée après les étapes de préparation pour les 2 teneurs en MoO₃ étudiées.

2.1.2 Diffraction des rayons X

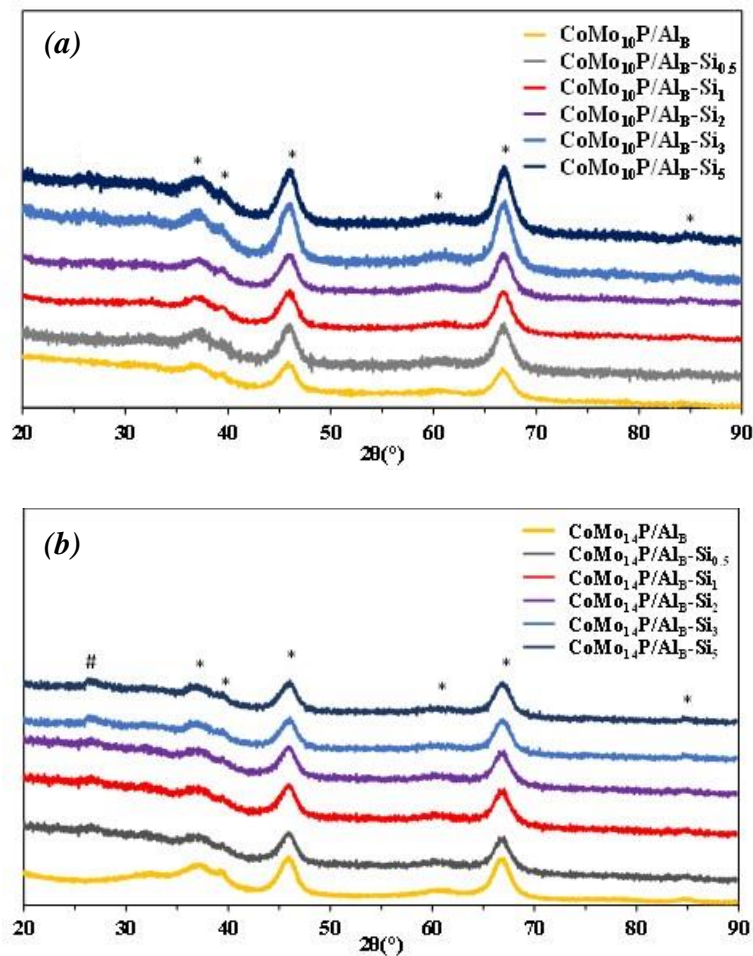


Figure 60 : DRX de (a) $\text{CoMo}_{10}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_x$ et (b) $\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_x$

Les diffractogrammes des catalyseurs, présentés sur la Figure 60, montrent la présence des pics caractéristiques de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*). Aucun pic caractéristique de la silice n'est observé, ce qui confirme que si de la silice se forme en surface, soit elle n'est pas organisée, soit elle est présente en quantité inférieure à la limite de détection de la technique.

De plus, un pic à $26,5^\circ$ (#) qui correspond à la phase massique $\beta\text{-CoMoO}_4$ (voir chapitre 3) est observé à partir de $0.5 \text{ Si} / \text{nm}^2$ pour la teneur de $14\% \text{ MoO}_3$ tandis que pour la teneur de $10\% \text{ MoO}_3$ cette phase n'est pas observée par DRX.

2.1.3 Spectroscopie RAMAN

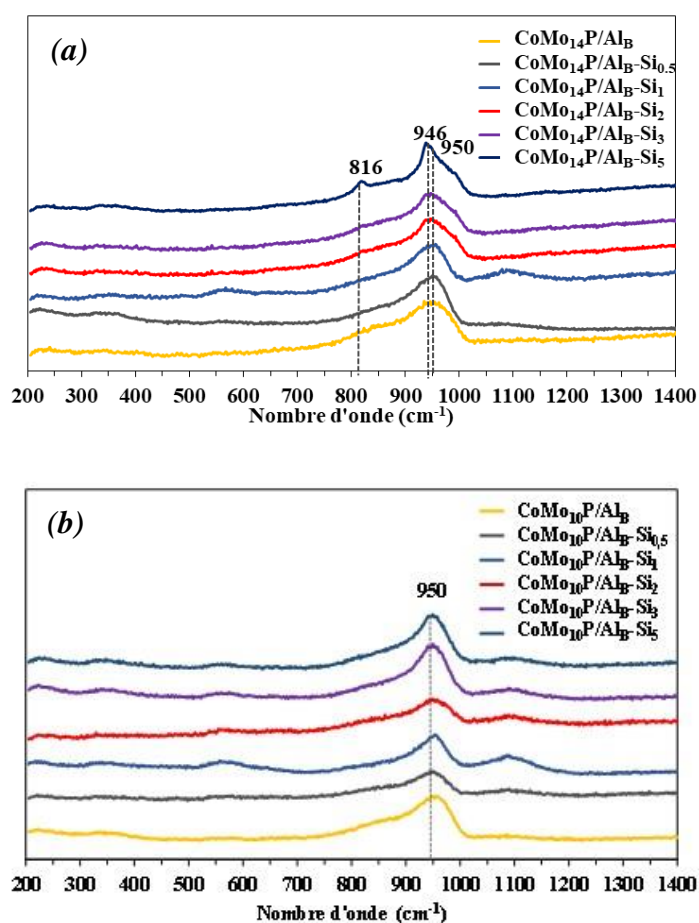


Figure 61 : spectres RAMAN de (a) CoMo₁₀P/Al_B-Si_x et (b) CoMo₁₄P/Al_B-Si_x

Les spectres RAMAN des catalyseurs CoMo₁₀P/Al_B-Si_x (Figure 61) présentent un massif large entre 800 et 1000 cm⁻¹ qui correspond à des polymolybdates dispersés.

Pour les catalyseurs CoMo₁₄P/Al_B-Si_x, les polymolybdates dispersés sont également observés à toutes les teneurs en Si. Mais, à partir de 0.5 Si/nm² l'allure des spectres (« plateau » entre 816 et 940 cm⁻¹, raies à 816 cm⁻¹ à hautes teneurs en Si, raies à 946 et 950 cm⁻¹) met également en évidence l'apparition progressive de la phase β-CoMoO₄ (voir chapitre 3).

Ces résultats, en accord avec la DRX, confirment ceux du chapitre 3 et montrent que l'ajout de Si sur l'alumine induit une diminution de la dispersion des espèces à base de Mo et de Co d'autant plus facilement que la teneur en métaux est élevée. Cette chute de dispersion est observée pour une teneur de 14% en MoO₃ à partir de 0.5 Si/nm².

2.1.4 UV-visible

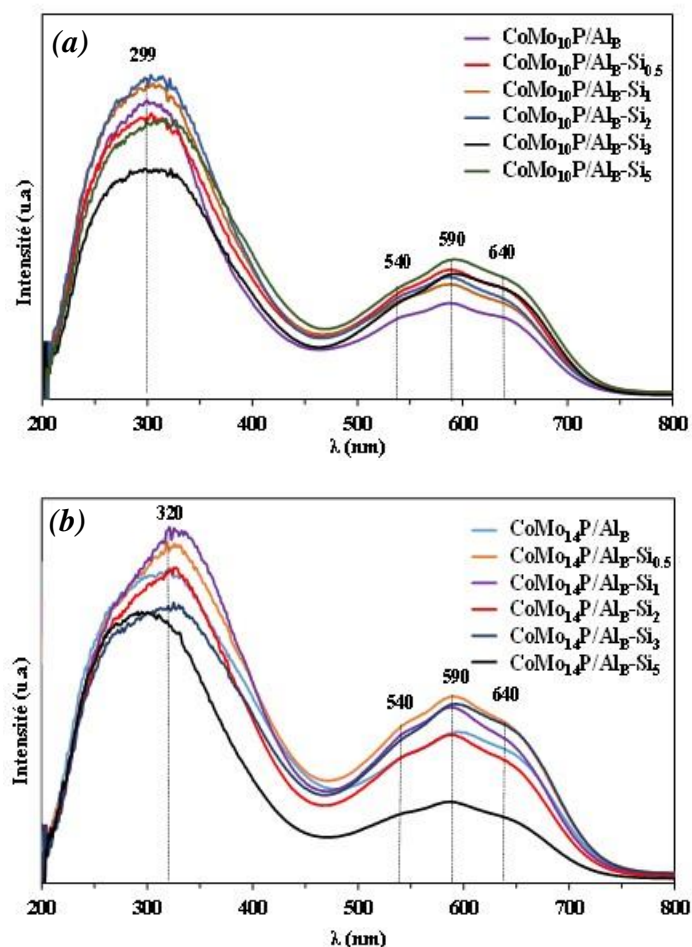


Figure 62 : Spectres UV des catalyseurs (a) CoMo₁₀P/Al_B-Si_x et (b) CoMo₁₄P/Al_B-Si_x

Les précurseurs oxydes CoMo₁₀P/Al_B-Si_x et CoMo₁₄P/Al_B-Si_x ont été caractérisés par UV-Visible pour tenter de mettre en évidence un quelconque rôle du Si sur la répartition du Co dans le support (sites tétraédriques / octaédriques). La Figure 62 présente les spectres UV (réflectance diffuse) obtenus pour la série CoMo₁₀P/Al_B-Si_x et CoMo₁₄P/Al_B-Si_x ; Ces spectres présentent les bandes classiquement observées sur ce type de solide [21]:

- Le massif large entre 200 et 400 nm (320 nm) est principalement attribuable aux bandes de transferts de charge $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$. Son allure (positions des bandes, largeur) peut dépendre de la nature des entités oxomolybdates supportées [22] mais aussi de leur dispersion à la surface du support [23].
- Le triplet 540-590-640 nm correspond aux ions cobalt insérés dans les sites tétraédriques de l'alumine [21]. Ce type de Co est une espèce indésirable puisque ces ions Co_{tet} sont souvent insérés en profondeur dans l'alumine, sont moins bien sulfurables et participent ainsi moins à la formation de la phase active [24].

- Une bande vers 400 nm et masquée partiellement par le pied de la bande due aux molybdates qui caractérise les ions cobalt dans les sites octaédriques de l'alumine (C_{oct}). Ce sont les ions localisés près de la surface du support et qui participent à la formation de la phase active [24].

Il a été montré par différents auteurs que le rapport d'intensité des bandes à 600 nm et 400 nm (I_{600}/I_{400}) était un bon indicateur des quantités relatives de Co_{tet} et Co_{oct} dans les précurseurs oxydes CoMo/alumine [22,25]. Plus ce rapport I_{600}/I_{400} est faible, plus le rapport Co_{tet}/Co_{oct} est faible et meilleur devrait être l'activité. Par conséquent, ce rapport a été calculé pour tous les précurseurs oxydes et reporté dans le Tableau 34 en fonction de la teneur en Si. Pour les deux teneurs en MoO_3 , ce rapport varie peu ce qui indique que la répartition du Co entre Co_{oct} et Co_{tet} ne semble pas dépendre du taux de Si. Les valeurs des proportions relatives « Co_{oct} de surface » / « Co_{tet} dans le support » sont voisines de celles obtenues par Sénécal pour des précurseurs oxydes de même type et sur le même support Al_B ($I_{600}/I_{400} \sim 1$) [25].

Tableau 34 : I_{600}/I_{400} en fonction de teneur en Si pour les deux teneurs en MoO_3 (10 et 14% MoO_3)

	Al_B	$Al_B-Si_{0,5}$	Al_B-Si_1	Al_B-Si_2	Al_B-Si_3	Al_B-Si_5
$CoMo_{10}P$ (I_{600}/I_{400})	0.97	1.06	0.87	0.89	1.18	0.95
$CoMo_{14}P$ (I_{600}/I_{400})	0.81	0.92	0.85	0.89	1.05	0.76

Remarque : Dans le cas du 14% une fraction du Co est également présente sous forme de $CoMoO_4$. Or, le spectre UV de ce composé présente des bandes à 525 et 587 nm qui peut donc fausser cette semi-quantification Co_{tet}/Co_{oct} . Effectivement il a été montré par certains auteurs [25] par comparaison entre 2 catalyseurs contenant des quantités de $CoMoO_4$ très différentes (1 CoMo et 1 CoMoP) que l'allure globale du triplet dû au Co tétra était légèrement affectée. Dans notre cas, au vu des spectres RAMAN et des diffractogrammes, on peut tout à fait supposer que la teneur en $CoMoO_4$ n'est pas suffisante pour modifier significativement l'allure du spectre UV et donc la mesure du rapport I_{600}/I_{400} .

2.2 Étude de la dispersion des phases oxydes par XPS

2.2.1 Dispersion du Mo, Co, P

La spectroscopie photoélectronique est surtout utilisée pour estimer la dispersion des espèces à base de molybdène à la surface des catalyseurs. Elle peut être également utilisée pour comparer entre différents précurseurs oxydes la répartition du Co entre le support et la surface. La Figure 63 montre les spectres typiques des niveaux Mo_{3d} et Co_{2p} obtenus pour tous les catalyseurs préparés. Les énergies de liaison de Mo ($3d_{5/2}$) et Co ($2p_{3/2}$) sont toujours respectivement de

l'ordre de 232.5 et 781.5 eV et sont caractéristiques de Mo^{VI} et Co^{II} en milieu oxyde. Dans le cas des catalyseurs dopés au phosphore, l'énergie de liaison du niveau P(2s) est de l'ordre de 191.9 eV, valeur en accord avec la présence de phosphates à la surface de l'alumine [26].

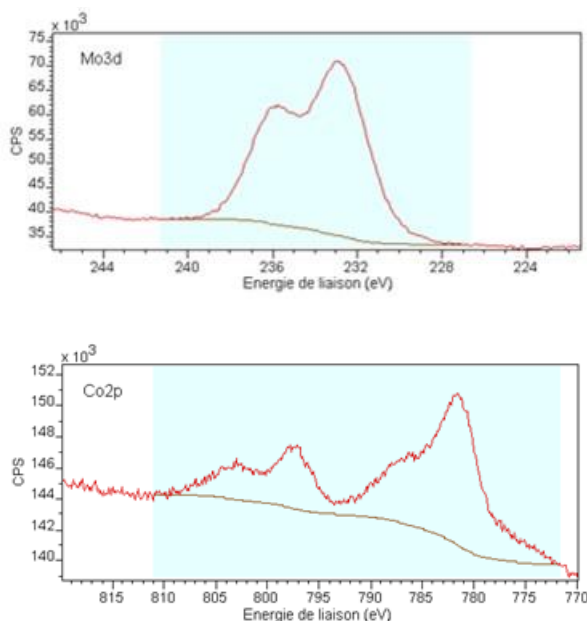


Figure 63 : Spectres types des niveaux Mo_{3d} et Co_{2p} obtenus pour les précurseurs oxydes préparés.

Nous avons réalisé une étude XPS sur les différents catalyseurs oxydes CoMo₁₀P/Al_B-Si_x et CoMo₁₄P/Al_B-Si_x.

Le Tableau 35 et le Tableau 36 reportent les valeurs des rapports théoriques n_{Mo}/n_{Al}, n_{Co}/n_{Al}, n_P/n_{Al} et n_{Si}/n_{Al} (calculés à partir de la composition des précurseurs oxydes) et ceux calculés à partir des rapports d'aires des pics XPS.

Tableau 35 : Rapports atomiques Mo/Al, Co/Al, P/Al, Si/Al théoriques et XPS pour CoMo₁₀P/Al_B-Si_x

	0 Si/nm ²		0.5 Si/nm ²		1 Si/nm ²		2 Si/nm ²		3 Si/nm ²		5 Si/nm ²	
	Thé.	XPS	Thé.	XPS	Thé.	XPS	Thé.	XPS	Thé.	XPS	Thé.	XPS
n _{Mo} /n _{Al}	0.042	0.058	0.042	0.051	0.043	0.055	0.044	0.050	0.045	0.047	0.047	0.050
n _{Co} /n _{Al}	0.017	0.039	0.017	0.037	0.017	0.042	0.018	0.032	0.018	0.036	0.019	0.035
n _P /n _{Al}	0.029	0.041	0.030	0.040	0.030	0.046	0.031	0.041	0.032	0.048	0.033	0.050
n _{Si} /n _{Al}			0.011	0.018	0.021	0.038	0.042	0.052	0.064	0.068	0.106	0.090

Les rapports atomiques $(n_{Mo}/n_{Al})_{XPS}$ observés par XPS pour les catalyseurs **CoMo₁₀P/Al_B-Si_x** (Tableau 35) sont légèrement supérieurs aux rapports théoriques. Ceci est en accord avec la bonne dispersion du Mo à la surface des particules d'alumine. En effet, la taille des particules sur cette alumine (5 nm déterminé par Sénécal et al. [25] par DRX sur les pics à $2\theta = 46^\circ$ et 67° grâce à la formule de Scherrer [27]) est supérieure au libre parcours moyen des électrons du niveau Al_{2p} (3.3 nm) [28]. Par conséquent, alors que la « totalité du Mo » est détecté par XPS puisque celui-ci est bien dispersé en surface (confirmé par RAMAN et DRX), l'ensemble de l'aluminium n'est pas analysé.

En ce qui concerne le phosphore, on remarque que les rapports $(n_P/n_{Al})_{XPS}$ sont supérieurs aux rapports $(n_P/n_{Al})_{th}$. Cette différence peut être interprétée de la même manière que pour le Mo, à savoir que le P est bien dispersé en surface et que l'aluminium n'est pas entièrement détecté. Ceci est bien en accord avec la décomposition des phosphomolydates (présents dans la solution d'imprégnation) lors de leur imprégnation et de leur dispersion sur la surface sous forme de phosphates [29].

Dans le cas du cobalt, on observe que pour les catalyseurs **CoMo₁₀P/Al_B-Si_x**, les rapports $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ sont supérieurs aux rapports $(n_{Co}/n_{Al})_{th}$. Sachant que le libre parcours moyen des électrons du Co_{2p} dans l'alumine est de 2 nm (contre 3.3 nm pour Al_{2p}), ceci signifie que le cobalt n'est pas tout à fait réparti de manière parfaitement homogène dans les particules de supports mais plutôt avec un léger enrichissement en « surface », en accord avec les résultats de Sénécal et al. [25] sur le même type de solides. Ceci est également en accord avec la bonne dispersion confirmée par RAMAN et DRX pour ces précurseurs (pas de CoMoO₄ et donc pas de perte de Co dans des particules d'oxyde).

Tableau 36 : Rapports atomiques Mo/Al, Co/Al, P/Al, Si/Al théoriques et XPS pour CoMo₁₄P/Al_B-Si_x

	0 Si/nm ²		0.5 Si/nm ²		1 Si/nm ²		2 Si/nm ²		3 Si/nm ²		5 Si/nm ²	
	Thé.	XPS	Thé.	XPS	Thé.	XPS	Thé.	XPS	Thé.	XPS	Thé.	XPS
n_{Mo}/n_{Al}	0.063	0.062	0.064	0.056	0.065	0.057	0.067	0.048	0.069	0.054	0.071	0.047
n_{Co}/n_{Al}	0,025	0,048	0.026	0.027	0.026	0.027	0.027	0.025	0.027	0.025	0.029	0.027
n_P/n_{Al}	0.044	0.059	0.045	0.053	0.045	0.060	0.047	0.058	0.048	0.066	0.050	0.050
n_{Si}/n_{Al}	0.011	0.020	0.021	0.033	0.042	0.054	0.064	0.070	0.106	0.079

Pour le solide **CoMo₁₄P/AlB-Si_x** (Tableau 36), le rapport $(n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}$ est identique au rapport théorique avant ajout de Si. Par contre, ce rapport devient légèrement inférieur au théorique dès les plus basses teneurs en Si puis nettement inférieur pour des teneurs en silice comprises entre 2 et 5 Si/nm². Ceci peut être relié à une baisse de dispersion du Mo et par conséquent à la présence de particules de CoMoO₄ tel que vu par DRX et RAMAN.

Les rapports $(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}$ confirment ces observations. En effet, le rapport XPS est supérieur au théorique avant ajout de Si. Par contre, les rapports $(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}$ sont égaux aux rapports $(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$ pour toutes les teneurs en Si. On peut attribuer cette perte apparente de Co à la présence du CoMoO₄ vu par RAMAN et DRX. Ce composé serait donc alors sous forme de particules dont la taille est au moins de 1.5 nm (libre parcours moyen des électrons du Co_{2p} dans le CoMoO₄) aux faibles teneurs en Si et de taille supérieure à 2.2 nm pour les plus fortes teneurs en Si (le libre parcours moyen des électrons du niveau Mo_{3d} dans CoMoO₄ est environ égal à 2.2 nm [28]).

Pour la série **CoMo₁₄P/AlB-Si_x**, les rapports $(n_{\text{P}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}$ sont supérieurs aux rapports $(n_{\text{P}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$. Cette différence peut être interprétée de la même manière que pour le **CoMo₁₀P/AlB-Si_x**, à savoir une dispersion du P sous forme de phosphates en surface du support.

2.2.2 Dispersion du Si

Il est intéressant de déterminer la façon dont se répartit le Si à la surface de l'alumine après la séquence imprégnation du TEOS-maturation-séchage-calcination. Les spectres XPS du Si_{2p} ont été décomposés afin de quantifier ce niveau. En effet, le pic du Si_{2p} (niveau non splitté) est superposé à deux pics Auger de l'aluminium (Al KLL) (voir Figure 64). Ces pics ont donc été quantifiés sur un échantillon ne contenant pas de Si (CoMo₁₀P/AlB) et les paramètres de ces deux pics Auger (Largeur, Aire, Position) ont pu être liés aux paramètres du pic de Al_{2p} (contraintes : voir Tableau 37). Ces deux pics ont ainsi pu être « simulés » pour l'ensemble des échantillons analysés et le pic du Si_{2p} extrait de l'enveloppe globale par décomposition du signal.

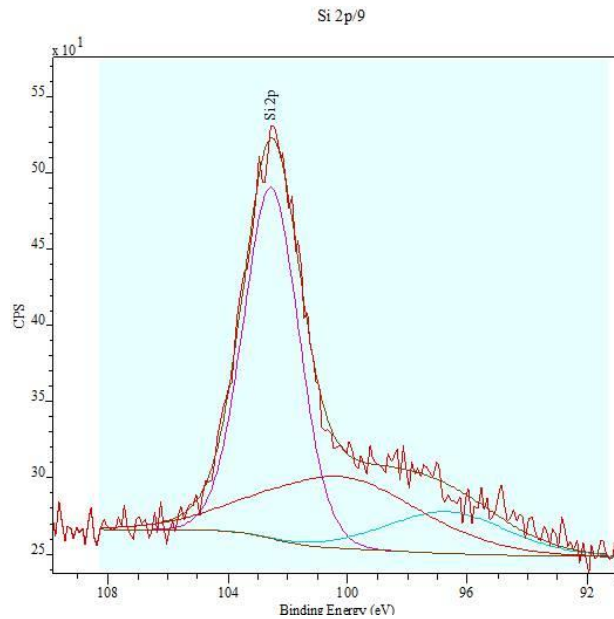


Figure 64 : Décomposition XPS du niveau 2p du Si

Tableau 37 : Contraintes liant les pics Auger de Al au pic XPS de Al_{2p}

	<i>Aire</i>	<i>Largeur mi-hauteur (FWHM)</i>	<i>Position BE (eV)</i>
Al Auger 1	Al _{2p} × 0.032 (±20%)	Al _{2p} × 2.32 (±0.2)	Al _{2p} + 22.3 (±0.2)
Al Auger 2	Al _{2p} × 0.083 (±20%)	Al _{2p} × 3.06 (±0.2)	Al _{2p} + 25.9 (±0.2)

Pour tous les catalyseurs, l'énergie de liaison du Si_{2p} est d'environ 102.5 eV et caractérise un Si en environnement oxyde [30]. Cependant, on ne peut pas trancher entre la formation de silice et la présence de Si isolé lié à l'alumine via des liaisons Si-O-Al au vu de cette valeur seule. Les rapports $(n_{Si}/n_{Al})_{XPS}$ sont supérieurs aux rapports $(n_{Si}/n_{Al})_{th}$ ont été calculés (Tableau 35 et Tableau 36). Les mêmes tendances sont observées pour les 2 séries de catalyseurs. Jusqu'à environ 1-2 Si/nm², le rapport XPS est supérieur au théorique. À 3 Si/nm², les valeurs théoriques et XPS se rapprochent et à 5 Si/nm², le rapport $(n_{Si}/n_{Al})_{XPS}$ devient inférieur au rapports $(n_{Si}/n_{Al})_{th}$. Ces résultats mettent probablement en évidence un mode de répartition du Si différent selon la teneur. La Figure 65 et la Figure 66 montrent respectivement pour les 2 séries de catalyseurs l'évolution du rapport $(n_{Si}/n_{Al})_{XPS}$ en fonction du rapport $(n_{Si}/n_{Al})_{th}$ et en fonction du nombre de Si par nm². Dans les deux cas, une corrélation linéaire est observée à basse teneur en Si puis une rupture de pente est observée. Cette rupture est observée pour une teneur en Si comprise entre 1 et 3 Si/nm². Ces résultats indiquent que le Si se disperse sous forme de « monocouche » à basse teneur puis on peut supposer que des particules de silice commencent à se former aux teneurs supérieures avec des tailles de particules supérieures au libre parcours moyen des e⁻ du Si_{2p}.

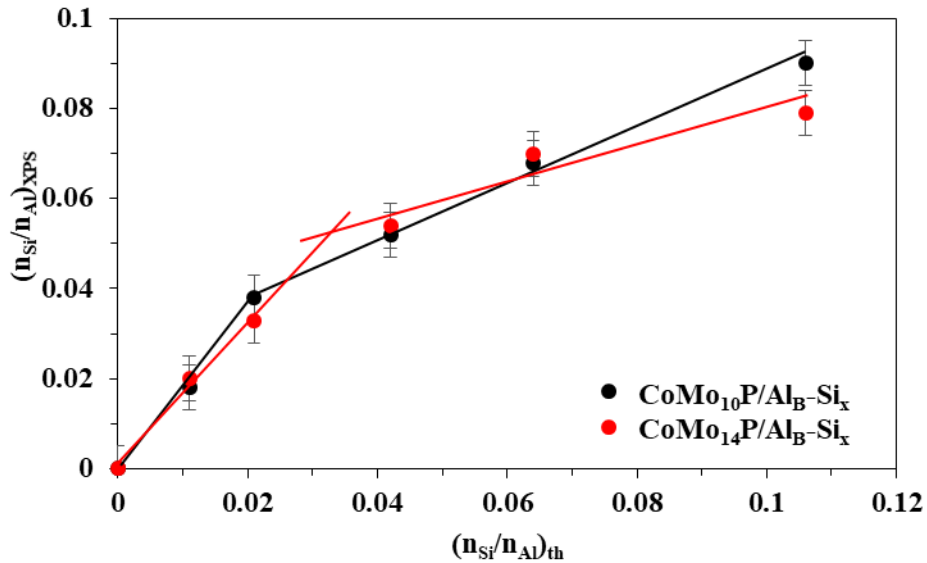


Figure 65 : Etude du niveau 2p du Si : rapport $(n_{Si}/n_{Al})_{XPS}$ en fonction du rapport $(n_{Si}/n_{Al})_{th}$

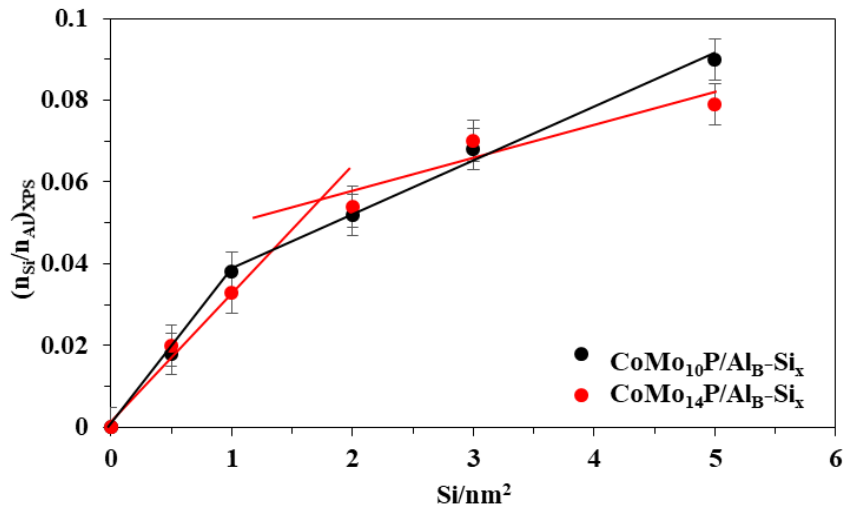


Figure 66 : Etude du niveau 2p du Si : rapport $(n_{Si}/n_{Al})_{XPS}$ en fonction de n_{Si}/nm^2

On peut rapprocher ce résultat d'une étude de Sarrazin et al. [3] qui ont étudié les propriétés acido-basiques et texturales de la γ -alumine, combinées à celles de la dispersion de silice par XPS. Ils ont mis en évidence trois domaines de concentration en silicium, pour lesquels la silice greffée interagit de manière différente avec la γ -alumine :

1. $0-1Si/nm^2$: ce domaine est caractérisé par une forte interaction entre la silice et l'alumine gamma $\gamma-Al_2O_3$. L'ajout de silicium entraîne une distribution du silicium en monocouche avec un état chimique du Si très différent de celui trouvé pour SiO_2 . Une nette diminution de la densité des hydroxyles basiques est observée. Sarrazin montre que 1 atome de Si réagit avec 0.3 hydroxyle basique. Il privilégie le schéma suivant :

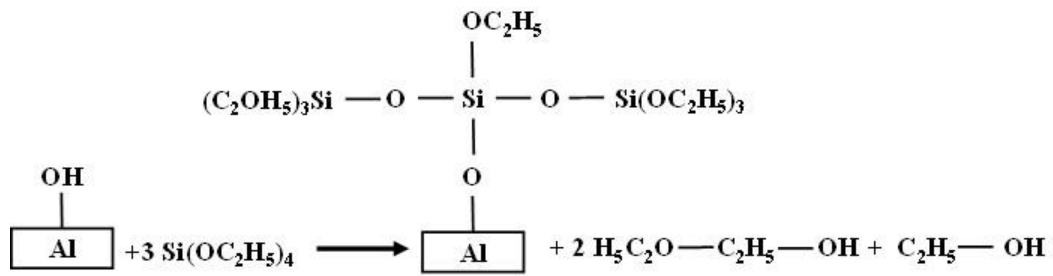


Figure 67 : Interaction de 3 molécules $\text{Si}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$ avec un hydroxyle de surface

2. 1 à 5-6 Si/nm^2 : ce domaine est caractérisé par la formation d'espèces en faible interaction avec l'alumine. Il correspond au début d'une agglomération de silicium sur la surface d'alumine et donc à la formation de SiO_2 . Une telle agrégation serait induite par des mécanismes identiques à ceux envisagés par Alexander [1] qui seraient plutôt majoritaires par rapport au greffage de la monocouche, ce qui explique la faible diminution des hydroxyles basiques. La formation de SiO_2 , à savoir une structure microporeuse, au-delà de 1 Si/nm^2 se traduit par une augmentation de la surface spécifique qui se stabilise à partir de 6 Si/nm^2 .

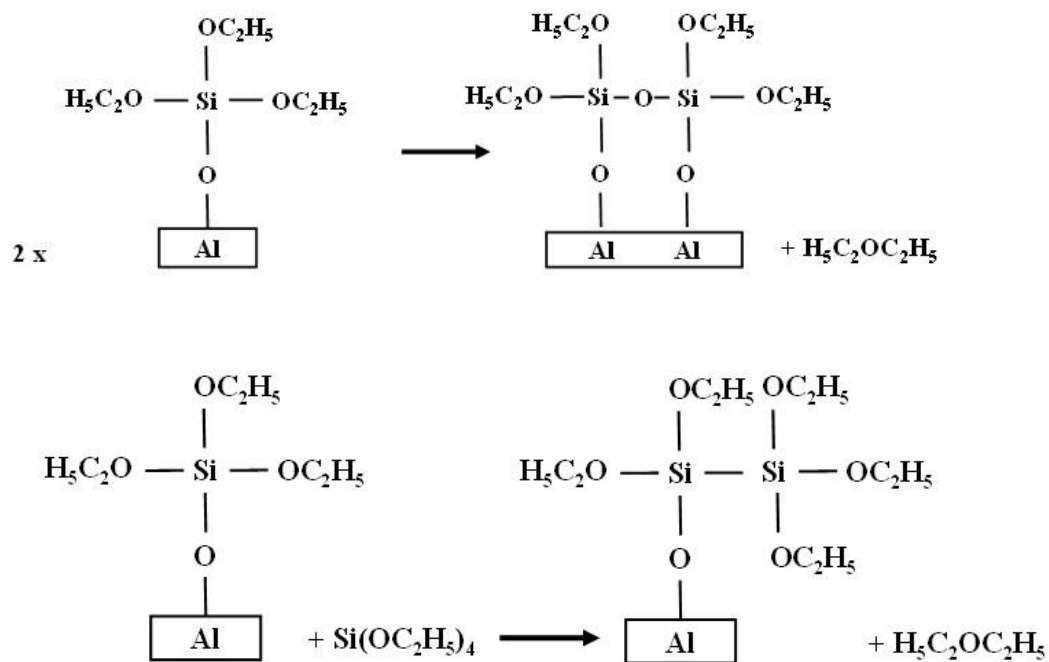


Figure 68 : Oligomérisation des éthoxysilanes de surface

3. Au-delà de 6 Si/nm^2 : une absence d'interaction silicium-alumine est associée à la formation de SiO_2 massique par polymérisation du tétraéthoxysilane. Ces résultats sont conformes à ceux de Briot [31] qui reporte que l'alumine gamma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est couverte par une quasi monocouche de la silice pour une densité de silice d'environ 7 Si/nm^2 .

Notre étude, bien que la préparation des supports Al-Si soit différente de celle de Sarazin, semble également montrer qu'au-delà de 1-2 Si/nm², l'interaction entre Si et Al diminue puisque l'on observe une chute de dispersion du Si.

Il est cependant difficile de corréler cette chute de dispersion du Si à la dispersion des métaux Co et Mo puisque le CoMoO₄ apparaît avant. La dispersion de ces métaux est donc impactée même à faible teneur en Si. Ceci pourrait être expliqué, en accord avec l'étude de Sarrazin, par l'impact de l'imprégnation du TEOS sur les OH les plus basiques de l'alumine dès les basses teneurs en Si, comme le suggère l'étude infrarouge présentée plus haut. En effet il a été montré que ces OH basiques sont des sites d'accrochage du Mo [32]. L'imprégnation du Si induirait ainsi une diminution du nombre de ces sites ce qui pourrait expliquer la baisse de la limite de bonne dispersion des métaux.

3. Etude des catalyseurs sulfurés

Trois catalyseurs (teneur 0-2-5 Si/nm²) de chaque série (10 et 14 % en MoO₃) ont été caractérisés par XPS et MET pour déterminer les teneurs relatives en phase active et la morphologie des cristallites promus. Le but final est de quantifier le nombre de sites actifs ainsi que le taux de substitution des atomes de Mo de bords et coins des feuillets de MoS₂ par le Co en décoration et de relier ces résultats aux performances catalytiques.

3.1 Quantification de la phase active

Le Tableau 38 et le Tableau 39 reportent les valeurs des rapports XPS (n_{Mo}/n_{Al}) et (n_{Co}/n_{Al}) obtenus pour les catalyseurs avant et après sulfuration.

Tableau 38 : Dispersion des métaux et estimation des taux de sulfuration du Mo en MoS₂ et du Co en phase CoMoS par XPS des catalyseurs **CoMo₁₀P/Al_B-Si_x**

CoMo₁₀P	Al_B		Al_B-Si₂		Al_B-Si₅	
	Oxydes	Sulfures	Oxydes	Sulfures	Oxydes	Sulfures
(n_{Mo}/n_{Al})	0.058	0.043	0.050	0.036	0.050	0.038
(n_{Co}/n_{Al})	0.039	0.027	0.032	0.020	0.035	0.022
(n_{Si}/n_{Al})	-----	-----	0.052	0.048	0.090	0.067
% MoS₂	62		59		52	
% Mo^V	25		23		21	
% MoO	13		18		27	
% CoMoS	15		21		20	
% Co₉S₈	24		29		20	
% CoO	61		50		60	

Tableau 39 : Dispersion des métaux et estimation des taux de sulfuration du Mo en MoS₂ et du Co en phase CoMoS par XPS des catalyseurs **CoMo₁₄P/Al_B-Si_x**

CoMo₁₄P	Al_B		Al_B-Si₂		Al_B-Si₅	
	Oxydes	Sulfures	Oxydes	Sulfures	Oxydes	Sulfures
(n_{Mo}/n_{Al})	0.062	0.057	0.048	0.042	0.047	0.041
(n_{Co}/n_{Al})	0.048	0.034	0.025	0.026	0.027	0.027
(n_{Si}/n_{Al})	-----	-----	0.054	0.050	0.079	0.064
% MoS₂	57		49		62	
% Mo^V	22		20		17	
% MoO	21		31		21	
% CoMoS	25		20		20	
% Co₉S₈	22		23		26	
% CoO	53		57		54	

Pour les deux teneurs en Mo étudiées, après sulfuration, les rapports $(n_{Si}/n_{Al})_{XPS}$ diminuent légèrement à une teneur de 2 Si/nm², et diminuent fortement pour une teneur de 5 Si. Ceci semble indiquer une diminution de la dispersion du Si après sulfuration en phase gaz. Toutefois, l'énergie de liaison du Si_{2p} reste à environ 102.4 eV et caractérise donc toujours un Si en environnement oxyde. Une étude plus poussée sera nécessaire pour expliquer ce résultat (frittage de particules de SiO₂?).

Quelles que soient les teneurs en Mo (10 et 14%) et en Si (0 à 5 Si/nm²), les rapports $(n_{Mo}/n_{Al})_{XPS}$ diminuent après sulfuration (8 à 30% de diminution). Cette diminution est plus marquée pour la teneur de 10% en MoO₃. Le rapport $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ diminue également pour la série CoMo₁₀P/Al-Si_x et pour le solide CoMo₁₄P/Al. Il reste cependant constant après sulfuration pour les solides CoMo₁₄P/Al-Si₂₋₅, c'est-à-dire pour les deux catalyseurs mal dispersés à l'état oxyde (présence de CoMoO₄). Même si ces résultats sont peut-être à relier à la dispersion des Mo et Co sur les précurseurs oxydes, ils restent mal expliqués. En effet, plusieurs études au laboratoire ont montré que le rapport $(n_{Mo}/n_{Al})_{XPS}$ restait constant pendant la sulfuration tandis que le rapport $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ avait tendance à augmenter [25,29]. Néanmoins, dans ces études la sulfuration a été réalisée en phase liquide. Il conviendra donc de vérifier si le type de sulfuration utilisé ici n'est pas à l'origine également de ces résultats. Toutefois, après sulfuration les valeurs des rapports $(n_{Mo}/n_{Al})_{XPS}$ et $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ suivent les mêmes tendances que celles observées pour les oxydes. Ainsi, notamment à 14% poids MoO₃, l'effet négatif du Si sur la dispersion des métaux semble toujours observé après sulfuration.

Le Tableau 38 et le Tableau 39 montrent également les % de MoS₂ et de Co en phase CoMoS (et les % des autres espèces à base de Mo ou de de Co). Cette quantification est issue des décompositions des spectres XPS des catalyseurs sulfurés (voir chapitre 2). Les valeurs obtenues sont d'environ 50-60% de Mo sous forme de MoS₂ et d'environ 15-25% du Co en phase CoMoS. Il n'est pas simple de discuter de l'évolution des valeurs obtenues car la dispersion des métaux qui est également un paramètre très important pour expliquer les performances catalytiques varie assez fort selon les échantillons. Il faut en effet bien garder à l'esprit que ces % sont donc obtenus à partir des spectres du Mo et du Co détectés par XPS. Les métaux non détectés par XPS sont considérés comme mal dispersés (et/ou inséré sous le support pour le Co) et donc ne participant pas à la formation de la phase active [29,33]. L'intérêt de ces % est de permettre le calcul du nombre de sites actifs présents dans le réacteur lors de l'évaluation catalytique de ces solides en HDS du thiophène (voir paragraphes 4.3 et 4.4).

3.2 Morphologie de la phase active

La morphologie de la phase active de deux catalyseurs sulfurés ($\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$) a été étudiée par MET. Des clichés représentatifs obtenus pour ces solides sont présentés sur la Figure 69.

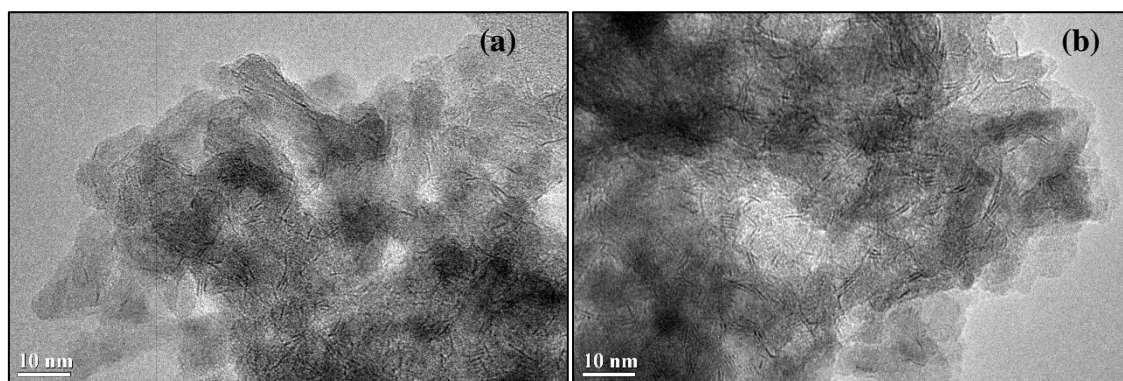


Figure 69 : Clichés MET représentatifs des catalyseurs sulfurés (a) $\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B$ et (b) $\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

La Figure 70 et la Figure 71 représentent les distributions statistiques des feuillets de MoS_2 , respectivement par longueur et par empilement, obtenues par analyse des clichés MET.

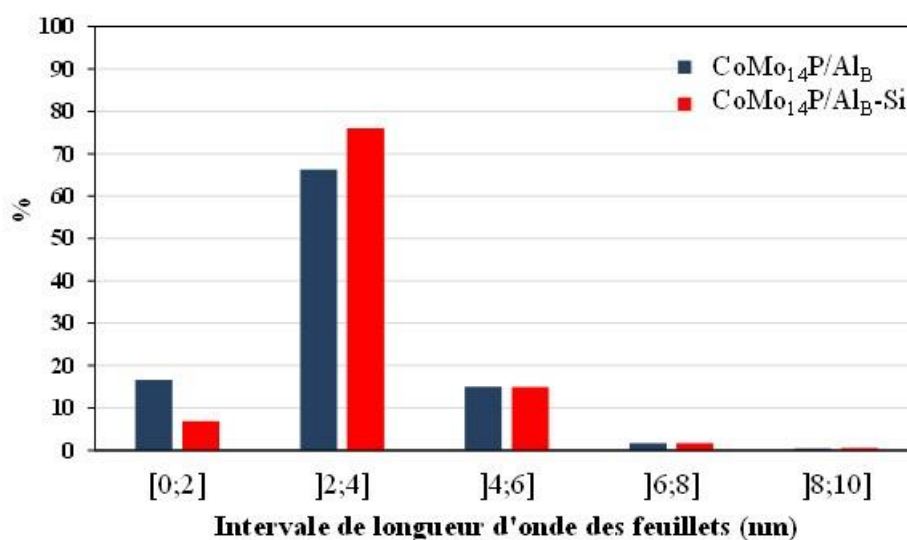


Figure 70 : Distribution des feuillets de MoS_2 par longueurs des solides $\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B$ et $\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$.

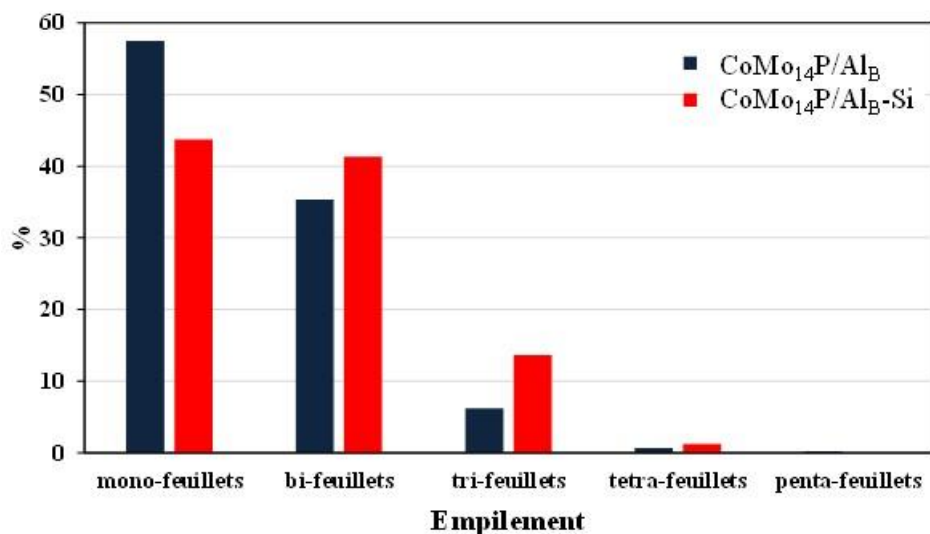


Figure 71 : Distribution des feuillets de MoS₂ par empilement des solides CoMo₁₄P/Al_B et CoMo₁₄P/Al_B-Si₃.

À partir de ces histogrammes, les tailles et empilements moyens des feuillets de MoS₂ ont pu être calculés. Le Tableau 40 regroupe l'empilement moyen et la longueur moyenne des feuillets des catalyseurs CoMo₁₄P/Al_B et CoMo₁₄P/Al_B-Si₃ sulfurés en phase gaz.

Tableau 40 : Longueur et empilement moyens des feuillets de MoS₂ obtenus à partir des clichés MET pour les catalyseurs CoMo₁₄P/Al_B et CoMo₁₄P/Al_B-Si₃ sulfurés en phase gaz.

	<i>Longueur moyenne (nm)</i>	<i>Empilement moyen</i>
<i>CoMoP/Al_B</i>	3	1.5
<i>CoMoP/Al_B-Si₃</i>	3.3	1.7

L'empilement moyen du catalyseur sur alumine modifiée à la silice est légèrement supérieur à celui du catalyseur sur alumine seule. Cette valeur d'empilement moyen (entre 1.5 et 1.7) reflète le fait que la plupart des cristallites de MoS₂ (environ 80-90%) sont sous forme de mono- et bi-feuillets. Selon l'historgramme, les mono-feuillets sont dominants pour le catalyseur CoMoP/Al_B et les bi-feuillets pour CoMoP/Al_B-Si₃. Ainsi, la modification de l'alumine par la silice, a une légère influence sur l'empilement de la phase active. De plus, après la modification du support avec de la silice, une légère augmentation de la longueur moyenne de 3 à 3.3nm est observée. Ces résultats suggèrent donc que la silice a un effet sur l'interaction Mo/support.

3.3 Taux de substitution des Mo_{b+c} par le Co dans les feuillets de MoS₂

Les données obtenues par XPS et MET permettent de calculer le taux de substitution des Mo de bords et de coins (Mo_{b+c}) par le Co dans les feuillets de MoS₂. Pour cela, on utilise un modèle géométrique couramment utilisé pour décrire les feuillets de MoS₂ : le modèle hexagonal

proposé par Kasztelan et al. [34]. La Figure 72 présente, selon ce modèle, les feuillets hexagonaux de MoS₂ dont la grande diagonale mesure 30 Å pour le catalyseur CoMoP/Al_B et 33 Å pour le catalyseur CoMoP/Al_B-Si₃. La distance centre à centre entre deux atomes de Mo de l'ordre de 3 Å nous a permis de déterminer le nombre total d'atomes constituant ces feuillets.

Pour le catalyseur CoMoP/Al_B et donc pour une taille moyenne de 30 Å, chaque feuillet comporte 91 atomes de Mo au total dont 30 Mo de bords + coins (Mo_{b+c}), c'est-à-dire 24 Mo de bords et 6 Mo de coins. Ces valeurs seront utilisées pour les catalyseurs CoMo₁₀P/Al_B et CoMo₁₄P/Al_B sachant qu'il a été montré par Kasztelan que la taille des feuillets variait très peu dans cette gamme de teneurs. Tandis que pour le catalyseur CoMoP/Al_B-Si₃, donc pour une taille moyenne de 33 Å, chaque feuillet comporte 108 atomes de Mo au total dont 33 Mo de bords+coins Mo_{b+c}, c'est-à-dire 27 Mo de bords et 6 Mo de coins. De même, on utilisera ces valeurs pour tous les catalyseurs CoMo₁₀P/Al_B-Si_x et CoMo₁₄P/Al_B-Si_x.

D'après Raybaud et al. [35], le cobalt substitue une partie des atomes de Mo de bords et de coins. Le taux de substitution est calculé comme étant le rapport entre le nombre de Co inséré dans un feuillet divisé par le nombre de bords + coins de ce feuillet.

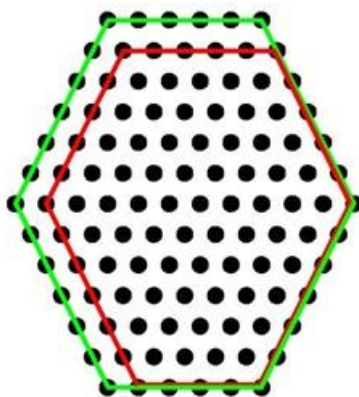


Figure 72 : Schéma simplifié (modèle hexagonal) des feuillets de MoS₂ ayant une longueur de 30 Å pour les catalyseurs CoMoP/Al_B (ROUGE) et de 33 Å pour le catalyseur CoMoP/Al_B-Si_x (VERT). Seuls les atomes de Mo sont représentés.

La masse de catalyseur introduite lors d'un test catalytique est de 200 mg sous forme de précurseur oxyde. On peut donc calculer combien d'atomes cette masse représente en tenant compte de la composition réelle de ce précurseur oxyde. Même si après sulfuration ce nombre total d'atomes change un peu (puisque de l'oxygène est remplacé par du soufre) on peut considérer que le nombre d'atomes calculés à partir de l'oxyde est une très bonne estimation du nombre total d'atomes présents dans le réacteur après sulfuration, c'est-à-dire lors du test

catalytique. Les % atomiques XPS de Mo et Co (seuls sont considérés le Mo et le Co visibles en XPS (voir paragraphe 4.1) et les % MoS₂ et de Co en phase CoMoS permettent alors de calculer le nombre d'atomes de Mo dans la phase MoS₂ et le nombre d'atomes de Co en phase CoMoS (dans le réacteur). On peut ensuite en déduire le nombre total de feuillets de MoS₂ promus correspondant, en prenant en compte que dans un feuillet, 91 atomes de Mo + Co en décoration sont présents pour les catalyseurs CoMoP/Al_B et 108 atomes pour les CoMoP/Al_B-Si_x. Nous pouvons alors estimer le nombre d'atomes de Co par feuillet et donc le taux de substitution des Mo de bords et de coins par le promoteur.

Le

Tableau 41 et le

Tableau 42 reportent ces calculs pour respectivement les séries CoMo₁₀P/Al_B-Si_x et CoMo₁₄P/Al_B-Si_x (x = 2 et 5).

Tableau 41 : Estimation du taux de substitution des pavés de MoS₂ par le promoteur pour 5.6×10²¹ atomes des catalyseurs **CoMo₁₀P/Al_B-Si_x** sulfurés à partir des données MET et XPS.

(*) Les pourcentages atomiques de Mo et de Co sont calculés à partir des analyses XPS et ont été corrigés des teneurs en carbone contenus dans chaque solide.

<i>5.6 × 10²¹ atomes de catalyseur (0.2 g du catalyseur)</i>			
	<i>CoMo₁₀P/Al_B</i>	<i>CoMo₁₀P/Al_B-Si₂</i>	<i>CoMo₁₀P/Al_B-Si₅</i>
<i>% atomique Mo XPS (*)</i>	<i>1.42</i>	<i>1.15</i>	<i>1.19</i>
<i>% atomique Co XPS (*)</i>	<i>0.89</i>	<i>0.64</i>	<i>0.67</i>
<i>% MoS₂</i>	<i>62</i>	<i>59</i>	<i>52</i>
<i>% CoMoS</i>	<i>15</i>	<i>21</i>	<i>20</i>
<i>Nombre d'atomes de Mo en MoS₂ (X)</i>	<i>4.93 × 10¹⁹</i>	<i>3.80 × 10¹⁹</i>	<i>3.47 × 10¹⁹</i>
<i>Nombre d'atomes de Co en CoMoS (W)</i>	<i>7.48 × 10¹⁸</i>	<i>7.53 × 10¹⁸</i>	<i>7.50 × 10¹⁸</i>
<i>Nombre d'atomes de Mo + Co en CoMoS et MoS₂ (X) + (W)</i>	<i>5.68 × 10¹⁹</i>	<i>4.55 × 10¹⁹</i>	<i>4.22 × 10¹⁹</i>
<i>Taille moyenne des feuillets</i>	<i>30 Å</i>	<i>33 Å</i>	<i>33 Å</i>
<i>Nombre d'atomes par feuillet (N)</i>	<i>91</i>	<i>108</i>	<i>108</i>
<i>Nombre d'atomes de bords + coins (N_{b+c})</i>	<i>30</i>	<i>33</i>	<i>33</i>
<i>Nombre de feuillets (Z) = (X+W) / (N)</i>	<i>6.24 × 10¹⁷</i>	<i>4.22 × 10¹⁷</i>	<i>3.91 × 10¹⁷</i>
<i>Nombre d'atomes de Co par feuillet (C) = (W) / (Z)</i>	<i>12</i>	<i>18</i>	<i>19</i>
<i>Estimation du taux de substitution (C) / (N_{b+c})</i>	<i>0.40</i>	<i>0.54</i>	<i>0.58</i>

Tableau 42 : Estimation du taux de substitution des pavés de MoS₂ par le promoteur pour 5.5×10²¹ atomes des catalyseurs **CoMo₁₄P/Al_B-Si_x** sulfurés à partir des données MET et XPS.

<i>5.5 × 10²¹ atomes de catalyseur (0.2 g du catalyseur)</i>			
	<i>CoMo₁₄P/Al_B</i>	<i>CoMo₁₄P/Al_B-Si₂</i>	<i>CoMo₁₄P/Al_B-Si₅</i>
<i>% atomique Mo XPS (*)</i>	<i>1.64</i>	<i>1.31</i>	<i>1.21</i>
<i>% atomique Co XPS (*)</i>	<i>0.79</i>	<i>0.80</i>	<i>0.81</i>
<i>% MoS₂</i>	<i>57</i>	<i>49</i>	<i>62</i>
<i>% CoMoS</i>	<i>25</i>	<i>20</i>	<i>20</i>
<i>Nombre d'atomes de Mo en MoS₂ (X)</i>	<i>5.14 × 10¹⁹</i>	<i>3.53 × 10¹⁹</i>	<i>4.13 × 10¹⁹</i>
<i>Nombre d'atomes de Co en CoMoS (W)</i>	<i>1.09 × 10¹⁹</i>	<i>8.8 × 10¹⁸</i>	<i>8.91 × 10¹⁸</i>
<i>Nombre d'atomes de Mo + Co en CoMoS et MoS₂ (X) + (W)</i>	<i>6.023 × 10¹⁹</i>	<i>4.41 × 10¹⁹</i>	<i>5.021 × 10¹⁹</i>
<i>Taille moyenne des feuillets</i>	<i>30 Å</i>	<i>33 Å</i>	<i>33 Å</i>
<i>Nombre d'atomes par feuillet (N)</i>	<i>91</i>	<i>108</i>	<i>108</i>
<i>Nombre d'atomes de bords + coins (N_{b+c})</i>	<i>30</i>	<i>33</i>	<i>33</i>
<i>Nombre de feuillets (Z) = (X+W) / (N)</i>	<i>6.85 × 10¹⁷</i>	<i>4.08 × 10¹⁷</i>	<i>4.65 × 10¹⁷</i>
<i>Nombre d'atomes de Co par feuillet (C) = (W) / (Z)</i>	<i>16</i>	<i>21</i>	<i>19</i>
<i>Estimation du taux de substitution (C) / (N_{b+c})</i>	<i>0.53</i>	<i>0.60</i>	<i>0.58</i>

Les taux de substitution sont tous du même ordre de grandeur. Quelle que soit la teneur en silice, la modification de l'alumine ne modifie donc pas significativement le taux de substitution des Mo de bords et coins. Il faut tout de même préciser que l'incertitude relative sur le taux de substitution est très élevée. Elle a été estimée par Chassard [29] à environ 36%. Par conséquent, toutes les valeurs sont entre 0.4±0.2 et 0.6±0.2, ce qui est en accord avec les études précédentes effectuées au laboratoire sur des catalyseurs de type CoMoP qui ont conduit à des taux de substitutions de l'ordre de 0.5. Ceci correspond à la substitution de la moitié des Mo de bord et de coin par le Co [29], ce qui est cohérent d'après les études effectuées par STM et DFT à une localisation préférentielle du promoteur sur les bords sulfurés des cristallites [35–37].

3.4 Corrélation performances catalytiques/phase active

Le Tableau 41 et le Tableau 42 donnent également le nombre d'atomes de Co en phase CoMoS dans les 200 mg de catalyseur introduits dans le réacteur pour le test catalytique (W), c'est-à-dire le nombre de sites actifs promus.

Le Tableau 43 et le Tableau 44 présentent respectivement pour les catalyseurs CoMo₁₀P/Al_B-Si_x et CoMo₁₄P/Al_B-Si_x les résultats des tests catalytiques en HDS du thiophène (% conversion du thiophène et vitesse de conversion par g de catalyseur). Pour les solides caractérisés à l'état sulfure, sont reportés dans ces tableaux également le nombre de sites actifs promus CoMoS, les rapports (n_{Co}/n_{Al})_{XPS} à l'état oxyde et sulfure et le % de phase CoMoS.

Tableau 43 : Corrélation performances catalytiques / nombre de sites actifs promus pour CoMo₁₀P/Al_B-Si_x

<i>CoMo₁₀P</i>	<i>Al_B</i>	<i>Al_B-Si₁</i>	<i>Al_B-Si₂</i>	<i>Al_B-Si₃</i>	<i>Al_B-Si₅</i>
<i>Taux de conversion (%)</i>	22	23	23	21	20
<i>Nombre de sites actifs promus (W)</i>	7.5×10^{18}	-----	7.5×10^{18}	-----	7.5×10^{18}
<i>Co/Al ox</i>	0.039		0.032		0.035
<i>Co/Al sul</i>	0.027		0.020		0.022
<i>% CoMoS</i>	15		21		20

Tableau 44 : Corrélation performances catalytiques / nombre de sites actifs promus pour CoMo₁₄P/Al_B-Si_x

<i>CoMo₁₄P</i>	<i>Al_B</i>	<i>Al_B-Si₁</i>	<i>Al_B-Si₂</i>	<i>Al_B-Si₃</i>	<i>Al_B-Si₅</i>
<i>Taux de conversion (%)</i>	31	25	24	24	25
<i>Nombre de sites actifs promus (W)</i>	1.1×10^{19}	-----	8.8×10^{18}	-----	8.9×10^{18}
<i>Co/Al ox</i>	0.048		0.025		0.027
<i>Co/Al sul</i>	0.034		0.026		0.027
<i>% CoMoS</i>	25		20		20

Pour la série CoMo₁₀P/Al_B-Si_x, l'ajout de Si ne modifie pas significativement la conversion du thiophène alors que l'ajout de Si induit une baisse de performance du catalyseur CoMo₁₄P/Al_B. Ces résultats peuvent être rapprochés des caractérisations de ces séries à l'état oxyde. En effet, il a été montré que l'introduction de Si ne modifiait pas la dispersion des métaux à 10% en poids de MoO₃ alors qu'elle induisait une chute de dispersion à 14%.

On peut remarquer dans le Tableau 43 et le Tableau 44 que la conversion du thiophène est globalement proportionnelle (pour les 6 catalyseurs caractérisés à l'état sulfure) au nombre de

sites actifs promus dans le réacteur. De plus, le nombre de sites actifs promus semble plutôt en lien avec les rapports $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ à l'état oxyde et sulfure qu'avec le % de phase CoMoS.

On peut conclure de ces résultats que l'effet négatif de la silice sur l'activité catalytique est notamment dû à la diminution du nombre de sites actifs promus mais que cet effet n'est visible que lorsque la teneur en métaux s'approche de la limite de bonne dispersion des espèces oxydes. Par conséquent, à ce stade de l'étude, on ne peut pas mettre en évidence de quelconque effet de l'ajout de Si sur les performances intrinsèques des sites actifs ou sur la promotion des feuillets de MoS₂ par le Co (feuillets toujours promus de la même manière avec le même taux de substitution).

4. Conclusion

Cette étude montre que la modification de l'alumine par la silice ne conduit pas à une modification de la surface spécifique de l'alumine imprégnée (environ 250 m²/g), ni de la porosité de l'alumine.

Le Si semble se disperser sous forme de monocouche jusque 1-2 Si/nm² puis des particules de SiO₂ pourraient se former à plus forte teneur comme cela a été proposé dans la littérature. Cependant ces particules sont soit peu organisées soit trop petites pour être détectées par DRX. Leur formation n'induit pas de modification importante de la texture de l'alumine même si une augmentation linéaire de la surface BET avec la teneur en Si est observée. Le nombre total de sites de Lewis diminue jusque 3 Si/nm² puis ré augmente pour 5 Si/nm². Par contre l'ajout de Si n'a pas induit d'acidité de Bronsted sur les supports ce qui confirme que le Si n'est pas incorporé dans la structure de l'alumine (comme dans une ASA). Enfin, l'ajout de Si induit l'apparition de groupements silanols de surface et semble impacter la quantité de OH basiques de l'alumine à toutes les teneurs.

Pour les catalyseurs oxydes CoMo₁₀P/Al_B-Si_x, aucune modification de la surface spécifique, de la dispersion des métaux actifs, de la répartition du Co entre les sites octaédriques et tétraédriques de l'alumine n'a été détectée après ajout de Si.

Pour les catalyseurs CoMo₁₄P/Al_B-Si_x, la répartition du Co dans les sites tétra-octaédriques du support ne semble pas être affectée non plus par le Si. Cependant, l'imprégnation de Si sur l'alumine induit dès les plus basses teneurs en Si une chute de dispersion (vue par DRX, RAMAN et XPS). La formation de CoMoO₄, telle qu'elle avait été également montrée dans le chapitre 3 est à l'origine de cette chute de dispersion. Par conséquent, le Si n'a un effet négatif

sur la dispersion que pour les précurseurs oxydes dont les teneurs en métaux se rapprochent de la limite de bonne dispersion des espèces oxydes.

L'étude des catalyseurs sulfurés a montré :

- Une diminution de la dispersion du Si après sulfuration en phase gaz. Toutefois, le Si reste comme attendu en environnement oxyde. Une étude plus poussée sera nécessaire pour expliquer ce résultat (frittage de particules de SiO_2 ?).
- Que la modification de l'alumine par la silice entraîne un empilement et une taille des nanocristallites de MoS_2 plus importants confirmant ainsi la diminution de l'interaction des métaux avec le support.
- Que le Si affecte négativement les performances des catalyseurs $\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_x$ mais n'a aucune influence sur les solides $\text{CoMo}_{10}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_x$.
- Que la conversion du thiophène est proportionnelle au nombre de sites actifs promus dans le réacteur. De plus, ce nombre de sites actifs semble plus en lien avec la dispersion du Co qu'avec le % de Co en phase CoMoS .
- Que l'effet négatif de la silice sur l'activité catalytique est donc dû à la diminution du nombre de sites actifs promus mais que cet effet n'est visible que lorsque la teneur en métaux s'approche de la limite de bonne dispersion des espèces oxydes.
- Que l'effet négatif de la silice sur l'activité catalytique trouve donc son origine dans la dispersion des métaux lors de la préparation des précurseurs oxydes (formation de la phase CoMoO_4). Cette chute de dispersion pourrait trouver son origine dans l'impact de l'ajout de Si sur la nature et répartition des OH de surface (sites probables d'accrochages).

On ne peut pas mettre en évidence un quelconque effet de l'ajout de Si sur les performances intrinsèques des sites actifs ou sur la promotion des feuillets de MoS_2 par le Co (feuillets toujours promus de la même manière avec le même taux de substitution des Mo de bords et coins par le Co).

5. Références

1. Alexander, J.D.; Gent, A.N.; Henriksen, P.N. Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of Silane Coupling Agents Adsorbed on Alumina. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 5981–5987, doi:10.1063/1.449631.
2. Nilsen, B.P.; Onuferko, J.H.; Gates, B.C. Silicated Aluminas Prepared from Tetraethoxysilane: Catalysts for Skeletal Isomerization of Butenes. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1986**, *25*, 337–343, doi:10.1021/i100023a006.
3. Sarrazin, P. Chimie de l'interaction de Molybdates Avec l'alumine Yc Pure et Modifiée Par Le Silicium. These de doctorat, Lille 1, 1989.
4. van de Loosdrecht, J.; Barradas, S.; Caricato, E.; Berge, P.; Visagie, J. Support Modification of Cobalt Based Slurry Phase Fischer-Tropsch Catalysts. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints* **2000**, *45*, doi:10.1016/S0167-2991(00)80642-4.
5. Biswas, R.K.; Khan, P.; Mukherjee, S.; Mukhopadhyay, A.K.; Ghosh, J.; Muraleedharan, K. Study of Short Range Structure of Amorphous Silica from PDF Using Ag Radiation in Laboratory XRD System, RAMAN and NEXAFS. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *488*, 1–9, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.037.
6. Busca, G. Spectroscopic Characterization of the Acid Properties of Metal Oxide Catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 191–206, doi:10.1016/S0920-5861(98)00049-2.
7. Trombetta, M.; Busca, G.; Rossini, S.; Piccoli, V.; Cornaro, U.; Guercio, A.; Catani, R.; Willey, R.J. FT-IR Studies on Light Olefin Skeletal Isomerization Catalysis: III. Surface Acidity and Activity of Amorphous and Crystalline Catalysts Belonging to the SiO₂-Al₂O₃ System. *Journal of Catalysis* **1998**, *179*, 581–596, doi:10.1006/jcat.1998.2251.
8. Morterra, C.; Zecchina, A.; Coluccia, S.; Chiorino, A. Ir. Spectroscopic Study of CO₂ Adsorption onto η-Al₂O₃. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1977**, *73*, 1544–1560, doi:10.1039/F19777301544.
9. Morterra, C.; Chiorino, A.; Ghiotti, G.; Garrone, E. Surface Acidity of η-Alumina. Part 1.—Pyridine Chemisorption at Room Temperature. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 271–288, doi:10.1039/F19797500271.
10. Rajagopal, S.; Marzari, J.A.; Miranda, R. Silica-Alumina-Supported Mo Oxide Catalysts: Genesis and Demise of Brønsted-Lewis Acidity. *Journal of Catalysis* **1995**, *151*, 192–203, doi:10.1006/jcat.1995.1021.
11. Finocchio, E.; Busca, G.; Rossini, S.; Cornaro, U.; Piccoli, V.; Miglio, R. FT-IR Characterization of Silicated Aluminas, Active Olefin Skeletal Isomerization Catalysts. *Catalysis Today* **1997**, *33*, 335–352, doi:10.1016/S0920-5861(96)00106-X.
12. Sánchez-Minero, F.; Ramírez, J.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Fernández-Vargas, C.; Torres-Mancera, P.; Cuevas-García, R. Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the Presence of Naphthalene and Carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) Catalysts. *Catalysis Today* **2008**, *133–135*, 267–276, doi:10.1016/j.cattod.2007.12.018.
13. Katada, N.; Fujii, T.; Iwata, K.; Hibino, Y.; Niwa, M. Concentration of Hydroxyl Groups on Silica Monolayer Solid Acid Catalyst. *Journal of Catalysis* **1999**, *186*, 478–480, doi:10.1006/jcat.1999.2560.
14. Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Hydroxyl Groups on γ-Alumina Surfaces: A DFT Study. *Journal of Catalysis* **2002**, *211*, 1–5, doi:10.1006/jcat.2002.3741.
15. Knözinger, H. Heterogeneous Catalysts and Catalytic Processes. In *Fundamental Aspects of Heterogeneous Catalysis Studied by Particle Beams*; Brongersma, H.H., van Santen, R.A., Eds.; NATO ASI Series; Springer US: Boston, MA, 1991; pp. 7–25 ISBN 978-1-4684-5964-7.
16. Finocchio, E.; Busca, G.; Rossini, S.; Cornaro, U.; Piccoli, V.; Miglio, R. FT-IR Characterization of Silicated Aluminas, Active Olefin Skeletal Isomerization Catalysts. *Catalysis Today* **1997**, *33*, 335–352, doi:10.1016/S0920-5861(96)00106-X.
17. Bhangé, P.; Ramaswamy, A.V.; Lázár, K.; Ramaswamy, V. Synthesis and Characterization of Tin Oxide-Modified Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves and Catalytic Activity in Trans-Esterification Reaction. *Applied Catalysis A-general - APPL CATAL A-GEN* **2004**, *273*, 239–248, doi:10.1016/j.apcata.2004.06.039.
18. Dalstein, L.; Potapova, E.; Tyrode, E. The Elusive Silica/Water Interface: Isolated Silanols under Water as Revealed by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 10343–10349, doi:10.1039/C7CP01507K.
19. Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and In-Situ Thermogravimetry | Langmuir Available online: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la802688w> (accessed on 9 October 2020).
20. Knözinger, H.; Ratnasamy, P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews* **1978**, *17*, 31–70, doi:10.1080/03602457808080878.
21. Blanchard, P. Synthèse de Catalyseurs CoMo/Al₂O₃ Par Ajout d'un Agent Complexant. Amélioration de Leurs Performances Catalytiques En Hydrodésulfuration de Gazoles Lourds Par Ajout de Dopants. These de doctorat, Lille 1, 1995.
22. Vakros, J.; Papadopoulou, C.; Voyiatzis, G.A.; Lycourghiotis, A.; Kordulis, C. Modification of the Preparation Procedure for Increasing the Hydrodesulfurization Activity of the CoMo/γ-Alumina Catalysts. *Catalysis Today* **2007**, *127*, 85–91, doi:10.1016/j.cattod.2007.02.028.
23. Fournier, M.; Louis, C.; Che, M.; Chaquin, P.; Masure, D. Polyoxometallates as Models for Oxide Catalysts: Part I. An UV-Visible Reflectance Study of Polyoxomolybdates: Influence of Polyhedra Arrangement on the Electronic Transitions and Comparison with Supported Molybdenum Catalysts. *Journal of Catalysis* **1989**, *119*, 400–414, doi:10.1016/0021-9517(89)90170-X.
24. Topsøe, N.-Y.; Topsøe, H. Adsorption Studies on Hydrodesulfurization Catalysts: I. Infrared and Volumetric Study of NO Adsorption on Alumina-Supported Co, Mo, and Co-Mo Catalysts in Their Calcined State. *Journal of Catalysis* **1982**, *75*, 354–374, doi:10.1016/0021-9517(82)90217-2.
25. Sénécal, P. Caractérisation Du Cycle Régénération – Réjuvenation de Catalyseurs d'hydrotraitement Additivés. These de doctorat, Lille 1, 2013.
26. Briggs, D.; Seah, M.P. *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Wiley.; 1990; p. 604.
27. Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, *1918*, 98–100.
28. Tanuma, S.; Powell, C.J.; Penn, D.R. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 Organic Compounds over the 50-2000 eV Range. *Surface and Interface Analysis* **1994**, *21*, 165–176, doi:10.1002/sia.740210302.
29. Chassard, O. Thèse, Université de Lille1, 2010.
30. Bashouti, M.Y.; Sardashti, K.; Schmitt, S.W.; Pietsch, M.; Ristein, J.; Haick, H.; Christiansen, S.H. Oxide-Free Hybrid Silicon Nanowires: From Fundamentals to Applied Nanotechnology. *Progress in Surface Science* **2013**, *88*, 39–60, doi:10.1016/j.progsurf.2012.12.001.
31. Briot, R. Caractérisation Des Matériaux Piézoélectriques : Modélisation Des Pertes Aux Joints de Grains et Aux Parois de Domaines. These de doctorat, Lyon, INSA, 1991.
32. Massoth, F.E.; Muralidhar, G.; Shabtai, J. Catalytic Functionalities of Supported Sulfides: II. Effect of Support on Mo Dispersion. *Journal of Catalysis* **1984**, *85*, 53–62, doi:10.1016/0021-9517(84)90109-X.

33. Blanchard, P.; Frizi, N.; Mary, S.; Baranek, P.; Lancelot, C.; Lamonier, C.; Payen, E. Improvement of HDS Catalysts through the Modification of the Oxidic Precursor with 1,5-Pentanediol: Gas Phase Sulfidation and Thiophene Conversion. *Comptes Rendus Chimie* **2016**, *19*, 1286–1302, doi:10.1016/j.crci.2016.04.009.
34. Kasztelan, S.; Toulhoat, H.; Grimblot, J.; Bonnelle, J.P. A Geometrical Model of the Active Phase of Hydrotreating Catalysts. *Applied catalysis* **1984**, *13*, 127–159.
35. Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Kasztelan, S.; Toulhoat, H. Structure, Energetics, and Electronic Properties of the Surface of a Promoted MoS₂ Catalyst: An Ab Initio Local Density Functional Study. *Journal of Catalysis* **2000**, *190*, 128–143, doi:10.1006/jcat.1999.2743.
36. Schweiger, H.; Raybaud, P.; Toulhoat, H. Promoter Sensitive Shapes of Co(Ni)MoS Nanocatalysts in Sulfo-Reductive Conditions. *Journal of Catalysis* **2002**, *212*, 33–38, doi:10.1006/jcat.2002.3737.
37. Lauritsen, J.V.; Helveg, S.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Clausen, B.S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F. Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts. *Journal of Catalysis* **2001**, *197*, 1–5, doi:10.1006/jcat.2000.3088.

Chapitre 5 : Influence des propriétés texturales du support sur la nature et la dispersion de la phase oxyde

Ce chapitre regroupe des précurseurs CoMoP avec différentes teneurs massiques en MoO₃ (8-16% m). Ces précurseurs sont supportés sur deux alumines Al_A et Al_B et sur deux supports mixtes Al_A-Si_3 et Al_B-Si_3 (3 Si/nm²) préparés selon la méthode d'imprégnation mentionnée dans le chapitre 2. Tous les catalyseurs calcinés ont été caractérisés par des analyses BET, RAMAN, DRX, IR et analyse de surface XPS. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet des propriétés initiales de l'alumine utilisée (avant ajout de Si) sur la nature et la dispersion des phases présentes dans le précurseur oxyde et sur l'activité catalytique. Les deux alumines choisies diffèrent par la valeur de leur volume poreux et surface spécifique différente.

1. Les supports utilisés

1.1 Propriétés texturales

Le Tableau 45 regroupe l'ensemble des supports utilisés dans cette étude et leurs propriétés texturales.

Tableau 45 : Les propriétés texturales des supports

	S_{BET} (m ² /g alumine)	V_p (mL/g)
Al_A	177	0.9
Al_B	250	0.7
Al_A-Si_3	188	0.9
Al_B-Si_3	273	0.7

Les deux alumines à comparer présentent la phase gamma γ , l'alumine B (Al_B) avec une surface spécifique de 250 m²/g plus importante que celle de l'alumine A (Al_A) 177 m²/g. En revanche, cette dernière a un volume poreux de 0.9 mL/g supérieur à celui de l'alumine B 0.7 mL/g.

Après incorporation de la silice, la surface spécifique des supports Al_A et Al_B modifiés varie légèrement par rapport à l'alumine pure (environ 6-9 % d'augmentation), en accord avec les chapitres précédents. En plus, le volume poreux à l'eau reste constant pour les deux supports.

1.2 Diffraction des rayons X

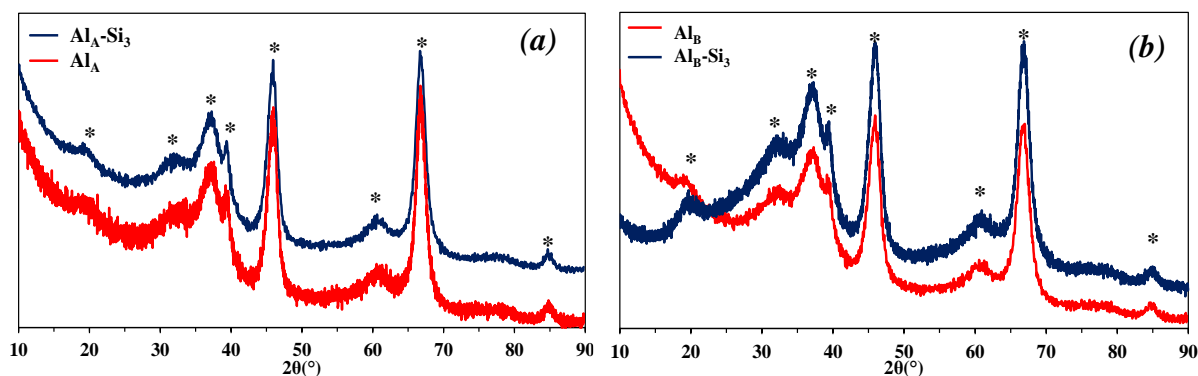


Figure 73 : DRX de (a) Al_A et Al_A-Si_3 , (b) Al_B et Al_B-Si_3

Les diffractogrammes DRX montrent qu'après ajout de la silice sur alumine A ou B, les seuls pics qui apparaissent sont les pics (*) caractéristiques de la phase gamma de l'alumine situés à $2\theta = 19,45^\circ; 31,9^\circ; 37,6^\circ; 39,5^\circ; 45,8^\circ$ et 67° (JCPDS 00-010-0425). Aucun pic caractéristique de SiO_2 n'est observé comme vu dans le chapitre 4 ($2\theta = 22,5^\circ$) [1].

1.3 FT-IR pyridine et FT-IR OH

1.3.1 Al_A et Al_B

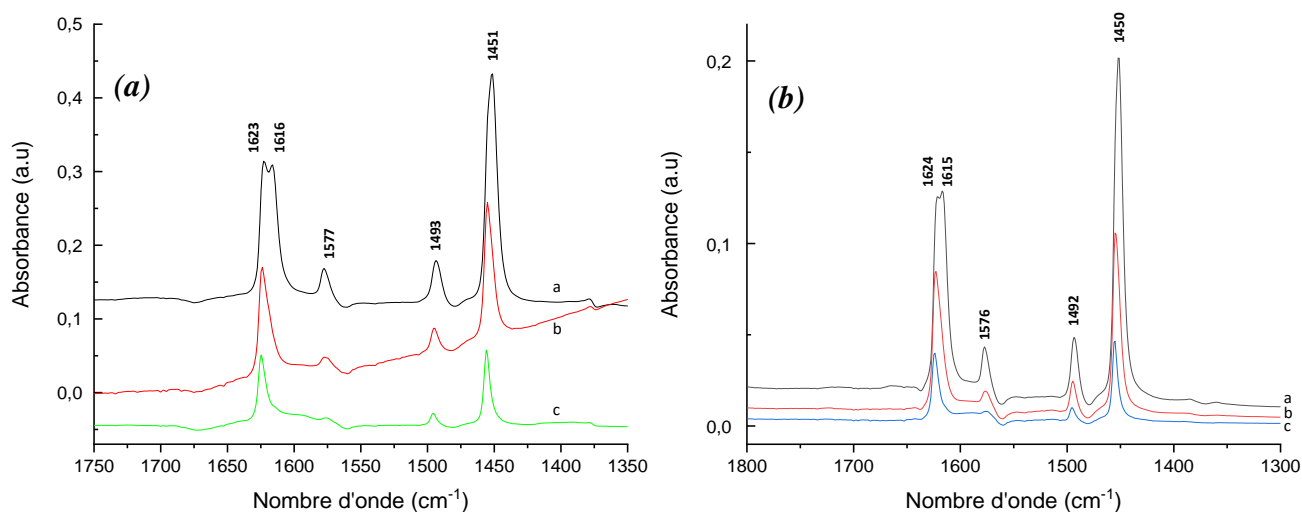


Figure 74 : les spectres FT-IR du Py adsorbé sur (a) Al_A et (b) Al_B après désorption à $150^\circ C$ (a), $250^\circ C$ (b) et $350^\circ C$ (c)

La Figure 74 montre la différence des spectres FT-IR des supports Al_A et Al_B dans la région spectrale $1700-1400\text{ cm}^{-1}$. Les trois spectres correspondent à des échantillons traités à 150 , 250 et 350 °C après adsorption de pyridine. Les résultats obtenus avec Al_B confirment ce qui a été observé sur Al_A . L'absence de bande autour 1540 cm^{-1} indique qu'il n'y a pas de sites d'acide de Bronsted à la surface pour former des ions pyridinium, ce qui est confirmé par l'étude de Briot [2] qui a montré que l'alumine gamma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prétraitée à 400 °C sous vide, ne présente que des sites acides de Lewis. La présence des bandes autour 1450 cm^{-1} et 1578 cm^{-1} démontre la présence de ces sites acides de Lewis. La multiplicité de la bande vers 1615 cm^{-1} et 1624 cm^{-1} indique qu'il existe plus d'un type de site acide de Lewis avec de force différente [3]. Les quantités de sites acides des supports en $\mu\text{mol/g}$ et $\mu\text{mol/m}^2$ sont présentées respectivement dans la Figure 75 et le Tableau 46. L'alumine A apparaît plus acide que l'alumine B pour toutes les températures de désorption.

Tableau 46 : le nombre de sites acides ($\mu\text{mol/m}^2$) pour Al_A et Al_B en fonction de la température de désorption de la pyridine

	Al_A	Al_B
150 °C	1,003	0,712
250 °C	0,507	0,328
350 °C	0,252	0,116

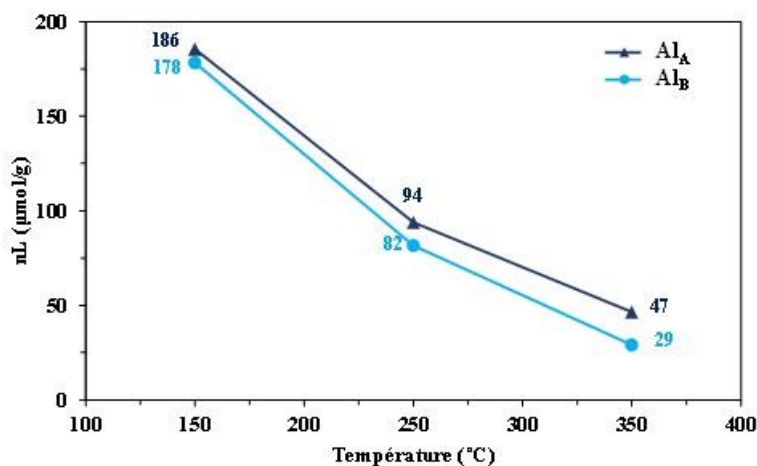


Figure 75 : Concentration en $\mu\text{mol/g}$ des sites de Lewis (1455 cm^{-1}) en fonction de la température de désorption du Al_A et Al_B

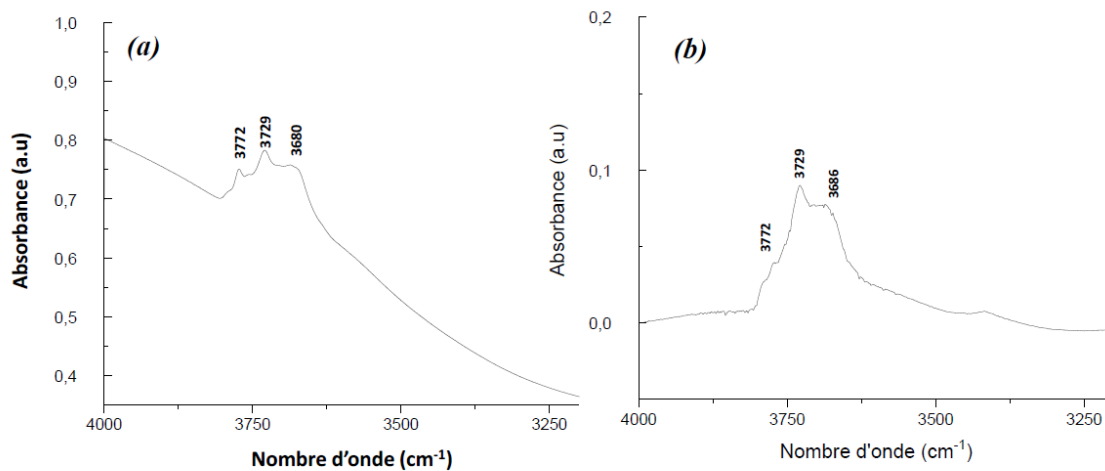


Figure 76 : Spectre FTIR de la région de vibration $\nu(\text{OH})$ de (a) l' Al_A et (b) Al_B activé

La Figure 76 montre les spectres IR des supports Al_A et Al_B dans la région de vibration $\nu(\text{OH})$. Ces spectres montrent les bandes typiques des groupes hydroxyles de Al_2O_3 à 3772, 3729 et 3686 cm^{-1} [4–6].

Les mêmes bandes à 3773 cm^{-1} , 3745 cm^{-1} (épaulement faible), 3730 cm^{-1} et 3686 cm^{-1} sont observées pour les deux alumines et caractérisent respectivement, d'après Knozinger et Ratnasamy [6], les OH de type I_a , II_a , II_b (épaulement) et III. (voir p130-131). Les quantités relatives de ces OH ne semblent pas être les mêmes. Un traitement plus poussé de ces spectres sera néanmoins nécessaire pour confirmer cette observation.

1.3.2 Al_A-Si_3 et Al_B-Si_3

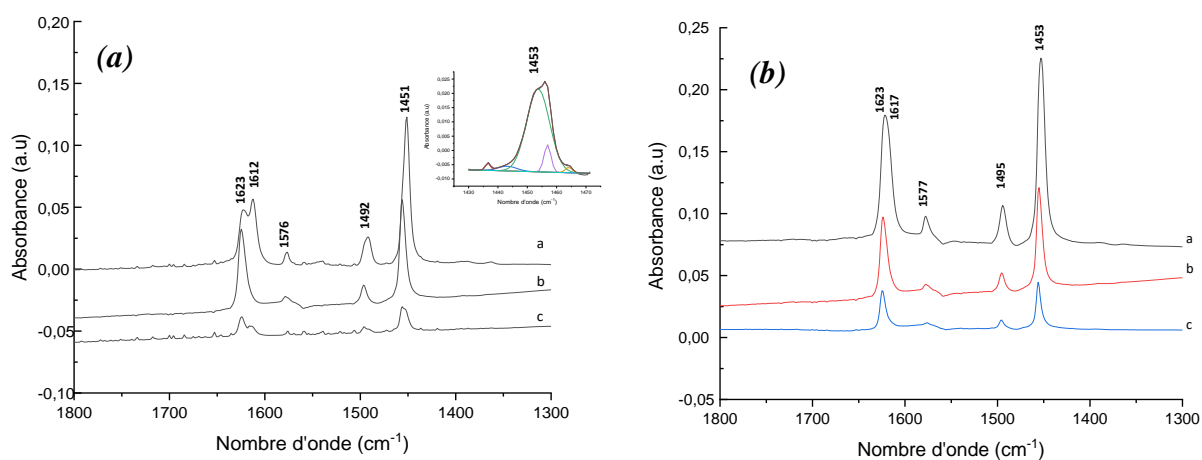


Figure 77 : Les spectres FTIR de Py adsorbée sur (a) Al_A-Si_3 et (b) Al_B-Si_3 à 100°C suivi par l'évacuation à 150°C (a), 250°C (b) et 350°C (c)

Les spectres IR des supports Al_A-Si_3 et Al_B-Si_3 présentent les mêmes bandes que celles des supports initiaux (Figure 77), ce qui confirme la présence des sites acides de Lewis après ajout de Si sur les deux alumines. De même que ce qui a été observé sur Al_B , aucune bande caractéristique des sites d'acidité de Bronsted n'est observée sur Al_A-Si_3 . La Figure 78 et le Tableau 47 montrent que l'acidité des deux supports devient comparable après introduction de silice.

Tableau 47 : le nombre de sites acides ($\mu mol/m^2$) pour Al_A-Si_3 et Al_B-Si_3 en fonction de la température de désorption de la pyridine

	Al_A-Si_3	Al_B-Si_3
150°C	0.812	0.579
250°C	0.322	0.256
350°C	0.124	0.102

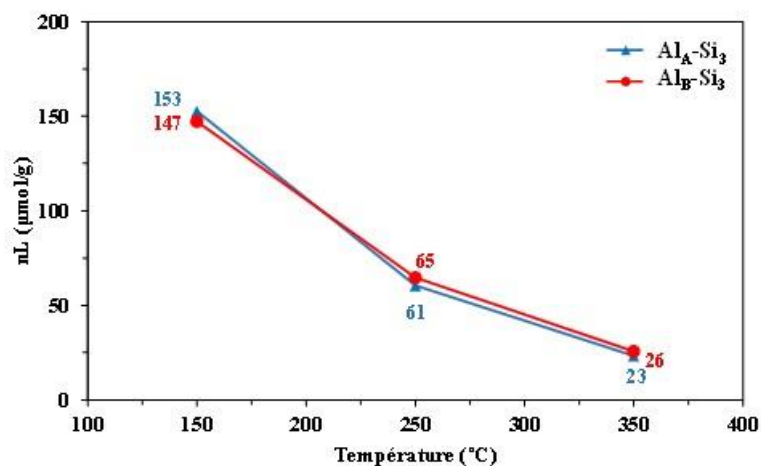


Figure 78 : Concentration en $\mu\text{mol/g}$ des sites de Lewis (1455 cm^{-1}) en fonction de la température de désorption de l' $\text{Al}_A\text{-Si}_3$ et $\text{Al}_B\text{-Si}_3$

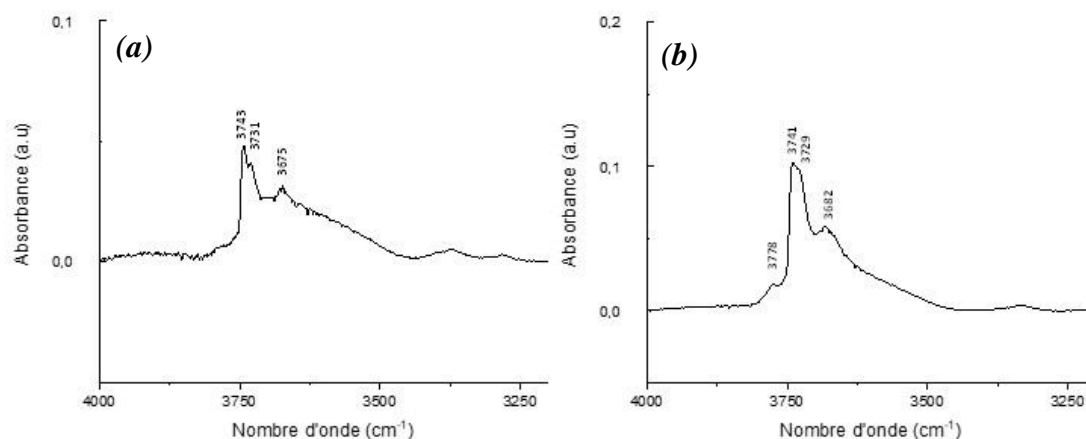


Figure 79 : Spectre FTIR de la région de vibration $\nu(\text{OH})$ de l' $\text{Al}_A\text{-Si}_3$ (a) et $\text{Al}_B\text{-Si}_3$ (b) activé

La Figure 79 présente les spectres FT-IR de la région de vibration $\nu(\text{OH})$ de l' $\text{Al}_A\text{-Si}_3$ et l' $\text{Al}_B\text{-Si}_3$ activés. Après l'incorporation de la silice, les deux supports présentent les mêmes bandes caractéristiques des groupes hydroxyles d' Al_2O_3 [4–6] précédemment observées sur les supports initiaux. L'introduction de Si à partir de TEOS se traduit par une diminution de l'intensité des bandes des hydroxyles les plus basiques (OH terminaux à 3770 cm^{-1}) et par l'apparition d'une bande à 3740 cm^{-1} , caractéristique des groupements silanols [7–10].

2. Les catalyseurs

2.1 Préparation des catalyseurs

Le Tableau 48 ci-contre présente tous les catalyseurs utilisés pour cette étude, ils sont préparés selon la méthode classique utilisée pour la formation de ce type de solides, c'est-à-dire l'imprégnation à sec de la solution de CoMo_xP sur de l'alumine, maturation pendant 2 heures, séchage à 100°C pendant une nuit et calcination à 480°C pendant 4 heures (voir chapitre 2).

Tableau 48: Ensemble des catalyseurs préparés

	<i>Alumine A (Al_A)</i>	<i>Alumine B (Al_B)</i>
<i>Sans silice</i>	$\text{CoMo}_8\text{P}/\text{Al}_A$	$\text{CoMo}_8\text{P}/\text{Al}_B$
	$\text{CoMo}_{10}\text{P}/\text{Al}_A$	$\text{CoMo}_{10}\text{P}/\text{Al}_B$
	$\text{CoMo}_{12}\text{P}/\text{Al}_A$	$\text{CoMo}_{12}\text{P}/\text{Al}_B$
	$\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_A$	$\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B$
	$\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_A$	$\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_B$
<i>Avec silice</i>	$\text{CoMo}_8\text{P}/\text{Al}_A\text{-Si}_3$	$\text{CoMo}_8\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
	$\text{CoMo}_{10}\text{P}/\text{Al}_A\text{-Si}_3$	$\text{CoMo}_{10}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
	$\text{CoMo}_{12}\text{P}/\text{Al}_A\text{-Si}_3$	$\text{CoMo}_{12}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
	$\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_A\text{-Si}_3$	$\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$
	$\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_A\text{-Si}_3$	$\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

2.2 Caractérisations des Catalyseurs supportées sur Alumine : $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_A$ et $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$

2.2.1 Propriétés texturales

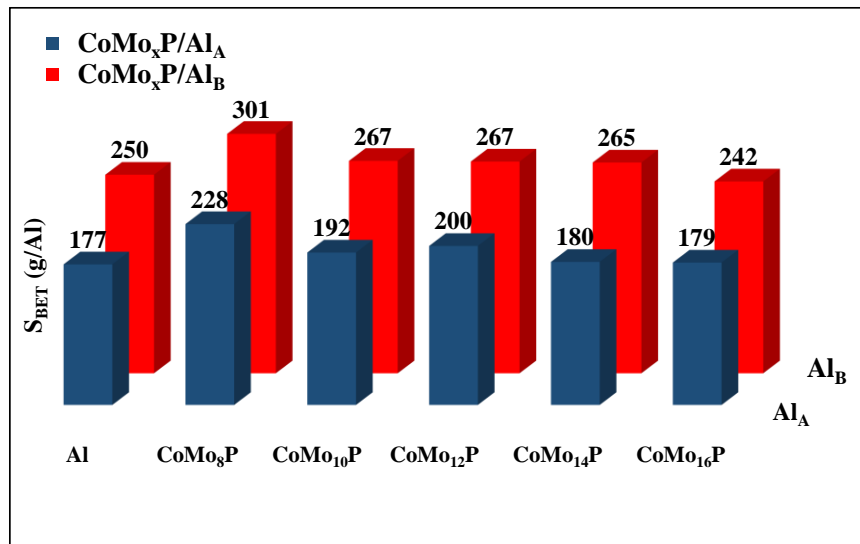


Figure 80 : Surfaces spécifiques (par g d'alumine) des catalyseurs $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_A$ (BLEU) et $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$ (ROUGE)

La Figure 80 montre l'évolution des surfaces spécifiques des catalyseurs CoMo_xP supportés sur Al_A et Al_B en fonction de la teneur en molybdène.

L'évolution de la surface spécifique est comparable pour les deux supports. Bien que la surface spécifique augmente un peu à 8% de MoO_3 , celle-ci varie peu quand la teneur en molybdène augmente de 10 à 16% en MoO_3 ceci pour les deux supports.

2.2.2 Diffraction du rayon X

La Figure 81 montre les diffractogrammes des catalyseurs $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}$, tous ces catalyseurs présentent uniquement les pics caractéristiques de la phase gamma d'alumine Al_2O_3 (*).

On note de plus la présence d'un pic (#) caractéristique du $\beta\text{-CoMoO}_4$ et de deux pics (§) caractéristiques du MoO_3 sur le catalyseur $\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_A$. Ceci suggère donc une bonne dispersion des métaux actifs sur le support Al_A pour toutes les teneurs en MoO_3 allant de 8 à 14% et sur l'alumine Al_B en allant de 8 à 16% de MoO_3

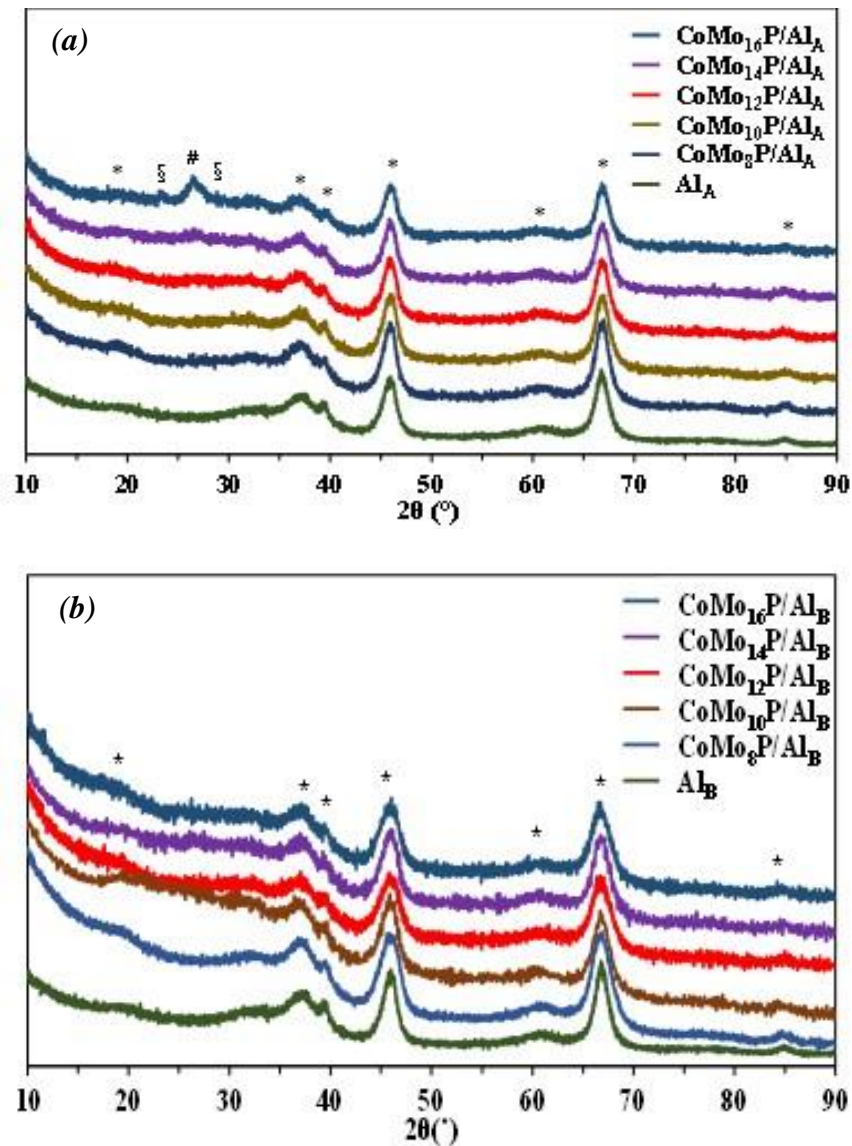


Figure 81 : DRX du (a) $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_A$ et (b) $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B$

2.2.3 Étude de l'acidité des catalyseurs par FT-IR pyridine et FT-IR OH

Les spectres FTIR-pyridine sont présentés dans la Figure 82. Les bandes observées sur les alumines seules sont toujours présentes. Une bande de faible intensité à 1542 cm^{-1} est également observée pour le catalyseur CoMoP/Al_A et est attribuée aux sites acides de Bronsted.

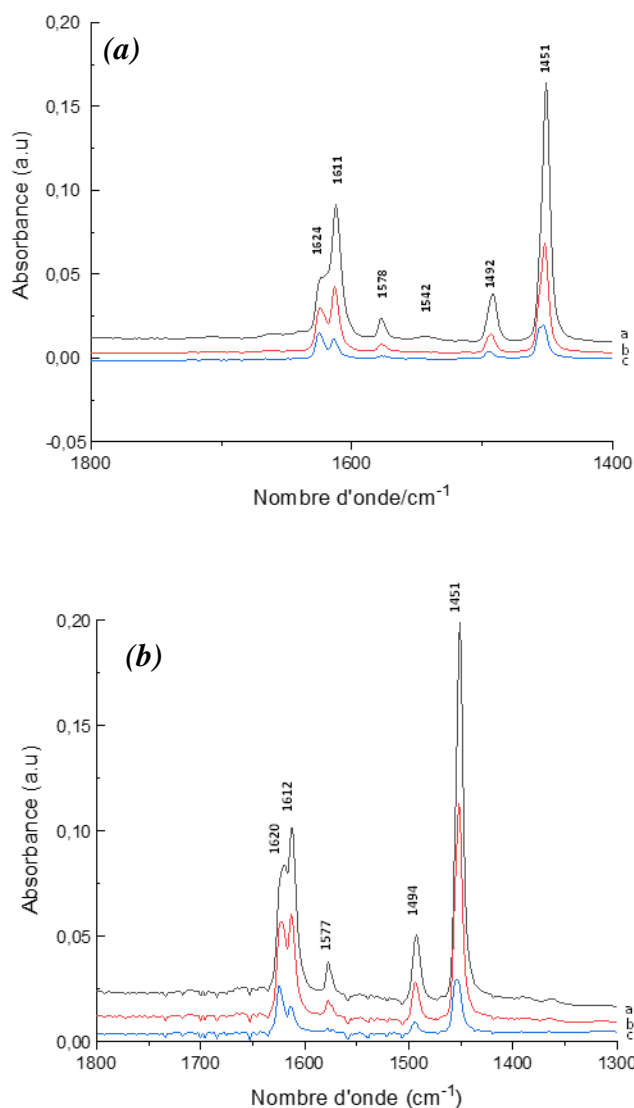


Figure 82 : Les spectres FTIR de Py adsorbée sur (a) CoMo₁₀P/ Al_A et (b) CoMo₁₀P/Al_B à 100°C suivi par l'évacuation à 150°C (a), 250°C (b) et 350°C (c)

L'évolution de la quantité de sites acides de Lewis et de Bronsted en fonction de la température de désorption sur CoMoP/Al_A et CoMoP/Al_B sont présentées dans la Figure 83. Nous pouvons voir que cette évolution diminue avec la température pour les deux catalyseurs. Les sites de Lewis sont comparables à 350°C, tandis qu'au-dessus de 250°C, aucun site acide de Bronsted n'a été observé pour CoMoP/Al_A, ce qui est en confirmation avec l'étude de Mizutani et al. [11] qui montre que CoMo₁₆P/Al₂O₃ présente une acidité de Bronsted relativement faible.

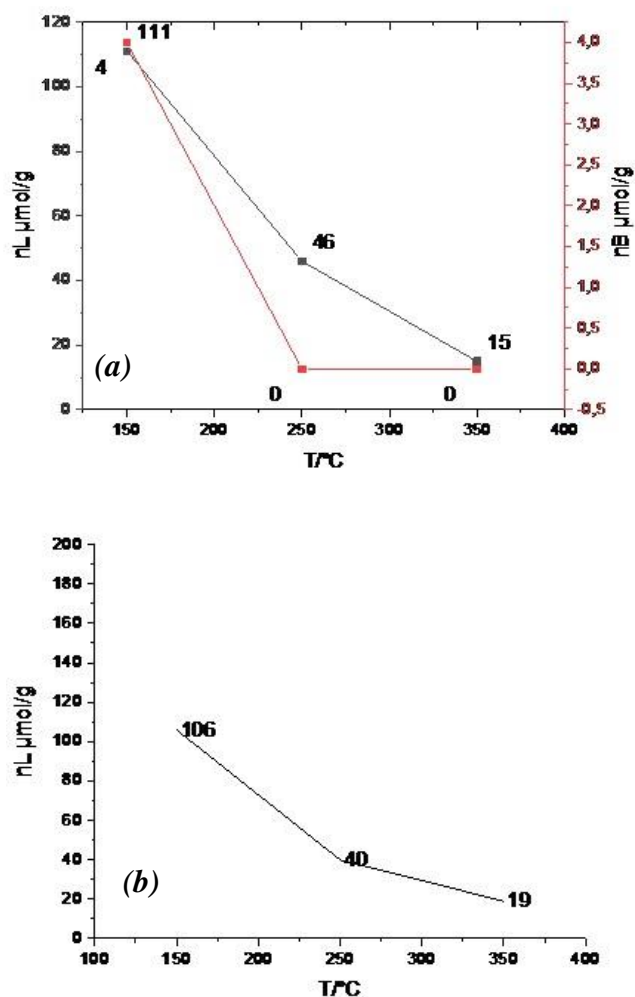


Figure 83 : évolution des sites acides de Lewis (**NOIR**) et de Bronsted (**ROUGE**) en fonction de la température de désorption sur (a) CoMo₁₀P/Al_A et (b) CoMo₁₀P/Al_B

En ce qui concerne la région des hydroxyles (Figure 84), une évolution profonde des spectres est observée. A cette teneur en Mo (10 % MoO₃), l'intensité des bandes hydroxyles diminue fortement. Nous constatons la disparition complète de la bande à 3772 cm⁻¹. Les bandes à 3730 et 3686 cm⁻¹ semblent également affectées. De plus on observe une bande à 3675 cm⁻¹ qui peut être attribuée à une vibration P-OH. (Probablement due aux phosphates adsorbés). Un traitement plus poussé des spectres sera nécessaire pour essayer de quantifier (en relatif) les différents groupes OH avant et après imprégnation de la phase CoMoP. Cependant ces résultats montrent que les hydroxyles les plus basiques (bande à 3772 cm⁻¹) ont complètement réagi avec la solution d'imprégnation de CoMoP. De plus, en première approche, si on utilise la bande P-OH comme un étalon interne (en postulant que la quantité de phosphates adsorbés est la même pour les deux catalyseurs), on peut supposer que les hydroxyles responsables de la bande à 3730 cm⁻¹ de l'Al_A ont plus réagi que ceux de l'Al_B avec la solution de CoMoP. En conclusion, la

proportion de OH ayant réagi avec les espèces imprégnées serait plus importante sur Al_A que sur Al_B.

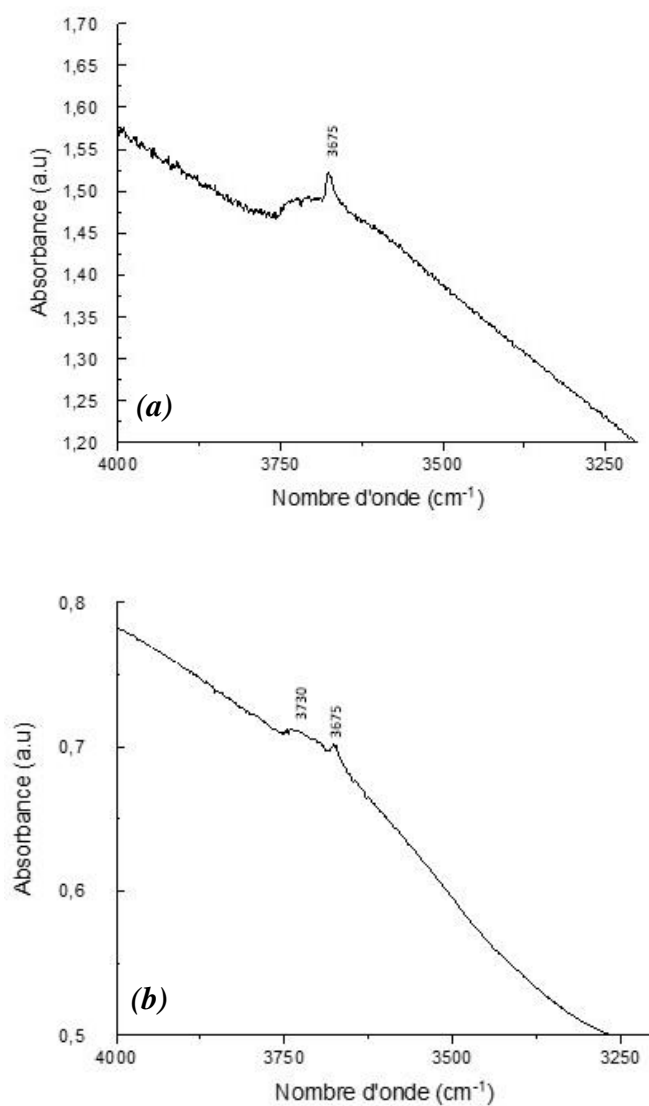


Figure 84 : spectres FTIR de la région de vibration $\nu(\text{OH})$ de (a) CoMoP/Al_A et (b) CoMoP/Al_B activés

2.2.4 Spectroscopie RAMAN

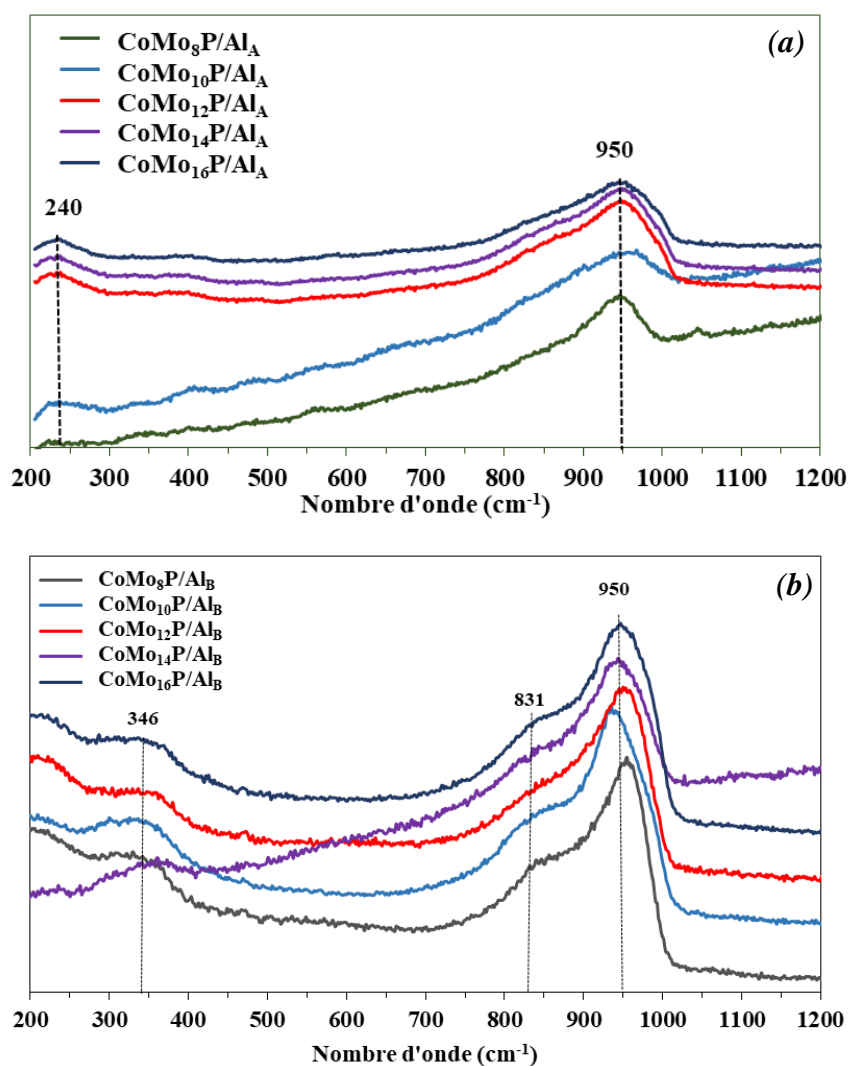


Figure 85: Spectres RAMAN du (a) CoMo_xP/Al_A et (b) CoMo_xP/Al_B

La Figure 85 présente les spectres RAMAN des précurseurs oxydes CoMo_xP supportés sur Al_A et Al_B. Pour les deux séries de catalyseurs les spectres obtenus caractérisent des polymolydates dispersés (massifs larges vers 950 cm⁻¹ : voir chapitre 3 et 4). Au vu des spectres, il n'est pas possible de conclure clairement sur la nature des espèces adsorbées.

La présence des espèces β-CoMoO₄ et MoO₃ (vus par DRX) pour le solide CoMo₁₆P/Al_A n'est pas mise en évidence par le spectre RAMAN, ce qui suggère probablement une hétérogénéité de l'échantillon.

2.2.5 Etude de la dispersion du Mo, Co et P par XPS

Ces deux séries ont été caractérisées par XPS pour évaluer la dispersion des éléments sur les deux alumines.

Les énergies de liaisons des niveaux. Mo_{3d} , Co_{2p} , P_{2s} sont pour tous les précurseurs oxydes respectivement de l'ordre de 232.5, 781.5 et 191.5 eV et caractérisent le Mo^{VI} , le Co^{II} et le P^V en milieu oxyde (valeur cohérente avec la présence de phosphates à la surface de l'alumine). Les Tableau 49 et Tableau 50 indiquent les valeurs des rapports atomiques n_{Mo}/n_{Al} , n_{Co}/n_{Al} et n_P/n_{Al} XPS en comparaison des valeurs théoriques calculés à partir de la composition des précurseurs oxydes pour respectivement les séries $CoMo_xP/Al_A$ et $CoMo_xP/Al_B$.

Tableau 49 : les valeurs des rapports théoriques et expérimentaux n_{Mo}/n_{Al} , n_{Co}/n_{Al} et n_P/n_{Al} des $CoMo_xP/Al_A$

	8		10		12		14		16	
	<i>Thé.</i>	<i>XPS</i>	<i>Thé.</i>	<i>XPS</i>	<i>Thé.</i>	<i>XPS</i>	<i>Thé.</i>	<i>XPS</i>	<i>Thé.</i>	<i>XPS</i>
n_{Mo}/n_{Al}	0.032	0.048	0.042	0.054	0.052	0.062	0.063	0.073	0.075	0.063
n_{Co}/n_{Al}	0.013	0.017	0.017	0.019	0.021	0.023	0.025	0.031	0.030	0.025
n_P/n_{Al}	0.022	0.020	0.029	0.043	0.036	0.052	0.044	0.061	0.052	0.073

Tableau 50 : les valeurs des rapports théoriques et expérimentaux n_{Mo}/n_{Al} , n_{Co}/n_{Al} et n_P/n_{Al} des $CoMo_xP/Al_B$

	8		10		12		14		16	
	<i>Thé.</i>	<i>XPS</i>	<i>Thé.</i>	<i>XPS</i>	<i>Thé.</i>	<i>XPS</i>	<i>Thé.</i>	<i>XPS</i>	<i>Thé.</i>	<i>XPS</i>
n_{Mo}/n_{Al}	0.032	0.051	0.042	0.058	0.052	0.067	0.063	0.062	0.075	0.066
n_{Co}/n_{Al}	0.013	0.030	0.017	0.039	0.021	0.042	0,025	0,048	0.030	0.026
n_P/n_{Al}	0.022	0.034	0.029	0.041	0.036	0.050	0.044	0.059	0.052	0.046

Les rapports atomiques $(n_{Mo}/n_{Al})_{XPS}$ évoluent de manière similaire pour les deux alumines. Ils restent supérieurs ou égaux aux rapports théoriques jusqu'à 16% en MoO_3 puis deviennent inférieurs à 16%. Les valeurs de ces rapports sont sensiblement égales pour les deux alumines à teneur en Mo identique.

Les rapports atomiques $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ restent également supérieurs aux rapports théoriques jusqu'à 16% en MoO_3 pour les deux supports puis deviennent inférieurs à 16%. Cependant, les

valeurs de ces rapports $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ sont très différentes d'une alumine à l'autre (pratiquement un facteur 2 à basses teneurs en métaux). Ce résultat reste à clarifier. Il pourrait être dû à une répartition différente du Co dans les deux supports (Rapport $Co_{tet}/Co_{oct.}$).

En ce qui concerne le phosphore, comme vu au chapitre 4, les rapports $(n_P/n_{Al})_{XPS}$ sont toujours supérieurs aux rapports théoriques ce qui correspond à une bonne dispersion d'espèces de type phosphates à la surface des supports. Une chute de cette dispersion est cependant observée pour le catalyseur $CoMo_{16}P/Al_B$.

Par conséquent, au vu de ces résultats XPS, il n'est pas simple de conclure. Globalement, une chute de dispersion du Mo et Co est observée pour les deux supports à 16% en MoO_3 . Cette chute pourrait paraître plus « brutale » pour l' Al_B car la valeur du rapport $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ diminue très fortement entre 14 et 16 % en MoO_3 mais il faudra avant de conclure comprendre pourquoi les rapports sont si différents entre les deux supports. De plus, il faut rappeler que seul l'échantillon $CoMo_{16}P/Al_A$ présente un diffractogramme mettant en évidence une espèce mal dispersée ($CoMoO_4$), ce qui pouvait laisser penser que la limite de bonne dispersion est plus basse sur l' Al_A .

2.3 Corrélations caractérisations et activités catalytiques

Les résultats du test catalytique sont présentés dans le Tableau 51. La Figure 86 représente le rapport $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ en fonction du taux de conversion pour tous les catalyseurs étudiés dans cette partie. Une corrélation linéaire entre les conversions et la dispersion du Co à l'état oxyde est obtenue. Une telle corrélation a également été observée par Sénécal et al. sur des séries de catalyseurs neufs, régénérés et réjuvenés [12] qui ont montré que le rapport $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ avant sulfuration était directement lié aux performances catalytiques.

Tableau 51 : Conversions en HDS du thiophène pour $CoMo_xP/Al_A$ et $CoMo_xP/Al_B$

	<i>CoMo₈P</i>	<i>CoMo₁₀P</i>	<i>CoMo₁₂P</i>	<i>CoMo₁₄P</i>	<i>CoMo₁₆P</i>
<i>Al_A</i>	11	14	20	21	17
<i>Al_B</i>	20	22	28	31	21

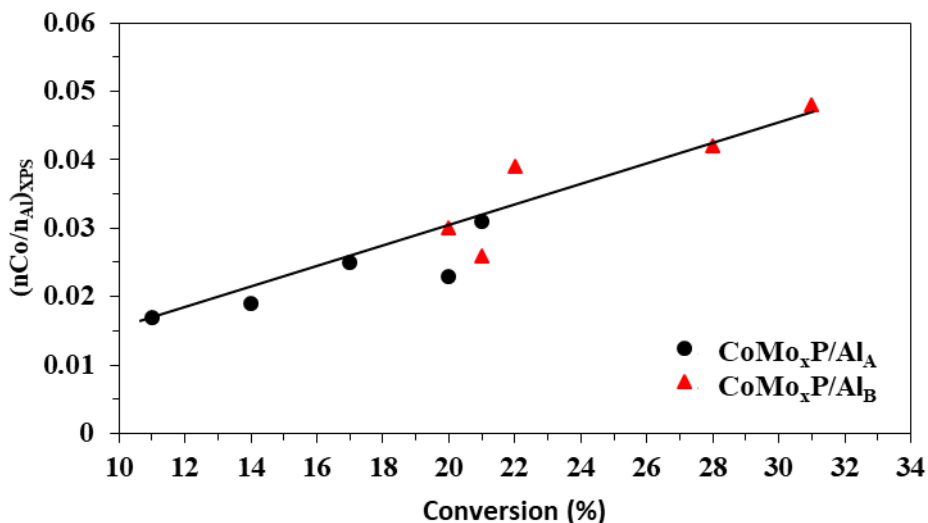


Figure 86 : Corrélation entre le rapport atomique $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ et le taux de conversion en HDS du thiophène des catalyseurs (Noir) $CoMo_xP/Al_A$ et (ROUGE) $CoMo_xP/Al_B$

2.4 Caractérisations des catalyseurs supportés sur Alumine-Silice : $CoMo_xP/Al_B-Si_3$ et $CoMo_xP/Al_A-Si_3$

2.4.1 Propriétés texturales

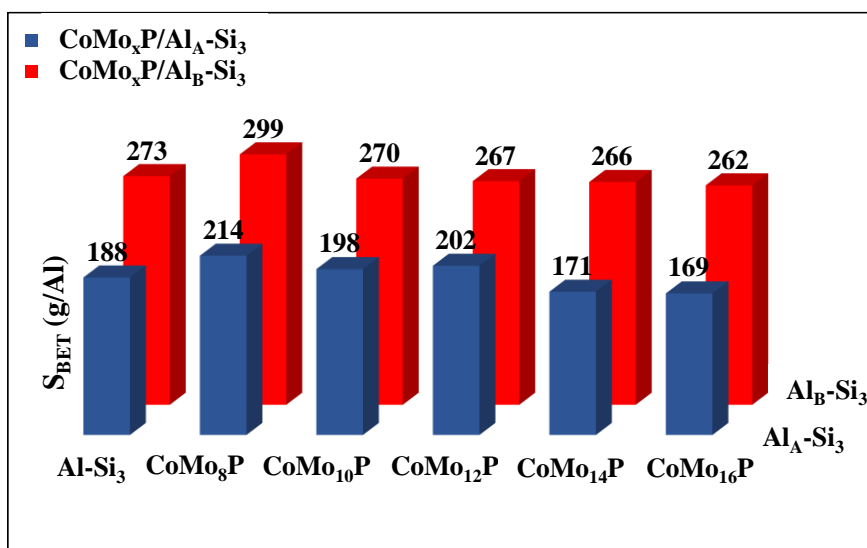


Figure 87 : Surfaces spécifiques (/g Al) des catalyseurs $CoMo_xP/Al_A-Si_3$ et $CoMo_xP/Al_B-Si_3$

Les surfaces spécifiques des catalyseurs, par g d'alumine (Figure 87), sont largement comparables à celles des supports initiaux, à savoir Al_A-Si_3 et Al_B-Si_3 , ce qui suppose que le $CoMoP$ est ajouté sans modification de la porosité des supports.

2.4.2 Diffraction du rayon X

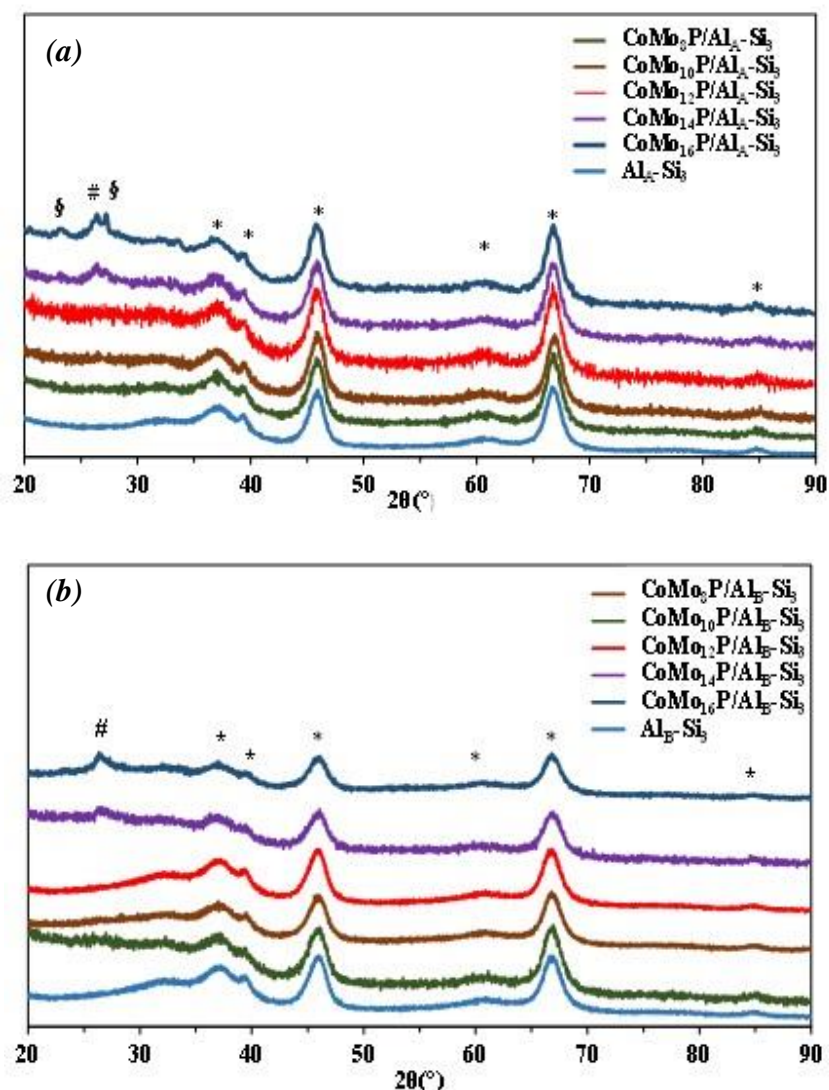


Figure 88 : DRX du (a) $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_A\text{-Si}_3$ et (b) $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

En plus des pics caractéristiques de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*) observés pour tous les catalyseurs (Figure 88), un pic (#) à 26.5° caractéristique de $\beta\text{-CoMoO}_4$ apparaît pour les deux séries de catalyseurs à 14 et 16% en MoO_3 . De plus, les diffractogrammes des solides $\text{CoMo}_{14}\text{P}/\text{Al}_A\text{-Si}_3$ et $\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_A\text{-Si}_3$ présentent deux pics (§) à 23.5° et 27.5° caractéristiques du MoO_3 . Ceci suggère que la modification par la silice fait chuter la limite de bonne dispersion des métaux pour Al_A et Al_B . En effet, sans ajout de silice sur le support, la présence d'espèces $\beta\text{-CoMoO}_4$ et MoO_3 n'est observée que pour le catalyseur $\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_A$.

2.4.3 Étude de l'acidité des catalyseurs par FT-IR pyridine

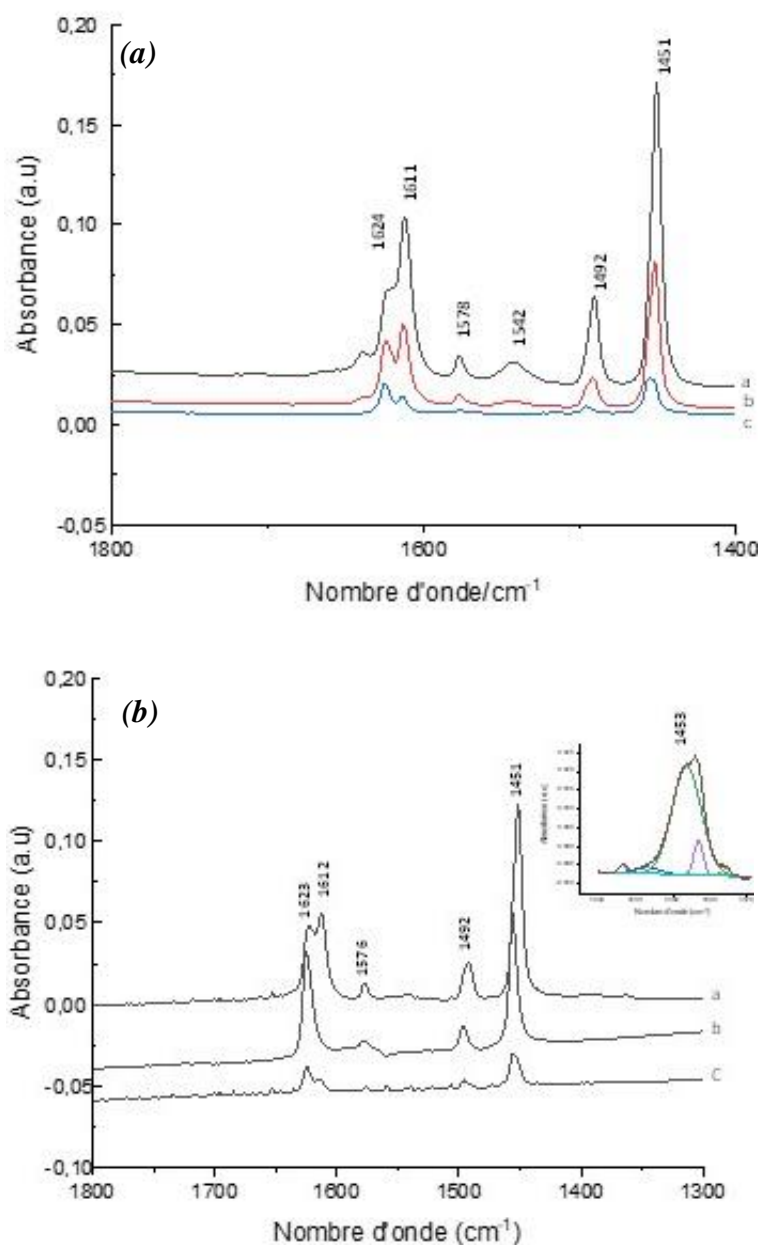


Figure 89 : Les spectres FTIR de Py adsorbée sur (a)CoMo₁₀P/ Al_A-Si₃ et (b) CoMo₁₀P/Al_B-Si₃ à 100°C suivi par l'évacuation à 150°C (a), 250°C (b) et 350°C (c)

Les spectres FT-IR des catalyseurs supportés sur alumine modifiée par la silice sont comparables avec les spectres des catalyseurs supportés sur alumine seule. On constate les mêmes bandes (Figure 89) : une bande intense à 1450 cm⁻¹ et une autre avec deux maxima à 1615 cm⁻¹ et 1624 cm⁻¹ attribuées aux sites d'acide de Lewis de forces différentes [3]. Aucune bande caractéristique de groupes silanols n'a été détectée.

Après l'introduction du CoMoP, aucune bande caractéristique des sites d'acidité de Bronsted n'est observée pour l' $\text{Al}_B\text{-Si}_3$, tandis une bande faible vers 1545 cm^{-1} apparaît pour l' $\text{Al}_A\text{-Si}_3$ après désorption à 150°C mais disparaît à plus haute température. La Figure 90 montre que la concentration en sites acides est comparable à 350°C , température proche de la réaction d'HDS en thiophène. Donc, les deux catalyseurs ont une acidité très comparable. Cette acidité est inférieure à l'acidité du support seul. Cela peut être attribué aux sites « occupés » par les espèces imprégnées.

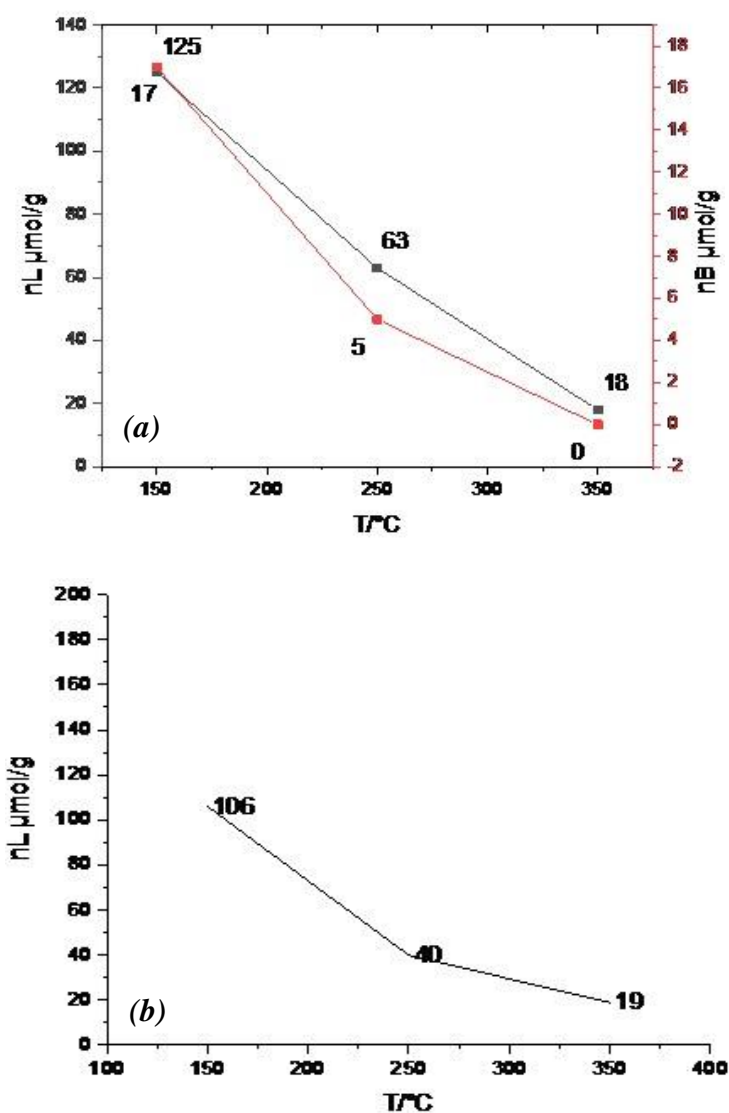


Figure 90 : évolution des sites acides de Lewis (**NOIR**) et de Bronsted (**ROUGE**) en fonction de la température de désorption sur (a) CoMoP/ $\text{Al}_A\text{-Si}_3$ et (b) CoMoP/ $\text{Al}_B\text{-Si}_3$

En ce qui concerne la région « hydroxyle » (Figure 91), on constate qu'après introduction du CoMoP, l'intensité des groupes silanols isolés n'est pas changée, ce qui suggère que les métaux actifs ne réagissent pas avec ces groupes. En plus, l'intensité des bandes n'est que légèrement

modifiée par rapport aux supports ce qui suggère que les hydroxyles présents sur l'alumine-silice réagissent beaucoup moins avec les espèces imprégnées que ceux de l'alumine seule. Ceci est donc en accord avec une modification du nombre de sites d'accrochage comme suggéré dans les chapitres 3 et 4.

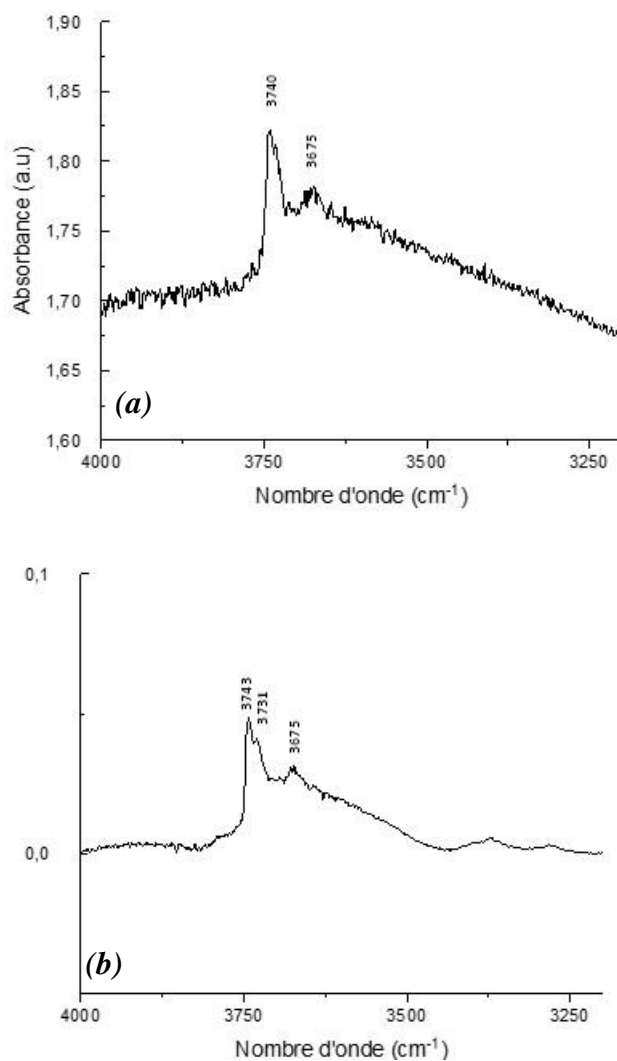


Figure 91 : spectres FTIR de la région de vibration $\nu(\text{OH})$ de (a) $\text{CoMoP}/\text{Al}_A\text{-Si}_3$ et (b) $\text{CoMoP}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$ activés

2.4.4 Spectroscopie RAMAN

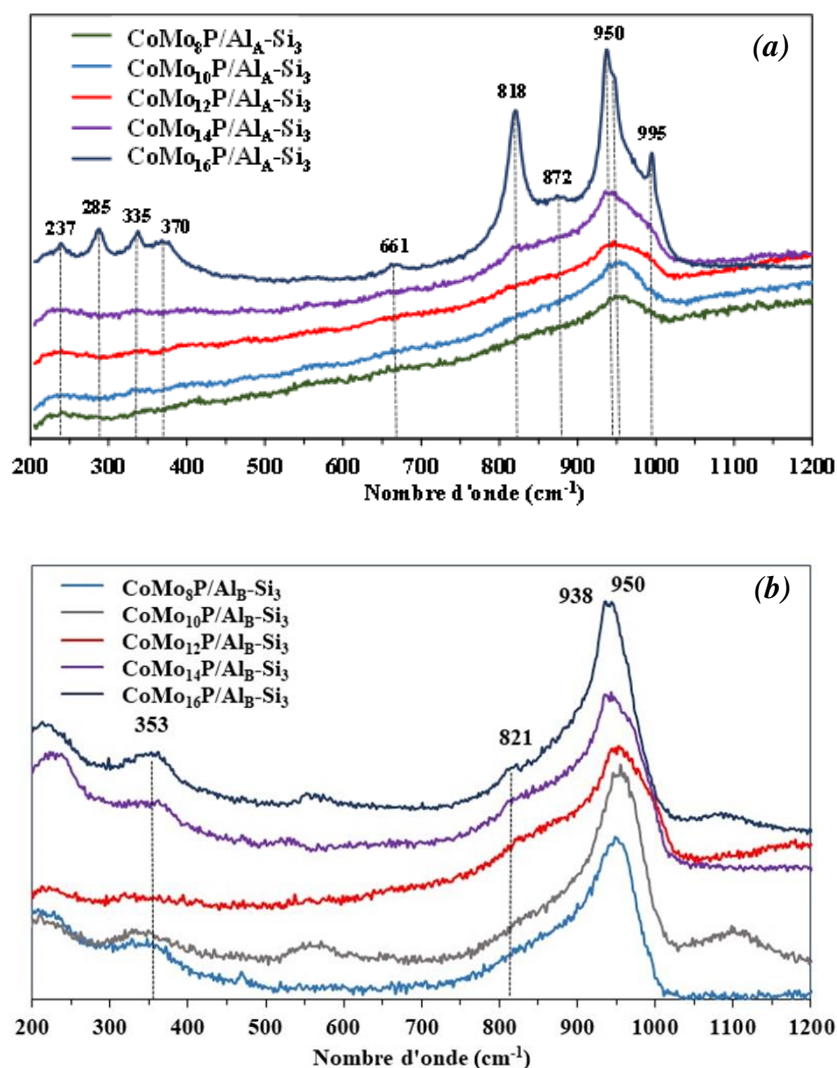


Figure 92 : Spectres RAMAN du (a) $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_A\text{-Si}_3$ et (b) $\text{CoMo}_x\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Les spectres RAMAN de tous les catalyseurs (Figure 92) sont en accord avec les diffractogrammes. Ils affichent une raie large à environ $940\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ qui caractérise les espèces polymolybdates dispersées en interaction avec le support.

Pour l' Al_B , l'allure du spectre au-delà de 800 cm^{-1} commence à se modifier vers 12-14% et les raies vers 821 cm^{-1} et $938\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ mettent en évidence l'oxyde CoMoO_4 . Pour l' Al_A , les mêmes changements sont observés à partir de 12%. Mais à 16% en équivalent MoO_3 , l'oxyde massif MoO_3 est également observé (raies à $245, 282, 289, 336, 364, 377, 470, 664, 817$ et 994 cm^{-1}). La comparaison des spectres montre que le précurseur oxyde $\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_A\text{-Si}_3$ est moins bien dispersé que le $\text{CoMo}_{16}\text{P}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$.

2.5 Corrélations caractérisations et activités catalytiques

Les conversions en HDS du thiophène sont présentées dans le Tableau 52. Les résultats sont inférieurs à ceux obtenus avec l'alumine seule, l'alumine B est plus active que l'alumine A même après l'introduction de la silice. Le taux de conversion augmente avec la teneur en métaux jusque 12%MoO₃ puis diminue en accord avec la chute de dispersion mise en évidence sur les 2 supports par RAMAN et DRX.

Tableau 52 : Conversions en HDS du thiophène pour CoMo_xP/Al_A-Si₃ et CoMo_xP/Al_B-Si₃

	<i>CoMo₈P</i>	<i>CoMo₁₀P</i>	<i>CoMo₁₂P</i>	<i>CoMo₁₄P</i>	<i>CoMo₁₆P</i>
<i>Al_A-Si₃</i>	7	11	13	10	6
<i>Al_B-Si₃</i>	19	21	26	24	22

3. Conclusion

Le but de ce chapitre est de mettre en évidence l'influence des propriétés texturales sur la nature et dispersion des espèces déposées sans et avec pré-imprégnation de Si (3 Si/nm²). Deux alumines de volume poreux et surfaces spécifiques ont été comparées : Al_A (V_p = 0.9 mL/g et S_{BET} = 177 m²/g) et Al_B (V_p = 0.7 mL/g et S_{BET} = 250 m²/g).

➤ Les supports :

Une légère augmentation de l'aire spécifique des alumines A et B est observée. Ceci pourrait être dû à la formation de particules de silice comme proposé dans les chapitres précédents. Cependant sur les deux supports ces particules seraient trop petites pour être détectées par DRX.

L'alumine A est plus acide que la B (acidité de Lewis). Après introduction de la silice leurs acidités deviennent comparables. Aucune acidité de Bronsted n'est détectée après imprégnation du Si.

➤ Les catalyseurs sans Si:

Les alumines A et B conservent leurs surfaces spécifiques après l'introduction de la solution d'imprégnation CoMo_xP de différentes teneurs en molybdène, les surfaces spécifiques restent respectivement à environ 177 et 250 m²/g_{Al₂O₃}.

À une température proche de notre réaction, les deux alumines, après introduction de CoMoP, ne présentent pas de sites de Bronsted. Seuls les sites de Lewis apparaissent avec des

concentrations comparables. De plus, après imprégnation de la solution CoMoP (à une teneur de 10%), il semble qu'une fraction plus importante des groupes OH de Al_A ait réagi comparativement aux OH de Al_B. Ce résultat devra cependant être confirmé après traitement plus poussé des spectres IR.

Les caractérisations DRX et RAMAN montrent que les métaux sont bien dispersés jusque 14 % en MoO₃ sur les deux alumines. Néanmoins, le diffractogramme du catalyseur CoMo₁₆P/Al_A met en évidence la présence de CoMoO₄ (et peut être de MoO₃), ce qui pourrait laisser penser que la limite de bonne dispersion, pour un catalyseur CoMoP, est inférieure sur cette alumine. Cependant, les résultats XPS, technique privilégiée pour caractériser la dispersion des espèces sur ce type de précurseur oxyde [12], ne permettent pas de trancher sur ce point. Il est nécessaire d'obtenir plus d'informations sur la répartition du Co entre les sites octaédriques et tétraédriques des deux alumines pour pouvoir conclure à ce stade de l'étude.

Les taux de conversion obtenus pour l'Al_B sont supérieurs à ceux obtenus sur Al_A. Une corrélation linéaire unique entre la conversion et $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$ à l'état oxyde est cependant obtenue pour tous les solides. Cependant, ce rapport ne dépend pas uniquement de la dispersion du Co mais aussi de sa répartition dans les sites tétraédriques du support. Une étude complémentaire est en cours pour comprendre l'origine des différences observées.

➤ Les catalyseurs avec Si :

L'imprégnation préalable de Si modifie peu les observations faites sur les catalyseurs CoMoP/Al.

Cependant, pour les catalyseurs préparés sur Al-Si, on observe la limite de bonne dispersion à une teneur de 12-14 % en MoO₃ confirmant l'effet négatif du Si sur la dispersion sur ces deux alumines. Les résultats obtenus dans ce chapitre suggèrent que le Si induit une modification du nombre de sites d'accrochage. Néanmoins, au vu des spectres RAMAN et des diffractogrammes le support Al_B-Si₃ semble plus dispersant que l'Al_A-Si₃.

Les taux de conversion en HDS du thiophène sont comme attendus supérieurs pour Al_B-Si₃.

Bien qu'une étude complémentaire soit nécessaire pour conclure définitivement, au vu de cette étude le paramètre qui semble le plus important pour la dispersion des espèces oxo imprégnées est la surface spécifique. Ce résultat est en contradiction avec d'autres études [13–15] qui ont montré que le volume poreux était le paramètre décisif. Cependant, ces études ont été réalisées pour des catalyseurs à base de Mo et de CoMo. Dans ce cas, la faible solubilité des espèces en

solution rend effectivement ce paramètre prépondérant dans la dispersion des espèces, la chute de dispersion étant due à la précipitation de certains sels. Dans notre cas, l'étude s'est portée sur des systèmes CoMoP pour lesquels la solubilité très élevée des molybdates en solutions permet d'imprégner pour une certaine gamme de volumes poreux (dans notre cas les V_p sont peu différents) des quantités importantes de CoMoP sans précipitation. Dès lors la surface devient un paramètre important puisque à petite surface (d'un même support) correspondra un nombre de sites d'accrochage trop faible pour l'adsorption des espèces en solution, l'excédent précipitant pendant la phase de séchage.

4. Références

1. Biswas, R.K.; Khan, P.; Mukherjee, S.; Mukhopadhyay, A.K.; Ghosh, J.; Muraleedharan, K. Study of Short Range Structure of Amorphous Silica from PDF Using Ag Radiation in Laboratory XRD System, RAMAN and NEXAFS. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *488*, 1–9, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.037.
2. Briot, R. Caractérisation Des Matériaux Piézoélectriques : Modélisation Des Pertes Aux Joints de Grains et Aux Parois de Domaines. These de doctorat, Lyon, INSA, 1991.
3. Trombetta, M.; Busca, G.; Rossini, S.; Piccoli, V.; Cornaro, U.; Guercio, A.; Catani, R.; Willey, R.J. FT-IR Studies on Light Olefin Skeletal Isomerization Catalysis: III. Surface Acidity and Activity of Amorphous and Crystalline Catalysts Belonging to the SiO₂-Al₂O₃ System. *Journal of Catalysis* **1998**, *179*, 581–596, doi:10.1006/jcat.1998.2251.
4. Katada, N.; Fujii, T.; Iwata, K.; Hibino, Y.; Niwa, M. Concentration of Hydroxyl Groups on Silica Monolayer Solid Acid Catalyst. *Journal of Catalysis* **1999**, *186*, 478–480, doi:10.1006/jcat.1999.2560.
5. Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study. *Journal of Catalysis* **2002**, *211*, 1–5, doi:10.1006/jcat.2002.3741.
6. Knözinger, H. Heterogeneous Catalysts and Catalytic Processes. In *Fundamental Aspects of Heterogeneous Catalysis Studied by Particle Beams*; Brongersma, H.H., van Santen, R.A., Eds.; NATO ASI Series; Springer US: Boston, MA, 1991; pp. 7–25 ISBN 978-1-4684-5964-7.
7. Finocchio, E.; Busca, G.; Rossini, S.; Cornaro, U.; Piccoli, V.; Miglio, R. FT-IR Characterization of Silicated Aluminas, Active Olefin Skeletal Isomerization Catalysts. *Catalysis Today* **1997**, *33*, 335–352, doi:10.1016/S0920-5861(96)00106-X.
8. Bhangé, P.; Ramaswamy, A.V.; Lázár, K.; Ramaswamy, V. Synthesis and Characterization of Tin Oxide-Modified Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves and Catalytic Activity in Trans-Esterification Reaction. *Applied Catalysis A-general - APPL CATAL A-GEN* **2004**, *273*, 239–248, doi:10.1016/j.apcata.2004.06.039.
9. Dalstein, L.; Potapova, E.; Tyrode, E. The Elusive Silica/Water Interface: Isolated Silanols under Water as Revealed by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 10343–10349, doi:10.1039/C7CP01507K.
10. Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and In-Situ Thermogravimetry | Langmuir Available online: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la802688w> (accessed on 9 October 2020).
11. Mizutani, H.; Godo, H.; Ohsaki, T.; Kato, Y.; Fujikawa, T.; Saih, Y.; Funamoto, T.; Segawa, K. Inhibition Effect of Nitrogen Compounds on CoMoP/Al₂O₃ Catalysts with Alkali or Zeolite Added in Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *295*, 193–200, doi:10.1016/j.apcata.2005.08.017.
12. Sénécal, P. Caractérisation Du Cycle Régénération – Réjuvenation de Catalyseurs d'hydrotraitement Additifs. These de doctorat, Lille 1, 2013.
13. Lamonier, C.; Soogund, D.; Mazurelle, J.; Blanchard, P.; Guillaume, D.; Payen, E. Origin of the Dispersion Limit in the Preparation of Ni(Co)Mo/Al₂O₃ and Ni(Co)Mo/TiO₂ HDS Oxidic Precursors 2006.
14. Blanchard, P.; Lamonier, C.; Griboval, A.; Payen, E. New Insight in the Preparation of Alumina Supported Hydrotreatment Oxidic Precursors: A Molecular Approach. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *322*, 33–45, doi:10.1016/j.apcata.2007.01.018.
15. Dzwigaj, S.; Louis, C.; Breyse, M.; Cattenot, M.; Bellière, V.; Geantet, C.; Vrinat, M.; Blanchard, P.; Payen, E.; Inoue, S.; et al. New Generation of Titanium Dioxide Support for Hydrodesulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *41*, 181–191, doi:10.1016/S0926-3373(02)00210-2.

Chapitre 6 : Étude par ToF-SIMS des supports Al_B et Al_B-Si_3 , des catalyseurs à base d'oxydes et de sulfures $CoMoP/Al_B$ et $CoMoP/Al_B-Si_3$

Une étude ToF-SIMS a été réalisée pour le support Al_B et le support modifié Al_B-Si_3 afin de présenter la nature de l'interaction des atomes de silice ainsi que sa dispersion à la surface de l'alumine. Ensuite, une étude ToF-SIMS a été réalisée pour les deux catalyseurs $CoMoP/Al_B$ et $CoMoP/Al_B-Si_3$ afin d'étudier la nature des interactions entre les métaux actifs et le support, et en dernier lieu une comparaison entre les catalyseurs oxyde et sulfure $CoMoP/Al_B$ a été réalisée, la teneur en molybdène utilisée pour cette étude est de 10 % massique en MoO_3 .

1. Généralités

La spectrométrie de masse des ions secondaires en temps de vol (ToF-SIMS) est une méthode d'analyse moléculaire et élémentaire de très haute sensibilité des traces à la surface extrême (1-3 nm) de tous les types de matériaux compatibles avec l'ultravide. En mode statique, l'analyse ToF-SIMS utilise une dose totale d'ions primaires inférieure à 10^{12} ions par cm^2 , soit moins d'un ion primaire pour 1000 atomes de surface. C'est une méthode d'ionisation douce qui permet une analyse moléculaire tout en préservant la surface de l'échantillon. Cette analyse a lieu sous ultravide.

2. Principe de l'analyse ToF-SIMS

Une source pulsée d'ions primaires mono ou multi-atomiques (Ga^+ , Bi_n^+ , Au^+ , C_{60}^+ , ...) avec une énergie de quelques keV bombarde la surface de l'échantillon et produit des ions secondaires émis par les premières monocouches de l'échantillon. Ceux-ci sont focalisés et accélérés avec la même énergie cinétique dans l'analyseur de temps de vol. Le temps de parcours des ions secondaires dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de leur masse. C'est le principe physique de l'analyseur de temps de vol, qui analyse tous les ions secondaires émis "en parallèle". Les spectres de masse obtenus représentent l'intensité des ions secondaires en fonction de leurs masses. L'utilisation d'un analyseur de temps de vol permet d'obtenir une très bonne résolution de masse ($M/\Delta M > 10\ 000$ à la masse 28). Grâce à un dispositif de balayage du faisceau d'ions primaires, il est possible d'obtenir une cartographie des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface de l'échantillon, avec une résolution

submicronique. Il est également possible, en alternant les séquences d'acquisition et d'abrasion, de tracer un profil de composition avec une résolution en profondeur de l'ordre du nanomètre.

3. Applications du ToF-SIMS

L'analyse ToF-SIMS offre une infinité de possibilités pour caractériser les matériaux, l'imagination des utilisateurs étant la seule limite. Un large éventail de domaines industriels et de recherche utilise la ToF SIMS : catalyse, corrosion, polymères, semi-conducteurs, biomatériaux, papier, métaux, verre, revêtements, produits pharmaceutiques....

Les trois principaux modes d'analyse sont :

1. Spectroscopie : haute sensibilité dans la gamme ppm/ppb, gamme de masse illimitée, haute résolution de masse.
2. Profil en profondeur : Deux faisceaux d'ions fonctionnent. Pendant que le premier faisceau (Cs ou O₂) pulvérise un cratère, le second faisceau (Bi⁺) analyse progressivement le fond du cratère. La résolution en profondeur peut atteindre 1 nm et la vitesse de pulvérisation 10 µm/h.
3. Imagerie 2D ou 3D : La machine ToF-SIMS offre la possibilité de réaliser une cartographie chimique d'éléments ou de molécules avec une haute résolution latérale (< 100 nm). En combinant le profil de profondeur avec l'imagerie 2D, il est possible de reconstruire des images 3D.

4. Appareillage utilisée TOF.SIMS⁵



Figure 93 : l'Appareil ToF-SIMS utilisé dans notre étude

Cette technique utilise un faisceau d'ions pulsés (ici Bi₃⁺) pour éliminer les atomes et les molécules de la surface de l'échantillon (< 4 monocouches). Les ions secondaires retirés de la surface sont ensuite extraits et accélérés par un champ électrique et leurs masses sont alors

déterminées en mesurant leur temps de vol au-dessus de l'analyseur pour atteindre le détecteur. L'analyse du temps de vol a permis une très haute résolution en masse, une gamme de masse illimitée et une détection parallèle de tous les ions.

5. Spécifications de l'appareillage TOF.SIMS⁵:

- Canon primaire : Bi, Bi₃
- Résolution en masse : 10⁴
- Détection de masse : parallèle
- Gamme de masse : "illimitée".
- Sensibilité : gamme ppm / ppb
- Application principale : SIMS statique, SIMS dynamique
- Résolution latérale : < 100nm
- Précision de la trame : jusqu'à une résolution de 1024 x 1024 pixels
- Champ de vision : du μm² au cm².
- Pistolet de pulvérisation : Cs et O₂
- Résolution en profondeur : ≈ 1nm
- Vitesse de pulvérisation : jusqu'à 10 μm/h

Voici nos Conditions:

- Faisceau d'ions primaire : Bi₃⁺, Energie 25kV, courant 0.3 pA
- Temps de Cycle 100 μs => permet de détecter les masse jusqu'à 800 m/z
- Surface analysée : 500x500 μm², 128x128 pixels
- Résolution latérale dans nos conditions : 1 μm

6. Etude TOF-SIMS des supports Al_B et Al_B-Si₃

Le Tableau 53 récapitule les espèces de polarités positive et négative qui ont été identifiées à la surface de l'alumine gamma Al_B. Les pics non identifiés sont essentiellement des pics correspondant à des fragments organiques C_xH_y⁺.

Tableau 53 : Espèces identifiées présentes à la surface d'alumine obtenues par TOF-SIMS en fonction de la polarité et de la masse m/z

<i>Polarité</i>	<i>masse m/z</i>	<i>Espèces identifiées</i>
<i>Polarité +</i>	<i>20-100</i>	Al^+ ; AlH^+ ; $AlH_2O_2^+$; Al_2O^+ ; AlO^+ ; $AlOH^+$; $Al_2O_2^+$; $HO_2Al_2^+$
	<i>100-150</i>	$HAl_2O_3^+$; $Al_3O_2^+$; $Al_2H_3O_4^+$; $Al_3O_4H^+$; $Al_2O_3H_2^+$; $Al_3O_3^+$; $H_2Al_3O_5^+$; $Al_9O_4^+$; $Al_4O_4^+$; $Al_4O_5^+$; $HO_6Al_4^+$; $Al_4O_6^+$; $Al_5O_7^+$; $Al_6O_8^+$; $Al_{13}H_4O_6^+$
<i>Polarité -</i>	<i>25-100</i>	Al^- ; O_2^- ; O_2H^- ; AlO_3^- ; AlO^- ; AlO_3H^- ; $AlO_3H_2^-$; AlO_2^-
	<i>100-150</i>	$Al_2O_3^-$; $Al_2O_3H^-$; $O_4Al_2^-$; $Al_2O_4H^-$; $Al_2O_5H_3^-$; $Al_3O_4^-$; $Al_5H_2O_9^-$; $Al_3O_5^-$; $Al_3H_2O_6^-$; $Al_3O_7H_4^-$; $Al_4O_7H^-$; $Al_4H_3O_8^-$; AlO_{11}^-

Nous avons ensuite tenté de souligner les différences inorganiques entre les deux supports Al_B et Al_B-Si_3 en identifiant particulièrement les pics liés au silicium (Figure 94 et Figure 95).

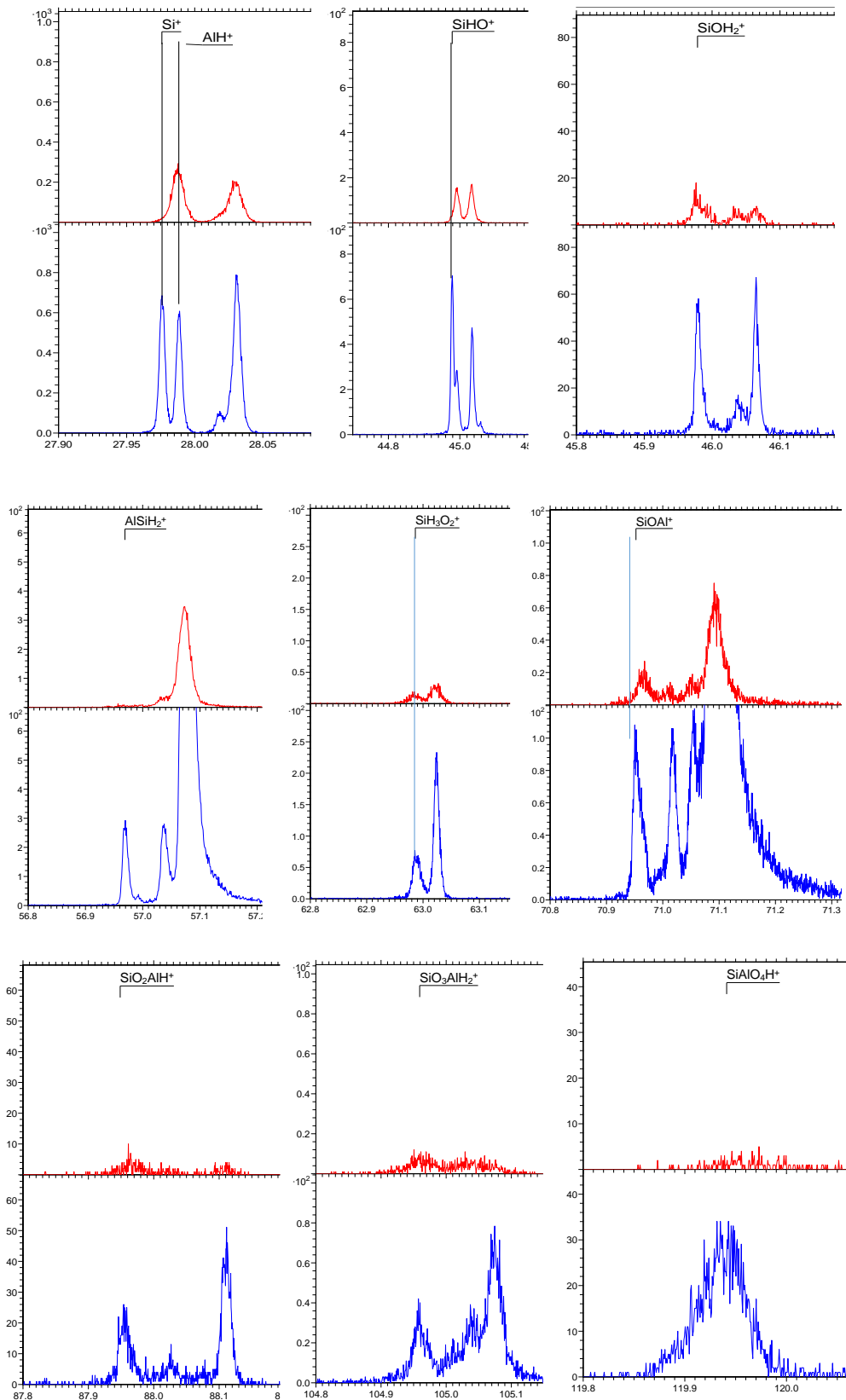


Figure 94 : Spectres TOF-SIMS (polarité positive) en **ROUGE** :Al_B et en **BLEU** : Al_B-Si₃

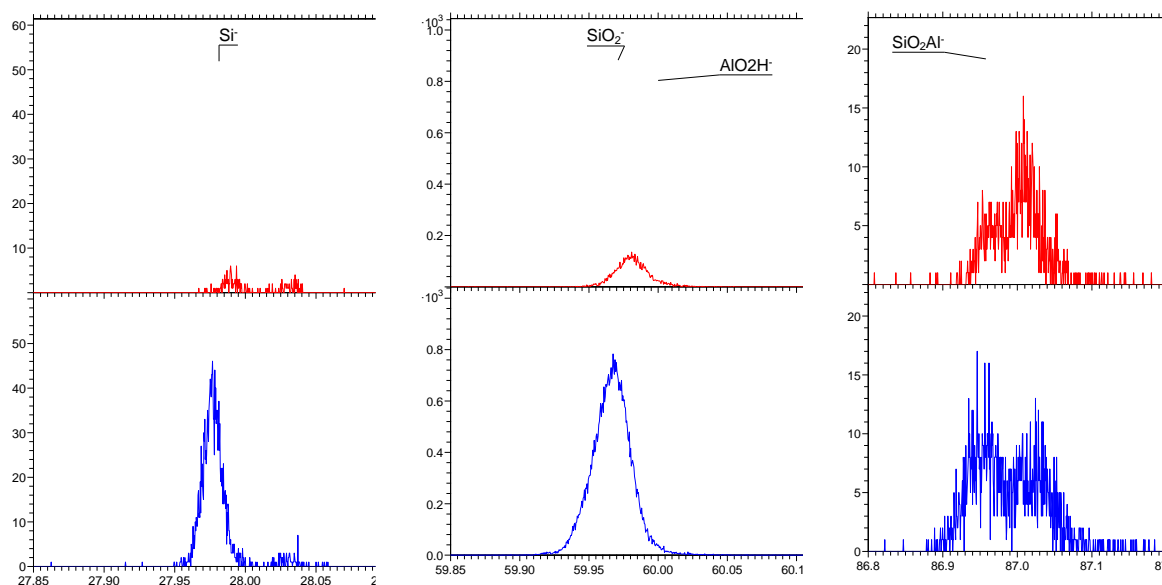


Figure 95 : Spectres TOF-SIMS (polarité négative) en **ROUGE** : Al_B et en **BLEU** : $\text{Al}_B\text{-Si}_3$

En polarité positive, Si^+ et des fragments Si tels SiHO^+ ; SiOH_2^+ ; AlSiH_2^+ ; SiH_3O_2^+ ; SiOAl^+ ; SiO_2AlH^+ ; $\text{SiO}_3\text{AlH}_2^+$; SiAlO_4H^+ ont été détectées et en polarité négative, on détecte : SiO_2^- ; SiO_2Al^- . L'intensité des pics relatifs au Si est relativement faible. On observe essentiellement des fragments avec un seul atome de silicium ce qui serait plutôt en accord avec une bonne dispersion du Si sur la surface d'alumine. La présence de fragments de type $\text{SiO}_x\text{Al}_y\text{H}_z$ tels SiO_2AlH^+ et $\text{SiO}_3\text{AlH}_2^+$ montre une interaction entre la silice et le support Al_B .

7. Etude ToF-SIMS des catalyseurs CoMoP/Al_B et $\text{CoMoP}/\text{Al}_B\text{-Si}_3$

Nous avons d'abord comparé le catalyseur CoMoP/Al_B avec le support Al_B . Des pics relatifs au Co, Mo et P ont été détectée (Figure 96-Figure 101).

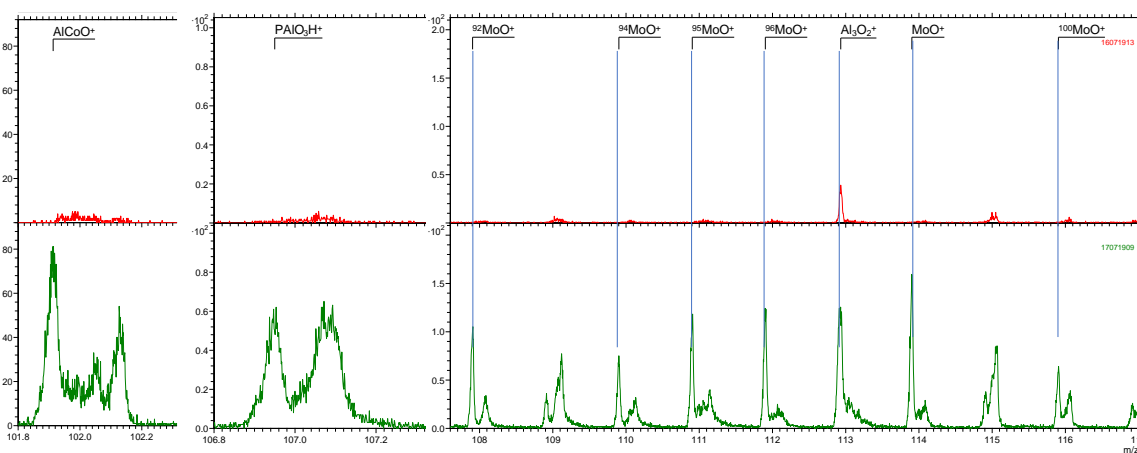
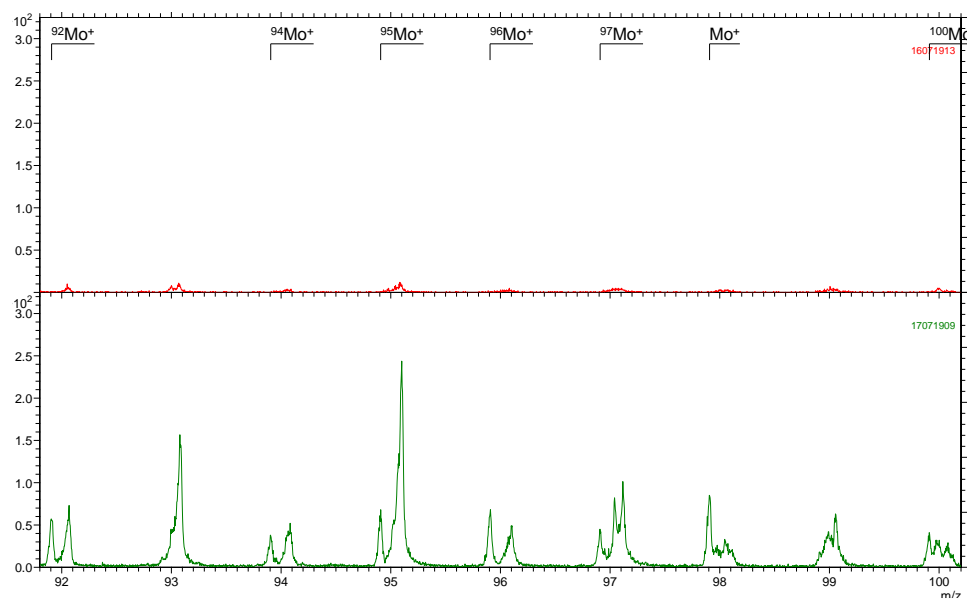
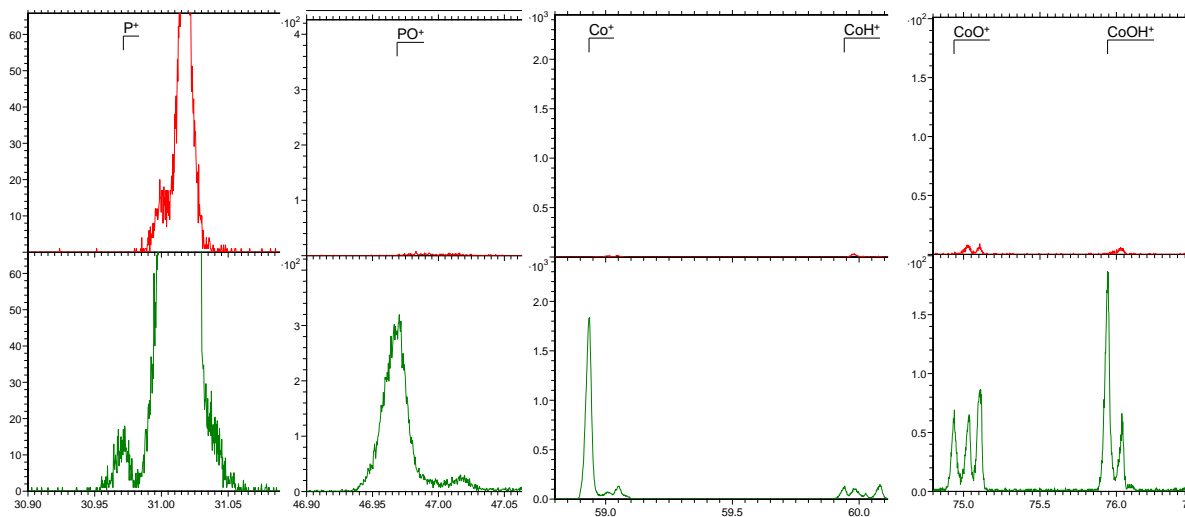


Figure 96 : Spectres TOF-SIMS en polarité positive en fonction de m/z
 en **ROUGE** :Al_B et **VERT** :CoMoP/Al_B

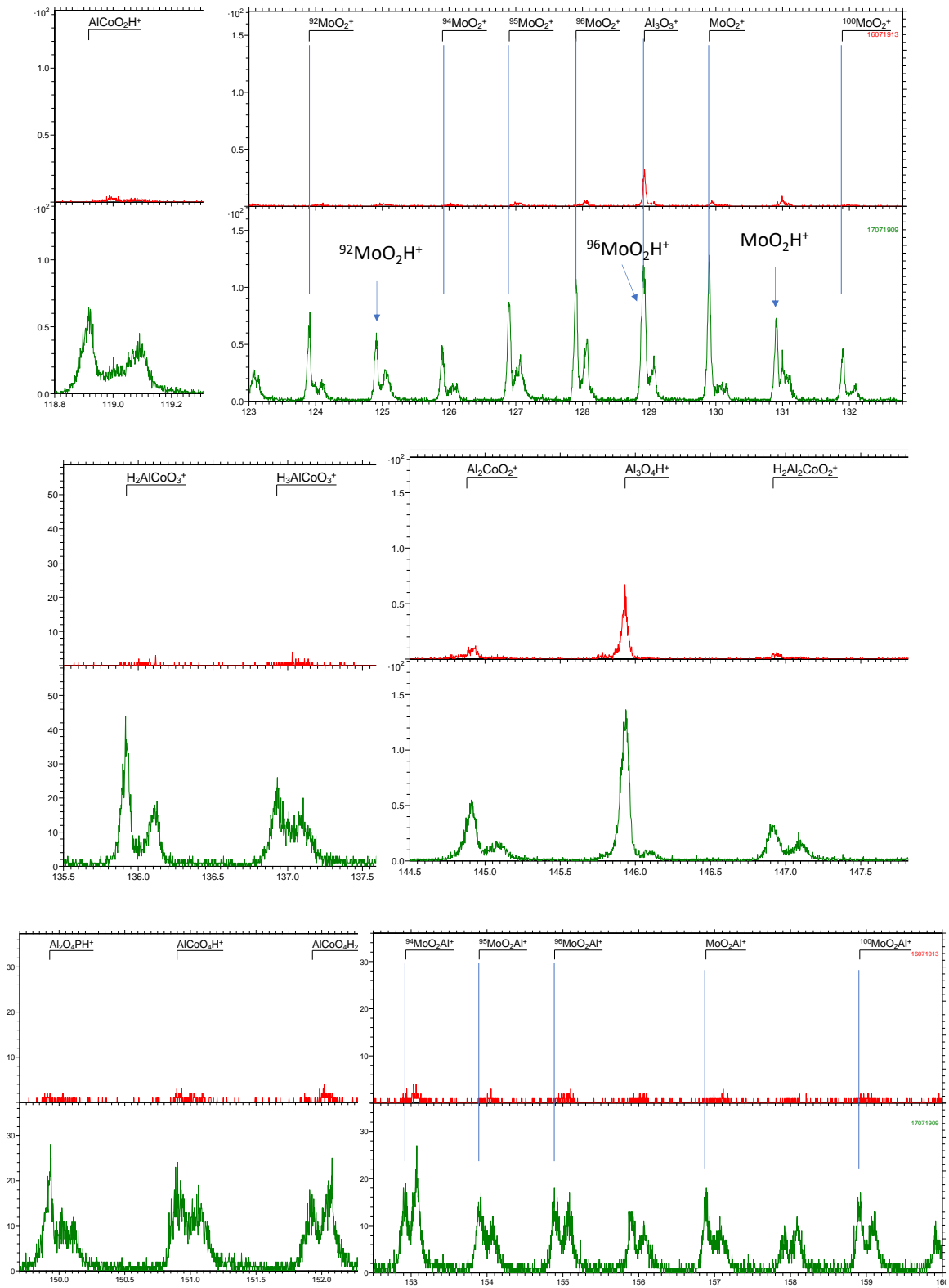


Figure 97 : (suite) Spectres TOF-SIMS en polarité positive en fonction de m/z en **ROUGE** :Al_B et **VERT** :CoMoP/Al_B

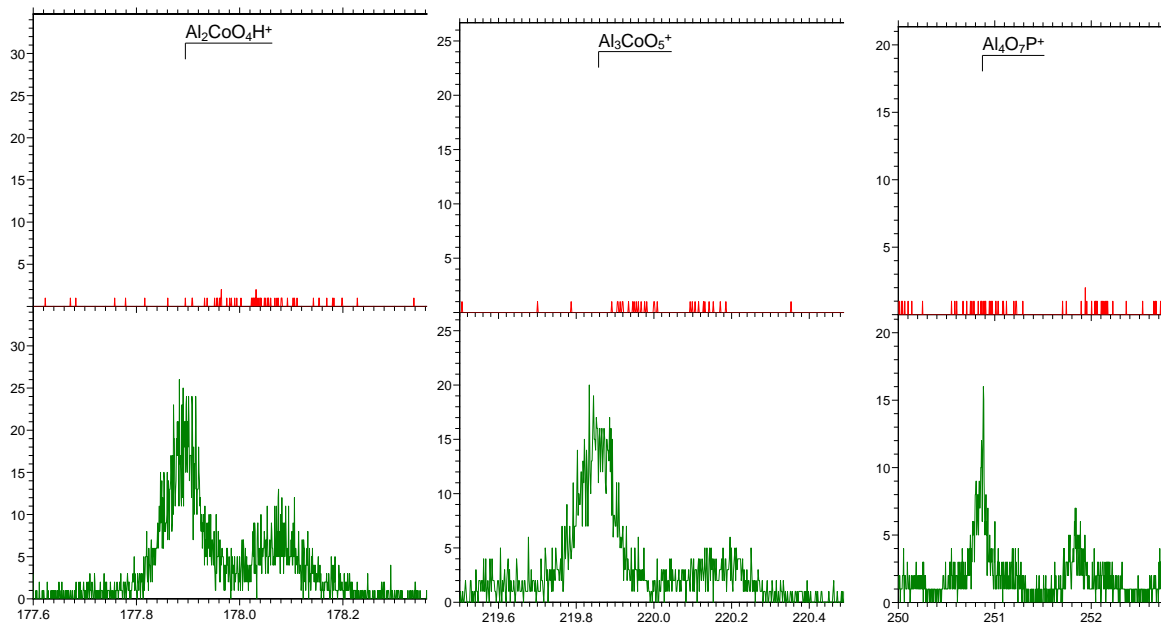
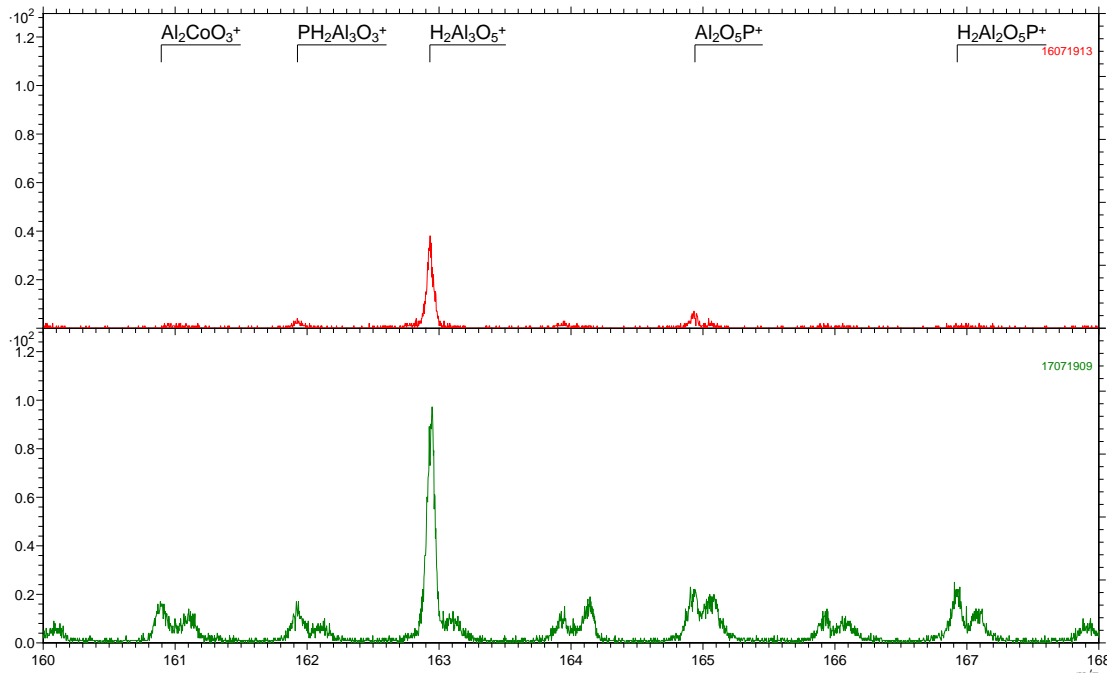


Figure 98 : (suite): Spectres TOF-SIMS en polarité positive en fonction de m/z
 en **ROUGE** : Al_B et **VERT** : $CoMoP/Al_B$

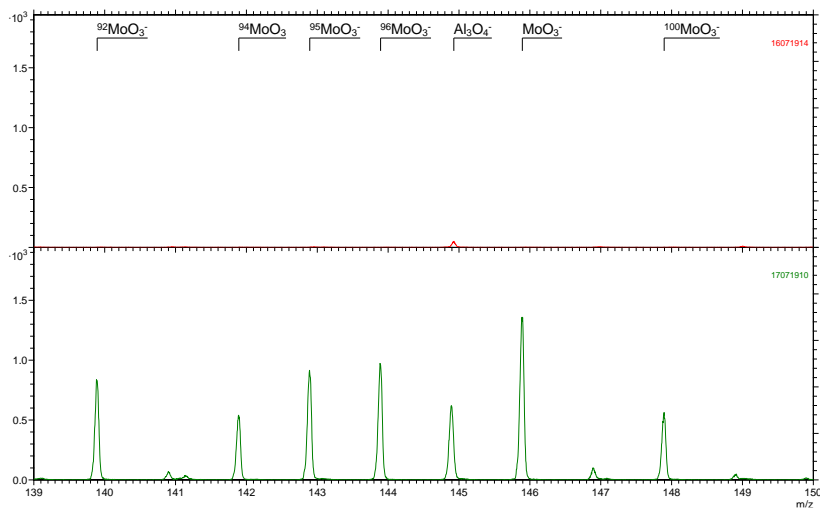
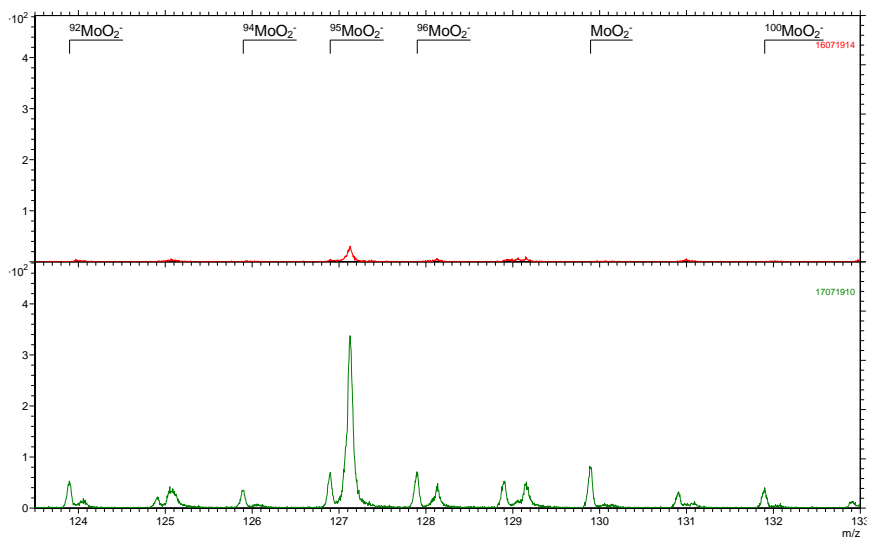
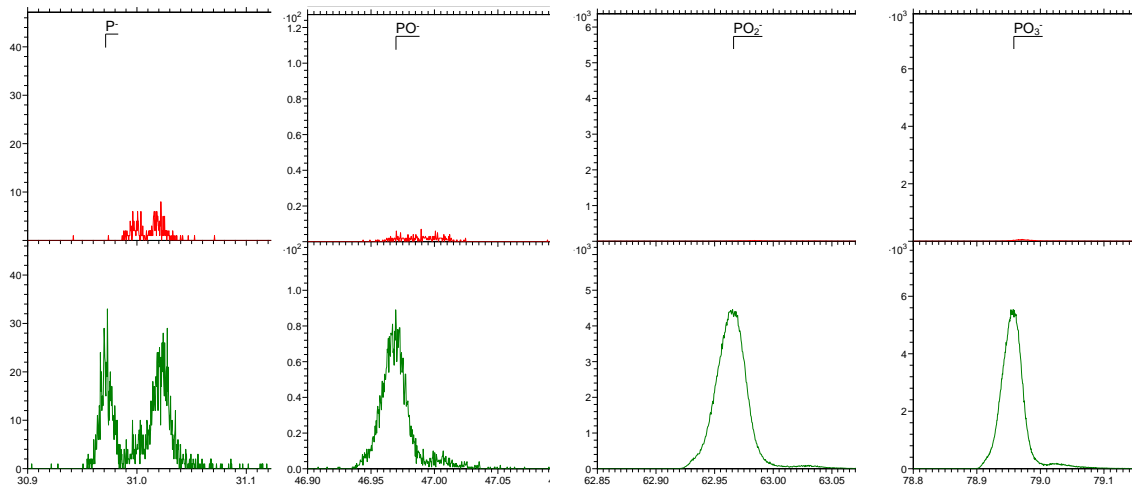


Figure 99 : Spectres TOF-SIMS en polarité négative en fonction de m/z
 en **ROUGE** :Al_B et **VERT** :CoMoP/Al_B

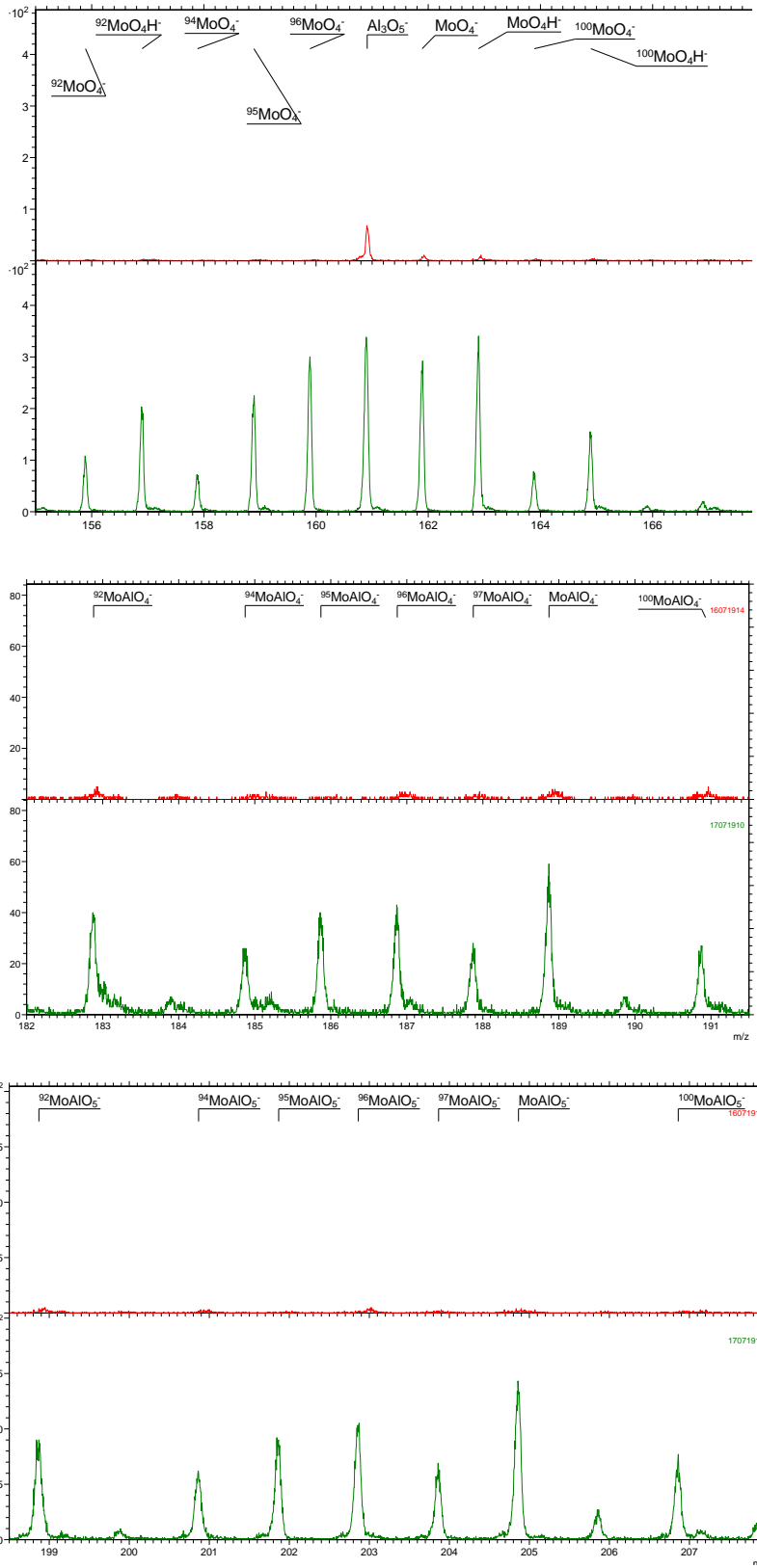


Figure 100 (suite): Spectres TOF-SIMS en polarité négative en fonction de m/z
 en **ROUGE** :Al_B et **VERT** :CoMoP/Al_B

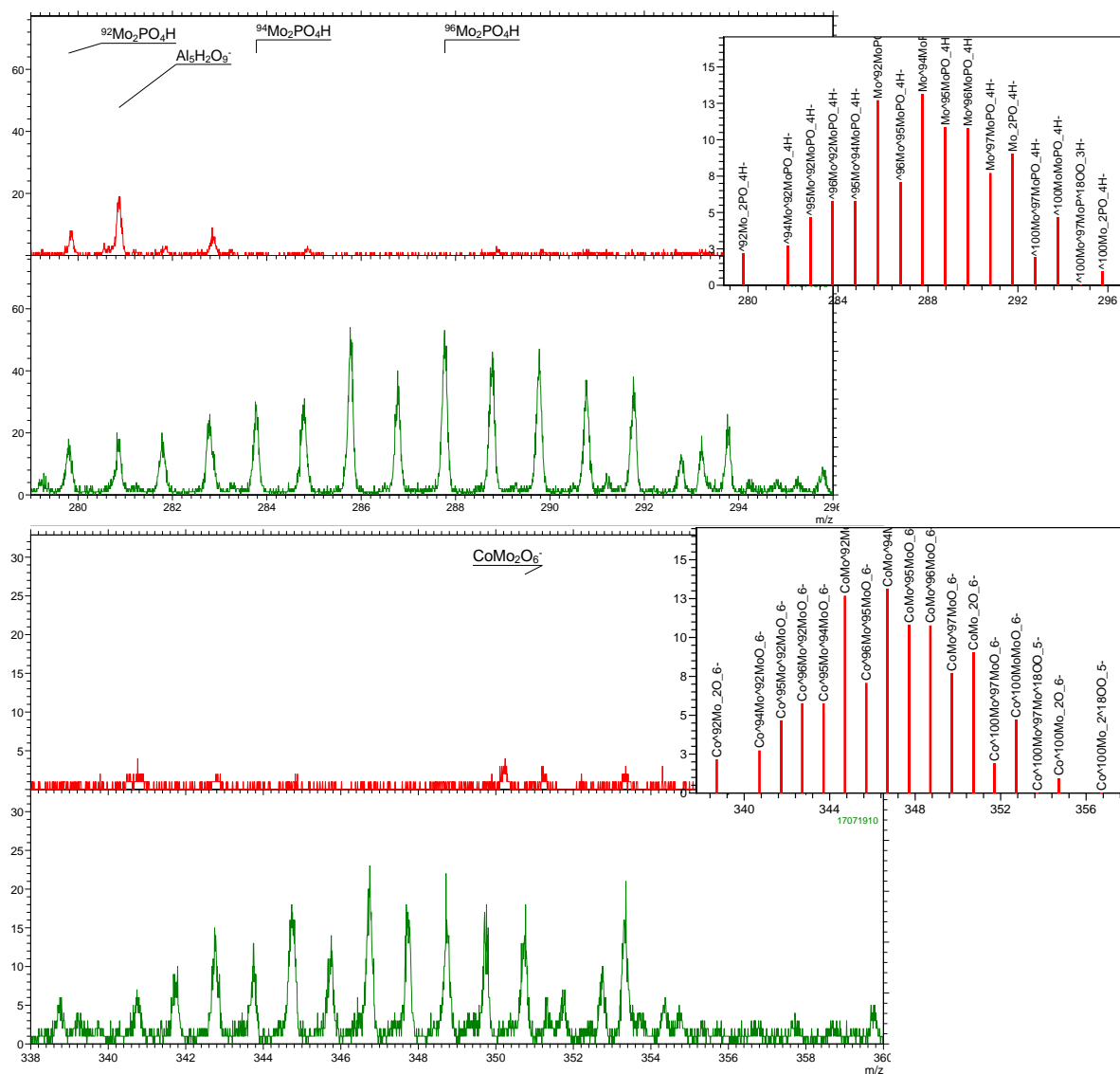


Figure 101 : Spectres TOF-SIMS en polarité négative en fonction de m/z
en **ROUGE** :Al_B et **VERT** :CoMoP/Al_B

Le Tableau 54 récapitule les espèces de polarités positive et négative qui ont été identifiées à la surface du catalyseur CoMoP/Al_B. Tous les pics n'ont pas été identifiés, surtout pour les masses élevées (>300 m/z) en raison d'un trop grand nombre d'interférences isobares, parfois plus de 20 possibilités à une masse donnée. Beaucoup de contaminations organiques viennent perturber le signal et l'analyse des résultats. Cependant, l'analyse des fragments détectés permettent de tirer les informations suivantes :

- Les atomes de Co, Mo et P interagissent tous avec l'alumine ce qui tend à indiquer une bonne dispersion des métaux sur la surface de l'alumine Al_B
- aucun fragment de type CoP ou CoMoP n'est détecté

Tableau 54 : les fragments relatifs au Mo, Co et P détectés pour le catalyseur CoMoP/Al_B

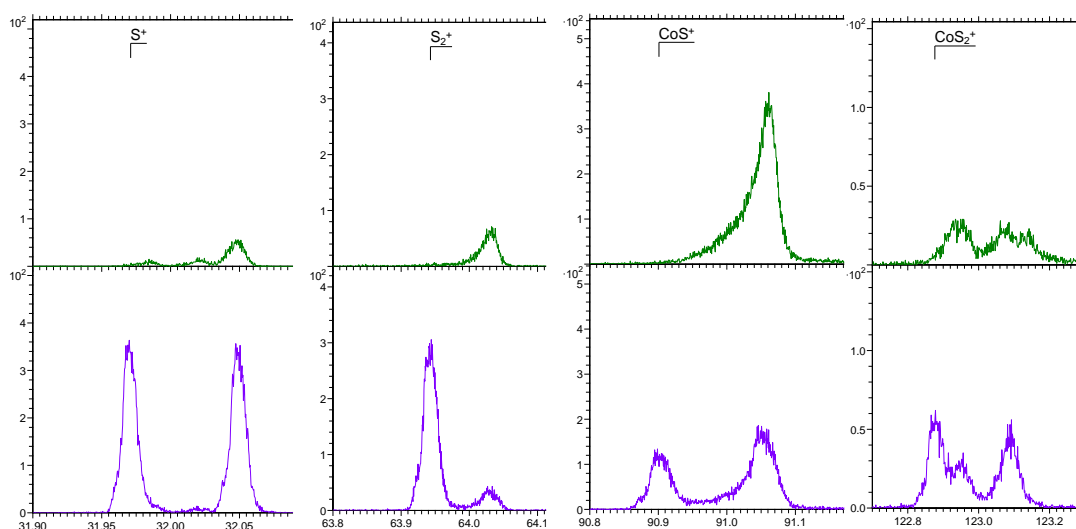
Pics relatifs au :	Fragments détectées
Molybdène Mo	Mo ⁺ , MoO ⁺ , MoO ₂ ⁺ , MoO ₂ H ⁺ , MoO ₂ Al ⁺ , MoAl ₃ O ₇ ⁺ , MoO ₂ ⁻ , MoO ₃ ⁻ , MoO ₄ ⁻ , MoO ₄ H ⁻ , MoAlO ₅ ⁻ , MoAlO ₄ ⁻ , MoAlO ₃ ⁻ , Mo ₃ PO ₄ ⁻ , CoMo ₂ O ₆ ⁻
Cobalt Co	Co ⁺ , CoH ⁺ , CoO ⁺ , CoOH ⁺ , AlCoO ⁺ , Al ₂ CoO ⁺ , AlCoO ₂ H ⁺ , AlCoO ₃ H ₂ ⁺ , AlCoO ₃ H ₃ ⁺ , Al ₂ CoO ₃ ⁺ , Al ₂ CoO ₂ ⁺ , Al ₂ CoO ₂ H ₂ ⁺ , AlCoO ₄ H ⁺ , AlCoO ₄ H ₂ ⁺ , Al ₃ CoO ₅ ⁺ , CoMo ₂ O ₆ ⁻
Phosphore P	P ⁺ , PO ⁺ , PAIO ₃ ⁺ , PAIO ₃ H ⁺ , PAI ₂ O ₄ H ⁺ , PAI ₃ O ₃ H ₂ ⁺ , PAI ₂ O ₅ H ₂ ⁺ , PAI ₂ O ₅ ⁺ , PAI ₄ O ₇ ⁺ , P ⁻ , PO ⁻ , PO ₂ ⁻ , PO ₃ ⁻ , Mo ₂ PO ₄ H ⁻

Une étude TOF-SIMS a été réalisée en comparaison pour le catalyseur CoMoP/Al_B-Si₃. Les fragments détectés sont similaires à ceux observés pour le catalyseur CoMoP/Al_B et aucune différence claire n'a été trouvée entre les 2 catalyseurs. En effet l'intensité du Si détectée reste trop faible pour tirer des conclusions.

8. Comparaison entre CoMoP/Al_B oxyde et CoMoP/Al_B sulfure

Le catalyseur CoMoP/Al_B a été sulfuré ex-situ à pression atmosphérique à 400°C pendant 2h (cf. chapitre 2) puis introduit sans remise à l'air dans la chambre d'analyse. Le but de cette comparaison est de déterminer si l'interaction des feuillets de MoS₂ avec le support est de type électrostatique ou se fait via des ponts Al-O-Mo.

Les Figure 102-Figure 104 montrent la comparaison des résultats obtenus pour CoMoP/Al_B et CoMoP/Al_B sulfurée.



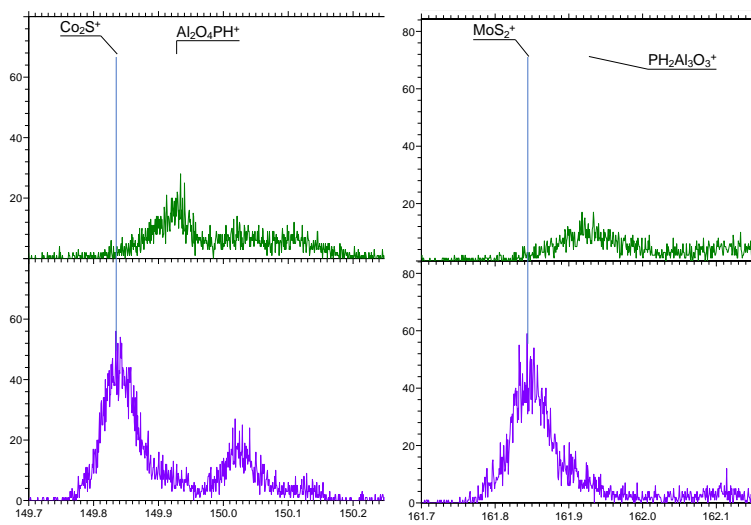
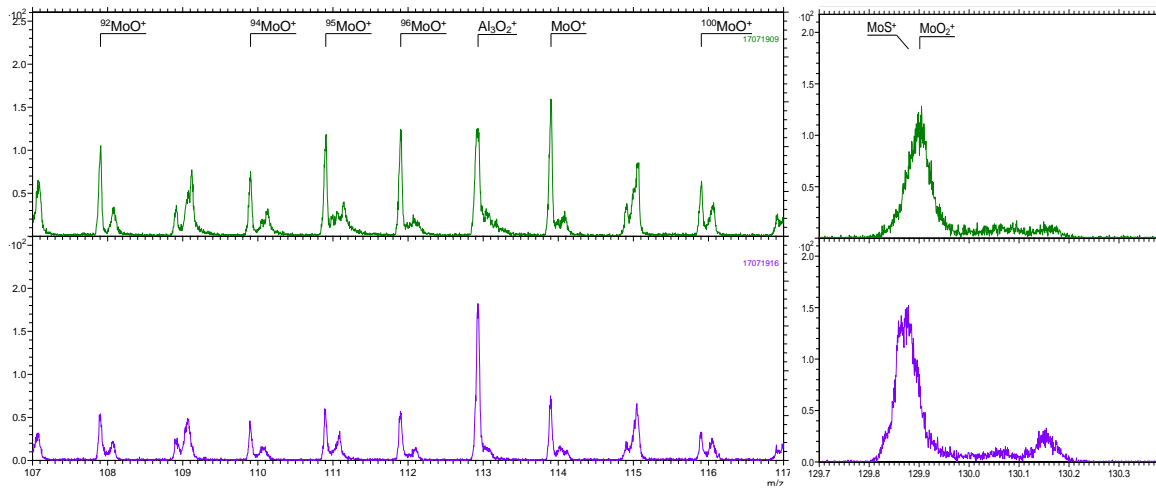


Figure 102 (suite): Spectres TOF-SIMS (polarité positive)
 En **VERT** : CoMoP/Al_B et **BLEU** : CoMoP/Al_B sulfuré

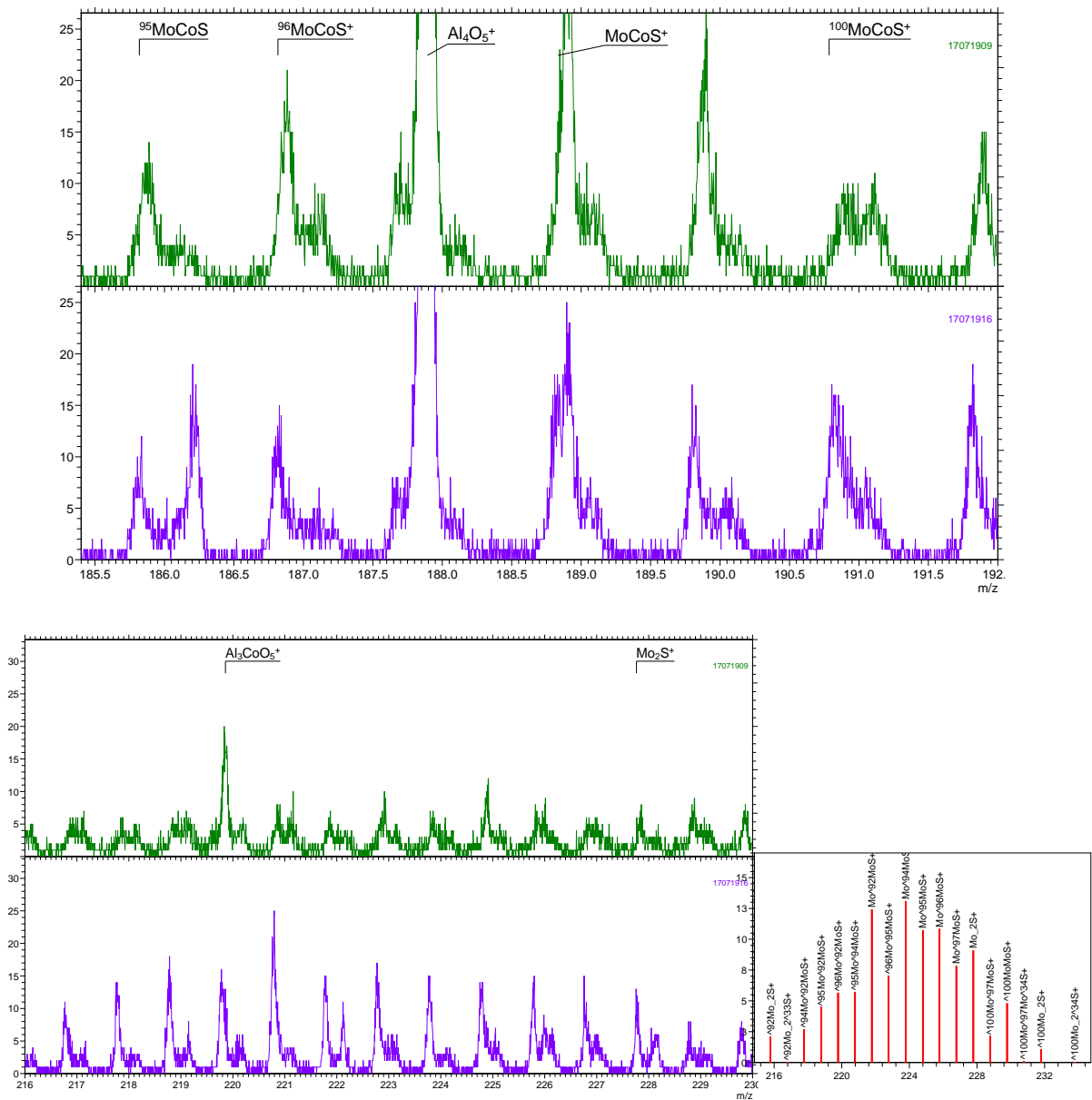


Figure 103 : (suite): Spectres TOF-SIMS (polarité positive)
 En **VERT** : CoMoP/Al_B et **BLEU**: CoMoP/Al_B sulfuré

Les Fragments sulfurés détectés en polarité positive sont principalement: S^+ , S_2^+ , CoS^+ , CoS_2^+ , Co_2S^+ , MoS^+ , MoS_2^+ , $MoCoS^+$, Mo_2S^+ . On observe moins de MoO^+ sur le sulfuré que sur le non sulfuré, la proportion de MoO sur le catalyseur sulfuré est bien plus faible comme attendu. On observe le fragment $MoCoS^+$ témoignant de la sulfuration du catalyseur. En polarité négative, on détecte principalement les fragments suivants : S^- , SO^- , S_2^- , PO_2S^- , $CoOS^-$, CoS_2^- , MoS^- , $MoSO^-$, MoS_2^- , MoS_2O^- . Bien qu'investigué on n'observe pas de fragments AlO_xS_yMo , CoS_xO_yAl ou PO_xAlS_y de façon claire.

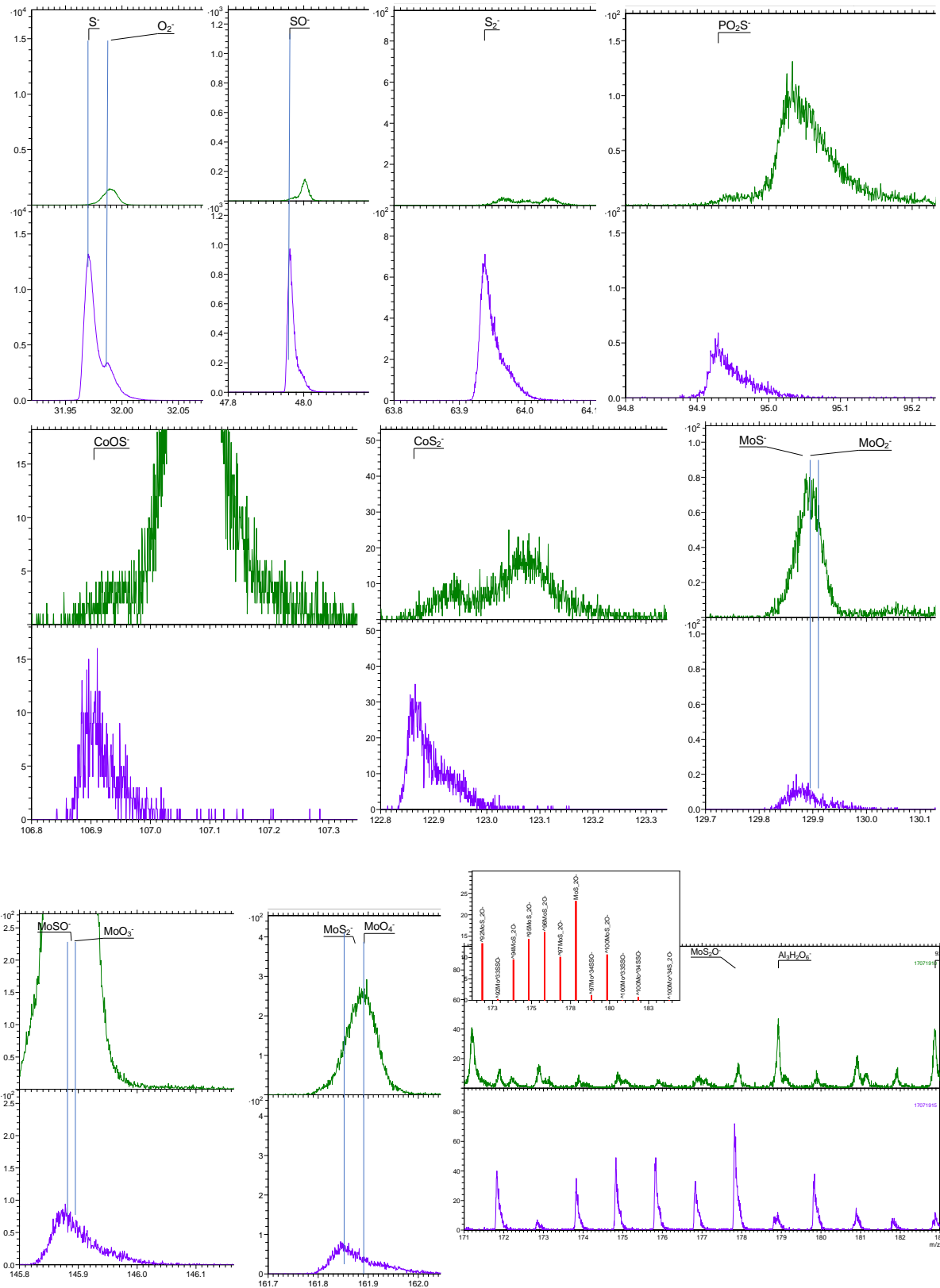


Figure 104 : Spectres TOF-SIMS (polarité négative)
 En **VERT**: CoMoP/Al_B et **BLEU**: CoMoP/Al_B sulfuré

9. Conclusion

Sur le support mixte $\text{Al}_B\text{-Si}_3$, des fragments avec un seul atome de silice Si ont été détectés par analyse ToF-SIMS ce qui pourrait traduire une bonne dispersion du Si sur la surface de l'alumine. La présence de fragments de type $\text{SiO}_x\text{Al}_y\text{H}_z$ tels SiO_2AlH^+ et $\text{SiO}_3\text{AlH}_2^+$ montre une interaction entre la silice et le support Al_B . Ce résultat ne va pas dans le sens de formation de particules de silice, tel que supposé dans les chapitres précédents. Une étude systématique des supports avec une teneur croissante en Si est nécessaire pour conclure sur ce point.

Concernant l'interaction entre les métaux actifs et les supports, l'intensité des pics relatifs au Si étant relativement faible, il n'a pas été possible d'observer de différences claires entre les catalyseurs CoMoP/Al_B et $\text{CoMoP/Al}_B\text{-Si}_3$. Par conséquent il n'est à ce stade pas possible de mettre en évidence d'interaction entre ces métaux et le Si si celle-ci existe.

Par contre pour le catalyseur CoMoP/Al_B , des pics relatifs à Co, Mo et P sont détectés. Tous les éléments interagissent avec Al indiquant une bonne dispersion des éléments sur l'alumine comme cela a été suggéré dans les chapitres précédents. Aucun fragment de type CoP ou CoMoP n'est détecté. On détecte principalement des fragments de type Mo-O-Mo et Mo-O-Al alors que très peu de fragments Mo-O-P sont observés. Ces résultats sont donc en accord avec la dissociation des phosphomolybdates (présents dans la solution d'imprégnation) et l'interaction des molybdates résultants avec le support.

De plus un fragment de type Co-O-Mo est détecté. L'interaction entre Co et Mo dans le précurseur oxyde est suspectée depuis longtemps dans la littérature. La détection de ce fragment la met en évidence. Néanmoins une étude plus systématique est nécessaire pour vérifier si ce résultat est significatif.

Concernant les catalyseurs sulfurés, aucun fragment de type $\text{AlO}_x\text{S}_y\text{Mo}$, $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{Al}$ n'a été détecté. Ceci semble donc plutôt montrer que les feuilletts de phase active interagissent électrostatiquement avec l'alumine et non via des ponts Al-O-Mo par exemple. On remarque également qu'on observe des fragments de type Co-Mo-S confirmant la présence de la phase active CoMoS.

Chapitre 7 : Caractérisations et performances HDS de catalyseurs CoMoP oxydes et sulfures supportés sur SBA-15 modifiée par l'alumine.

Dans ce chapitre notre travaux se sont concentrés sur l'utilisation d'une silice mésoporeuse la SBA-15 comme support des catalyseurs HDS. Ces matériaux intéressants possèdent un grand diamètre de pores (60-100 Å ou plus) et une surface spécifique significativement plus élevée que celle du support conventionnel alumine [1]. Malheureusement, le principal inconvénient des matériaux à base de silice est leur faible stabilité dans les conditions de fonctionnement. Afin d'améliorer l'acidité et la stabilité des silices mésoporeuses, la substitution des atomes Si^{4+} par des ions Ti^{4+} , Zr^{4+} ou Al^{3+} dans les parois des pores a été intensivement étudiée [2]. Dans ce chapitre, une étude a porté sur la modification de la SBA-15 par l'alumine en utilisant le tri-sec-butoxyde d'aluminium et le nitrate d'aluminium comme précurseur d'alumine, et nous avons fait le choix d'une teneur de 28% MoO_3 pour préparer des catalyseurs $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al-SBA}$ avec une teneur de 4 et 12 Al/nm^2 . Le but est de vérifier s'il est possible de combiner les propriétés texturales de la SBA (grand volume poreux notamment permettant d'imprégner de grandes quantités de métaux) et les propriétés « dispersantes » de l'alumine.

1. Les supports utilisés

La synthèse du support SBA-15 est basée sur la méthode de Zhao et al. [3]. Puis lorsque le support est synthétisé, des solutions de nitrate d'aluminium sont préparées. Nous avons choisi d'étudier les teneurs correspondants à 4 et 12 Al/nm^2 . Avec la solution de nitrate comme précurseur d'alumine, une teneur de 12 Al/nm^2 peut être atteinte car le précurseur est très soluble dans l'eau. Une deuxième méthode consiste à utiliser une solution de butoxyde d'aluminium tri-sec (ASB) en utilisant le 2-butanol comme solvant. La teneur étudiée est de 4 Al/nm^2 puisque notre étude a montré qu'au-delà de 5 Al/nm^2 , il est difficile de préparer des solutions ASB-butanol en raison de la mauvaise solubilisation du précurseur ASB dans le 2-butanol. Une imprégnation à sec de la SBA-15 par les solutions ainsi préparées est effectuée suivie d'une maturation, d'un séchage et d'une calcination.

Les supports préparés ont été étudiés par analyse BET-BJH et les résultats sont présentés dans le Tableau 55 et la Figure 105

Tableau 55 : Les supports préparés en utilisant SBA-15 comme support de départ

	Précurseur d'alumine	Teneur en Al (Al/nm ²)	%massique en Al ₂ O ₃	S _{BET} (m ² /g support)	S _{BET} (m ² /g SBA)	V _p (mL/g)
SBA	-----	-----	-----	1090	1090	5.7
Al ₄ -SBA _{ASB}	ASB	4 Al/nm ²	25	630	840	4.5
Al ₄ -SBA _{nitrate}	Nitrate d'aluminium	4Al/nm ²	25	592	789	4.3
Al ₁₂ -SBA _{nitrate}	Nitrate d'aluminium	12Al/nm ²	50	342	684	2.4

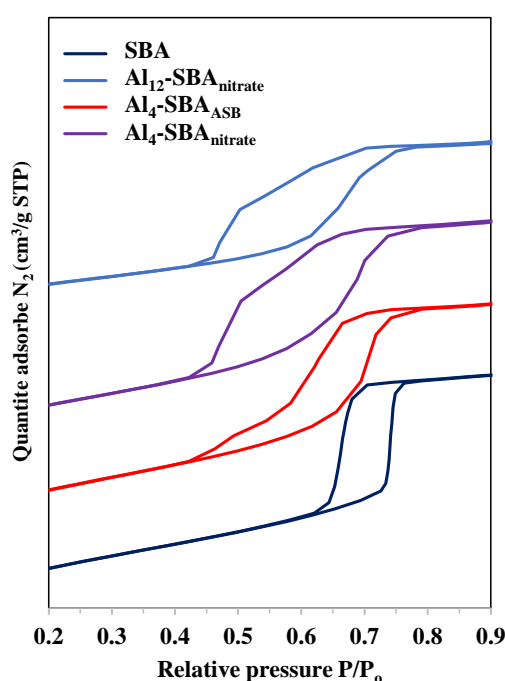


Figure 105 : isothermes d'adsorption-désorption de N₂ des supports SBA et Al-SBA

Après l'introduction de l'alumine, comme attendu on observe une baisse de la surface spécifique et du volume poreux. Cette diminution a été rapportée par plusieurs auteurs pour le support Al-SBA avec d'autres précurseurs d'alumine (isopropoxyde d'aluminium et AlCl₃) [4–6]. Il est important de noter que la masse d'alumine introduite (en supposant que l'Al soit sous la forme Al₂O₃) est, à ces teneurs, très importante (25% à 4 Al/nm², 50% à 12 Al). En effet, la SBA de départ a une surface très élevée ce qui implique de grandes quantités de matière d'Al imprégné. Si on suppose que cette « alumine » ne développe qu'une surface négligeable par rapport à celle de la SBA, il est normal que la surface par g de support diminue donc d'au moins 25% pour 4 Al et d'au moins 50% pour 12 Al. Dans notre cas, par g de support la diminution de surface est d'environ 40% pour 4 Al et 70% pour 12 Al. Ceci signifie donc qu'une partie importante de la

porosité de la SBA est bouchée par l'ajout d'Al. Ceci est confirmé lorsque la surface est calculée par g de SBA (c'est-à-dire la surface corrigée de la masse d'alumine). Les valeurs obtenues permettent d'estimer qu'environ 20-25% de la porosité n'est plus accessible pour 4 Al et environ 40% pour 12 Al.

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ correspondantes dans la Figure 105 présentent une isotherme classique de type IV avec une boucle d'hystérésis H1 apparaissant dans une plage P/P₀ entre 0.60-0.85, associée aux larges pores. Après l'insertion d'Al, les supports présentent de larges boucles d'hystérésis décalées vers des valeurs P/P₀ plus basses. Ceci suggère que les pores sont partiellement bloqués par l'ajout d'Al en accord avec la baisse de la surface spécifique observée.

Les supports ont été caractérisés par diffraction des rayons X aux petits angles. La Figure 106 montre que le support SBA-15 présente trois pics de diffractions distinctes dans l'intervalle de 0.5-2.0°, indexés comme les plans (1 0 0), (1 1 0) et (2 0 0) de la structure hexagonale (2D groupe p6mm). Ce résultat est en accord avec les travaux de Zhao et al [3] et confirme que notre SBA-15 est constituée d'une structure poreuse bien ordonnée. Après l'ajout de Al, l'intensité des pics a diminué. Cela est dû à la perte partielle de la périodicité de la mésostructure.

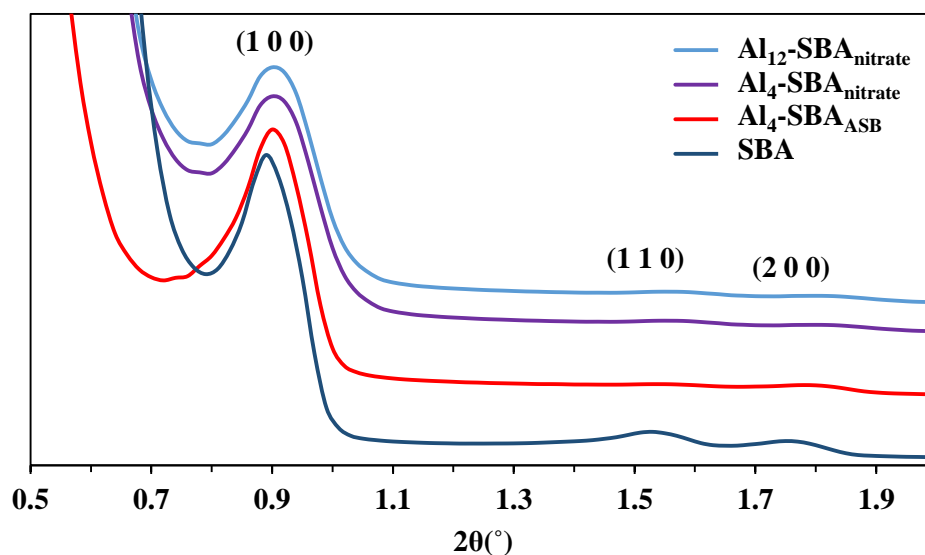


Figure 106 : Diffractogrammes DRX aux petits angles des supports SBA-15 et Al-SBA-15

Une étude DRX dans le domaine 10-90 ° a également été réalisée. La silice présente un large pic de diffraction des rayons X dans la région des grands angles à environ 22,5° (JCPDS 01-086-1561) [7]. Ce pic est bien confirmé sur tous les substrats préparés. Aucun pic

caractéristique de l'alumine n'apparaît, ce qui suggère qu'on n'observe pas la formation d' Al_2O_3 à la surface d'alumine (Figure 107).

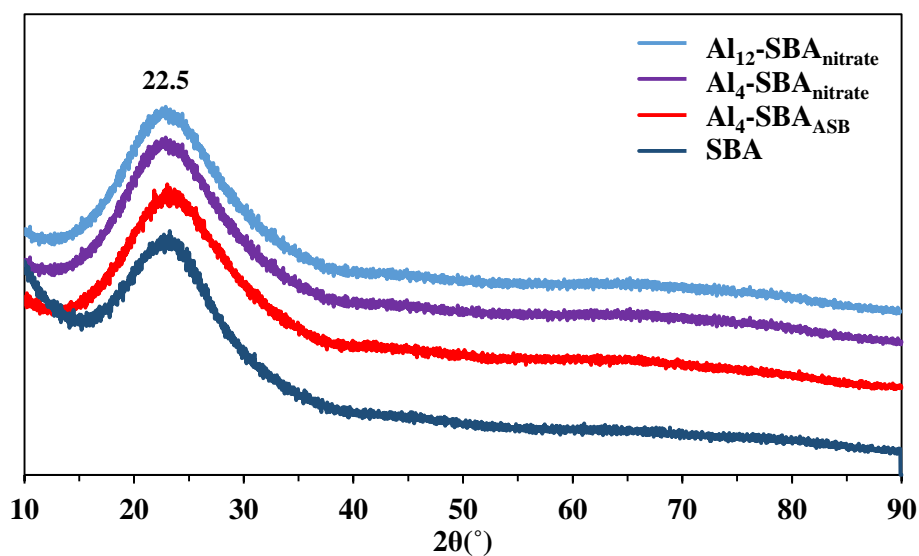


Figure 107 : Diffractogrammes DRX aux grands angles des supports SBA-15 et Al-SBA-15

2. Les catalyseurs $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al-SBA}$

2.1 Préparations des catalyseurs

Quatre catalyseurs $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al}_x\text{-SBA}_y$ ont été préparés par imprégnation à sec des supports précédents par une solution à base de HMA, afin d'obtenir une teneur massique de 28% MoO_3 suivie des étapes maturation, séchage et calcination (cf. chapitre 2).

Le Tableau 56 ci-contre présente l'ensemble des catalyseurs préparés ainsi que leurs surfaces spécifiques par g de catalyseur et par g de SBA.

La quantité relative de phase active imprégnée à la teneur étudiée en Mo représente environ 50% en masse. On observe donc par g de catalyseur une baisse de l'aire spécifique très importante. Cependant si on compare par g de SBA la surface de ces catalyseurs par rapport à l'aire des supports de départ on s'aperçoit à nouveau que la diminution très importante observée ne peut être due qu'à un bouchage supplémentaire de pores. Les propriétés texturales sont donc largement affectées par l'imprégnation de la phase oxyde.

Tableau 56 : catalyseurs préparés en utilisant SBA-15 comme support de départ et surfaces spécifiques. La surface du support seul est ajouté pour comparaison.

<i>Catalyseurs</i>	<i>Support seul</i> (<i>m²/g SBA</i>)	<i>S_{BET}</i> (<i>m²/g cata</i>)	<i>S_{BET}</i> (<i>m²/g SBA</i>)
<i>CoMo₂₈P/SBA</i>	1090	282	499
<i>CoMo₂₈P/Al₄-SBA_{ASB}</i>	840	193	457
<i>CoMo₂₈P/Al₄-SBA_{nitrate}</i>	789	158	374
<i>CoMo₂₈P/Al₁₂-SBA_{nitrate}</i>	684	124	442

2.2 Caractérisations des précurseurs oxydes CoMo₂₈P/Al_x-SBA_y

2.2.1 Diffraction des Rayons X

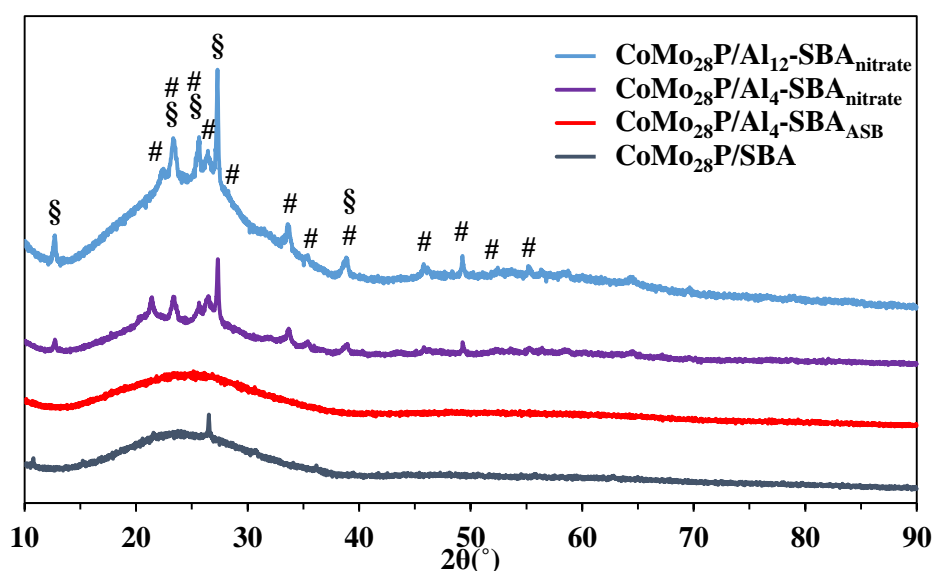


Figure 108 : DRX des catalyseurs CoMo₂₈P/Al_x-SBA_y

L'analyse DRX de tous les catalyseurs calcinés présentée dans la Figure 108 montre un pic large vers 22,5° caractéristique de SiO₂. Aucun pic d'Al₂O₃ n'est observé.

L'utilisation du nitrate d'aluminium comme précurseur d'alumine induit l'apparition des pics caractéristiques de MoO₃ (§). Sur les diffractogrammes de ces catalyseurs on observe également des pics (#) caractéristiques de l'espèce β-CoMoO₄. Avec le précurseur ASB, les espèces MoO₃ et CoMoO₄ ne sont pas observées.

2.2.2. Spectroscopie RAMAN

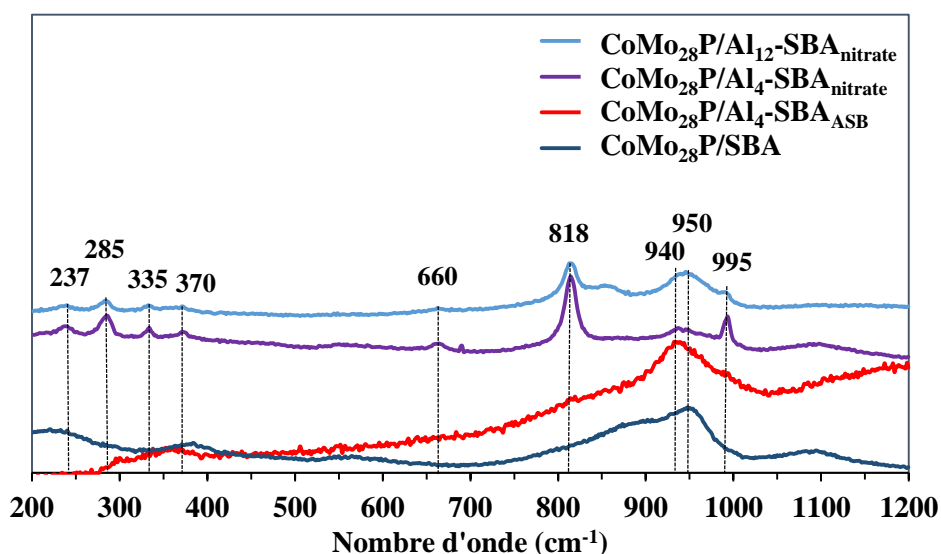


Figure 109 : Spectres RAMAN des catalyseurs CoMo₂₈P/Al_x-SBA_y

Les spectres RAMAN des catalyseurs CoMo₂₈P/SBA et CoMo₂₈P/Al₄-SBA_{ASB} présentés à la Figure 109 montrent des raies larges vers 880 et 950 cm⁻¹ et vers 350 cm⁻¹ qui mettent en évidence la présence de polymolybdates dispersés, comme déjà indiqué dans les chapitres précédents. Pour les deux catalyseurs CoMo₂₈P/Al₄-SBA_{nitrate} et CoMo₂₈P/Al₄-SBA_{nitrate}, les spectres présentent les raies des 2 oxydes massiques β-CoMoO₄ (819, 872, ~938-950 cm⁻¹), et MoO₃ (237, 285, 334, 371, 661, 819, 995 cm⁻¹), indiquant une mauvaise dispersion du Co et du Mo. Ces résultats sont en accord avec les résultats DRX.

2.2.3. Spectroscopie UV-Visible

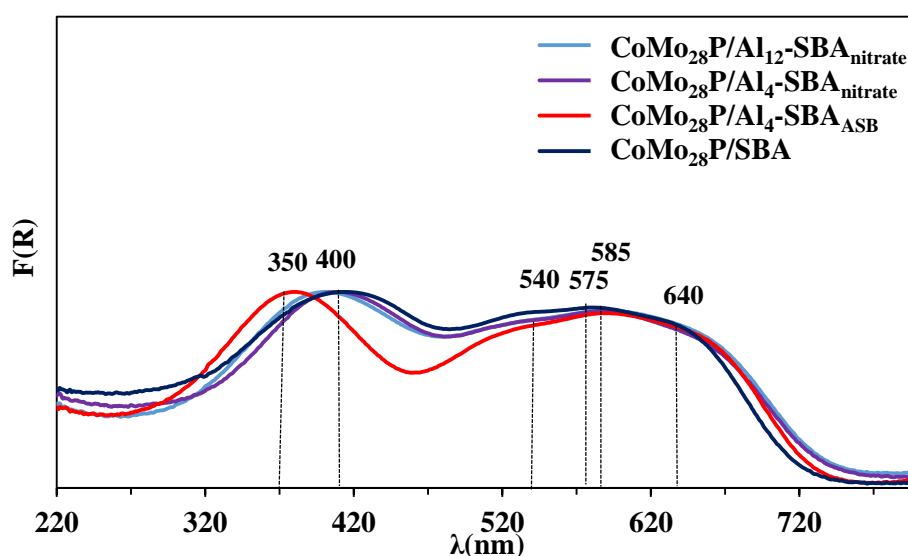


Figure 110 : les spectres UV-vis de $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al}_x\text{-SBA}_y$

La Figure 110 montre les spectres UV-vis des catalyseurs $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al}_x\text{-SBA}_y$.

On observe pour tous les catalyseurs une bande large d'absorption entre 270 et 470 nm. Cette bande pourrait être attribuée au molybdène (transfert de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$) ou à du cobalt en coordination octaédrique. On observe également un triplet de bandes dans la gamme 500-700 nm caractéristiques des espèces tétraédriques de Co.

Les spectres UV-vis des catalyseurs CoMo_{28}P supportés diffèrent cependant en fonction du précurseur d'Al utilisé. Pour le catalyseur $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al}_4\text{-SBA}_{\text{ASB}}$ la bande large à basse longueurs d'onde est décalée vers 350 nm ce qui pourrait suggère que l'incorporation de Al en utilisant l'ASB conduit à un précurseur oxyde différent comparativement aux 3 autres catalyseurs dont les spectres sont très similaires.

Même si ces spectres ne sont pas complètement interprétés, ces résultats pourraient être en accord avec une meilleure dispersion des espèces de Mo et Co telle qu'observé pour le catalyseur $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al}_4\text{-SBA}_{\text{ASB}}$ par DRX et RAMAN. Il est à noter qu'un effet similaire a été observé pour un catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_{10}\text{-SBA}$ en utilisant le isopropoxyde d'aluminium comme précurseur [6].

2.2.4. Etude de la dispersion par XPS

Nous avons réalisé une étude XPS sur les différents catalyseurs oxydes $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al}_x\text{-SBA}_y$. Les énergies de liaison (non présentées ici) caractérisent un environnement oxyde pour de tous les éléments. Le Tableau 57 reporte les valeurs des rapports théoriques et XPS $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Si}}$, $n_{\text{Co}}/n_{\text{Si}}$, $n_{\text{P}}/n_{\text{Si}}$ et $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$.

Tableau 57 : les rapports atomiques n_{Mo}/n_{Si} , n_{Co}/n_{Si} , n_P/n_{Si} et n_{Al}/n_{Si} des catalyseurs oxydes $CoMo_{28}P/Al_x-SBA_y$.

CoMo₂₈P	SBA		Al₄-SBA_{ASB}		Al₄-SBA_{Nitrate}		Al₁₂-SBA_{Nitrate}	
	<i>The.</i>	<i>XPS</i>	<i>The.</i>	<i>XPS</i>	<i>The.</i>	<i>XPS</i>	<i>The.</i>	<i>XPS</i>
<i>n_{Mo}/n_{Si}</i>	0.21	0.042	0.28	0.24	0.28	0.12	0.42	0.17
<i>n_{Co}/n_{Si}</i>	0.083	0.017	0.11	0.13	0.11	0.029	0.17	0.076
<i>n_P/n_{Si}</i>	0.15	0.047	0.19	0.48	0.19	0.11	0.29	0.25
<i>n_{Al}/n_{Si}</i>	-----	-----	0.40	0.69	0.40	0.11	1.2	0.24

Des différences peuvent être notées entre le catalyseur $CoMo_{28}P/Al_4-SBA_{ASB}$ et les autres. Les catalyseurs $CoMo_{28}P/SBA$, $CoMo_{28}P/Al_4-SBA_{nitrate}$ et $CoMo_{28}P/Al_{12}-SBA_{nitrate}$ présentent une mauvaise dispersion des métaux sur la surface du support (rapports XPS n_{Mo}/n_{Si} , n_{Co}/n_{Si} , n_P/n_{Si} –très- inférieurs aux rapports théoriques). A l’opposé, le catalyseur $CoMo_{28}P/Al_4-SBA_{ASB}$ présente des rapports XPS similaires voire supérieurs aux rapports théoriques ce qui montre en accord avec le RAMAN et la DRX une bonne dispersion des éléments sur le support Al_4-SBA_{ASB} . Il est à noter que le catalyseur supporté par la SBA-15 présente la plus faible dispersion des Mo, Co et P (rapports XPS les plus éloignés des rapports théoriques). Ces résultats ne semblent pas pouvoir pas être directement corrélés avec les caractérisations précédentes (RAMAN, DRX). Par conséquent, un travail supplémentaire est nécessaire pour comprendre comment et sous quelle forme sont répartis ces éléments à la surface de cette SBA.

Ces résultats peuvent être rapprochés de la dispersion de l’aluminium. En effet, le seul solide pour lequel le rapport $(n_{Al}/n_{Si})_{XPS}$ est supérieur au théorique est le solide $CoMo_{28}P/Al_4-SBA_{ASB}$. Cette meilleure dispersion de l’Al peut alors être un paramètre déterminant pour la dispersion des Mo, Co et P (rôle dispersant de l’alumine).

2.3 Caractérisations des catalyseurs sulfurés

Les catalyseurs ont été sulfurés (cf. chapitre 2) et caractérisés par XPS afin de quantifier le nombre de sites actifs (nombre de Co en $CoMoS$) et de relier ces résultats aux performances catalytiques. Le calcul du taux de substitution des atomes de Mo des bords et des coins des feuillettes de MoS_2 par du Co en décoration (Tableau 58) n’a pas pu être fait car ces échantillons n’ont pas pu être caractérisés par TEM et la taille des nano-cristallites de MoS_2 promu n’est pas connue. La méthode utilisée pour la quantification est la même que celle déjà présentée et utilisée avec les catalyseurs $CoMoP/Al-Si$.

Tableau 58 : les résultats obtenus pour les catalyseurs sulfurés.

CoMo ₂₈ P	SBA		Al ₄ -SBA _{ASB}		Al ₄ -SBA _{Nitrate}		Al ₁₂ -SBA _{Nitrate}	
	oxyde	sulfure	oxyde	sulfure	oxyde	sulfure	oxyde	sulfure
n _{Mo} /n _{Si}	0.042	0.039	0.24	0.21	0.12	0.11	0.17	0.18
n _{Co} /n _{Si}	0.017	0.019	0.13	0.17	0.029	0.066	0.076	0.13
n _P /n _{Si}	0.047	0.049	0.48	0.44	0.11	0.11	0.25	0.25
n _{Al} /n _{Si}	-----	-----	0.69	0.64	0.11	0.12	0.24	0.41
n CoMoS	0.34×10 ¹⁹		3.92×10 ¹⁹		1.79×10 ¹⁹		1.80×10 ¹⁹	

Ce tableau montre :

- Que le catalyseur CoMo₂₈P/Al₄-SBA_{ASB} conserve la même répartition des métaux après sulfuration et conduit au plus grande nombre de sites actifs
- Que pour les trois autres catalyseurs la dispersion des éléments reste faible avec des rapports XPS largement inférieurs aux rapports théoriques (même si une augmentation des (n_{Co}/n_{Si})_{XPS} est observée après sulfuration)
- Le rapport (n_{Al}/n_{Si})_{XPS} n'évolue pas pendant la sulfuration (sauf pour le Al₁₂). L'énergie de liaison de l'Al reste identique à celle observée dans le précurseur oxyde et reste donc comme attendu caractéristique d'un Al en environnement oxyde.

3. Corrélation performances catalytiques/Caractérisations

Le Tableau 59 reporte les taux de conversion obtenus en HDS du thiophène et la quantité de sites actifs promus pour 200 mg de catalyseur CoMo₂₈P/Al_x-SBA_y (quantité de catalyseur introduite dans le réacteur).

Tableau 59 : Taux de conversion en HDS du thiophène et nombre de sites CoMoS des CoMo₂₈P/Al_x-SBA_y.

CoMo ₂₈ P	SBA	Al ₄ -SBA _{ASB}	Al ₄ -SBA _{Nitrate}	Al ₁₂ -SBA _{Nitrate}
n CoMoS	0.34×10 ¹⁹	3.92×10 ¹⁹	1.79×10 ¹⁹	1.80×10 ¹⁹
Conversion (%)	1.3	10	5	5

Le taux de conversion le plus élevé (10 %) est obtenu avec le catalyseur CoMo₂₈P/Al₄-SBA_{ASB}. Ce résultat est en accord avec la caractérisation des catalyseurs qui a montré que ce catalyseur présentait la meilleure dispersion des métaux à l'état oxyde et sulfuré ainsi que le plus grand nombre de sites actifs.

Les catalyseurs $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al}_4\text{-SBA}_{\text{nitrate}}$ et $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al}_{12}\text{-SBA}_{\text{nitrate}}$ présentent quant à eux un taux de conversion similaire en HDS du thiophène (5%). Ce résultat est en accord avec un nombre de sites actifs voisin pour ces 2 catalyseurs.

Le catalyseur $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{SBA}$ dont la dispersion semble la plus faible est celui dont le nombre de sites actifs est le plus faible, avec un taux de conversion de 1.3% (Tableau 59).: Taux de conversion en HDS du thiophène et nombre de sites CoMoS des $\text{CoMo}_{28}\text{P}/\text{Al}_x\text{-SBA}_y$.

La Figure 111 représente l'évolution du taux de conversion en fonction du nombre de sites promus. Une corrélation linéaire est observée entre ces deux grandeurs. Par conséquent, sur ces systèmes, l'activité catalytique est également directement liée aux nombre de sites actifs promus. Or, ce nombre de sites semble être en lien avec la dispersion des métaux à l'état oxyde (et donc à l'état sulfure). L'ajout d'aluminium sur la SBA induit une forte amélioration de la dispersion du Mo et du Co, dispersion d'autant plus élevée que l'aluminium est lui-même dispersé. L'énergie de liaison de l'aluminium étant compatible avec la présence d'alumine à la surface ($\text{BE} \sim 75 \text{ eV}$), on peut supposer que le dépôt de cet élément sous la forme d'un recouvrement de type « monocouche » (via l'imprégnation d'ASB) permet d'optimiser la dispersion des entités oxo et ainsi de favoriser la formation de la phase active après sulfuration. Une étude complémentaire est cependant nécessaire pour caractériser / quantifier plus précisément ces matériaux (état du Co...) et confirmer ces hypothèses.

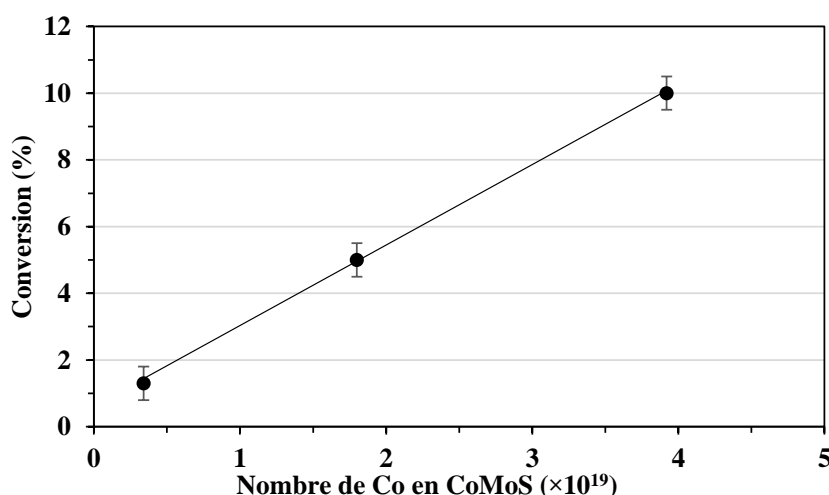


Figure 111 : Corrélation linéaire entre le taux de conversion et le nombre de sites actifs promus

4. Conclusion

L'ajout de Al au support SBA-15 en utilisant le nitrate d'aluminium ou l'aluminium sec-butoxyde comme précurseur a été étudié à l'état d'oxyde et sulfure pour la préparation de catalyseurs de type CoMo_{28}P (28 % de MoO_3).

Les résultats soulignent que cette addition au support SBA-15 conduit à une bonne dispersion de l'Al (sous forme oxyde) et induit une plus grande dispersion des espèces d'oxyde de Mo et de Co dans le cas du précurseur ASB. Cette meilleure dispersion est préservée après sulfuration. Le dépôt d'Al par imprégnation de nitrate induit une mauvaise dispersion de l'Al. Dans ce cas seule une amélioration de la dispersion des métaux (Mo et Co) est constatée mais celle-ci reste limitée.

Les résultats d'activités en HDS du thiophène soulignent également qu'une amélioration de l'activité HDS est observée après ajout d'Al. Ce gain de conversion est directement lié à la dispersion améliorée des Mo et Co conduisant à un nombre de sites actifs promus plus élevé. Une corrélation linéaire est observée entre nombre de sites CoMoS et taux de conversion, ce qui semble montrer qu'un paramètre clé pour optimiser ces catalyseurs est la dispersion des métaux.

Ce travail préliminaire montre que le dépôt selon un recouvrement de type « monocouche » d'alumine à la surface de la SBA est une voie envisageable pour optimiser cette dispersion sur ce type de support aux propriétés texturales très élevées.

D'autres travaux sont en cours pour compléter cette étude comme une analyse par adsorption de pyridine, et analyse TEM des catalyseurs sulfurés. Le dépôt de l'Al sera également étudié pour optimiser la préparation du support modifié.

5. Références

1. Huirache-Acuña, R.; Nava, R.; Peza-Ledesma, C.L.; Lara-Romero, J.; Alonso-Núñez, G.; Pawelec, B.; Rivera-Muñoz, E.M. SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review. *Materials (Basel)* **2013**, *6*, 4139–4167, doi:10.3390/ma6094139.
2. Trong On, D.; Desplandier-Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S. Perspectives in Catalytic Applications of Mesostructured Materials. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *253*, 545–602, doi:10.1016/S0926-860X(03)00195-9.
3. Zhao, null; Feng, null; Huo, null; Melosh, null; Fredrickson, null; Chmelka, null; Stucky, null Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, *279*, 548–552, doi:10.1126/science.279.5350.548.
4. Gómez-Cazalilla, M.; Mérida-Robles, J.M.; Gurbani, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. Characterization and Acidic Properties of Al-SBA-15 Materials Prepared by Post-Synthesis Alumination of a Low-Cost Ordered Mesoporous Silica. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180*, 1130–1140, doi:10.1016/j.jssc.2006.12.038.
5. Santhana Krishnan, P.; Ramya, R.; Umasankar, S.; Shanthi, K. Promotional Effect of Ni 2 P on Mixed and Separated Phase MoS 2 /Al-SBA-15 (10) Catalyst for Hydrodenitrogenation of Ortho-Propylaniline. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *242*, 208–220, doi:10.1016/j.micromeso.2017.01.031.
6. Suresh, C.; Cabrera, L.P.; Aliaga, J.A.; de León, J.N.D.; Zepeda, T.A.; Fuentes, S.; Berhault, G.; Alonso-Núñez, G. Formation of Co-Promoted MoS₂ Fullerene-Like Nanostructures on SBA-15 as Effective Hydrodesulfurization Catalyst. *Catal Lett* **2017**, *147*, 46–57, doi:10.1007/s10562-016-1936-x.
7. Biswas, R.K.; Khan, P.; Mukherjee, S.; Mukhopadhyay, A.K.; Ghosh, J.; Muraleedharan, K. Study of Short Range Structure of Amorphous Silica from PDF Using Ag Radiation in Laboratory XRD System, RAMAN and NEXAFS. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *488*, 1–9, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.037.

Conclusion Générale

Cette thèse s'inscrit dans la recherche de nouveaux catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) performants et en particulier les catalyseurs de type CoMoP déposé sur des supports mixtes Al-Si. Les catalyseurs habituellement utilisés en HDS sont principalement des sulfures de molybdène MoS₂, promus par le cobalt et dopé par du phosphore, supportés sur un support alumine. Le catalyseur est généralement obtenu par imprégnation à sec d'une solution contenant les éléments à déposer (Co, Mo, P) suivie par différentes étapes de traitements thermiques. On obtient à ce stade le précurseur oxyde CoMoP/Al₂O₃. Le catalyseur actif est alors obtenu après sulfuration de ce précurseur oxyde entre 300 et 400°C sous H₂ auquel est ajouté un agent sulfurant. L'amélioration de la performance de ces catalyseurs reste un challenge en raison des normes anti-pollution et des spécifications toujours plus contraignantes sur les combustibles, et en particulier les gazoles.

Nous avons choisi dans un premier temps d'étudier des catalyseurs à base de supports mixtes obtenus par dépôt de Si sur alumine gamma industrielle en variant différents paramètres de préparation. L'idée était dans le cadre de cette thèse de combiner les propriétés intéressantes de l'alumine (texturales, mécaniques) et de la silice (propriétés de surface) pour conduire à l'obtention de catalyseurs performants en HDS. Nous avons utilisé une alumine gamma (notée Al_B) dont les caractéristiques sont les suivantes : forme extrudés, V_p = 0.7 mL/g et S_{BET} = 250 m²/g.

Dans une première étude (chapitre 3), nous avons cherché à déterminer quelle est l'influence de l'ajout de Si sur la nature et la dispersion des phases oxydes pour trois types de précurseurs oxydes Mo, CoMo et CoMoP pour différentes teneurs massiques en équivalent MoO₃ (8-16%). Les phases sont supportées soit sur l'alumine seule soit sur le support Al_B-Si₃ préparé par imprégnation à sec de l'alumine par une solution de TEOS dans l'éthanol. Le pourcentage massique en équivalent SiO₂ choisi dans cette étude est de 7.5% et correspond à 3 Si/nm². Les résultats ont montré que l'incorporation de Si à Al₂O₃ n'entraîne pas de modifications importantes des propriétés texturales de l'Al₂O₃ (seule une légère augmentation de la S_{BET} est observée).

Pour les catalyseurs à base de Mo ou CoMo, l'incorporation de Si à Al₂O₃ induit une diminution de la limite de bonne dispersion des phases oxydes. Dans le cas des catalyseurs à base de Mo

seul on observe en effet l'apparition de MoO_3 à partir d'une teneur de 10% en équivalent MoO_3 pour $\text{Mo}/\text{Al}-\text{Si}$ au lieu de 16% pour Mo/Al . Pour les catalyseurs à base de CoMo , la diminution de la dispersion des phases oxydes s'observe dès 8% de MoO_3 avec la formation de plusieurs oxydes massiques : MoO_3 , $\alpha\text{-CoMoO}_4$ et $\beta\text{-CoMoO}_4$. Pour les catalyseurs de type CoMoP , l'ajout de P permet d'obtenir une meilleure dispersion sur Al_2O_3 à toutes les teneurs en MoO_3 étudiées. L'introduction de Si induit cependant une limite de bonne dispersion à environ de 12-14% MoO_3 et l'oxyde massique $\beta\text{-CoMoO}_4$ est observé à partir de ces teneurs. Par conséquent de même que pour les précurseurs à base de Mo ou CoMo , l'imprégnation de Si sur l'alumine a un effet négatif sur la limite de bonne dispersion des phases oxydes. On peut ainsi penser que la précipitation à plus basse teneur de sels de Mo et Co en oxydes massiques après calcination soit due à un effet de l'introduction de Si sur l'alumine sur le nombre de sites d'accrochages et donc sur la concentration des espèces en solution lors du cycle imprégnation-séchage. Un effet de Si sur la chimie dans le pore par effet de pH (modification du PZC du support) peut également être envisagé. Une étude de la genèse de la phase oxyde pendant toute la préparation des catalyseurs sera entreprise pour vérifier ou infirmer ces hypothèses.

Dans une deuxième étude (chapitre 4), nous avons cherché à déterminer quelle est l'influence de la teneur en Si déposé sur alumine sur la dispersion du Si et des phases oxomolybdates et sur la répartition du Co dans le support. L'étude a été faite pour 2 teneurs en MoO_3 : 10 et 14 % massique.

Les résultats ont montré que le Si semble se répartir de manière dispersée (de type monocouche) jusqu'à une teneur comprise entre 1 et 3 Si/nm^2 puis se ségréguerait au-delà. Des particules de silice mal dispersées, peu nombreuses ou suffisamment petites pour ne pas être détectées par DRX, pourraient donc se former. De plus l'incorporation de Si à Al_2O_3 induit une augmentation de la S_{BET} qui, bien que restant faible, varie linéairement avec la teneur en Si. Le lien entre cette augmentation et la formation d'éventuelles particules de SiO_2 reste à établir. Quant aux propriétés de surface, l'ajout de Si n'induit pas d'acidité de Bronsted sur les supports ce qui confirme que le Si n'est pas incorporé dans la structure de l'alumine mais est bien présent en surface. Par contre, l'ajout de Si semble impacter à toutes les teneurs la nature et quantité de OH de surface.

Pour les 2 teneurs étudiées en MoO_3 , l'ajout de Si au support n'entraîne aucune modification de la répartition du Co entre les sites octaédriques et tétraédriques de l'alumine. Pour une teneur de 14 % MoO_3 , l'imprégnation de Si sur l'alumine induit dès les plus basses teneurs en Si une chute de dispersion (vue par DRX, Raman et XPS) due à la formation de CoMoO_4 . Cette chute

de la dispersion n'est pas observée à 10% de MoO₃. Par conséquent le Si n'a un effet négatif sur la dispersion que pour les précurseurs oxydes dont les teneurs en métaux se rapprochent de la limite de bonne dispersion des espèces oxydes (12-14 % MoO₃).

Trois catalyseurs (teneur 0-2-5 Si/nm²) de chaque série (10 et 14 % en MoO₃) ont alors été caractérisés par XPS et MET pour déterminer l'influence de Si sur la sulfuration des phases oxydes. Nous avons quantifié les teneurs relatives en phase active et comparé la morphologie des cristallites promus. Les résultats obtenus par XPS montrent qu'après sulfuration en phase gaz, Si reste à l'état oxyde comme attendu mais qu'une diminution de sa dispersion est observée. Par ailleurs une modification de l'alumine par la silice entraîne un empilement et une taille des nanocristallites de MoS₂ plus importants confirmant ainsi la diminution de l'interaction des métaux avec le support. Nous avons montré que la conversion du thiophène est proportionnelle au nombre de sites actifs promus qui semble plus en lien avec la dispersion du Co qu'avec le % de Co en phase CoMoS. Les résultats montrent que l'activité catalytique diminue pour les catalyseurs CoMoP à 14% MoO₃ quand on utilise un support mixte Al-Si comparé à Al seule en lien avec la diminution du nombre de sites actifs promus. Cet effet du support mixte n'est pas observé pour une teneur de 10% en MoO₃. Cet effet n'est donc visible que lorsque la teneur en métaux s'approche de la limite de bonne dispersion des espèces oxydes. On peut alors penser que l'effet négatif de la silice sur l'activité catalytique trouve son origine dans la mauvaise dispersion des métaux lors de la préparation des précurseurs oxydes (formation de la phase CoMoO₄). Cette chute de dispersion pourrait être liée à la modification des groupes OH de surface.

Le chapitre 5 avait pour but de mettre en évidence l'influence des propriétés texturales de 2 alumines de volume poreux et surfaces spécifiques différentes sur la nature et dispersion des espèces déposées sans et avec Si. Les deux alumines choisies sont 2 alumine gamma Al_A (V_p = 0.9 mL/g et S_{BET} = 177 m²/g) et Al_B (V_p = 0.7 mL/g et S_{BET} = 250 m²/g). Cette étude a été réalisée pour plusieurs teneurs en MoO₃ sur des systèmes CoMoP et pour 1 teneur de 3 Si/nm². L'introduction de Si semble « niveler » l'acidité de Lewis des 2 alumines. De plus après imprégnation de la phase CoMoP (à une teneur de 10%) la proportion de groupes OH (sites d'accrochage) réagissant avec les espèces imprégnées semble plus importante dans le cas de Al_A, ceci étant en accord avec la surface plus importante de Al_B. Les résultats obtenus semblent montrer que la chute de dispersion des métaux induites par le Si est due à une modification du nombre de sites d'accrochage.

Concernant le but de cette étude qui était de déterminer le paramètre principal orientant la dispersion des métaux sur un support donné, les caractérisations réalisées sur les 4 séries de précurseurs oxydes (avec et sans Si) semblent montrer que la surface spécifique a un rôle plus important que le volume poreux, en contradiction avec d'autres travaux qui ont montré que le volume poreux était le paramètre décisif. Cependant ces études ont été réalisées pour des catalyseurs à base de Mo et de CoMo dans lesquelles la faible solubilité des espèces en solution induit facilement la précipitation de certains sels et rend alors le volume poreux prépondérant dans la dispersion des espèces (plus le volume est grand moins la solution est concentrée). Dans notre cas l'étude s'est portée sur des systèmes CoMoP pour lesquels la solubilité très élevée des phosphomolybdates en solution permet d'imprégner des quantités importantes de métaux sans précipitation. Dès lors la surface devient un paramètre important si on considère que le nombre de sites d'accrochage doit être suffisant pour accueillir la totalité des espèces en solution avant le séchage.

A ces 3 études est venu s'ajouter une pré-étude concernant l'utilisation d'une technique expérimentale peu utilisée sur ces types de catalyseurs (CoMoP/Al₂O₃+Si) : le TOF-SIMS. Le but de cette étude était d'essayer de mettre en évidence des fragments particuliers permettant, sur les supports, de voir si le Si est agrégé ou dispersé, et, sur les précurseurs oxydes, de déterminer sur quels types de « sites » s'adsorbent les molybdates. Mis à part les fragments de type Mo-O-Mo, il s'agissait donc de déterminer si on pouvait mettre en évidence uniquement des fragments de type Al-O-Mo ou s'il existait par exemple des fragments de type Si-O-Mo. Malheureusement au vu des résultats il est dans un premier temps difficile de conclure sur ce point. Par contre cette étude montre les potentialités de cette technique. Les résultats obtenus semblent plutôt montrer que le Si est dispersé à une teneur de 3 Si/nm². Ce résultat n'est donc pas en accord avec la formation de particules de SiO₂. Une étude complémentaire sera réalisée pour toutes les teneurs en Si afin de conclure sur ce point. Sur un précurseur oxyde CoMoP/Al₂O₃ on détecte des fragments de type Mo-O-Mo et Mo-O-Al. Très peu de fragments Mo-O-P sont observés. Ces résultats confirment donc la présence des molybdates sur ces précurseurs et leur interaction avec le support. De plus un fragment de type Co-O-Mo est détecté. L'interaction entre Co et Mo dans le précurseur oxyde est suspectée depuis longtemps dans la littérature. La détection de ce fragment la met en évidence.

La deuxième partie de cette pré-étude concerne les catalyseurs sulfurés. Il s'agissait de déterminer si l'interaction des feuillettes de MoS₂ avec le support est de type électrostatique ou se fait via des ponts Al-O-Mo. Aucun fragment de ce type n'ayant été détecté, ce travail semble

plutôt montrer que les feuillets de phase active interagissent électrostatiquement avec l'alumine. On remarquera également qu'on observe des fragments de type Co-Mo-S confirmant la présence de la phase active CoMoS.

Cette étude sera poursuivie de manière plus systématique en explorant des systèmes plus simples (Mo/supports...) afin de générer une base de donnée permettant d'exploiter des systèmes plus complexes.

Dans un second temps nous avons démarré une étude préliminaire de catalyseurs à base de supports mixtes obtenus par dépôt de Al sur une silice SBA-15. L'ajout de Al au support SBA-15 en utilisant le nitrate d'aluminium ou l'aluminium sec-butoxyde comme précurseur a été étudié à l'état d'oxyde et sulfure pour la préparation de catalyseurs de type CoMo₂₈P (28 % de MoO₃).

Les résultats soulignent que cette addition au support SBA-15 conduit à une plus grande dispersion des espèces d'oxyde de Mo et de Co dans le cas du précurseur ASB. Cette meilleure dispersion est préservée après sulfuration et conduit donc à une augmentation de la conversion en HDS du thiophène linéairement corrélée à un nombre de sites actifs plus important. L'amélioration de la dispersion des métaux semble également être liée à la dispersion de l'aluminium en surface de la SBA. On peut donc supposer qu'un recouvrement optimisé de la SBA par de l'alumine pourrait conduire à des catalyseurs ayant des propriétés texturales intéressantes (grands volume poreux et surface spécifique) et permettant de disperser de grandes quantités de métaux actifs.

D'autres études sont en cours pour compléter cette étude comme une analyse par adsorption de pyridine, et analyse TEM des catalyseurs sulfurés. Une optimisation de la synthèse des précurseurs oxydes et plus particulièrement des supports est également étudiée afin d'obtenir des supports plus stables en terme de propriétés texturales.