

THÈSE

Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS)



Ecole doctorale : **ED SMRE**

Spécialité : **MOLÉCULES ET MATIÈRE CONDENSÉE**

Thèse préparée et soutenue publiquement par

Bertha FARAH

En vue de l'obtention du grade de DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Molécules et matières condensées

Développement de catalyseurs d'HDO à base de molybdène et à valence mixte pour la valorisation de la lignine

Soutenue le 28 Novembre 2023

JURY

Dorothée LAURENTI , DR CNRS, IRCELYON, Université Lyon 1	Rapporteure
Laetitia OLIVIERO , Professeure, LCS ENSICAEN, Université de Caen-Normandie	Rapporteure
Stéphane SIFFERT , Professeur, UCEIV, Université du Littoral Côte d'Opale	Président
Frédéric RICHARD , Professeur, IC2MP, Université de Poitiers	Examineur
Pascal BLANCHARD , Maître de conférences, UCCS, Université de Lille	Examineur
Carole LAMONIER , Professeure, UCCS, Université de Lille	Directrice de thèse
Christine LANCELOT , Maîtresse de conférences, UCCS, Université de Lille	Co-encadrante

Remerciements

Les travaux de recherche faisant l'objet de ce manuscrit de thèse ont été effectués au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181) de l'Université de Lille et de l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP, UMR CNRS 7285) de l'Université de Poitiers.

Je remercie Mme Dorothée Laurenti et Mme Laetitia Oliviero d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteuses et Mr Stéphane Siffert d'avoir accepté de faire partie du jury.

En ce moment significatif de ma vie académique, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce manuscrit. Ce parcours, qui a été parsemé de défis, a été rendu possible grâce à leur soutien inestimable.

Tout d'abord, je remercie très sincèrement ma directrice de thèse Mme Carole Lamonier et ma co-encadrante Mme Christine Lancelot pour leurs conseils, leurs connaissances, leur expérience en catalyse, leur passion pour la recherche et leur présence quotidienne, qui ont été les éléments clés du succès de ce projet. Je remercie également Mr Frédéric Richard qui m'a chaleureusement accueilli à l'IC2MP pour réaliser les tests catalytiques. Mes remerciements vont également vers Mr Pascal Blanchard pour ses précieux conseils, sa gentillesse et son aide pendant ces trois années.

J'adresse un remerciement particulier à Mr Olivier Gardol et Mme Pardis Simon pour leur contribution technique dans la réalisation de nombreuses analyses TPR et XPS, ainsi qu'à Mr Nicolas Nuns et Mme Martine Trentesaux pour les analyses ToF-SIMS et Raman.

Un grand merci au secrétariat de l'UCCS : David, Sandrine et Barbara pour leurs aides et leur gentillesse.

J'exprime toute ma reconnaissance au personnel de l'UCCS (doctorants, post-doctorants, stagiaires et permanents) pour les moments très conviviaux que j'ai passés avec eux et pour l'environnement stimulant et exceptionnel qu'ils ont créé. Je n'oublie pas les collègues de l'IC2MP qui m'ont soutenu et qui ont rendu mes séjours à Poitiers très chaleureux.

Enfin, merci du fond du cœur à mes amis et ma famille. Je dédie ce succès à maman et papa, qui n'ont jamais cessé de m'encourager et qui ont toujours été compréhensifs et attentifs. C'est grâce à leur amour et leurs sacrifices que je suis aujourd'hui Docteur.

Liste des abréviations

BET : Brunauer-Emmett- Teller

BJH : Barrett- Joyner-Halenda

BTX : Benzène, toluène, xylène

DDO : Direct deoxygenation route (Voie de désoxygénation directe)

DRX : Diffraction de rayons X

HDO : Hydrodésoxygénation

HDS : Hydrodésulfuration

HMA : Heptamolybdate d'ammonium

HPA : Hétéropolyacide

HYD : Hydrogenation route (Voie d'hydrogénation)

H₂S : Hydrogène sulfuré

H₂-TPR : Hydrogen temperature programmed reduction (Réduction à température programmée sous hydrogène)

k : Constante de vitesse correspondant à l'activité catalytique

ToF-SIMS : Time of flight secondary ion mass spectrometry (Spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol)

X : Conversion

XPS : X-ray photoelectron spectroscopy (Spectroscopie photoélectronique X)

Table des matières

Liste des abréviations	7
Introduction générale	13
 CHAPITRE I : Etude bibliographique	
I.1 Contexte de l'étude	18
I.2 Biomasse et biocarburants	20
I.2.1 Biomasse lignocellulosique	22
I.2.2 Procédés de conversion de la biomasse lignocellulosique en biohuile	24
I.2.3 Propriétés de la biohuile	29
I.3 Le procédé d'hydrodésoxygénation.....	31
I.3.1 Conditions opératoires.....	31
I.3.2 Mécanisme réactionnel.....	33
I.3.3 Catalyseurs	34
I.4 Conclusion et introduction au sujet de thèse	55
I.5 Références bibliographiques.....	58
 CHAPITRE II : Description des techniques de caractérisation et du test catalytique	
II.1 Techniques de caractérisation des catalyseurs.....	74
II.1.1 Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES).....	74
II.1.2 Adsorption/Désorption d'azote selon Brunauer-Emmett-Teller (BET) et Barret-Joyner-Halenda (BJH)	75
II.1.3 Diffraction des rayons X (DRX)	76
II.1.4 Spectroscopie Raman	77

II.1.5	Réduction en température programmée (H ₂ -TPR).....	78
II.1.6	Spectroscopie Photoélectronique X (XPS)	79
II.1.7	La spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS)	82
II.2	Mesure des performances catalytiques	83
II.2.1	Description de l'appareillage utilisé.....	83
II.2.2	Méthode de chargement du réacteur	86
II.2.3	Conditions expérimentales de réaction	86
II.2.4	Analyses chromatographiques des résultats	88
II.3	Références bibliographiques.....	92

CHAPITRE III : Effet du support sur les catalyseurs à base de MoO_x en HDO

III.1	Introduction	94
III.2	Etude de différents supports : ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ et COK12	95
III.2.1	Préparation des catalyseurs supportés	95
III.2.2	Caractérisation des supports Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ et COK12 et des catalyseurs correspondants	96
III.2.3	Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs supportés	107
III.3	Modification du support SBA15 par ZrO ₂	111
III.3.1	Comparaison de COK12 et SBA15.....	112
III.3.2	Etude des catalyseurs Mo/xZrO ₂ -SBA15.....	115
III.4	Etude de l'interaction du molybdène avec ZrO ₂	129
III.4.1	Caractérisation des catalyseurs xMo/ZrO ₂	129
III.4.2	Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs xMo/ZrO ₂	139
III.5	Conclusion	141
III.6	Références bibliographiques.....	143

CHAPITRE IV : Modification de la phase active de Mo

IV.1	Introduction	150
IV.2	Effet de la modification du précurseur de Mo	151
IV.2.1	Synthèses de l'HPA $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et du catalyseur $SiMo_{12}/ZrO_2$	151
IV.2.2	Caractérisation des catalyseurs Mo/ZrO_2 (HMA) et $SiMo_{12}/ZrO_2$ (HPA).....	152
IV.2.3	Evaluation des performances catalytiques de Mo/ZrO_2 (HMA) et $SiMo_{12}/ZrO_2$ (HPA)	159
IV.3	Etude de catalyseurs $MoSn/ZrO_2$	159
IV.3.1	Synthèse des catalyseurs $MoSn/ZrO_2$	159
IV.3.2	Caractérisation des catalyseurs $MoSn/ZrO_2$	161
IV.3.3	Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs $MoSn/ZrO_2$	175
IV.4	Etude de catalyseurs MoW/ZrO_2	178
IV.4.1	Synthèse des hétéropolyacides	178
IV.4.2	Synthèse des catalyseurs $Mo-W/ZrO_2$	180
IV.4.3	Caractérisation des catalyseurs $Mo-W/ZrO_2$	181
IV.4.4	Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs $Mo-W/ZrO_2$	192
IV.5	Conclusion	199
IV.6	Références bibliographiques.....	201
Conclusion générale		207
Résumé et abstract		213

INTRODUCTION GENERALE

La Terre se réchauffe rapidement depuis l'aube de la révolution industrielle. L'urgence climatique déclarée par de nombreux chercheurs se matérialise de manière incontestable, avec des conséquences humaines déjà tragiques : des chaleurs extrêmes, des sécheresses agricoles, la fonte des calottes polaires et la montée du niveau de la mer pour n'en citer que quelques-unes. Le réchauffement climatique représente donc l'un des enjeux les plus cruciaux de cette époque. Pour lutter contre ce défi mondial, l'accord de la COP 21 à Paris a été un tournant majeur, réunissant 180 pays autour d'un objectif commun qui est de réduire les émissions de gaz à effet de serre provenant majoritairement des combustibles fossiles. L'une des solutions envisagées est de remplacer les sources d'énergie fossiles par des sources propres, durables et renouvelables. La biomasse se présente comme une alternative prometteuse.

La valorisation de la biomasse et particulièrement de la biomasse lignocellulosique qui ne menace pas le secteur alimentaire, constitue une révolution verte dans la production de produits chimiques biosourcés et de biocarburants. Elle est transformée dans des bioraffineries intégrant divers procédés biochimiques et thermochimiques. Ces travaux de thèse s'intéressent spécifiquement à la valorisation de la lignine longtemps négligée, qui constitue le biopolymère aromatique le plus abondant sur terre. Les procédés de dépolymérisation de la lignine comme la pyrolyse ou la liquéfaction hydrothermale, la convertissent en une biohuile riche en composés organiques. Néanmoins, son utilisation directe est peu recommandée dans de nombreuses applications industrielles, en raison de sa forte teneur en oxygène qui la rend thermiquement instable, acide, corrosive et visqueuse. Par conséquent, la biohuile doit être impérativement désoxygénée à partir d'un procédé d'hydrotraitement appelé hydrodésoxygénation qui la rend apte à être utilisée en tant que biocarburant et qui permet sa valorisation en molécules aromatiques à haute valeur ajoutée.

La réaction catalytique d'hydrodésoxygénation (HDO) est au centre de ce projet de thèse. Son mode opératoire est proche de l'hydrodésulfuration appliquée dans le traitement des charges pétrolières pour éliminer le soufre et consiste à retirer les atomes d'oxygène des molécules phénoliques de la biohuile en présence d'hydrogène à des températures comprises entre 200 et 400°C et sous des pressions allant jusqu'à 200 bar. Deux types de produits désoxygénés peuvent être obtenus : les hydrocarbures aromatiques produits par le clivage direct de la liaison carbone-oxygène par la voie de désoxygénation directe (DDO) et les aliphatiques résultant de l'hydrogénation du cycle aromatique (HYD). Le choix du catalyseur joue un rôle essentiel dans l'orientation de la voie de réaction.

Les catalyseurs traditionnels d'hydrodésulfuration, les sulfures Mo, CoMo et NiMo supportés sur γ -alumine, sont industriellement appliqués en HDO. Pour éviter leur désactivation, une source continue de soufre (H_2S , DMDS...) doit être fournie tout au long de la réaction, ce qui entraîne une éventuelle contamination des produits finaux et l'émission d' H_2S . Afin de remédier à ces problèmes, des recherches sont en cours pour développer de nouvelles formulations de catalyseurs exemptes de soufre, parmi lesquelles les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène présentant une sélectivité élevée aux composés aromatiques. Ces catalyseurs étant moins actifs que les sulfures, des stratégies d'optimisation sont mises en place dans ces travaux de thèse pour améliorer leur performance catalytique. Il convient en premier lieu d'identifier le support le plus approprié pour maximiser l'efficacité du catalyseur et ensuite de modifier la phase active pour augmenter la réductibilité du molybdène, considérée comme un paramètre clé dans cette réaction puisque les espèces réduites Mo^{5+} sont proposées comme étant les sites actifs.

La thèse est constituée de quatre chapitres et d'une conclusion générale. Le Chapitre I est une étude bibliographique qui décrit le contexte de l'étude et qui présente la biomasse lignocellulosique et les différents procédés permettant de la convertir en biocarburants et en produits chimiques. Ce chapitre se focalise ensuite sur le procédé d'hydrodésoxygénation et traite des conditions opératoires appliquées, des voies réactionnelles de l'HDO de divers composés phénoliques ainsi que des principaux types de catalyseurs utilisés. Une étude détaillée est consacrée aux catalyseurs à base d'oxyde de molybdène qui font l'objet de ces travaux de recherche.

Le Chapitre II est divisé en deux parties. Dans la première, les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de la thèse sont présentées. Une description générale de la technique est d'abord fournie, suivie par celle des méthodes appliquées lors des analyses. La seconde partie décrit le pilote utilisé pour évaluer les propriétés catalytiques des différents solides, ainsi que les conditions expérimentales choisies pour la réaction d'HDO et la méthode d'analyse chromatographique des résultats.

Les Chapitres III et IV regroupent les études réalisées au cours de la thèse. Chacune d'entre elles contient la méthode de préparation de la série de catalyseurs correspondants, les résultats de leurs caractérisations et leurs performances catalytiques en HDO du m-crésol à 340°C et sous 30 bar d'hydrogène.

Le Chapitre III consiste en une étude de l'effet de support sur les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène. Dans un premier temps, différents matériaux aux propriétés texturales, oxophiles et rédox variées sont analysés. Le meilleur support est ensuite déposé sur une silice mésoporeuse qui lui confère ses propriétés texturales importantes. Enfin, plusieurs teneurs de Mo sont déposées sur ce support afin d'étudier minutieusement les interactions métal-support.

Le Chapitre IV contient également trois parties se focalisant sur la réductibilité du molybdène et ayant pour objectif principal de maximiser la formation des espèces actives Mo^{5+} . Le précurseur classique du Mo imprégné sur le support optimal est d'abord remplacé par un hétéropolyacide caractérisé par ses propriétés rédox. L'étape suivante consiste à étudier l'effet de promoteurs de réduction. D'une part, l'étain a été choisi en raison de sa capacité à réduire le molybdène comme observé dans les réactions d'oxydation. D'autre part, le tungstène a été sélectionné pour avoir montré un effet synergique avec le molybdène en raison d'une réduction plus facile des métaux dans les catalyseurs à base de sulfure pour la réaction d'HDS.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Ce premier chapitre présente une étude bibliographique divisée en trois parties : la première résume le contexte environnemental de l'étude, la deuxième présente le cycle de transformation de la biomasse en biohuiles et la troisième décrit le procédé catalytique d'hydrodésoxygénation (HDO) nécessaire pour désoxygéner ces biohuiles afin de les transformer en biocarburants et/ou en molécules aromatiques simples (BTX). Dans cette dernière partie, les catalyseurs utilisés en HDO seront présentés. Un intérêt particulier sera accordé aux catalyseurs préparés à base d'oxydes de molybdène, puisqu'il s'agit des solides utilisés dans ces travaux de thèse.

I.1 Contexte de l'étude

Les études documentaires réalisées au cours des dernières années par l'organisation mondiale de la santé (OMS) ont montré que la pollution de l'air ambiant est l'un des principaux éléments responsables de l'augmentation des taux de mortalité et de morbidité, causant chaque année près de quatre millions de décès dans le monde [1]. Non seulement l'émission de polluants dans l'atmosphère est nocive pour la santé de l'être vivant, mais elle est également considérée comme le premier déclencheur du réchauffement climatique, dont les conséquences menacent l'existence, les moyens de subsistance et les propriétés de millions de personnes sur terre.

Le réchauffement de la planète observé depuis le milieu du 20^e siècle est dû à l'accroissement du phénomène de l'effet de serre causé principalement par l'émission de gaz dont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (responsable de plus de 60 % des effets de serre [2]), le méthane, le dioxyde d'azote et les chlorofluorocarbones, qui empêchent la chaleur rayonnant de la terre vers l'espace de s'échapper [3]. Depuis l'industrialisation, les taux d'émissions de ces gaz à effet de serre (GES) s'élèvent en raison de l'augmentation de la demande en énergie dans les secteurs du quotidien (électricité, transports, industries...), et par suite, en raison de l'investissement dans les sources fossiles (charbon, gaz naturel et pétrole) devenues les principales sources d'énergie dans le monde. D'après le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (IPCC), la combustion des matières fossiles représente environ 75 % des émissions mondiales de GES conduisant à une augmentation de la température sur terre de 1°C par rapport à l'époque préindustrielle, celle-ci devrait atteindre 1,5°C entre 2030 et 2052 [4].

A ce jour, le réchauffement climatique se traduit déjà par des changements critiques : fonte des calottes polaires, élévation du niveau de la mer, inondations, canicules, incendies, ainsi que sécheresses et pertes de biodiversité [5]. Face à ces menaces, la Convention-Cadre des Nations

Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) prévoit selon son accord de Paris (conférence internationale sur le climat COP21, 2015) de maintenir l'augmentation de la température sur terre à 1,5 °C d'ici la fin du siècle, et cela en engageant tous les pays à réduire progressivement l'utilisation des matières fossiles dans le domaine de l'énergie [6].

Une grande partie de cette énergie est consommée par les secteurs industriels et des transports, qui sont de ce fait les plus grands émetteurs de GES sur terre. En Europe, l'utilisation de carburants d'origine pétrolière (essence, gazole, kérosène) dans les transports a été responsable d'une augmentation des émissions de GES de 33% entre les années 1990 et 2019 [7]. En France, le transport est le seul secteur ayant enregistré une croissance dans l'émission de GES sur cette période, comme illustré sur la Figure I-1 [8].

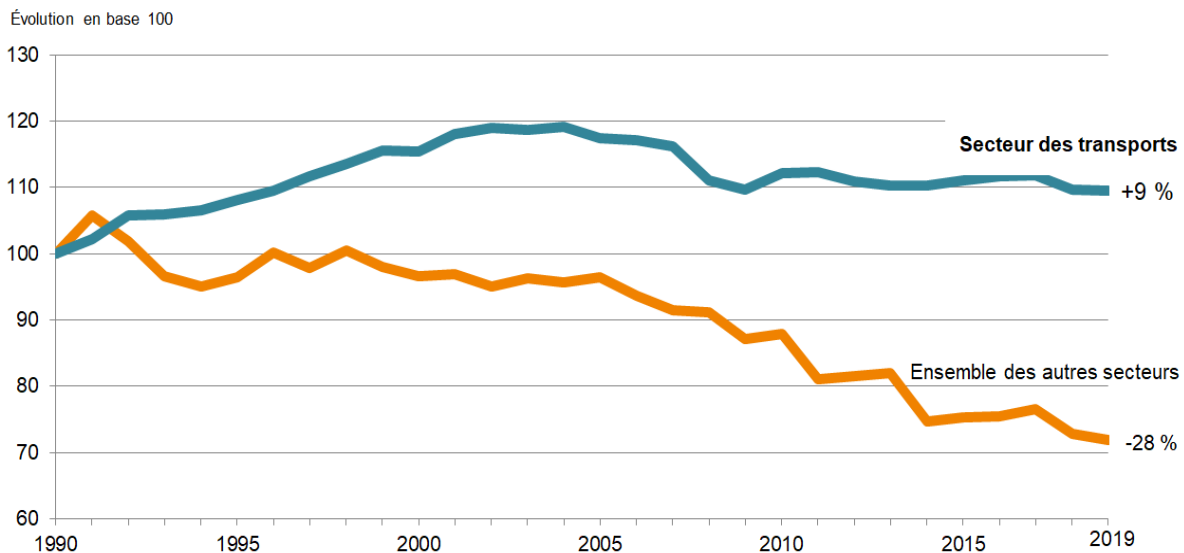


Figure I-1 : Comparaison de l'évolution des émissions de GES du secteur des transports avec l'ensemble des autres secteurs en France entre 1990 et 2019 [8]

Ainsi, à la 26^{ème} conférence des parties de la CCNUCC (COP26, Novembre 2021 à Glasgow), la transition vers une technologie de transport routier à zéro émission a été proposée afin de permettre une réduction annuelle d'environ 2,6 gigatonnes de CO₂ d'ici 2030 [9].

Outre l'aspect environnemental, il faut également considérer que l'épuisement des réserves d'énergies fossiles lié *a priori* à la croissance démographique est envisageable. Du point de vue économique, alors que ces ressources non-renouvelables se consomment au fur et à mesure, les demandes globales en énergie ne cessent d'augmenter, et ce déséquilibre entraine aujourd'hui la flambée des prix sur le marché. L'organisation des pays exportateurs de pétrole (OPEC) reporte qu'en 2021 la demande mondiale a augmenté de 5,7 millions de barils par jour [10],

avec une moyenne de prix de 69,89 dollars le baril, comparée à 24,80 \$ en 2001 [10], [11]. A cela s'ajoutent également les problèmes géopolitiques résultant de la répartition inégale des réserves pétrolières dans le monde, qui ont des implications de grande portée sur l'instabilité des prix.

Prenant en compte tous ces facteurs, les organisations mondiales expliquent la nécessité de limiter les dépendances des populations aux sources fossiles et l'obligation de trouver des sources alternatives renouvelables et moins polluantes pour subvenir aux besoins énergétiques des générations futures [12]. Il existe plusieurs types de ressources alternatives : pour la production de l'électricité, les combustibles nucléaires, tels que l'uranium et le thorium, et les sources d'énergies renouvelables : solaires, éoliennes, hydroélectriques, géothermiques et biomasse, sont actuellement en cours de développement et ont le potentiel de répondre à une grande partie des besoins croissants des pays [13]. Dans le secteur des transports, les véhicules alimentés par l'électricité, l'énergie solaire, les piles à hydrogène et les biocarburants font tous l'objet de recherches actives. Cependant, le marché actuel est fondé sur la disponibilité des carburants liquides à base d'hydrocarbures et à cet égard, le recours aux biocarburants similaires dérivés de la biomasse serait une alternative prometteuse, puisque leur mise en œuvre ne nécessite pas d'importants changements dans l'infrastructure du secteur de transport contrairement à l'utilisation des piles à hydrogène [14]. A cela s'ajoute le potentiel prometteur de la biomasse dans la production d'aromatiques biosourcés, capables de remplacer ceux issus de sources fossiles dans les applications industrielles (industries pharmaceutiques, agro-alimentaires, textiles, plastiques, cosmétiques...), ainsi que dans la production de composés pour la chimie fine, de polymères... C'est pourquoi la biomasse est actuellement au centre de diverses recherches comme la seule source de carbone organique dans la nature caractérisée par son abondance, son prix faible, sa diversité et surtout son accessibilité [15].

I.2 Biomasse et biocarburants

La biomasse regroupe toute matière organique provenant d'organismes vivants qui peut se transformer en énergie. Les ressources de la biomasse comprennent toute la végétation terrestre (arbres, cultures agricoles...) et aquatique (algues, plantes...), ainsi que tous les déchets organiques (bois et ses déchets, résidus alimentaires...). Elle est produite durant le phénomène de photosynthèse qui consiste à transformer sous l'effet de la lumière solaire, l'eau et le CO₂ présent dans l'air en substances organiques. L'énergie solaire qui alimente cette réaction est

stockée dans les liaisons chimiques entre les molécules de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Ainsi, au cours des procédés de valorisation de la biomasse, l'énergie chimique stockée est libérée par la rupture de ces liaisons [16].

Selon l'Agence Internationale de l'Energie, la biomasse totalise environ 14 % de l'approvisionnement global en énergie primaire dans le monde [17]. Elle devient de plus en plus reconnue au niveau mondial dans le secteur des transports en tant que source d'énergie alternative aux ressources fossiles, caractérisée par sa neutralité en CO₂. En effet, le dioxyde de carbone produit par les biocarburants est recyclé dans la biosphère de la terre à travers la photosynthèse, comme illustré dans la Figure I-2 [18].

A ce jour, plusieurs technologies sont mises en œuvre pour produire des biocarburants à partir de la biomasse, notamment par les deux voies de conversion biochimique et thermochimique [19]. Les biocarburants de première génération qui comptent le bioéthanol et le biodiesel ont été largement utilisés dans différentes parties du monde où les gouvernements ont rendu obligatoire leur mélange dans des proportions limitées avec les carburants issus du pétrole [20]. Cependant, leur production repose sur une biomasse de qualité alimentaire : le bioéthanol est produit à partir de la fermentation de sucre ou d'amidon présents dans la betterave sucrière, la canne à sucre ou le maïs par l'action de micro-organismes (levures). Quant au biodiesel qui est un mélange d'esters mono-alkyliques saturés et insaturés d'acides gras à longue chaîne, sa production se fait industriellement par la transestérification de triglycérides, composants principaux des huiles végétales et des graisses animales, par du méthanol [21]. Leur utilisation à long terme fait donc face à de sérieuses critiques en raison de la concurrence directe avec le secteur alimentaire [22].

L'attention s'est donc portée sur les biocarburants de deuxième génération qui sont produits à partir d'une biomasse dite lignocellulosique retrouvée dans les résidus agricoles, les déchets forestiers, les cultures énergétiques non alimentaires, etc [23].

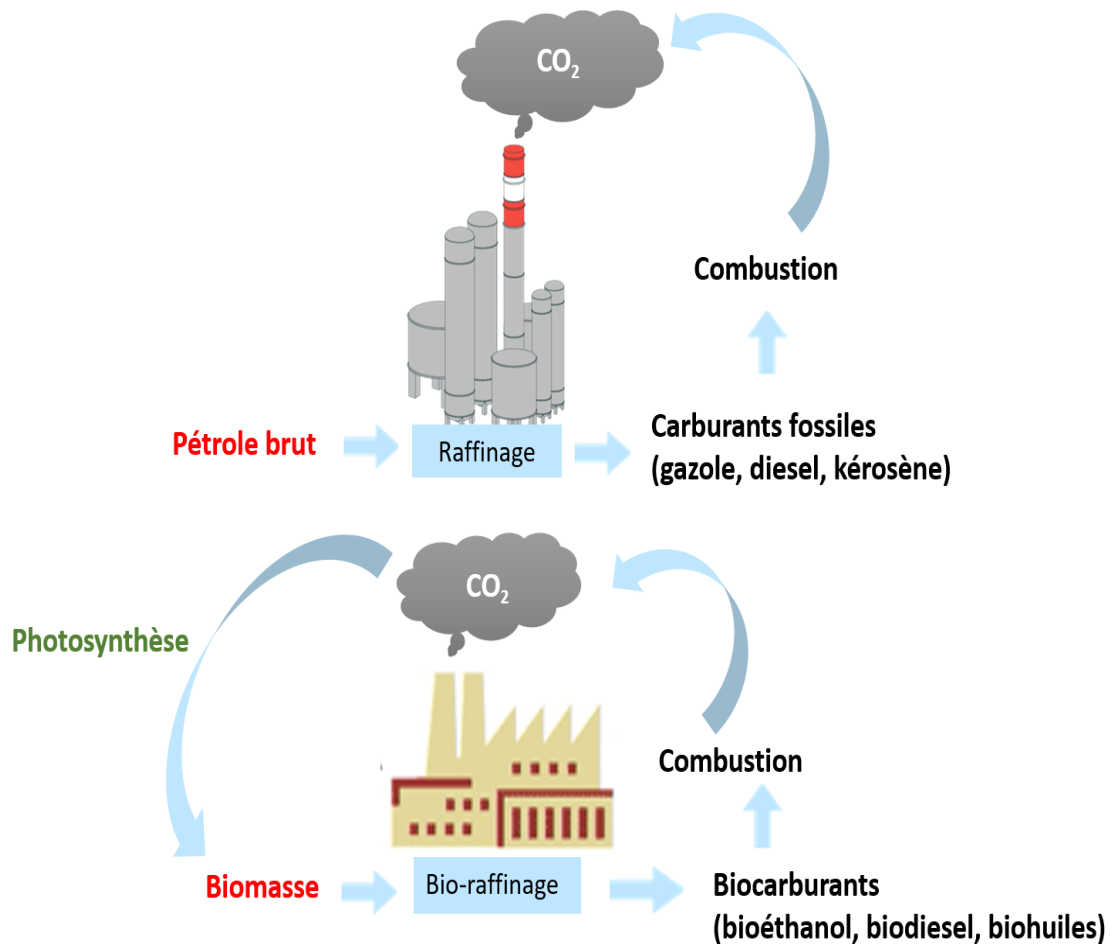


Figure I-2 : Cycles du CO₂ pour les carburants dérivés du pétrole et de la biomasse

I.2.1 Biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est la forme la plus abondante de la biomasse [24], ses rendements mondiaux étant estimés à environ $1,3 \times 10^{10}$ tonnes par an [25]. Elle est composée principalement de cellulose (30-50%), hémicellulose (15-35%) et lignine (10-20%), représentés dans la Figure I-3, dont les proportions varient selon le type de matière première, le stade de croissance, les parties de la plante et d'autres conditions environnementales [26].

La cellulose est un polymère linéaire, non ramifié, composé de chaînes de 500 à 14000 molécules de glucose reliées entre elles par des liaisons β (1-4) glycosidiques (des liaisons covalentes entre le carbone d'un glucose et l'hydroxyle du carbone numéro 4 d'un autre glucose) [27]. Des études indiquent que la plus grande partie de la cellulose est cristalline [28].

L'hémicellulose est un hétéropolysaccharide ramifié composé d'hexoses (glucose, mannose, galactose), de pentoses (xylose, arabinose) et d'acides uroniques (acide d-glucuronique, acide

4-O-méthylglucuronique et acide d-galacturonique) qui forment des liaisons hydrogène à la surface des fibrilles de cellulose et jouent donc un rôle dans le maintien de la cellulose et des fibres dans la paroi cellulaire de la plante. C'est un polymère organique amorphe plus sensible aux processus thermiques et chimiques que la cellulose [29].

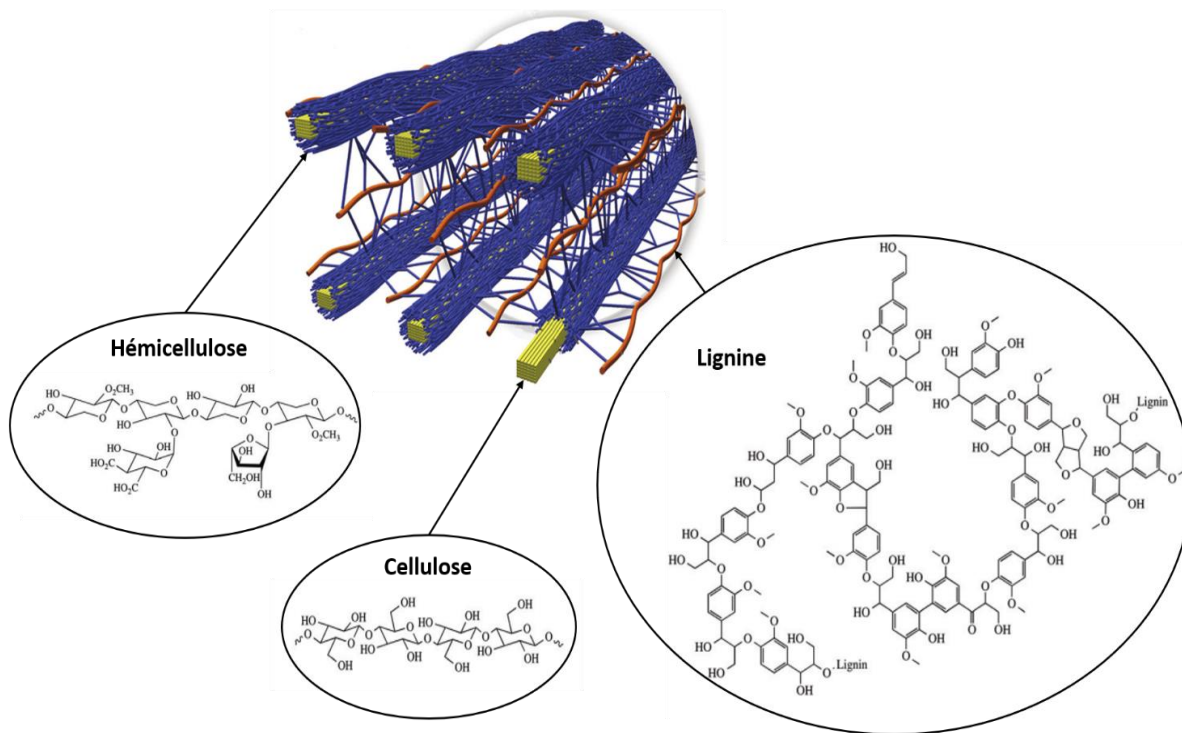


Figure I-3 : Composition de la biomasse lignocellulosique : cellulose, hémicellulose et lignine

La lignine est le seul et principal groupe de polymères biosynthétisés à squelette aromatique. Sa caractéristique aromatique en fait une source prometteuse de produits chimiques à haute valeur ajoutée et de biocarburants précieux [30]. C'est une matrice amorphe ramifiée et polymérisée à partir de trois précurseurs appelés monolignols qui diffèrent par leur degré de méthylation des noyaux aromatiques : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique, représentés dans la Figure I-4. Une fois transportés dans la paroi cellulaire, les monolignols subissent une déshydrogénation en radicaux phénoliques et conduisent respectivement après polymérisation aux unités p-hydroxyphényles (H), guaïacyles (G) et syringyles (S) (Figure I-4), liées entre elles par différents types de liaisons (notamment les liaisons β -O-4) sans caractère ordonné ni répétitif et conférant donc à la lignine la complexité de sa structure [31]. La lignine assure l'étanchéité, le renforcement structurel et la résistance aux attaques biologiques et physiques des plantes [32].

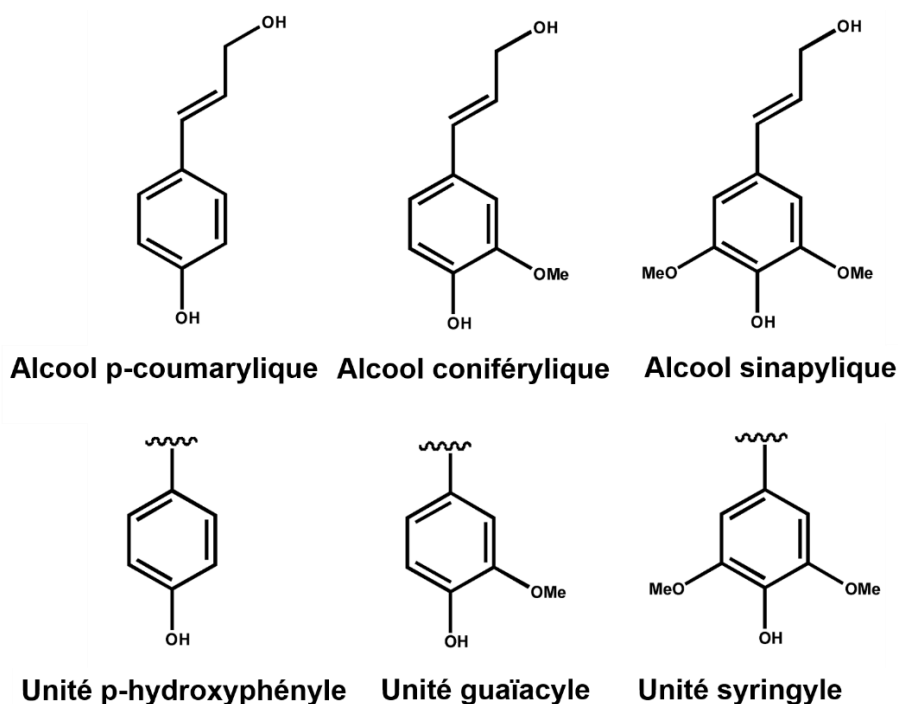


Figure I-4 : Différents composés de la lignine au cours de sa transformation [33]

I.2.2 Procédés de conversion de la biomasse lignocellulosique en biohuile

La biomasse lignocellulosique constitue un important réservoir de carbone renouvelable qui peut être transformé en une large gamme de carburants et de produits par les deux voies de conversion biochimique ou thermochimique [34]. La Figure I-5 résume les procédés de valorisation de la biomasse en biocarburants à partir de ces deux voies.

Par la voie biochimique, la biomasse est décomposée sous l'action de bactéries, de microorganismes ou d'enzymes en combustibles gazeux ou liquides, tels que le biogaz obtenu par digestion anaérobie et le bioéthanol produit par fermentation.

La voie thermochimique regroupe les procédés de gazéification, de pyrolyse et de liquéfaction pour la production de biocarburants.

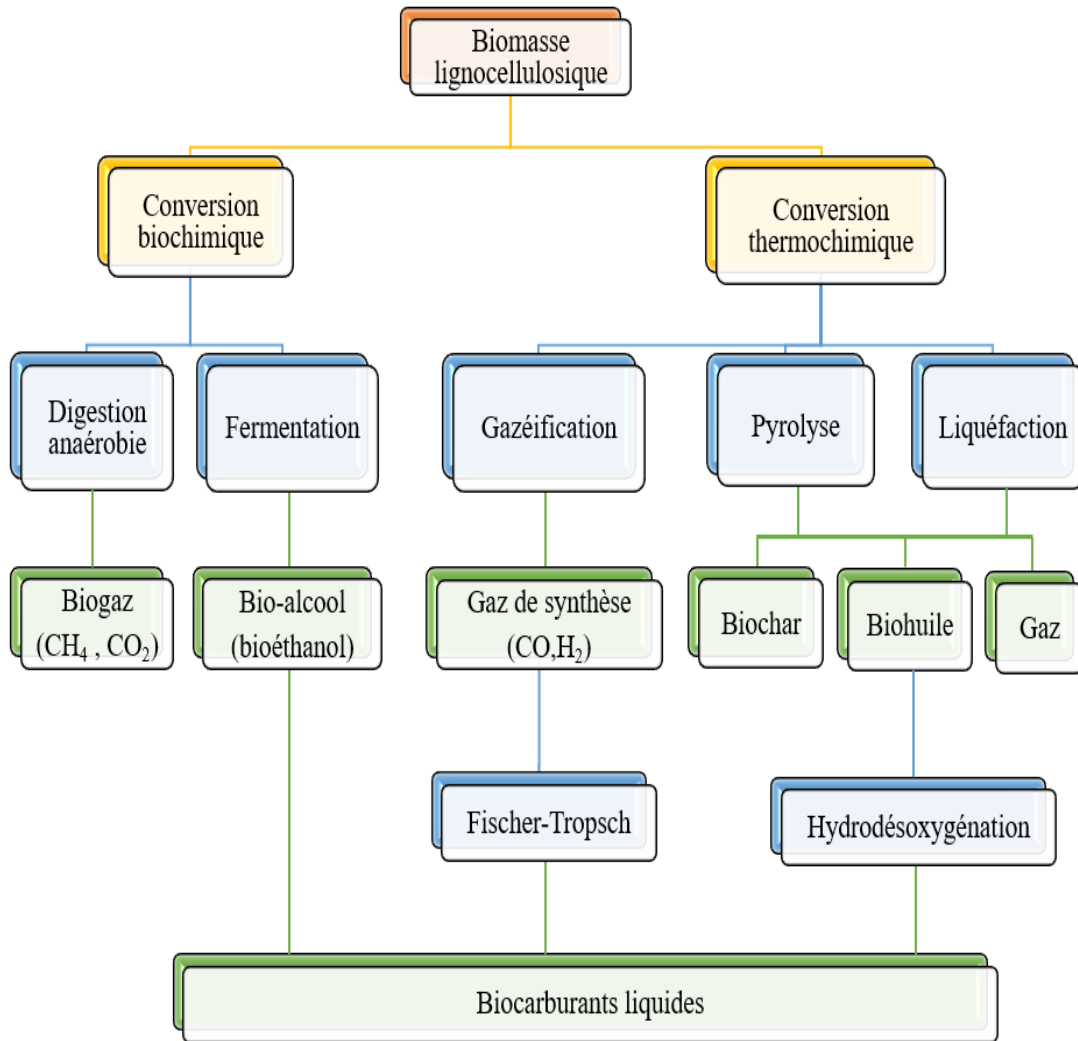


Figure I-5 : Organigramme de conversion de la biomasse lignocellulosique en biocarburants

I.2.2.1 Procédés biochimiques

Parmi les procédés biochimiques, la conversion en bioéthanol, biocarburant liquide, a été largement étudiée jusqu'à présent. Elle comprend les quatre étapes suivantes : le traitement physico-chimique de la biomasse, l'hydrolyse enzymatique des hydrates de carbone en une série de sucre, la conversion des sucres en éthanol par des micro-organismes appropriés et la récupération du produit [35]. Des étapes secondaires s'ajoutent en fonction du type de matière première, parmi lesquelles la séparation, le lavage et le polissage, ce qui accroît la complexité du processus biochimique. Le développement de cette voie de conversion constitue un grand défi, notamment par rapport à l'aspect économique [36].

I.2.2.2 Procédés thermochimiques

I.2.2.2.1 La gazéification

La gazéification consiste à dépolymériser complètement la biomasse à des températures comprises entre 800 et 1000°C avec un accès limité à l'oxygène, permettant de produire un gaz de synthèse formé de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂). Ce gaz peut être converti par une synthèse Fischer-Tropsch (FT) en hydrocarbures linéaires dans la gamme des carburants diesel ou en éthanol et autres alcools [37]. Cependant, cette technique rencontre des difficultés du point de vue économique puisqu'elle nécessite une étape de purification des flux de gaz de synthèse. En effet, cette étape permet de réduire le taux de molécules à poids moléculaire élevé telles que les cires, qui, en se condensant, bloquent les canalisations en aval et encrassent les moteurs et les turbines. De plus, la purification est importante pour éliminer les produits indésirables dont les gaz corrosifs (ammoniac NH₃, hydrogène sulfuré H₂S) précurseurs des émissions de NO_x et SO_x dans l'atmosphère et poisons pour les catalyseurs métalliques [38]. A cela s'ajoute le problème de rentabilité de la gazéification puisque le traitement de 2000 à 6000 tonnes de matières sèches par an pourrait être insuffisant pour une mise à l'échelle du processus [30]. Tous ces facteurs font de la gazéification une technique de traitement thermique secondaire par rapport aux procédés de pyrolyse et de liquéfaction plus répandus actuellement.

I.2.2.2.2 La liquéfaction hydrothermale

La liquéfaction hydrothermale HTL est une transformation thermique de la biomasse en biohuile sous haute pression (5-20 MPa) et à des températures comprises entre 250 et 450°C en présence de l'eau pour une durée de 5 à 120 minutes [39]. Ce processus est basé sur la dépolymérisation et la décomposition des matières lignocellulosiques par des réactions telles que la déshydratation, le clivage, la décarboxylation et la désamination, suivies de la recombinaison des molécules réactives obtenues pour former des composés à haut poids moléculaire. Trois types de combustibles sont obtenus : le biochar, certains gaz (CO, H₂, CH₄, CO₂ et quelques hydrocarbures comme C₂H₄, C₂H₆...) et la biohuile considérée comme futur biocarburant, dont les proportions dépendent des conditions du procédé [40]. Le rendement en biohuile augmente de 50 à 60% en utilisant un catalyseur approprié qui peut également améliorer ses propriétés d'écoulement et réduire sa teneur en hétéroatomes. Cependant, la séparation difficile de ces catalyseurs qui sont le plus souvent homogènes (KOH, Na₂CO₃) du

milieu réactionnel est un inconvénient majeur et l'utilisation de catalyseurs hétérogènes est moins efficace pour la production de biohuile et la réduction de biochar [41]. La liquéfaction hydrothermale est donc divisée en plusieurs étapes complexes qui en font un procédé cher comparé à la pyrolyse. La recherche sur le procédé HTL se poursuit afin d'améliorer son rendement et son économie pour une éventuelle mise à l'échelle.

I.2.2.2.3 La pyrolyse

La pyrolyse est le procédé le plus répandu pour la production de biohuile. Cette technique a été largement étudiée pendant plusieurs décennies et a récemment atteint l'échelle commerciale [42]. La pyrolyse se fait en général dans un environnement anaérobique à des températures comprises entre 200 et 650°C et conduit, comme le procédé HTL, à la production de biohuile, de gaz et de biochar dans des proportions variant selon les conditions [43]. Une étude effectuée par Onay et Kochar compare trois types de pyrolyse (lente, rapide et flash) en utilisant le colza comme biomasse de départ [37]. La température de pyrolyse et la vitesse de chauffage sont les paramètres clés qui contrôlent les proportions des produits obtenus (Tableau I-1).

Initialement, la pyrolyse était effectuée à des vitesses de chauffage lentes de l'ordre de 30°C/min pour des temps de résidence longs de 5 à 30 minutes. Elle formait principalement du charbon, surtout à des températures proches de 400°C [45]. La demande mondiale en biohuile augmentant, les conditions du procédé ont été modifiées pour obtenir un rendement plus élevé en produit liquide. Dans leur étude, Onay et Kochar ont trouvé un rendement maximal en biohuile de 52% à une température comprise entre 550 et 600°C. En passant de 400 à 700°C, la proportion de biochar diminue de 25 à 18 % en faveur des produits gazeux.

Avec des vitesses de chauffage de l'ordre de 300°C/min et des temps de résidence de 0,5-2 s [46], on passe à « la pyrolyse rapide », pour laquelle la production de biohuile maximale, de 68%, a été obtenue pour une température comprise entre 550 et 600°C également [44]. En chauffant de 400 à 700°C, le taux de charbon formé diminue de 27 à 15% avec des teneurs très faibles en produits gazeux.

Plus récemment, la pyrolyse flash a été développée, caractérisée par un temps de réaction de moins d'une seconde [47]. Plus le chauffage est rapide et le temps de résidence réduit, plus les réactions secondaires de craquage thermique, repolymérisation et recondensation qui minimisent la formation de produits liquides et favorisent la production de biochar, rencontrées en pyrolyse lente, sont éliminées. Ceci permet d'obtenir des produits d'une viscosité comparable

CHAPITRE I : Etude bibliographique

à celle du gazole. Le rendement maximal en biohuile par pyrolyse flash selon Onay et Kochar [44] est de 73% à une température comprise entre 550 et 600°C avec un taux de biochar diminuant de 31 à 14% en passant de 400 à 700°C et de faibles teneurs en gaz.

Tableau I-1 : Rendements des produits de pyrolyse en fonction de la vitesse de chauffage et de la température [44]

	% Biohuile			
	400 °C	500 °C	600°C	700°C
Pyrolyse lente	42	46	47	44
Pyrolyse rapide	38	60	60	59
Pyrolyse flash	56	70	71	66
	% Biochar			
	400 °C	500 °C	600°C	700°C
Pyrolyse lente	25	22	19	18
Pyrolyse rapide	28	20	18	18
Pyrolyse flash	33	16	16	16
	% Gaz			
	400 °C	500 °C	600°C	700°C
Pyrolyse lente	26	25	27	31
Pyrolyse rapide	< 5	< 5	< 5	< 5
Pyrolyse flash	< 10	< 10	< 10	13

Des résultats similaires ont été obtenus par Al Arni dans sa comparaison des pyrolyses lente et rapide de la bagasse (partie résiduelle de la canne à sucre après extraction du jus sucré) [48] et par Adelawon *et al.* dans leur étude sur la pyrolyse des déchets de maïs et d'épis de maïs [49].

Un autre type de pyrolyse actuellement étudié est la pyrolyse catalytique, un processus qui implique une conversion thermochimique avec l'utilisation d'un catalyseur hétérogène. L'utilisation de catalyseurs améliore la qualité de la biohuile en tant que futur biocarburant. Généralement, les biohuiles obtenues par les procédés de pyrolyse et de liquéfaction hydrothermale sont des mélanges d'hydrocarbures liquides oxygénés ayant des teneurs en oxygène très élevées par rapport aux carburants pétroliers. Pour réduire ces teneurs, les biohuiles doivent passer par des étapes d'hydrotraitement, principalement

l'hydrodésoxygénation (HDO) [42]. La pyrolyse catalytique est un moyen prometteur d'améliorer la qualité de la biohuile en éliminant une partie importante des composés oxygénés avant l'HDO. Des biohuiles à 2,8 % d'oxygène ont pu être obtenues [50], ce qui facilite l'étape suivante d'hydrotraitement pour atteindre les limites autorisées de quantité d'oxygène dans les carburants (0,5% en moyenne [51]). Parmi les différents catalyseurs étudiés, les zéolithes (ZSM-5) se sont révélées efficaces pour limiter la quantité d'oxygène et augmenter la teneur en hydrocarbures aromatiques. En effet, les réactions de craquage et de transfert d'hydrogène des molécules phénoliques présentes dans la biohuile entraînent la production d'aromatiques simples, de types benzène, toluène et xylène [26], impliqués dans la synthèse de produits à haute valeur ajoutée telles que les résines, les polymères, les produits pharmaceutiques et cosmétiques... et qui peuvent être ajoutés aux carburants pétroliers pour améliorer certaines de leurs propriétés [52]. Cependant, la pyrolyse catalytique est limitée en raison d'une désactivation importante du catalyseur expliquée par des dépôts élevés de coke. Par ailleurs, plus de 80% du carbone alimenté pour cette pyrolyse est converti en sous-produits (gaz, charbon, coke) principalement destinés à être brûlés (ou gazéifiés) [53].

I.2.3 Propriétés de la biohuile

Les biohuiles sont des liquides de couleur brun foncé à odeur de fumée distinctive. Ce sont des mélanges complexes de différentes espèces chimiques dérivées de la dépolymérisation et de la fragmentation des principaux composants de la biomasse couvrant une large gamme de poids moléculaires [54]. L'oxygène est présent dans plus de 300 produits identifiés par GC-MS [42]. La pyrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose forme principalement des hydrocarbures oxygénés aliphatiques dont les cétones, aldéhydes, acides, esters et alcools à faible poids moléculaire (C4 et moins) et les molécules furaniques comme le furfural et le lévoglucosane. La dépolymérisation de la lignine à température plus élevée ($T > 550^{\circ}\text{C}$) produit des composés phénoliques et des gäiacols. Les proportions des molécules formant la biohuile dépendent de la composition de la biomasse pyrolysée [55], [56]. L'utilisation directe de la biohuile comme carburant pour le transport est irréalisable puisque sa composition chimique, et par suite ses propriétés physiques (densité, viscosité...), sont très différentes de celles des combustibles pétroliers (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Comparaison des propriétés physico-chimiques d'une biohuile et d'une huile pétrolière [57], [23]

	Biohuile	Huile pétrolière
Teneur en eau (% pds)	15 - 30	0,1
pH	2,8 - 3,8	Neutre
Densité (Kg/l)	1,05 - 1,25	0,86
Pouvoir calorifique supérieur (MJ/Kg)	16 - 19	44
Viscosité à 50°C (cP)	40 - 100	180
C (%pds)	55 - 65	83 – 86
H (%pds)	5 - 7	11 – 14
O (%pds)	35 - 40	< 1
N (%pds)	< 0,4	< 1
S (%pds)	< 0,05	< 4
Cendres (% pds)	< 0,2	0,1

Comme indiqué dans le Tableau I-2, les quantités d'oxygène retrouvées dans les biohuiles et les huiles pétrolières sont très différentes (respectivement 35-40 % et <1 %). La forte teneur en oxygène fait de la biohuile un liquide polaire, non miscible avec les hydrocarbures de l'huile pétrolière non polaire, ce qui explique l'incapacité de la biohuile à remplacer les carburants d'origine fossile.

La biohuile contient également une teneur élevée en eau (15-30 % pds) provenant des réactions de déshydratation et de dépolymérisation des celluloses, hémicelluloses et lignines. L'eau diminue le pouvoir calorifique de la biohuile qui est inférieur à 50 % de celui des huiles combustibles classiques, et retarde l'allumage à cause de sa chaleur latente de vaporisation élevée [57]. Sa présence risque aussi d'affecter certains catalyseurs des étapes d'hydrotraitement qui suivent. Cependant, l'eau permet de diminuer la viscosité de la biohuile et de réduire les émissions de polluants lors de la combustion et la formation de la suie [58].

L'huile de pyrolyse ou de liquéfaction obtenue possède une viscosité qui augmente avec le temps et la température. Ceci est attribué aux réactions chimiques qui se déroulent entre divers

composés et qui entraînent la formation de molécules plus lourdes, parmi lesquelles les phénols dont les quantités très élevées causent des risques de formation de coke. Des solutions sont envisagées par l'ajout de solvants polaires, tels que le méthanol et le diesel [42].

Un autre inconvénient est la forte acidité de la biohuile par rapport aux combustibles classiques due à sa teneur plus élevée en oxygène qui entraîne la formation d'environ 7-12% pds de composés acides (acides acétique, formique ...) et qui cause des problèmes de corrosion en présence de métaux tels que l'aluminium, le cuivre, le fer et l'acier au cours du transport, du stockage et du raffinage de cette biohuile [58].

Ainsi, pour améliorer la stabilité de la biohuile issue de la pyrolyse ou de la liquéfaction afin d'obtenir des biocarburants, des stratégies d'élimination d'oxygène sont mises en place, parmi lesquelles le procédé d'hydrodésoxygénation.

I.3 Le procédé d'hydrodésoxygénation

I.3.1 Conditions opératoires

La réaction catalytique d'hydrodésoxygénation (HDO) consiste à éliminer en présence d'un catalyseur solide et d'une source d'hydrogène les atomes d'oxygène des molécules issues du traitement de la biomasse, et cela sous forme d'H₂O et d'oxydes de carbone (CO et CO₂) en fonction des molécules oxygénées présentes. Les conditions opératoires du procédé dépendent de la composition de la biohuile. Plusieurs types de groupes fonctionnels ayant des réactivités différentes s'y retrouvent. Le Tableau I-3 résume les températures de réactivité de certains composés oxygénés de la biohuile.

Les composés oxygénés simples tels que les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, etc., peuvent être désoxygénés à des températures relativement faibles (jusqu'à 150°C). En dépit de leur concentration élevée dans la biohuile, peu d'intérêt leur a été accordé dans l'étude du procédé d'HDO. Ces molécules étant très réactives, elles subissent facilement des réactions de polymérisation et de condensation lors du stockage de la biohuile et peuvent entraîner la formation de coke au-dessus de 80 °C [61]. Il est donc essentiel que cette fraction de molécules soit transformée en oxygénés plus lourds qui peuvent ensuite être hydrodésoxygénés en hydrocarbures de la gamme des carburants. Actuellement, la valorisation des composés simples se fait par des techniques telles que la cétonisation en phase liquide et la condensation d'aldols [62].

Tableau I-3 : Températures de réactivité des composés oxygénés en HDO [59], [60]

Composé oxygéné	Température de réactivité en HDO (°C)
Aldéhydes, Cétones	150 – 200
Ethers aliphatiques	200 – 250
Alcools aliphatiques, Acides Carboxyliques	250 – 300
Ethers phénoliques	300 – 350
Phénols	350
Diphényle éther	350 – 400
Dibenzofurane	> 400

Les espèces phénoliques plus complexes dérivées de la lignine sont très résistantes à l'HDO en raison de la forte liaison entre le carbone du cycle aromatique et l'oxygène et nécessitent donc des conditions opératoires plus sévères pour être transformées en hydrocarbures, notamment des températures et des pressions d'hydrogène plus élevées [51]. Ces molécules, dont le phénol, l'anisole, le gaïacol et le crésol, représentées dans la Figure I-6 sont enclines à l'oligomérisation et à la formation de composés plus lourds lors de la condensation des vapeurs de pyrolyse. Il est donc essentiel d'éliminer sélectivement les groupes fonctionnels d'oxygène, et pour cette raison, les molécules phénoliques sont souvent utilisées comme modèles dans l'étude du procédé d'HDO [62].

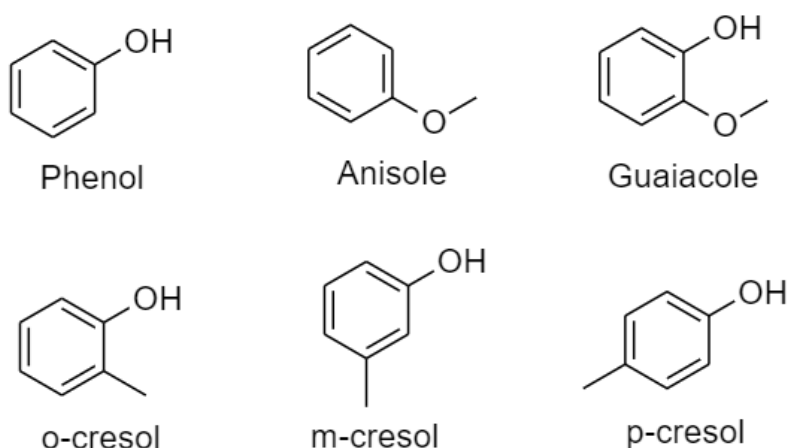


Figure I-6 : Molécules phénoliques modèles en HDO

Généralement, les réactions d'hydrodésoxygénation se font à des températures comprises entre 200 et 400°C [63]. Les températures idéales sont aux alentours de 300°C quand les réactions

de transfert de groupes méthyles et de scission des liaisons $C_{\text{aromatique}}-O$ sont susceptibles de se produire. A $T > 400^{\circ}\text{C}$, les problèmes de condensation aromatique et de désactivation des catalyseurs apparaissent [64]. Une pression élevée est généralement appliquée, pouvant atteindre 100 et 200 bar [65]. L'augmentation de la pression d'hydrogène garantit une plus grande solubilité de l'hydrogène dans l'huile et par conséquent, une plus grande disponibilité de cet hydrogène à proximité du catalyseur [23].

I.3.2 Mécanisme réactionnel

Les principaux produits de l'HDO des composés phénoliques sont des hydrocarbures aromatiques et des hydrocarbures aliphatiques cycliques saturés et/ou insaturés. Les sélectivités des catalyseurs dépendent de la concurrence entre deux voies réactionnelles rencontrées en HDO : la voie de désoxygénation directe DDO, par laquelle se fait le clivage direct de la liaison $C_{\text{aromatique}}-O$, formant ainsi les composés aromatiques, et la voie d'hydrogénation-déshydratation HYD, qui consiste à hydrogéner le noyau aromatique avant la rupture de la liaison $C_{\text{aliphatique}}-O$ et formant des cyclohexènes qui seraient ensuite hydrogénés en cyclohexanes. La Figure I-7 illustre les voies DDO et HYD caractéristiques de l'HDO du phénol, molécule modèle la plus simple, en benzène et cyclohexane.

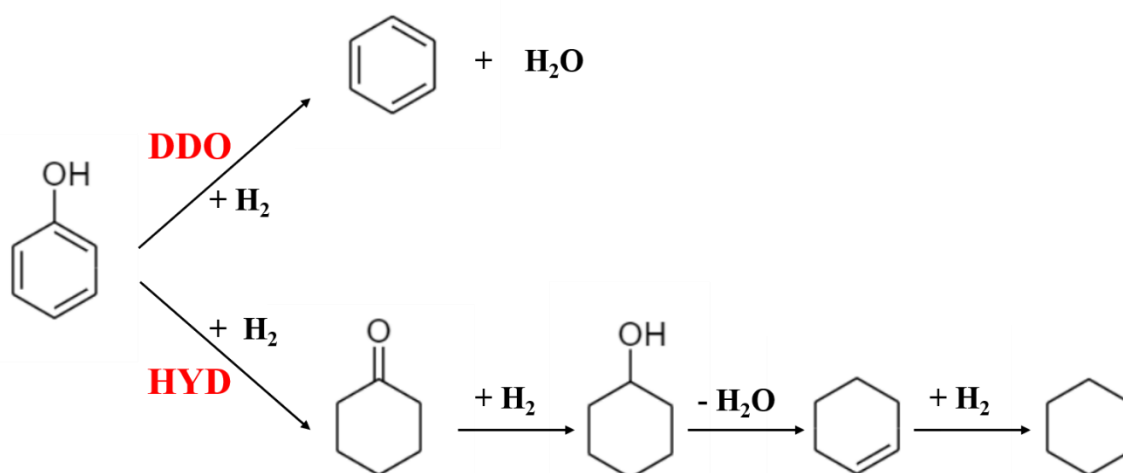


Figure I-7 : Schéma réactionnel de l'HDO du phénol [66]

Pour les molécules plus complexes, d'autres réactions s'ajoutent aux deux voies DDO et HYD : la déméthylation, la déméthoxylation, l'hydrocraquage, la décarboxylation, ... [59]. La Figure I-8 représente le schéma de transformation du gaïacol où trois voies de réaction sont possibles : la déméthoxylation qui se produit par le clivage de la liaison $C_{\text{aromatique}}-OCH_3$ pour obtenir du

phénol qui peut ensuite être transformé par les deux voies DDO et HYD, l'hydrogénation du cycle aromatique, ainsi que la déméthylation qui implique l'hydrogénolyse de la liaison O-CH₃ conduisant au catéchol et au méthane [63]. Les voies de réaction dépendent essentiellement de la composition du catalyseur utilisé.

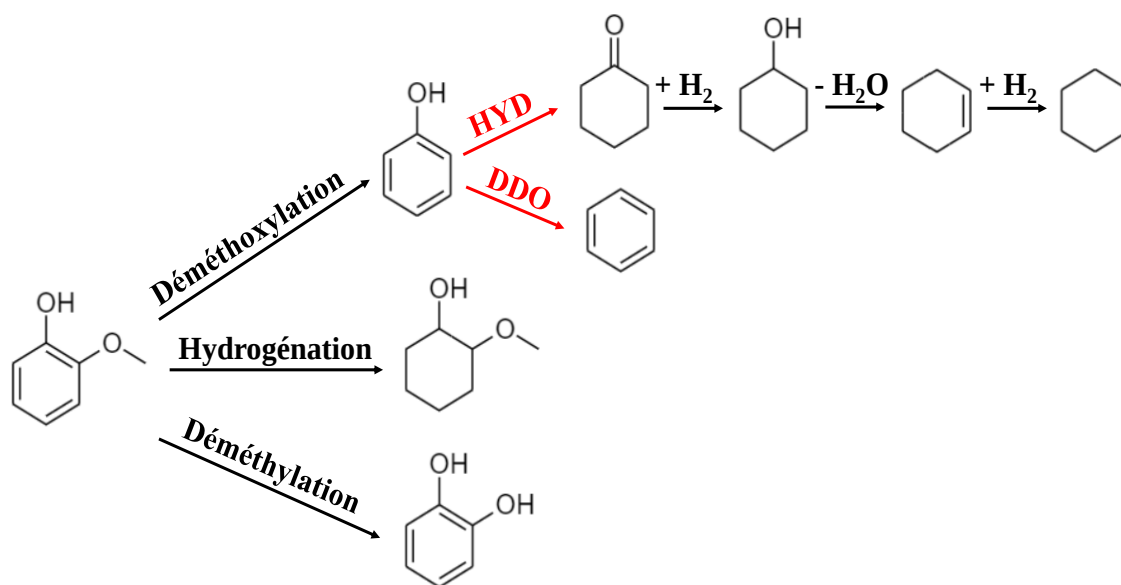


Figure I-8 : Mécanisme réactionnel proposé pour l'HDO du gaïacol [65]

I.3.3 Catalyseurs

De nombreuses études ont été réalisées concernant l'impact de la formulation du catalyseur sur le procédé d'hydrodésoxygénation.

Dans cette partie, les catalyseurs sulfures appliqués le plus souvent en HDO sont d'abord discutés. Ensuite, les nitrures, phosphures et particulièrement les carbures sont décrits comme potentiels remplaçants. Puis, les métaux de transition étudiés en tant que phase active dans divers travaux de la littérature sont présentés. Ils ont été classés en deux catégories en fonction de leur sélectivité en produits. La première catégorie regroupe les métaux ayant une plus grande affinité à l'hydrogénation (HYD) et à la formation d'hydrocarbures aliphatiques, dont les métaux nobles (Pt, Pd, Au, Rh...) et le nickel. La deuxième décrit spécifiquement les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène réductible qui favorisent le clivage direct de la liaison C_{aromatique}-O de la molécule phénolique (voie DDO) et la formation des composés aromatiques. Dans chacune de ces deux parties, l'effet de support sur la phase active est également discuté.

I.3.3.1 Catalyseurs sulfures

Le procédé d'hydrodésoxygénation est un procédé d'hydrotraitement et donc similaire au procédé d'hydrodésulfuration (HDS) au cours duquel le soufre contenu dans les carburants pétroliers est éliminé sous forme d'hydrogène sulfuré (H_2S). Pour cette raison, les catalyseurs d'hydrotraitement typiques de l'HDS, les CoMo et NiMo sulfurés supportés sur alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ont été testés en HDO et ont montré des résultats remarquables [67]–[70].

Les promoteurs Ni et Co modifient différemment les propriétés du catalyseur et par conséquent la sélectivité des produits. Des études réalisées sur l'hydrodésoxygénation de composés phénoliques ont démontré que l'utilisation du Co comme promoteur favorise la voie DDO et la formation d'aromatiques alors que la voie HYD est toujours prédominante quand le Ni est utilisé. Selon Yoosuk *et al.* [70], l'HDO du phénol à 350°C et 28 bar en présence du catalyseur non supporté CoMoS conduit à une sélectivité en benzène de 83% pour un rapport atomique Co/Mo de 0,3 [71] alors qu'en présence de NiMoS non supporté, le produit majoritaire est le cyclohexane dont la sélectivité est de 52% pour un rapport atomique Ni/Mo de 0,3 [72]. Les rapports de sélectivité de la voie DDO par rapport à la voie HYD sont respectivement de 5 et 0,4.

L'ajout des promoteurs cobalt et nickel qui se placent sur les bords des feuillets MoS_2 et forment des structures communément nommées CoMoS et NiMoS ayant des liaisons Mo–S plus faibles, facilite l'élimination de l'atome de soufre. Comme en HDS, les lacunes de soufre créées sur le bord des feuillets de MoS_2 sous l'effet de l'hydrogène constituent les phases actives en HDO [66]. La Figure I-9 présente le mécanisme d'activation des catalyseurs CoMoS. Selon le mécanisme proposé, l'hydrogène moléculaire entre en interaction avec le soufre localisé sur le bord du feuillet de Mo promu par le Co (étape 1). Ensuite, la dissociation hétérolytique de H_2 se produit pour former le groupe SH et l'hydrogène lié à Co (étape 2). Cette liaison force le Co à donner un électron au Mo (étape 3). Par conséquent, la liaison Mo–S s'affaiblit et se dissocie et l'hydrogène du Co se charge positivement (étape 4). Un transfert de cet hydrogène vers le soufre se produit (étape 5) avant que le composé H_2S obtenu soit désorbé pour former la phase CoMoS ayant une lacune de S (étape 6). L'oxygène de la molécule phénolique modèle s'adsorbe sur cette lacune [73].

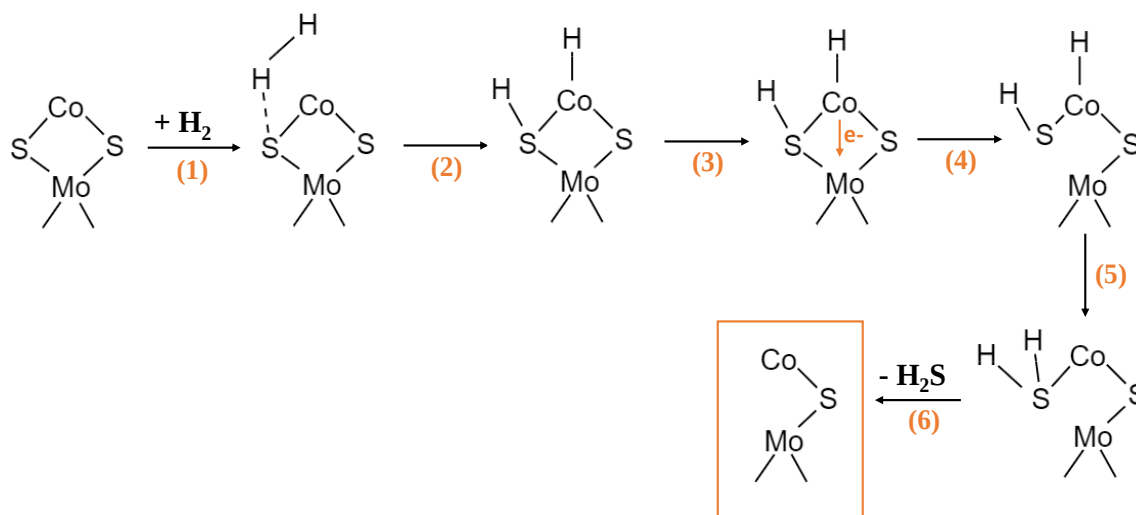


Figure I-9 : Mécanisme de formation des lacunes de soufre de la phase CoMoS [73]

Au cours de l'HDO en présence de catalyseurs sulfurés, une diminution de l'activité a été observée en raison de la transformation du catalyseur d'une forme sulfurée vers une forme oxydée et de la formation de dépôts de coke. En effet, le soufre étant quasiment absent de la biomasse, les catalyseurs sulfures métalliques ne sont pas stables en présence de composés contenant de l'oxygène [51]. L'alimentation continue en composés soufrés tels que l' H_2S , un thiol ou le DMDS est alors essentielle pour maintenir l'activité du catalyseur tout au long du procédé [74], [75]. Cependant, des inconvénients apparaissent à long terme, parmi lesquels la contamination des produits par le soufre, ainsi que la formation par combustion des oxydes de soufre qui polluent l'atmosphère [63], [74], [76]. En outre, en raison du caractère acide de l'alumine, ces catalyseurs se désactivent rapidement par des dépôts de coke provenant des réactions de polymérisation et de polycondensation [51]. Bui *et al.* ont rapporté dans leur étude de l'HDO du gaïacol en présence des catalyseurs MoS_2/Al_2O_3 et $CoMoS/Al_2O_3$ que l'acidité de l'alumine entraîne la formation de composés substitués par un groupe méthyle, ce qui conduit à une désoxygénation difficile [70], [77]. L'alumine est également un support instable en HDO, puisqu'elle est sensible à la présence de l'eau et des composés oxygénés et se convertit en boehmite $AlO(OH)$ [78].

Pour résumer, malgré l'efficacité des catalyseurs sulfurés CoMoS et NiMoS en HDO, des problèmes de désactivation et de contamination des produits sont observés. De nombreuses recherches sont donc en cours pour trouver des catalyseurs exempts de soufre efficaces, en optimisant la phase active et le support.

I.3.3.2 Catalyseurs phosphures, nitrures et carbures

Parmi les catalyseurs prometteurs pour l'HDO, les matériaux à base de nitrure, phosphore et carbure de métaux suscitent un intérêt croissant.

Les phosphures métalliques, en particulier les Ni_2P , CoP et $(\text{Co/Ni})\text{-MoP}$ ont montré des performances élevées dans les procédés d'hydrotraitement HDS et HDN [79]–[84]. En HDO du gaïacol à 300°C et sous 1 bar d' H_2 , Zhao *et al.* [85] ont comparé les activités de différents phosphures de métaux supportés sur l'oxyde inerte SiO_2 et ont trouvé l'ordre suivant : $\text{Ni}_2\text{P} > \text{Co}_2\text{P} > \text{Fe}_2\text{P} > \text{WP} > \text{MoP}$, avec des conversions qui varient entre 54 et 80%. Ces catalyseurs étaient plus actifs que le traditionnel $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ sulfuré. Pour Ni_2P , Co_2P et MoP , le benzène était le produit majoritaire formé, les sélectivités respectives étant de 60, 52 et 53%. Des résultats similaires ont été obtenus par Li *et al.* [86] pour l'étude de l'HDO de l'anisole à 300°C et sous 15 bar d' H_2 . Les activités des catalyseurs Ni_2P , MoP et NiMoP supportés sur SiO_2 étaient supérieures à celle de $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ sulfuré. L'augmentation du rapport Ni/Mo a entraîné une augmentation de l'activité et une diminution de la sélectivité en produits aromatiques (benzène). Cependant, malgré les performances intéressantes des phosphures, ces auteurs ont observé une désactivation plus rapide que celle du catalyseur sulfuré, attribuée aux dépôts de carbone et à l'oxydation par l'eau. Le phosphore s'oxyderait en présence d'eau pour former du phosphate beaucoup moins actif en HDO, qui pourrait aussi recouvrir les sites actifs de Ni ou de Mo, inhibant leur activité.

Les nitrures mono- et bimétalliques à base de métaux de transition ont été également appliqués avec succès aux procédés d'HDS et d'HDN [87], [88]. Pour cela, leur utilisation en HDO semble être intéressante, bien qu'elle ne soit pas encore très documentée. Des catalyseurs de nitrures de molybdène, de tungstène et de vanadium supportés sur Al_2O_3 ont été testés en HDO de l'acide oléique à des températures comprises entre 380 et 410°C, sous une pression d' H_2 de 71,5 bar [89]. Les meilleures performances catalytiques ont été obtenues pour $\text{Mo}_2\text{N/Al}_2\text{O}_3$, avec 100% de conversion et de sélectivité aux composés désoxygénés. Ce catalyseur a donc été comparé au $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ sulfuré pour l'HDO de l'huile de colza à 380°C et 80 bar, et s'est avéré légèrement moins actif (90% de conversion par rapport à 100% pour le sulfuré). Dans une autre étude, Ghampson *et al.* [90] ont préparé des catalyseurs à base de nitrures de Mo supportés sur Al_2O_3 et SBA15 par nitruration des oxydes correspondants. Ces matériaux ont ensuite été testés pour l'HDO du gaïacol à 300°C et sous 50 bar d' H_2 . Les activités obtenues pour $\text{Mo}_2\text{N/Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mo}_2\text{N/SBA15}$ étaient respectivement de 14 et $6,4 \cdot 10^6 \text{ mol g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les auteurs relient

les meilleures performances obtenues sur Al_2O_3 à l'acidité du support qui favoriserait les réactions rapides de déméthylation du gaïacol en catéchol (produit majoritaire). De plus, ils ont trouvé que $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ était plus actif que $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($7,4 * 10^6 \text{ mol g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \text{ s}^{-1}$), les sites actifs étant attribués à une phase Mo_2N . Cependant, bien que le catalyseur à base de nitrure soit plus actif, les produits lourds précurseurs de coke (di- et tétra-méthylphénols et diméthylcatéchols) sont formés en plus grande quantité (25%) qu'avec $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20%), ce qui freine son utilisation.

Les carbures de métaux de transition ont été largement étudiés en HDO en raison de leurs activités importantes et de leurs sélectivités élevées en composés aromatiques, et particulièrement les carbures de molybdène [91]–[103]. Ils sont généralement préparés par cémentation programmée en température (CPT) qui consiste à chauffer l'oxyde de Mo à une vitesse spécifique dans une atmosphère de CO ou d'hydrocarbures légers (CH_4 à C_4H_{10}) et qui peut être alimentée avec de l'hydrogène [104]. Les carbures de Mo ont été comparés aux phosphures, nitrures et oxydes dans une étude de l'HDO du phénol à 350°C et 25 bar où les catalyseurs ont été supportés sur TiO_2 [96]. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{TiO}_2$ était deux à trois fois plus actif que $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, MoP/TiO_2 et MoN/TiO_2 . Le produit majoritaire dans tous les cas était le benzène. Dans la littérature, plusieurs travaux ont été réalisés afin d'identifier la phase active des carbures de Mo. Wang *et al.* [99] proposent que l'activité de ces catalyseurs soit due à la coexistence des deux espèces Mo_2C et MoO_xC_y dans l'HDO du p-crésol. D'autre part, Sosa *et al.* [105] affirment à partir de leurs expériences XAS que seule la phase Mo_2C est active dans l'HDO du m-crésol. Ces auteurs ont en effet proposé que les espèces d'oxycarbures MoO_xC_y formées sur le catalyseur après cémentation à 400°C , comme observé par XAS, n'étaient pas actives. Quelle que soit la phase active des carbures en HDO, l'activité remarquable de ces catalyseurs est limitée, comme les catalyseurs sulfures, nitrures et phosphures par plusieurs obstacles. D'une part, pour éviter la réoxydation du Mo et la désactivation du catalyseur observées dans des travaux précédents [106]–[108], une source continue de carbone doit être fournie durant la réaction. D'autre part, les catalyseurs à base de carbure de Mo subissent en présence d'eau la transformation de la phase Mo_2C en phase MoO_2 moins active, comme reporté par Mortensen *et al.* pour l'HDO du phénol [109]. Des solutions devront être alors trouvées pour optimiser le procédé d'HDO avant d'y appliquer les catalyseurs de carbure de Mo.

Pour résumer, les catalyseurs nitrures, phosphures et plus particulièrement les carbures, pourraient être intéressants comme remplaçants des sulfures dans le procédé d'HDO.

Néanmoins, leur mise à l'échelle nécessite des études supplémentaires pour éviter leur réoxydation et leur désactivation au cours de la réaction.

I.3.3.3 Catalyseurs à base de métaux hydrogénants

I.3.3.3.1 Catalyseurs à base de métaux nobles

Les métaux nobles, comme le platine Pt, le palladium Pd, le ruthénium Ru et le rhodium Rh ont été testés en HDO comme phases actives de catalyseurs supportés en raison de leur stabilité et de leur bonne activité catalytique. Sur ces métaux, la configuration planaire est la plus favorable pour l'adsorption des composés phénoliques. Cette configuration d'adsorption, accompagnée de l'activation facile de l'hydrogène, conduit à l'hydrogénation dominante du cycle aromatique, en particulier sous une forte pression d' H_2 . La voie HYD est donc favorisée et par conséquent, une faible sélectivité en aromatiques est rapportée [110], [111]. La Figure I-10 représente le mécanisme proposé pour l'adsorption et la réaction d'HDO de l'anisole en présence d'un catalyseur à base de platine. Le cycle phényle interagit fortement avec la surface de Pt et l'adsorption planaire est donc dominante [112].

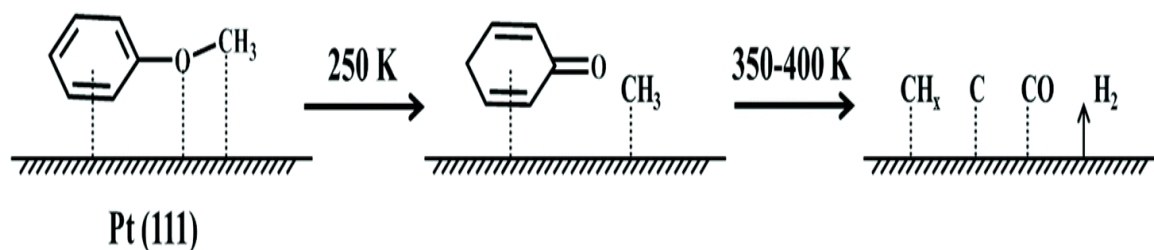


Figure I-10 : Mécanisme proposé pour l'adsorption et l'hydrodésoxygénation de l'anisole sur un catalyseur à base de Pt [112]

En dépit de leur activité remarquable, la sélectivité des catalyseurs à base de métaux nobles en hydrocarbures aliphatiques limite leur utilisation en HDO des composés phénoliques dont leur valorisation implique la production de composés aromatiques. Les autres inconvénients non négligeables de ces métaux sont leur prix élevé et leur disponibilité sur les marchés. Ces limitations en font une option moins préférable et mettent au défi la communauté scientifique de rechercher d'autres phases actives efficaces [111].

I.3.3.3.2 Catalyseurs à base de nickel Ni

Les catalyseurs monométalliques à base de nickel (Ni) ont été aussi largement étudiés en HDO de composés phénoliques en raison de leur faible coût et de leur nature non sulfurée. Le métal Ni étant faiblement oxophile comparé à d'autres métaux de transition tels que le molybdène (Mo), il est moins enclin au clivage des liaisons C–O et favorise par son caractère hydrogénant la formation d'hydrocarbures aliphatiques saturés [111]. Des catalyseurs de nickel supportés sur les oxydes SiO₂ et Al₂O₃ ont été testés pour l'HDO du phénol à 300°C et 50 bar et ont montré des sélectivités d'environ 90% en cyclohexane avec des conversions, respectivement, de 90 et 88% [113]. Similairement, les réactions d'HDO de plusieurs composés phénoliques en présence de Ni/SiO₂-ZrO₂ à 300°C et 50 bar ont montré les sélectivités suivantes: 98% en cyclohexane pour le phénol, 93% en méthyl-cyclohexane pour l'o-crésol et 97% en cyclohexane pour le gaïacol, avec des conversions totales [114], confirmant le caractère hydrogénant de Ni.

I.3.3.3.3 Effet de support sur les catalyseurs à base de métaux hydrogénants

Concernant les supports, l'étude de nouveaux matériaux mésoporeux plus stables que l'alumine, conduisant à des catalyseurs moins enclins à la formation de coke et plus sélectifs en désoxygénation, s'est multipliée. Plusieurs combinaisons de métaux hydrogénants, notamment Pt, Pd, Rh, Ru et Ni, avec différents supports ont été rapportées dans la littérature, parmi lesquels Al₂O₃, SiO₂, SBA15, CeO₂, ZrO₂, TiO₂, carbone C, zéolites ZSM-5... [115]–[126].

Les supports moins acides que l'alumine (le carbone [127], [128], les silices [85], [129] et les oxydes CeO₂, ZrO₂ et TiO₂ [130], [131]) ont tous montré des affinités plus faibles à la formation de coke et donc une meilleure stabilité du catalyseur correspondant.

La nature du support est aussi une caractéristique importante en HDO. Les métaux hydrogénants supportés sur des matériaux inertes tels que la silice et le carbone, favoriseraient la voie d'hydrogénation du cycle aromatique pour former des cyclohexanes [120], [132]. Quand supportés sur Al₂O₃ et des zéolithes acides, les réactions de déshydratation de cyclohexanols en cyclohexènes domineraient [121], et lorsque les supports sont des matériaux oxophiles comme TiO₂ et ZrO₂, la voie DDO deviendrait majoritaire. L'oxophilie désigne la tendance du métal à se lier à l'atome d'oxygène, le plus souvent à travers des lacunes en oxygène concomitantes à des espèces réduites (Zr³⁺/Ti³⁺) formées au cours de la réaction [133], [134]. En effet, De Souza *et al.* [135] ont trouvé dans leur étude de l'HDO du phénol à 300°C et à pression atmosphérique, que les catalyseurs à base de Pd supporté sur les oxydes oxophiles TiO₂ et ZrO₂ avaient de

meilleures activités et sélectivités en benzène que les catalyseurs de Pd supporté sur les oxydes moins oxophiles comme Al_2O_3 et SiO_2 . Ils proposent que les lacunes en oxygène à l'interface métal-support soient responsables de la désoxygénation directe. Une conclusion similaire a été déduite par Teles *et al.* [133] dans l'HDO du phénol à 300°C toujours à pression atmosphérique en présence de catalyseurs $\text{Pd/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (x étant le rapport molaire Ce/Zr et allant de 0 à 1). Les meilleures activité et sélectivité en benzène ont été obtenues pour le catalyseur Pd/ZrO_2 et ont été reliées à l'oxophilie du support par analyses XANES et XPS *in situ* des différents matériaux, en suivant les cations $\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}^{3+}$. De plus, Phan *et al.* ont comparé les performances des catalyseurs Ru/TiO_2 , $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ et Ru/SBA-15 pour l'HDO de l'anisole à 200°C en variant la pression de 5 à 30 bar. Ru/TiO_2 est le catalyseur le plus actif et le plus sélectif en formation de benzène [136]. Comparé à Al_2O_3 et SBA-15, l'analyse des spectres XPS confirme que TiO_2 favorise la formation de lacunes en oxygène, et que ces lacunes ont une affinité à adsorber l'oxygène de l'anisole, améliorant le clivage direct des liaisons C–O, comme illustré dans la Figure I-11. En revanche, la voie principale de réaction en présence de $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ et Ru/SBA-15 est l'hydrogénation du cycle aromatique de l'anisole.

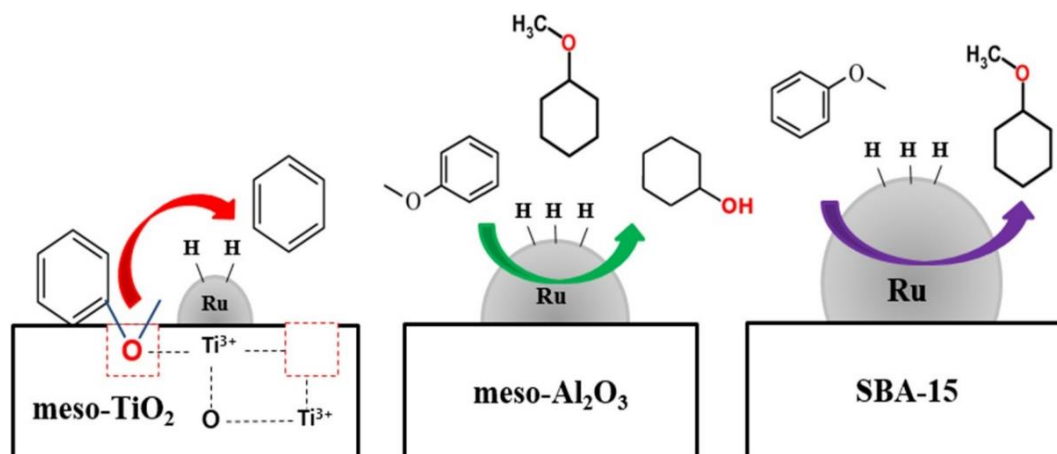


Figure I-11 : Mécanismes proposés pour l'HDO de l'anisole en présence des catalyseurs Ru/TiO_2 , $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ et Ru/SBA-15 [136]

Dans ces travaux, l'effet de la dispersion du Ru sur le support est également pris en compte. Phan *et al.* proposent que les particules de Ru sur SBA-15 et Al_2O_3 , de taille plus grande que sur TiO_2 (13, 4 et 2 nm respectivement) présentent des zones de contact interfacial plus faibles, favorisant l'adsorption planaire de l'anisole sur le Ru et l'hydrogénation de son cycle aromatique. En revanche, les particules de Ru plus petites sur TiO_2 facilitent la diffusion de l'hydrogène dissocié vers le support pour réduire Ti^{4+} en Ti^{3+} et ainsi créer les lacunes d'oxygène qui permettent d'activer la liaison C–O de l'anisole. L'influence de la taille des

particules du métal actif a également été prouvée dans l'étude de l'HDO du phénol en présence de Ni/SiO₂ où il a été démontré que les grandes particules favorisent l'hydrogénation du cycle aromatique, et que les particules relativement petites (9-10 nm) facilitent la désoxygénation [137]. Une conclusion similaire est obtenue dans les travaux de Teles *et al.* qui ont montré que le catalyseur avec la plus petite taille de Ni (1 nm) déposé sur SBA15 présente la meilleure activité catalytique pour l'HDO du m-crésol à 300°C sous 1 bar [138]. Le type d'interactions métal-support est donc important pour la création des lacunes d'oxygène dans le support, surtout pour des particules bien dispersées de petite taille.

I.3.3.4 Catalyseurs à base d'oxyde de molybdène réductible

Les oxydes métalliques aux propriétés réductibles tels que V₂O₅, Fe₂O₃, CuO, WO₃ et MoO₃ ont été considérés comme possibles phases actives pour les réactions d'HDO. En effet, ces catalyseurs sont efficaces dans les réactions d'oxydation où ils opèrent selon un mécanisme de Mars-van Krevelen dans lequel un atome d'oxygène situé à la surface du catalyseur réagit avec le composé oléfinique pour donner un produit oxygéné et un site vacant d'oxygène [139], [140]. Il a donc été proposé qu'ils pourraient être efficaces en HDO de molécules oxygénées, en partant d'une réaction inverse de Mars-van Krevelen. L'atome d'oxygène du composé serait éliminé lors de l'adsorption sur un site vacant du catalyseur, simultanément régénéré en présence d'H₂ pour produire de l'eau [141], [142].

Dans une étude de Prasomsri *et al.* [143] sur l'HDO de l'anisole, il a été démontré que tous ces oxydes non supportés sont effectivement actifs en HDO, comme observé dans la Figure I-12. La conversion la plus élevée, ainsi que la meilleure sélectivité (98%) en hydrocarbures insaturés, ont été obtenues pour MoO₃. Ainsi, MoO₃ apparaît comme le catalyseur réductible le plus intéressant pour la réaction d'HDO de l'acétone [143], et sera développé en détail dans la suite de ce chapitre.

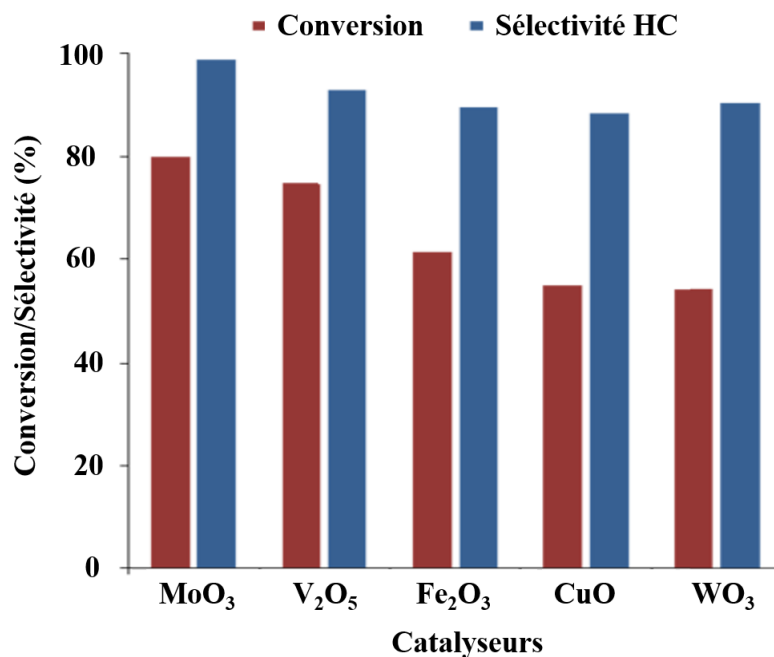


Figure I-12 : Comparaison des conversions et sélectivités en HDO de l'acétone catalysée par différents oxydes métalliques [143]

I.3.3.4.1 Catalyseurs MoO₃ massiques

Le cycle de la voie inverse de Mars-van Krevelen pour des catalyseurs à base de MoO₃ est représenté dans la Figure I-13.

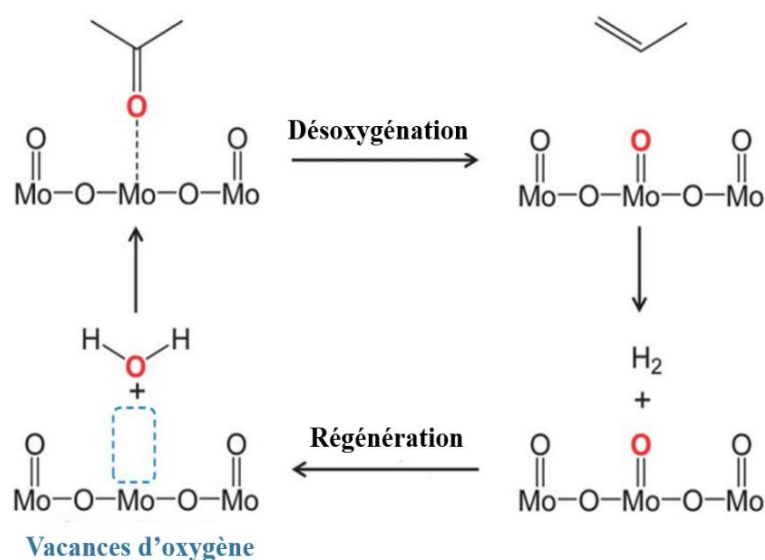


Figure I-13 : Cycle rédox de MoO₃ dans l'HDO de l'acétone [143]

La première étape du processus d'hydrodésoxygénation est donc la création d'une vacance d'oxygène dans le réseau du MoO₃. Ceci est confirmé par les calculs théoriques (DFT) de

Moberg *et al.* [144] dans leur étude de l'HDO de l'acroléine. Ils proposent un mécanisme dans lequel les sites de coordination de Mo insaturés (CUS) sont présumés être des espèces Mo^{5+} associées à des lacunes en oxygènes (une seule vacance d'oxygène pour deux Mo^{5+} [145], [146]), qui seraient les espèces actives en HDO. En se basant sur un cluster de Mo_3O_9 , leurs calculs thermodynamiques montrent que la formation de ces vacances serait due à l'adsorption d' H_2 et à la formation d'hydroxyles en surface, suivie par la désorption d' H_2O . L'étape suivante implique l'adsorption de la molécule oxygénée sur les lacunes à travers une interaction acido-basique entre l'oxygène du composé et les ions métalliques insaturés de MoO_3 (notamment les espèces Mo^{5+}) qui représentent des acides de Lewis relativement forts [147]. Un transfert de proton est ensuite nécessaire pour assurer le clivage de la liaison C-O et la désorption des hydrocarbures produits. Enfin, les lacunes d'oxygène sont régénérées par l'adsorption dissociative de l' H_2 et la désorption d' H_2O . L'HDO se produisant via ce mécanisme formerait des hydrocarbures aromatiques avec des sélectivités élevées. Le Tableau I-4 présente les performances d'un catalyseur massique MoO_3 en HDO de différentes molécules phénoliques, pour lesquelles les produits majoritaires sont des composés aromatiques.

Tableau I-4 : HDO de différents composés phénoliques en présence de MoO_3 non supporté

Molécule phénolique	Conditions de réaction		Conversion (%)	Produit principal	Sélectivité (%)	Réf.
	T (°C)	P(H_2) (bar)				
Phénol	320	1	29	Benzène	94	[148]
m-crésol	320	1	49	Toluène	99	
Anisole	320	1	79	Benzène	56	
				Toluène	20	
Gaïacol	320	1	98	Benzène	16	[149]
				Phénol	42	
Phénol	340	5	69	Benzène	97	
o-crésol	340	5	79	Toluène	83	
Anisole	340	5	98	Benzène	70	
Gaïacol	340	5	98	Benzène	73	

Les résultats confirment que MoO₃ massique est un catalyseur efficace en HDO et que son activité dépend de la molécule phénolique modèle utilisée. Dans chacun des travaux de Prasomsri *et al.*[148] et de Zhang *et al.*[149] (Tableau I-4), les réactions d'HDO de plusieurs molécules sont comparées et des variations de conversions sont observées (respectivement 29-98% et 79-98%). L'ordre de réactivité suivant est obtenu : phénol < crésol < anisole < gaïacol. Selon ces deux études, cette différence de réactivité serait liée à la variation des énergies de liaison C_{aromatique}-O : la liaison C_{aromatique}-OH du phénol et du crésol étant plus élevée que C_{aromatique}-O-CH₃ de l'anisole et du gaïacol, elle est donc plus difficile à rompre. En comparant les résultats obtenus pour chaque molécule, il est observé que le catalyseur MoO₃ est plus actif à une température et une pression d'H₂ plus élevées (340°C, 5 bar), avec des sélectivités en produits variées. Cependant, il est difficile de valider cette observation puisque les conditions opératoires des deux études sont différentes. Dans la première, les réactions d'HDO sont réalisées dans un réacteur tubulaire à flux continu pour un temps de contact constant de 0,035 g_{cata} h mmol_{charge}⁻¹ sous un flux d'H₂ pur, alors que dans la deuxième, la même masse de catalyseur et de molécule phénolique (1g) sont introduits dans un réacteur de type batch sous un flux mixte d'H₂ (5bar) et de N₂ (30 bar).

Des études ont été réalisées pour déterminer les conditions opératoires (T, P(H₂)) optimales pour lesquelles le catalyseur à base de molybdène est le plus performant en HDO.

Prasomsri *et al.* [143] ont analysé l'effet de la pression d'H₂ sur un catalyseur de MoO₃ massique pour l'HDO de la 2-hexanone. En augmentant P(H₂) dans le gaz de 10 à 100% (Figure I-14), tout en régénérant le catalyseur entre chaque étape par une calcination *in situ* sous air à 500°C, la conversion initiale augmente de 60 à 99% et devient plus stable au cours de la réaction. Les auteurs ont attribué cette évolution au rôle de l'hydrogène dans la régénération des lacunes d'oxygène, et donc des espèces actives Mo⁵⁺, sur lesquelles s'adsorbent les composés oxygénés, et dans la prévention de leur blocage par les espèces carbonées, ce qui est aussi confirmé par les travaux de Moberg *et al.* [144]. D'autre part, les sélectivités varient également avec la pression d'H₂, celle en hexène augmentant de 45 à 80% environ, au détriment de l'hexadiène formé par la déshydrogénation de l'hexène.

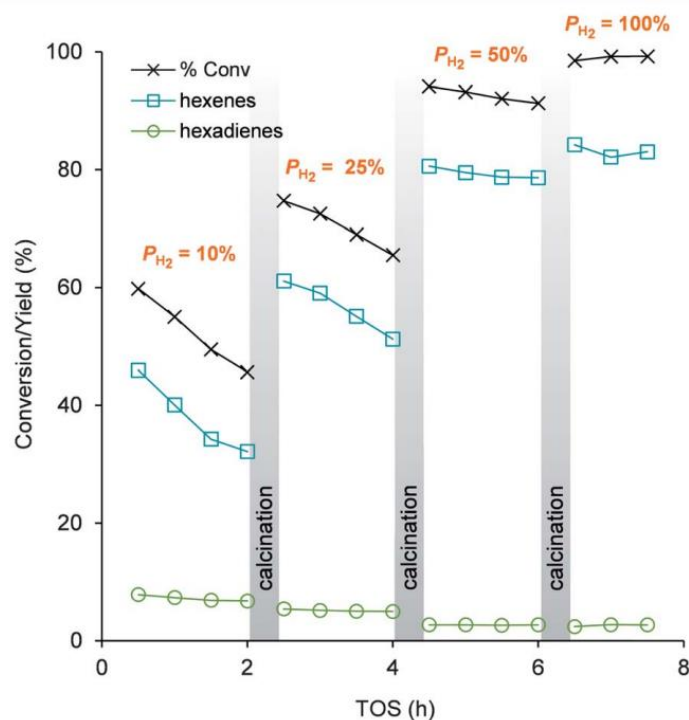


Figure I-14 : Comparaison des conversions et sélectivités pour l'HDO du 2-hexanone sous différentes pressions d' H_2 [143]

Dans une autre étude, Prasomsri *et al.* [148] ont étudié l'effet de la température sur le catalyseur MoO_3 massique dans la réaction d'HDO du m-crésol sous pression atmosphérique, dans une plage allant de 300 à 400°C (573 à 673 K). La Figure I-15 montre les conversions et les vitesses de désactivation du catalyseur en fonction du temps pour les différentes températures d'HDO.

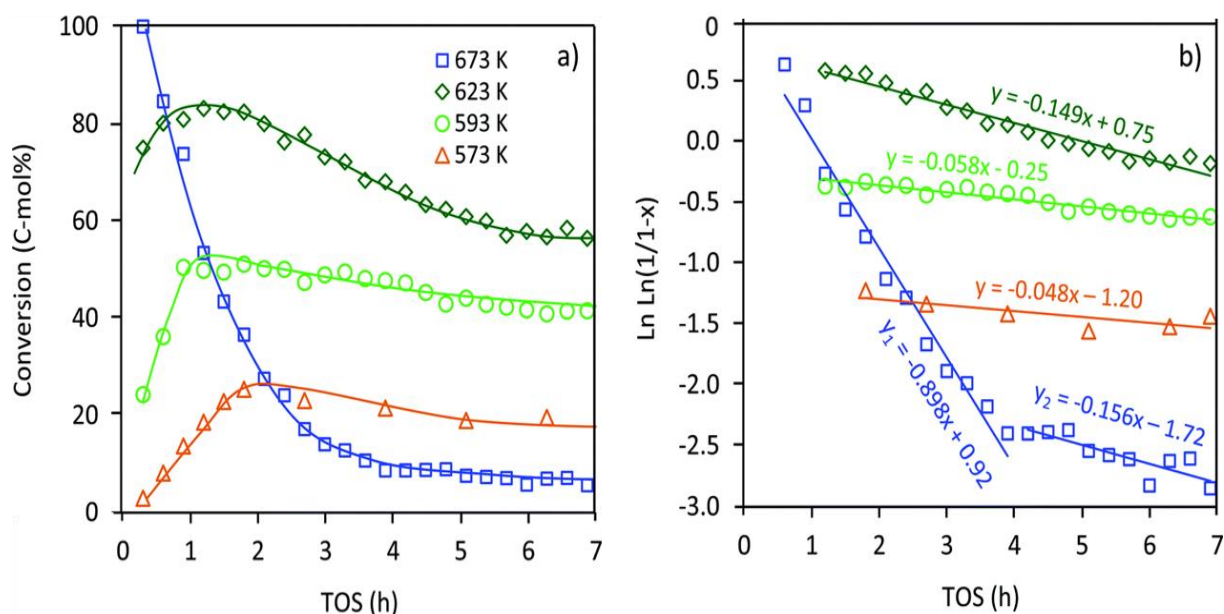


Figure I-15 : Profils de conversion du m-crésol (a) et de désactivation de MoO_3 (b) en fonction du temps pour différentes températures de réaction et sous 1 bar [148]

A 673K, la conversion du m-crésol initialement totale (100%) diminue brusquement au bout de 4h pour atteindre 10%. La désactivation devient ensuite plus lente de 4 à 7h. Pour les températures de réaction inférieures à 673K (623, 593 et 573 K), les profils de conversion enregistrés sont similaires et montrent respectivement des cinétiques de désactivation 6, 15 et 19 fois plus lentes que celle observée à 673 K. L'analyse DRX du catalyseur MoO_3 testé à 673K a montré la présence de la phase MoO_2 qui serait totalement inactive en HDO d'après leurs expériences complémentaires, expliquant sa désactivation. Pour les catalyseurs MoO_3 récupérés après les réactions à $T < 673\text{K}$, cette phase n'a pas été détectée par DRX, mais une phase de $\text{MoO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ a été observée. Les auteurs expliquent que ces catalyseurs subiraient durant la réaction une carburation superficielle partielle qui permettrait de stabiliser les espèces Mo^{5+} proposées comme les sites actifs en HDO et d'empêcher leur sur-réduction en Mo^{4+} non actifs. L'effet de la température sur les sélectivités a également été analysé pour l'HDO du p-crésol sous 41-48 bar [150]. Les résultats sont illustrés dans la Figure I-16.

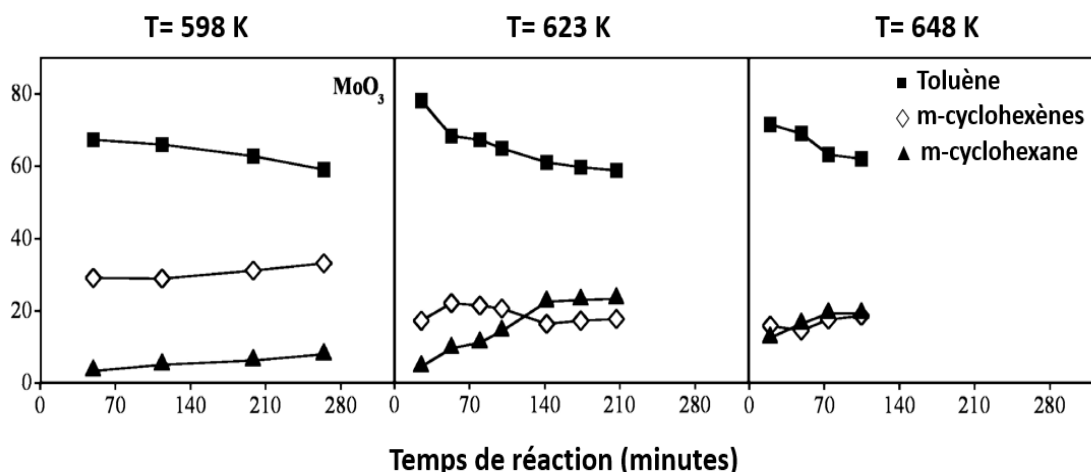


Figure I-16 : Sélectivités des produits de l'HDO du p-crésol catalysée par MoO_3 à 598K, 623K et 648K à des pressions entre 4,1 et 4,8 MPa [150]

A $T > 598\text{K}$, le toluène reste le produit majoritaire formé ($>60\%$), les autres produits étant des composés hydrogénés (méthylcyclohexènes et méthylcyclohexane). Plus la température augmente, plus les réactions d'hydrogénation des méthylcyclohexènes en méthylcyclohexane sont importantes. A 648 K, près de 80% des produits hydrogénés observés sur MoO_3 sont des méthylcyclohexanes. Dans cette même étude, un catalyseur massique de MoO_2 a été testé pour l'HDO du p-crésol et a montré une activité bien inférieure à celle du MoO_3 (des conversions respectives de 35 et 80% ont été enregistrées après 5h à 598K). Ces résultats ne sont pas tout à fait similaires à l'étude précédente de Prasomsri *et al.* [148] qui suppose que cette phase est

complètement inactive en HDO. Les sélectivités en produits obtenues avec MoO_2 sont similaires à celles avec MoO_3 testé à 648K, le toluène étant le produit majoritaire et le méthylcyclohexane devenant favorisé au détriment des méthylcyclohexènes. Ceci laisse supposer que l'augmentation de la température de réaction de MoO_3 entraîne une réduction en MoO_2 (Mo^{4+}) à caractère plus hydrogénant, surtout que la phase MoO_2 a bien été observée par DRX sur le catalyseur MoO_3 récupéré après réaction. Pourtant, les auteurs expliquent ces similarités catalytiques par une possible création de vacances d'oxygène sur le catalyseur de MoO_2 à haute température. Le rôle de cette phase en HDO n'est donc toujours pas clair.

Zhang *et al.* [149] ont également relié les activités des catalyseurs en HDO du phénol à 340°C aux quantités d'espèces réduites de Mo. Similairement aux études de Prasomsri *et al.* [148] [143], Moberg *et al.* [144] et Rellán-Piñeiro *et al.* [145] [146], ils proposent les espèces Mo^{5+} comme phases actives du procédé. En ajoutant de l'azote N_2 à l' H_2 pendant la réaction, ils ont observé une amélioration de la conversion de 68,5% sous 5 bar d' H_2 seul à 98,1% sous 5 bar d' H_2 et 30 bar d' N_2 . (Tableau I-5). Les caractérisations par XPS des catalyseurs collectés après test montrent que les quantités respectives de Mo^{5+} déterminées sur ces catalyseurs étaient de 57 et 69%. Les auteurs proposent que l'ajout d'azote N_2 durant la réaction a permis de limiter la sur-réduction de Mo^{6+} et de maintenir une teneur plus élevée en Mo^{5+} . Bien que la quantité de Mo^{4+} diminue de 48 à 31%, ces travaux ne permettent pas de vérifier si ces espèces sont complètement inactives ou simplement moins actives que Mo^{5+} en HDO. Cette étude est la première à avoir étudié l'effet de l'augmentation de la pression en utilisant l' N_2 et en gardant une pression d' H_2 constante, et pourrait être intéressante du point de vue industriel si vérifiée.

Tableau I-5 : Effet de l'ajout de différentes pressions d' N_2 pour l'HDO du phénol à 340°C
[149]

Pression partielle de N_2	0 bar	10 bar	20 bar	30 bar
Conversion du Phénol (%)	68,5	95,5	96,7	98,1
Sélectivité (%)				
Benzène	97,2	97,7	99,3	99,5
Cyclohexane	2,8	2,3	0,7	0,5

I.3.3.4.2 Catalyseurs MoO₃ supportés

Pour essayer de stabiliser les espèces Mo⁵⁺ considérées comme la phase active en HDO, plusieurs travaux ont étudié les catalyseurs à base de MoO₃ supportés. En effet, le rôle principal des supports de catalyseurs est de bien disperser les espèces actives sur leur surface et d'établir des interactions qui permettraient de stabiliser ces espèces et d'améliorer les performances des catalyseurs au cours de la réaction [77], [151]. Le Tableau I-6 résume les principaux catalyseurs à base d'oxydes de Mo supportés testés dans la littérature.

Tableau I-6 : Résumé des principaux catalyseurs de MoO₃ supportés reportés dans la littérature

Catalyseur	Molécule phénolique	Conditions de réaction		Réf.
		T (°C)	P (bar)	
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	m-crésol	320	1	[152]
	Anisole	400	1	[153]
	m-crésol	340	40	[154]
MoO ₃ /SiO ₂	m-crésol	320	1	[152]
	m-crésol	340	40	[154]
MoO ₃ /TiO ₂	m-crésol	320	1	[152]
MoO ₃ /ZrO ₂	m-crésol	320	1	[152]
	Anisole	340	5	[106]
	Anisole	320	1	[155]
	Anisole	320	1	[156]

Les différents supports retrouvés dans ce tableau (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂) ont été analysés dans les travaux de Shetty *et al.* sur l'HDO du m-crésol à 320°C et sous pression atmosphérique [152]. Quel que soit le support utilisé, les résultats H₂-TPR montrent une meilleure réductibilité de MoO₃ déposé sur ces oxydes par rapport à MoO₃ non-supporté. La Figure I-17 montre le profil de réduction de MoO₃ non-supporté. Les deux premiers pics à 995 et 1050 K correspondent à la réduction de MoO₃ en MoO₂, et le dernier pic à 1090 K correspond à la conversion de MoO₃ en Mo₄O₁₁ [157], [158]. Ces valeurs de température de réduction sont plus

élevées que celles observées pour les catalyseurs supportés où la réduction de MoO_3 commence à $T < 873\text{K}$, ce qui est confirmé également par les travaux de Gonçalves *et al.* [159]. Ainsi, l'ajout d'un support permet la réduction du Mo à des températures plus faibles, ce qui induit des conditions opératoires plus douces en termes de température de réaction pour obtenir des espèces Mo^{5+} .

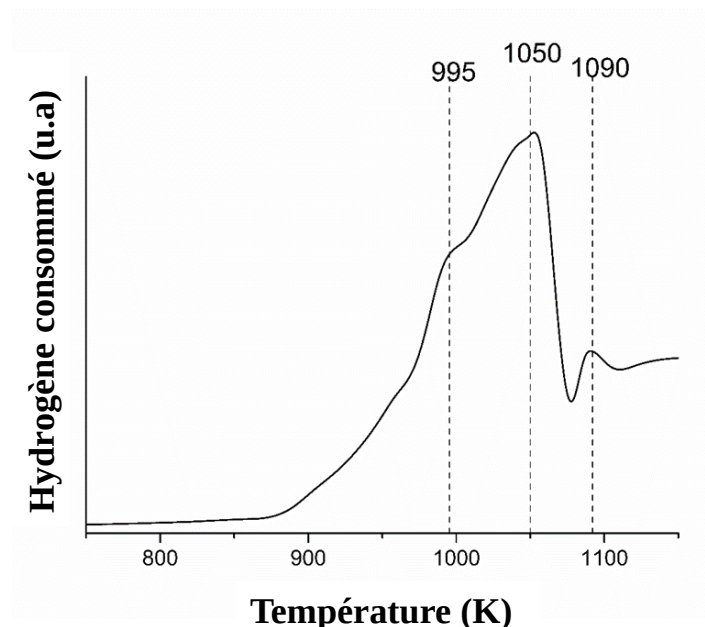


Figure I-17 : Profil de réduction de MoO_3 non-supporté obtenu par H_2 -TPR [152]

De plus, Shetty *et al.* [152] ont démontré que certains supports peuvent stabiliser les espèces Mo^{5+} formées au cours de la réaction d'HDO. En effet, les spectres XPS pour le MoO_3 non supporté après 7h de test confirment la présence importante de Mo^{4+} en surface (environ 50% du Mo total), en accord avec la transformation de MoO_3 en MoO_2 observée en DRX après réaction. Ces résultats prouvent qu'en absence de support, une quantité majoritaire de Mo^{4+} est obtenue, contrairement aux catalyseurs Mo/ZrO_2 , Mo/TiO_2 , $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Mo/CeO_2 pour lesquels les quantités de Mo^{5+} déterminées en XPS après tests étaient supérieures à celles de Mo^{4+} . Par ailleurs, les catalyseurs les plus actifs et les plus sélectifs au toluène sont ceux supportés sur les oxydes oxophiles ZrO_2 et TiO_2 , avec des conversions de 78 et 47% respectivement, et des sélectivités en toluène respectivement de 77 et 46%.

Néanmoins, quel que soit le catalyseur, une forte désactivation a été observée à pression atmosphérique. Par exemple, la conversion de Mo/TiO_2 a diminué d'environ 50 % en 14 h de réaction [152]. Gonçalves *et al.* [154] ont démontré pour l'HDO du m-crésol dans des conditions plus sévères (340 °C, 40 bar) qu'aucune désactivation n'a été constatée pour les trois catalyseurs utilisés $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Mo/SiO_2 et $\text{Mo}/\text{SBA-15}$ pendant 20h de test. Similairement, ils

ont observé que la réductibilité des espèces de molybdène, déterminée par H₂-TPR à partir des températures de réduction de Mo⁶⁺ en Mo⁴⁺ et des pourcentages de réduction globale de Mo⁶⁺ en Mo(0), dépend du support et suit le même ordre que celui de l'activité HDO : Mo/Al₂O₃ > Mo/SBA-15 > Mo/SiO₂ [154]. Pour tous les catalyseurs oxydes testés, le produit principal était le toluène avec des sélectivités > 80%, la plus élevée étant observée pour Mo/Al₂O₃. La voie de réaction proposée pour la formation du toluène se fait par un mécanisme impliquant des lacunes d'oxygène comme sites actifs comme illustré dans la Figure I-18.

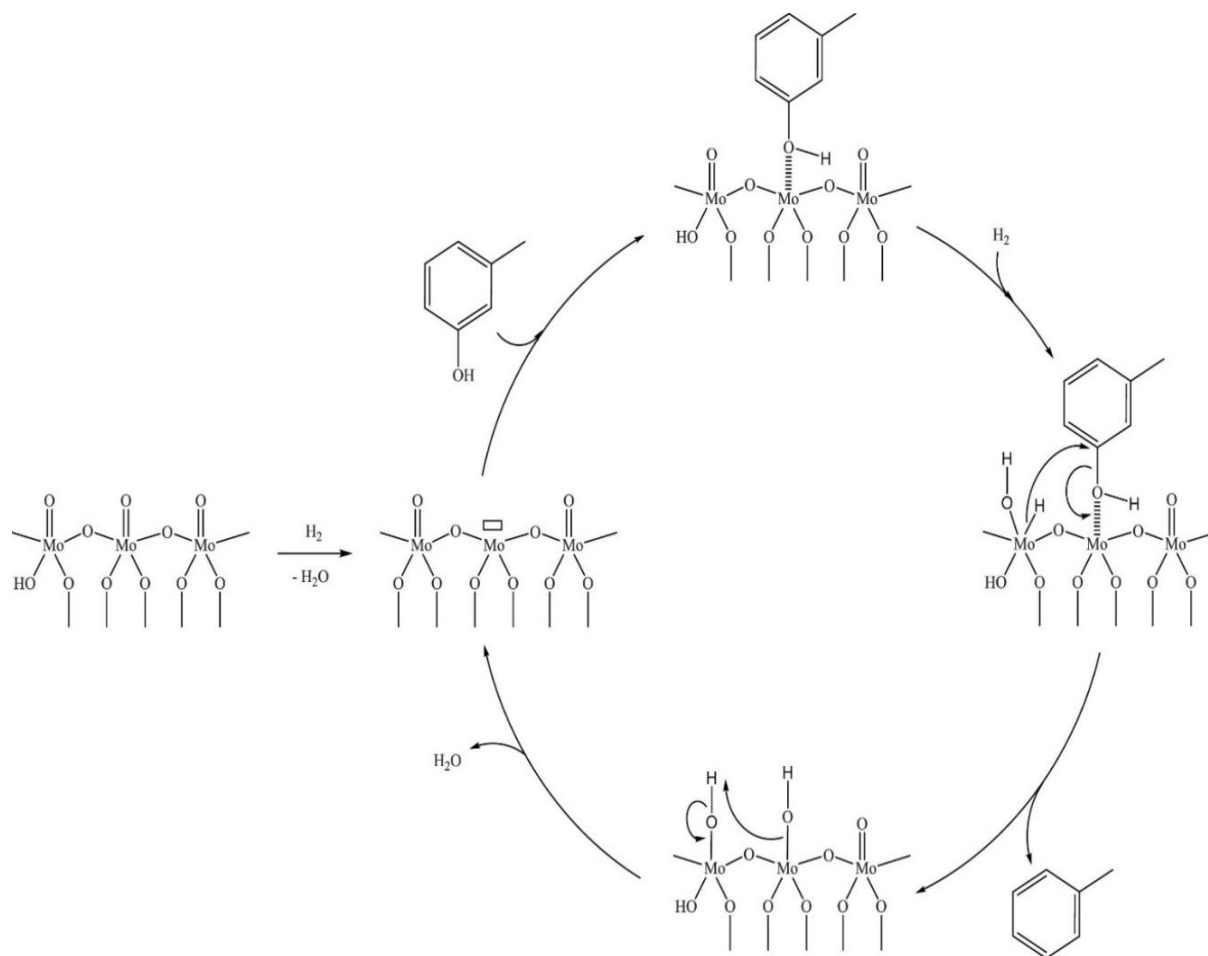


Figure I-18 : Mécanisme de formation du toluène pour l'HDO du m-crésol à 340°C et sous 40 bar de pression totale en présence de catalyseurs d'oxyde de Mo supporté [154]

Dans cette même étude, il a été suggéré que la réductibilité du Mo et l'activité du catalyseur sont liées à la dispersion du Mo sur le support. Une meilleure dispersion du Mo a été observée sur Al₂O₃ et SBA-15. Les nanoparticules de Mo formées seraient plus actives et plus réductibles en Mo⁵⁺ que les microparticules de Mo sur Mo/SiO₂. Une conclusion similaire a été déduite par Shetty *et al.* qui ont étudié l'influence de la dispersion de MoO₃ sur un support de ZrO₂ pour l'HDO de l'anisole à 320°C sous pression atmosphérique [155]. Ils démontrent qu'en dépassant

la monocouche (15% pds de MoO_3), des cristallites de MoO_3 se forment en surface et réduisent la disponibilité d'espèces réactives pour l'HDO, ce qui expliquerait la diminution de la conversion de l'anisole de 62% pour 15% pds MoO_3 à 25% pour 36% pds MoO_3 . De même, les spectres XPS des catalyseurs après tests montrent que pour des teneurs en MoO_3 supérieures à une monocouche, une réduction de Mo^{6+} en Mo^{4+} a lieu, ce qui est vérifié par l'observation de MoO_2 par DRX. Par contre, pour des teneurs en MoO_3 inférieures, les domaines MoO_x dispersés stabiliseraient les espèces actives Mo^{5+} . Cependant, la nature des espèces MoO_x sur le support affecte la réductibilité du Mo. Pour des teneurs faibles en Mo, les espèces MoO_x sont sous forme de Mo coordonné de façon tétraédrique (espèces MoO_x monomères) et sont plus difficiles à réduire, alors que pour des charges plus élevées autour de la monocouche, les espèces de Mo sont coordonnées de façon octaédrique (espèces MoO_x oligomériques) et sont plus accessibles en surface, donc plus facilement réductibles. La sélectivité en produits aromatiques désoxygénés déterminée à iso-conversion était cependant indépendante de la teneur en MoO_3 . Des résultats similaires ont été obtenus par Ranga *et al.* en variant le taux de Mo de 7 à 19% sur ZrO_2 pour l'HDO de l'anisole [106].

De plus, l'acidité du catalyseur joue également un rôle important dans les réactions d'HDO. Cette acidité dépend de deux facteurs : l'acidité du support et la teneur en MoO_3 . En variant la quantité de MoO_3 sur le support Al_2O_3 plus acide que ZrO_2 , en HDO de l'anisole à 400°C et 1,8 bar d' H_2 , des sélectivités différentes pour les produits de la réaction ont été obtenues (Figure I-19) [153], contrairement à ce qui avait été observé pour Mo/ZrO_2 .

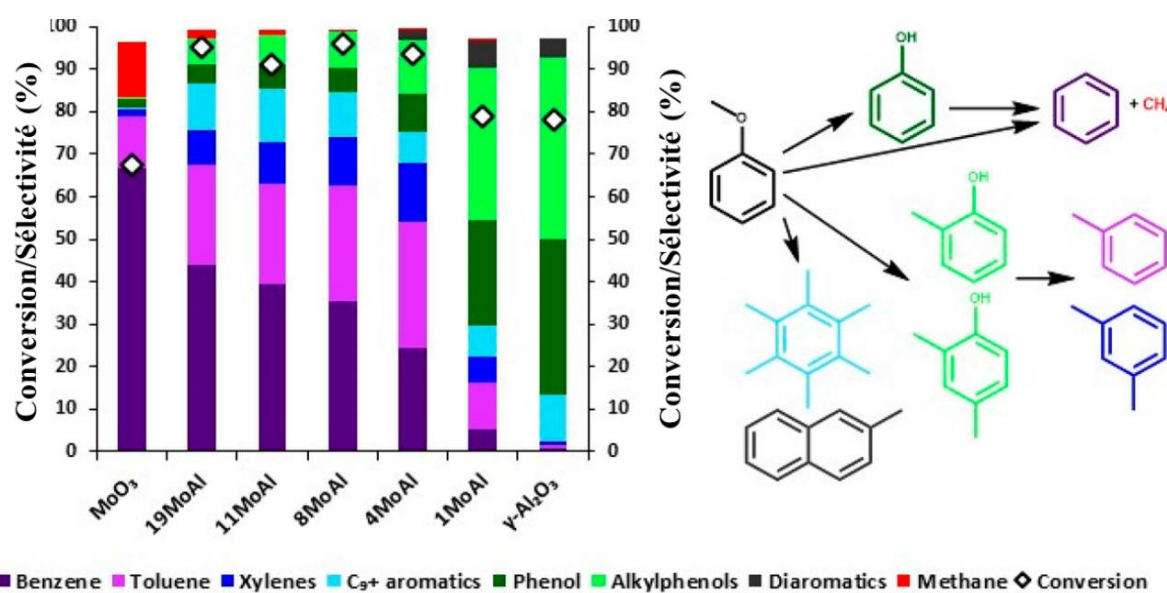


Figure I-19 : Conversions et sélectivités des produits de l'HDO de l'anisole en présence de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec différentes teneurs en Mo [153]

Comme observé sur la Figure I-19, MoO_3 non supporté produit principalement des composés désoxygénés aromatiques (63% de benzène par déméthylation et/ou déméthoxylation, et respectivement 13 et 12% de toluène et de xylène par des réactions de transfert de méthyl) et très peu de composés oxygénés (1-2%). Quand le support Al_2O_3 est testé seul, la sélectivité en produits aromatiques (BTX) est négligeable (< 2%). En utilisant des catalyseurs supportés sur Al_2O_3 , il est constaté qu'en augmentant la teneur en MoO_3 , la sélectivité en BTX (comparée pour des conversions similaires) augmente au détriment des produits oxygénés (phénol et phénols alkylés), ce qui confirme que seules les espèces MoO_x sont capables de cliver les liaisons C–O. La conversion du catalyseur massique étant différente de celles des catalyseurs supportés (70% et 90-100%), il est compliqué de comparer leurs sélectivités. En outre, l'acidité favorise les réactions de craquage et de condensation conduisant à la formation de coke. Sur le support d'alumine, une quantité importante (27%) de coke est observée. Cette quantité diminue pour les catalyseurs supportés avec l'augmentation de la teneur en MoO_3 (19% pour 1% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et 4% pour 4% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). Cette différence de sélectivité a été attribuée à la variation d'acidité des solides testés. Les sites de Lewis fortement acides de l'alumine catalyseraient les réactions de déméthylation et de transalkylation, ainsi que celles de craquage et de condensation. L'ajout progressif de MoO_3 diminue l'acidité globale des catalyseurs. Les acides de Lewis deviennent moins forts et des acides de Brønsted sont générés. Pour les catalyseurs à faibles teneurs en MoO_3 (1%), l'acidité est assez forte pour favoriser une production importante de coke qui désactiverait le catalyseur alors que des teneurs élevées (19%) induisent la formation de cristallites et impliquent une réduction du Mo^{6+} en Mo^{4+} moins actifs ou inactifs en HDO. Un équilibre entre teneur en métal et acidité doit être trouvé, avec un catalyseur comportant une monocouche de MoO_x en surface couplée avec une acidité moyenne qui permettrait de réduire les dépôts de carbone et de maintenir les vacances d'oxygène. Les supports ZrO_2 et TiO_2 semblent être de bons candidats.

I.3.3.4.3 Catalyseurs MoO_3 dopés

Afin d'obtenir une activité et une sélectivité plus élevées en HDO, l'ajout de promoteurs aux catalyseurs monométalliques à base de MoO_3 a fait l'objet d'études approfondies. L'ensemble des dopants métalliques ajoutés, hydrogénants et oxophiles, est résumé ci-après.

Dans une première étude, des catalyseurs MoO_3 supportés sur TiO_2 ont été modifiés par du Pt, Ni et Cu avec un ratio molaire métal / (métal + Mo) constant [160]. Ils ont été évalués dans

l'HDO du p-crésol à 300°C sous 5 bar et l'ordre en conversion suivant a été obtenu : Pt-MoO₃ (61%) > Ni-MoO₃ (18%) > Cu-MoO₃ (6%) > MoO₃ (4%). Pour tous ces catalyseurs, le toluène est le produit majoritaire formé. Cependant, en présence de ces promoteurs, la sélectivité à la voie DDO diminue comme suit : MoO₃ (92%) > Cu-MoO₃ (88%) > Pt-MoO₃ (55%) > Ni-MoO₃ (37%). Les métaux très hydrogénants comme le Pt et le Ni facilitent et accélèrent la dissociation de l'H₂ pour fournir des atomes H à la surface partiellement réduite du Mo, ce qui améliore les performances catalytiques de ces catalyseurs en comparaison avec MoO₃ non promu et MoO₃ promu par le Cu moins hydrogénant qui dissocie plus difficilement l'H₂. Par contre, le Pt et le Ni favorisent l'hydrogénation du toluène formé en méthylcyclohexane, et dans le cas du Pt, les réactions d'hydrogénation du cycle aromatique du crésol peuvent avoir lieu, ce qui explique la sélectivité plus faible des catalyseurs PtMo et NiMo pour la voie DDO. Ces résultats sont confirmés par d'autres études. En effet, le catalyseur bimétallique NiMo/Al₂O₃-TiO₂ (10% pds Ni et 20% pds Mo) testé pour l'HDO du gaïacol à 300°C et 20 bar est plus actif que Mo/Al₂O₃-TiO₂, les conversions enregistrées étant respectivement de 98 et 60%. De plus, contrairement au catalyseur non promu Mo/Al₂O₃-TiO₂ qui est sélectif en produits de désoxygénation directe (le phénol et l'o-crésol), NiMo/Al₂O₃-TiO₂ a une sélectivité très élevée en cyclohexane (85%) formé par hydrogénation de ces produits [161]. En outre, un catalyseur Mo/SiO₂ dopé avec Pd (ratio molaire Mo/Pd=1) a présenté une conversion totale du phénol à 110°C et 10 bar et une sélectivité de 98 % au cyclohexane [162]. Une autre étude concerne l'ajout du Cu moins hydrogénant au catalyseur Mo/C testé pour l'HDO du phénol à 330°C et 1 bar. La conversion augmente de 16 à 28%, et des sélectivités totales en benzène sont obtenues pour les deux catalyseurs [163].

D'autre part, le Co métallique moins hydrogénant a été introduit dans les catalyseurs à base de Mo et a montré des résultats intéressants. Selon les travaux de Ranga *et al.* [164] portant sur l'HDO de l'anisole à 340°C et sous 5 bar de pression totale, les catalyseurs bimétalliques CoMo/ZrO₂, CoMo/TiO₂ et CoMo/Al₂O₃ (10% Mo, rapport molaire Co/Mo= 0,6) sont tous plus sélectifs en DDO que les catalyseurs monométalliques correspondants, selon l'ordre suivant : CoMo/ZrO₂ > CoMo/TiO₂ > CoMo/Al₂O₃. La présence de Co autour de l'espèce active de Mo favoriserait la rupture de la liaison phénolique C-O en abaissant l'énergie d'activation par rapport à un catalyseur de Mo non promu. En termes d'activité, il a été observé que les catalyseurs CoMo/ZrO₂ et CoMo/Al₂O₃ initialement plus actifs que Mo/ZrO₂ et Mo/Al₂O₃ se désactivent plus rapidement. Ceci a été attribué à la réduction du Mo en espèces Mo⁴⁺ et Mo³⁺ qui seraient moins actives ou inactives au cours de la réaction. Par contre, l'incorporation de Co

dans le catalyseur Mo/TiO₂ n'a pas eu d'impact sur la désactivation du matériau mais elle a diminué son activité initiale.

Le rhénium métallique a également été étudié comme promoteur des catalyseurs à base d'oxyde de Mo dans les travaux de Ghampson *et al.* [165], [166]. Dans leur première étude, des catalyseurs à base d'oxydes de molybdène et de vanadium supportés sur TiO₂ ont été promus par différents métaux : le Ni, le Co, le Ga et le Re, et ont été testés dans l'HDO de l'anisole à 300°C et sous 30 bar d'H₂. Le catalyseur à base de Re s'est distingué par sa capacité à produire des hydrocarbures aromatiques et a donc été choisi pour une étude approfondie. L'incorporation du Re dans les catalyseurs de Mo/TiO₂ augmente la sélectivité en composés aromatiques, notamment en benzène et en toluène. Il a été démontré qu'un matériau préparé avec des quantités équimolaires de Mo et de Re présente les sélectivités les plus élevées en désoxygénation directe. Ceci est attribué à une synergie importante entre le Re et le Mo due probablement à un effet électronique provenant d'une forte interaction entre eux, qui serait responsable d'une meilleure adsorption de l'anisole sur les vacances en oxygène de la surface du Mo. Cependant, il est observé que tous les catalyseurs de Re-Mo/TiO₂ préparés avec des ratios molaires de Re/Mo variés sont moins actifs que le Mo/TiO₂ non promu. Ceci est relié à la tendance du Re à faciliter la réduction du Mo, observée par H₂-TPR et XPS, et donc à former moins de Mo⁵⁺ et plus de Mo⁴⁺ moins actif ou inactif en HDO sur ces catalyseurs.

Pour résumer, il paraît que jusqu'à présent les dopants métalliques ajoutés aux catalyseurs à base d'oxydes de molybdène améliorent soit l'activité des catalyseurs bimétalliques comme les métaux hydrogénants (Pt, Pd, Ni), soit leur sélectivité aux produits aromatiques, comme les métaux oxophiles (Co, Re).

I.4 Conclusion et introduction au sujet de thèse

En raison de l'attention croissante portée aux préoccupations environnementales, la valorisation de la lignine, l'un des principaux constituants de la biomasse lignocellulosique, en produits aromatiques à haute valeur ajoutée et en biocarburants, est devenue d'une importance capitale en tant qu'alternative aux ressources fossiles. Pour ce fait, la lignine est pyrolysée pour produire une biohuile riche en composés phénoliques oxygénés dont les atomes d'oxygène sont éliminés par un procédé d'hydrotraitement appelé hydrodésoxygénation.

Ce projet de thèse s'intéresse donc à la réaction d'hydrodésoxygénation (HDO), et particulièrement au développement de catalyseurs actifs, stables et sélectifs à la formation de composés aromatiques.

Le m-crésol a été choisi comme molécule phénolique modèle pour faciliter la compréhension du chemin réactionnel, qui se limite dans ce cas aux deux voies DDO (rupture directe de la liaison C-O et formation du toluène) et HYD (hydrogénation du cycle aromatique et formation des méthyl cyclohexènes et méthyl cyclohexane), illustrées dans la Figure I-20. La voie de réaction dominante dépend surtout du catalyseur utilisé.

Une étude bibliographique approfondie a été réalisée dans ce chapitre pour résumer les différents catalyseurs utilisés jusqu'à présent. Les catalyseurs industriels CoMoS ou NiMoS/Al₂O₃ nécessitent une source continue de soufre pour maintenir leur activité en HDO, ce qui entraîne une contamination des produits finaux. Par conséquent, de nouvelles formulations ont été recherchées, se focalisant autant sur la phase active que sur le support. Comme observé dans la Figure I-20, deux catégories de phase active sont retrouvées, celle à base de métaux hydrogénants (métaux nobles et nickel) favorisant la voie HYD, et celle à base d'oxydes réductibles (MoO₃, WO₃...) favorisant la voie DDO qui sont par contre moins actifs. L'intérêt étant d'obtenir des sélectivités élevées en aromatiques, ce projet de thèse s'est concentré sur cette deuxième catégorie de métaux, et spécifiquement sur le MoO₃. Le défi est donc de trouver la meilleure formulation possible pour améliorer l'activité des catalyseurs de MoO₃ dans l'HDO du m-crésol.

Les travaux de la littérature sur ces catalyseurs proposent les espèces réduites Mo⁵⁺ comme phase active. Il semble donc important de stabiliser ces espèces pour limiter leur réduction en Mo⁴⁺ moins (ou pas) actif. Pour cela, le choix des conditions opératoires de la réaction d'HDO est primordial. En se basant sur les recherches bibliographiques et les essais précédents sur les catalyseurs à base de MoO₃, les réactions d'HDO du m-crésol dans ce projet ont été effectuées à 340°C et sous 30 bar de pression totale.

La première étape consiste à trouver le support idéal sur lequel sera déposé le MoO₃. Des matériaux aux propriétés texturales, acido-basiques et oxophiles différentes (Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ et COK12) seront comparés. Bien que l'effet de support sur les catalyseurs à base d'oxydes de Mo ait déjà été étudié par Shetty *et al.*[152] pour l'HDO du m-crésol, une désactivation rapide est observée pour tous leurs solides testés. La réaction se réalisant sous 1 bar d'H₂, cette pression est insuffisante pour régénérer les sites actifs au cours de la réaction. Ainsi, il paraît important

de compléter l'étude dans les conditions opératoires de température et surtout de pression (30 bar) choisies afin d'identifier le meilleur support.

Après avoir sélectionné le catalyseur à base de molybdène supporté le plus performant, des modifications seront faites à la phase active de Mo pour améliorer sa réduction en Mo^{5+} . Différents précurseurs seront comparés dont l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) et les hétéropolyacides (HPA) caractérisés par leurs propriétés rédox. Des promoteurs seront ensuite ajoutés. Des métaux pouvant faciliter la réduction du Mo comme le tungstène et l'étain sont choisis, dans le but d'améliorer l'activité en HDO mais aussi la sélectivité à la voie DDO.

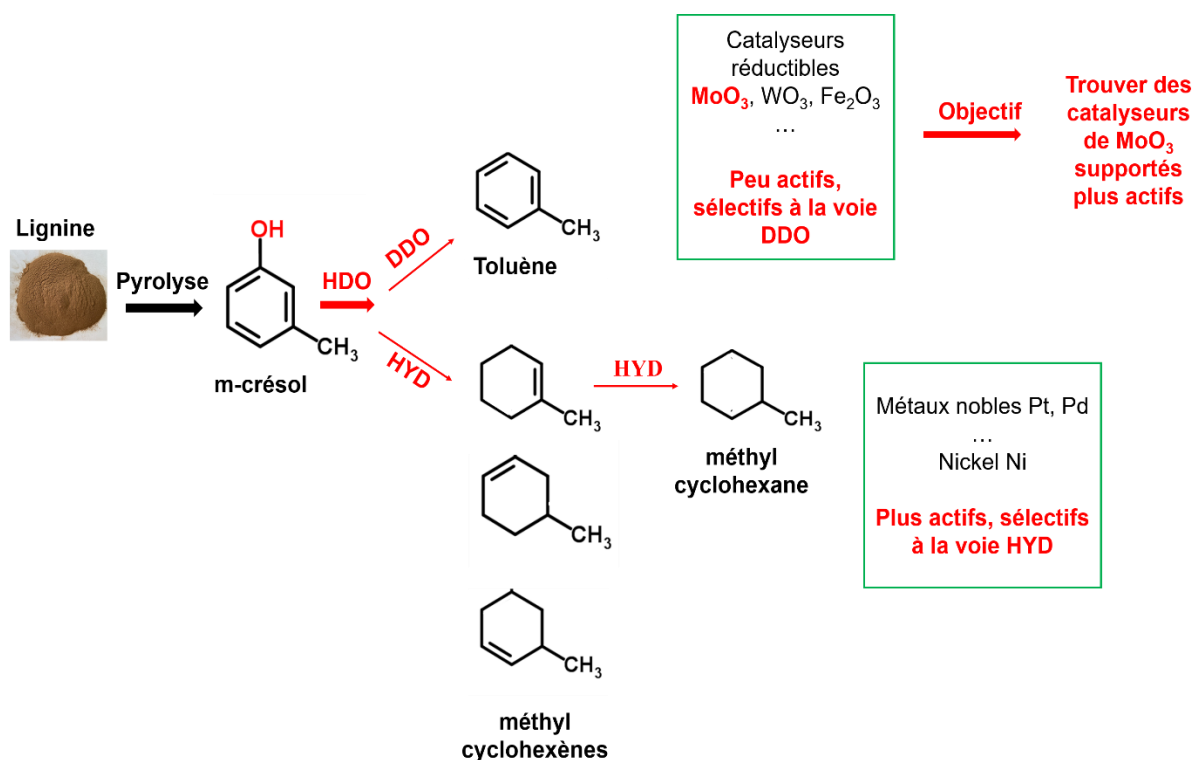


Figure I-20 : Introduction au sujet de thèse : HDO du m-crésol, voies de réaction et catalyseurs

I.5 Références bibliographiques

- [1] World Health Organization; 2021, « WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization; 2021. » 2021.
- [2] I. Ozturk et A. Acaravci, « CO₂ emissions, energy consumption and economic growth in Turkey », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, n° 9, p. 3220-3225, déc. 2010, doi: 10.1016/j.rser.2010.07.005.
- [3] D. Kirk-Davidoff, « The Greenhouse Effect, Aerosols, and Climate Change », in *Green Chemistry*, Elsevier, 2018, p. 211-234. doi: 10.1016/B978-0-12-809270-5.00009-1.
- [4] « IPCC, 2019: IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, V. Masson-Delmotte, P. Zhai, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Nicolai, A. Okem, J. Petzold, B. Rama, N.M. Weyer (eds.)]. In press. »
- [5] J. Mysiak, S. Surminski, A. Thieken, R. Mechler, et J. Aerts, « Brief communication: Sendai framework for disaster risk reduction – successor warning sign for Paris? », *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.*, vol. 16, n° 10, p. 2189-2193, sept. 2016, doi: 10.5194/nhess-16-2189-2016.
- [6] « Agreement, Paris. “United Nations Framework Convention on Climate Change, Adoption of The Paris Agreement.” (2018). »
- [7] V. Kagramanian, S. Kononov, et H. Rogner, « Climate change driving forces. Nuclear energy and the latest IPCC emission scenarios.42(2) », *IAEA Bulletin*, p. 31-35, 2000.
- [8] « Citepa_Rapport-Secten_ed2020_v1_09072020.pdf ». Consulté le: 27 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.citepa.org/wp-content/uploads/Citepa_Rapport-Secten_ed2020_v1_09072020.pdf
- [9] « COP26: THE GLASGOW CLIMATE PACT ».
- [10] « OPEC Monthly Oil Market Report – February 2022 ».
- [11] « OPEC annual report 2001 ».
- [12] S. Roaf, D. Crichton, et F. Nicol, « The Fossil Fuel Crisis », in *Adapting Buildings and Cities for Climate Change*, Elsevier, 2010, p. 266-288. doi: 10.1016/B978-1-85617-720-7.00013-9.
- [13] G. Crabtree, E. Kocs, et T. Aláan, « Energy, society and science: The fifty-year scenario », *Futures*, vol. 58, p. 53-65, avr. 2014, doi: 10.1016/j.futures.2014.01.003.
- [14] D. M. Alonso, J. Q. Bond, et J. A. Dumesic, « Catalytic conversion of biomass to biofuels », *Green Chem.*, vol. 12, n° 9, p. 1493, 2010, doi: 10.1039/c004654j.

- [15] L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou, et S. Liu, « Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, p. 230-257, juill. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.02.042.
- [16] P. McKendry, « Energy production from biomass (part 1): overview of biomass », *Bioresource Technology*, vol. 83, n° 1, p. 37-46, mai 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- [17] « International Energy Agency, Key World Energy Statistics 2015. »
- [18] B. Balagurumurthy, R. Singh, et T. Bhaskar, « Catalysts for Thermochemical Conversion of Biomass », in *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*, Elsevier, 2015, p. 109-132. doi: 10.1016/B978-0-444-63289-0.00004-1.
- [19] P. Vasudevan, S. Sharma, et A. Kumar, « Liquid fuel from biomass: An overview », vol. 64, p. 10, 2005.
- [20] S. K. Maity, « Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, p. 1427-1445, mars 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.11.092.
- [21] B. Thangaraj, P. R. Solomon, B. Muniyandi, S. Ranganathan, et L. Lin, « Catalysis in biodiesel production—a review », *Clean Energy*, vol. 3, n° 1, p. 2-23, févr. 2019, doi: 10.1093/ce/zky020.
- [22] A. Demirbas, « Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections », *Energy Conversion and Management*, vol. 49, n° 8, p. 2106-2116, août 2008, doi: 10.1016/j.enconman.2008.02.020.
- [23] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, et A. D. Jensen, « A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels », *Applied Catalysis A: General*, vol. 407, n° 1-2, p. 1-19, nov. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.08.046.
- [24] I. Delidovich, K. Leonhard, et R. Palkovits, « Cellulose and hemicellulose valorisation: an integrated challenge of catalysis and reaction engineering », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 9, p. 2803, juill. 2014, doi: 10.1039/C4EE01067A.
- [25] J. O. Metzger et A. Hüttermann, « Sustainable global energy supply based on lignocellulosic biomass from afforestation of degraded areas », *Naturwissenschaften*, vol. 96, n° 2, p. 279-288, févr. 2009, doi: 10.1007/s00114-008-0479-4.
- [26] Y. Wang, A. Akbarzadeh, L. Chong, J. Du, N. Tahir, et M. K. Awasthi, « Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review », *Chemosphere*, vol. 297, p. 134181, juin 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134181.

- [27] Lodz University of Technology, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Institute of Fermentation Technology and Microbiology, Department of Spirit and Yeast Technology Wolczanska 171/173, PL-90-924 Lodz, Poland, K. Robak, M. Balcerek, et Lodz University of Technology, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Institute of Fermentation Technology and Microbiology, Department of Spirit and Yeast Technology Wolczanska 171/173, PL-90-924 Lodz, Poland, « Review of Second-Generation Bioethanol Production from Residual Biomass », *Food Technol. Biotechnol.*, vol. 56, n° 2, 2018, doi: 10.17113/ftb.56.02.18.5428.
- [28] L. Jiang *et al.* « Impact of ball-milling and ionic liquid pretreatments on pyrolysis kinetics and behaviors of crystalline cellulose », *Bioresource Technology*, vol. 305, p. 123044, juin 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123044.
- [29] B. C. Saha, « Hemicellulose bioconversion », *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, vol. 30, n° 5, p. 279-291, mai 2003, doi: 10.1007/s10295-003-0049-x.
- [30] J. E. Holladay, J. F. White, J. J. Bozell, et D. Johnson, « Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin », PNNL-16983, 921839, oct. 2007. doi: 10.2172/921839.
- [31] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, et T. Zhang, « Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels », *Chem. Rev.*, vol. 115, n° 21, p. 11559-11624, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00155.
- [32] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, et T. Welton, « Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids », *Green Chem.*, vol. 15, n° 3, p. 550, 2013, doi: 10.1039/c2gc36364j.
- [33] J.-L. Wen, S.-L. Sun, B.-L. Xue, et R.-C. Sun, « Recent Advances in Characterization of Lignin Polymer by Solution-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Methodology », *Materials*, vol. 6, n° 1, p. 359-391, janv. 2013, doi: 10.3390/ma6010359.
- [34] G. Velvizhi, C. Goswami, N. P. Shetti, E. Ahmad, K. Kishore Pant, et T. M. Aminabhavi, « Valorisation of lignocellulosic biomass to value-added products: Paving the pathway towards low-carbon footprint », *Fuel*, vol. 313, p. 122678, avr. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122678.
- [35] S. Brethauer et M. H. Studer, « Biochemical Conversion Processes of Lignocellulosic Biomass to Fuels and Chemicals – A Review », *Chimia*, vol. 69, n° 10, p. 572, oct. 2015, doi: 10.2533/chimia.2015.572.
- [36] C. C. Geddes, I. U. Nieves, et L. O. Ingram, « Advances in ethanol production », *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 22, n° 3, p. 312-319, juin 2011, doi: 10.1016/j.copbio.2011.04.012.
- [37] H. B. Goyal, D. Seal, et R. C. Saxena, « Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, n° 2, p. 504-517, févr. 2008, doi: 10.1016/j.rser.2006.07.014.

- [38] W. Torres, S. S. Pansare, et J. G. Goodwin, « Hot Gas Removal of Tars, Ammonia, and Hydrogen Sulfide from Biomass Gasification Gas », *Catalysis Reviews*, vol. 49, n° 4, p. 407-456, oct. 2007, doi: 10.1080/01614940701375134.
- [39] A. Mathanker, D. Pudasainee, A. Kumar, et R. Gupta, « Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass feedstock to produce biofuels: Parametric study and products characterization », *Fuel*, vol. 271, p. 117534, juill. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117534.
- [40] Y. Hu, M. Gong, S. Feng, C. (Charles) Xu, et A. Bassi, « A review of recent developments of pre-treatment technologies and hydrothermal liquefaction of microalgae for bio-crude oil production », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101, p. 476-492, mars 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.11.037.
- [41] S. Nagappan *et al.* « Catalytic hydrothermal liquefaction of biomass into bio-oils and other value-added products – A review », *Fuel*, vol. 285, p. 119053, févr. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119053.
- [42] M. S. Talmadge *et al.* « A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil », *Green Chem.*, vol. 16, n° 2, p. 407-453, 2014, doi: 10.1039/C3GC41951G.
- [43] T. D. Foust, A. Aden, A. Dutta, et S. Phillips, « An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes », *Cellulose*, vol. 16, n° 4, p. 547-565, août 2009, doi: 10.1007/s10570-009-9317-x.
- [44] O. Onay et O. M. Kockar, « Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed », *Renewable Energy*, vol. 28, n° 15, p. 2417-2433, déc. 2003, doi: 10.1016/S0960-1481(03)00137-X.
- [45] J. Remón, P. Arcelus-Arrillaga, L. García, et J. Arauzo, « Simultaneous production of gaseous and liquid biofuels from the synergetic co-valorisation of bio-oil and crude glycerol in supercritical water », *Applied Energy*, vol. 228, p. 2275-2287, oct. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.07.093.
- [46] G. Kumar *et al.* « A review of thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuels: chemistry and processes », *Green Chem.*, vol. 19, n° 1, p. 44-67, 2017, doi: 10.1039/C6GC01937D.
- [47] D. Grattapaglia, « Genomics of Eucalyptus, a Global Tree for Energy, Paper, and Wood », in *Genomics of Tropical Crop Plants*, P. H. Moore et R. Ming, Éd., in Plant Genetics and Genomics: Crops and Models, vol. 1. New York, NY: Springer New York, 2008, p. 259-298. doi: 10.1007/978-0-387-71219-2_11.
- [48] S. Al Arni, « Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel », *Renewable Energy*, vol. 124, p. 197-201, août 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.04.060.

- [49] B. O. Adelawon, G. K. Latinwo, B. E. Eboibi, O. O. Agbede, et S. E. Agarry, « Comparison of the slow, fast, and flash pyrolysis of recycled maize-cob biomass waste, box-benhen process optimization and characterization studies for the thermal fast pyrolysis production of bio-energy », *Chemical Engineering Communications*, p. 1-31, juill. 2021, doi: 10.1080/00986445.2021.1957851.
- [50] K. Iisa, A. R. Stanton, S. Czernik, et C. Blvd, « Production of hydrocarbon fuels from biomass by catalytic fast pyrolysis », p. 7.
- [51] E. Furimsky, « Catalytic hydrodeoxygenation », *Applied Catalysis A: General*, vol. 199, n° 2, p. 147-190, juin 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(99)00555-4.
- [52] P. R. Patwardhan, R. C. Brown, et B. H. Shanks, « Understanding the Fast Pyrolysis of Lignin », *ChemSusChem*, vol. 4, n° 11, p. 1629-1636, nov. 2011, doi: 10.1002/cssc.201100133.
- [53] R. H. Venderbosch, « A Critical View on Catalytic Pyrolysis of Biomass », p. 12.
- [54] M. Bertero, G. de la Puente, et U. Sedran, « Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning », *Fuel*, vol. 95, p. 263-271, mai 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.08.041.
- [55] P. R. Patwardhan, R. C. Brown, et B. H. Shanks, « Product Distribution from the Fast Pyrolysis of Hemicellulose », *ChemSusChem*, vol. 4, n° 5, p. 636-643, mai 2011, doi: 10.1002/cssc.201000425.
- [56] A. Aho *et al.* « Pyrolysis of beet pulp in a fluidized bed reactor », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, p. 426-432, nov. 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2013.06.002.
- [57] S. Czernik et T. Bridgwater, « Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil », *Energy*, vol. 18, p. 590, mars 2004, doi: 10.1021/ef034067u.
- [58] Q. Lu, W.-Z. Li, et X.-F. Zhu, « Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils », *Energy Conversion and Management*, vol. 50, n° 5, p. 1376-1383, mai 2009, doi: 10.1016/j.enconman.2009.01.001.
- [59] T. M. H. Dabros *et al.* « Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydropyrolysis », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 68, p. 268-309, sept. 2018, doi: 10.1016/j.pecs.2018.05.002.
- [60] D. C. Elliott, « Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils », *Energy Fuels*, vol. 21, n° 3, p. 1792-1815, mai 2007, doi: 10.1021/ef070044u.
- [61] S. Czernik, D. K. Johnson, et S. Black, « Stability of wood fast pyrolysis oil », *Biomass and Bioenergy*, vol. 7, n° 1-6, p. 187-192, janv. 1994, doi: 10.1016/0961-9534(94)00058-2.

- [62] T. N. Pham, D. Shi, et D. E. Resasco, « Evaluating strategies for catalytic upgrading of pyrolysis oil in liquid phase », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 145, p. 10-23, févr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.01.002.
- [63] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B. C. Gates, et M. R. Rahimpour, « Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 1, p. 103-129, 2014, doi: 10.1039/C3EE43081B.
- [64] H. Wang, M. Feng, et B. Yang, « Catalytic hydrodeoxygenation of anisole: an insight into the role of metals in transalkylation reactions in bio-oil upgrading », *Green Chem.*, vol. 19, n° 7, p. 1668-1673, 2017, doi: 10.1039/C6GC03198F.
- [65] X. Wang, M. Arai, Q. Wu, C. Zhang, et F. Zhao, « Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics – a review on the active sites of supported metal catalysts », *Green Chem.*, vol. 22, n° 23, p. 8140-8168, déc. 2020, doi: 10.1039/D0GC02610G.
- [66] H. Shafaghat, P. S. Rezaei, et W. M. Ashri Wan Daud, « Effective parameters on selective catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds of pyrolysis bio-oil to high-value hydrocarbons », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 126, p. 103999-104042, 2015, doi: 10.1039/C5RA22137D.
- [67] D. Kubička et L. Kaluža, « Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts », *Applied Catalysis A: General*, vol. 372, n° 2, p. 199-208, janv. 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2009.10.034.
- [68] E. Laurent et B. Delmon, « Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts. I. Catalytic reaction schemes », p. 20.
- [69] V. O. O. Gonçalves, S. Brunet, et F. Richard, « Hydrodeoxygenation of Cresols Over Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ Sulfided Catalysts », *Catal Lett*, vol. 146, n° 8, p. 1562-1573, août 2016, doi: 10.1007/s10562-016-1787-5.
- [70] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, et C. Geantet, « Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, n° 3-4, p. 239-245, janv. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.10.025.
- [71] B. Yoosuk, D. Tumnantong, et P. Prasassarakich, « Unsupported MoS₂ and CoMoS₂ catalysts for hydrodeoxygenation of phenol », *Chemical Engineering Science*, vol. 79, p. 1-7, sept. 2012, doi: 10.1016/j.ces.2012.05.020.
- [72] B. Yoosuk, D. Tumnantong, et P. Prasassarakich, « Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation », *Fuel*, vol. 91, n° 1, p. 246-252, janv. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.08.001.

- [73] V. M. Kogan *et al.* « Modern concepts on catalysis of hydroprocessing and synthesis of alcohols from syngas by transition metal sulfides », *Russ Chem Bull*, vol. 63, n° 2, p. 332-345, févr. 2014, doi: 10.1007/s11172-014-0434-9.
- [74] D. Kubička et J. Horáček, « Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils », *Applied Catalysis A: General*, vol. 394, n° 1-2, p. 9-17, févr. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2010.10.034.
- [75] O. İ. Şenol, T.-R. Viljava, et A. O. I. Krause, « Effect of sulphiding agents on the hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided catalysts », *Applied Catalysis A: General*, vol. 326, n° 2, p. 236-244, juill. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.04.022.
- [76] E. Laurent et B. Delmon, « Influence of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfided cobalt-molybdenum/.gamma.-alumina and nickel-molybdenum/.gamma.-alumina catalysts », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, n° 11, p. 2516-2524, nov. 1993, doi: 10.1021/ie00023a013.
- [77] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, et C. Geantet, « Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II : Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, n° 3-4, p. 246-255, janv. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.10.031.
- [78] R. H. Venderbosch, A. R. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, et H. J. Heeres, « Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, n° 5, p. 674-686, mai 2010, doi: 10.1002/jctb.2354.
- [79] S. T. Oyama, « Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides », *Journal of Catalysis*, vol. 216, n° 1-2, p. 343-352, mai 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(02)00069-6.
- [80] S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, et Y.-K. Lee, « Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review », *Catalysis Today*, vol. 143, n° 1-2, p. 94-107, mai 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.09.019.
- [81] W. Li, B. Dhandapani, et S. T. Oyama, « Molybdenum Phosphide: A Novel Catalyst for Hydrodenitrogenation », *Chem. Lett.*, vol. 27, n° 3, p. 207-208, mars 1998, doi: 10.1246/cl.1998.207.
- [82] C. Stinner, R. Prins, et Th. Weber, « Formation, Structure, and HDN Activity of Unsupported Molybdenum Phosphide », *Journal of Catalysis*, vol. 191, n° 2, p. 438-444, avr. 2000, doi: 10.1006/jcat.1999.2808.
- [83] R. Hamiye, C. Lancelot, P. Blanchard, J. Toufaily, T. Hamieh, et C. Lamonier, « Diesel HDS performance of alumina supported CoMoP catalysts modified by sulfone molecules produced by ODS process », *Fuel*, vol. 210, p. 666-673, déc. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.09.025.

- [84] X. Lan, E. J. M. Hensen, et T. Weber, « Silica-supported Ni₂P: Effect of preparation conditions on structure and catalytic performance in thiophene hydrodesulfurization (HDS) », *Catalysis Today*, vol. 292, p. 121-132, sept. 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.12.040.
- [85] H. Y. Zhao, D. Li, P. Bui, et S. T. Oyama, « Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts », *Applied Catalysis A: General*, vol. 391, n° 1-2, p. 305-310, janv. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2010.07.039.
- [86] K. Li, R. Wang, et J. Chen, « Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni₂P, MoP, and NiMoP Catalysts », *Energy Fuels*, vol. 25, n° 3, p. 854-863, mars 2011, doi: 10.1021/ef101258j.
- [87] S. Ramanathan et S. T. Oyama, « New Catalysts for Hydroprocessing: Transition Metal Carbides and Nitrides », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100044a025> (consulté le 22 juin 2023).
- [88] B. Diaz *et al.* « Hydrodesulfurization over supported monometallic, bimetallic and promoted carbide and nitride catalysts », *Catalysis Today*, vol. 86, n° 1-4, p. 191-209, nov. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00411-5.
- [89] J. Monnier, H. Sulimma, A. Dalai, et G. Caravaggio, « Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides », *Applied Catalysis A: General*, vol. 382, n° 2, p. 176-180, juill. 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.04.035.
- [90] I. Tyrone Ghampson, C. Sepúlveda, R. Garcia, J. L. García Fierro, N. Escalona, et W. J. DeSisto, « Comparison of alumina- and SBA-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol », *Applied Catalysis A: General*, vol. 435-436, p. 51-60, sept. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.05.039.
- [91] J. Zhang, J. Sun, et Y. Wang, « Recent advances in the selective catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates to arenes », *Green Chem.*, vol. 22, n° 4, p. 1072-1098, 2020, doi: 10.1039/C9GC02762A.
- [92] K. J. Smith, « Metal carbides, phosphides, and nitrides for biomass conversion », *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 22, p. 47-53, avr. 2020, doi: 10.1016/j.cogsc.2019.11.008.
- [93] M. Zhou, H. A. Doan, L. A. Curtiss, et R. S. Assary, « Identification of Active Metal Carbide and Nitride Catalytic Facets for Hydrodeoxygenation Reactions », *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, n° 16, p. 8630-8637, avr. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c02387.
- [94] M. M. Sullivan, C.-J. Chen, et A. Bhan, « Catalytic deoxygenation on transition metal carbide catalysts », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 3, p. 602-616, 2016, doi: 10.1039/C5CY01665G.

- [95] M. López, D. Hernández, J. Laverde, S. Pérez, et D. López, « Catalytic Upgrading of Residual Biomass Derived Bio-oil over Molybdenum Carbide », *Waste Biomass Valor*, vol. 11, n° 6, p. 2849-2856, juin 2020, doi: 10.1007/s12649-019-00586-0.
- [96] S. Boullosa-Eiras, R. Lødeng, H. Bergem, M. Stöcker, L. Hannevold, et E. A. Blekkan, « Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts », *Catalysis Today*, vol. 223, p. 44-53, mars 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.09.044.
- [97] C.-J. Chen, W.-S. Lee, et A. Bhan, « Mo₂C catalyzed vapor phase hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compound mixtures to aromatics under ambient pressure », *Applied Catalysis A: General*, vol. 510, p. 42-48, janv. 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2015.10.043.
- [98] C.-J. Chen et A. Bhan, « Mo₂C Modification by CO₂, H₂O, and O₂: Effects of Oxygen Content and Oxygen Source on Rates and Selectivity of *m*-Cresol Hydrodeoxygenation », *ACS Catal.*, vol. 7, n° 2, p. 1113-1122, févr. 2017, doi: 10.1021/acscatal.6b02762.
- [99] H. Wang, S. Liu, et K. J. Smith, « Synthesis and Hydrodeoxygenation Activity of Carbon Supported Molybdenum Carbide and Oxycarbide Catalysts », *Energy Fuels*, vol. 30, n° 7, p. 6039-6049, juill. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01032.
- [100] W.-S. Lee, Z. Wang, R. J. Wu, et A. Bhan, « Selective vapor-phase hydrodeoxygenation of anisole to benzene on molybdenum carbide catalysts », *Journal of Catalysis*, vol. 319, p. 44-53, nov. 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2014.07.025.
- [101] E. Ochoa, D. Torres, J. L. Pinilla, et I. Suelves, « Nanostructured Carbon Material Effect on the Synthesis of Carbon-Supported Molybdenum Carbide Catalysts for Guaiacol Hydrodeoxygenation », *Energies*, vol. 13, n° 5, p. 1189, mars 2020, doi: 10.3390/en13051189.
- [102] E. Ochoa, D. Torres, J. L. Pinilla, et I. Suelves, « On the hydrothermal-enhanced synthesis of highly selective Mo₂C catalysts to fully deoxygenated products in the guaiacol HDO reaction », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, n° 2, p. 105146, avr. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105146.
- [103] E. Blanco, C. Sepulveda, K. Cruces, J. L. García-Fierro, I. T. Ghampson, et N. Escalona, « Conversion of guaiacol over metal carbides supported on activated carbon catalysts », *Catalysis Today*, vol. 356, p. 376-383, oct. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.08.029.
- [104] J. Pang, J. Sun, M. Zheng, H. Li, Y. Wang, et T. Zhang, « Transition metal carbide catalysts for biomass conversion: A review », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 254, p. 510-522, oct. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.05.034.

- [105] L. F. Sosa *et al.* « Study of the performance of SiO₂-supported Mo₂C and metal-promoted Mo₂C catalysts for the hydrodeoxygenation of m-cresol », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 331, p. 122720, août 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.122720.
- [106] C. Ranga *et al.* « Effect of composition and preparation of supported MoO₃ catalysts for anisole hydrodeoxygenation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 335, p. 120-132, mars 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.10.090.
- [107] J. Chang, T. Danuthai, S. Dewiyanti, C. Wang, et A. Borgna, « Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Carbon-Supported Metal Catalysts », *ChemCatChem*, vol. 5, n° 10, p. 3041-3049, oct. 2013, doi: 10.1002/cctc.201300096.
- [108] A. L. Jongerius, R. W. Gosselink, J. Dijkstra, J. H. Bitter, P. C. A. Bruijninx, et B. M. Weckhuysen, « Carbon Nanofiber Supported Transition-Metal Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol », *ChemCatChem*, vol. 5, n° 10, p. 2964-2972, oct. 2013, doi: 10.1002/cctc.201300280.
- [109] P. M. Mortensen, H. W. P. de Carvalho, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, et A. D. Jensen, « Activity and stability of Mo₂C/ZrO₂ as catalyst for hydrodeoxygenation of mixtures of phenol and 1-octanol », *Journal of Catalysis*, vol. 328, p. 208-215, août 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.02.002.
- [110] H. Liu, T. Jiang, B. Han, S. Liang, et Y. Zhou, « Selective Phenol Hydrogenation to Cyclohexanone Over a Dual Supported Pd–Lewis Acid Catalyst », *Science*, vol. 326, n° 5957, p. 1250-1252, nov. 2009, doi: 10.1126/science.1179713.
- [111] W. Jin, L. Pastor-Pérez, D. Shen, A. Sepúlveda-Escribano, S. Gu, et T. Ramirez Reina, « Catalytic Upgrading of Biomass Model Compounds: Novel Approaches and Lessons Learnt from Traditional Hydrodeoxygenation - a Review », *ChemCatChem*, vol. 11, n° 3, p. 924-960, févr. 2019, doi: 10.1002/cctc.201801722.
- [112] D. Shi, L. Arroyo-Ramírez, et J. M. Vohs, « The use of bimetallics to control the selectivity for the upgrading of lignin-derived oxygenates: Reaction of anisole on Pt and PtZn catalysts », *Journal of Catalysis*, vol. 340, p. 219-226, août 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.05.020.
- [113] X. Zhang, W. Tang, Q. Zhang, T. Wang, et L. Ma, « Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbon fuel over supported Ni-based catalysts », *Applied Energy*, vol. 227, p. 73-79, oct. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.08.078.
- [114] X. Zhang, Q. Zhang, T. Wang, L. Ma, Y. Yu, et L. Chen, « Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO₂–ZrO₂ catalysts », *Bioresource Technology*, vol. 134, p. 73-80, avr. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.02.039.

- [115] L. Nie, P. M. de Souza, F. B. Noronha, W. An, T. Sooknoi, et D. E. Resasco, « Selective conversion of m-cresol to toluene over bimetallic Ni-Fe catalysts », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 388-389, p. 47-55, juill. 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2013.09.029.
- [116] C. A. Teles, R. C. Rabelo-Neto, G. Jacobs, B. H. Davis, D. E. Resasco, et F. B. Noronha, « Hydrodeoxygenation of Phenol over Zirconia-Supported Catalysts: The Effect of Metal Type on Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation », *ChemCatChem*, vol. 9, n° 14, p. 2850-2863, juill. 2017, doi: 10.1002/cctc.201700047.
- [117] P. M. De Souza *et al.* « Role of Keto Intermediates in the Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd on Oxophilic Supports », *ACS Catal.*, vol. 5, n° 2, p. 1318-1329, févr. 2015, doi: 10.1021/cs501853t.
- [118] M. B. Griffin, G. A. Ferguson, D. A. Ruddy, M. J. Bidy, G. T. Beckham, et J. A. Schaidle, « Role of the Support and Reaction Conditions on the Vapor-Phase Deoxygenation of *m*-Cresol over Pt/C and Pt/TiO₂ Catalysts », *ACS Catal.*, vol. 6, n° 4, p. 2715-2727, avr. 2016, doi: 10.1021/acscatal.5b02868.
- [119] Q. Tan *et al.* « Different Product Distributions and Mechanistic Aspects of the Hydrodeoxygenation of m-Cresol over Platinum and Ruthenium Catalysts », *ACS Catal.*, vol. 5, n° 11, p. 6271-6283, nov. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00765.
- [120] C. A. Teles, R. C. Rabelo-Neto, J. R. De Lima, L. V. Mattos, D. E. Resasco, et F. B. Noronha, « The Effect of Metal Type on Hydrodeoxygenation of Phenol Over Silica Supported Catalysts », *Catal Lett*, vol. 146, n° 10, p. 1848-1857, oct. 2016, doi: 10.1007/s10562-016-1815-5.
- [121] A. J. Foster, P. T. M. Do, et R. F. Lobo, « The Synergy of the Support Acid Function and the Metal Function in the Catalytic Hydrodeoxygenation of m-Cresol », *Top Catal*, vol. 55, n° 3-4, p. 118-128, mai 2012, doi: 10.1007/s11244-012-9781-7.
- [122] F. Yang, H. Wang, J. Han, Q. Ge, et X. Zhu, « Influence of Re addition to Ni/SiO₂ catalyst on the reaction network and deactivation during hydrodeoxygenation of m-cresol », *Catalysis Today*, vol. 347, p. 79-86, mai 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.073.
- [123] R. R. Barton *et al.* « Ni/HZSM-5 catalyst preparation by deposition-precipitation. Part 2. Catalytic hydrodeoxygenation reactions of lignin model compounds in organic and aqueous systems », *Applied Catalysis A: General*, vol. 562, p. 294-309, juill. 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.06.012.
- [124] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, et A. D. Jensen, « Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil », *ACS Catal.*, vol. 3, n° 8, p. 1774-1785, août 2013, doi: 10.1021/cs400266e.

- [125] D. Gao, Y. Xiao, et A. Varma, « Guaiacol Hydrodeoxygenation over Platinum Catalyst: Reaction Pathways and Kinetics », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, n° 43, p. 10638-10644, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b02940.
- [126] W. Song, Y. Liu, E. Baráth, C. Zhao, et J. A. Lercher, « Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols », *Green Chem.*, vol. 17, n° 2, p. 1204-1218, févr. 2015, doi: 10.1039/C4GC01798F.
- [127] J. Wildschut, F. H. Mahfud, R. H. Venderbosch, et H. J. Heeres, « Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, n° 23, p. 10324-10334, déc. 2009, doi: 10.1021/ie9006003.
- [128] S. Echeandia, P. L. Arias, V. L. Barrio, B. Pawelec, et J. L. G. Fierro, « Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, n° 1-2, p. 1-12, nov. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.08.018.
- [129] C. Sepulveda, R. Garcia, N. Escalona, D. Laurenti, L. Massin, et M. Vrinat, « Unexpected Support Effect in Hydrotreating: Evidence of a Metallic Character for ReS₂/Al₂O₃ and ReS₂/SiO₂ Catalysts », *Catal Lett*, vol. 141, n° 7, p. 987-995, juill. 2011, doi: 10.1007/s10562-011-0578-2.
- [130] A. Gutierrez, R. K. Kaila, M. L. Honkela, R. Slioor, et A. O. I. Krause, « Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts », *Catalysis Today*, vol. 147, n° 3-4, p. 239-246, oct. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.10.037.
- [131] V. A. Yakovlev *et al.* « Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel », *Catalysis Today*, vol. 144, n° 3-4, p. 362-366, juin 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.03.002.
- [132] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, et A. D. Jensen, « Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil », *ACS Catal.*, vol. 3, n° 8, p. 1774-1785, août 2013, doi: 10.1021/cs400266e.
- [133] C. A. Teles *et al.* « The role of defect sites and oxophilicity of the support on the phenol hydrodeoxygenation reaction », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 249, p. 292-305, juill. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.02.077.
- [134] P. M. de Souza, L. Nie, L. E. P. Borges, F. B. Noronha, et D. E. Resasco, « Role of Oxophilic Supports in the Selective Hydrodeoxygenation of m-Cresol on Pd Catalysts », *Catal Lett*, vol. 144, n° 12, p. 2005-2011, déc. 2014, doi: 10.1007/s10562-014-1337-y.
- [135] P. M. de Souza *et al.* « Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd Catalysts. Effect of Support on Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation », *ACS Catal.*, vol. 7, n° 3, p. 2058-2073, mars 2017, doi: 10.1021/acscatal.6b02022.

- [136] T. N. Phan, Y.-K. Park, I.-G. Lee, et C. H. Ko, « Enhancement of C O bond cleavage to afford aromatics in the hydrodeoxygenation of anisole over ruthenium-supporting mesoporous metal oxides », *Applied Catalysis A: General*, vol. 544, p. 84-93, août 2017, doi: 10.1016/j.apcata.2017.06.029.
- [137] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, et A. D. Jensen, « Influence on nickel particle size on the hydrodeoxygenation of phenol over Ni/SiO₂ », *Catalysis Today*, vol. 259, p. 277-284, janv. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.08.022.
- [138] C. Abreu Teles *et al.* « Optimization of catalyst activity and stability in the m-cresol hydrodeoxygenation through Ni particle size control », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 338, p. 123030, déc. 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123030.
- [139] R. K. Grasselli, « Fundamental Principles of Selective Heterogeneous Oxidation Catalysis. », *ChemInform*, vol. 34, n° 20, mai 2003, doi: 10.1002/chin.200320276.
- [140] P. Mars et D. W. van Krevelen, « Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts », *Chemical Engineering Science*, vol. 3, p. 41-59, 1954, doi: 10.1016/S0009-2509(54)80005-4.
- [141] D. Mei, A. M. Karim, et Y. Wang, « Density Functional Theory Study of Acetaldehyde Hydrodeoxygenation on MoO₃ », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 16, p. 8155-8164, avr. 2011, doi: 10.1021/jp200011j.
- [142] T. J. Thibodeau, A. S. Canney, W. J. DeSisto, M. C. Wheeler, F. G. Amar, et B. G. Frederick, « Composition of tungsten oxide bronzes active for hydrodeoxygenation », *Applied Catalysis A: General*, vol. 388, n° 1-2, p. 86-95, nov. 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.08.025.
- [143] T. Prasomsri, T. Nimmanwudipong, et Y. Román-Leshkov, « Effective hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates into unsaturated hydrocarbons by MoO₃ using low H₂ pressures », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n° 6, p. 1732, 2013, doi: 10.1039/c3ee24360e.
- [144] D. R. Moberg, T. J. Thibodeau, F. G. Amar, et B. G. Frederick, « Mechanism of Hydrodeoxygenation of Acrolein on a Cluster Model of MoO₃ », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 32, p. 13782-13795, août 2010, doi: 10.1021/jp104421a.
- [145] M. Rellán-Piñeiro et N. López, « A Coupled Density Functional Theory–Microkinetic Modeling for the Hydrodeoxygenation of Glycerol to Propylene on MoO₃ », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 6, n° 12, p. 16169-16178, déc. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02933.
- [146] M. Rellán-Piñeiro et N. López, « One Oxygen Vacancy, Two Charge States: Characterization of Reduced α -MoO₃ (010) through Theoretical Methods », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, n° 10, p. 2568-2573, mai 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b00536.

- [147] S. Li et D. A. Dixon, « Molecular and Electronic Structures, Brönsted Basicities, and Lewis Acidities of Group VIB Transition Metal Oxide Clusters », *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, n° 19, p. 6231-6244, mai 2006, doi: 10.1021/jp060735b.
- [148] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, et Y. Román-Leshkov, « Insights into the catalytic activity and surface modification of MoO₃ during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 8, p. 2660-2669, 2014, doi: 10.1039/C4EE00890A.
- [149] X. Zhang *et al.* « Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressure using molybdenum oxide as catalyst », *Catalysis Today*, vol. 319, p. 41-47, janv. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.03.068.
- [150] V. M. L. Whiffen et K. J. Smith, « Hydrodeoxygenation of 4-Methylphenol over Unsupported MoP, MoS₂, and MoO_x catalysts », *Energy Fuels*, vol. 24, n° 9, p. 4728-4737, sept. 2010, doi: 10.1021/ef901270h.
- [151] H. Wang, S. Yan, S. O. Salley, et K. Y. Simon Ng, « Support effects on hydrotreating of soybean oil over NiMo carbide catalyst », *Fuel*, vol. 111, p. 81-87, sept. 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.066.
- [152] M. Shetty, K. Murugappan, T. Prasomsri, W. H. Green, et Y. Román-Leshkov, « Reactivity and stability investigation of supported molybdenum oxide catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of m-cresol », *Journal of Catalysis*, vol. 331, p. 86-97, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.07.034.
- [153] A. Saraeian, S. J. Burkhaw, D. Jing, E. A. Smith, et B. H. Shanks, « Catalyst Property Effects on Product Distribution during the Hydrodeoxygenation of Lignin Pyrolysis Vapors over MoO₃/γ-Al₂O₃ », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 9, n° 19, p. 6685-6696, mai 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c00295.
- [154] V. O. O. Gonçalves *et al.* « Effect of the support on the hydrodeoxygenation of m -cresol over molybdenum oxide based catalysts », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 214, p. 57-66, oct. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.003.
- [155] M. Shetty, K. Murugappan, W. H. Green, et Y. Román-Leshkov, « Structural Properties and Reactivity Trends of Molybdenum Oxide Catalysts Supported on Zirconia for the Hydrodeoxygenation of Anisole », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 5, n° 6, p. 5293-5301, juin 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b00642.
- [156] M. Shetty, E. M. Anderson, W. H. Green, et Y. Román-Leshkov, « Kinetic analysis and reaction mechanism for anisole conversion over zirconia-supported molybdenum oxide », *Journal of Catalysis*, vol. 376, p. 248-257, août 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.06.046.

- [157] K. Chary, « Structure and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia », *Journal of Catalysis*, vol. 226, n° 2, p. 283-291, sept. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.04.028.
- [158] T. Bhaskar, K. R. Reddy, C. P. Kumar, M. R. V. S. Murthy, et K. V. R. Chary, « Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia », *Applied Catalysis A: General*, vol. 211, n° 2, p. 189-201, avr. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00874-7.
- [159] V. O. O. Gonçalves, « Hydrodésoxygénation de composés phénoliques modèles. Évaluation de phases actives : sulfures, oxyde, métallique et phosphore », Université de Poitiers, 2017.
- [160] V. Itthibenchapong, P. Chakthranont, C. Sattayanon, T. Butburee, K. Faungnawakij, et S. Namuangruk, « Understanding the promoter effect of bifunctional (Pt, Ni, Cu)-MoO_{3-x}/TiO₂ catalysts for the hydrodeoxygenation of p-cresol: A combined DFT and experimental study », *Applied Surface Science*, vol. 547, p. 149170, mai 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149170.
- [161] D.-P. Phan, T. K. Vo, V. N. Le, J. Kim, et E. Y. Lee, « Spray pyrolysis synthesis of bimetallic NiMo/Al₂O₃-TiO₂ catalyst for hydrodeoxygenation of guaiacol: Effects of bimetallic composition and reduction temperature », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 83, p. 351-358, mars 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2019.12.008.
- [162] H. Duan *et al.* « Hydrodeoxygenation of water-insoluble bio-oil to alkanes using a highly dispersed Pd–Mo catalyst », *Nat Commun*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, sept. 2017, doi: 10.1038/s41467-017-00596-3.
- [163] D. G. B. Dionizio, L. Forrer, G. Berhault, P. M. de Souza, et C. A. Henriques, « Enhancement of hydrodeoxygenation catalytic performance through the addition of copper to molybdenum oxide-based catalysts », *Molecular Catalysis*, vol. 536, p. 112882, févr. 2023, doi: 10.1016/j.mcat.2022.112882.
- [164] C. Ranga, V. I. Alexiadis, J. Lauwaert, R. Lødeng, et J. W. Thybaut, « Effect of Co incorporation and support selection on deoxygenation selectivity and stability of (Co)Mo catalysts in anisole HDO », *Applied Catalysis A: General*, vol. 571, p. 61-70, févr. 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2018.12.004.
- [165] I. T. Ghampson, G. Pecchi, J. L. G. Fierro, A. Videla, et N. Escalona, « Catalytic hydrodeoxygenation of anisole over Re-MoO_x/TiO₂ and Re-VO_x/TiO₂ catalysts », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 208, p. 60-74, juill. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.02.047.
- [166] I. T. Ghampson, R. Canales, et N. Escalona, « A study of the hydrodeoxygenation of anisole over Re-MoO_x/TiO₂ catalyst », *Applied Catalysis A: General*, vol. 549, p. 225-236, janv. 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2017.10.009.

CHAPITRE II

Description des techniques de caractérisation et du test catalytique

Dans ces travaux de thèse, les catalyseurs préparés ont été caractérisés par diverses techniques afin de déterminer leurs propriétés physico-chimiques. Ils ont également été testés sur un micro-pilote sous pression de l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP) pour évaluer leurs performances catalytiques en HDO du m-crésol.

Ce chapitre est donc divisé en deux parties. La première présente l'ensemble des techniques de caractérisations utilisées et les conditions d'analyse spécifiques à nos catalyseurs. La seconde décrit le pilote expérimental, ainsi que les méthodes analytiques permettant de mesurer les propriétés catalytiques des solides préparés.

II.1 Techniques de caractérisation des catalyseurs

II.1.1 Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

L'ICP-OES est une technique de quantification utilisée pour déterminer la composition chimique d'un matériau. Comme son nom l'indique, elle est basée sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. L'ICP-OES comprend plusieurs étapes schématisées dans la Figure II- 1.

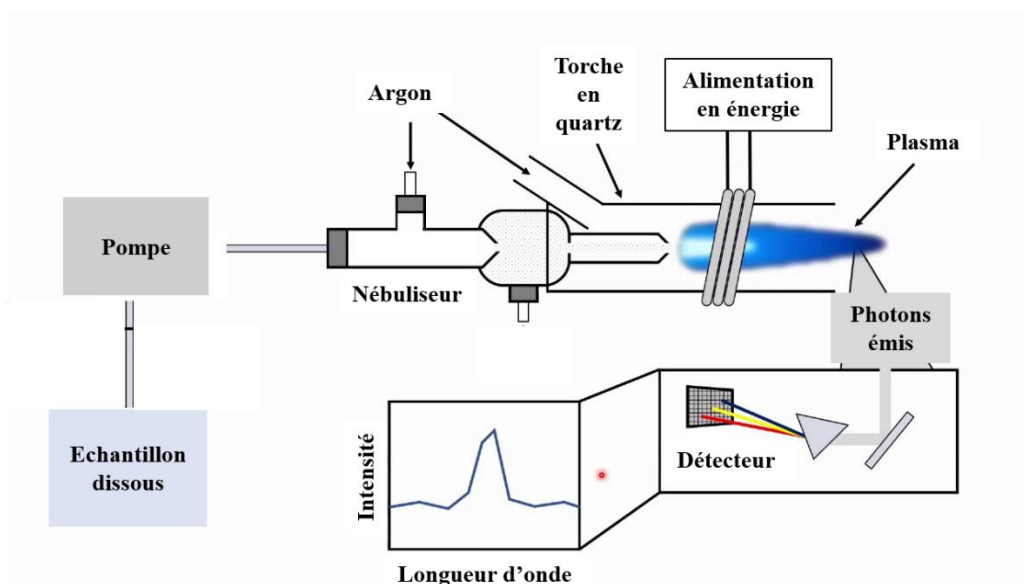


Figure II- 1 : Principe de fonctionnement de l'ICP-OES

La première est la minéralisation qui consiste à mettre en solution l'échantillon solide en utilisant des mélanges d'acides forts. Le liquide obtenu est ensuite transformé en aérosol à travers un nébuliseur dans une chambre de pulvérisation, et cet aérosol est injecté

dans un plasma chauffé à 10 000K. Le plasma est généré quand du gaz argon fourni à la bobine d'une torche à quartz est ionisé grâce à un champ électromagnétique créé par l'application d'un courant à haute fréquence. Les températures élevées du plasma entraînent l'atomisation et l'ionisation de l'échantillon. Par conséquent, les électrons sont excités et passent à des niveaux d'énergies supérieurs puis retombent en libérant des photons à des longueurs d'onde caractéristiques de l'élément considéré. L'intensité de ces photons est comparée à des données d'étalonnage pour déterminer la concentration massique de l'atome émis à cette longueur d'onde [1].

Les analyses ICP-OES (5110 VDV, Agilent) ont été réalisées pour déterminer les teneurs en Mo, Sn et W sur les catalyseurs avant l'analyse. 40 mg de chaque échantillon ont été minéralisés par un micro-onde Anton-Paar Multiwave Pro en utilisant un mélange volumique d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique $\text{HNO}_3 / \text{HCl} / \text{HF} : 4 / 2,5 / 1,5$.

II.1.2 Adsorption/Désorption d'azote selon Brunauer-Emmett-Teller (BET) et Barret-Joyner-Halenda (BJH)

L'adsorption/désorption d' N_2 permet de déterminer les propriétés texturales des solides analysés, notamment la surface spécifique par la méthode BET, ainsi que le volume poreux et le diamètre moyen des pores par la méthode BJH.

L'adsorption représente l'adhésion d'atomes ou de molécules de gaz à une surface. Dans cette technique, l'azote est le gaz le plus utilisé en raison de sa disponibilité et de sa forte interaction avec la plupart des solides. L'adsorption commence par l'étape de refroidissement des surfaces des solides lorsque les tubes contenant les échantillons sont plongés dans un Dewar d'azote liquide à 77K. Une quantité connue d'azote gazeux est ensuite libérée dans la cellule d'échantillon et des pressions relatives P/P_0 inférieures à la pression atmosphérique sont obtenues en créant une condition de vide partiel. Quand les couches d'adsorption sont formées, l'échantillon est ramené à température ambiante pour commencer la désorption. Ces processus sont suivis par un détecteur catharométrique (CTD) qui mesure la variation de la conductivité thermique des flux gazeux résultant des changements de concentration de l'adsorbat (N_2). Les données collectées sont affichées sous forme d'isotherme traçant les quantités de gaz adsorbé et désorbé en fonction de la pression relative. Le modèle BET est ensuite utilisé pour déterminer la surface spécifique en se basant sur la formation d'une monocouche de gaz sur la surface du solide pendant l'adsorption. La surface spécifique totale est calculée en m^2/g à partir de la

section transversale des molécules de gaz et du volume de la monocouche selon l'équation suivante [3]:

$$S = \frac{v_m a N_a}{m 22400}$$

Où v_m représente le volume de la monocouche (m^3), a représente la surface effective de la section transversale d'une molécule d'adsorbat ($0,162 \text{ nm}^2$ pour une molécule de N_2), N_a est le nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ en mol}^{-1}$) et m est la masse de l'échantillon analysé (g).

Quant au modèle BJH, il repose sur la branche de désorption en partant de la pression relative la plus élevée atteinte pour laquelle tous les pores sont remplis de liquide. Cette pression est diminuée et la distribution poreuse est étudiée à partir du volume d'azote liquide retenu dans les pores de l'échantillon [4].

Avant la mesure, l'échantillon est prétraité à une température élevée sous vide afin d'éliminer tout contaminant, surtout l'eau, préalablement adsorbé. Dans le cas des supports et des catalyseurs calcinés, le prétraitement se fait à 200°C sous vide pour 5h. Quant aux catalyseurs séchés uniquement, le dégazage se fait à 100°C pour 5h. L'analyse est ensuite réalisée sur un appareillage de type Tristar II 3020 fonctionnant en mode multipoints.

II.1.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive utilisée pour étudier les propriétés structurales des matériaux, dont la structure cristalline, la taille des cristallites et la déformation. Basée sur le principe de l'équation de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$, la DRX, dont le mode de fonctionnement est illustré dans la Figure II- 2, implique l'envoi d'un faisceau monochromatique de rayon X de longueur d'onde λ sur l'échantillon à analyser avec un angle d'incidence θ . Ce faisceau est réfléchi avec le même angle θ sur les plans atomiques qui sont à une distance d les uns des autres. Cette interaction entre les rayons X et l'échantillon produit une interférence constructive. Les rayons X diffractés sont ensuite collectés et analysés [5].

Comme chaque minéral possède un ensemble unique d'espacements d , la structure d'un échantillon peut être déterminée en comparant à des modèles de référence standard accessibles sur la Crystallography Open Database. Il est également possible de calculer la taille des cristallites en appliquant l'équation de Scherrer ci-dessous :

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta}$$

Où D représente la taille moyenne des cristallites suivant une raie, K est le facteur de forme, λ est la longueur d'onde du rayon X, β est la largeur à mi-hauteur du pic.

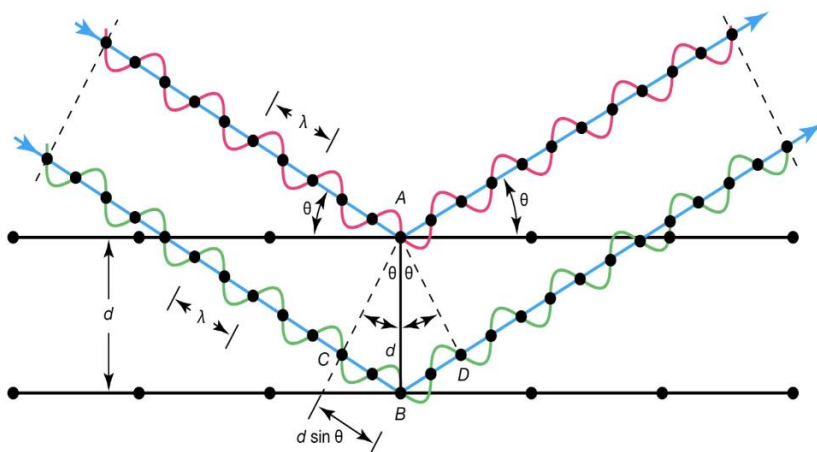


Figure II- 2 : Principe de fonctionnement de la DRX

Dans ces travaux, tous les supports et catalyseurs ont été caractérisés par diffraction sur poudre. L'échantillon est étalé sous forme de poudre sur une lame de verre qui tourne uniformément autour d'un axe dans son plan, ce qui augmente le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires et évite les orientations préférentielles. Un diagramme de diffraction trace l'intensité en fonction de l'angle du détecteur, 2θ . Les phases cristallines sont identifiées en comparant aux références obtenues dans la base de données PDF du Centre international des données de diffraction (ICDD), qui donne accès aux feuilles du Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS). Les diagrammes de DRX ont été enregistrés dans la plage de 10 à 90° sur un appareil de type Bruker D8 Advance équipé d'une source $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le pas d'acquisition a été réglé à 0,02° et le temps d'intégration à 2 secondes par pas. Des diffractions à faibles angles ont également été réalisées de 0 à 5° pour les supports et catalyseurs à base de COK12 et de SBA15, avec une faible divergence et des fentes de diffusion de 0,02° et un temps d'intégration de 15 secondes par pas.

II.1.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive qui fournit des informations sur les caractéristiques vibrationnelles des échantillons, parmi lesquelles la

structure chimique, la cristallinité et les interactions moléculaires au sein d'un matériau. Tout échantillon contenant des liaisons moléculaires peut être analysé en Raman, dont les solides, poudres, boues, liquides, gels et même les gaz. En général, aucune préparation de l'échantillon n'est nécessaire et les mesures peuvent être réalisées *in situ* et *in vitro* [6].

Cette technique est basée sur la diffusion d'une lumière monochromatique provenant d'un laser au niveau des liaisons chimiques d'un échantillon. La majorité de la lumière est diffusée à la même longueur d'onde que le laser (diffusion Rayleigh), ne fournissant donc pas d'information utile. Par contre, l'interaction avec l'échantillon provoque dans certaines parties de la lumière un décalage énergétique spécifique, qui conduit à la diffusion de photons à différentes longueurs d'onde (diffusion Raman) dépendants de la structure de l'échantillon. Quand le photon émis possède une énergie inférieure à celle du photon absorbé (le photon transfère de l'énergie à la molécule), on parle de diffusion de Stokes, alors que si l'énergie du photon émis est supérieure à celle du photon absorbé (la molécule transfère de l'énergie au photon), la diffusion est de type anti-Stokes. L'analyse de ces photons diffusés par un détecteur donne un spectre affichant l'intensité de la lumière en fonction des longueurs d'onde. Chaque pic correspond à une vibration de liaison moléculaire spécifique, identifiée à partir de bibliothèques de références de spectres Raman.

Dans ces travaux, les spectres Raman des solides ont été enregistrés à température ambiante entre 200 et 1200 cm^{-1} sur un spectromètre Xplora (Horiba) avec une source laser d'excitation 532 nm et d'intensité 1%. La résolution est de 4 cm^{-1} . Un objectif $\times 50$ a été utilisé pour sélectionner les particules à analyser. L'acquisition des spectres et le traitement des données ont été effectués sur le logiciel LabSpec6.

II.1.5 Réduction en température programmée (H_2 -TPR)

La réduction en température programmée est très utilisée en catalyse hétérogène pour caractériser les phases réductibles. Cette technique consiste à envoyer un flux d'un mélange de gaz réducteur, généralement quelques % en volume d'hydrogène dans un gaz inerte, sur un catalyseur oxyde, tout en augmentant la température.

Pour cela, le catalyseur se trouve dans un tube en U placé dans un four équipé d'un contrôleur de température. Un thermocouple est utilisé pour mesurer la température. L'analyse commence par l'évacuation de l'air présent dans le tube avec un gaz inerte, avant l'introduction de

l'hydrogène dont le débit est contrôlé par des régulateurs de débit. A la sortie du réacteur, la composition du mélange gazeux (teneur en H₂) est mesurée avec des détecteurs (catharomètres, spectromètres de masse). Le système comprend généralement un piège à eau pour protéger le détecteur de l'eau formée pendant la réduction.

Au cours de l'analyse, une réduction à une certaine température se traduit par une consommation de l'hydrogène qui est enregistrée avec précision par le détecteur. Ceci permet de tracer un profil TPR représentant la quantité d'H₂ en fonction de la température, à partir duquel une image précise du taux de réduction maximal est observée. La TPR permet donc de déterminer la quantité d'hydrogène consommée et par suite de calculer le degré de réduction et donc l'état d'oxydation moyen du catalyseur après réduction [7].

Les analyses H₂-TPR ont été réalisées sur un appareil de type Micrometrics AutoChem II 2920 V3.05. 50 mg de solide sont d'abord prétraités sous argon pendant 1h à 200°C pour les supports et catalyseurs calcinés et à 100°C pour les catalyseurs séchés. La température est ensuite progressivement augmentée de 100 à 1000°C avec une rampe de 5°C/min sous un mélange réducteur de 5% vol. H₂ dans l'argon avec un débit de 50 ml/min. La composition du gaz à la sortie est mesurée par un catharomètre.

II.1.6 Spectroscopie Photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique X est une technique d'analyse de surface utilisée pour étudier la composition chimique élémentaire d'un matériau, l'environnement chimique des éléments et leur état d'oxydation au sein de l'échantillon, sur une profondeur comprise entre 3 et 10 nm. Elle permet aussi de déterminer d'une façon semi-quantitative les proportions relatives des éléments constituant la surface des matériaux [8].

L'XPS est basée sur le principe de l'effet photoélectrique. Un faisceau de rayons X d'une certaine longueur d'onde est émis d'un tube à rayons X possédant une anode avec une large gamme d'énergies de fonctionnement. Ce faisceau vient irradier la surface de l'échantillon à analyser. Les électrons de cœur sont alors éjectés des atomes du solide ionisé, sous forme de photoélectrons dont l'énergie cinétique E_c peut être mesurée. A partir de cette énergie cinétique, il est possible de calculer l'énergie de liaison de l'électron avant la photoémission en appliquant le bilan énergétique de la photoémission d'un électron :

$$h\nu = E_c + E_l + \phi$$

CHAPITRE II : Description des techniques de caractérisation et du test catalytique

Où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, E_i est l'énergie de liaison de l'électron éjecté définie comme étant l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son état initial au niveau du vide, E_c est l'énergie cinétique de l'électron éjecté et ϕ est le potentiel d'extraction nécessaire pour que les électrons soient éjectés dans le vide. Les photoélectrons possèdent des énergies caractéristiques de chaque élément, ce qui permet d'identifier l'atome et de renseigner sur les liaisons chimiques et les structures électroniques.

Dans ces travaux, les spectres XPS ont été enregistrés sur un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD en utilisant une source monochromatique Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV, 150 W) et un système de neutralisation de charge dans des conditions de vide poussé (10^{-9} mbar). L'instrument est calibré au niveau Au 4f $_{7/2}$ de l'or métallique avec une énergie de liaison de 83,96 eV. L'analyse des données a été effectuée sur le logiciel CasaXPS (Version 2.3.23). Les énergies de liaison ont d'abord été corrigées pour fournir la composante spectrale du C 1s à 284,8 eV et ensuite, après avoir appliqué une soustraction du bruit de fond de type Shirley, les régions spectrales individuelles Mo3d, Sn3d, W4f, Zr3d, Al2p, Ti2p, Si2p et O1s ont été décomposées à l'aide de la méthode Gaussian (30%) - Lorentzian (70%) pour identifier les états d'oxydation existants. Le Tableau II-1 et le Tableau II-2 présentent les contraintes de décomposition des régions Mo3d et W4f de nos catalyseurs oxydes et réduits *ex situ*, basées sur des travaux précédents [9] [10].

Tableau II-1 : Tableau des contraintes de décomposition XPS de la région Mo 3d

Contribution	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
Selon le support :			
$Mo_{3d\ 5/2}^{6+}$ (A')	FWHM $_{Al2p} \times 1,1 (\pm 0,1 \text{ eV})$ FWHM $_{Zr3d\ 5/2} \times 1,15 (\pm 0,1 \text{ eV})$ FWHM $_{Ti2p\ 3/2} \times 1,29 (\pm 0,1 \text{ eV})$ FWHM $_{Si2p} \times 1,08 (\pm 0,1 \text{ eV})$		233,2 ; 233,2
$Mo_{3d\ 3/2}^{6+}$	A' $\times 1$	A' $\times 0,67$	A' + 3,15
$Mo_{3d\ 5/2}^{5+}$ (C')	A' $\times 0,9$		232 ; 231
$Mo_{3d\ 3/2}^{5+}$	C' $\times 1$	C' $\times 0,67$	C' + 3,15
$Mo_{3d\ 5/2}^{4+}$ (E')	A' $\times 0,9$		230,5 ; 229,5
$Mo_{3d\ 3/2}^{4+}$	E' $\times 1$	E' $\times 0,67$	E' + 3,15

CHAPITRE II : Description des techniques de caractérisation et du test catalytique

Tableau II-2 : Tableau des contraintes de décomposition XPS de la région W 4f

Contribution	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position BE (eV)
$W_{4f_{7/2}}^{6+}$ (C)	$FWHM_{Zr3d5/2} \times 0,92 (\pm 0,2 \text{ eV})$		36,7 ; 35,5
$W_{4f_{5/2}}^{6+}$	$C \times 1,05$	$C \times 0,79$	$C + 2,15$
$W_{4f_{7/2}}^{5+}$ (E)	$C \times 1$		34,7 ; 33
$W_{4f_{5/2}}^{5+}$	$E \times 1,05 (= C \times 1,05)$	$E \times 0,79$	$E + 2,15$
$W_{4f_{7/2}}^{4+}$ (G)	$C \times 1$		33 ; 32
$W_{4f_{5/2}}^{4+}$	$G \times 1,05 (= C \times 1,05)$	$G \times 0,79$	$E + 2,15$
Mo_{4p}^{6+} (I)	$A' \times 2 (\pm 0,1 \text{ eV})$	$A' \times 0,165 (\pm 10\%)$ (ou $Mo^{6+}3d \div 10$)	$A' - 192,25$ ($\pm 0,2 \text{ eV}$)
Mo_{4p}^{5+} (J)	$I \times 0,9$	$C' \times 0,165 (\pm 10\%)$ (ou $Mo^{5+}3d \div 10$)	$C' - 192,25$ ($\pm 0,2 \text{ eV}$)
Mo_{4p}^{4+} (K)	$I \times 0,9$	$E' \times 0,165 (\pm 10\%)$ (ou $Mo^{4+}3d \div 10$)	$E' - 192,25$ ($\pm 0,2 \text{ eV}$)
$Zr_{4p3/2}$ (A)	$FWHM_{Zr3d5/2} \times 1,387$ ($\pm 0,1 \text{ eV}$)	$Area_{Zr3d5/2} \times 0,152$ ($\pm 15\%$)	$BE_{Zr3d5/2} - 151,84$ ($\pm 0,2 \text{ eV}$)
$Zr_{4p1/2}$	$I \times 0,98$	$I \times 0,58$	$I + 1,672$

Le réacteur du pilote catalytique n'ayant pas été conçu pour être transféré sans remise à l'air, les solides ont été réduits dans deux réacteurs sur deux bâtis différents, opérant l'un sous 1 bar et l'autre sous 30 bar. Une réoxydation lors du transfert du catalyseur Mo/ZrO₂ réduit sous 30 bar dans le test catalytique a en effet été mise en évidence avec une quantité de Mo⁵⁺ plus faible

(19%) que celle du même catalyseur réduit ex situ et transféré en boîte à gants avant l'analyse XPS (33%).

Le montage de réduction sous 30 bar au laboratoire étant très peu disponible, certaines séries de catalyseurs ont été réduites pendant 1h à 340°C sous **1 bar** d'H₂ avant d'être analysés par XPS. L'effet de la pression sur la réduction du Mo a été vérifié en comparant des catalyseurs mixtes SiMo_xW_{12-x}/ZrO₂ réduits sous 1 et 30 bar (Tableau II-3). Les quantités d'espèces réduites sont supérieures pour les solides réduits sous 30 bar, mais le classement des catalyseurs en quantité de Mo⁵⁺ reste le même, ce qui nous a permis d'utiliser les résultats de réductions sous 1 bar dans le reste des études.

Tableau II-3 : Comparaison des pourcentages de Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ des catalyseurs SiMo_xW_{12-x}/ZrO₂ réduits sous 1 et 30 bar

	1 bar			30 bar		
	% Mo ⁶⁺	% Mo ⁵⁺	% Mo ⁴⁺	% Mo ⁶⁺	% Mo ⁵⁺	% Mo ⁴⁺
SiMo ₉ W ₃ /ZrO ₂	62	38	0	45	44	11
SiMo ₆ W ₆ /ZrO ₂	51	44	5	37	46	19
SiMo ₃ W ₉ /ZrO ₂	52	46	2	35	50	15

II.1.7 La spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) est une technique analytique de surface qui fournit des informations sur les espèces moléculaires, inorganiques et élémentaires présentes à la surface d'un échantillon. Tous les éléments du tableau périodique peuvent être détectés [11].

Au cours de l'analyse, schématisée dans la Figure II- 3, un faisceau pulsé d'ions primaires (Bi³⁺, Cs⁺, Ga⁺, Au⁺, etc.) bombarde la surface d'un solide, émettant des ions secondaires qui sont accélérés par un champ électrique jusqu'à l'analyseur de temps de vol (analyseur ToF). Les masses de ces ions sont déterminées en mesurant leur temps de vol exact pour atteindre le détecteur. Un très faible courant d'ions primaires est appliqué, permettant de limiter la profondeur d'analyse aux 2 ou 3 premières couches atomiques et donc à l'extrême surface (1

nm). Cette technique est caractérisée par une très bonne résolution de masse avec des rapports masse/charge allant de $m/z = 1$ à $m/z = 10\,000$ dans un seul spectre.

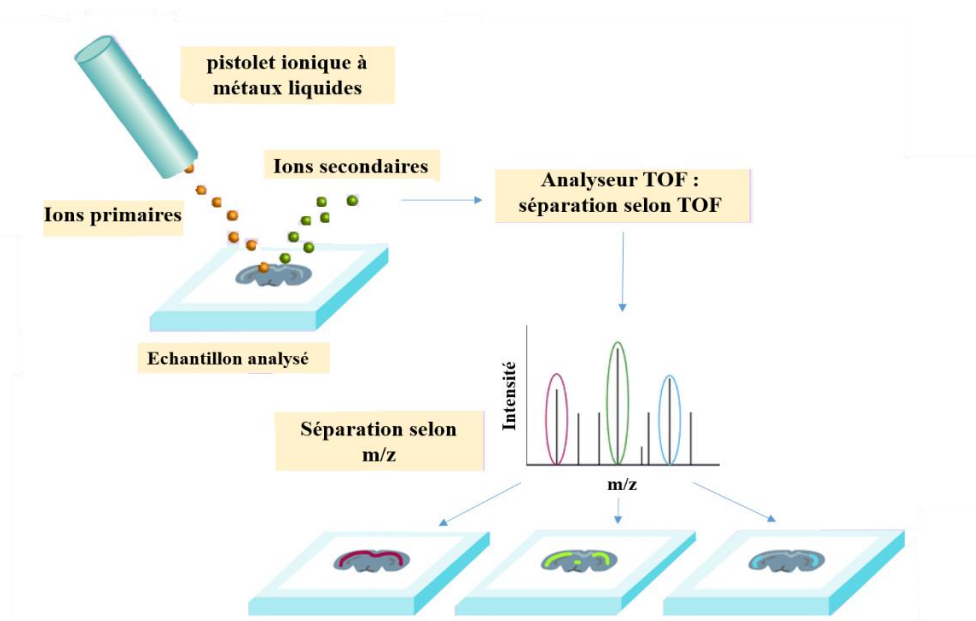


Figure II- 3 : Principe de fonctionnement du ToF-SIMS

Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre ToF-SIMS5 (ION-ToF GmbH Allemagne) équipé d'un canon à ions métalliques liquides au bismuth (5LIMG). Les poudres ont été broyées à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate et les comprimés standards ont été préparés à l'aide d'une presse. Les échantillons ont été bombardés par un faisceau d'ions primaires Bi^{3+} pulsé (25 keV, 0,25 pA) sur une surface de $100\ \mu\text{m}^2$ (128 x 128 pixels et 100 balayages) dans des conditions statiques. Les effets de charge ont été compensés au moyen d'un canon à électrons pulsé de 20 eV. Les données ont été collectées sur une gamme de masse $m/z = 0 - 2000$ pour les ions secondaires positifs et négatifs avec un temps de cycle de 150 μs . Les fragments ont été identifiés par leur masse exacte, associée aux intensités appropriées pour le schéma isotopique attendu. La résolution de masse $m/\Delta m$ pour MoO_3^- était d'environ 4000 à $m/z = 143$.

II.2 Mesure des performances catalytiques

II.2.1 Description de l'appareillage utilisé

L'étude des performances catalytiques pour la réaction d'HDO du m-crésol se fait dans un micro-pilote muni d'un réacteur dynamique à lit fixe traversé en flux descendant.

Le montage, représenté dans la Figure II-4, est divisé en trois parties principales : l'alimentation en hydrogène et en charge liquide dans la partie supérieure, le réacteur et son système de chauffage, et la partie en sortie du réacteur pour le prélèvement des échantillons.

En amont du réacteur, la charge liquide réactionnelle est maintenue dans des burettes à une légère pression de l'ordre de 50 KPa, et son débit est contrôlé par une pompe Gilson 307 ayant une tête de pompe de 5 cm³ pouvant travailler à des pressions élevées (jusqu'à 60 MPa). L'hydrogène pur provient d'une bouteille à 20 MPa, son débit étant contrôlé par un débitmètre volumique Brooks 5850 étalonné pour fonctionner à des débits compris entre 0 et 30 NL.h⁻¹. Ces réactifs sont introduits dans le réacteur à travers deux entrées séparées dans son extrémité supérieure.

Le réacteur est un réacteur tubulaire cylindrique en acier inoxydable placé verticalement, possédant les caractéristiques suivantes : longueur = 40 cm, diamètre extérieur = 1,72 cm et diamètre intérieur = 1,26 cm. Il est chauffé par trois coquilles SOTELEM de puissance 500W (sous 220V), chacune équipée d'un thermocouple pour mesurer la température. Ces thermocouples sont connectés à des régulateurs électroniques qui enregistrent la température de consigne et qui permettent de couper l'alimentation en cas d'écarts trop importants. La température maximale de fonctionnement des coquilles est de 600°C. A l'extrémité inférieure du réacteur, un thermocouple est introduit dans un puits thermométrique afin de mesurer la température exacte au sein du lit catalytique. En sortie du réacteur, les produits gazeux sont condensés à 10°C à l'aide d'un cryostat Minichiller Huber. Les effluents liquides obtenus sont prélevés chaque heure à l'aide d'une vanne de purge. Pour cela, le condenseur est isolé du reste du système réactionnel avant chaque prélèvement, l'objectif étant d'éviter les grandes chutes de pression dans le réacteur. Il est ensuite reconnecté au système expérimental. Les échantillons ainsi collectés sont injectés à l'aide d'un passeur d'échantillons dans une chromatographie en phase gazeuse, pour identifier et quantifier les produits de la réaction. Le débit de gaz de sortie est contrôlé par un débitmètre à aiguille (Ritter, TG05) associé à un compteur à gaz (Ritter, EDU 32 FP).

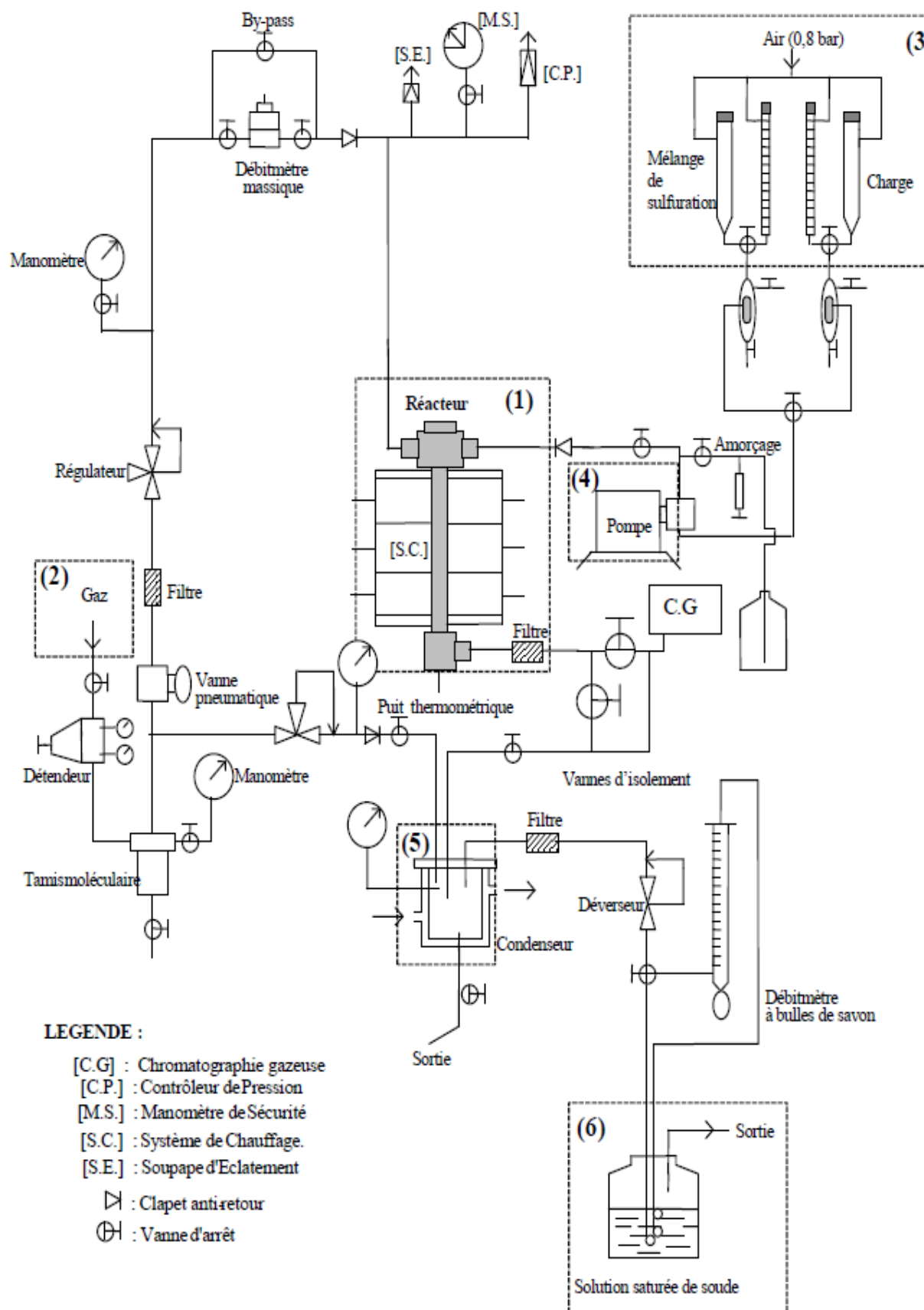


Figure II-4 : Schéma du micro-pilote sous pression pour réalisation des tests catalytiques

II.2.2 Méthode de chargement du réacteur

Tous les catalyseurs préparés au cours de cette thèse ont été broyés ou pastillés puis tamisés pour former une poudre de granulométrie comprise entre 200 et 300 μm . Ensuite, 300 mg de chaque catalyseur sont introduits dans le réacteur en diluant avec du carborundum SiC de granulométrie comprise entre 400 et 500 μm . Le lit catalytique se situe entre des billes de verre de 2 mm de diamètre (5 g) et du carborundum dont la taille est supérieure à 500 μm (9,4 g). Toutes les sections sont séparées par du coton de verre et la partie vide restante du réacteur est remplie jusqu'au bout par des billes de verre. Ceci permet d'éviter les volumes morts et les chemins préférentiels de la charge réactionnelle. Le schéma de chargement du réacteur est illustré dans la Figure II-5.

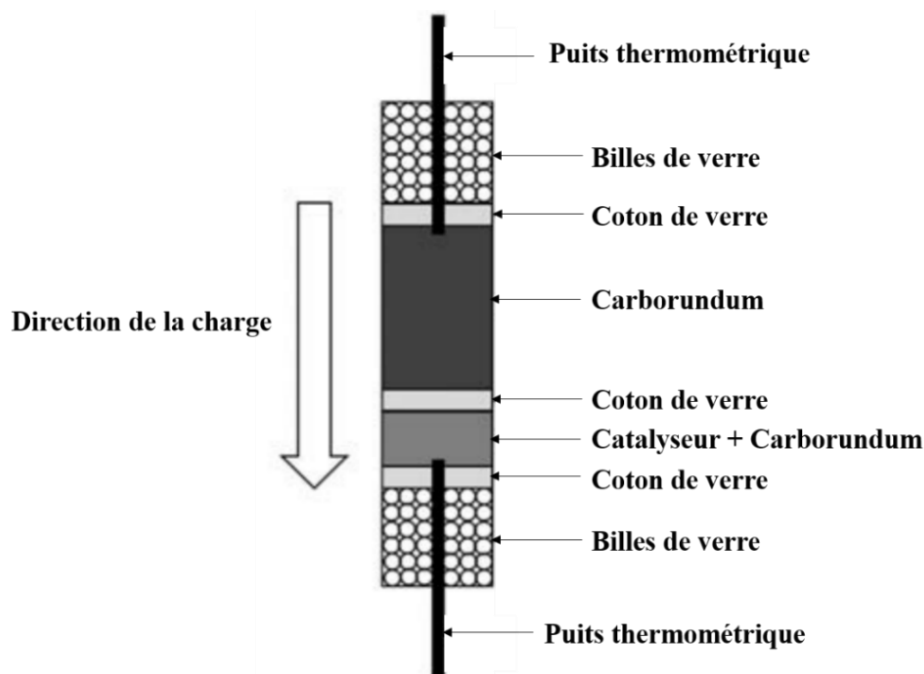


Figure II-5 : Vue de coupe d'un réacteur chargé

II.2.3 Conditions expérimentales de réaction

Les réactions d'HDO du m-crésol sont réalisées à 340°C et sous 30 bar de pression totale pour des durées de 5h. Elles sont précédées par une étape d'activation du catalyseur dans ces mêmes conditions de température et de pression sous 2 L.h⁻¹ d'H₂ pour 1h. La procédure d'activation est détaillée dans la Figure II-6. Cette même procédure est appliquée *ex situ* sur un montage opérant à 1 bar et un autre à 30 bar, et cela afin de caractériser les catalyseurs réduits avant la réaction.

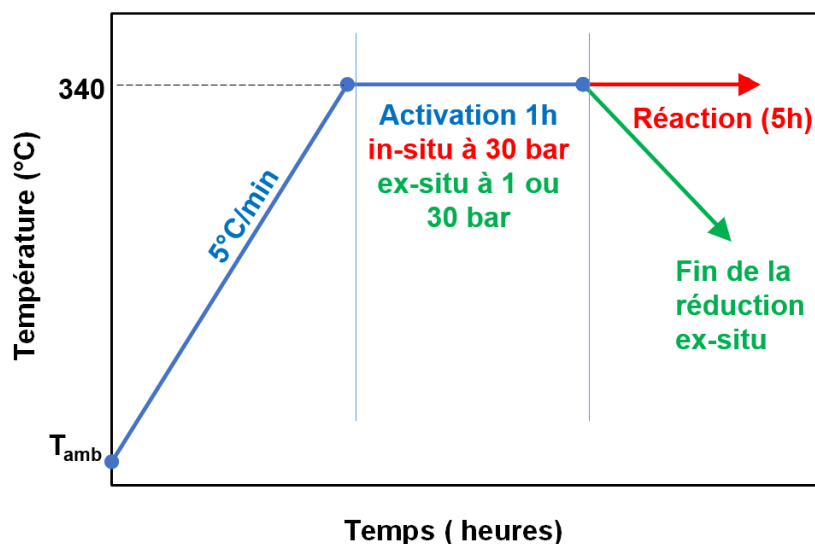


Figure II-6 : Procédure d'activation des catalyseurs

Pendant la réaction, un rapport constant d' H_2 /charge égal à 486 NL L^{-1} est maintenu. La charge réactionnelle est préparée de façon à obtenir 7,0 % mol de m-crésol dilué dans 88,9 % mol d'heptane (solvant) et 4,1 % mol de n-décane utilisé comme étalon interne pour les analyses chromatographiques.

Les activités des catalyseurs ont été comparées au même temps de contact τ calculé selon l'équation suivante :

$$\tau = m/F_{\text{crésol}}$$

Avec m : masse du catalyseur (g) et $F_{\text{crésol}}$: débit molaire du m-crésol (mol h^{-1})

Pour 300 mg de catalyseur et un temps de contact de 45 g h mol^{-1} , le débit de la charge obtenu est égal à $0,233 \text{ ml min}^{-1}$, correspondant à $6,9 \text{ L h}^{-1}$ d' H_2 . Les pressions partielles générées dans le milieu réactionnel, calculées à partir des débits molaires de chaque composant et de la pression totale, sont regroupées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Pressions partielles des réactifs au cours de la réaction

	P (bar)
H_2	22,30
m-crésol	0,54
heptane	6,85
n-décane	0,31
	30,00

Pour comparer les sélectivités des catalyseurs à iso-conversion, le temps de contact est modifié en changeant le débit du m-crésol, tout en gardant constant le rapport H_2 /charge (égal à 486 NL L^{-1}).

II.2.4 Analyses chromatographiques des résultats

II.2.4.1 Méthode de l'analyse chromatographique

L'analyse des effluents liquides issus de la réaction d'HDO se fait par un système chromatographique en phase gaz Varian 430. Un volume de 0,8 μ l est inséré par une seringue dans un injecteur chauffé à 250°C et relié à une colonne DB1 capillaire (longueur : 30 m, diamètre interne : 0,32 mm, épaisseur du film : 5 μ m) opérant en mode isobare à 9 psi. Ce chromatographe est muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) chauffé à 280°C avec l'hydrogène comme gaz vecteur. La méthode de chauffage du four pendant l'analyse est reportée dans le Tableau II-5. L'identification des produits est réalisée à l'aide d'un étalonnage avec des composés commerciaux permettant de déterminer les temps de rétention sur la colonne de chaque molécule (t_{ri}), ainsi que son coefficient de réponse (K_i).

Tableau II-5 : Méthode de programmation du chauffage pour séparer et analyser les produits

Rampe (°C /min)	Température seuil (°C)	Durée de palier (min)	Temps (min)
5	50	5	5
	200	0	30
			35

Les coefficients de réponse sont calculés par rapport à celui de l'étalon interne, le n-décane, qui est fixé à 1. Le K_i correspond au coefficient directeur de la droite obtenue en traçant le rapport de la concentration molaire d'un composé i et celle de l'étalon (décane), en fonction du rapport des aires des pics obtenus, selon l'équation ci-dessous :

$$\frac{n_i}{n(\text{décane})} = K_i \frac{A_i}{A(\text{décane})}$$

La droite d'étalonnage est obtenue à partir de trois mélanges de concentrations connues en réactifs et produits de la réaction, avec des conversions de m-crésol allant de 0 à 30%. La Figure II-7 montre la droite d'étalonnage obtenue pour le toluène comme exemple.

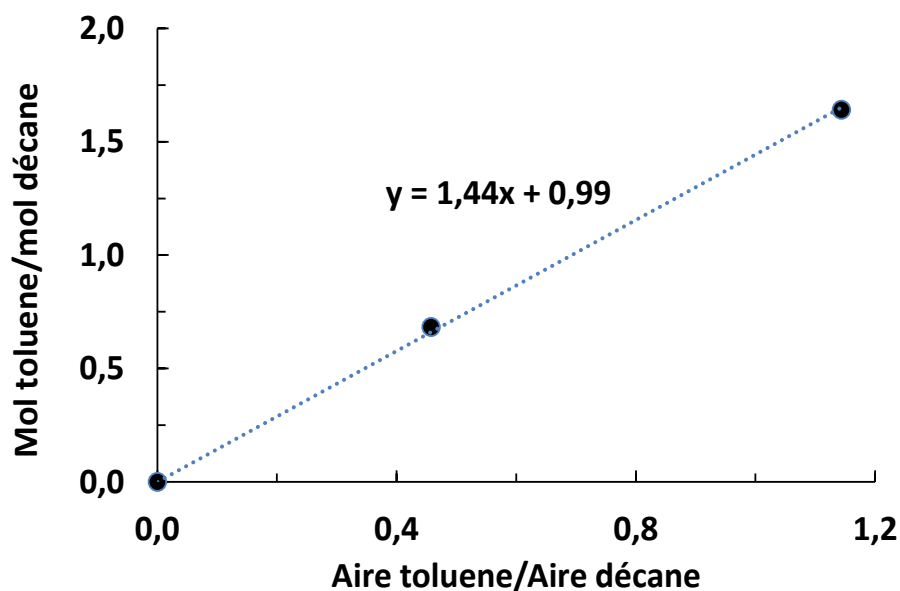


Figure II-7 : Droite d'étalonnage du toluène

Les temps de rétention et les coefficients de réponse des différents réactifs et produits sont indiqués dans le Tableau II- 6.

Tableau II- 6 : Temps de rétention et coefficients de réponse des réactifs et produits de l'HDO

Produits	Temps de rétention (min)	Coefficient de réponse
Heptane	4,88	1,47
Méthyl-cyclohexane	5,36	1,32
3 et 4 méthyl-cyclohexènes *	5,72	1,82
Toluène	6,43	1,44
1-méthyl cyclohexène	6,52	1,82
3-Méthyl cyclohexanol / 3-Méthyl cyclohexanone *	13,20	1,70
Décane	15,10	1,00
m-crésol	17,81	1,67

* : produits non séparables par cette méthode

La Figure II- 8 montre l'exemple d'un chromatogramme obtenu après la réaction d'HDO en présence du catalyseur Mo/25 ZrO₂-SBA15.

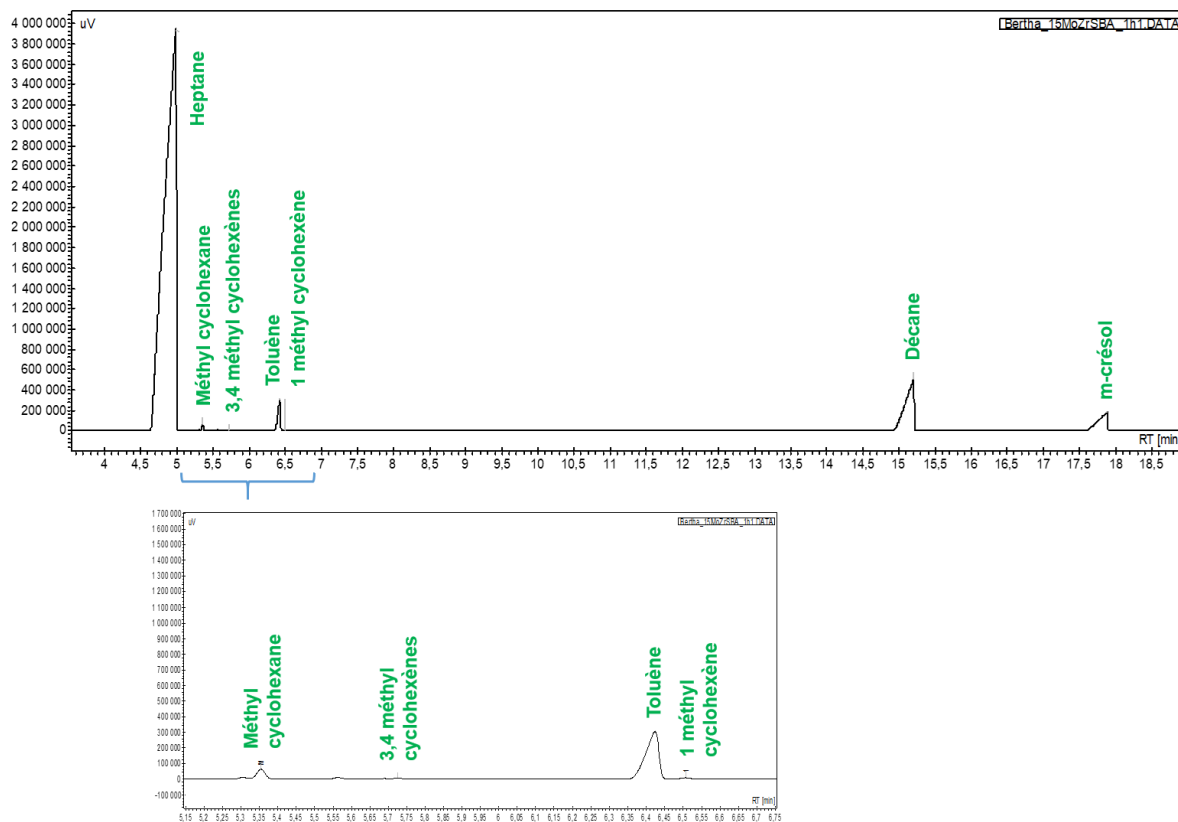


Figure II- 8 : Exemple d'un chromatogramme obtenu après la réaction d'HDO du m-crésol en présence du catalyseur Mo/25 ZrO₂-SBA15

II.2.4.2 Exploitation des résultats

Les effluents liquides extraits après réaction sont analysés par chromatographie afin de déterminer la conversion du m-crésol, l'activité du catalyseur et sa sélectivité aux différents produits.

Pour cela, les proportions en composés chimiques récupérés dans ces échantillons prélevés sont calculées à partir des chromatogrammes obtenus, selon l'équation suivante :

$$\gamma_i = K_i * \gamma_{\text{décane}} * \frac{A_i}{A_{\text{décane}}}$$

Avec K_i : coefficient de réponse du composé i

A_i : aire du pic du composé i

A_{décane} : aire du pic de décane

$\gamma_{\text{décane}}$: proportion molaire de l'étalon

Le rendement molaire Y_i de chaque composé peut ainsi être calculé à partir de la relation suivante :

$$Y_i = \frac{\gamma_i}{\gamma_{\text{crésol},0}}$$

Où $\gamma_{\text{crésol},0}$ représente le rendement initial de crésol dans la charge.

La conversion du m-crésol est déterminée en appliquant l'équation :

$$X = \frac{\gamma_{\text{crésol},0} - \gamma_{\text{crésol}}}{\gamma_{\text{crésol},0}}$$

Par suite, l'activité totale du catalyseur k_{HDO} peut être calculée par gramme de catalyseur et rapport au nombre de mol de métaux de Mo ou Mo+W dans le catalyseur selon les équations (en considérant un ordre cinétique égal à 1 en m-crésol) :

$$k_{\text{HDO}} = - \frac{F_{\text{m-crésol}}}{g_{\text{catalyseur}}} * \ln \left(1 - \frac{X}{100} \right)$$

Elle est exprimée en $\text{mmol}_{\text{crésol}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$

$$k_{\text{HDO}} = - \frac{F_{\text{m-crésol}}}{n_{\text{métaux}}} * \ln \left(1 - \frac{X}{100} \right)$$

Elle est exprimée en $\text{mol}_{\text{crésol}} \text{mol}_{\text{métaux}}^{-1} \text{h}^{-1}$

Et pour le calcul des sélectivités S_i , exprimées en %, la formule suivante est appliquée :

$$S_i = X * Y_i$$

II.3 Références bibliographiques

- [1] S. Ghosh, V. L. Prasanna, B. Sowjanya, P. Srivani, M. Alagaraja, et D. Banji, « Inductively coupled plasma - Optical emission spectroscopy: A review », *Asian J. Pharm. Ana.*, vol. 3, p. 24-33, janv. 2013.
- [2] G. Fagerlund, « Determination of specific surface by the BET method », *Mat. Constr.*, vol. 6, no 3, p. 239-245, mai 1973, doi: 10.1007/BF02479039.
- [3] « Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements BET, BJH, and DFT | Semantic Scholar ». <https://www.semanticscholar.org/paper/Experimental-methods-in-chemical-engineering%3A-area-Bardestani-Patience/d539f96b460f1061d676b33ccf52c575d546b0e8> (consulté le 23 mai 2023).
- [4] « X-Ray Diffraction and the Bragg Law | Semantic Scholar ». <https://www.semanticscholar.org/paper/X-Ray-Diffraction-and-the-Bragg-Law-Elton-Jackson/69d44f31053bac1c03e6671df9502f62395bf4dc4> (consulté le 23 mai 2023).
- [5] S. P. Mulvaney et C. D. Keating, « Raman Spectroscopy », *Anal. Chem.*, vol. 72, no 12, p. 145-158, juin 2000, doi: 10.1021/a10000155.
- [6] Y.-J. Huang, J. Xue, et J. A. Schwarz, « Analysis of temperature-programmed reduction profiles from metal-supported catalysts », *Journal of Catalysis*, vol. 111, no 1, p. 59-66, mai 1988, doi: 10.1016/0021-9517(88)90065-6.
- [7] J. M. Hollander et W. L. Jolly, « X-ray photoelectron spectroscopy », *Acc. Chem. Res.*, vol. 3, no 6, p. 193-200, juin 1970, doi: 10.1021/ar50030a003.
- [8] D. O. Scanlon, G. W. Watson, D. J. Payne, G. R. Atkinson, R. G. Egdell, et D. S. L. Law, « Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO₃ and MoO₂ », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no 10, p. 4636-4645, mars 2010, doi: 10.1021/jp9093172.
- [9] C. Ranga et al. « Effect of composition and preparation of supported MoO₃ catalysts for anisole hydrodeoxygenation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 335, p. 120-132, mars 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.10.090.
- [10] A. Benninghoven, « Chemical Analysis of Inorganic and Organic Surfaces and Thin Films by Static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) », *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 33, no 10, p. 1023-1043, 1994, doi: 10.1002/anie.199410231.
- [11] V. O. O. Gonçalves et al., « Effect of the support on the hydrodeoxygenation of m -cresol over molybdenum oxide-based catalysts », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 214, p. 57-66, oct. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.003.

CHAPITRE III :

Effet du support sur les catalyseurs à base de MoO_x en HDO

III.1 Introduction

L'étude bibliographique montre le potentiel des catalyseurs à base de molybdène dans les réactions d'hydrodésoxygénation. Le caractère réductible du Mo joue un rôle déterminant dans l'activité catalytique et la sélectivité du processus, puisque la présence des espèces actives Mo⁵⁺ favorise la formation d'aromatiques à haute valeur ajoutée.

L'étude de l'influence du support dans des catalyseurs d'HDO est essentielle pour optimiser leur efficacité. Ce premier chapitre consiste donc en une étude de l'effet de support pour l'HDO du m-crésol à 340°C et sous 30 bar d'H₂ sur les oxydes Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ et la silice mésoporeuse ordonnée COK12, pour des catalyseurs à base de molybdène supporté.

Le schéma réactionnel attendu est illustré dans la Figure III- 1, basé sur une étude effectuée sur un même type de catalyseur [1].

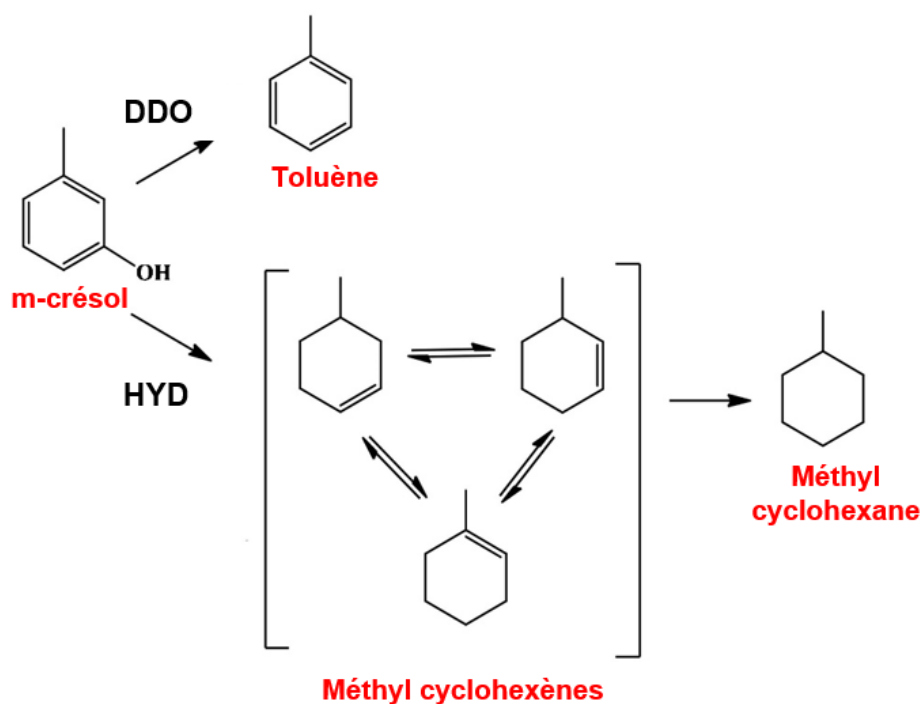


Figure III- 1 : Schéma réactionnel de l'HDO du m-crésol à 340°C, 30 bar

La première partie de ce chapitre porte sur une comparaison des différents supports oxydes qui permettra de sélectionner celui conduisant au catalyseur de Mo le plus performant. La deuxième étape consiste à déposer ce support sur une silice mésoporeuse hautement ordonnée afin d'améliorer ses propriétés texturales. Enfin, dans la troisième partie, différentes teneurs en molybdène seront déposées sur le support sélectionné pour analyser l'effet de la dispersion de l'oxyde de molybdène sur les performances catalytiques.

III.2 Etude de différents supports : ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃ et COK12

Quatre supports oxydes ayant différentes propriétés physico-chimiques ont été choisis afin de comparer leur effet sur les propriétés des catalyseurs Mo supportés correspondants :

- Une alumine Al₂O₃ de type γ (sous forme d'extrudés) provenant du centre de recherche ELF Solaize (réf SAG 1175) considérée comme support de référence.
- Une zircone ZrO₂ monoclinique (sous forme d'extrudés) provenant de l'entreprise Saint Gobain (réf SZ 31164), caractérisée par son caractère oxophile.
- Un oxyde de titane TiO₂ anatase (sous forme d'extrudés) provenant de l'entreprise Saint Gobain (réf ST 61120) ayant des propriétés rédox intéressantes.
- Une silice mésoporeuse hexagonale 2D ordonnée COK12 synthétisée au laboratoire, possédant des propriétés texturales importantes (surface spécifique et volume poreux élevés). Elle a été choisie pour sa facilité de synthèse (température ambiante, pH neutre) et pour sa structure en plaquette avec des canaux cylindriques courts qui pourraient améliorer le transfert de matière.

III.2.1 Préparation des catalyseurs supportés

III.2.1.1 Synthèse du support COK12

La COK12 a été préparée selon le protocole de Jammaer *et al.* suivant [2] :

Une première solution (A) est préparée en dissolvant 4 g de copolymère tribloc Pluronic P123 dans 107,5 g d'eau distillée. 3,684 g d'acide citrique monohydrate et 2,540 g de citrate de trisodium sont ensuite ajoutés et la solution est agitée pendant 24h à température ambiante. Son pH est égal à 3,5. Une seconde solution (B) est préparée en dissolvant 10,4 g d'une solution de silicate de sodium (10% NaOH, 27% SiO₂) dans 30 g d'H₂O. Son pH est égal à 13,05. La solution (A) est alors ajoutée à la solution (B) et le pH devient égal à 5,06. Une précipitation immédiate de la silice est observée. Le mélange est par suite agité à 175 tours/min pendant 5 min, puis laissé à température ambiante sans agitation pendant 24 h, avant d'être transféré dans un autoclave en téflon et mis à l'étuve à 90°C pour 24 h également. Finalement, l'échantillon est filtré, séché à 80 °C pour 15 h puis calciné sous air en deux étapes : 8 h à 300°C et 8 h à 500 °C avec une rampe de 1°C/min.

III.2.1.2 Synthèse des catalyseurs à base de Mo supportés

10 % en poids de Mo ont été déposés par imprégnation à sec à partir d'heptamolybdate d'ammonium (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O (HMA) (99%, Alfa Aesar) sur les différents supports oxydes.

Tout d'abord, la quantité d'HMA correspondant à 10% en poids de Mo est dissoute dans un volume d'eau calculé en tenant compte du volume poreux à l'eau (V_{pe}) de chaque support (Tableau III- 1). La solution d'imprégnation ainsi préparée est ajoutée goutte à goutte sur le support en agitant manuellement pour obtenir une bonne homogénéité du solide. Pour les supports ZrO₂ et TiO₂, les volumes poreux à l'eau étant assez faibles (0,3 et 0,45 mL/g respectivement), la quantité d'HMA correspondant à 10% de Mo ne peut pas être entièrement solubilisée et l'imprégnation a été faite en deux fois avec un séchage intermédiaire. Cette étape est suivie d'une étape de maturation à température ambiante pendant 3h pour permettre à la solution de bien diffuser dans les pores. Le solide est ensuite séché en étuve à 100°C pour 15h, avant d'être calciné sous air à 500°C pendant 4h (1,5°C/min) pour décomposer les sels et former les catalyseurs oxydes supportés. Les catalyseurs ainsi préparés sont notés Mo/ZrO₂, Mo/TiO₂, Mo/Al₂O₃ et Mo/COK12.

III.2.2 Caractérisation des supports Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ et COK12 et des catalyseurs correspondants

III.2.2.1 Propriétés texturales des supports et catalyseurs

La teneur en Mo des catalyseurs a été vérifiée par ICP-OES comme étant aux alentours de la valeur cible de 10% en poids. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau III- 1.

La Figure III- 2 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et la distribution de la taille des pores obtenus. Dans tous les cas, les isothermes et distributions poreuses des catalyseurs sont similaires à celles des supports correspondants, indiquant la conservation de la texture des supports après le dépôt de molybdène. En outre, tous les solides possèdent des isothermes de type IV représentatives de matériaux mésoporeux (D_p compris entre 2 et 50 nm) [3]. En effet, la distribution poreuse montre des diamètres moyens variant entre 4 et 13 nm. Les valeurs de surface spécifique S_{BET}, volume poreux V_p et diamètre moyen de pores D_p, déterminées pour les différents supports et catalyseurs, sont reportées dans le Tableau III- 1.

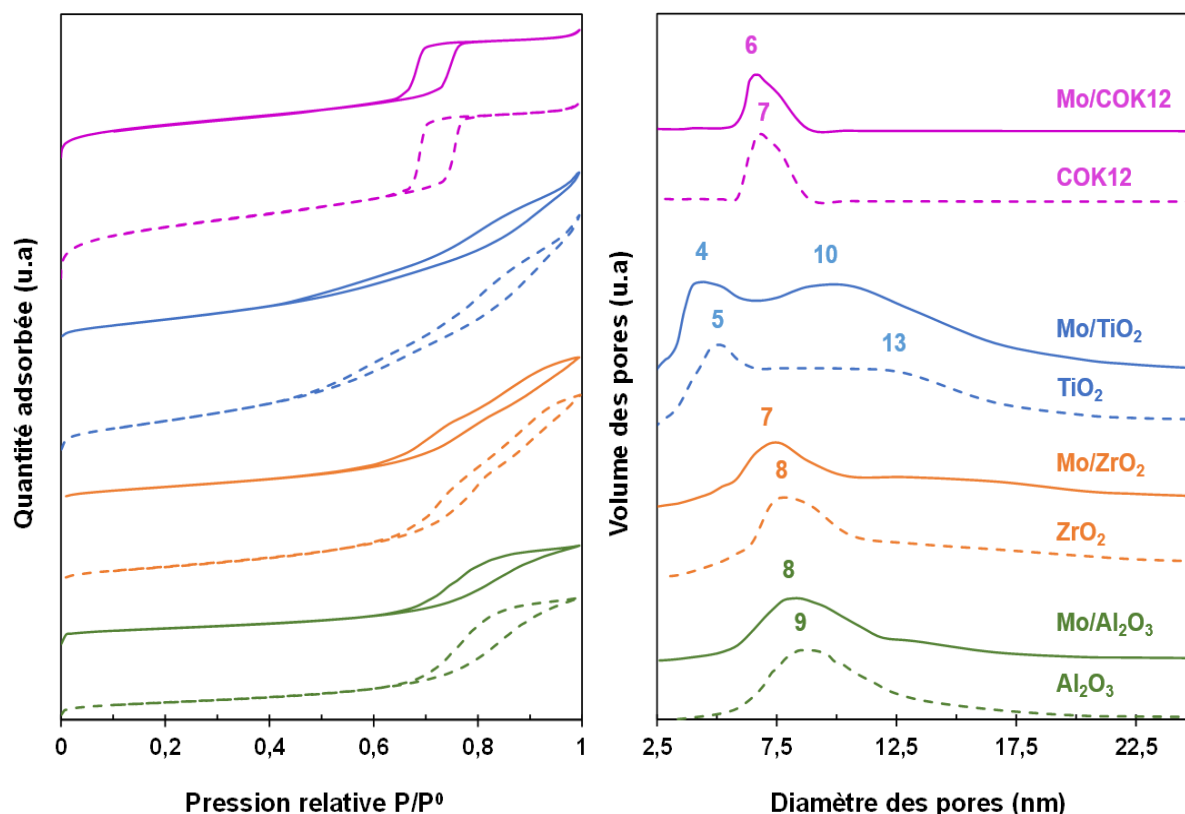


Figure III- 2 : Isothermes d'adsorption-désorption d' N_2 et distribution de la taille des pores des supports Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , COK12 et des catalyseurs correspondants.

Les volumes poreux des supports Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 sont proches des volumes poreux à l'eau (V_{pE}). Par contre, le V_{p} de la COK12 ($1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$), seul solide utilisé sous forme de poudre pulvérulente, est bien inférieur à son V_{pE} ($5,4 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Pour les catalyseurs, les valeurs de S_{BET} et de V_{p} ont également été exprimées par gramme de support, en tenant compte du gain de poids dû à la présence de molybdates dont la stœchiométrie O/Mo a été considérée égale à celle de l'oxyde MoO_3 . Sur Al_2O_3 , ZrO_2 et TiO_2 , les surfaces et les volumes des pores des catalyseurs sont proches de celles des supports, ce qui suggère que les entités de Mo sont bien dispersées. Pour Mo/COK12, des diminutions significatives de 36% de la surface du support et de 28% du volume des pores sont observées. Sur ce type de catalyseur, le blocage des pores est généralement lié à une mauvaise dispersion du Mo et à l'apparition de l'oxyde massique MoO_3 . Cette diminution des propriétés texturales ne peut en effet pas être attribuée à un effondrement de la structure poreuse du support, dont le maintien est attesté par l'analyse DRX aux bas angles (Figure III- 3). Dans tous les cas, le diamètre moyen des pores varie très peu.

Tableau III- 1 : % en poids de Mo (ICP-OES) et propriétés texturales des supports Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, COK12 et des catalyseurs correspondants

	% pds Mo (ICP)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)	V _{pE} (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	--	250	0,82	9	0,85
Mo/Al ₂ O ₃	9,4	227 / 265*	0,66 / 0,78*	8	--
ZrO ₂	--	98	0,30	8	0,30
Mo/ZrO ₂	10,0	81 / 95*	0,25 / 0,29*	7	--
TiO ₂	--	150	0,40	5 et 13	0,45
Mo/TiO ₂	10,3	125 / 147*	0,31 / 0,36*	4 et 10	--
COK12	--	904	1,20	7	5,40
Mo/COK12	10,5	576 / 677*	0,86 / 1,06*	6	--

* : valeurs calculées par gramme de support

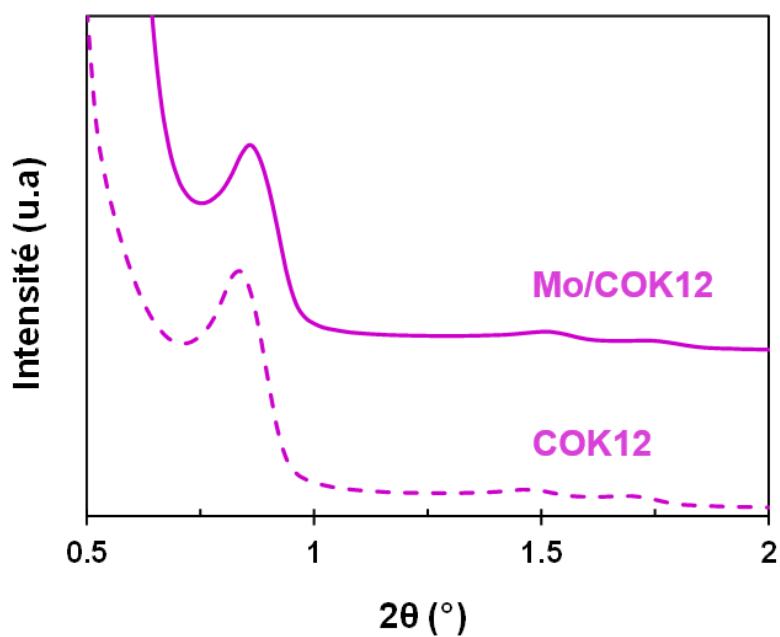


Figure III- 3 : Diffractogrammes aux bas angles de COK12 et Mo/COK12

III.2.2.2 Nature et dispersion du molybdène dans les catalyseurs supportés

La Figure III- 4 présente les diffractogrammes des différents supports et catalyseurs. Pour $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Mo/TiO_2 , seuls les pics correspondants aux supports Al_2O_3 et TiO_2 sont observés, ce qui laisse supposer qu'aucune phase cristalline de type MoO_3 n'est formée sur ces solides. Pour Mo/ZrO_2 , en plus des pics attribués aux cristallites de ZrO_2 monoclinique, deux pics de faibles intensités apparaissent à 23° et 27° et sont attribués respectivement aux phases cristallines $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ et MoO_3 qui sont donc présentes en faibles quantités à la surface du catalyseur [4]. Sur $\text{Mo}/\text{COK12}$, des pics intenses sont détectés à $12,6^\circ$, $23,3^\circ$, $25,6^\circ$ et $27,3^\circ$ indiquant une formation en quantité importante de cristallites de MoO_3 . Leur taille moyenne estimée à l'aide de l'équation de Scherrer est de 60 nm.

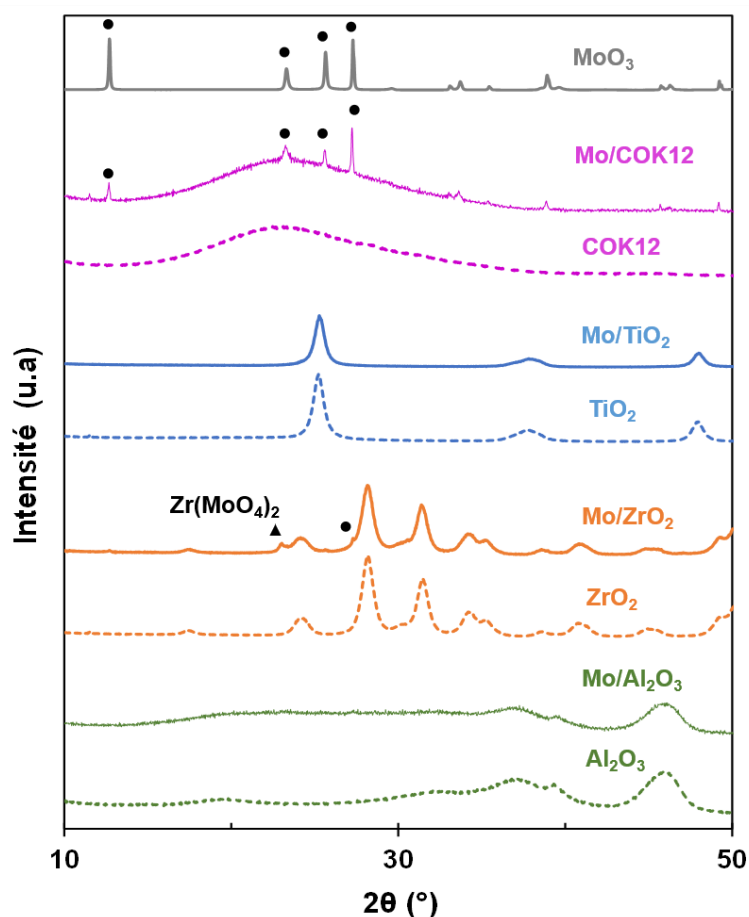


Figure III- 4 : Diffractogrammes des supports Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , COK12 et des catalyseurs correspondants

Les solides ont été analysés par spectroscopie Raman. La Figure III- 5 (A) présente les spectres obtenus dans la gamme de nombres d'onde allant de 100 à 1100 cm^{-1} , sauf pour les supports Al_2O_3 et COK12 pour lesquels un fond de fluorescence n'a pas permis l'acquisition de spectres

exploitables. Sur TiO₂ et Mo/TiO₂, les raies de TiO₂ de type anatase sont observées à 382, 500 et 618 cm⁻¹, et sur ZrO₂ et Mo/ZrO₂, celles de ZrO₂ monoclinique à 336, 349, 380, 478, 500, 537, 557, 614 et 635 cm⁻¹, en accord avec la littérature [5], [6].

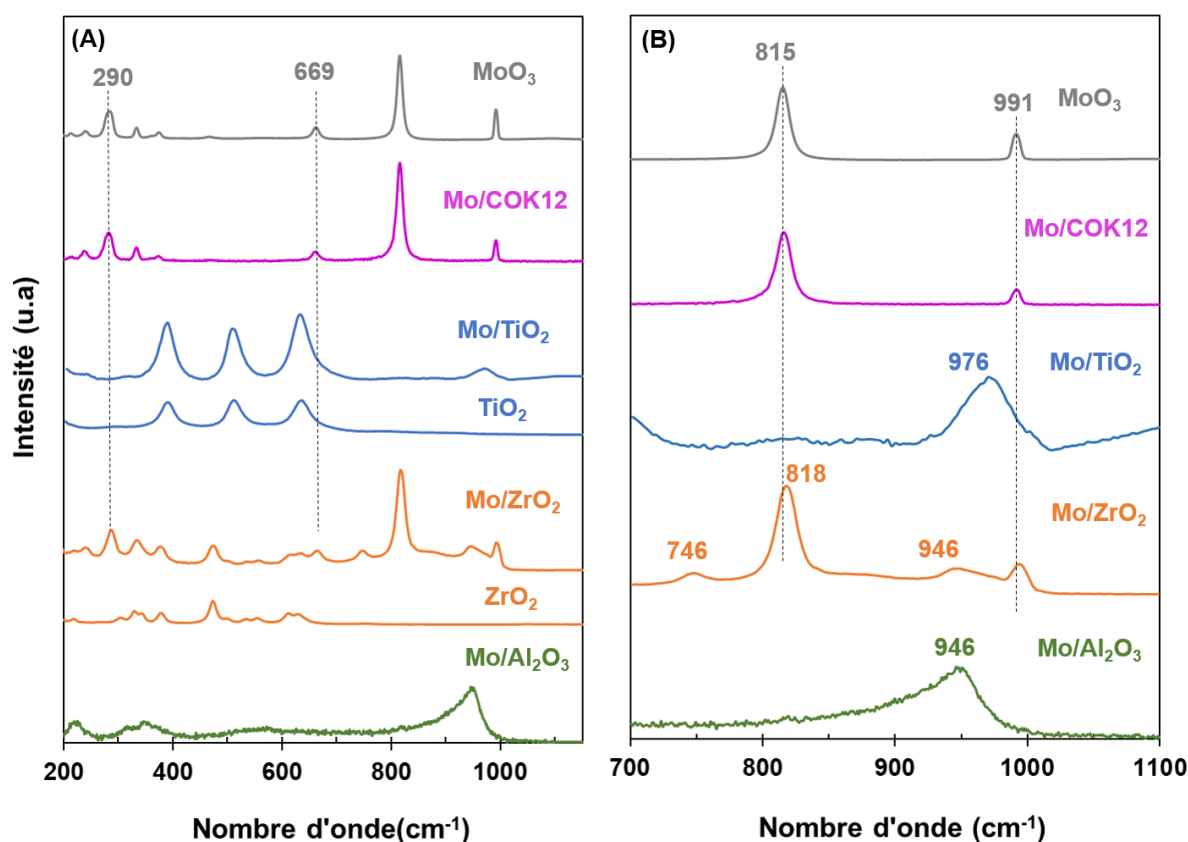


Figure III- 5 : Spectres Raman des supports Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, COK12 et des catalyseurs correspondants dans les gammes 200 -1100 cm⁻¹ (A) et 700 -1100 cm⁻¹ (B) normalisés par les intensités maximales des pics pour chaque catalyseur dans chaque gamme

Notre attention se portant sur l'étude de la dispersion du Mo, les spectres Raman des catalyseurs ont été normalisés et sont présentés entre 700 et 1100 cm⁻¹ dans la Figure III- 5 (B). Le spectre Raman de Mo/TiO₂ montre un pic large à 976 cm⁻¹ correspondant aux modes d'étirements terminaux Mo=O, ce qui indique la présence d'espèces polymolybdates bien dispersées [7], [8]. Dans le cas de Mo/Al₂O₃, la présence d'un massif large à 946 cm⁻¹ et d'autres raies à 565, 351, 324 et 227 cm⁻¹ (spectre agrandi, Figure III- 6) est en accord avec la formation de l'hétéropolyanion [Al(OH)₆Mo₆O₁₈]³⁻ de type Anderson sur le catalyseur, en raison de l'extraction d'Al³⁺ du support pendant les étapes d'imprégnation et de maturation [9]. Le spectre de Mo/COK12 est identique à celui de l'oxyde massif MoO₃ (spectre de référence également présenté dans la Figure III- 5) avec notamment deux raies intenses et fines à 815 et 991 cm⁻¹.

Pour Mo/ZrO_2 , les raies attribuées à MoO_3 sont observées, ainsi que celles de la phase $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ à 746 et 946 cm^{-1} [10].

Ainsi, les résultats de DRX et Raman montrent qu'une phase de molybdates bien dispersée a été obtenue sur les supports Al_2O_3 , ZrO_2 et TiO_2 , ce qui peut être attribué à de fortes interactions entre le Mo et ces trois supports. Pour Mo/ZrO_2 , le molybdène est présent également sous forme de $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ et MoO_3 . Enfin, pour Mo/COK12 , l'observation des cristallites de MoO_3 indique une mauvaise dispersion du molybdène en dépit de la surface spécifique élevée du support, ce qui peut être attribué aux faibles interactions entre les molybdates imprégnés et la surface de la COK12, comme classiquement observé sur les supports siliciques [11]. La présence de ces cristallites dont la taille est estimée par DRX à 60 nm, supérieure au diamètre moyen des pores, explique la perte de surface spécifique par le bouchage des pores de COK12.

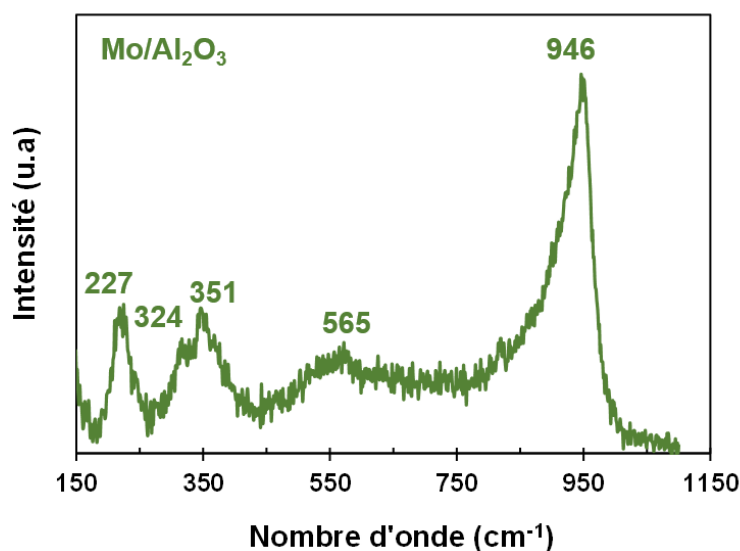


Figure III- 6 : Spectre Raman de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$

III.2.2.3 Etude de la réduction du molybdène dans les catalyseurs supportés

III.2.2.3.1 Etude par H_2 -TPR

Le comportement des supports et catalyseurs en milieu réducteur a été étudié par H_2 -TPR (Figure III- 7). En ce qui concerne les supports, aucune réduction des solides Al_2O_3 , ZrO_2 et COK12 n'est observée dans la gamme de température comprise entre 100 et 1000°C, tandis qu'une faible consommation d'hydrogène (0,28 mmol g^{-1}) est enregistrée autour de 600°C sur TiO_2 , correspondant à la réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} [12], [13]. Les profils de TPR des catalyseurs montrent que la réduction du molybdène se déroule en deux étapes : la première à des

températures comprises entre 400 et 600°C, correspondant à la réduction du Mo^{6+} en $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$, et la seconde à des températures supérieures à 700°C, attribuée à la réduction en Mo métallique Mo^0 [14]–[18]. Pour Mo/ZrO_2 , un pic supplémentaire de consommation d' H_2 apparaît à 407°C, qui est lié à la réduction du molybdène dans $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ [4].

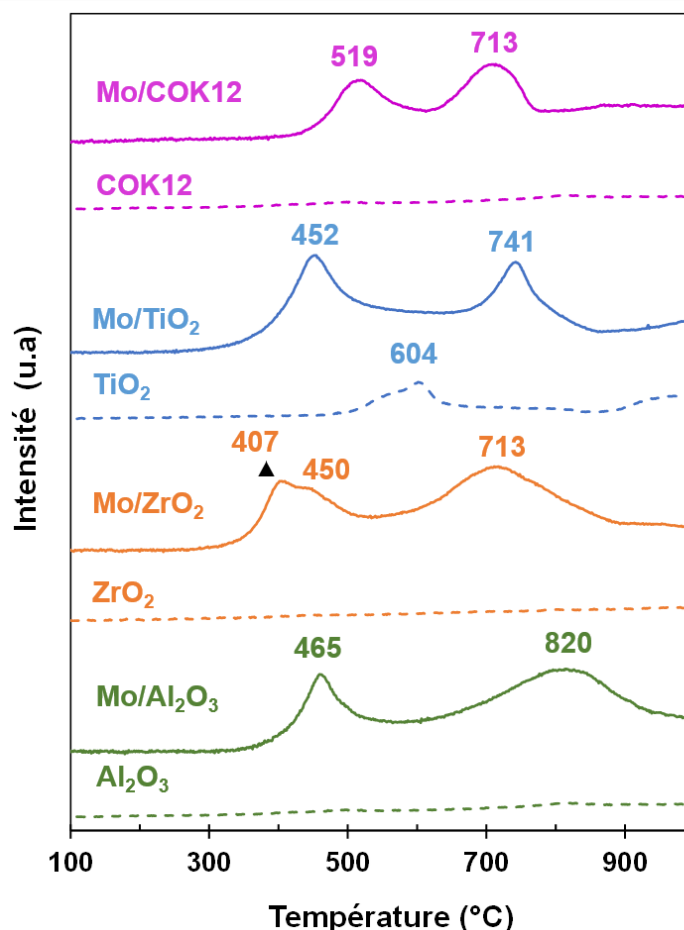


Figure III- 7 : Profils de réduction H_2 -TPR des supports Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , COK12 et des catalyseurs correspondants

Le Tableau III- 2 rapporte les valeurs de consommation d' H_2 obtenues expérimentalement et celles calculées théoriquement en supposant une réduction totale de Mo^{6+} en Mo^0 , ainsi que le pourcentage de Mo réduit déterminé comme suit : $(\text{H}_2 \text{ expérimental} / \text{H}_2 \text{ théorique}) \times 100$. Le calcul des pourcentages de réduction donne l'ordre suivant : $\text{Mo}/\text{COK12} < \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Mo}/\text{TiO}_2 < \text{Mo}/\text{ZrO}_2$. La réduction du Mo est complète sur Mo/ZrO_2 et quasi-complète sur Mo/TiO_2 (la contribution du support TiO_2 ayant été soustraite), alors qu'elle n'est que de 44% sur $\text{Mo}/\text{COK12}$. Les supports oxophiles tels que ZrO_2 et TiO_2 favorisent donc la réductibilité du Mo.

Les espèces Mo⁵⁺ étant souvent considérées dans la littérature comme les sites actifs des catalyseurs dans les réactions d'HDO [19], [20], nous nous sommes intéressés aux températures du maximum de consommation d'H₂ pour le premier pic lié à la réduction des espèces Mo⁶⁺ en Mo⁵⁺/Mo⁴⁺, et l'ordre suivant est alors obtenu : Mo/ZrO₂ (407°C) < Mo/TiO₂ (452°C) < Mo/Al₂O₃ (465°C) < Mo/COK12 (519°C). La formation de Mo⁵⁺ est donc susceptible de se produire à des températures moins élevées sur ZrO₂ que sur les autres supports.

Tableau III- 2 : Pourcentage de réduction du Mo déterminé par H₂-TPR pour les catalyseurs à base de Mo supportés sur Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ et COK12

	Quantité d'H ₂ consommée (mmol g ⁻¹)		% de réduction totale du Mo
	Expérimentale	Théorique	
Mo/Al ₂ O ₃	2,1	2,9	72
Mo/ZrO ₂	3,2	3,1	100
Mo/TiO ₂	3,0	3,3	92
Mo/COK12	1,2	3,3	44

III.2.2.3.2 Etude par XPS

Une étude plus détaillée de la réduction du Mo a été réalisée par XPS. Cette technique a permis d'accéder aux différents états d'oxydation présents sur les catalyseurs oxydes et réduits à 340°C sous 30 bar d'H₂. La décomposition de Mo3d se fait selon les contraintes décrites dans le Tableau II-1 du Chapitre II « Techniques expérimentales ». Le niveau 3d consiste en deux contributions 3d_{5/2} et 3d_{3/2} de même largeur à mi-hauteur, présentant un écart de 3,15 eV et un rapport d'intensité 3d_{5/2}/3d_{3/2} égal à 1,5. Les énergies de liaison des différents états d'oxydation du Mo sont comprises entre 232,5-233,2 eV pour Mo⁶⁺, 231,0-232,0 eV pour Mo⁵⁺ et 229,5-230,5 pour Mo⁴⁺. Mo⁰ n'a pas été formé, conformément aux résultats de TPR qui montrent que la réduction de Mo⁴⁺ à Mo⁰ a lieu à T > 600°C. Les spectres décomposés de Mo3d sont présentés dans la Figure III- 8. Les énergies de liaison et largeurs à mi-hauteur sont reportées dans le Tableau III- 3.

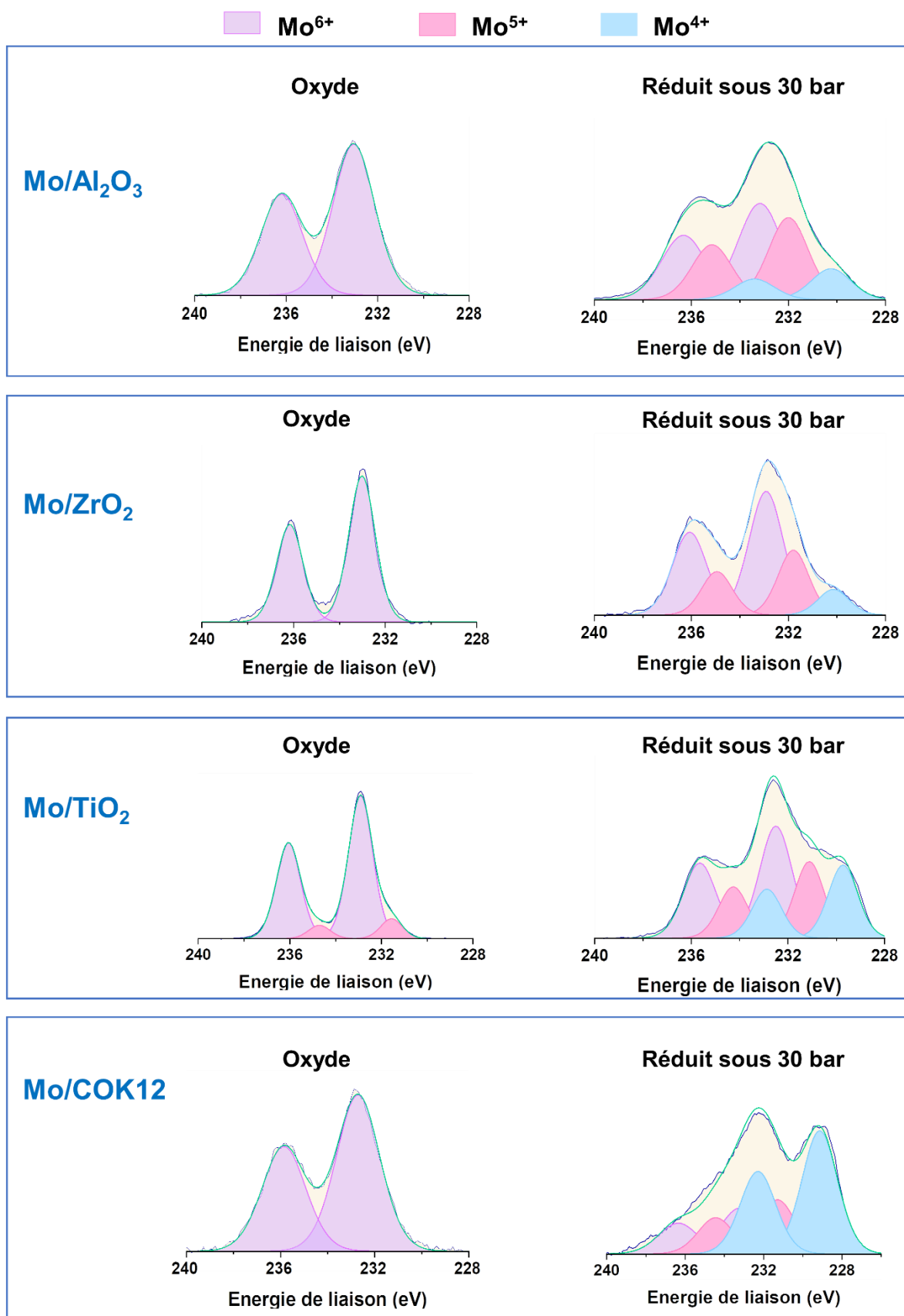


Figure III- 8 : Spectres XPS décomposés de $\text{Mo}3d$ des catalyseurs oxydes et réduits sous 30 bar à base de Mo supporté sur Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 et COK12

Tableau III- 3 : Energies de liaison et largeurs à mi-hauteur (fwhm) de Mo3d_{5/2} pour les catalyseurs oxydes et réduits sous 30 bar à base de Mo supportés sur Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ et COK12

	Energie de liaison (eV) fwhm (eV)					
	Catalyseurs oxydes			Catalyseurs réduits		
	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺
Mo/Al ₂ O ₃	233,0 (2,2)	--	--	233,2 (2,1)	232,0 (1,9)	230,2 (1,9)
Mo/ZrO ₂	233,0 (1,4)	--	--	233,0 (1,5)	231,9 (1,3)	230,3 (1,3)
Mo/TiO ₂	232,9 (1,3)	231,6 (1,1)	--	232,5 (1,7)	231,1 (1,5)	229,7 (1,5)
Mo/COK12	232,9 (2,0)	--	--	233,2 (2,3)	231,4 (2,1)	229,5 (2,1)

Les pourcentages atomiques de Mo, Al, Zr et Ti détectés par XPS sur les catalyseurs réduits ont été calculés et comparés aux pourcentages atomiques théoriques dans le Tableau III- 4. Pour Mo/TiO₂ et Mo/ZrO₂, les pourcentages de Mo détectés par XPS sont supérieurs aux pourcentages théoriques. Le molybdène étant majoritairement bien dispersé sur ces deux supports sous forme de polymolybdates, ceci s'explique par la cristallisation de ZrO₂ et TiO₂ avec des tailles de particules respectives de 12 et 16 nm (équation de Scherrer), qui fait que l'ensemble du support n'est pas détecté (89% de Zr et 82% de Ti). En revanche, les supports Al₂O₃ et COK12 étant très divisés, l'aluminium et le silicium sont entièrement détectés. Dans le cas de l'alumine, les pourcentages atomiques de Mo déterminés par XPS et théoriques sont proches, en accord avec la bonne dispersion du molybdène. Pour le solide Mo/COK12, la présence de cristallites de MoO₃ (60 nm) de taille supérieure à la profondeur d'analyse de l'XPS (environ 10 nm) entraîne un pourcentage atomique du molybdène de surface bien inférieur à la valeur théorique.

Tableau III- 4 : Pourcentages atomiques XPS et théoriques de Mo, Al, Zr et Ti sur les catalyseurs à base de Mo supportés sur Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ et COK12 réduits sous 30 bar

	% atomique de Mo		% Mo détecté par XPS	% Al/Zr/Ti/Si XPS	% Al/Zr/Ti/Si théoriques	% Al/Zr/Ti/Si détecté par XPS
	XPS	Bulk				
Mo/Al ₂ O ₃	2,5	2,8	90	34	35	97
Mo/ZrO ₂	5,0	4,0	>100	25	28	89
Mo/TiO ₂	4,7	3,0	>100	24	29	82
Mo/COK12	1,0	3,0	33	29	30	97

Les différents états d'oxydation du Mo ont ensuite été quantifiés et sont rapportés dans le Tableau III- 5. Pour les catalyseurs oxydes, seules les espèces Mo⁶⁺ sont observées sur Mo/ZrO₂, Mo/Al₂O₃ et Mo/COK12. Sur Mo/TiO₂, 11% d'espèces Mo⁵⁺ réduites sont initialement présentes, en relation avec les propriétés photo-catalytiques de TiO₂. Les électrons de la bande de conduction du Mo/TiO₂ peuvent provoquer des réactions d'oxydo-réduction, permettant la formation de Ti³⁺ et de Mo⁵⁺ [21]–[24].

Tableau III- 5 : Pourcentages relatifs de Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ des catalyseurs à base de Mo supportés sur Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ et COK12 oxydes et réduits sous 30 bar déterminés par XPS

	Oxydes			Réduits sous 30 bar			N(Mo ⁵⁺) x10 ¹⁹
	%	%	%	%	%	%	
	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺	
Mo/Al ₂ O ₃	100	0	0	48	38	14	6,1
Mo/ZrO ₂	100	0	0	55	33	12	6,2
Mo/TiO ₂	89	11	0	44	30	26	5,6
Mo/COK12	100	0	0	23	24	53	1,5

Après réduction, les pourcentages relatifs d'espèces réduites Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ augmentent pour tous les catalyseurs. Mo⁵⁺ est l'espèce réduite principale sur les catalyseurs supportés sur alumine, titane et zircone, avec des quantités proches (entre 30 et 38%). Mo/COK12 se distingue par sa quantité importante de Mo⁴⁺ (53%), alors que celle de Mo⁵⁺ n'est que de 24%. Les cristallites de MoO₃, mises en évidence par DRX, peuvent se réduire plus facilement en MoO₂ donnant des quantités importantes d'espèces Mo⁴⁺ [25]. La faible interaction entre Mo et COK12 empêche ce support de stabiliser les espèces Mo⁵⁺, formant plus de Mo⁴⁺ [11].

Les nombres d'atomes de Mo⁵⁺ sur ces catalyseurs réduits, pour une masse de catalyseur de 300 mg égale à celle introduite dans le réacteur, ont été calculés en tenant compte du pourcentage de Mo détecté par XPS. La formule appliquée est la suivante :

$$N(\text{Mo}^{5+}) = \% \text{ Mo détecté par XPS} \times n(\text{Mo})_{\text{réacteur}} \times N_A \times \% \text{ Mo}^{5+}$$

Des quantités proches de Mo⁵⁺ sont obtenues pour Mo/Al₂O₃, Mo/TiO₂ et Mo/ZrO₂ (environ 6 x 10¹⁹ atomes), bien supérieures à celle de Mo/COK12 (1,5 x 10¹⁹ atomes).

III.2.3 Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs supportés

Les catalyseurs ont été évalués dans les réactions d'HDO du m-crésol à 340°C et 30 bar pendant 5 heures en continu. Le Tableau III- 6 regroupe les taux de conversion obtenus pour un même temps de contact m/F fixé à 45 g h mol_{crésol}⁻¹ ainsi que les activités en HDO évaluées par la constante vitesse apparente en formation de produits désoxygénés (k_{HDO}) et celles deux voies parallèles de transformation (k_{DDO} et k_{HYD}) comme indiqué sur la Figure III- 1.

Dans ces conditions expérimentales, des variations importantes de conversion sont notées pour les catalyseurs, allant d'une valeur assez faible de 8% pour Mo/COK12 jusqu'à 60% pour Mo/ZrO₂. Ces grandes différences sont également observées dans les travaux de Shetty *et al.*[20], pour lesquels les conversions du m-crésol à 320°C et sous 1 bar d'H₂ après 3h de réaction varient entre 10% pour Mo/SiO₂ et 78% pour Mo/ZrO₂.

Les activités totales (k_{HDO}) et spécifiques aux voies DDO (k_{DDO}) et HYD (k_{HYD}) ont été calculées et leurs valeurs sont également reportées dans le Tableau III- 6. L'ordre suivant d'activité HDO, estimé par les valeurs k_{HDO}, est établi : Mo/ZrO₂ > Mo/TiO₂ > Mo/Al₂O₃ > Mo/COK12. Pour tous les catalyseurs, la voie DDO est prédominante puisque le rapport k_{DDO}/k_{HDO} est aux alentours de 0,8-0,9.

Tableau III- 6 : Activités des catalyseurs à base de Mo supportés sur Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ et COK12 en HDO du m-crésol (340°C, 30 bar, m/F= 45 g h mol_{crésol}⁻¹)

	Conversion	Activité			k _{DDO} /k _{HDO}
		(mmol _{crésol} g _{catalyseur} ⁻¹ h ⁻¹)			
		k _{HDO}	k _{DDO}	k _{HYD}	
Mo/Al ₂ O ₃	12	2,9	2,6	0,3	0,9
Mo/ZrO ₂	60	20,1	18,4	1,7	0,9
Mo/TiO ₂	38	11,0	8,7	2,3	0,8
Mo/COK12	8	1,9	1,8	0,1	0,9

Il est intéressant de noter que quel que soit le catalyseur, aucune désactivation n'a été observée au bout des 5 heures de test en continu (Figure III- 9) pour ces réactions à 30 bar, contrairement à ce qui a été vu pour un catalyseur Mo/ZrO₂ sous 1 bar, la conversion diminuant de 90 à 62% au bout de 5,5 h [20]. La désactivation est dans ce cas attribuée à la formation de coke pendant la réaction [20]. Ceci confirme l'importance de la pression d'H₂ vis-à-vis de la stabilité des catalyseurs à base de molybdène en HDO, comme également observé par Gonçalves *et al.* dans leur étude de l'HDO du m-crésol à 340°C et sous 40 bar sur des catalyseurs MoO₃ supportés sur alumine et silice [1].

Les distributions des produits obtenus à iso-conversion (environ 20-25%) sont indiquées dans le Tableau III- 7. Le toluène, provenant de la voie DDO, est le principal produit observé quel que soit le catalyseur, la sélectivité la plus élevée étant de 91% pour Mo/ZrO₂. Les méthyl cyclohexènes formés par la voie HYD sont obtenus en faibles quantités (moins de 20 %), et le produit entièrement hydrogéné (méthyl cyclohexane) n'a été détecté qu'à l'état de traces malgré la pression d'H₂ élevée. Ces résultats confirment la faible capacité d'hydrogénation des catalyseurs à base de Mo.

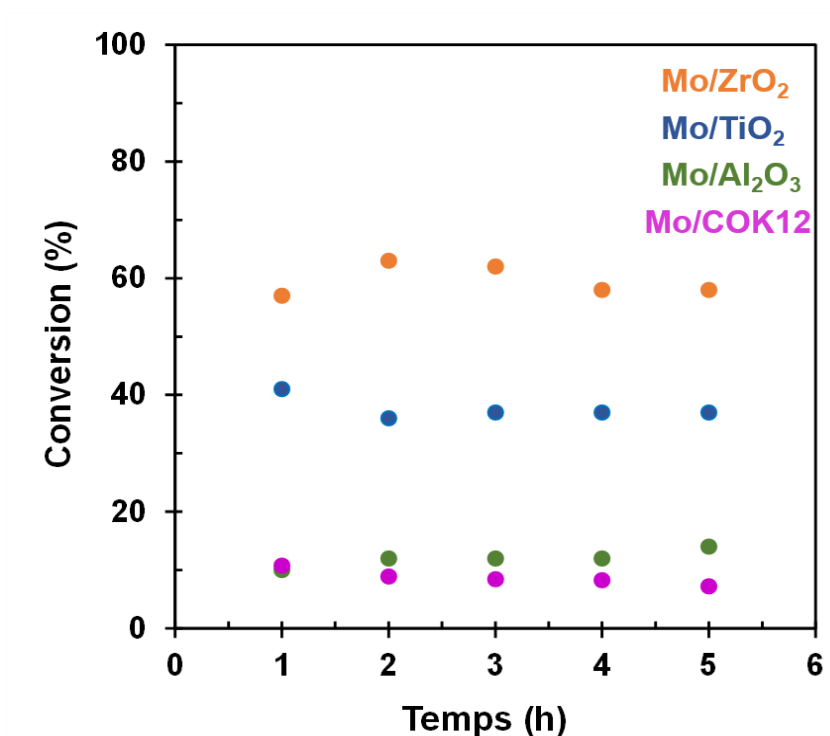


Figure III- 9: Evolution de la conversion du m-crésol (340 °C ; 30 bar, iso-temps de contact $m/F = 45 \text{ g h mol}_{\text{crésol}}^{-1}$) en fonction du temps pour les catalyseurs à base de Mo supportés sur Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ et COK12

Tableau III- 7 : Sélectivités des produits de l'HDO du m-crésol obtenus à iso-conversion pour les catalyseurs à base de Mo supportés sur Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ et COK12

	m/F (g h mol _{crésol} ⁻¹)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
			Toluène	Méthyl- cyclohexènes	Méthyl- cyclohexane
Mo/Al ₂ O ₃	90	21	89	11	0
Mo/ZrO ₂	18	23	91	9	0
Mo/TiO ₂	23	22	79	21	0
Mo/COK12	113	23	87	11	2

L'activité très faible du catalyseur Mo/COK12 (conversion = 8%, $k_{\text{HDO}} = 1,9 \text{ mmol}_{\text{crésol}} \text{ g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) contenant une proportion très majoritaire de Mo⁴⁺ (53%) confirme que Mo⁴⁺ n'est pas actif en HDO, en accord avec les travaux de Prasomsri *et al.* [19], [20], [26].

Dans la littérature, les espèces Mo⁵⁺ étant proposées comme sites actifs pour cette réaction [19], [25], nous avons comparé pour les quatre catalyseurs la valeur k_{HDO} et le nombre d'atomes de Mo⁵⁺ dans le réacteur déterminé par XPS sur les solides réduits (Figure III- 10) et observé que les quantités de Mo⁵⁺ ne sont pas liées aux performances catalytiques. En effet, le catalyseur le plus actif Mo/ZrO₂ possède une teneur en Mo⁵⁺ proche de celle des catalyseurs moins actifs Mo/TiO₂ et Mo/Al₂O₃, et les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et Mo/COK12 de même faible activité (2-3 mmol_{crésol} g_{catalyseur}⁻¹ h⁻¹) présentent des quantités de Mo⁵⁺ très différentes, respectivement 6.1 et 1.5 x10¹⁹. Des résultats similaires ont été observés dans l'étude de l'effet de support pour l'HDO du m-crésol sous 1 bar d'H₂ réalisée par Shetty *et al.* [20] : les quantités de Mo⁵⁺ détectées par XPS sur leurs catalyseurs récupérés après 7,5 h de réaction sont toutes similaires, Mo/ZrO₂ le plus actif en possède 36% contre 38% pour Mo/Al₂O₃ beaucoup moins actif.

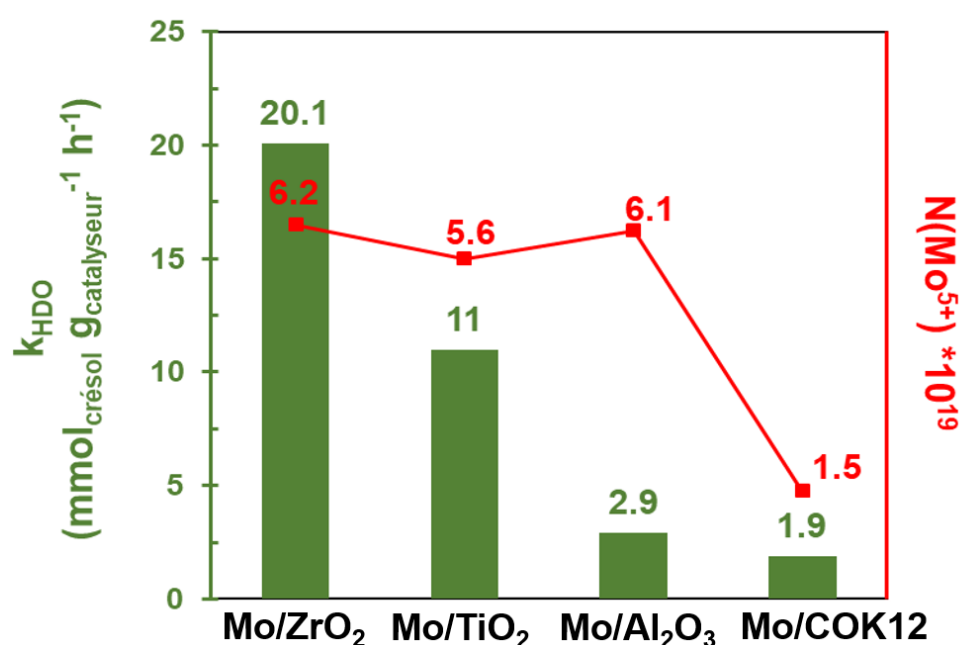


Figure III- 10 : Comparaison des k_{HDO} et $N(Mo^{5+})$ sur les catalyseurs réduits à base de Mo supportés sur Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ et COK12

Nos résultats indiquent clairement que, quand différents supports sont considérés, la quantité d'espèces Mo⁵⁺ n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour expliquer les performances catalytiques des catalyseurs à base de Mo.

Le catalyseur Mo/COK12, avec une très faible activité, est le seul sur lequel du MoO₃ cristallisé a été détecté avec un premier pic de réduction à la température la plus élevée (519°C) et une quantité de Mo⁵⁺ la plus faible. De plus, la présence de sodium dans la COK12 pourrait être un

autre facteur qui affecte l'activité de ce catalyseur, les alcalins étant généralement délétères dans ce type de réaction [27].

Les catalyseurs Mo/TiO₂ et Mo/Al₂O₃ présentent des activités très différentes malgré des quantités de Mo⁵⁺ voisines. Sur Mo/TiO₂, le molybdène est présent sous forme de polymolybdates bien dispersés avec une température du premier pic de réduction en TPR de 450°C. Sur Mo/Al₂O₃, ce sont des entités AlMo₆O₂₄³⁻ qui sont formées, le premier pic de réduction se situant à 465°C. Les quantités de Mo⁵⁺ sont proches sur ces deux solides, il semblerait donc que les espèces actives Mo⁵⁺ obtenues à partir d'espèces de Mo différentes, toutes les deux bien dispersées, ne présentent pas la même activité catalytique intrinsèque, mettant en évidence l'importance des interactions avec le support.

Sur le meilleur catalyseur Mo/ZrO₂, la température du premier pic de réduction est largement abaissée (407°C), en raison de la présence d'espèces de molybdène en interaction avec le support, comme indiqué par la formation de l'espèce Zr(MoO₄)₂ en faible quantité visualisée par DRX et Raman. La quantité d'espèces Mo⁵⁺ reste voisine de celles sur TiO₂ et Al₂O₃ avec un catalyseur beaucoup plus efficace, ces espèces étant de ce fait intrinsèquement plus actives sur ZrO₂. A ce stade, l'activité supérieure du catalyseur Mo/ZrO₂ pourrait s'expliquer par la formation de la phase Zr(MoO₄)₂ dans laquelle le molybdène est plus facile à réduire que dans les polymolybdates supportés sur d'autres supports et dans MoO₃ (TPR), qui conduit à des espèces Mo⁵⁺ plus actives grâce à une interaction spécifique avec la zircone. Les travaux de Ranga *et al.* sur l'HDO de l'anisole à 340°C sous 5 bar d'H₂ [4], proposent effectivement que le molybdène plus réductible provenant des interactions de type Zr(MoO₄)₂ serait plus actif que celui des liaisons MoO₃.

Pour la suite de notre étude, c'est donc le support zircone qui a été sélectionné. Nous avons, d'une part, cherché à combiner les propriétés spécifiques de la zircone aux propriétés texturales d'une silice mésoporeuse et d'autre part à étudier les interactions entre le molybdène et la zircone en faisant varier la teneur en Mo déposée sur ce support.

III.3 Modification du support SBA15 par ZrO₂

Comme indiqué dans la partie précédente, le support ZrO₂ utilisé dans ces travaux de thèse présente une faible surface spécifique (98 m²/g) et un volume poreux limité (0,30 cm³/g) mais son utilisation comme support catalytique permet d'obtenir le solide le plus performant en

HDO. Ainsi, il nous a paru intéressant d'améliorer les propriétés texturales d'un catalyseur à base de Mo supporté sur la zircone en déposant du ZrO_2 sur une silice mésoporeuse présentant des propriétés texturales importantes.

Dans un premier temps, nous avons comparé les performances catalytiques des catalyseurs à base de molybdène déposé sur deux silices mésoporeuses ordonnées : COK12 précédemment utilisée et SBA15 plus couramment référencée dans la littérature. Dans un deuxième temps, ZrO_2 sera ajouté à la silice qui aura donné le catalyseur le plus actif en HDO. Différentes teneurs de zircone ont été choisies afin de trouver la meilleure formulation du catalyseur.

III.3.1 Comparaison de COK12 et SBA15

III.3.1.1 Préparation de Mo/SBA15

La synthèse du support SBA15 se fait selon le protocole de Zhao *et al.* [28]: 12g du copolymère tribloc Pluronic P123 sont dissous dans un mélange de 370 ml d'eau distillée et de 37 ml d'acide chlorhydrique HCl (32%). La solution obtenue est chauffée à 40°C jusqu'à ce qu'elle devienne claire. 24g de tétraéthyl orthosilicate TEOS sont alors ajoutés. Après une agitation à 40°C pendant 24h, la solution est transférée dans un autoclave en téflon et placée à l'étuve à 100°C pour 24h. Une filtration et un lavage à l'eau distillée sont ensuite effectués pour récupérer le solide formé, qui est séché pendant 15h à 80°C puis calciné sous air dans un réacteur tubulaire à 500°C (rampe de 1.5°C/min) pendant 8h.

10% en poids de Mo ont ensuite été déposés sur ce support par imprégnation à sec d'une solution de précurseur HMA. Suite à une étape de maturation de 3h, le solide obtenu est séché à 100°C pendant 15h et calciné sous air à 500°C pendant 3h (1°C/min). Il sera nommé par la suite Mo/SBA15.

III.3.1.2 Caractérisation de Mo/COK12 et Mo/SBA15

Les propriétés texturales des supports COK12 et SBA15, ainsi que celles des catalyseurs correspondants, sont assez proches (Tableau III- 8). Comme sur Mo/COK12, la diminution importante de la surface spécifique de Mo/SBA15 par rapport au support pourrait être due à la formation de grosses cristallites de MoO_3 .

Tableau III- 8 : Propriétés texturales des supports SBA15 et COK12 et des catalyseurs correspondants

	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (nm)
SBA15	943	1,2	7
Mo/SBA15	587/691*	1,0/1,1*	7
COK12	904	1,2	7
Mo/COK12	576/677*	0,9/1,0*	6

* : calculées par gramme de support

Les supports et catalyseurs ont été analysés par DRX (Figure III- 11). Comme pour la COK12, le diffractogramme de la SBA15 présente un large pic entre 15 et 40° représentatif de la silice amorphe. Pour Mo/SBA15, des pics intenses de MoO₃ cristallin sont également observés. La taille des cristallites estimée par l'équation de Scherrer est de 60 nm, égale à celle trouvée pour Mo/COK12. Le molybdène n'est donc pas bien dispersé sur ces deux silices mésoporeuses, en accord avec les faibles interactions qu'il développe avec la silice.

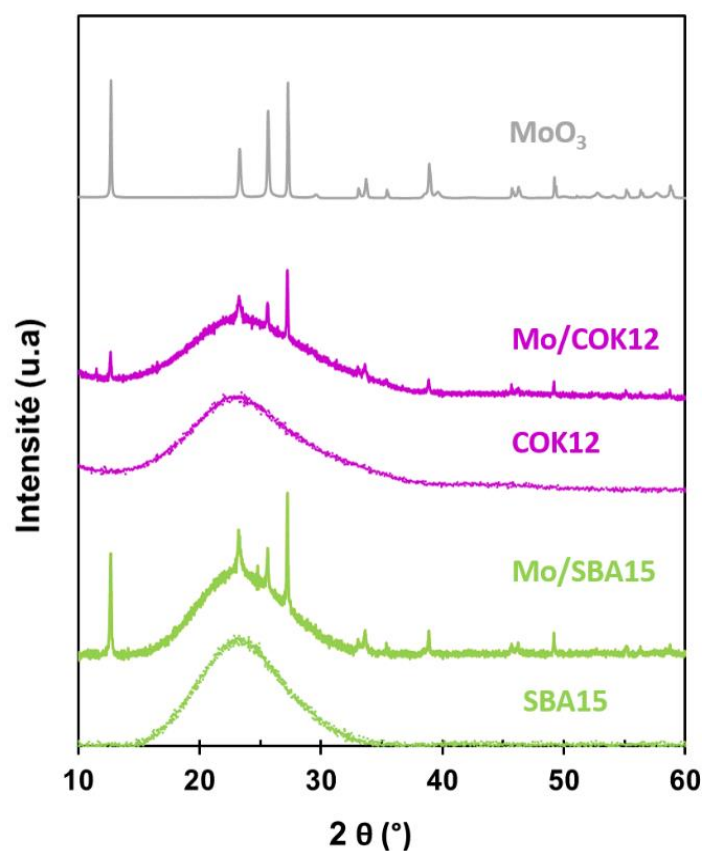


Figure III- 11 : Diffractogrammes des supports COK12 et SBA15 et des catalyseurs correspondants

Les propriétés de réduction du Mo sur ces catalyseurs ont été déterminées par H_2 -TPR (Figure III- 12). Les profils sont similaires pour Mo/SBA15 et Mo/COK12, avec un décalage vers les plus basses températures pour ce dernier : la température du premier pic de consommation d' H_2 correspondant à la réduction de Mo^{6+} à Mo^{5+} est de 519°C sur Mo/COK12 contre 570°C sur Mo/SBA15. Cependant, pour les deux catalyseurs, ces températures sont bien plus élevées que celles obtenues avec les autres supports (Voir partie précédente).

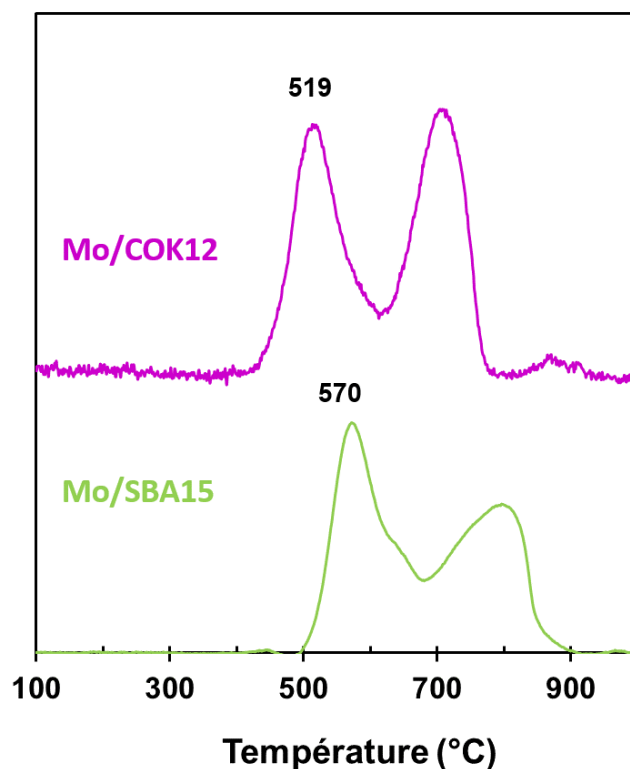


Figure III- 12 : Profils de réduction des catalyseurs Mo/COK12 et Mo/SBA15

III.3.1.3 Evaluation des performances catalytiques de Mo/COK12 et Mo/SBA15

Les performances catalytiques des deux catalyseurs en HDO ont été comparées et les résultats sont donnés dans le Tableau III- 9. La distribution des produits de la réaction n'est pas impactée par le type de support, indiquant que ces deux supports n'ont pas d'influence sur la sélectivité des matériaux testés. En revanche, il a été observé que l'activité de Mo/SBA15 est environ trois fois supérieure à celle de Mo/COK12.

Les propriétés texturales de ces deux catalyseurs étant très proches (Tableau III-8), elles ne permettent pas d'expliquer les différences d'activité observées. La réductibilité plus difficile de Mo quand il est déposé sur SBA15 (Figure III-12) n'est pas en accord avec la différence d'activité observée entre ces deux matériaux. Pour expliquer ces différences, une piste

envisagée serait la présence de sodium en surface de Mo/COK12, en raison de l'utilisation de citrate de trisodium dans la synthèse du support COK12, qui pourrait être délétère dans la réaction d'HDO. En effet, les alcalins sont connus pour bloquer les réactions d'hydrogénation [27], [29], [30]. Pour la suite de cette étude, la meilleure activité de Mo/SBA15 a permis de sélectionner cette silice mésoporeuse comme support de base sur lequel sera imprégné ZrO₂.

Tableau III- 9 : Performances catalytiques de Mo/COK12 et Mo/SBA15 en HDO du m-crésol (340°C, 30 bar, m/F = 45 g h mol_{crésol}⁻¹)

	Conversion (%)	k _{HDO} (mmol _{crésol} g _{catalyseur} ⁻¹ h ⁻¹)	Sélectivités (%)		
			Toluène	Méthyl cyclohexènes	Méthyl cyclohexane
Mo/SBA15	18	4,4	87	13	0
Mo/COK12	8	1,9	87	11	2

III.3.2 Etude des catalyseurs Mo/xZrO₂-SBA15

III.3.2.1 Synthèses des supports xZrO₂-SBA15 et des catalyseurs correspondants

La préparation de la SBA15 modifiée par la zircone a été réalisée selon le protocole de Katrynioc *et al.* [31]: 5 g de support SBA15 fraîchement calciné ont été mélangés à 50 ml d'éthanol sec jusqu'à l'obtention d'une dispersion homogène. Le propoxyde de zirconium (IV) (Zr(n-PrO)₄, Sigma Aldrich) est ensuite ajouté de façon à obtenir la teneur voulue de ZrO₂ et la suspension est laissée sous agitation pendant 8h. Le solide imprégné est récupéré par une étape de filtration suivie d'un lavage à l'éthanol pour éliminer l'alkoxyde de zirconium n'ayant pas réagi, avant d'être séché à 80°C sous air. La poudre est ensuite calcinée à 550°C (rampe de chauffage 1°C/min) pendant 3h dans un réacteur tubulaire. Les supports ZrO₂-SBA15 ont été préparés avec 25, 35 et 50% en poids de ZrO₂ et sont notés xZrO₂-SBA15, x étant le pourcentage en poids de ZrO₂.

10% en poids de Mo ont ensuite été déposés sur ces supports par la même méthode que celle décrite pour Mo/SBA15, les solides étant notés Mo/xZrO₂-SBA15.

Les quantités de ZrO₂ déposées sur la SBA15 ont été vérifiées par ICP-OES et sont toutes proches des valeurs cibles, comme observé dans le Tableau III- 10. Les pourcentages de Mo ont également été déterminés.

Tableau III- 10 : Teneurs de ZrO₂ et de Mo déterminées par ICP-OES pour les catalyseurs Mo/xZrO₂-SBA15

	% ZrO ₂	% Mo
SBA15	--	8,5
Mo/25ZrO ₂ -SBA15	20	10,0
Mo/35 ZrO ₂ -SBA15	36	8,4
Mo/50ZrO ₂ -SBA15	52	7,6

III.3.2.2 Caractérisation des supports xZrO₂-SBA15 et des catalyseurs correspondants

III.3.2.2.1 Propriétés texturales des supports xZrO₂-SBA15 et des catalyseurs Mo/xZrO₂-SBA15

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des différents supports et catalyseurs sont présentées dans la Figure III- 13. Quelle que soit la teneur de ZrO₂ déposée sur la silice, les isothermes restent de type IV, suggérant que la mésoporosité est maintenue pour tous les supports. En revanche, à partir de 35%, le type d'hystérésis change de H1 caractérisant des pores cylindriques à H2 représentant des pores complexes interconnectés ou en forme de bouteille d'encre. Ce changement peut être dû au remplissage de certains pores, confirmé par la diminution de leur taille moyenne de 7 nm pour le support SBA15 à 4 nm pour 35 et 50 ZrO₂-SBA15 (Figure III- 14). Pour les catalyseurs, les isothermes d'adsorption-désorption d'N₂ et les distributions poreuses sont identiques à celles des supports correspondants, indiquant la conservation de la texture des supports après le dépôt de molybdène.

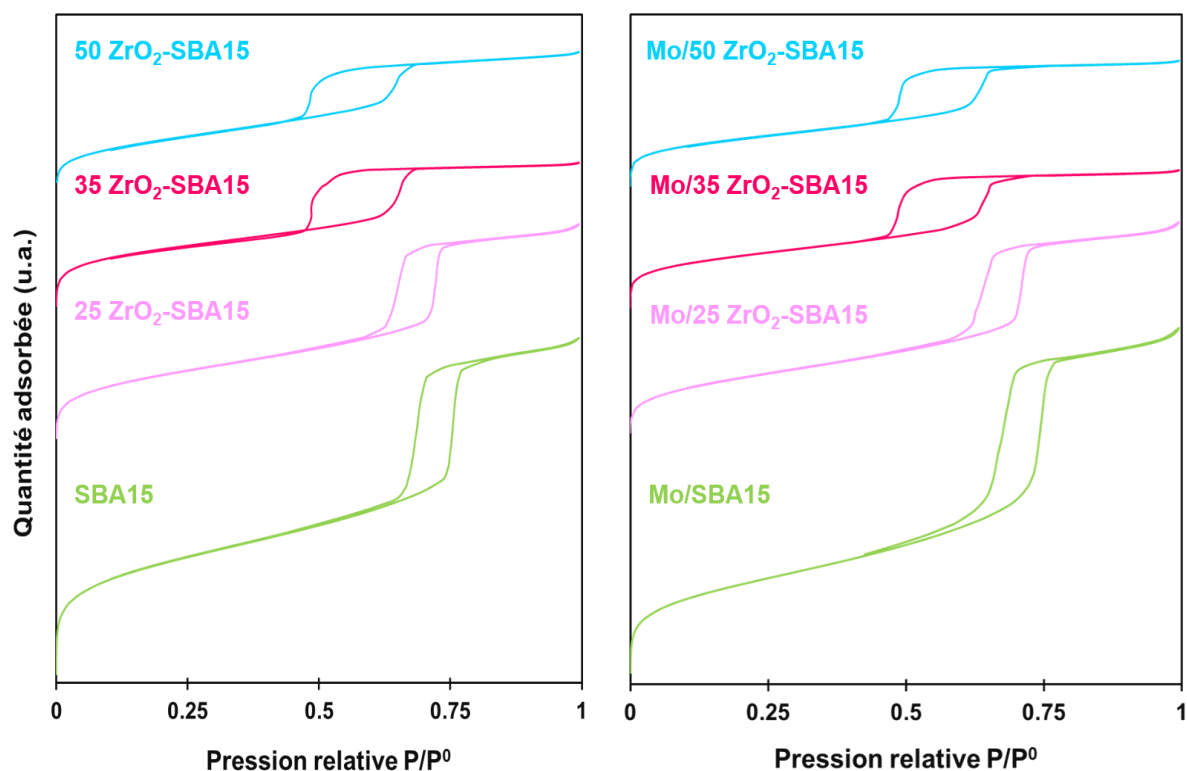


Figure III- 13 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des supports $x\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$ et des catalyseurs correspondants

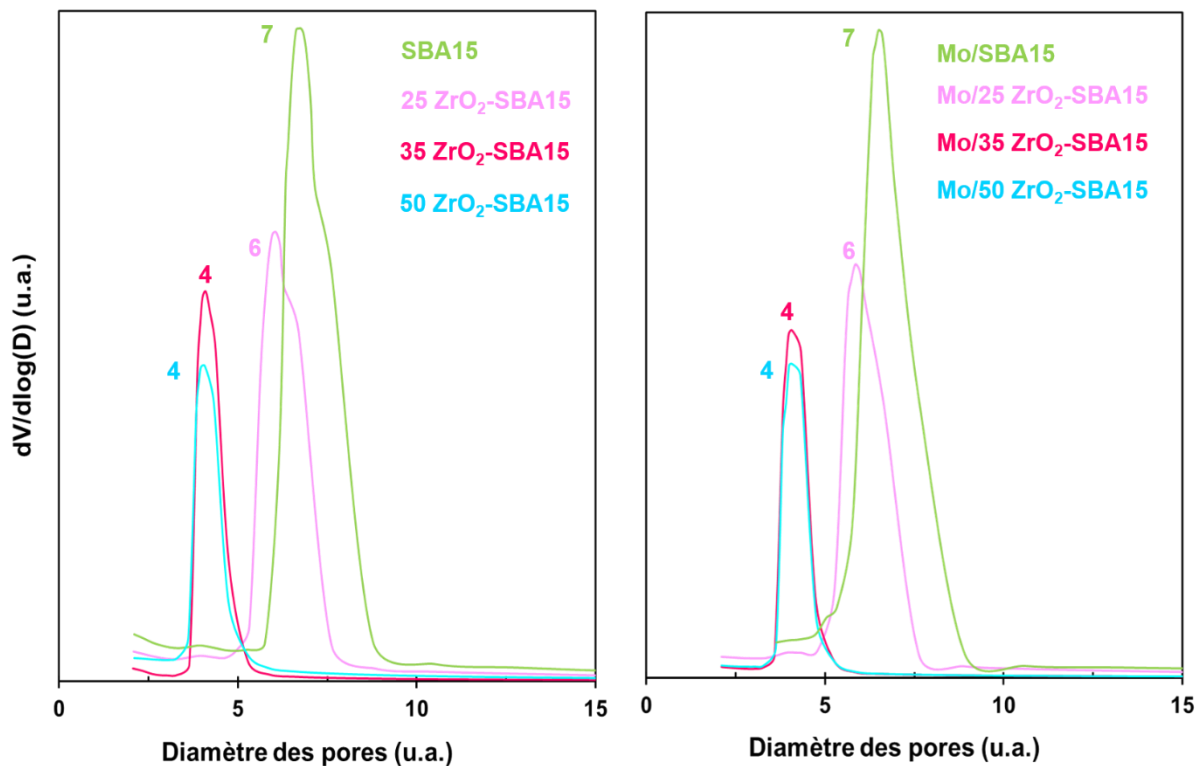


Figure III- 14 : Distribution de la taille des pores des supports $x\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$ et des catalyseurs correspondants

Les valeurs de surface spécifique, volume poreux et diamètre moyen des pores obtenues pour les différents supports et catalyseurs sont données dans le Tableau III- 11. La surface spécifique des supports modifiés diminue relativement peu par rapport à celle de la SBA15, lorsque l'on tient compte de la quantité de ZrO₂ incorporée. Les évolutions de S_{BET} en fonction de la teneur de ZrO₂ ont été tracées dans Figure III- 15 pour les supports et les catalyseurs correspondants et montrent une diminution presque linéaire. Les pertes de propriétés texturales sont d'autant moins importantes après le dépôt de Mo que la quantité de zircone est plus élevée. En effet, les propriétés texturales du support zircone se sont révélées peu sensibles à l'imprégnation, contrairement à ce qui a été vu sur la SBA15.

Tableau III- 11 : Propriétés texturales des supports xZrO₂-SBA15 et des catalyseurs correspondants

	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (nm)
SBA15	943	1,2	7
25 ZrO ₂ -SBA15	660/880*	0,8/1,1*	6
35 ZrO ₂ -SBA15	523/805*	0,7/1,0*	4
50 ZrO ₂ -SBA15	364/728*	0,6/0,9*	4
Mo/SBA15	587/691**	1,0/1,1**	7
Mo/25 ZrO ₂ -SBA15	450/526**	0,6/0,7**	6
Mo/35 ZrO ₂ -SBA15	383/440**	0,4/0,6**	4
Mo/50 ZrO ₂ -SBA15	336/380**	0,4/0,5**	4

* : calculé par gramme de SBA15

** : calculé par gramme de support ZrO₂-SBA15

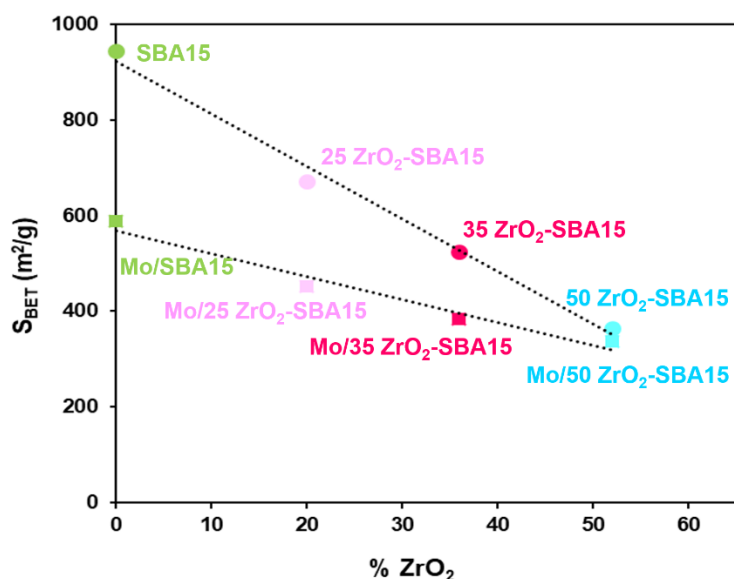


Figure III- 15 : Evolution de S_{BET} des supports $x\text{ZrO}_2$ -SBA15 et des catalyseurs correspondants en fonction des teneurs en ZrO_2

Pour tous les catalyseurs supportés sur $x\text{ZrO}_2$ -SBA15, les analyses par DRX aux bas angles (Figure III- 16) confirment la préservation de la structure mésoporeuse hexagonale de la SBA15, dont les pics majoritaires sont observés à $0,9^\circ$ et $1,5^\circ$. Néanmoins, ces pics deviennent moins intenses pour 50 ZrO_2 -SBA15. Dans une étude de catalyseurs NiMo/ZrO_2 -SBA15 en HDS [32], Gutiérrez *et al.* proposent que la perte d'intensité de ce pic pourrait être due à un blocage partiel des pores de SBA-15 par de gros agglomérats de ZrO_2 .

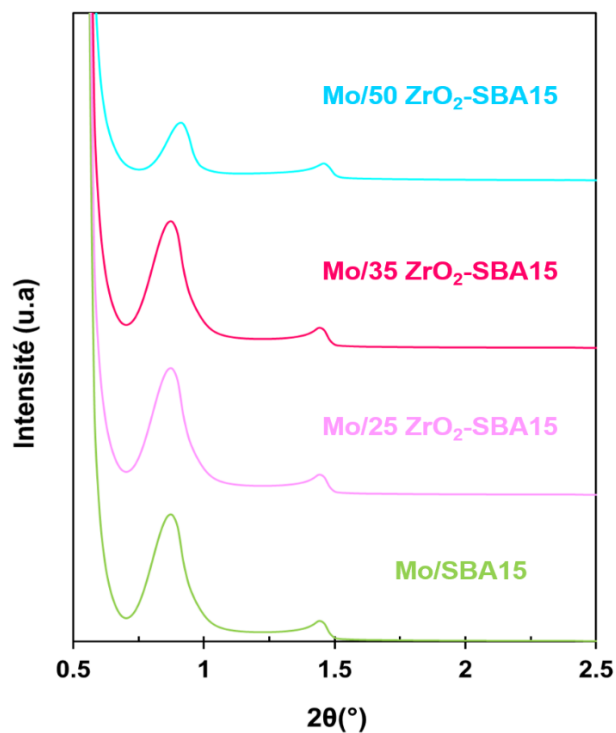


Figure III- 16 : Diffractogrammes aux bas angles des catalyseurs $\text{Mo}/x\text{ZrO}_2$ -SBA15

III.3.2.2.2 Nature et dispersion du molybdène et de la zircone dans les catalyseurs $\text{Mo}/x\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$

La dispersion de la zircone et du molybdène sur les supports et catalyseurs a été étudiée par DRX. L'incorporation de 25% en poids de ZrO_2 n'entraîne aucune modification du diffractogramme de SBA15, confirmant que ZrO_2 est bien dispersé. Pour 35 % et 50%, le signal dû à la SBA15 est en grande partie masqué par des pics intenses, identifiés comme étant ceux de la zircone tétragonale, comme le montre le spectre de référence $\text{ZrO}_2(\text{t})$ (Figure III- 17). Les tailles des cristallites de zircone estimées par l'équation de Scherrer sont de 8 et 11 nm respectivement pour 30 et 50 $\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$.

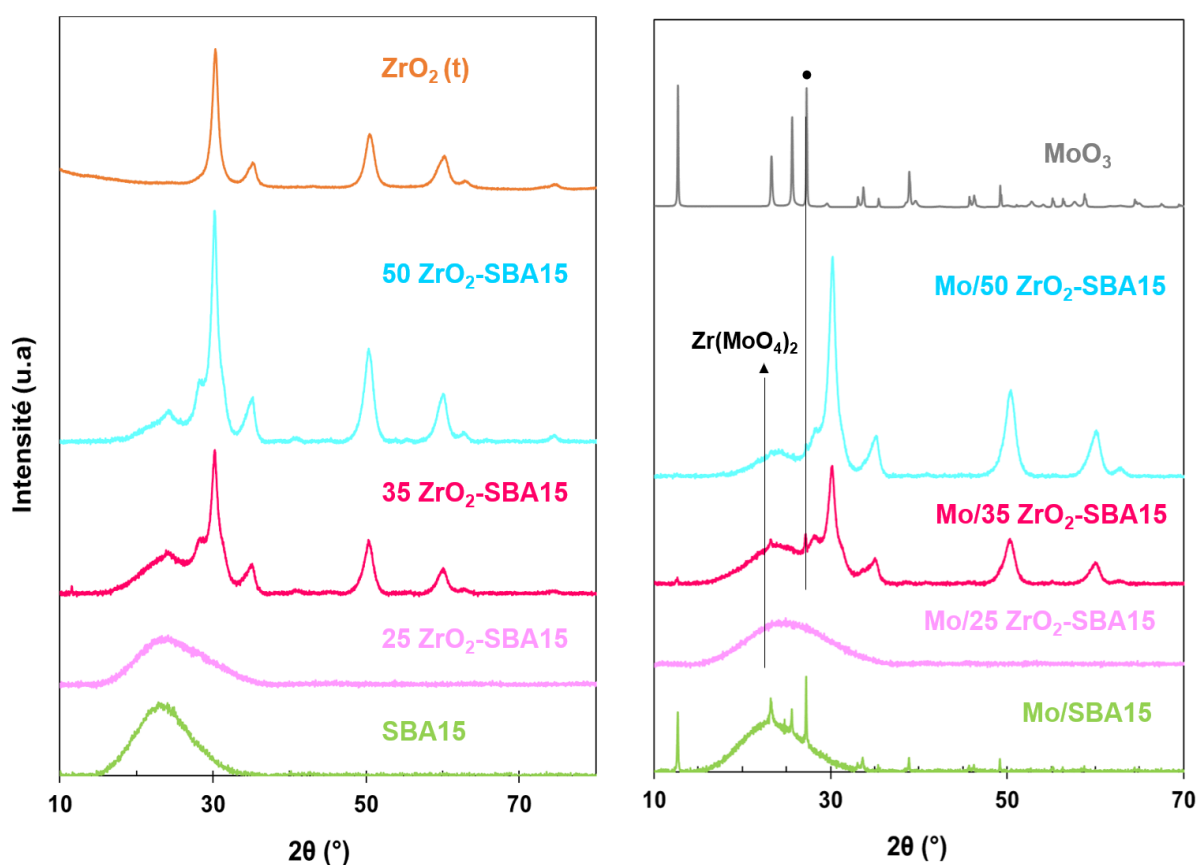


Figure III- 17 : Diffractogrammes des supports $x\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$ et des catalyseurs correspondants

Pour les catalyseurs, la phase MoO_3 observée sur Mo/SBA15 n'apparaît pas sur $25 \text{ ZrO}_2\text{-SBA15}$, indiquant que l'ajout de 25% de zircone entraîne une meilleure dispersion du molybdène. Au-delà de cette teneur, un pic de très faible intensité associé à la présence de petites cristallites de MoO_3 est observé à $27,1^\circ$. Ce comportement est lié à la présence de cristallites de $\text{ZrO}_2(\text{t})$ comme mis en évidence par DRX. Sur ces catalyseurs $\text{Mo}/\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$,

il n'est pas possible de conclure sur la présence de la phase $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, précédemment identifiée à $2\theta = 23^\circ$, puisque son pic pourrait être masqué par le large pic de SBA15.

Les spectres Raman des catalyseurs sont comparés dans la Figure III- 18. Pour Mo/SBA15, les pics caractéristiques de MoO_3 sont observés. Le spectre de Mo/25 ZrO_2 -SBA15 montre une bande large centrée sur 940 cm^{-1} avec un épaulement large à environ 829 cm^{-1} , attribués respectivement aux vibrations $\text{Mo}=\text{O}$ et $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ des polymolybdates [33], le Mo étant donc bien dispersé comme déduit par DRX. Les pics larges retrouvés à 815 et 991 cm^{-1} pour Mo/35 ZrO_2 -SBA15 et Mo/50 ZrO_2 -SBA15 correspondent à MoO_3 en début de cristallisation, en accord avec la très faible détection de ces cristallites par DRX. La phase cristalline $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ n'a pu être détectée sur aucun catalyseur. Le spectre de Mo/ ZrO_2 (t) a été ajouté à titre comparatif, montrant un pic à 976 cm^{-1} , indiquant la présence d'espèces différentes.

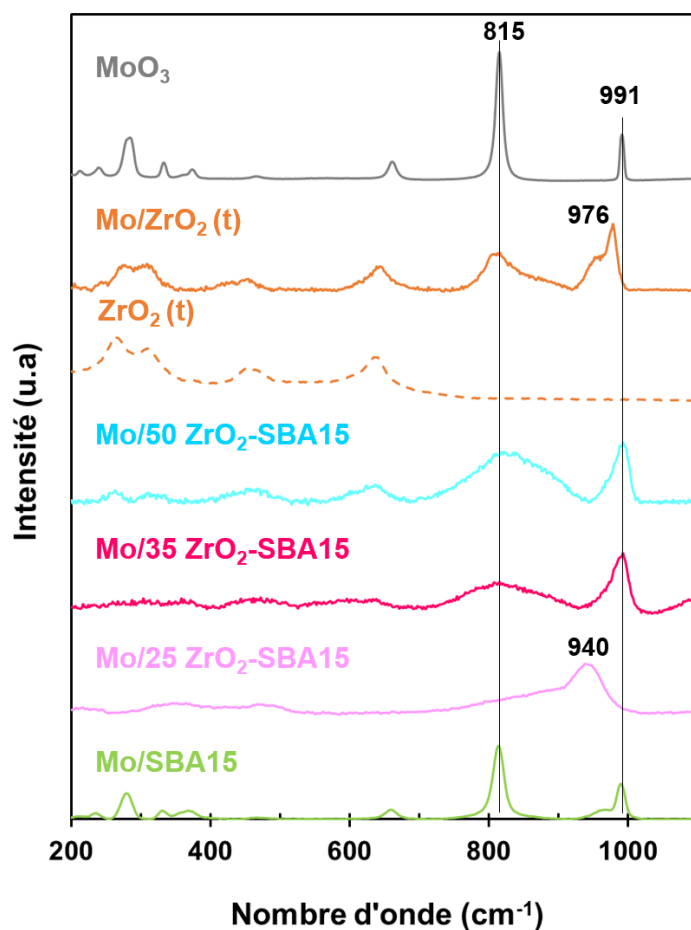


Figure III- 18 : Spectres Raman des catalyseurs $\text{Mo}/x\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$

Les caractérisations par DRX et spectroscopie Raman montrent donc que l'incorporation de ZrO_2 dans la SBA15 conduit à une meilleure dispersion du Mo que celle observée sur SBA15, quelle que soit la teneur en ZrO_2 .

III.3.2.2.3 Etude de la réduction du molybdène dans les catalyseurs $\text{Mo}/x\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$

III.3.2.2.3.1 Etude par H_2 -TPR

La Figure III- 19 présente les profils de réduction des catalyseurs obtenus par H_2 -TPR. Tous les solides montrent les pics typiques caractéristiques de la réduction de Mo^{6+} à $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$ puis à Mo^0 .

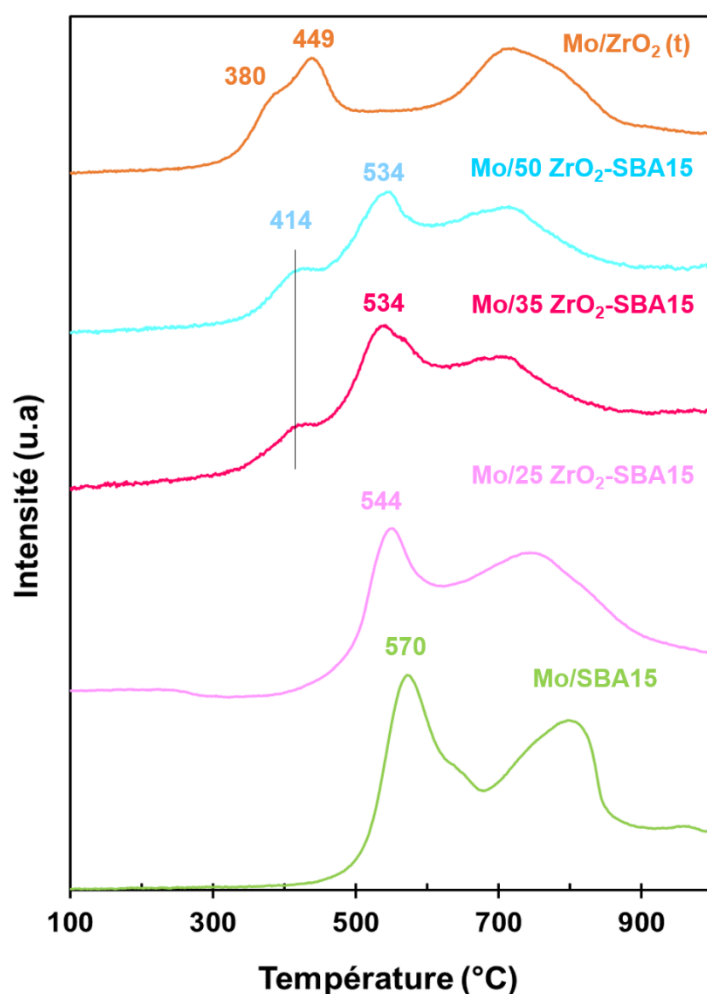


Figure III- 19 : Profils de réduction H_2 -TPR des catalyseurs $\text{Mo}/x\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$, $\text{Mo}/\text{SBA15}$ et Mo/ZrO_2 tétragonale

Le profil de réduction du catalyseur $\text{Mo}/25\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$ reste identique à celui de $\text{Mo}/\text{SBA15}$, montrant que l'ajout d'une faible quantité de zircone ne modifie pas la réductibilité des espèces présentes, même si dans un cas nous avons vu qu'il se formait du MoO_3 et dans l'autre, en présence de ZrO_2 , du molybdène bien dispersé. Le premier pic est toutefois légèrement déplacé vers une plus basse température (544 contre 570°C), celui-ci étant attribué à la réduction du Mo en interaction avec la silice. L'augmentation de la teneur en ZrO_2 conduit à une diminution de

la température de réduction de ces espèces, puisque ce pic se déplace vers 534°C pour les catalyseurs avec 35 et 50% de ZrO₂. Un deuxième pic de consommation d'H₂ apparaît en plus à 414°C sur ces deux catalyseurs, qui représente la réduction plus facile du Mo en interaction avec ZrO₂. Ce pic est observé à 380° pour Mo/ZrO₂ tétragonale, dont le profil ressemble à celui de Mo/ZrO₂ monoclinique. Gutiérrez *et al.* ont obtenu des résultats similaires pour des catalyseurs Mo/ZrO₂-SBA15 [34]. Les auteurs supposent que la majorité des espèces d'oxyde de Mo dans les catalyseurs aux fortes teneurs de ZrO₂ (>25%) sont déposées sur une surface ayant des caractéristiques similaires à celles de la zircone pure, qui interagit fortement avec ces espèces de Mo, conduisant à leur bonne dispersion. Ainsi, la réductibilité du molybdène augmente avec la teneur de zircone dans le catalyseur (Mo/SBA15 < Mo/25ZrO₂-SBA15 < Mo/35ZrO₂-SBA15 = Mo/50ZrO₂-SBA15 < Mo/ZrO₂(t)), ce qui est confirmé par l'augmentation du pourcentage de réduction globale du Mo, qui atteint la valeur de Mo/ZrO₂(t) (65%) pour la plus forte teneur en ZrO₂ déposée sur SBA15 (Tableau III- 12).

Tableau III- 12 : Pourcentages de réduction globale du Mo déterminés par H₂-TPR pour les catalyseurs Mo/xZrO₂-SBA15, Mo/SBA15 et Mo/ZrO₂(t)

	Quantité d'H ₂ consommée (mmol g ⁻¹)		% de réduction totale du Mo
	Expérimentale	Théorique	
Mo/SBA15	1,5	2,7	55
Mo/25 ZrO ₂ -SBA15	1,8	3,1	58
Mo/35 ZrO ₂ -SBA15	1,6	2,6	61
Mo/50 ZrO ₂ -SBA15	1,5	2,3	65
Mo/ZrO ₂ (t)	2,0	3,1	65

III.3.2.2.3.2 Etude par XPS

Les catalyseurs de cette série ont été réduits pendant 1h à 340°C sous 1 bar d'H₂ avant d'être analysés par XPS. Les régions O1s ont d'abord été décomposées (Figure III- 20). Un seul pic est obtenu à environ 533 eV pour Mo/SBA15, qui correspond à l'oxygène du réseau de SiO₂ ou de la phase MoO₃. Après l'introduction de 25% en poids de ZrO₂, un deuxième pic apparaît en

faibles quantités à 531 eV, caractéristique de l'oxygène en interaction avec la zircone [35], [36]. L'intensité de ce pic devient plus importante pour 35 et 50% de ZrO₂. A partir de 35% en ZrO₂, un troisième pic est obtenu à environ 532 eV, attribué à la formation de lacunes d'oxygène dont la quantité augmente avec la teneur en ZrO₂ (Tableau III- 13).

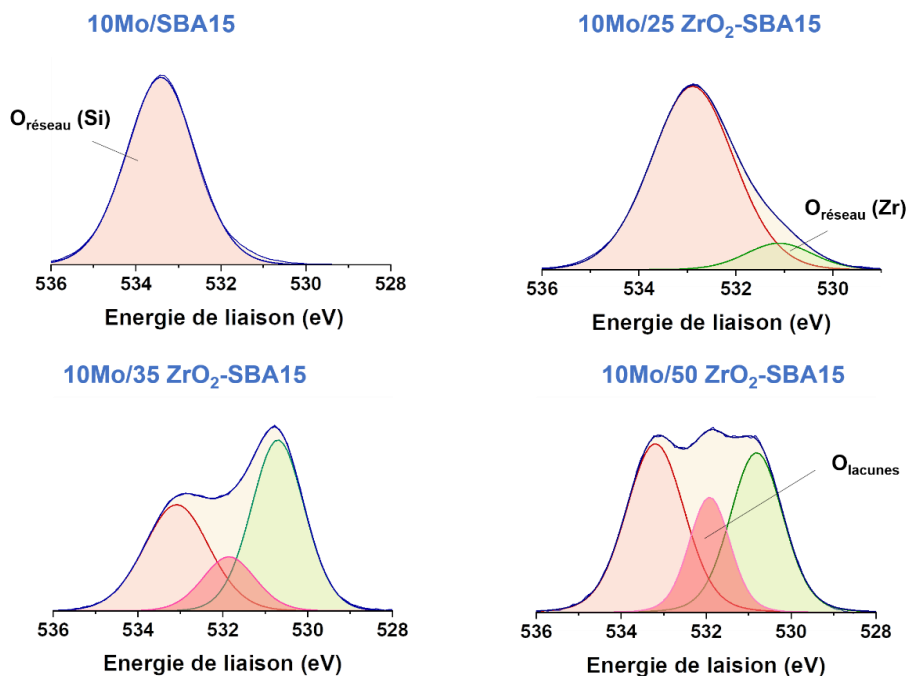


Figure III- 20 : Spectres décomposés de la région O1s des catalyseurs Mo/xZrO₂-SBA15 réduits sous 1 bar.

Tableau III- 13 : Pourcentages des différents types d'O identifiés par XPS sur les catalyseurs Mo/xZrO₂-SBA15 réduits sous 1 bar

	% O _{réseau} (Si)	% O _{réseau} (Zr)	% lacunes
Mo/SBA15	100	0	0
Mo/25 ZrO ₂ -SBA15	89	11	0
Mo/35 ZrO ₂ -SBA15	40	50	10
Mo/50 ZrO ₂ -SBA15	42	36	22

Les spectres XPS de la région Mo3d des catalyseurs réduits ont été décomposés et sont présentés dans la Figure III- 21 et les énergies de liaison et les largeurs à mi-hauteur sont rapportées dans le Tableau III- 14.

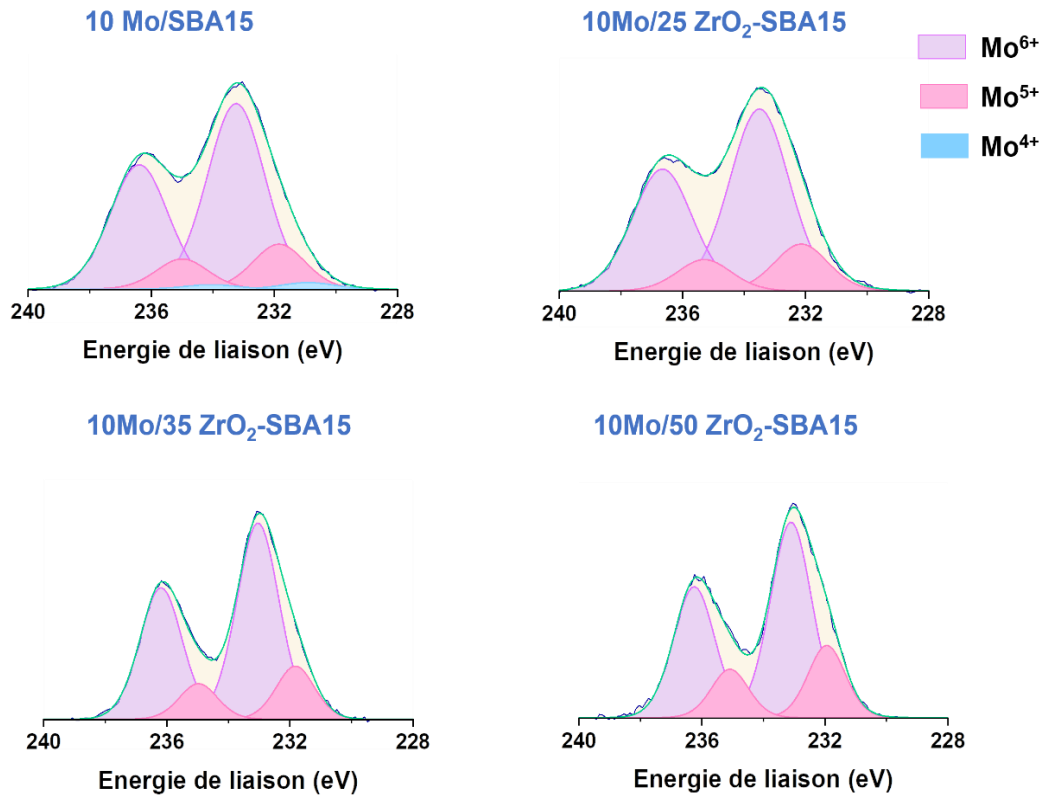


Figure III- 21 : Spectres décomposés de la région Mo3d des catalyseurs Mo/xZrO₂-SBA15 réduits sous 1 bar

Tableau III- 14 : Energies de liaison, largeurs à mi-hauteur et pourcentages relatifs de Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ sur les catalyseurs Mo/xZrO₂-SBA15 réduits sous 1 bar et N(Mo⁵⁺) calculés

	Energie de liaison (eV)			%	%	%	N(Mo ⁵⁺) x10 ¹⁹
	fwhm (eV)						
	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺				
Mo/SBA15	233,2 (2,2)	231,8 (2,0)	230,7 (2,0)	79	19	2	2,7
Mo/25 ZrO ₂ - SBA15	233,2 (2,3)	232,0 (2,1)	--	81	19	0	2,7
Mo/35 ZrO ₂ - SBA15	233,0 (1,6)	231,8 (1,4)	--	80	20	0	3,1
Mo/50 ZrO ₂ - SBA15	233,1 (1,6)	231,9 (1,4)	--	75	25	0	3,5
Mo/ZrO ₂ (t)	233,2 (1,8)	232,0 (1,6)	--	80	20	0	3,8

Les pourcentages relatifs de Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ sont donnés dans le Tableau III- 14 ainsi que les nombres d'atomes de Mo⁵⁺ présents sur ces catalyseurs calculés pour une masse de 300 mg (masse de catalyseur introduite dans le réacteur) et en tenant compte du pourcentage de Mo détecté par XPS (Tableau III- 15). La même quantité N(Mo⁵⁺) est obtenue pour Mo/SBA15 et Mo/25ZrO₂-SBA15, puis elle augmente avec la teneur de ZrO₂. Ceci pourrait être lié à la réductibilité plus facile du Mo observée par TPR pour les catalyseurs ayant des teneurs élevées en ZrO₂, en raison de l'interaction avec la zircone. L'augmentation de la teneur en ZrO₂ déposée sur SBA15 permet de se rapprocher pour le solide Mo/50ZrO₂-SBA15 de la valeur de N(Mo⁵⁺) mesurée sur le solide Mo/ZrO₂(t).

Sur ces supports modifiés, la quantité de lacunes déterminée à partir de la décomposition du pic O1s n'est pas directement liée à la quantité d'espèces Mo⁵⁺, contrairement à ce qui est proposé dans la littérature.

Tableau III- 15 : Pourcentages atomiques de Mo sur les catalyseurs Mo/xZrO₂-SBA15 déterminés par XPS et théoriques

	% atomique de Mo		% Mo détecté par XPS
	XPS	Bulk	
Mo/SBA15	1,7	1,9	89
Mo/25 ZrO ₂ -SBA15	1,8	2,3	77
Mo/35 ZrO ₂ -SBA15	3,1	2,1	>100
Mo/50 ZrO ₂ -SBA15	2,3	2,0	>100
Mo/ZrO ₂ (t)	4,6	4,0	>100

III.3.2.3 Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs Mo/xZrO₂-SBA15

Le Tableau III- 16 regroupe les valeurs de conversion, d'activités (par gramme de catalyseur et par mole de Mo) et de sélectivités obtenues pour la série de catalyseurs Mo/xZrO₂-SBA15.

L'ajout de ZrO₂ améliore la sélectivité en toluène (voie DDO), qui devient proche de 100% contre 87% pour Mo/SBA15. Les produits hydrogénés (méthyl cyclohexène et méthyl cyclohexane) provenant de la voie HYD sont présents en faibles quantités. Le caractère

oxophile de la zircone permet l'adsorption du m-crésol par sa fonction -OH favorisant le clivage de la liaison C—O et améliorant ainsi la sélectivité en toluène.

Tableau III- 16 : Performances catalytiques des catalyseurs de la série Mo/xZrO₂-SBA15 en HDO du m-crésol (340°C, 30 bar, m/F = 45 g h mol_{crésol}⁻¹)

	Conversion (%)	k _{HDO} (mmol _{crésol} g ⁻¹ h ⁻¹)	k _{HDO} (mol _{crésol} mol _{Mo} ⁻¹ h ⁻¹)	Sélectivités (%)		
				Toluène	Méthyl cyclohexènes	Méthyl cyclohexane
Mo/SBA15	18	4,4	5,0	87	13	0
Mo/25ZrO ₂ -SBA15	21	5,1	4,9	96	4	0
Mo/35ZrO ₂ -SBA15	26	6,4	7,7	96	3	1
Mo/50ZrO ₂ -SBA15	33	8,9	11,2	97	2	1
Mo/ZrO ₂ (t)	55	18,8	18,0	85	11	4

Les valeurs d'activités par gramme de catalyseurs ont été rapportées en fonction de la quantité de Mo⁵⁺ dans le réacteur dans la Figure III- 22. Les solides Mo/SBA15 et Mo/25ZrO₂-SBA15 présentent des activités voisines, la modification par l'ajout de zircone (25%) n'ayant donc pas entraîné d'amélioration des performances catalytiques. La même quantité d'espèces Mo⁵⁺ (N(Mo⁵⁺) = 2,7 x10¹⁹) est présente sur ces solides dans le réacteur et dans les deux cas, aucune interaction entre Mo et Zr n'a été mise en évidence, comme observé par TPR. En l'absence de ces interactions, la dispersion du molybdène ne semble pas influencer les performances, des espèces polymolybdates bien dispersées étant observées sur Mo/25ZrO₂-SBA15 alors que le molybdène est présent sous forme de MoO₃ cristallisé sur Mo/SBA15. L'activité augmente ensuite avec la teneur en ZrO₂ (35 et 50%) et semble liée à la quantité de Mo⁵⁺. La formation plus importante de ces espèces est en lien avec la formation des interactions entre le molybdène et la zircone dans ces catalyseurs, comme le montre la présence d'un pic de consommation d'hydrogène à basse température sur les profils TPR.

Néanmoins les performances restent en-dessous de celles du catalyseur $\text{Mo/ZrO}_2(\text{t})$ ($18,8 \text{ mmol}_{\text{crésol}} \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), qui présente un premier massif de pics en TPR largement décalé vers les plus basses températures (380 et 449°C contre 414 et 534°C).

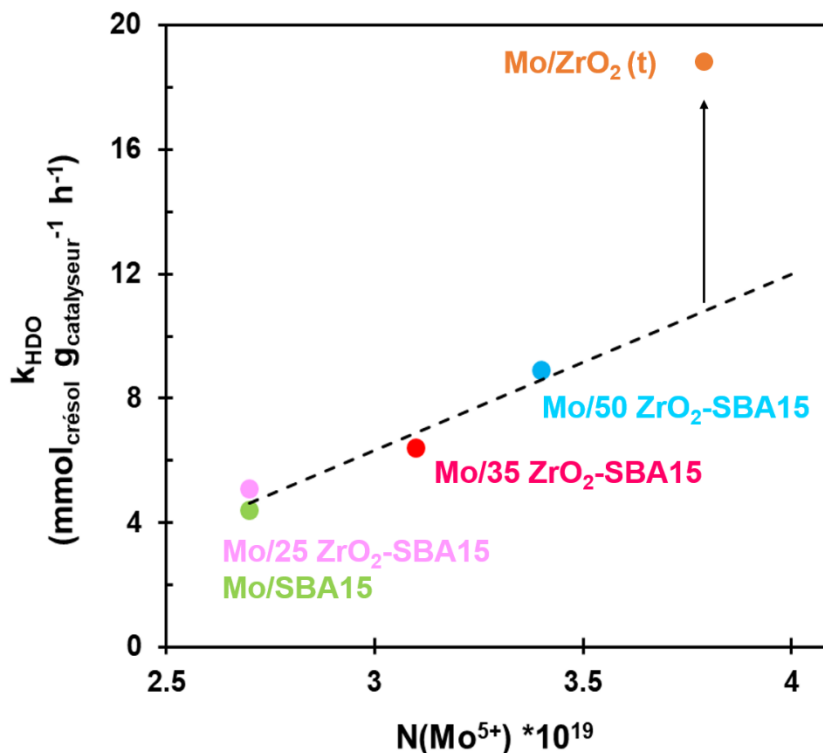


Figure III- 22 : Evolution de k_{HDO} par gramme de catalyseur en fonction de $N(\text{Mo}^{5+})$ dans le réacteur déterminé par XPS pour la série $\text{Mo}/x\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$

Les quantités de molybdène introduites dans le réacteur pour chaque solide ne sont pas égales (Tableau III- 10), c'est pourquoi les activités par mol de molybdène ont été calculées et tracées en fonction de la quantité de Mo^{5+} (Figure III- 23). Une évolution similaire à celle obtenue pour k_{HDO}/g est observée. Les deux catalyseurs Mo/SBA15 et $\text{Mo}/25\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$ possèdent des activités exprimées par mol de Mo voisines ($5,0$ et $4,9 \text{ mol}_{\text{crésol}} \text{ mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ respectivement), en accord avec la formation de la même quantité de Mo^{5+} sur ces deux solides. Lorsque la teneur en ZrO_2 augmente, l'activité par mol de Mo augmente linéairement avec la quantité de Mo^{5+} , en raison de l'interaction développée avec la zircone ajoutée sur le support SBA15. Cependant, le solide $\text{Mo/ZrO}_2(\text{t})$ est au-dessus de la droite de corrélation, ce qui signifie que les Mo^{5+} ont des activités intrinsèques bien plus élevées sur ce catalyseur, en raison des interactions plus efficaces entre le molybdène et le support zircone seul.

Même si l'activité du molybdène sur zircone seule n'est pas atteinte, la stratégie proposée de modification de la SBA15 avec de la zircone a bien permis d'augmenter les performances des solides modifiés par rapport à Mo/SBA15.

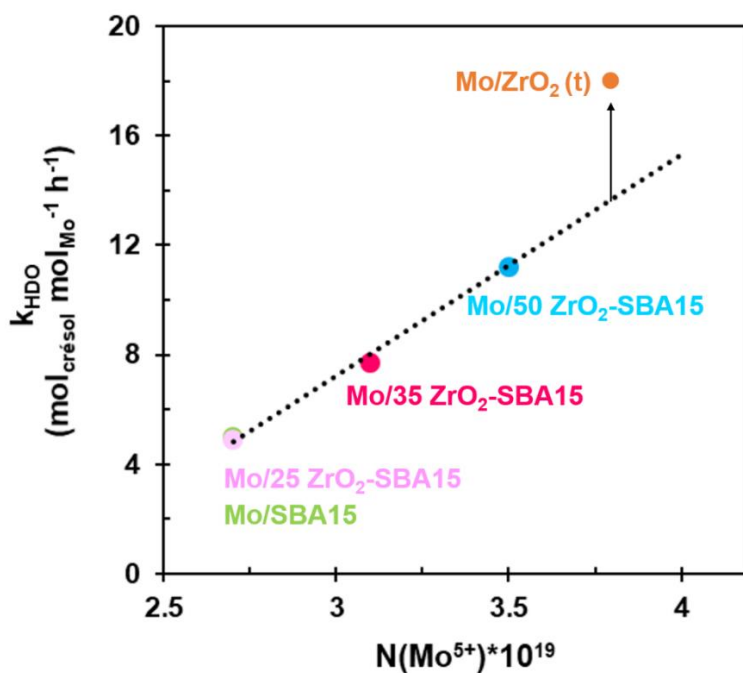


Figure III- 23 : Evolution de k_{HDO} par mol de Mo en fonction de $N(\text{Mo}^{5+})$ dans le réacteur déterminé par XPS pour la série Mo/xZrO₂-SBA15

III.4 Etude de l'interaction du molybdène avec ZrO₂

Afin d'étudier l'interaction Mo-Zr et son effet sur l'activité catalytique, des catalyseurs Mo/ZrO₂ avec 5, 7 et 13% pds de Mo sur ZrO₂ monoclinique commerciale ZrO₂(m) ont été préparés par la méthode d'imprégnation à sec décrite dans la partie 2.1.2. Ils sont comparés au catalyseur initial ayant 10% en poids de Mo et sont notés xMo/ZrO₂, x étant la teneur en Mo.

III.4.1 Caractérisation des catalyseurs xMo/ZrO₂

III.4.1.1 Propriétés texturales des catalyseurs xMo/ZrO₂

La Figure III- 24 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et la distribution de la taille des pores des catalyseurs et du support ZrO₂. Les isothermes de tous les catalyseurs sont identiques à celle du support, confirmant l'absence de modification de la texture de ZrO₂ après le dépôt de Mo, y compris pour les plus fortes teneurs. ZrO₂ présente une mésoporosité

centrée principalement aux alentours de 8 nm, conservée pour tous les catalyseurs. Les propriétés texturales obtenues sont rapportées dans le Tableau III- 17.

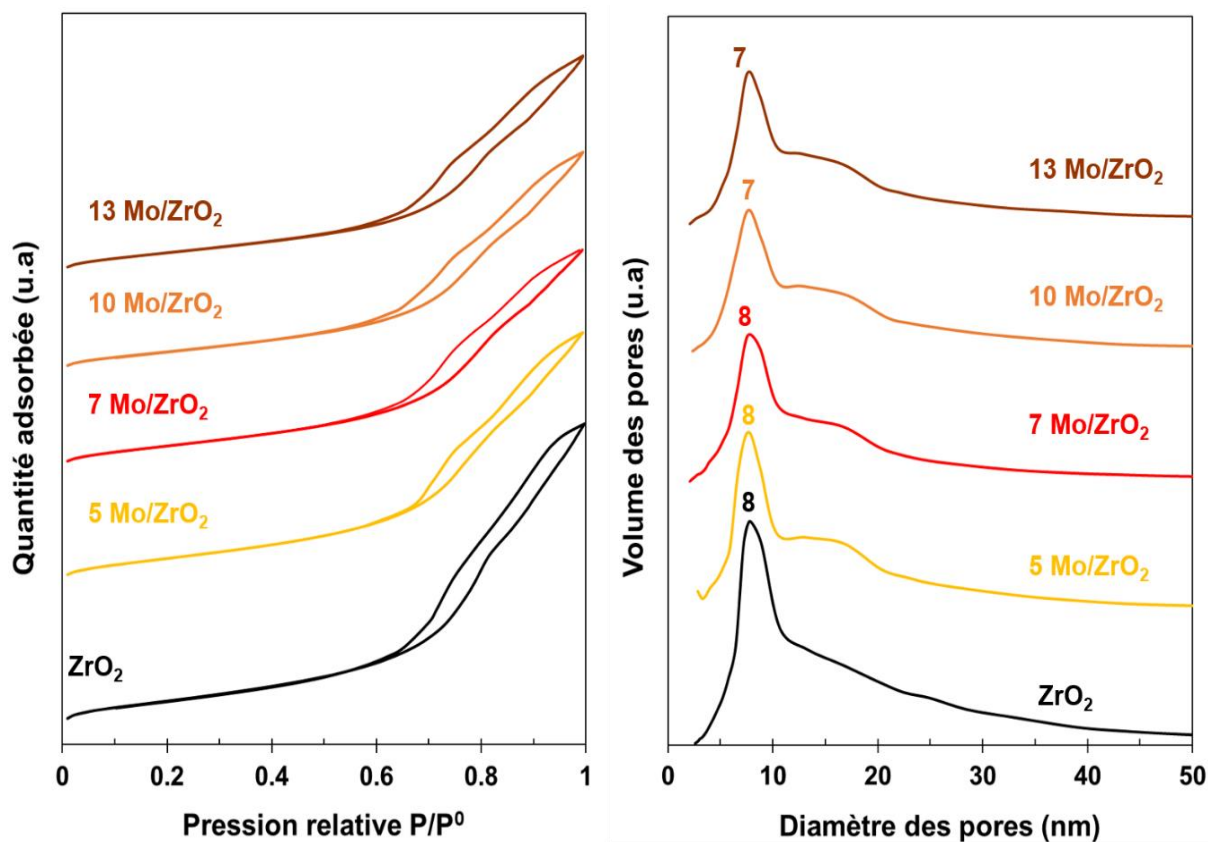


Figure III- 24 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du support ZrO₂ (m) et des catalyseurs xMo/ZrO₂

Tableau III- 17 : Propriétés texturales du support ZrO₂ (m) et des catalyseurs xMo/ZrO₂ déterminées par BET/BJH et densités atomiques de Mo ramenées par nm² de ZrO₂

	d_{Mo} (Atomes Mo/nm ²)	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (nm)
ZrO ₂ (m)	--	98	0,30	8
5 Mo/ZrO ₂	3,2	89/97*	0,28/0,30*	8
7 Mo/ZrO ₂	5,1	86/96*	0,25/0,28*	8
10 Mo/ZrO ₂	7,7	81/95*	0,25/0,29*	7
13 Mo/ZrO ₂	10,3	76/94*	0,24/0,29*	7

* : calculés par gramme de support

En éliminant la contribution de MoO_3 , la surface spécifique et le volume poreux des catalyseurs ramenés par gramme de support restent similaires à ceux de ZrO_2 ($94\text{-}98 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,28\text{-}0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$), tout comme le diamètre moyen des pores. Ces résultats montrent que quelle que soit la teneur en Mo, les oxydes de molybdène sont globalement bien dispersés dans la porosité de la zircone.

III.4.1.2 Nature et dispersion du molybdène dans les catalyseurs $x\text{Mo}/\text{ZrO}_2$

Les diffractogrammes du support et des catalyseurs sont reportés dans la Figure III- 25. Seuls les pics caractéristiques de ZrO_2 (m) sont observés pour les catalyseurs 5 et 7 Mo/ZrO_2 , confirmant l'absence totale des cristallites de MoO_3 et de $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$. Pour 10 et 13% de Mo, un très faible pic apparaît à 27° correspondant à MoO_3 cristallisé. La formation de la phase cristalline $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ se manifeste aussi par la présence d'un pic faible à 23° . Leurs pics de diffraction n'étant pas isolés, les tailles de ces cristallites ne peuvent pas être estimées par l'équation de Scherrer. Ces phases de MoO_3 et $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ détectées par DRX en faible quantité ne modifiant pas les propriétés texturales de ZrO_2 , elles ne forment donc pas de grosses cristallites susceptibles de boucher les pores du support.

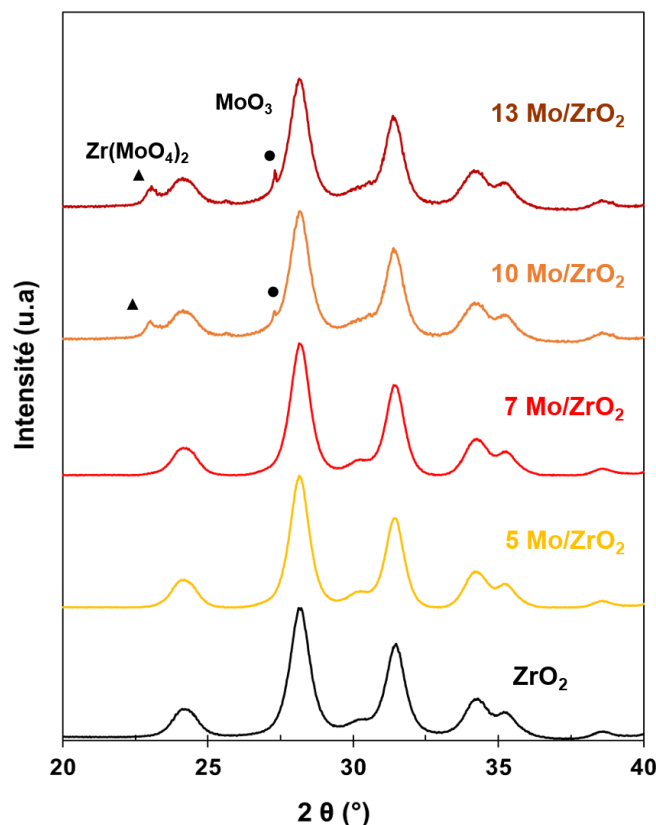


Figure III- 25 : Diffractogrammes du support ZrO_2 (m) des catalyseurs $x\text{Mo}/\text{ZrO}_2$

Les spectres Raman du support et des catalyseurs sont illustrés dans la Figure III- 26. Les raies de ZrO₂ (m) sont observées aux nombres d'onde inférieurs à 650 cm⁻¹. Pour 5 et 7 Mo/ZrO₂, les raies larges caractéristiques du Mo bien dispersé sous forme de polymolybdates apparaissent à 860 et 960 cm⁻¹ et sont attribuées respectivement aux liaisons Mo – O – Mo et Mo=O [33], [37]. En augmentant la teneur en Mo à 10 et 13%, de nouvelles raies mieux définies sont observées, correspondant aux phases cristallines de Zr(MoO₄)₂ à 748 et 945 cm⁻¹ et de MoO₃ à 666, 815 et 995 cm⁻¹. Ces résultats sont conformes à ceux de précédentes études portant sur les catalyseurs Mo/ZrO₂, qui affirment que la phase Zr(MoO₄)₂ est formée pour des teneurs élevées en Mo ($d_{Mo} > 5$ at/nm²), sur des solides calcinés à haute température ($\geq 500^\circ\text{C}$) [4], [25], [33], [38], [39].

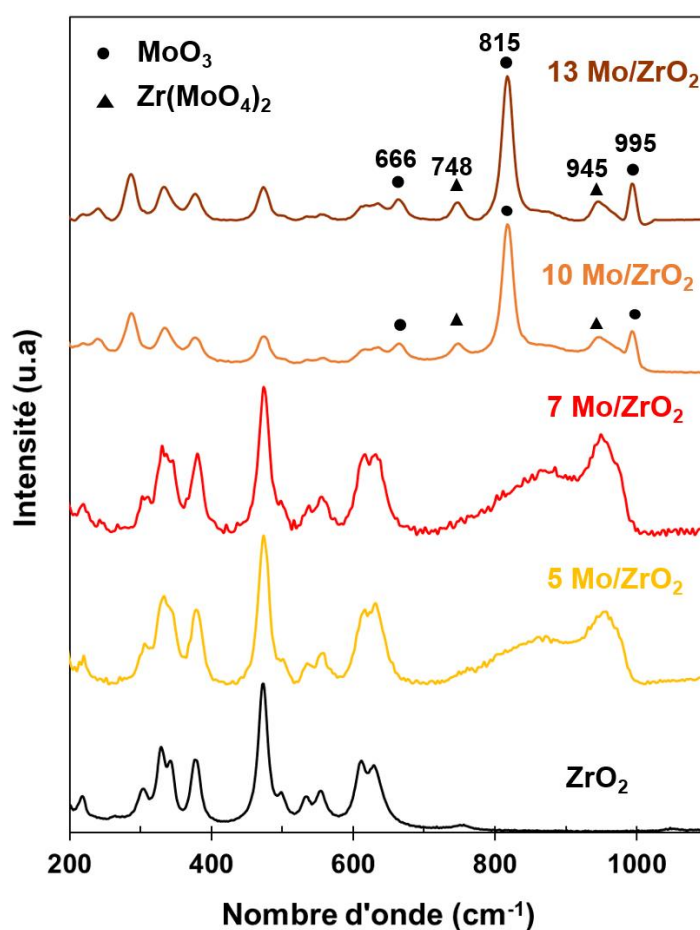


Figure III- 26 : Spectres Raman du support ZrO₂(m) des catalyseurs xMo/ZrO₂

Les résultats de la spectroscopie Raman sont en accord avec ceux de la DRX et montrent que la phase active est bien dispersée sur le support jusqu'à 7% pds de Mo ($d_{Mo}=5,1$). Cette valeur correspond donc à la limite de bonne dispersion de MoO_x sur ZrO₂. Les travaux de la littérature proposent que cette limite corresponde à une monocouche, atteinte sur la zircone pour une densité de 5 atomes de Mo par nm² de support [19], [40] (Tableau III- 17).

III.4.1.3 Etude de la réduction du molybdène dans les catalyseurs $x\text{Mo}/\text{ZrO}_2$

III.4.1.3.1 Etude par H_2 -TPR

Pour étudier l'impact de la teneur en Mo sur la réductibilité, les catalyseurs ont été caractérisés par H_2 -TPR. Les profils de réduction sont présentés dans la Figure III- 27.

Les profils de réduction des catalyseurs montrent que dans la première zone entre 400 et 600°C, un seul pic de consommation d' H_2 est obtenu pour 5 et 7 Mo/ZrO_2 (autour de 400°C), alors qu'un second pic s'ajoute sous forme d'épaule pour les teneurs de Mo de 10 et 13%, à une température de 450°C. Cette observation est en accord avec la présence d'une seule espèce de Mo se réduisant à basse température pour les catalyseurs les moins chargés (5 et 7%), et deux espèces $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ et MoO_3 pour les catalyseurs plus chargés [4]. Pour le premier pic à $T < 600^\circ\text{C}$, les quantités d' H_2 consommées ont été calculées et il a été observé qu'elles augmentent avec la teneur de Mo : 5 Mo/ZrO_2 ($0,8 \text{ mmol g}^{-1}$) < 7 Mo/ZrO_2 ($1,3 \text{ mmol g}^{-1}$) < 10 Mo/ZrO_2 ($1,8 \text{ mmol g}^{-1}$) < 13 Mo/ZrO_2 ($2,2 \text{ mmol g}^{-1}$).

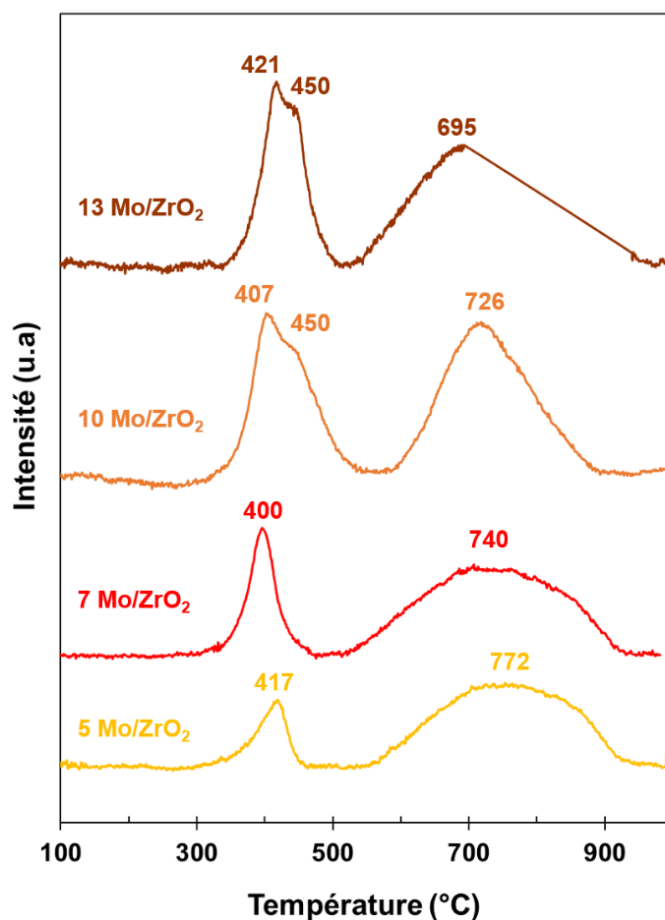


Figure III- 27 : Profils de réduction H_2 -TPR catalyseurs $x\text{Mo}/\text{ZrO}_2$

III.4.1.3.2 Etude par XPS

La réductibilité du molybdène a également été étudiée par XPS sur les catalyseurs réduits sous 1 bar. Les spectres de décomposition de la région Mo3d sont présentés dans la Figure III- 28 et les énergies de liaison et largeurs à mi-hauteur des différentes espèces de Mo sont regroupées dans le Tableau III- 18.

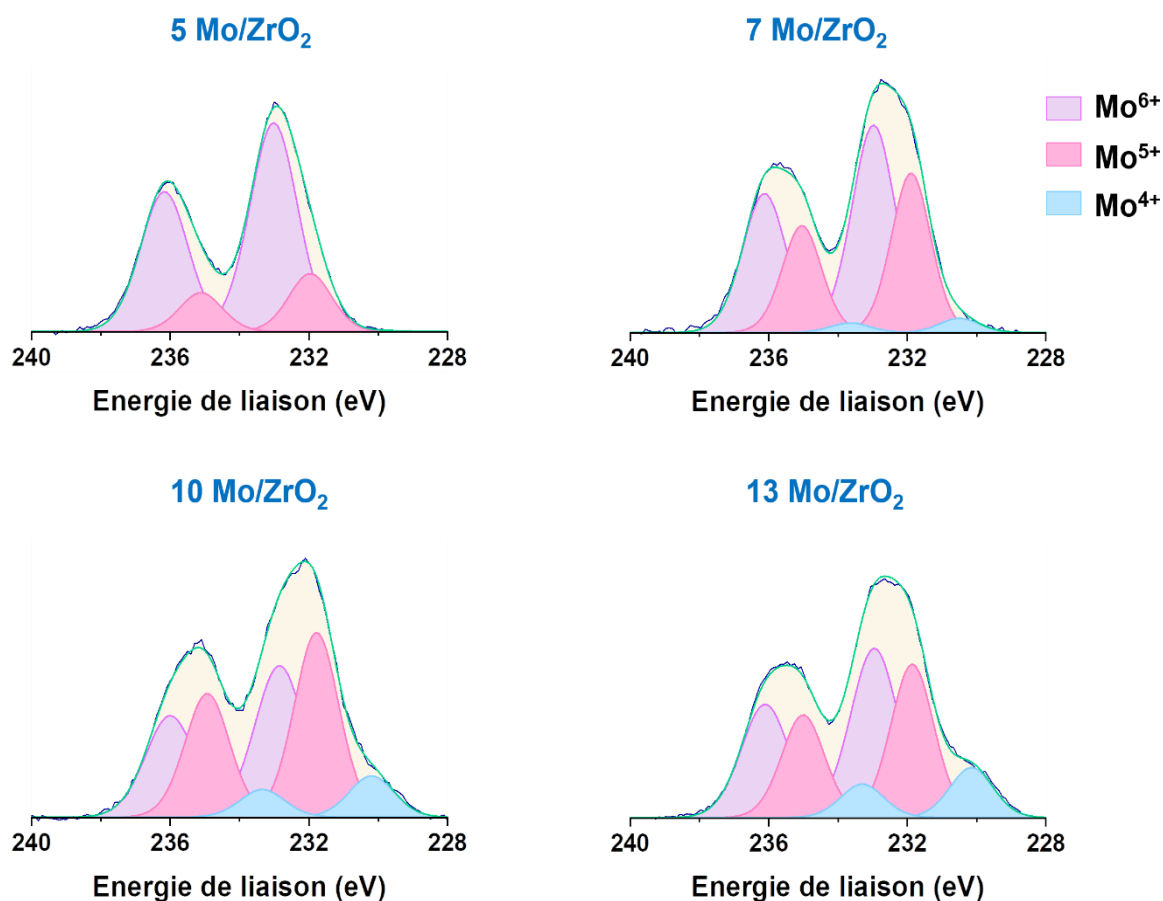


Figure III- 28 : Spectres décomposés de Mo3d des catalyseurs $x\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ réduits sous 1 bar

Les pourcentages atomiques de Mo des catalyseurs déterminés par XPS sont légèrement supérieurs ou égaux aux théoriques (Tableau III- 18). Ces résultats indiquent que le molybdène est entièrement détecté par XPS, en accord avec la bonne dispersion de cette phase observée précédemment.

Tableau III- 18 : Energies de liaison et largeurs à mi-hauteur (fwhm) du niveau Mo3d_{5/2} des catalyseurs xMo/ZrO₂ réduits sous 1 bar et % atomiques de Mo déduits des analyses XPS comparés aux théoriques

	Energie de liaison (eV) (fwhm (ev))			% atomique de Mo		% Mo détecté par XPS
	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺	XPS	Théorique	
5 Mo/ZrO ₂	233,0 (1,6)	231,9 (1,4)	--	2,9	2,1	>100
7 Mo/ZrO ₂	223,0 (1,6)	231,9 (1,4)	230,5 (1,4)	3,6	3,0	>100
10 Mo/ZrO ₂	233,2 (1,5)	231,9 (1,3)	230,3 (1,3)	4,5	4,0	>100
13 Mo/ZrO ₂	233,0 (1,6)	231,9 (1,4)	230,2 (1,4)	5,5	5,5	100

Les pourcentages relatifs des différents états d'oxydation du Mo sont donnés dans le Tableau III- 19.

Pour 5 Mo/ZrO₂ et 7 Mo/ZrO₂, la réduction n'entraîne pas ou peu la formation de Mo⁴⁺, la teneur en Mo⁵⁺ augmentant de 20 à 39%. Le pourcentage de Mo⁵⁺ augmente encore à 47% pour 10 Mo/ZrO₂ puis diminue à 39% pour 13 Mo/ZrO₂. La présence de Mo⁴⁺ n'est notable qu'à partir de 10% en Mo. La comparaison du 7 et 13 Mo/ZrO₂ qui contiennent la même proportion de Mo⁵⁺ (39%) mais des pourcentages très différents de Mo⁴⁺ (respectivement 2 et 14%) montre que les espèces Mo⁵⁺ sont stabilisées sur les catalyseurs aux faibles teneurs en Mo où la phase Mo est bien dispersée, sans la présence d'espèces MoO₃ et Zr(MoO₄)₂. Des observations similaires ont été faites dans les travaux de Shetty *et al.* [25] qui proposent que le support ZrO₂ est capable de stabiliser Mo⁵⁺ pour des teneurs de Mo inférieures à la monocouche. Leur étude montre que des teneurs encore plus élevées en Mo (pics de cristallites très intenses en DRX et Raman) provoquent l'augmentation de la quantité de Mo⁴⁺ au détriment de celle de Mo⁵⁺.

En tenant compte de la variation de la teneur de Mo sur les catalyseurs, les nombres d'atomes de Mo⁵⁺ et de Mo⁴⁺ introduits dans le réacteur pour une masse de 300 mg, notés respectivement N(Mo⁵⁺) et N(Mo⁴⁺), ont été calculés comme suit :

$$N(\text{Mo}^{5+}) = n(\text{Mo})_{\text{réacteur}} \times N_A \times \% \text{Mo}^{5+}$$

$$N(\text{Mo}^{4+}) = n(\text{Mo})_{\text{réacteur}} \times N_A \times \% \text{Mo}^{4+}$$

Les valeurs déterminées montrent que les quantités de Mo⁵⁺ et de Mo⁴⁺ sur les catalyseurs réduits augmentent avec la teneur de Mo (Tableau III- 19). Ces valeurs seront confrontées aux résultats catalytiques dans la suite de cette étude.

Tableau III- 19 : Pourcentages relatifs de Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ des catalyseurs xMo/ZrO₂ réduits sous 1 bar déterminés par XPS et les nombres d'atomes de Mo⁵⁺ et de Mo⁴⁺ calculés

	% Mo ⁶⁺	% Mo ⁵⁺	% Mo ⁴⁺	N(Mo ⁵⁺) x10 ¹⁹	N(Mo ⁴⁺) x10 ¹⁹
5 Mo/ZrO ₂	80	20	0	1,9	0,0
7 Mo/ZrO ₂	59	39	2	5,0	0,2
10 Mo/ZrO ₂	43	47	10	8,9	1,9
13 Mo/ZrO ₂	47	39	14	9,5	3,4

III.4.1.4 Interactions molybdène-zircone dans les catalyseurs xMo/ZrO₂ : analyse par ToF-SIMS

Les catalyseurs 7, 10 et 13 Mo/ZrO₂ oxydes ont été analysés par ToF-SIMS afin d'identifier et de comparer les différentes espèces de molybdène formées sur ces solides. Deux zones de polarité positive et négative ont été analysées, et plusieurs fragments ont été observés dans chacune :

Polarité positive : Zr⁺, ZrO⁺, ZrO₂H⁺, Zr₂O₃⁺, Zr₃O₅⁺, Zr₃O₆H⁺, Mo⁺, MoH⁺, MoO⁺, MoO₂⁺, Mo₂O₇H⁺, MoZrO₃⁺, ZrMoO₄⁺, ZrMoO₄H⁺ et Zr₂MoO₆⁺

Polarité négative : MoO₃⁻, MoO₄H⁻, Mo₂O₅⁻ et Mo₂O₆⁻.

Ces résultats montrent que le molybdène est présent dans deux environnements différents. D'une part, il est en interaction avec le support et forme des fragments Zr_xMoO_y et d'autre part, il se trouve dans des oxydes de molybdène de type MoO_x. La Figure III- 29 et la Figure III- 30 présentent comme exemples les spectres de masse obtenus par ToF-SIMS permettant d'identifier respectivement les fragments ZrMoO₄⁺ et ZrMoO₄H⁺ ainsi que MoO₃⁻ et MoO₄H⁻.

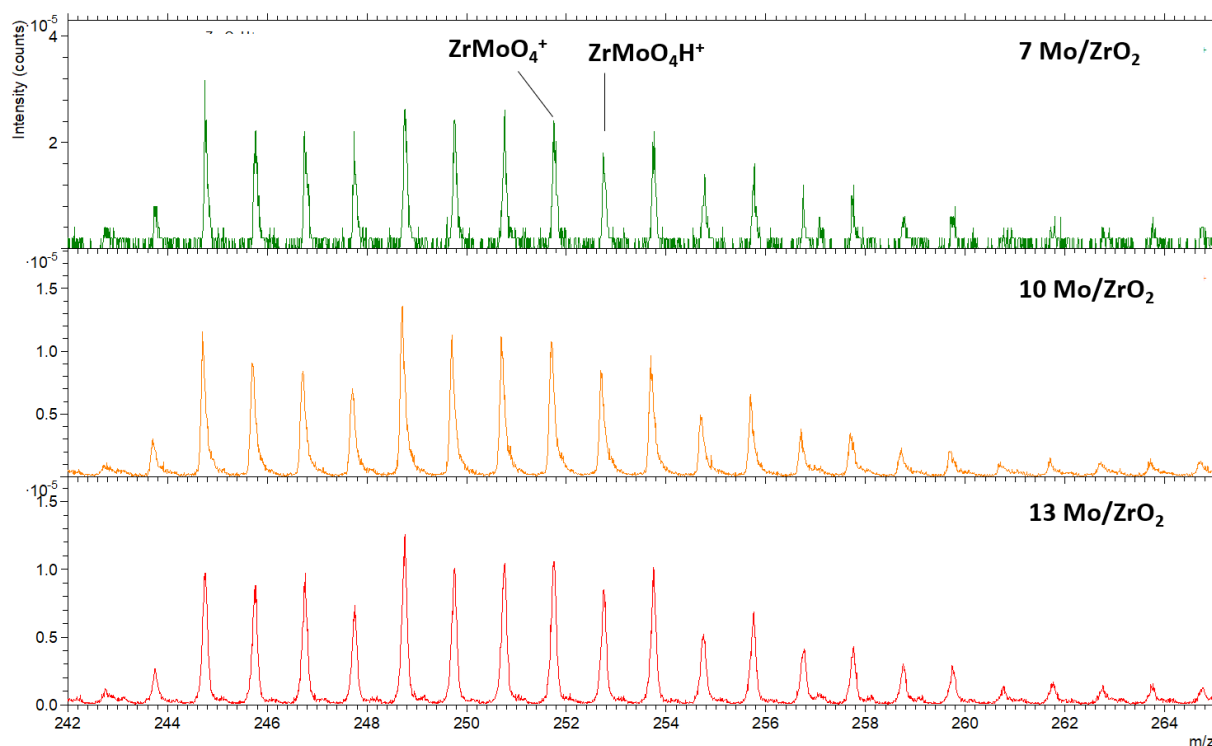


Figure III- 29 : Identification par ToF-SIMS des fragments ZrMoO_4^+ et ZrMoO_4H^+ sur les catalyseurs 7, 10 et 13 Mo/ZrO₂ oxydes

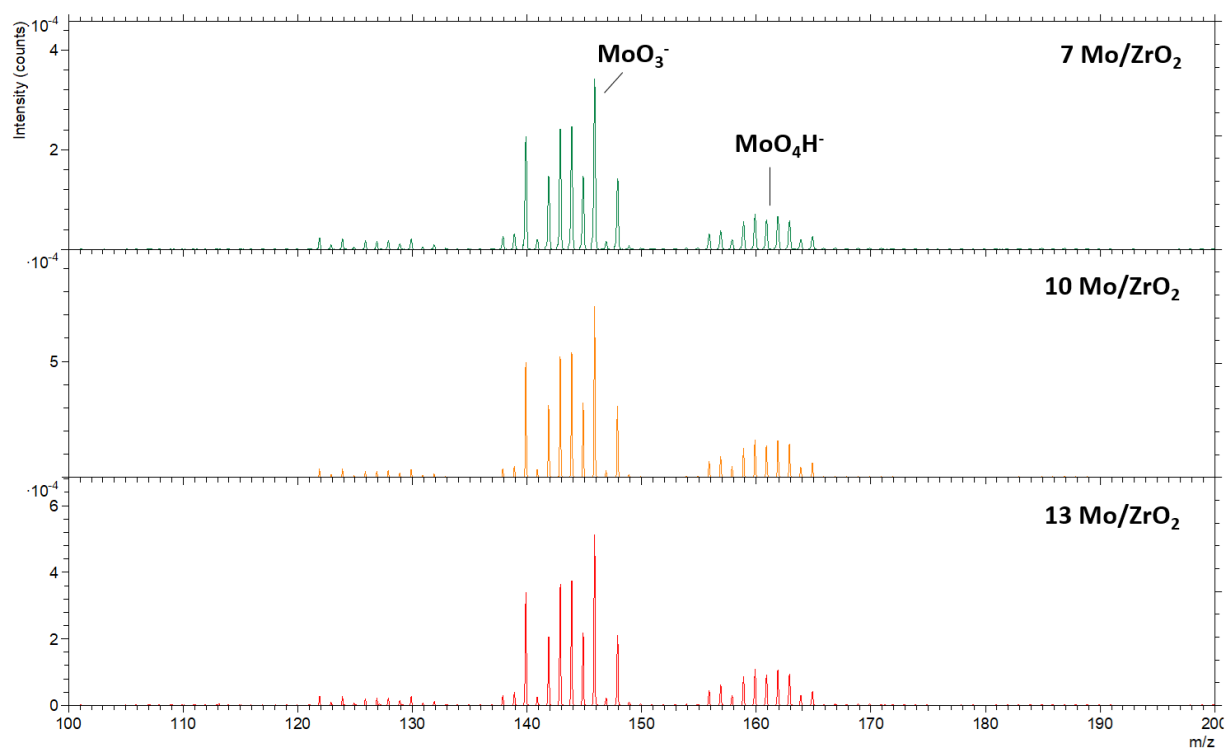


Figure III- 30 : Identification par ToF-SIMS des fragments MoO_3^- et MoO_4H^- sur les catalyseurs 7, 10 et 13 Mo/ZrO₂ oxydes

Une étude quantitative des fragments correspondant aux interactions entre le molybdène et la zirconie a été réalisée en normalisant l'aire de chaque fragment par rapport à celle de l'isotope Mo⁺ du catalyseur correspondant (Figure III- 31). Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau III- 20.

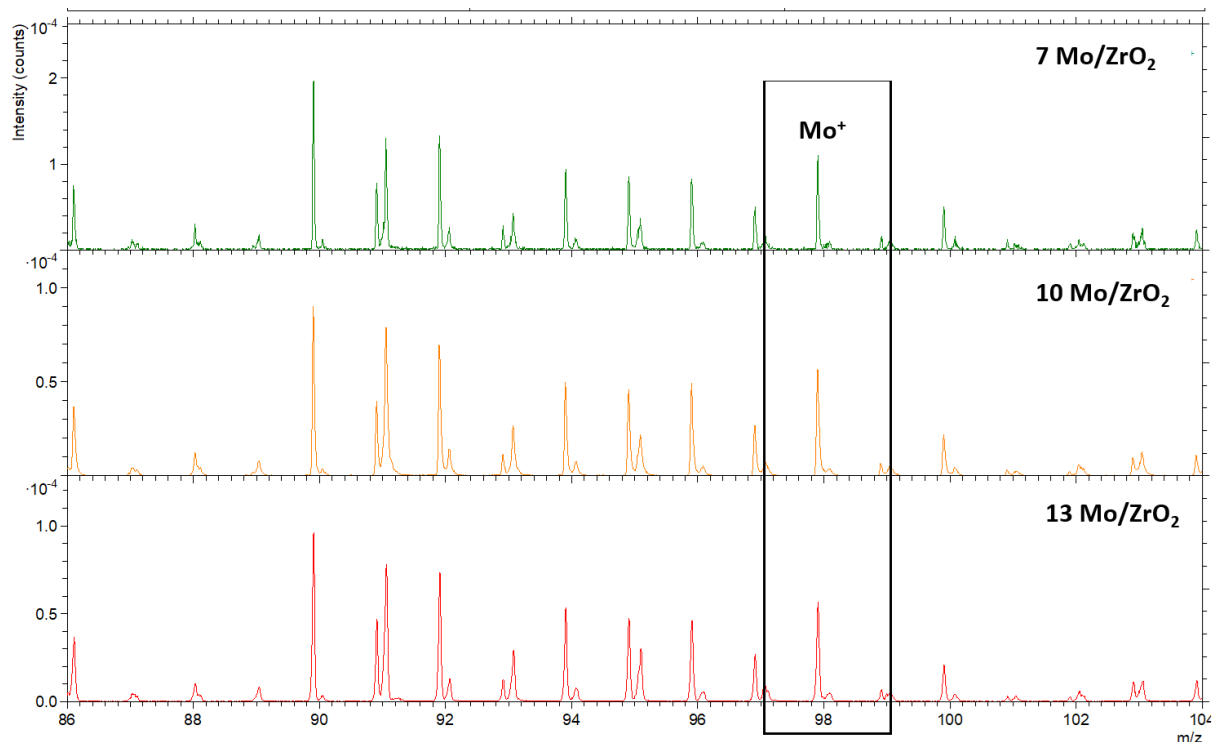


Figure III- 31 : Spectres de masse ToF-SIMS montrant l'isotope Mo⁺ choisi pour la normalisation

Tableau III- 20 : Comparaison par ToF-SIMS des quantités des différents fragments de Mo en interaction avec la zirconie sur les catalyseurs 7, 10 et 13 Mo/ZrO₂

	MoZrO ³⁺	Zr ₂ MoO ₆ ⁺	ZrMoO ₄ ⁺	ZrMoO ₄ H ⁺
7 Mo/ZrO ₂	0,27	0,07	0,22	0,16
10 Mo/ZrO ₂	0,20	0,05	0,19	0,14
13 Mo/ZrO ₂	0,20	0,04	0,17	0,14

La quantité de fragments Mo-Zr diminue avec l'augmentation de la teneur de Mo. Ces résultats indiquent que les interactions entre le molybdène et le support de zirconie diminuent avec la

formation de phases cristallisées pour 10 et 13 Mo/ZrO₂ et sont donc plus fortes quand Mo est bien dispersé sous forme de polymolybdates.

III.4.2 Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs xMo/ZrO₂

Les activités des catalyseurs (k_{HDO}) déterminées au même m/F constant de 45 g h mol_{crésol}⁻¹ et la distribution des différents produits obtenus à partir de l'HDO du m-crésol sont indiquées dans le Tableau III- 21.

En termes de sélectivités, la voie DDO reste prédominante pour tous les catalyseurs (93-96%). Une légère amélioration de la sélectivité en toluène est observée pour les plus faibles teneurs de Mo. Les produits obtenus par la voie hydrogénante HYD (méthyl cyclohexènes et méthyl cyclohexane) sont formés en très faibles quantités.

Tableau III- 21 : Activités et sélectivités des catalyseurs xMo/ZrO₂ en HDO du m-crésol (340°C, 30 bar, m/F = 45 g h mol_{crésol}⁻¹)

	Conversion (%)	k_{HDO} (mmol _{crésol} g ⁻¹ h ⁻¹)	k_{HDO} (mol _{crésol} mol _{Mo} ⁻¹ h ⁻¹)	Sélectivité (%)		
				Toluène	Méthyl cyclohexènes	Méthyl cyclohexane
5 Mo/ZrO ₂	44	13,0	25,0	96	3	1
7 Mo/ZrO ₂	59	21,0	27,5	96	4	1
10 Mo/ZrO ₂	60	19,7	19,3	93	6	1
13 Mo/ZrO ₂	51	15,7	11,6	93	7	0

Les catalyseurs possédant 5 et 7% de Mo présentent des activités par mol de Mo voisines, respectivement 25,0 et 27,5 mol_{crésol} mol_{Mo}⁻¹ h⁻¹ qui sont les plus élevées de la série (Figure III-32). L'activité décroît avec l'augmentation de la teneur, 19,3 et 11,6 mol_{crésol} mol_{Mo}⁻¹ h⁻¹ pour respectivement 10 Mo/ZrO₂ et 13 Mo/ZrO₂. Ces résultats indiquent que sur les deux catalyseurs ayant 10 et 13% de Mo, les espèces présentes MoO₃ et Zr(MoO₄)₂ conduisant à deux pics de TPR, ne sont pas aussi actives que celles générées à partir de polymolybdates en interaction

plus forte avec la zircone (5 et 7% de Mo), comme confirmé par ToF-SIMS, et présentant un seul pic en TPR à une température basse de réduction (environ 400°C).

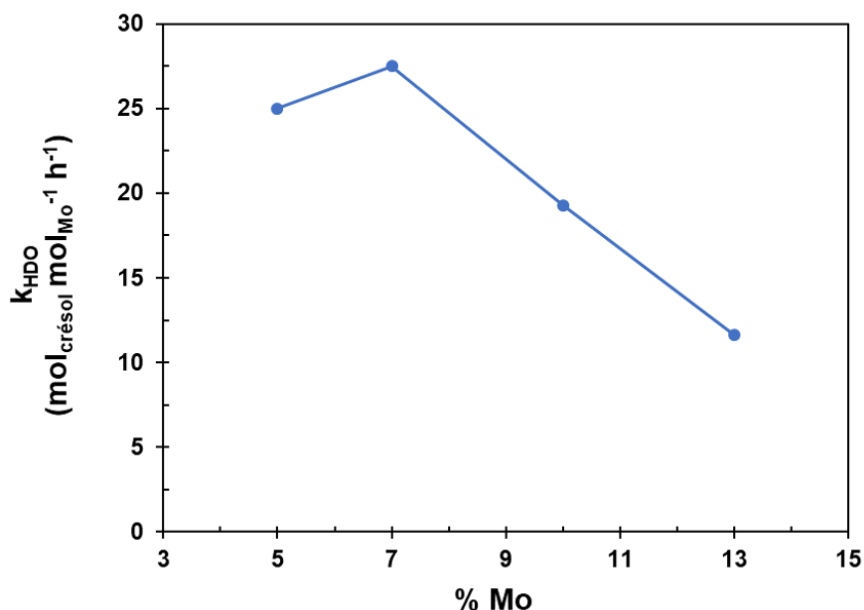


Figure III- 32 : Evolution de l'activité par mol de Mo en fonction du pourcentage massique de Mo dans les catalyseurs xMo/ZrO₂

k_{HDO}/g a été tracée en fonction du nombre d'atomes de Mo⁵⁺ présents sur les catalyseurs réduits dans la Figure III- 33. L'activité par gramme de catalyseur augmente de 13 mmol_{crésol} g⁻¹ h⁻¹ pour 5 Mo/ZrO₂ jusqu'à environ 20 mmol_{crésol} g⁻¹ h⁻¹ pour 7 Mo/ZrO₂ et 10 Mo/ZrO₂, avant de diminuer pour 13 Mo/ZrO₂ (15,7 mmol_{crésol} g⁻¹ h⁻¹). Si pour 5 et 7 Mo/ZrO₂ l'activité augmente avec la quantité d'espèces Mo⁵⁺, aucune corrélation n'est observée pour des teneurs plus élevées en molybdène. Ainsi, il apparaît que lorsque le molybdène est présent sous forme de polymolybdates bien dispersés sur la zircone, les espèces Mo⁵⁺ générées ont une activité intrinsèque plus importante.

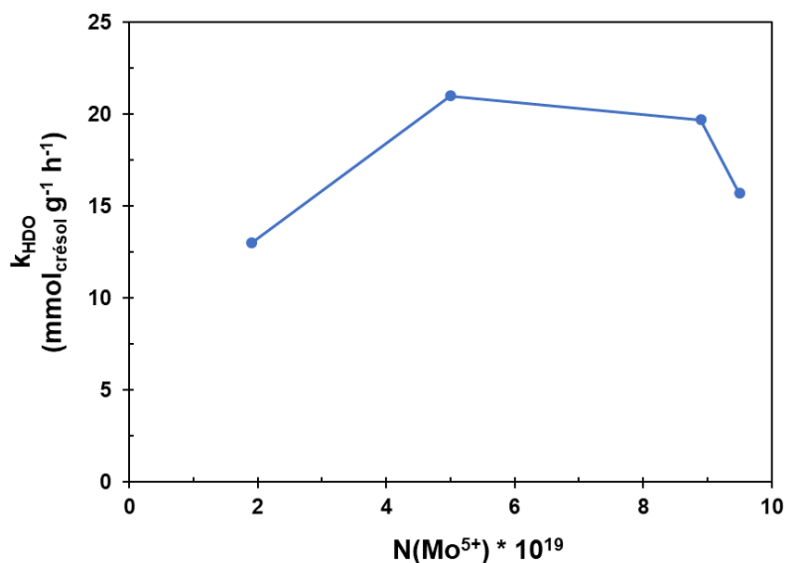


Figure III- 33 : Evolution de l'activité par gramme de catalyseur en fonction de $N(\text{Mo}^{5+})$ dans le réacteur déterminé par XPS sur les catalyseurs réduits sous 1 bar

III.5 Conclusion

Ce chapitre a consisté en une étude de l'effet de support sur les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène pour la réaction d'hydrodésoxygénation du m-crésol (340°C, 30 bar). 10% en poids de Mo ont été déposés à partir d'un précurseur d'heptamolybdate d'ammonium (HMA) sur les supports Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 ainsi que sur une silice mésoporeuse COK12. Les conversions obtenues pour ces solides varient entre 8% pour Mo/COK12 à 60% pour Mo/ ZrO_2 , qui en plus d'être le plus actif est également le plus sélectif pour la formation du toluène par la voie DDO (91%). Pour ces différents supports, les performances catalytiques ne sont pas directement liées à la quantité de phase active Mo^{5+} présente sur les catalyseurs réduits, néanmoins, l'ordre des activités catalytiques suit les températures des *maxima* des premiers pics de réduction observés dans les profils TPR. Dans le catalyseur Mo/ ZrO_2 le plus performant, le molybdène est apparu comme le plus facile à réduire, avec la présence d'un pic spécifique à basse température associé à des molybdènes en interaction avec la zircone. Ce catalyseur conduirait donc à la formation d'espèces Mo^{5+} intrinsèquement plus actives que celles présentes sur les autres solides, en raison d'une interaction avec la zircone.

La zircone possédant des propriétés texturales relativement faibles, il a été envisagé de la déposer sur une silice mésoporeuse caractérisée par sa surface spécifique et son volume poreux élevés. La SBA15 a été choisie à l'issue d'une comparaison avec la COK12 qui a montré que

Mo/SBA15 est trois fois plus actif en HDO que Mo/COK12 . L'ajout de différents teneurs de ZrO_2 (25, 35 et 50%) a permis d'améliorer la dispersion des oxydes de molybdène sur ces supports. L'analyse DRX montre que la structure cristallographique de la zircone formée à la surface de la SBA15 est tétragonale. Pour 25% de ZrO_2 , l'activité catalytique est la même que pour Mo/SBA15 , cette quantité semble insuffisante pour modifier la nature des interactions entre le molybdène et le support, comme le montrent les profils TPR identiques. Un ajout supplémentaire de zircone (35 et 50%) conduit à une augmentation des performances, en accord avec l'apparition d'un pic supplémentaire à plus basse température sur les profils TPR de ces deux solides, associé à des molybdènes en interaction avec la zircone qui favorisent clairement la formation de Mo^{5+} . Néanmoins, l'intensité de ce pic est faible par rapport à celle du pic du profil TPR de Mo/ZrO_2 tétragonale qui reste le catalyseur le plus performant. Les interactions Mo-Zr, maximisées sur le support seul, apparaissent donc primordiales en catalyse d'HDO puisqu'elles conduisent à du Mo^{5+} plus actif.

La dernière partie de ce chapitre est dédiée à l'analyse des interactions entre le molybdène et la zircone sur des catalyseurs à base de Mo supportés sur ZrO_2 monoclinique, en variant le pourcentage massique de Mo déposé (5, 7, 10 et 13%). L'étude montre que les catalyseurs les plus performants en HDO sont ceux pour lesquels les oxydes de molybdène sont bien dispersés sous forme de polymolybdates en interaction forte avec le support (5 et 7%). La formation de cristallites de $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ et MoO_3 pour 10 et 13% entraîne une diminution de l'activité intrinsèque du molybdène, attribuée à une diminution des interactions, comme confirmé par les analyses ToF-SIMS.

Dans ce chapitre, nous avons donc identifié la zircone comme étant le meilleur support de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène en HDO de la série étudiée. Le rôle crucial des interactions Mo-Zr, particulièrement leur capacité à fournir du Mo^{5+} actif pour cette réaction, a clairement été mis en évidence.

III.6 Références bibliographiques

- [1] V. O. O. Gonçalves et al. « Effect of the support on the hydrodeoxygenation of m-cresol over molybdenum oxide-based catalysts », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 214, p. 57-66, oct. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.003.
- [2] J. Jammaer, A. Aerts, J. D'Haen, J. W. Seo, et J. A. Martens, « Synthesis and characterization of cok-12 ordered mesoporous silica at room temperature under buffered quasi neutral pH », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 175, Elsevier, 2010, p. 681-684. doi: 10.1016/S0167-2991(10)75135-1.
- [3] P. Schneider, « Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited », *Applied Catalysis A: General*, vol. 129, no 2, p. 157-165, août 1995, doi: 10.1016/0926-860X(95)00110-7.
- [4] C. Ranga et al. « Effect of composition and preparation of supported MoO₃ catalysts for anisole hydrodeoxygenation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 335, p. 120-132, mars 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.10.090.
- [5] A. Kambur, G. S. Pozan, et I. Boz, « Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-ZrO₂ binary oxide nanoparticles », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 115-116, p. 149-158, avr. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.12.012.
- [6] M. Yi et al. « Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of ZrO₂ Nanoparticles: Effect of Tetragonal and Monoclinic Phases », *Nanomaterials*, vol. 11, no 9, p. 2162, août 2021, doi: 10.3390/nano11092162.
- [7] H. Zhu et al. « Dispersion Behaviors of Molybdena on Titania (Rutile and/or Anatase) », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no 23, p. 11720-11726, juin 2005, doi: 10.1021/jp050890a.
- [8] V. Vaiano, G. Iervolino, D. Sannino, L. Rizzo, G. Sarno, et A. Farina, « Enhanced photocatalytic oxidation of arsenite to arsenate in water solutions by a new catalyst based on MoO_x supported on TiO₂ », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 160-161, p. 247-253, nov. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.05.034.
- [9] L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot, et E. Payen, « Raman spectroscopic evidence for the existence of 6-molybdoaluminate entities on an Mo/Al₂O₃ oxidic precursor », *Faraday Trans.*, vol. 94, no 7, p. 937, 1998, doi: 10.1039/a706359h.

- [10] S. Xie, K. Chen, A. T. Bell, et E. Iglesia, « Structural Characterization of Molybdenum Oxide Supported on Zirconia », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no 43, p. 10059-10068, nov. 2000, doi: 10.1021/jp002419h.
- [11] C. Caceres, « Effect of support on the surface characteristics of supported molybdena catalysts », *Journal of Catalysis*, vol. 122, no 1, p. 113-125, mars 1990, doi: 10.1016/0021-9517(90)90265-L.
- [12] S. Eaimsumang, P. Prataksanon, S. Pongstabodee, et A. Luengnaruemitchai, « Effect of acid on the crystalline phase of TiO₂ prepared by hydrothermal treatment and its application in the oxidative steam reforming of methanol », *Res Chem Intermed*, vol. 46, no 2, p. 1235-1254, févr. 2020, doi: 10.1007/s11164-019-04031-8.
- [13] N. Zhang et al. « Synthesis of Sulfur-Resistant TiO₂-CeO₂ Composite and Its Catalytic Performance in the Oxidation of a Soluble Organic Fraction from Diesel Exhaust », *Catalysts*, vol. 8, no 6, p. 246, juin 2018, doi: 10.3390/catal8060246.
- [14] J. R. Regalbuto et J.-W. Ha, « A corrected procedure and consistent interpretation for temperature programmed reduction of supported MoO₃ », *Catal Lett*, vol. 29, no 1-2, p. 189-207, 1994, doi: 10.1007/BF00814265.
- [15] T. Bhaskar, K. R. Reddy, C. P. Kumar, M. R. V. S. Murthy, et K. V. R. Chary, « Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia », *Applied Catalysis A: General*, vol. 211, no 2, p. 189-201, avr. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00874-7.
- [16] R. L. Corder et F. J. G. Llambias, « Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of MoO₃/Al₂O₃ and MoO₃/SiO₂ catalysts: Effect of the impregnation pH and molybdenum loading ».
- [17] R. López Cordero et A. López Agudo, « Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts », *Applied Catalysis A: General*, vol. 202, no 1, p. 23-35, juill. 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00449-X.
- [18] T. Klimova, O. Gutiérrez, L. Lizama, et J. Amezcua, « Advantages of ZrO₂- and TiO₂-SBA-15 mesostructured supports for hydrodesulfurization catalysts over pure TiO₂, ZrO₂ and SBA-15 », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 133, no 1-3, p. 91-99, sept. 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.04.019.

- [19] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, et Y. Román-Leshkov, « Insights into the catalytic activity and surface modification of MoO₃ during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no 8, p. 2660-2669, 2014, doi: 10.1039/C4EE00890A.
- [20] M. Shetty, K. Murugappan, T. Prasomsri, W. H. Green, et Y. Román-Leshkov, « Reactivity and stability investigation of supported molybdenum oxide catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of m-cresol », *Journal of Catalysis*, vol. 331, p. 86-97, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.07.034.
- [21] S. Wang, L. N. Bai, H. M. Sun, Q. Jiang, et J. S. Lian, « Structure and photocatalytic property of Mo-doped TiO₂ nanoparticles », *Powder Technology*, vol. 244, p. 9-15, août 2013, doi: 10.1016/j.powtec.2013.03.054.
- [22] E.-J. Kim et al. « Stabilizing role of Mo in TiO₂-MoO_x supported Ir catalyst toward oxygen evolution reaction », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 280, p. 119433, janv. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119433.
- [23] Xue, L. Yun, L. Li, Yin, et S. Kuocheng, « Enhanced Photoelectrochemical Properties from Mo-Doped TiO₂ Nanotube Arrays Film », *Coatings*, vol. 10, p. 75, janv. 2020, doi: 10.3390/coatings10010075.
- [24] Y. Xia, C. Rong, X. Yang, F. Lu, et X. Kuang, « Encapsulating Mo-Doped TiO₂ Anatase in N-Doped Amorphous Carbon With Excellent Lithium Storage Performances », *Frontiers in Materials*, vol. 6, févr. 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00001.
- [25] M. Shetty, K. Murugappan, W. H. Green, et Y. Román-Leshkov, « Structural Properties and Reactivity Trends of Molybdenum Oxide Catalysts Supported on Zirconia for the Hydrodeoxygenation of Anisole », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 5, no 6, p. 5293-5301, juin 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b00642.
- [26] T. Prasomsri, T. Nimmanwudipong, et Y. Román-Leshkov, « Effective hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates into unsaturated hydrocarbons by MoO₃ using low H₂ pressures », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no 6, p. 1732, 2013, doi: 10.1039/c3ee24360e.
- [27] S. Mundotiya et al. « Effect of Sodium on Ni-Promoted MoS₂ Catalyst for Hydrodesulfurization Reaction: Combined Experimental and Simulation Study », *Energy Fuels*, vol. 35, no 3, p. 2368-2378, févr. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c02879.

- [28] D. Zhao et al. « Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores », *Science*, vol. 279, no 5350, p. 548-552, janv. 1998, doi: 10.1126/science.279.5350.548.
- [29] D. Ishutenko, P. Nikulshin, et A. Pimerzin, « Relation between composition and morphology of K(Co)MoS active phase species and their performances in hydrotreating of model FCC gasoline », *Catalysis Today*, vol. 271, p. 16-27, août 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.11.025.
- [30] D. Solís-Casados, J. Escobar, I. G. Orozco, et T. Klimova, « Effect of Potassium Content on the Performance of CoMo/Al₂O₃-MgO-K₂O(x) Catalysts in Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no 5, p. 2755-2761, mars 2011, doi: 10.1021/ie100682x.
- [31] B. Katryniok et al. « Synthesis and characterization of zirconia-grafted SBA-15 nanocomposites », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no 22, p. 8159, 2011, doi: 10.1039/c0jm04588h.
- [32] O. Y. Gutiérrez, K. A. Romero, G. A. Fuentes, et T. Klimova, « New NiMo catalysts supported on ZrO₂-modified SBA-15 materials for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 162, Elsevier, 2006, p. 355-362. doi: 10.1016/S0167-2991(06)80927-4.
- [33] K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, et A. T. Bell, « Structure and Properties of Zirconia-Supported Molybdenum Oxide Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane », *Journal of Catalysis*, vol. 189, no 2, p. 421-430, janv. 2000, doi: 10.1006/jcat.1999.2720.
- [34] O. Y. Gutiérrez, E. Ayala, I. Puente, et T. Klimova, « Application of new ZrO₂-SBA-15 materials as catalytic supports: Study of intrinsic activity of Mo catalysts in deep HDS », *Chemical Engineering Communications*, vol. 196, no 10, p. 1163-1177, mai 2009, doi: 10.1080/00986440902831789.
- [35] J. Iglesias et al. « Zr-SBA-15 as an efficient acid catalyst for FAME production from crude palm oil », *Catalysis Today*, vol. 167, no 1, p. 46-55, juin 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.060.
- [36] J. Wisniewska, K. Grzelak, S.-P. Huang, I. Sobczak, C.-M. Yang, et M. Ziolek, « The influence of Zr presence in short channel SBA-15 on state and activity of metallic modifiers (Ag, Au, Cu, Fe) », *Catalysis Today*, vol. 356, p. 165-177, oct. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.05.012.

- [37] I. Shupyk et al. « The use of low-nuclearity oxoperoxo molybdenum species to achieve high dispersions on zirconia materials », *Applied Catalysis A: General*, vol. 325, no 1, p. 140-153, mai 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.03.033.
- [38] X. Zhang, D. He, Q. Zhang, Q. Ye, B. Xu, et Q. Zhu, « Selective oxidation of methane to formaldehyde over Mo/ZrO₂ catalysts », *Applied Catalysis A: General*, vol. 249, no 1, p. 107-117, août 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(03)00185-6.
- [39] X. Zhang, D.-H. He, Q.-J. Zhang, Q. Ye, B.-Q. Xu, et Q.-M. Zhu, « Characterization and catalytic performance of Zr-Mo-oxide catalysts for selective oxidation of methane to formaldehyde », *Composite Interfaces*, vol. 11, no 2, p. 153-167, janv. 2004, doi: 10.1163/156855404322971422.
- [40] P. Afanasiev, « On the metastability of ‘monolayer coverage’ in the MoO₃/ZrO₂ dispersions », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 47, no 2-3, p. 231-238, févr. 1997, doi: 10.1016/S0254-0584(97)80056-9.

CHAPITRE IV

Modification de la phase active de Mo

IV.1 Introduction

Après avoir étudié l'effet de différents supports sur les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène en HDO, la zircone a été identifiée comme le support le plus efficace. Le chapitre III a mis en évidence l'importance de la réductibilité du Mo^{6+} en Mo^{5+} et l'effet délétère de la réduction plus poussée en Mo^{4+} mais aussi l'effet positif de l'interaction Mo-Zr se traduisant par une température beaucoup plus faible de réduction du molybdène mesurée par TPR (environ 400°C), cet effet positif étant maximisé si l'ensemble du molybdène est concerné par cette interaction (un seul pic par TPR). Dans ce chapitre, notre attention s'est tournée vers la modification de la phase active d'un catalyseur Mo/ ZrO_2 afin d'accentuer cette interaction bénéfique Mo-Zr.

Dans la première partie de ce chapitre, le précurseur de Mo utilisé jusque-là, l'heptamolybdate d'ammonium, a été remplacé par un hétéropolyacide (HPA) de type $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Les HPA sont des précurseurs classiques du Mo utilisés en catalyse, notamment dans les réactions d'hydrotraitement comme l'HDS [1]–[5]. Parmi différents types d'hétéropolyanions, les hétéropolyanions à structure de Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (X : hétéroatome, M : métal et n : charge globale du groupe), représentée dans la Figure IV- 1, sont les plus répandus en raison de leurs stabilité thermique et différentes propriétés chimiques [6]. Dans ces travaux de thèse, ces composés ont été choisis particulièrement pour leurs propriétés rédox et leur facilité à se réduire [7], [8], qui pourraient être bénéfiques pour la réaction d'HDO. Ainsi, des catalyseurs à base d'oxydes de Mo supportés sur ZrO_2 et préparés à partir des deux précurseurs, l'heptamolybdate d'ammonium et l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, ont été comparés.

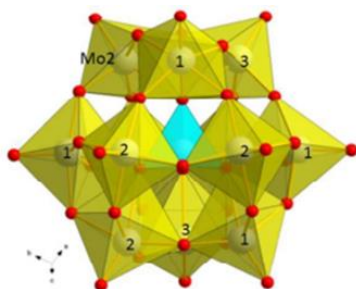


Figure IV- 1 : HPA monométallique de type Keggin, [9]

Dans la deuxième partie de ce chapitre, le catalyseur Mo/ ZrO_2 a été promu par l'étain. En effet, la littérature montre que l'étain ajouté à des catalyseurs de type Ni/ SiO_2 [10]–[12], Pd/ ZrO_2 [13] et Pt/ Al_2O_3 [14], forme des fortes liaisons avec les métaux Ni, Pd et Pt et permet d'améliorer

les performances catalytiques en HDO. L'étain pourrait donc modifier les interactions du catalyseur Mo/ZrO₂. De plus, l'étain est connu pour sa capacité à pouvoir réduire le molybdène, observée dans les réactions d'oxydation [15], [16]. En HDO de certains composés phénoliques (anisole, crésol, gaïacol), des catalyseurs massiques MoO₃-SnO₂ avec différents ratios de Mo/Sn ont été testés et ont montré une amélioration de l'activité et de la sélectivité en DDO grâce à de fortes interactions entre Mo et Sn qui ont permis d'augmenter la surface spécifique et d'améliorer les propriétés de réduction de MoO₃ [17]. Cependant, le dopage par l'étain de catalyseurs supportés à base de molybdène n'a pas encore été étudié pour cette réaction.

Enfin, le tungstène W a été sélectionné pour modifier la phase active des catalyseurs Mo/ZrO₂. La combinaison Mo-W a fait l'objet de diverses études en HDS [9], [18]–[21], et en HDO pour des catalyseurs carbures [22]–[24] et sulfures [25], [26]. Une amélioration de l'activité catalytique a été enregistrée dans tous les cas. En HDS [18], une meilleure sulfuration a été observée pour les deux éléments, attribuée à leur réduction plus facile lorsqu'ils sont introduits dans la formulation d'un même catalyseur. Cette réductibilité accrue pourrait être bénéfique en HDO pour des catalyseurs oxydes pour lesquels les sites actifs sont liés à la présence de Mo⁵⁺. La dernière partie de ce chapitre est donc dédiée à l'effet de l'incorporation de W dans les catalyseurs de Mo/ZrO₂.

IV.2 Effet de la modification du précurseur de Mo

Les catalyseurs Mo/ZrO₂ et SiMo₁₂/ZrO₂ ayant 10% en poids de Mo et préparés à partir d'heptamolybdate d'ammonium et de l'acide silicomolybdique ont été comparés dans cette partie.

IV.2.1 Synthèses de l'HPA H₄SiMo₁₂O₄₀ et du catalyseur SiMo₁₂/ZrO₂

La synthèse de H₄SiMo₁₂O₄₀ est conduite selon le protocole de Sanchez *et al.* [27] :

Une solution (A) est préparée en dissolvant 58,07 g de molybdate de disodium dihydraté (Na₂MoO₄, 2H₂O) dans 240mL d'eau distillée, obtenant ainsi une concentration de 1 mol L⁻¹ en ions MoO₄²⁻. 74 ml d'une solution d'acide nitrique concentré à 65% (14,4 mol L⁻¹) sont ensuite ajoutés.

Une solution (B) de concentration $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ en ions SiO_3^{2-} est obtenue en dissolvant 4,24 g de méta silicate de sodium Na_2SiO_3 dans 100 ml d'eau distillée.

La solution (B) est ajoutée goutte à goutte à la solution (A) conduisant à l'obtention d'une solution jaune contenant l'HPA. La solution ainsi obtenue est ensuite portée à 80°C pendant 40 min sous vive agitation, afin de réaliser l'isomérisation complète de la forme β de l'HPA en forme α , avant d'être refroidie à température ambiante.

L'acide silicomolybdique $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ est obtenu par extraction liquide-liquide dans une ampoule à décanter de capacité 500 ml, en ajoutant successivement des petits volumes égaux (30 ml) d'acide chlorhydrique et d'éther éthylique. Le mélange est agité vigoureusement, la pression étant périodiquement relâchée. La phase la plus dense appelée 'éthérate' et représentant le complexe éther-polymolybdates est récupérée progressivement dans un cristalliseur. Le volume total d'éther ajouté n'excède pas 200 ml.

Après addition d'un volume $V/2$ d'eau distillée (V étant le volume de l'éthérate), la solution est placée sous une sorbonne jusqu'à l'évaporation de l'éther, puis elle est mise à cristalliser à 4°C au réfrigérateur. Après quelques jours, de gros cristaux jaunes sont formés, correspondant à l'hydrate à 29 molécules d'eau. Ces cristaux sont récupérés et séchés à l'air pour obtenir finalement l'HPA $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{ H}_2\text{O}$.

Le catalyseur $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ est ensuite préparé par imprégnation à sec d'une solution aqueuse de l'HPA sur ZrO_2 . Après 3 h de maturation à température ambiante, le solide est séché à 100°C pendant 15h, sans calcination afin de préserver la structure de l'HPA.

L'analyse par ICP-OES a permis de confirmer que la teneur cible de 10% en poids de Mo a été atteinte sur ce catalyseur.

IV.2.2 Caractérisation des catalyseurs Mo/ZrO₂ (HMA) et SiMo₁₂/ZrO₂ (HPA)

IV.2.2.1 Propriétés texturales de Mo/ZrO₂ (HMA) et SiMo₁₂/ZrO₂ (HPA)

La Figure IV- 2 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote et la distribution de la taille des pores du support et des catalyseurs. Les isothermes sont toutes identiques et le diamètre moyen des pores reste centré autour de 8 nm. Les valeurs de surface spécifique et de volume poreux calculées par gramme de support et rapportées dans le Tableau IV- 1, sont proches de celles de ZrO_2 . Il est donc conclu que le changement du précurseur de Mo de HMA

à HPA plus acide, qui entraîne une diminution du pH de la solution d'imprégnation d'une valeur de 5,3 à 1,7, ne modifie pas la texture du support ZrO_2 .

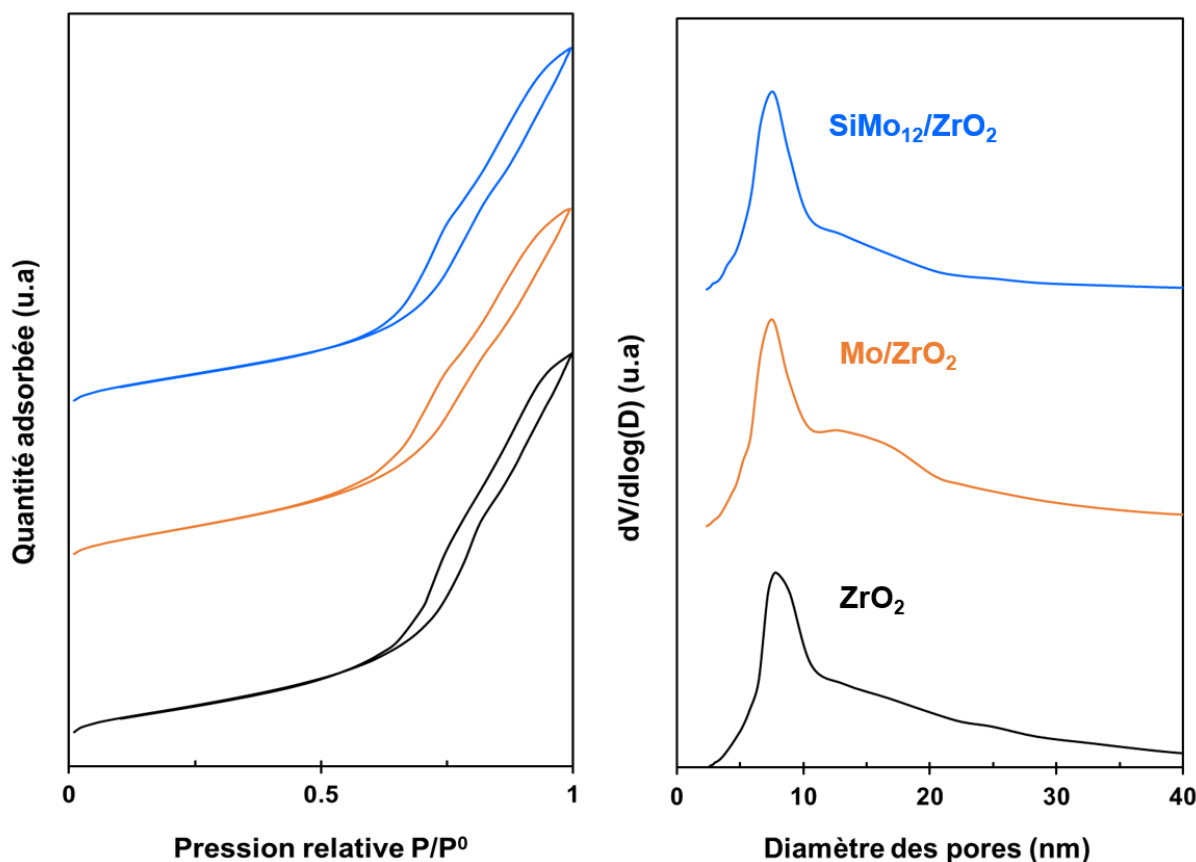


Figure IV- 2 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote et distribution poreuse du support et des catalyseurs Mo/ZrO_2 (calciné) et $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ (séché)

Tableau IV- 1 : Propriétés texturales du support et des catalyseurs Mo/ZrO_2 et $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ déterminées par BET/BJH

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
ZrO_2	98	0,30	8,0
Mo/ZrO_2	81 / 95*	0,25 / 0,29*	7,0
$\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$	88 / 103*	0,26 / 0,30*	7,0

* : valeurs calculées par gramme de support

IV.2.2.2 Nature et dispersion du molybdène dans les catalyseurs Mo/ZrO₂ (HMA) et SiMo₁₂/ZrO₂ (HPA)

Les diffractogrammes des catalyseurs sont proches de celui du support (Figure IV- 3). Les faibles pics de diffraction attribués à Zr(MoO₄)₂ et MoO₃ observés sur Mo/ZrO₂ préparé à partir d'HMA et calciné à 500°C n'apparaissent pas sur le spectre de SiMo₁₂/ZrO₂ issu de l'imprégnation par une solution d'HPA et séché sans calcination. Plusieurs paramètres de la méthode de synthèse sont responsables de cette différence. D'une part, le pH de la surface au point de charge zéro (PZC) peut affecter la dispersion pendant les étapes d'imprégnation et de maturation. Pour ZrO₂, le PZC est d'environ 6 [28]. Lorsque ce support est imprégné par une solution plus acide d'HPA (pH de 1,7) par rapport à HMA (pH de 5,3), il peut devenir plus chargé positivement, et serait donc plus efficace pour adsorber les espèces polymolybdates Mo₇O₂₄⁶⁻ et ainsi favoriser leur dispersion. D'autre part, le traitement thermique appliqué influe sur la nature des espèces. La formation de cristallites de MoO₃ et de Zr(MoO₄)₂ sur les solides aux fortes teneurs de Mo est favorisée pour des calcinations à hautes températures (> 450°C), ce qui est le cas de Mo/ZrO₂ [29]. Cependant, l'intensité des pics attribués à ces phases cristallisées est très faible, indiquant leur présence en petites quantités.

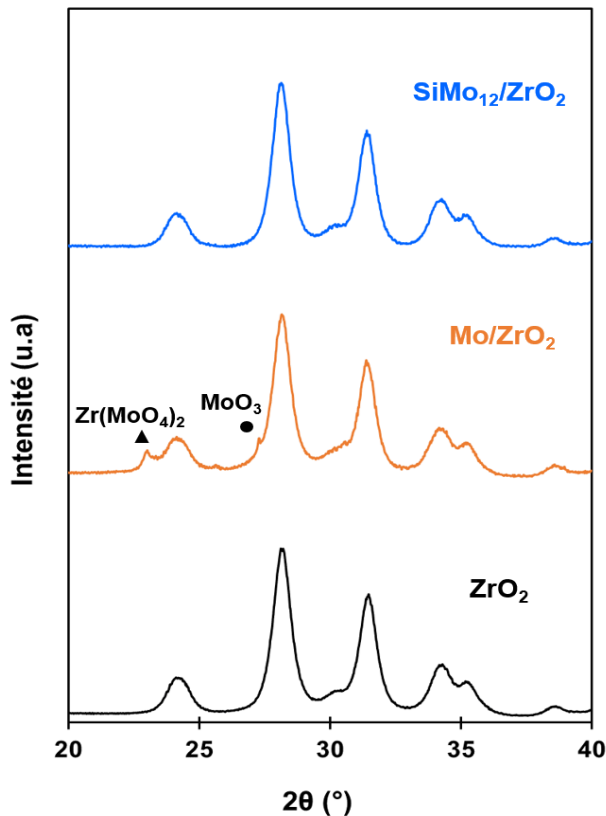


Figure IV- 3 : Diffractogrammes du support ZrO₂ et des catalyseurs Mo/ZrO₂ (calciné) et SiMo₁₂/ZrO₂ (séché)

Les spectres Raman des catalyseurs sont illustrés dans la Figure IV- 4. Les raies caractéristiques des cristallites de MoO_3 (815 et 991 cm^{-1}) et de $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (745 et 945 cm^{-1}) observées pour Mo/ZrO_2 ne sont pas détectées pour $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$, confirmant la meilleure dispersion du Mo sur ce catalyseur, en accord avec les résultats de DRX. En plus des pics du support, le spectre de $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ montre des raies à 978 , 956 et 248 cm^{-1} , qui correspondent à celles de l'HPA $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ comme l'indique le spectre de référence. Les raies principales aux nombres d'onde supérieurs à 900 cm^{-1} correspondent aux vibrations terminales symétriques Mo-O_t. On peut noter que la position de ces raies est légèrement affectée par le dépôt de l'HPA sur le support. Le pic à 248 cm^{-1} , attribué au mode de vibration Mo-O-Si, n'est pas sensible à la dispersion de l'HPA sur le support. La raie de l'HPA à 620 cm^{-1} , liée à la vibration des liaisons Mo-O-Mo, est masquée par celles de la zircone sur le catalyseur [19]. Il est donc déduit que la structure de Keggin de l'HPA est conservée sur la zircone après les étapes d'imprégnation et de séchage.

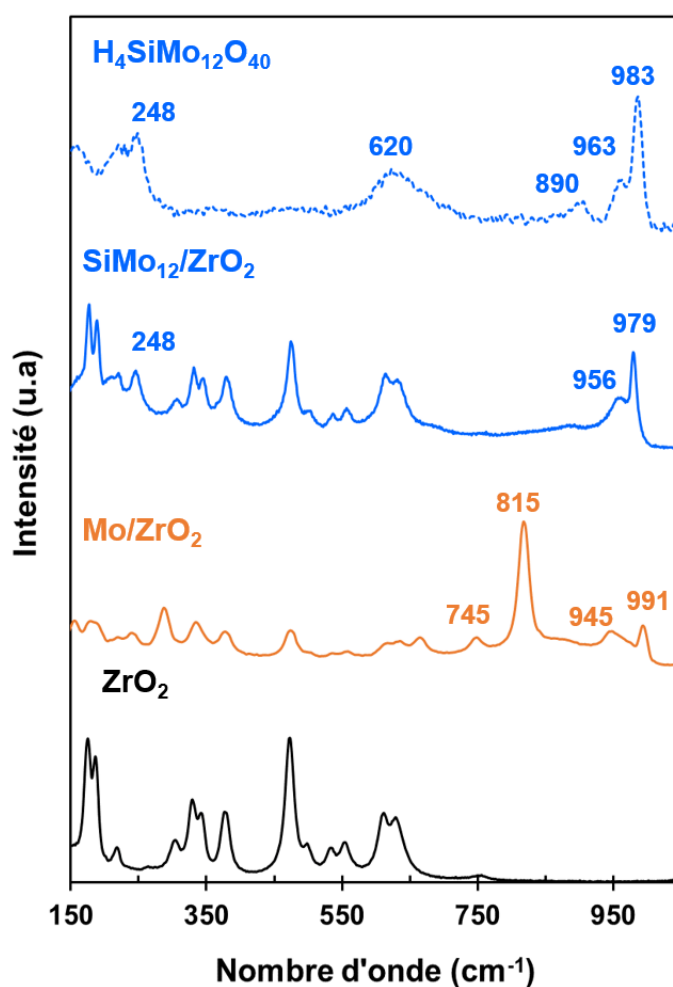


Figure IV- 4 : Spectres Raman du support, des catalyseurs Mo/ZrO_2 (calciné) et $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ (séché) et de l'HPA $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

IV.2.2.3 Etude de la réduction du molybdène dans les catalyseurs Mo/ZrO₂ (HMA) et SiMo₁₂/ZrO₂ (HPA)

IV.2.2.3.1 Etude par H₂-TPR

La Figure IV- 5 présente les profils de réduction des catalyseurs dans la gamme de température de 200 à 600°C, qui correspond à la zone de réduction de Mo⁶⁺ en Mo⁵⁺/Mo⁴⁺. Comme pour Mo/ZrO₂, les deux pics de consommation d'hydrogène associés à la réduction des espèces de type Zr(MoO₄)₂ à 407-417°C et de type MoO_x à 450°C, sont observés pour SiMo₁₂/ZrO₂. La similarité entre les profils TPR suggère que la structure de l'HPA n'est pas préservée sous l'effet de l'augmentation de la température, et qu'après sa destruction, les interactions entre les espèces de Mo et ZrO₂ deviennent très proches de celles de Mo/ZrO₂ préparé à partir d'HMA.

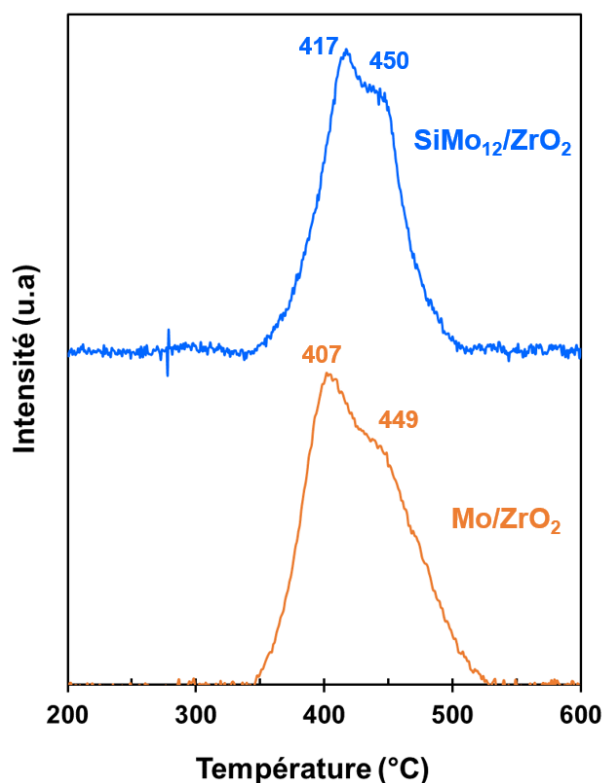


Figure IV- 5 : Profils de réduction par H₂-TPR des catalyseurs Mo/ZrO₂ (calciné) et SiMo₁₂/ZrO₂ (séché)

Afin de confirmer l'hypothèse formulée sur la stabilité de l'HPA suite aux résultats obtenus par TPR, des analyses de Raman *in situ* ont été effectuées pour étudier l'effet de la température sur la préservation ou non de l'HPA dans le catalyseur SiMo₁₂/ZrO₂. Des spectres ont été enregistrés chaque 100°C en chauffant sous une atmosphère d'argon avec une rampe de 10°C/min, et ont été tracés dans la Figure IV- 6. Il est observé que la structure de l'HPA

commence à changer dès 100°C. Avec l'augmentation de la température, la raie principale se déplace de 980 jusqu'à 1003 cm^{-1} . Ce déplacement a été attribué à la formation des polymolybdates [30]–[32], confirmée à 300°C par l'apparition d'une large raie à 850 cm^{-1} représentative des liaisons Mo-O-Mo de ces espèces. L'absence de remise à l'air empêchant l'hydratation pourrait expliquer la différence de position de la raie principale de 50 cm^{-1} par rapport aux polymolybdates observés sur le catalyseur 5 et 7 Mo/ZrO₂. Ainsi, cette analyse confirme la destruction de la structure de l'HPA dispersé à la surface de la zircone sous l'effet de la température.

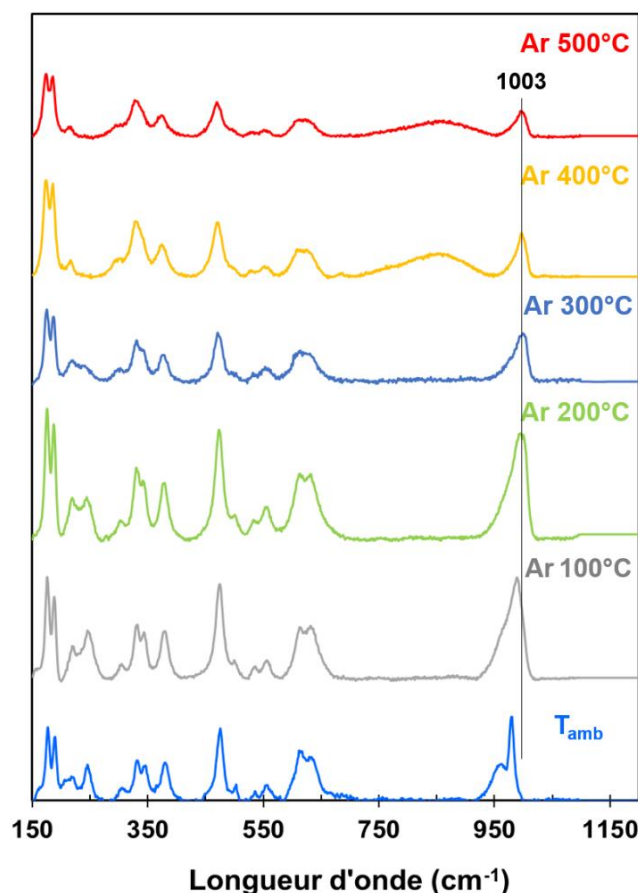


Figure IV- 6 : Spectres Raman in situ de SiMo₁₂/ZrO₂ obtenus en chauffant sous Argon

IV.2.2.3.2 Etude par XPS

Les catalyseurs avant et après réduction à 340°C sous 1 bar d'H₂ ont été analysés par XPS pour évaluer l'effet du changement de précurseur sur la réductibilité du Mo. Les spectres de la région Mo3d sont reportés dans la Figure IV- 7 et les pourcentages relatifs de Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ obtenus après décomposition sont donnés dans le Tableau IV- 2.

Il est à noter que 11% de Mo^{5+} sont déjà formés sur le catalyseur $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ séché, contrairement à Mo/ZrO_2 pour lequel seule l'espèce Mo^{6+} est détectée, ce qui peut être dû aux propriétés rédox de l'HPA, connu pour la réduction facile de Mo^{6+} en Mo^{5+} sans modification de la structure de Keggin [6], [8]. Après réduction, les quantités de Mo^{5+} augmentent et deviennent similaires (45 et 47%) pour les deux catalyseurs et les espèces Mo^{4+} sont formées en faible proportion (8 et 10%). La présence initiale de Mo^{5+} dans le catalyseur $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ ne modifie pas la réduction du Mo sous 1 bar d' H_2 .

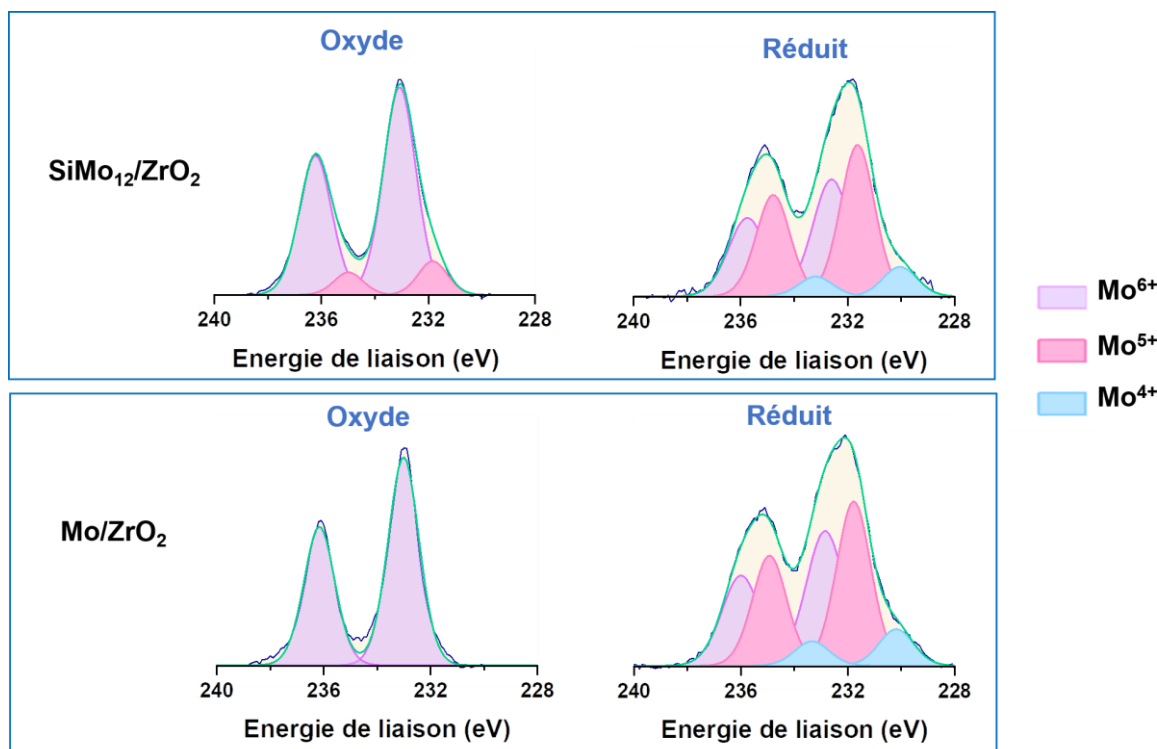


Figure IV- 7 : Spectres XPS de la région Mo3d des catalyseurs Mo/ZrO_2 (calciné) et $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ (séché) avant et après réduction sous 1 bar d' H_2

Tableau IV- 2 : Pourcentages relatifs de Mo^{6+} , Mo^{5+} et Mo^{4+} sur les catalyseurs Mo/ZrO_2 (calciné) et $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ (séché) avant et après réduction sous 1 bar d' H_2

	Catalyseurs oxydes			Catalyseurs réduits		
	% Mo^{6+}	% Mo^{5+}	% Mo^{4+}	% Mo^{6+}	% Mo^{5+}	% Mo^{4+}
Mo/ZrO_2	100	0	0	43	47	10
$\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$	89	11	0	47	45	8

IV.2.3 Evaluation des performances catalytiques de Mo/ZrO₂ (HMA) et SiMo₁₂/ZrO₂ (HPA)

Le Tableau IV- 3 regroupe les activités catalytiques et la distribution en produits de la réaction d'HDO du m-crésol à 340°C et sous 30 bar de pression totale pour les deux catalyseurs SiMo₁₂/ZrO₂ et Mo/ZrO₂. Les performances catalytiques sont très proches pour les deux catalyseurs, le changement de précurseur de Mo n'a donc pas eu d'impact significatif. Comme l'a montré les caractérisations effectuées sur SiMo₁₂/ZrO₂, la structure de Keggin de l'HPA est détruite sous l'effet de la température. Ce catalyseur une fois réduit présente ainsi des caractéristiques identiques à celles de Mo/ZrO₂ préparé à partir d'HMA, et mène donc aux mêmes performances catalytiques.

Tableau IV- 3 : Activités des catalyseurs Mo/ZrO₂ (calciné) et SiMo₁₂/ZrO₂ (séché) et sélectivités des produits de l'HDO du m-crésol (340°C, 30 bar, m/F = 45 g h mol_{crésol}⁻¹)

	Conversion (%)	k _{HDO} (mmol _{crésol} g ⁻¹ h ⁻¹)	Sélectivité (%)		
			Toluène	Méthyl cyclohexènes	Méthyl cyclohexane
Mo/ZrO ₂	60	19,7	91	9	<1
SiMo ₁₂ /ZrO ₂	63	21,8	91	9	<1

IV.3 Etude de catalyseurs MoSn/ZrO₂

IV.3.1 Synthèse des catalyseurs MoSn/ZrO₂

Des catalyseurs mixtes ayant différents ratios molaires Mo/Sn (1, 2, 4 et 15) avec 10% en poids de Mo ont été préparés par imprégnations à sec successives des précurseurs de molybdène (H₄SiMo₁₂O₄₀, 13 H₂O) puis d'étain sur ZrO₂. Deux précurseurs de Sn ont été utilisés (pour certains ratios) : SnCl₂, 2 H₂O et SnCl₄, 5 H₂O, possédant les états d'oxydation respectifs +II et +IV afin de mesurer l'influence du degré d'oxydation initial de Sn sur la réductibilité du Mo. Les pH de toutes les solutions à base d'étain imprégnées sur SiMo₁₂/ZrO₂ sont proches de 1. Après maturation pendant 3h, les catalyseurs ont été séchés à 100°C pendant 15h. Les solides

obtenus sont notés : MoSn x (2) pour ceux préparés à partir de SnCl_2 et MoSn x (4) pour ceux préparés à partir de SnCl_4 , x étant le ratio molaire de Mo/Sn.

Un catalyseur monométallique Sn/ZrO₂ contenant 10% en poids de Sn a également été préparé par la même méthode de synthèse à partir du précurseur $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

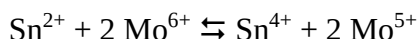
D'après les résultats de l'ICP-OES (Tableau IV- 4), la teneur en Mo des catalyseurs est inférieure à la valeur cible de 10% mais néanmoins identique pour tous les catalyseurs (environ 8%), montrant qu'il s'agit d'une erreur systématique de l'estimation de l'eau de cristallisation de l'HPA. Les calculs de masse molaire ont été faits pour $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ayant 13 molécules d'eau, sachant qu'il peut avoir jusqu'à 30 molécules [33]. Les ratios molaires Mo/Sn obtenus pour les catalyseurs mixtes sont toutefois très proches des valeurs cibles, suggérant que les quantités de Sn déposées sont également légèrement inférieures à celles calculées.

Tableau IV- 4 : % massiques de Mo et de Sn et ratios atomiques Mo/Sn déterminés par ICP des catalyseurs de la série Mo-Sn

	% pds Mo	% pds Sn	Mo/Sn
Sn/ZrO ₂	--	8,2	--
MoSn 1 (2)	7,4	8,8	1,0
MoSn 2 (2)	7,9	4,8	2,0
MoSn 4 (2)	8,2	2,6	3,9
MoSn 15 (2)	8,1	0,7	14,8
MoSn 2 (4)	8,2	5,0	2,0
MoSn 15 (4)	8,2	0,7	14,5

Différentes observations ont été faites pendant l'étape de synthèse et sont résumées dans la Figure IV- 8, sachant que le précurseur $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ est de couleur jaune.

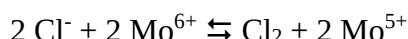
L'imprégnation par SnCl_2 conduit immédiatement à un changement de couleur du catalyseur de jaune au bleu foncé. Cette couleur bleue est due à la réduction du Mo^{6+} en Mo^{5+} , suffisante pour que la couleur passe du jaune au bleu [34]. En effet, dans le précurseur SnCl_2 , l'étain est sous forme de Sn^{2+} et donc facilement oxydable en Sn^{4+} en présence de molybdène Mo^{6+} susceptible de se réduire en Mo^{5+} selon l'équation suivante :



$$\text{Avec } E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = + 0,15 \text{ V et } E^0(\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}) = + 0,74 \text{ V}$$

Pour un ratio de Mo/Sn égal à 15, la couleur redevient jaune après séchage, suggérant une réoxydation du Mo sur ce catalyseur faiblement chargé en Sn.

Pour les solides préparés avec SnCl_4 , aucun changement visuel n'est observé pendant l'étape d'imprégnation, en raison de la présence d'étain sous forme Sn^{4+} . Par contre, la couleur du catalyseur MoSn 2 (4) devient bleue après séchage, qui est le catalyseur contenant le plus de chlore. Ceci peut s'expliquer par la formation de Mo^{5+} selon l'équation rédox :



$$\text{Avec } E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = + 1,36 \text{ V}$$

Pour MoSn 15 (4), la quantité de Cl^- présente est probablement trop faible pour former suffisamment de Mo^{5+} pour que le catalyseur change de couleur.

Imprégnation		Séchage	
Couleur bleue	Couleur jaune	Couleur bleue	Couleur jaune
MoSn 1 (2)	MoSn 2 (4)	MoSn 1 (2)	MoSn 15 (2)
MoSn 2 (2)	MoSn 15 (4)	MoSn 2 (2)	MoSn 15 (4)
MoSn 4 (2)		MoSn 4 (2)	
MoSn 15 (2)		MoSn 2 (4)	

Figure IV- 8 : Observations notées pendant l'étape de synthèse des catalyseurs $\text{MoSn } x/\text{ZrO}_2$

IV.3.2 Caractérisation des catalyseurs $\text{MoSn } x/\text{ZrO}_2$

IV.3.2.1 Propriétés texturales des catalyseurs $\text{MoSn } x/\text{ZrO}_2$

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote du support ZrO_2 et des catalyseurs, présentées dans la Figure IV- 9, sont toutes similaires, indiquant la conservation de la texture mésoporeuse du support après imprégnation. Les valeurs de surface spécifique, volume poreux et diamètres moyens des pores sont données dans le Tableau IV- 5.

La distribution poreuse des catalyseurs est représentée aussi dans la Figure IV- 9. Le diamètre moyen des pores de Sn/ZrO_2 et des catalyseurs mixtes ayant de faibles quantités d'étain ($\text{Mo}/\text{Sn}=15$) est centré autour de 8 nm, tout comme le support. Cependant, l'augmentation de

la teneur en Sn entraîne une variation importante de la mésoporosité qui n'est plus centrée autour d'un seul diamètre moyen de 8 nm, mais qui devient large et bimodale avec deux maxima à 8 et 17 nm. Cet effet est particulièrement marqué dans le cas du catalyseur MoSn 1 (2), contenant les plus grandes proportions de chlore et d'étain.

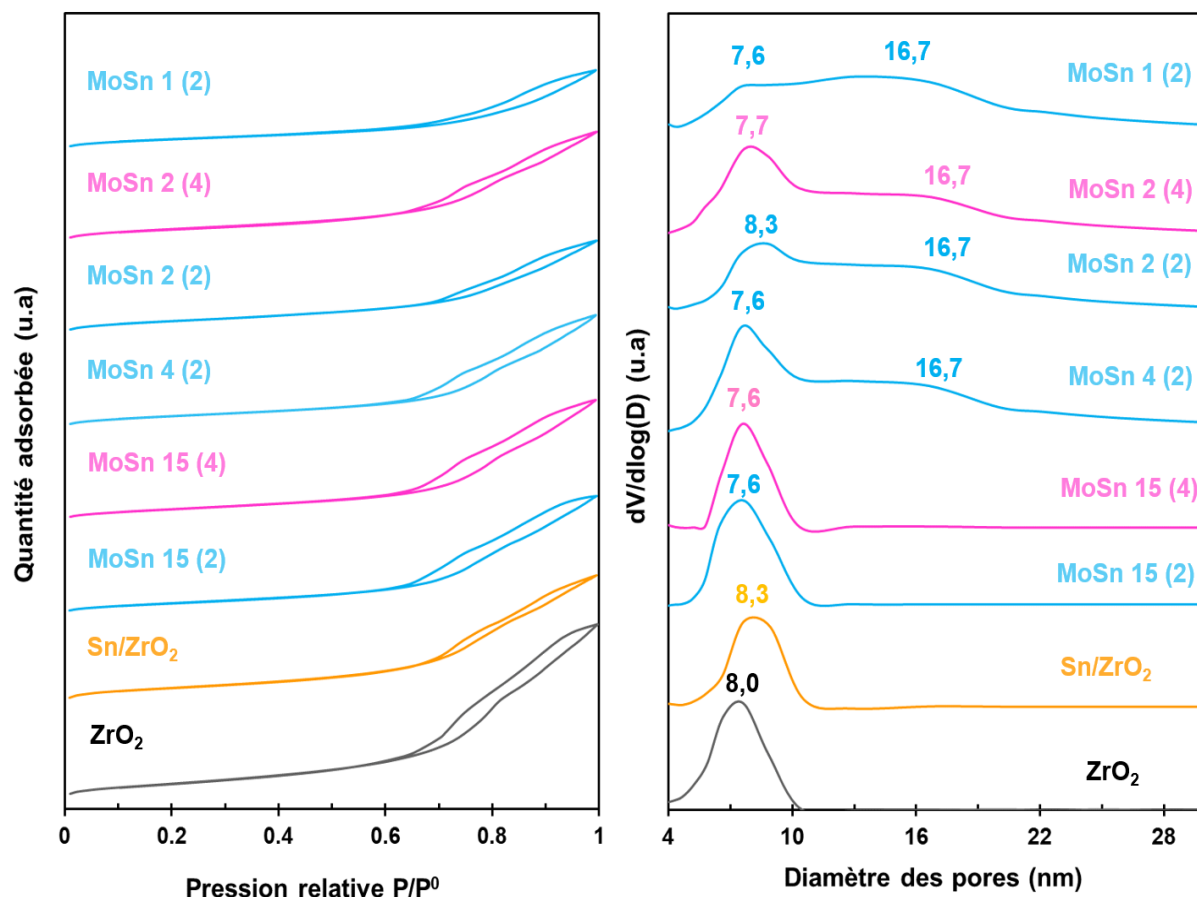


Figure IV- 9 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote et distribution poreuse du support ZrO_2 et des catalyseurs $MoSn x/ZrO_2$

Pour les catalyseurs mixtes MoSn, la surface spécifique et le volume poreux diminuent progressivement avec l'augmentation de la quantité de Sn. Le catalyseur MoSn 1 (2) ayant la teneur de Sn la plus élevée (8,8% en poids) a perdu 43% en S_{BET} et 50% en V_p par rapport à ZrO_2 , bien que le catalyseur Sn/ ZrO_2 à 10% ait conservé les propriétés texturales du support seul. En outre, les surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres moyens des pores des catalyseurs préparés avec $SnCl_2$ et $SnCl_4$ pour les mêmes ratios Mo/Sn sont proches. Le changement de précurseur de Sn a donc un effet limité sur les propriétés texturales des solides obtenus.

Tableau IV- 5 : Propriétés texturales du support ZrO₂ et des catalyseurs MoSn x/ZrO₂ déterminées par BET/BJH

	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
ZrO ₂	98	0,30*	8,0
Sn/ZrO ₂	73/84*	0,24/0,30*	8,3
MoSn 15 (2)	80/92*	0,23/0,26*	7,6
MoSn 4 (2)	77/91*	0,21/0,25*	7,6 et 16,7
MoSn 2 (2)	76/89*	0,17/0,20*	8,3 et 16,7
MoSn 1 (2)	56/74*	0,15/0,20*	7,6 et 16,7
MoSn 15 (4)	75/86*	0,23/0,26*	7,6
MoSn 2 (4)	71/86*	0,21/0,25*	7,7 et 16,7

* : valeurs calculées par gramme de support

IV.3.2.2 Nature et dispersion du molybdène et de l'étain dans les catalyseurs MoSn x/ZrO₂

La Figure IV- 10 présente les diffractogrammes du support et des catalyseurs. Tous les pics sont caractéristiques de ZrO₂ monoclinique. Aucun pic attribué aux cristallites de MoO₃ ou de SnO₂ n'est détecté, notamment les pics les plus intenses pour chacune de ces espèces attendus à 27,1 et 26,5° respectivement [17]. Ainsi, Mo et Sn sont bien dispersés sur le support malgré l'augmentation globale de la teneur métallique en Mo+Sn.

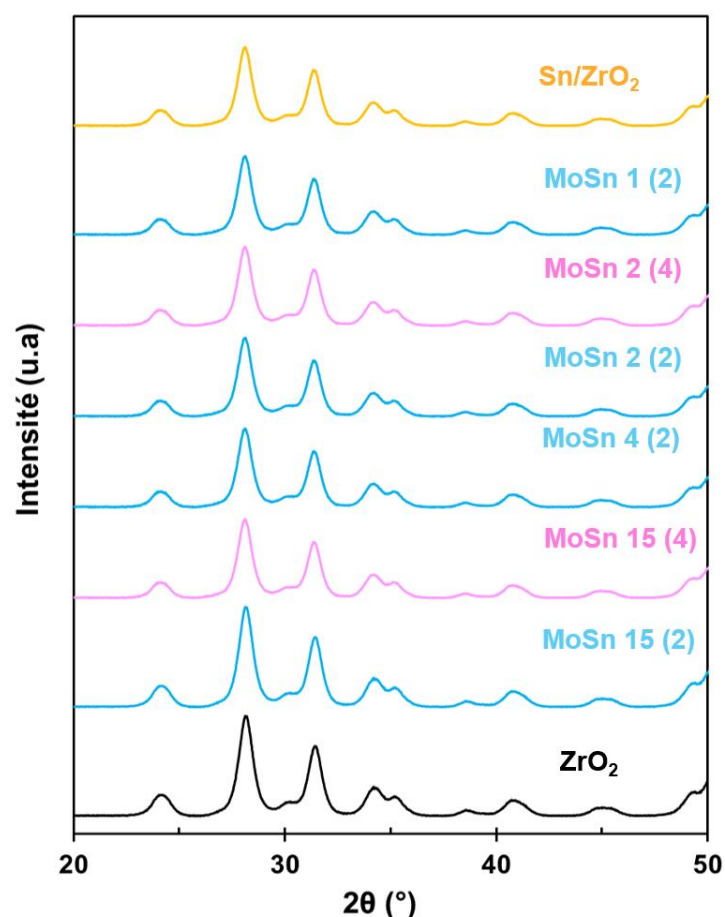


Figure IV- 10 : Diffractogrammes du support ZrO_2 et des catalyseurs $MoSn\ x/ZrO_2$

Afin de déterminer la nature des espèces de molybdène et d'étain présentes sur les catalyseurs, la spectroscopie Raman a été réalisée sur tous les échantillons. Pour les solides bleus, donc les catalyseurs mixtes ayant des ratios $Mo/Sn \leq 4$, aucun spectre exploitable n'a pu être obtenu, même en changeant les conditions opératoires de l'appareillage. En effet, il est connu dans la littérature que les échantillons aux couleurs foncées sont plus difficiles à analyser par Raman, puisqu'ils peuvent absorber le faisceau laser et provoquer une émission thermique et une décomposition de l'échantillon. Cette émission thermique apparaît comme un fond avec une large bande et empêche l'observation de vibrations utiles [35], [36].

Pour les autres catalyseurs, les spectres obtenus sont présentés dans la Figure IV- 11. Le spectre de Sn/ZrO_2 est identique à celui du support ZrO_2 . Ceci s'explique par le fait que les raies représentatives de SnO_2 , retrouvées principalement à 630 et 474 cm^{-1} environ [37], [38], sont masquées par celles de la zircone cristallisée. Les spectres des catalyseurs mixtes $MoSn\ 15\ (2)$ et $MoSn\ 15\ (4)$ montrent les raies principales caractéristiques de l'HPA ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) à environ 980, 960 et 890 cm^{-1} , la structure de Keggin étant donc conservée pour de faibles teneurs en étain.

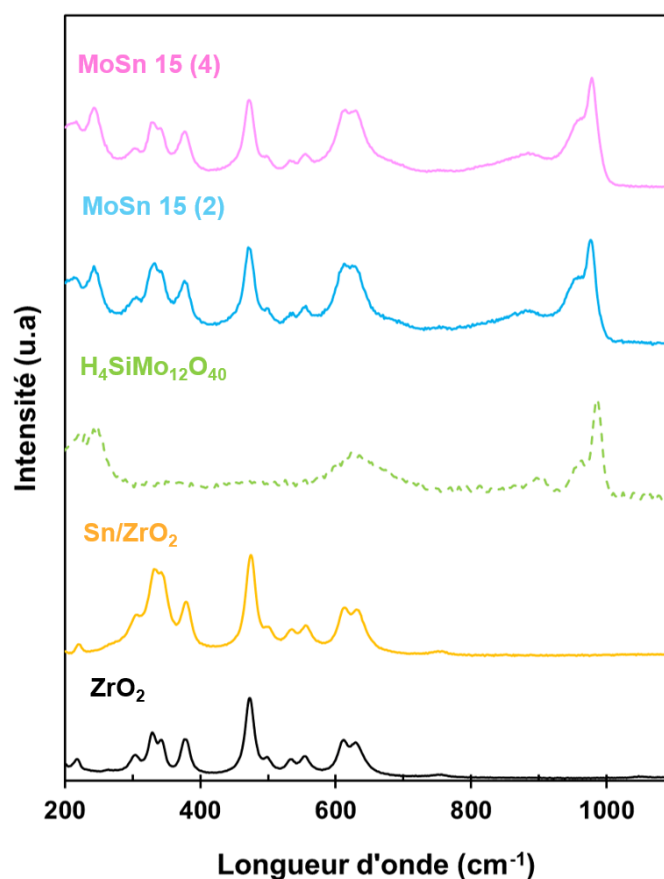


Figure IV- 11 : Spectres Raman du support ZrO₂, de l'HPA H₄SiMo₁₂O₄₀ et des catalyseurs MoSn 15 (2) et MoSn 15 (4)

IV.3.2.3 Etude de la réduction du molybdène dans les catalyseurs MoSn x/ZrO₂

IV.3.2.3.1 Etude par H₂-TPR

Les profils H₂-TPR des catalyseurs MoSn sont présentés dans la Figure IV- 12 et sont comparés à celui de 7 Mo/ZrO₂ (Chapitre III, Partie 4), dont la teneur en molybdène est proche des solides de la série étudiée. Pour Sn/ZrO₂, un pic très large est observé, centré sur environ 395°C. Le support ZrO₂ ne se réduisant pas à T < 600°C comme observé dans le chapitre précédent, ce pic est attribué à la réduction de Sn²⁺ en Sn (0) [39]. La quantité d'H₂ consommée par ce pic (0,5 mmol g⁻¹) correspond à la quantité requise pour réduire SnO (Sn²⁺) en Sn métallique Sn(0), soit 0,57 mmol g⁻¹.

Comme pour 7 Mo/ZrO₂, un seul pic de réduction est observé sur les profils de réduction des solides MoSn 15 (2) et (4), attribué aux espèces molybdène en interaction avec la zircone. Néanmoins, l'ajout d'une petite quantité d'étain a suffi à décaler le maximum de ce pic de

400°C à 466°C, montrant l'affinité de l'étain pour le molybdène. La quantité d'étain est trop faible pour que le pic associé à sa réduction soit observable.

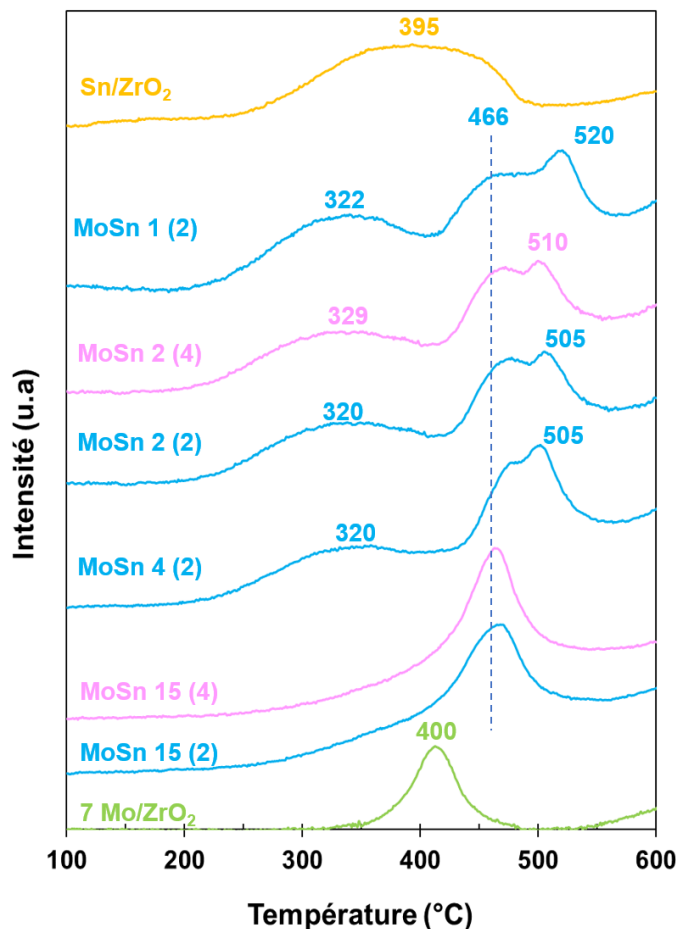


Figure IV- 12 : Profils de réduction H_2 -TPR des catalyseurs $MoSn/ZrO_2$

En plus de ce pic à 466°C, lorsque la teneur de Sn augmente ($Mo/Sn \leq 4$), indépendamment du précurseur $SnCl_4$ ou $SnCl_2$, un pic large centré sur 320°C attribué à la réduction de l'étain apparaît. L'intensité de ce pic augmente avec la teneur de Sn, en accord avec les valeurs de la quantité d' H_2 consommée rapportées dans le Tableau IV- 6. La température de ce pic étant plus faible que lorsque l'étain est déposé seul sur zircone, il semble que la présence de molybdène permette de réduire plus facilement l'étain. Le déplacement du pic de Sn vers des températures plus faibles a été vu dans les travaux de Mallesham *et al.* qui ont comparé le profil TPR d'un catalyseur Mo/SnO_2 ayant 10% en pds de Mo à celui de SnO_2 massif, testés dans la réaction d'acétalisation du glycérol [40]. Les auteurs proposent que la réduction plus facile de l'étain en présence de molybdène soit due aux modifications induites dans la structure de SnO_2 lorsque certains cations Sn^{4+} sont remplacés par des cations Mo^{6+} .

Un troisième pic est observable entre 505 et 520°C, attribué à la réduction plus difficile d'une autre espèce de Mo en interaction avec l'étain. En effet, aucune phase cristallisée de type MoO₃ n'a été mise en évidence dans les diffractogrammes des solides MoSn. Zhang *et al.* [41] ont remarqué un déplacement du pic de Mo vers des températures plus élevées sur des catalyseurs massiques MoO₃-SnO₂ ayant différents ratios de Mo/Sn. Ils attribuent cela à des interactions plus fortes entre les espèces d'oxyde de molybdène et l'étain, de type Mo-O-Sn, en accord avec des analyses EXAFS. La même tendance est obtenue lorsque Sn est ajouté à d'autres métaux tels que le nickel. Sur des catalyseurs Ni-Sn/SiO₂ (ratio atomique de Ni/Sn variant de 1 à 10), une augmentation de la température de réduction du Ni a été observée [11]. Les auteurs l'attribuent à des interactions fortes entre Ni et Sn sous forme d'alliages NiSn. L'ajout d'étain sur les catalyseurs à base de molybdène sur zircone montre à la fois une réduction facilitée de l'étain et une réduction à plus haute température des espèces molybdène. La présence d'étain perturbe donc, dès les basses teneurs en Sn, les interactions Mo-Zr.

Les catalyseurs mixtes ayant tous une teneur de Mo similaire aux alentours de 8% en poids, la quantité d'H₂ consommée par Mo, calculée à partir de l'aire des pics centrés sur 466°C et/ou 510°C, est identique pour tous les solides (0,3 mmol g⁻¹, Tableau IV- 6).

Tableau IV- 6 : Quantités d'H₂ consommées par Sn et Mo sur les catalyseurs MoSn x/ZrO₂

	Q(H ₂) : Sn (mmol g ⁻¹)	Q(H ₂) : Mo (mmol g ⁻¹)
MoSn 15 (2)	0,08	0,30
MoSn 4 (2)	0,12	0,30
MoSn 2 (2)	0,17	0,30
MoSn 1 (2)	0,23	0,30
MoSn 15 (4)	0,09	0,30
MoSn 2 (4)	0,16	0,30

IV.3.2.3.2 Etude par XPS

Des analyses XPS ont été faites sur les catalyseurs oxydes et réduits sous 1 bar d'H₂. La Figure IV- 13 présente les spectres décomposés de la région Mo3d des catalyseurs oxydes de couleur

bleue MoSn 1 (2), MoSn 2 (2), MoSn 2 (4) et MoSn 4 (2). Les énergies de liaisons et largeurs à mi-hauteur sont données dans le Tableau IV- 7. Les espèces réduites Mo^{5+} sont présentes sur tous les catalyseurs.

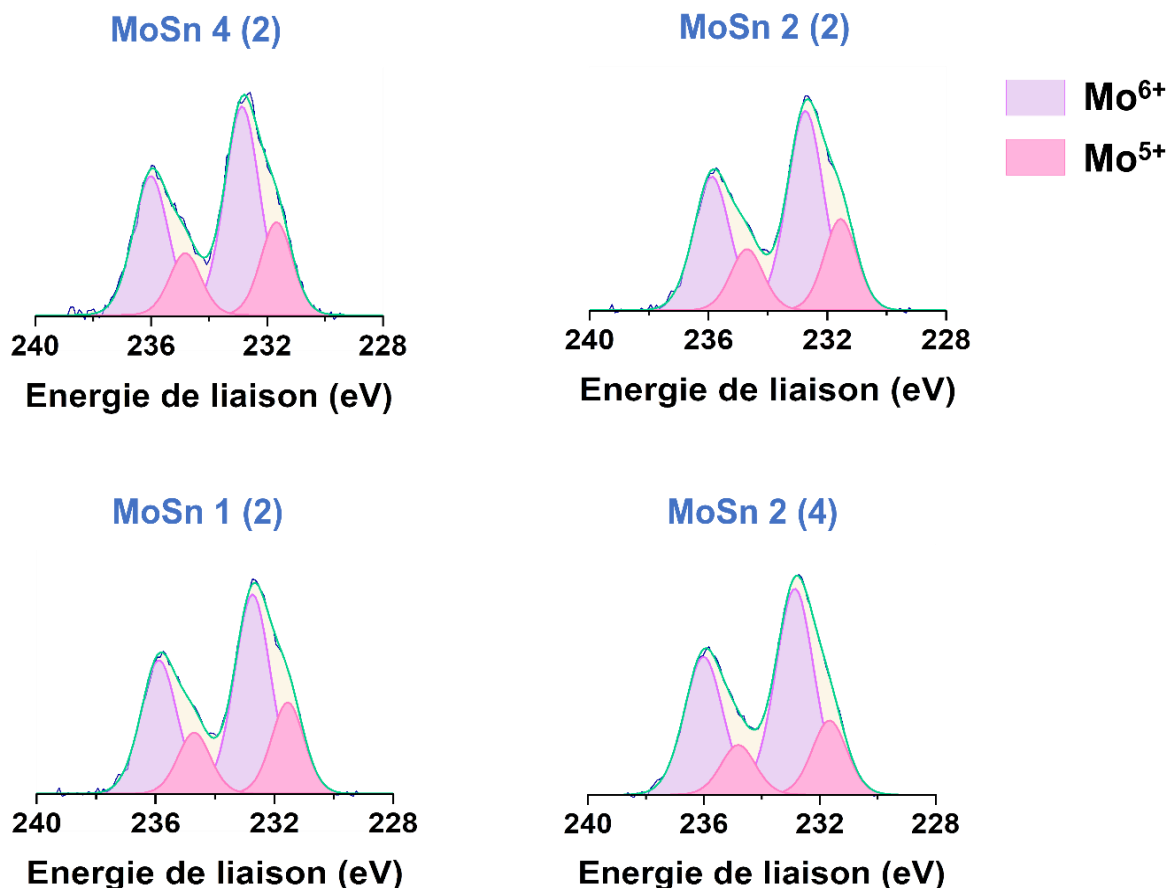


Figure IV- 13 : Spectres de la région Mo3d des catalyseurs MoSn x/ZrO_2 oxydes ($x \leq 4$)

La Figure IV- 14 montre les pourcentages relatifs des différents états d'oxydation du Mo sur les catalyseurs Mo-Sn séchés ayant des teneurs de Sn élevées ($\text{Mo}/\text{Sn} \leq 4$). Une quantité de Mo^{5+} de 25-29% est formée sur ces catalyseurs, en accord avec la couleur bleue observée pour ces échantillons. Ainsi, il apparaît que l'étain améliore la réduction du Mo. Le changement de précurseur de SnCl_2 à SnCl_4 n'a pas d'effet sur la quantité d'espèces réduites.

Tableau IV- 7 : Energies de liaison et fwhm de Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ des catalyseurs MoSn x/ZrO₂ oxydes et réduits sous 1 bar

	Energie de liaison (eV) (Fwhm (eV))					
	Oxydes			Réduits		
	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺
MoSn 15 (2)	--	--	--	232,9 (1,6)	231,8 (1,5)	230,2 (1,5)
MoSn 15 (4)	--	--	--	232,9 (1,5)	231,8 (1,3)	230,5 (1,3)
MoSn 4 (2)	232,7 (1,4)	231,6 (1,3)	--	232,7 (1,5)	231,6 (1,3)	230,1 (1,3)
MoSn 2 (2)	232,9 (1,6)	231,7 (1,4)	--	232,7 (1,4)	231,6 (1,3)	230,1 (1,3)
MoSn 2 (4)	232,9 (1,6)	231,7 (1,4)	--	232,7 (1,4)	231,7 (1,3)	230,3 (1,3)
MoSn 1 (2)	232,9 (1,4)	231,7 (1,3)	--	232,5 (1,3)	231,2 (1,2)	229,9 (1,2)

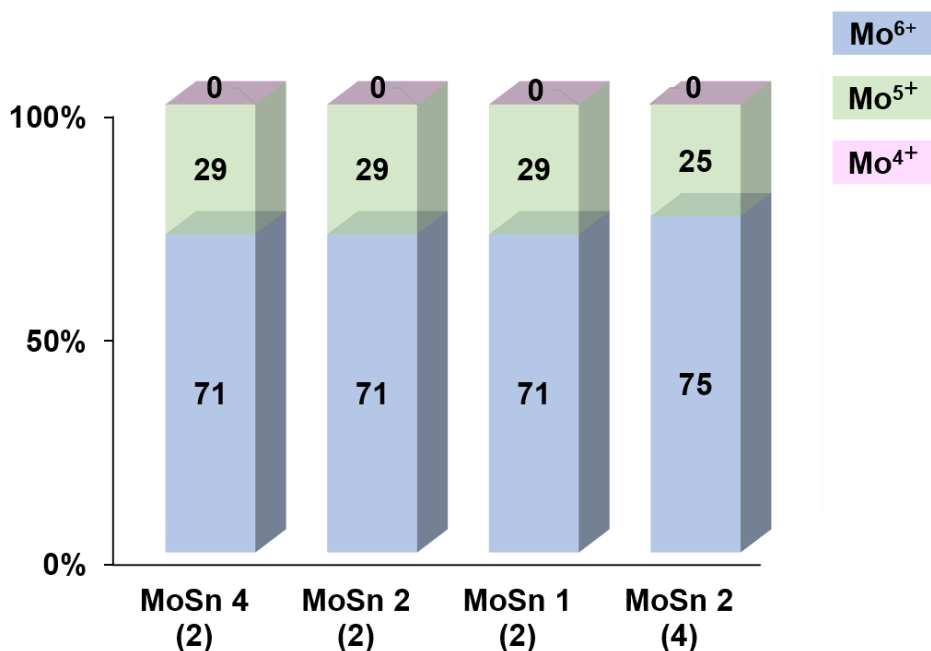


Figure IV- 14 : Pourcentages relatifs de Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ déterminés par XPS sur les catalyseurs MoSn x/ZrO₂ oxydes avec x ≤ 4

La Figure IV- 15 montre les spectres décomposés de Mo3d des catalyseurs MoSn x/ZrO₂ réduits sous 1 bar d'H₂ et les énergies de liaison et largeurs à mi-hauteur sont données dans le Tableau IV- 7.

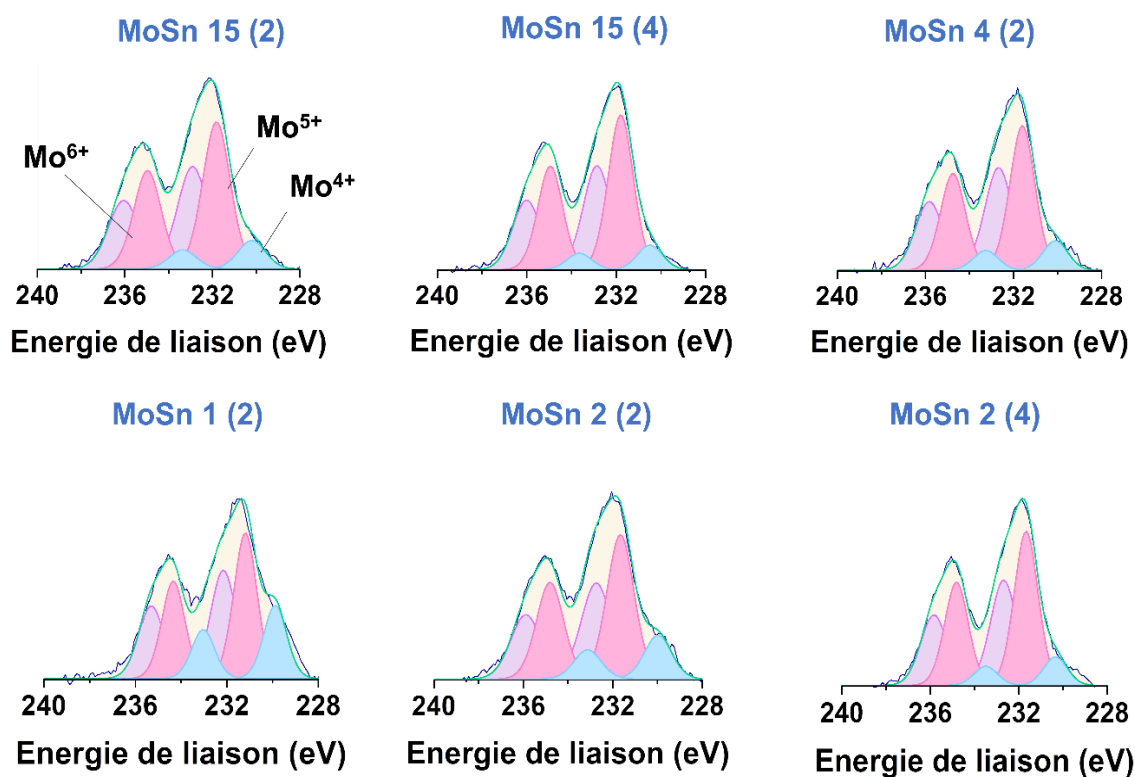


Figure IV- 15 : Spectres de décomposition de la région Mo3d des catalyseurs MoSn x/ZrO₂ réduits sous 1 bar d'H₂

Les pourcentages de Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ sont donnés dans la Figure IV- 16 et sont comparés aux pourcentages obtenus pour le catalyseur 7 Mo/ZrO₂ ayant une teneur en Mo similaire (Chapitre III, Partie 4). Dès l'ajout d'une faible quantité d'étain, la quantité de Mo⁶⁺ passe de 59% dans 7Mo/ZrO₂ à 40% pour MoSn 15 (2) et MoSn 15 (4), et continue à diminuer jusqu'à 35% pour MoSn 1 (2) contenant le plus d'étain. L'étain semble favoriser la réduction du molybdène en Mo⁵⁺, puisque le pourcentage de Mo⁵⁺ passe de 39% sur 7Mo/ZrO₂ à 50% dans le solide MoSn 15 (2) contenant le moins d'étain. Si la quantité de Mo⁵⁺ varie peu dans la série de catalyseurs MoSn (entre 43 et 52%), l'ajout d'étain entraîne une formation importante de Mo⁴⁺ (22% pour MoSn 1 (2) contre 10% pour MoSn 15 (2) et 2% pour 7 Mo/ZrO₂). Comme le montre le Tableau IV- 8, la proportion de Mo⁵⁺ par rapport au total d'espèces réduites ((Mo⁵⁺/Mo⁵⁺ + Mo⁴⁺) * 100) diminue progressivement en faveur de celle de Mo⁴⁺ et passe de 95% pour 7 Mo/ZrO₂ à 66% pour MoSn 1 (2). Pour un même ratio MoSn, les proportions de Mo⁴⁺ des catalyseurs préparés en utilisant SnCl₂ sont supérieures à celles des catalyseurs préparés en

utilisant SnCl_4 , ce qui montre que la présence de Sn (II) favorise la réductibilité du Mo (Tableau IV- 8).

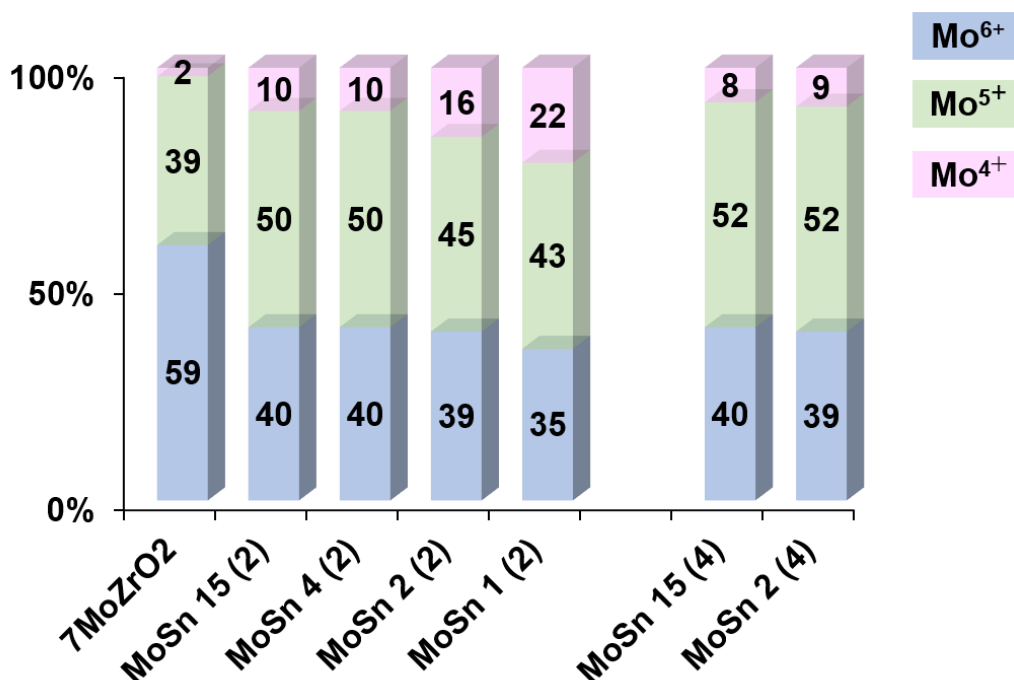


Figure IV- 16 : Pourcentages relatifs de Mo^{6+} , Mo^{5+} et Mo^{4+} déterminés par XPS sur les catalyseurs $\text{MoSn } x/\text{ZrO}_2$ et $7 \text{ Mo}/\text{ZrO}_2$ réduits sous 1 bar d' H_2

Tableau IV- 8 : Proportions de Mo^{5+} et de Mo^{4+} par rapport au total d'espèces réduites dans les catalyseurs $\text{MoSn } x/\text{ZrO}_2$ et $7 \text{ Mo}/\text{ZrO}_2$ réduits sous 1 bar

	Réduits sous 1 bar	
	Mo ⁵⁺ (%)	Mo ⁴⁺ (%)
7 Mo/ZrO ₂	95	5
MoSn 15 (2)	83	17
MoSn 4 (2)	83	17
MoSn 2 (2)	74	26
MoSn 1 (2)	66	34
MoSn 15 (4)	87	13
MoSn 2 (4)	85	15

Les pourcentages atomiques de molybdène et d'étain détectés par XPS sont présentés dans le Tableau IV- 9. 100% de l'étain est détecté, quel que soit le catalyseur. La présence d'étain nuit à la détection du molybdène dans les catalyseurs qui évolue entre 59 et 67 %, sauf aux faibles teneurs (Mo/Sn = 15) pour laquelle la détection se maintient à 94/100 %. Deux hypothèses peuvent expliquer cette plus faible détection : i) la présence de particules de MoO₂ cristallisées, en accord avec la réduction en Mo⁴⁺ ; ii) le recouvrement progressif du molybdène par l'étain.

La quantité de Mo⁵⁺ sur les catalyseurs réduits (exprimée en nombre de moles dans le réacteur), calculée en tenant compte de la détection par XPS, est également indiquée dans le Tableau IV- 9.

Tableau IV- 9 : Pourcentages atomiques XPS et théoriques (bulk) de Mo et Sn et nombre d'atomes de Mo⁵⁺ dans les catalyseurs MoSn x/ZrO₂ réduits sous 1 bar

	% atomiques Mo		% Mo détecté par XPS	% atomiques Sn		% Sn détecté par XPS	N(Mo ⁵⁺) x10 ¹⁹
	XPS	Bulk		XPS	Bulk		
7 Mo/ZrO ₂	3,6	3,0	100	--	--	--	5,0
MoSn 15 (2)	3,1	3,3	94	0,5	0,2	≈100	7,1
MoSn 4 (2)	2,2	3,3	67	1,0	0,9	≈100	4,9
MoSn 2 (2)	2,1	3,4	62	1,9	1,7	≈100	4,2
MoSn 1 (2)	1,9	3,0	59	3,2	3,0	≈100	3,5
MoSn 15 (4)	3,4	3,3	100	0,3	0,2	≈100	7,8
MoSn 2 (4)	2,1	3,3	64	1,8	1,7	≈100	4,9

La région Sn3d des catalyseurs réduits sous 1 bar (Figure IV- 17) a été analysée. La décomposition donne deux pics, le premier pour Sn3d_{5/2} entre 486,4 et 487,3 eV et le second pour Sn 3d_{3/2} entre 494,8 et 495,7, qui représentent les états d'oxydation Sn⁴⁺/Sn²⁺ non différenciés par XPS [15], [17], [39]. L'absence d'un pic entre 484 et 485 eV confirme que Sn(0) n'est pas formé sur ces catalyseurs réduits sous 1 bar. Ceci a également été vérifié pour le catalyseur MoSn 4 (2) réduit sous 30 bar d'H₂ (Figure IV- 17).

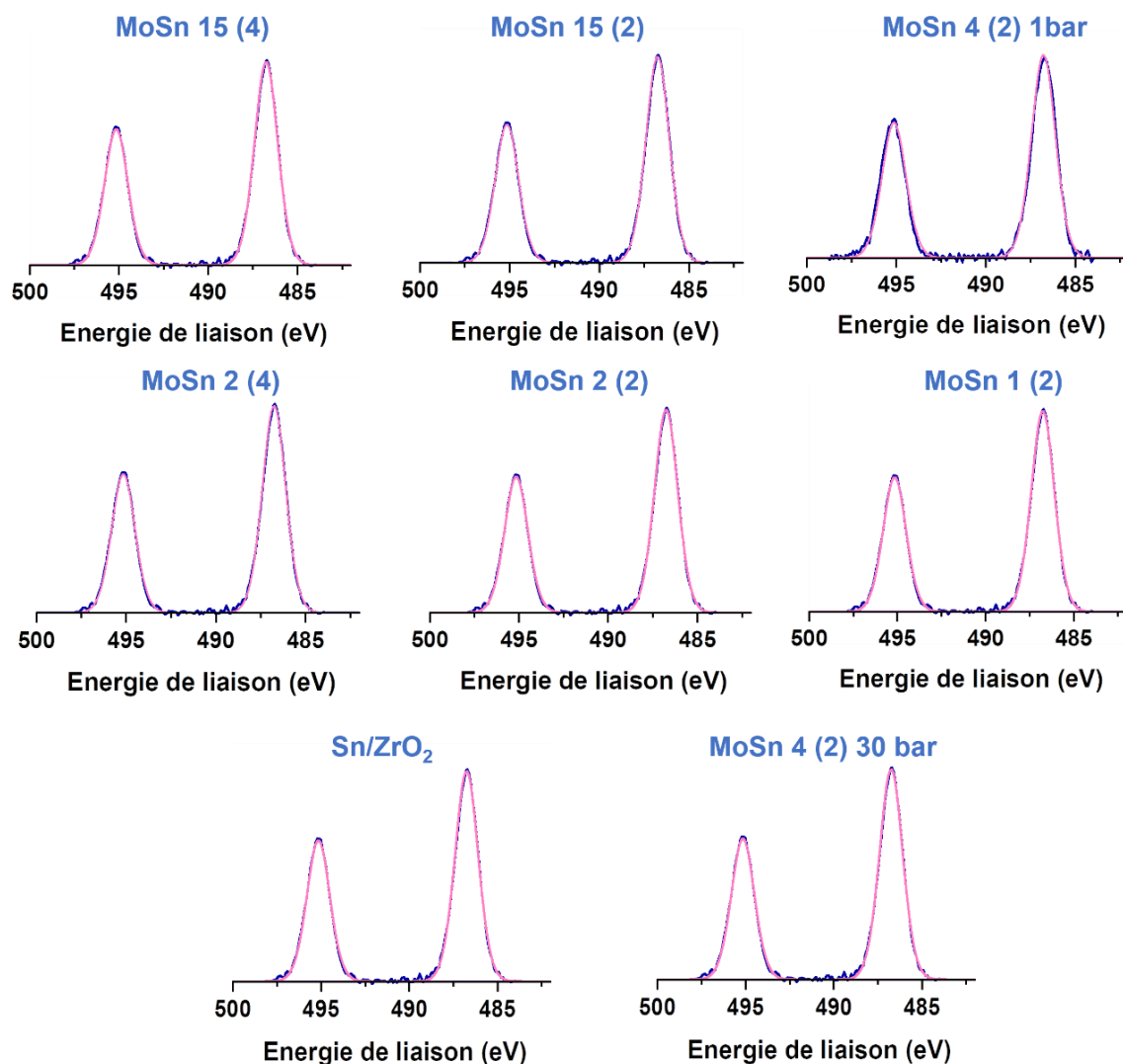


Figure IV- 17 : Décomposition XPS de la région Sn3d des catalyseurs MoSn x /ZrO₂ réduits sous 1 bar d'H₂ et de MoSn 4 (2) réduit sous 30 bar

Les spectres décomposés de la région O1s des catalyseurs réduits, présentés dans la Figure IV-18, montrent la présence de trois pics pour tous les solides, le premier entre 530,0 – 530,5 eV caractéristique des oxygènes du réseau cristallin de la zirconie (O_{réseau}), le deuxième entre 531,7 – 531,9 eV attribué à la présence de lacunes d'oxygène (O_{lacunes}), et le troisième entre 533,3 – 533,4 eV issu de la contribution des groupements -OH présents à la surface (O_{OH}) [17], [42], [43]. Les concentrations relatives des différentes contributions sont données dans le Tableau IV- 10.

L'oxygène du réseau cristallin est majoritaire pour les catalyseurs monométalliques (56%), ainsi que pour les mixtes aux faibles teneurs de Sn (Mo/Sn=15). L'augmentation de la quantité de Sn entraîne la formation de plus de lacunes d'oxygène et de groupes hydroxyles (OH), leurs pourcentages étant légèrement plus élevés pour les catalyseurs préparés avec SnCl₂

(respectivement 36 et 29% en lacunes et en groupes OH) qu'avec SnCl_4 (31 et 23%). Des travaux de la littérature sur les catalyseurs massiques $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ rapportent aussi l'observation par XPS de plus de lacunes d'oxygène et de groupes OH pour des rapports Mo/Sn faibles [15], [17]. Les auteurs proposent la formation de liaisons $\text{Sn-O-Mo-O}_{\text{lacunes}}$, qui pourraient être présentes sur les catalyseurs synthétisés dans ces travaux de thèse. L'augmentation de la quantité de lacunes peut être attribuée à la mobilité des oxygènes dans SnO_2 [44]. Lorsque l'étain est ajouté au molybdène, il est possible qu'il facilite l'échange d'oxygène entre les deux oxydes à base de molybdène et d'étain, permettant de mieux réduire l'étain et de créer des lacunes supplémentaires.

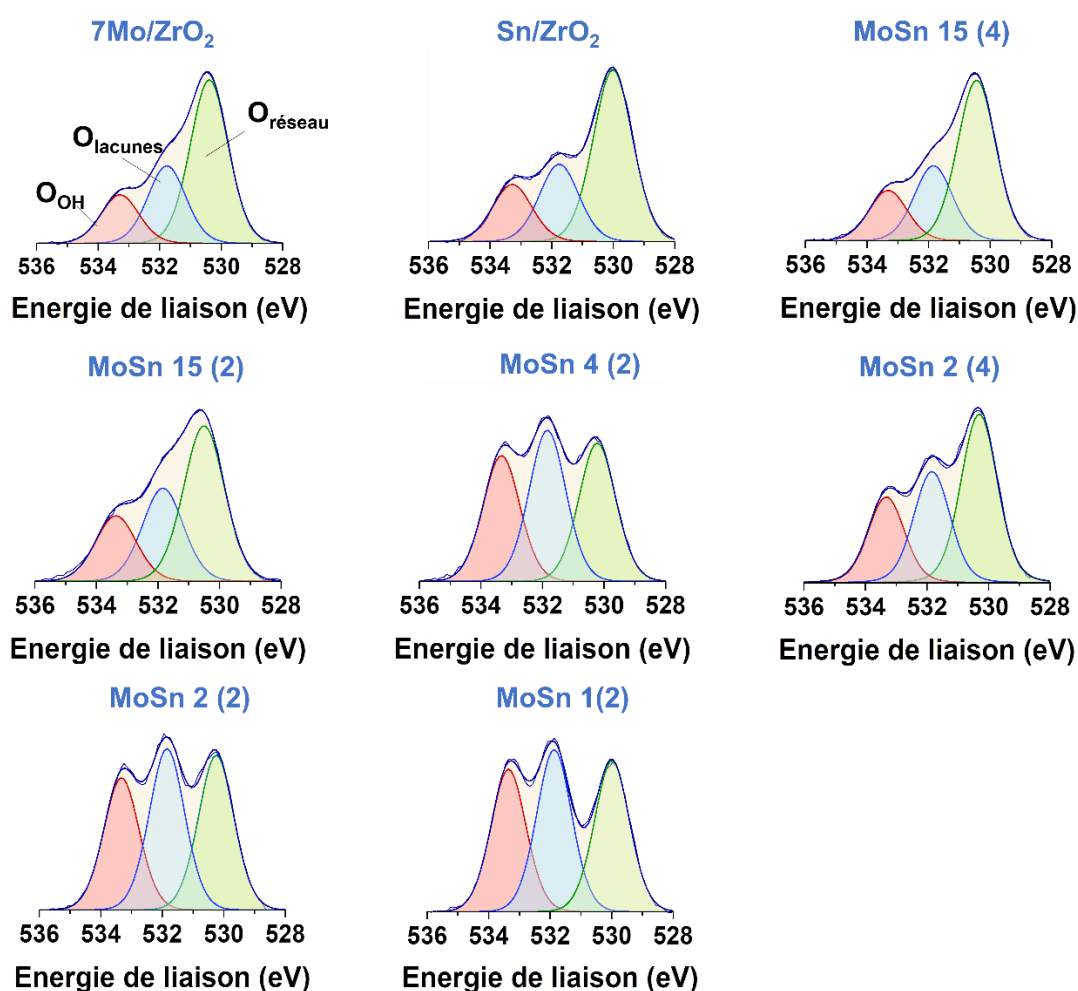


Figure IV- 18 : Spectres de décomposition de la région O1s des catalyseurs $\text{MoSn } x/\text{ZrO}_2$ et de $7\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ réduits sous 1 bar d' H_2

Tableau IV- 10 : Pourcentages relatifs des différentes espèces d'O obtenues par décomposition de la région O1s des catalyseurs MoSn x/ZrO₂ et 7Mo/ZrO₂ réduits sous 1 bar d'H₂

	% relatif O		
	O _{réseau}	% lacunes	O _{OH}
7Mo/ZrO ₂	56	27	16
Sn/ZrO ₂	56	25	19
MoSn 15 (2)	50	30	20
MoSn 15 (4)	56	26	18
MoSn 4 (2)	33	36	31
MoSn 2 (2)	35	36	29
MoSn 2 (4)	46	31	23
MoSn 1 (2)	33	36	31

IV.3.3 Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs MoSn x/ZrO₂

Les catalyseurs de la série Mo-Sn ont été testés durant 4h en HDO du m-crésol à 340°C sous 30 bar de pression totale et sont tous stables, comme observé dans la Figure IV- 19 où la conversion est tracée en fonction du temps de travail du catalyseur. Les résultats des tests catalytiques sont présentés dans le Tableau IV- 11.

Le catalyseur monométallique Sn/ZrO₂ est complètement inactif dans ces conditions d'HDO à 340°C et sous 30 bar d'H₂ (0% de conversion). Le catalyseur de référence utilisé pour cette série, 7 Mo/ZrO₂ présente un taux de conversion de 59%. Après l'ajout de Sn selon différents ratios de Mo/Sn (1 à 15), la conversion diminue très rapidement dès un très faible ajout d'étain (47% pour Mo/Sn = 15) jusqu'à devenir égale à 5% pour MoSn 1 (2). Les conversions des catalyseurs préparés avec SnCl₄ et SnCl₂ sont proches (47 et 49% pour Mo/Sn=15 d'une part et 11 et 17% pour Mo/Sn=2 d'autre part). Le tracé des activités catalytiques k_{HDO} (mmol_{crésol} g⁻¹ h⁻¹) en fonction du pourcentage d'étain permet de visualiser l'impact négatif de l'ajout d'étain

dès une faible quantité (Figure IV- 20). Ce résultat semble en accord avec les résultats obtenus par TPR qui avaient montré une modification des interactions Mo-Zr conduisant à un profil TPR déplacé vers les hautes températures.

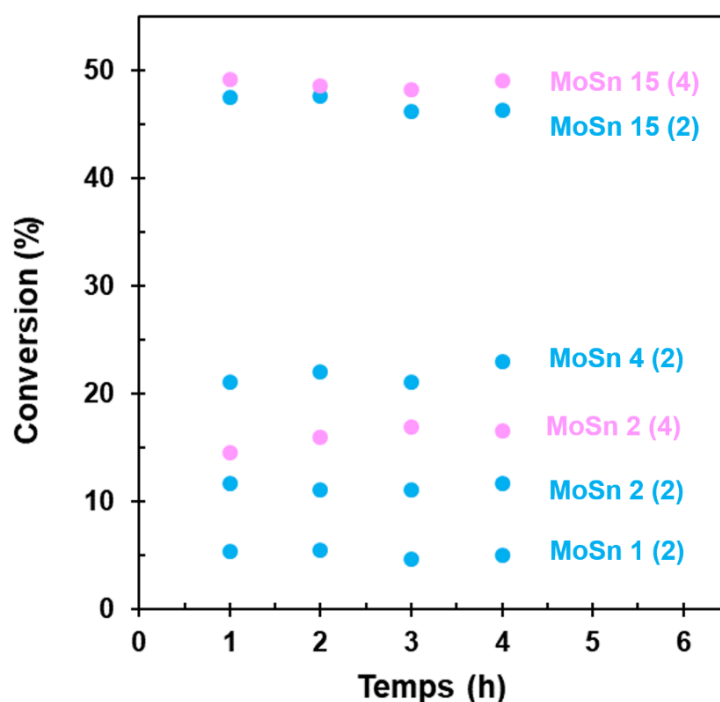


Figure IV- 19 : Conversion des catalyseurs MoSn x /ZrO₂ en fonction du temps de travail

Tableau IV- 11 : Activités catalytiques et sélectivités des produits de l'HDO du m -crésol (340°C, 30 bar, $m/F = 45 \text{ g h mol}_{\text{crésol}}^{-1}$) pour les catalyseurs MoSn x /ZrO₂ et 7Mo/ZrO₂

	Conversion (%)	k_{HDO} ($\text{mmol}_{\text{crésol}} \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	Sélectivité (%)		
			Toluène	Méthyl cyclohexènes	Méthyl cyclohexane
7Mo/ZrO ₂	59	21,0	96	4	<1
MoSn 15 (2)	47	14,0	94	6	<1
MoSn 4 (2)	22	5,5	93	5	2
MoSn 2 (2)	11	2,7	91	6	3
MoSn 1 (2)	5	1,2	81	14	5
Sn/ZrO ₂	0	0,0	--	--	--
MoSn 15 (4)	49	15,2	94	6	<1
MoSn 2 (4)	17	3,8	92	5	3

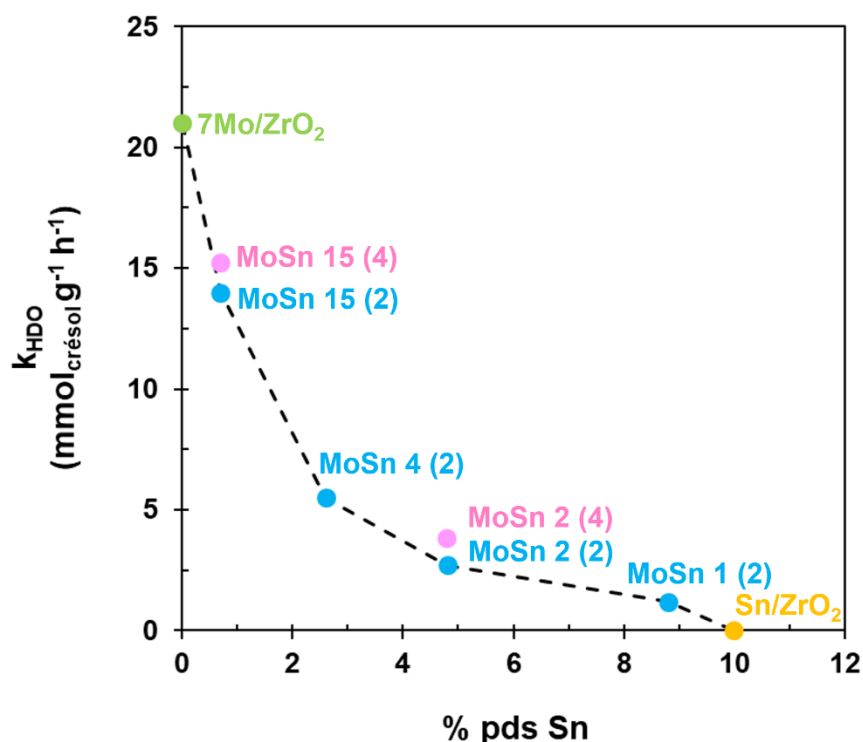


Figure IV- 20 : Evolution de k_{HDO} des catalyseurs MoSn x /ZrO₂ et 7Mo/ZrO₂ en fonction de la teneur en Sn

Les sélectivités au toluène formé par la voie DDO sont similaires pour tous les catalyseurs (91-94%) sauf pour MoSn 1 (2) dont la sélectivité est de 81%.

Les activités catalytiques k_{HDO} ont été tracées en fonction de la quantité de Mo⁵⁺ détectés par XPS et présents dans le réacteur (Figure IV- 21). Les activités des catalyseurs mixtes MoSn augmentent linéairement avec le nombre d'atomes N(Mo⁵⁺). Bien que ces différents solides à même teneur en molybdène présentent des pourcentages très voisins de réduction en Mo⁵⁺ (entre 43 et 50%), les quantités de N(Mo⁵⁺) varient dans une large gamme (entre 3,5 et 7,8 x 10¹⁹ atomes). En effet, ces valeurs sont calculées en tenant compte du pourcentage de détection du molybdène par XPS, qui diminue lorsque la quantité d'étain augmente (Tableau IV- 9). Ainsi, la quantité de molybdène accessible à la surface des solides semble diminuer. Dans la série de catalyseurs contenant de l'étain, la diminution d'activité peut donc être reliée à la difficulté d'accéder aux espèces actives en raison de leur recouvrement progressif par l'étain.

Le catalyseur 7 Mo/ZrO₂ présente une quantité de Mo⁵⁺ relativement faible par rapport à la série (5 x 10¹⁹ atomes) malgré 100% de détection du molybdène par XPS, en lien avec la plus faible réduction du molybdène en l'absence d'étain (39% de Mo⁵⁺). Cette quantité est voisine de celle du solide MoSn 4 (2), dont l'activité est environ 4 fois plus faible que celle de 7Mo/ZrO₂. Il semble donc qu'en plus du recouvrement par l'étain, la présence de cet élément

conduise à une diminution de l'activité intrinsèque du molybdène, en accord avec le décalage du premier pic de réduction vers les plus hautes températures pour les solides MoSn.

L'ajout d'étain sur un catalyseur Mo/ZrO₂ ne permet donc pas d'améliorer l'activité catalytique et la sélectivité dans la voie DDO, contrairement à ce qui a été observé pour les catalyseurs massiques MoO₃-SnO₂ testés en HDO de l'anisole dans les travaux de Diao et *al.* [17]. Dans le cas de catalyseurs supportés sur zircone, les interactions entre le molybdène et l'étain s'avèrent ainsi préjudiciables à l'activité catalytique.

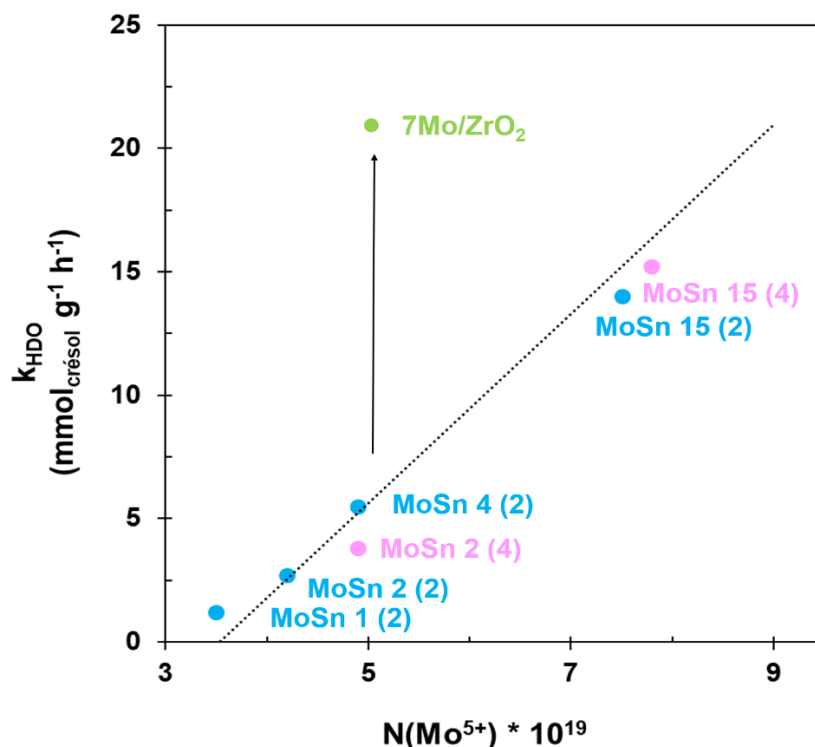


Figure IV- 21 : Evolution de k_{HDO} par gramme de catalyseur en fonction de $N(\text{Mo}^{5+})$ pour les catalyseurs MoSn x/ZrO_2 et 7 Mo/ZrO₂

IV.4 Etude de catalyseurs MoW/ZrO₂

IV.4.1 Synthèse des hétéropolyacides

L'acide silico-tungstique **H₄SiW₁₂O₄₀, 14 H₂O** est préparé selon le protocole de Rocchiccioli-Deltcheff *et al.* [45] : Une solution (A) est préparée en dissolvant 182 g de tungstate de sodium dihydraté Na₂WO₄, 2H₂O dans 300 mL d'eau distillée bouillante. 240 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (3 mol L⁻¹) sont ensuite ajoutés goutte à goutte sous forte agitation afin d'éviter la précipitation de l'acide tungstique, suivis par une solution (B) formée par dissolution de 11 g de métasilicate de sodium pentahydraté Na₂SiO₃, 5H₂O (soit 0,05 mol) dans 100 mL

d'eau. Enfin, 80 mL d'HCl (3 mol L⁻¹) sont directement ajoutés. Le mélange obtenu est porté à 90°C pendant 1h pour isomériser les espèces β formées en isomère α . Après refroidissement, l'acide silico-tungstique est extrait par addition d'éther éthylique et d'HCl. Similairement à l'acide silicomolybdique, un volume V/2 d'eau est ajouté à l'éthérate. Une fois l'éther évaporé, la solution est placée à 4°C jusqu'à la formation de cristaux incolores qui, après récupération et séchage, donnent les cristaux blancs correspondant à l'HPA H₄SiW₁₂O₄₀, 14 H₂O.

En se basant sur la méthode décrite par Nikulshina *et al.* [18], l'HPA mixte H₄SiMo₃W₉O₄₀, 10 H₂O est préparé en deux étapes : la première consiste à former un sel à structure de Keggin lacunaire β -Na₉SiW₉O₃₄H, auquel seront ajoutés les atomes de Mo dans la seconde étape, comme illustré dans la Figure IV- 22.

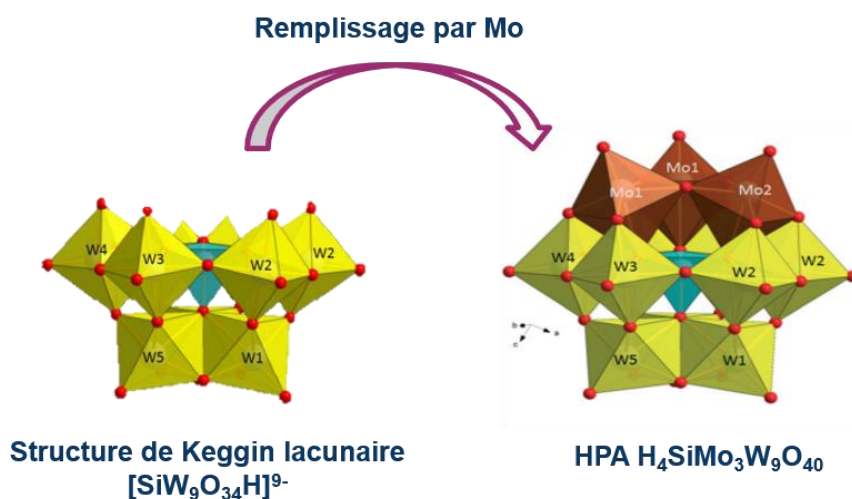


Figure IV- 22 : Préparation de H₄SiMo₃W₉O₄₀ à partir d'un sel à structure de Keggin lacunaire

Le sel de sodium du polyoxotungstate est préparé en dissolvant 12 g de métasilicate de sodium Na₂SiO₃, 5H₂O et 150 g de tungstate de sodium (Na₂WO₄, 2H₂O) dans 250 mL d'eau distillée froide à environ 12°C. 95 mL d'HCl (6 mol L⁻¹) sont ensuite ajoutés goutte à goutte à la solution vigoureusement agitée. Si un résidu de silice est observé, une étape de filtration est nécessaire. La solution est laissée sous agitation pendant 1h à température ambiante, puis mise dans le frigo à 4°C pour 2 jours jusqu'à précipitation du sel β -Na₉SiW₉O₃₄H. Dans une seconde étape, pour obtenir le sel mixte de potassium β -K₈SiMo₃W₉O₃₉, 60 mL d'HCl (12 mol L⁻¹) sont mélangés à 40 mL d'une solution de Na₂MoO₄ (1 mol L⁻¹). Puis 27 g du sel β -Na₉SiW₉O₃₄H sont ajoutés par fractions de 3 g. Après agitation de la solution jaune pâle obtenue pendant 1h, le sel mixte β -K₈SiMo₃W₉O₃₉ est précipité par l'ajout de 5g de chlorure de potassium KCl. Le solide est récupéré par filtration. Enfin, l'HPA mixte est obtenu en dissolvant le solide β -K₈SiMo₃W₉O₃₉

dans de l'eau distillée et en effectuant une extraction liquide-liquide à l'éther et l'HCl, comme décrit précédemment. Des cristaux de β - $\text{H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ sont formés après cristallisation à 4°C.

Contrairement à la synthèse de l'HPA $\text{H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$, la préparation des HPA **$\text{H}_4\text{SiMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$** et **$\text{H}_4\text{SiMo}_9\text{W}_3\text{O}_{40}$** à partir des sels lacunaires de Mo ou de W n'est pas possible, puisqu'une structure de Keggin avec plus que 3 atomes vacants n'est pas stable. Ainsi, une nouvelle voie de synthèse a été élaborée par Kokliukhin *et al.* [21] en utilisant les HPA monométalliques $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ comme matériaux de départ. Dans un premier temps, ces HPA monométalliques sont dissous dans de l'eau distillée selon les proportions suivantes :

- Pour $\text{H}_4\text{SiMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$: 4,12 g d' $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et 6,21 g d' $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sont dissous dans 40 mL d'eau distillée
- Pour $\text{H}_4\text{SiMo}_9\text{W}_3\text{O}_{40}$: 6,62 g d' $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et 3,44 g d' $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sont dissous dans 48 mL d'eau distillée.

Les solutions jaunes obtenues sont chauffées à 80°C pendant 1 h. Ensuite, de l'hydroxyde de potassium est ajouté en petites portions jusqu'à ce que le pH des solutions soit égal à 4. Dans les deux cas, les solutions deviennent légèrement verdâtres. Elles sont maintenues 30 min supplémentaires à 80°C, puis refroidies à température ambiante. Après une extraction liquide-liquide avec du diéthyl éther et de l'HCl, les HPA cristallisés sont obtenus grâce à une étape de cristallisation effectuée à 4°C.

La formation des HPA a été vérifiée par spectroscopie Raman et sera présentée dans la suite de cette partie.

IV.4.2 Synthèse des catalyseurs Mo-W/ZrO₂

Les catalyseurs mixtes MoW et monométallique à base de W ont été préparés par imprégnation à sec des solutions d'HPA mixtes et de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, 14 H_2O selon la même méthode de synthèse appliquée dans ce chapitre (sans calcination). Ils sont notés $\text{SiMo}_9\text{W}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{SiMo}_6\text{W}_6/\text{ZrO}_2$, $\text{SiMo}_3\text{W}_9/\text{ZrO}_2$ et $\text{SiW}_{12}/\text{ZrO}_2$.

Pour analyser l'effet de la proximité de Mo et W à l'échelle atomique dans les réactions d'HDO, d'autres catalyseurs mixtes Mo+W avec les mêmes ratios Mo/W ont été synthétisés à partir de mélanges d'HPA monométalliques. Les solutions d'imprégnation ont donc été préparées en dissolvant les quantités adéquates des HPA $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ dans un volume d'eau égal au volume poreux de la zircone. La même procédure de synthèse est appliquée et les catalyseurs obtenus sont notés : $\text{Si}(\text{Mo}_9+\text{W}_3)/\text{ZrO}_2$, $\text{Si}(\text{Mo}_6+\text{W}_6)/\text{ZrO}_2$ et $\text{Si}(\text{Mo}_3+\text{W}_9)/\text{ZrO}_2$.

IV.4.3 Caractérisation des catalyseurs Mo-W/ZrO₂IV.4.3.1 Propriétés texturales des catalyseurs Mo-W/ZrO₂

Les résultats de l'ICP-OES (Tableau IV- 12) ont permis de vérifier les teneurs massiques de Mo et de W des catalyseurs. 10% en poids total de Mo+W ont bien été déposés sur le support.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'N₂ des solides sont tracées dans la Figure IV- 23. Comme pour SiMo₁₂/ZrO₂, l'isotherme de SiW₁₂/ZrO₂ est identique à celle du support, indiquant que l'ajout de 10% en poids de W ne modifie pas les propriétés texturales de ZrO₂. De même, les isothermes de tous les catalyseurs mixtes ressemblent étroitement à celle du support, confirmant la conservation de sa texture mésoporeuse. La distribution poreuse de ces solides, présentée dans la Figure IV- 23, montre effectivement des diamètres moyens de pores tous centrés sur 7,5 nm. En revanche, pour le catalyseur SiMo₉W₃/ZrO₂ un pic d'intensité plus faible apparaît à 4,5 nm, dû probablement au bouchage de certains pores.

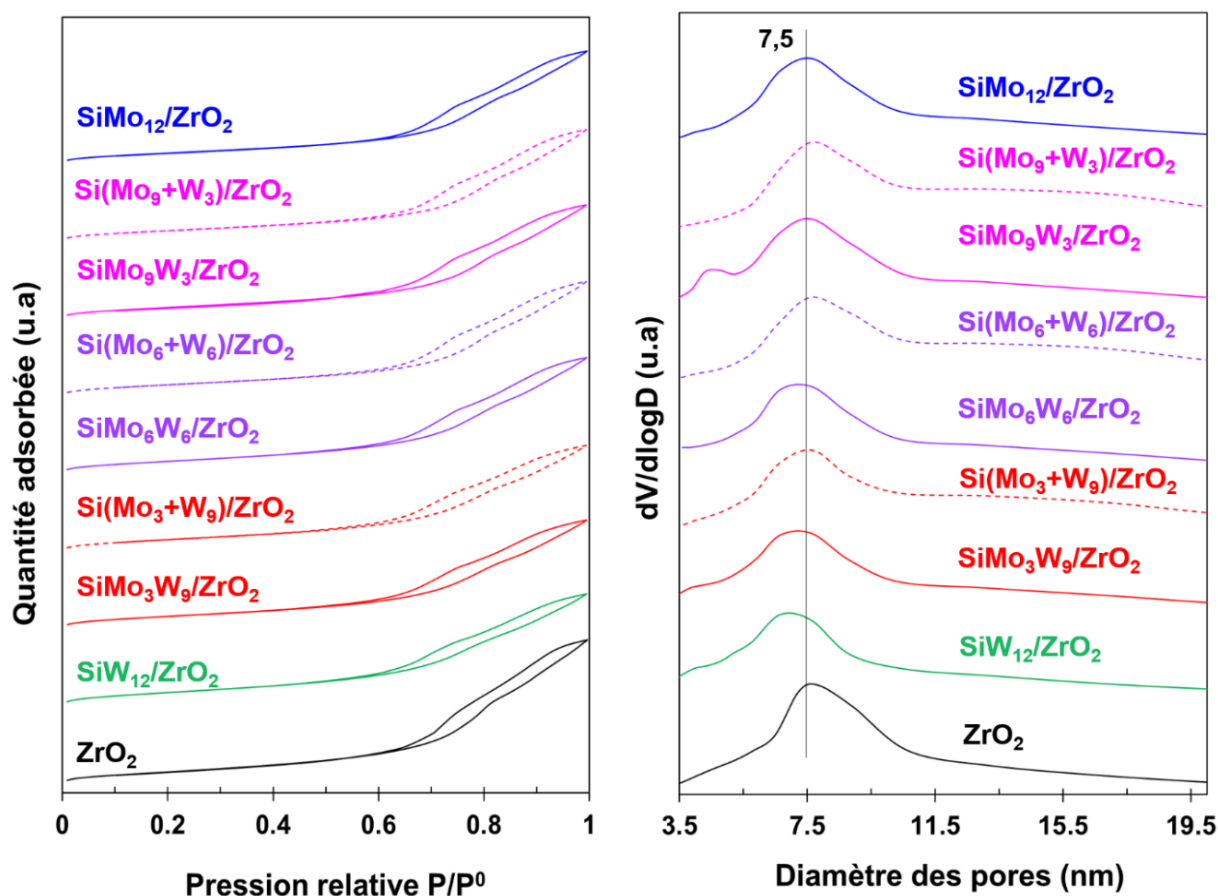


Figure IV- 23 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote et distribution poreuse des catalyseurs de MoW et Mo+W/ZrO₂

CHAPITRE IV : Modification de la phase active de Mo

Les valeurs de surface spécifique, volume poreux et diamètre moyen des pores, déterminées et rapportées dans le Tableau IV- 12 sont toutes proches de celles du support, confirmant que les propriétés texturales du support ne sont pas impactées par la présence des HPA.

Tableau IV- 12 : Teneurs massiques de Mo et W et propriétés texturales des catalyseurs Mo-W/ZrO₂

	Mo (% pds)	W (% pds)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
ZrO ₂	--	--	98	0,28	8,0
SiMo ₁₂ /ZrO ₂	10,0	--	88	0,26	7,6
SiMo ₉ W ₃ /ZrO ₂	6,0	4,0	93	0,27	7,6
Si(Mo ₉ +W ₃)/ZrO ₂	6,1	4,3	90	0,26	8,0
SiMo ₆ W ₆ /ZrO ₂	3,4	6,6	99	0,26	7,6
Si(Mo ₆ +W ₆)/ZrO ₂	3,2	6,3	93	0,26	8,0
SiMo ₃ W ₉ /ZrO ₂	1,5	8,5	98	0,25	7,6
Si(Mo ₃ +W ₉)/ZrO ₂	1,6	8,7	95	0,25	8,0
SiW ₁₂ /ZrO ₂	--	10	106	0,26	7,6

IV.4.3.2 Nature et dispersion du molybdène et du tungstène dans les catalyseurs Mo-W/ZrO₂

Les diffractogrammes de tous les catalyseurs, présentés dans la Figure IV- 24, montrent uniquement les pics attribués à la phase cristalline du support ZrO₂. L'absence de pics correspondant à MoO₃ et WO₃ suggère que le Mo et le W sont bien dispersés sur le support dans tous les cas.

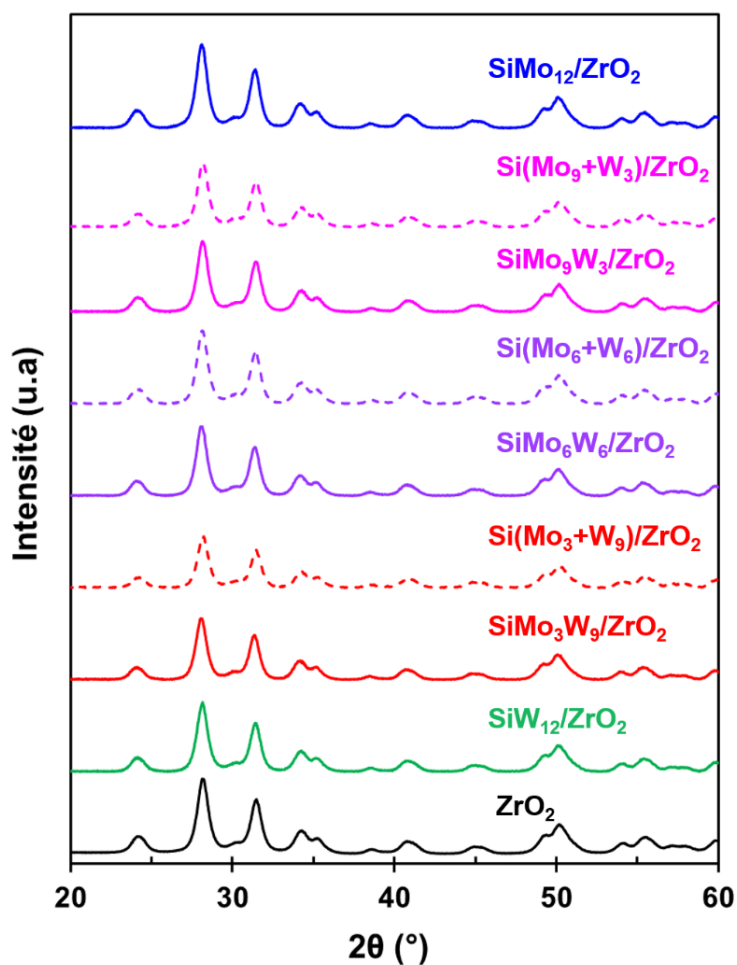


Figure IV- 24 : Diffractogrammes du support ZrO_2 et des catalyseurs Mo-W/ ZrO_2

Les spectres Raman des HPA et des catalyseurs sont présentés dans la Figure IV- 25. La formation de la structure de Keggin des HPA est confirmée par la présence des principales raies aux nombres d'onde compris entre 983 et 998 cm^{-1} correspondant à la vibration terminale symétrique $\text{Mo(W)}-\text{O}_t$ ainsi que des raies entre 223 et 248 cm^{-1} attribuées au mode de vibration $\text{Mo(W)}-\text{O}$ où O relie Mo(W) et Si [45], [47], [48]. Les raies d'étirement $\text{W}-\text{O}_t$ sont retrouvées à des fréquences légèrement plus élevées que pour $\text{Mo}-\text{O}_t$, à 998 cm^{-1} pour $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ et à 983 cm^{-1} pour $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Lorsque la teneur en Mo augmente dans les HPA mixtes, cette raie se déplace vers des longueurs d'onde plus faibles, se rapprochant de celle de l'HPA monométallique $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Les travaux de la littérature attribuent cette observation à la variation de la force de la liaison entre l'oxygène et le métal [20], [47], [48]. La différence la plus importante entre les spectres est observée pour les raies allant de 541 à 625 cm^{-1} . Pour les HPA monométalliques, elles caractérisent les modes de vibrations symétriques $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ à 541 cm^{-1} et $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$ à 620 cm^{-1} , et pour les HPA mixtes, les vibrations $\text{Mo(W)}-\text{O}_c-\text{W(Mo)}$. Plus

la teneur de Mo augmente, plus la position de cette raie se rapproche de celle de $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ [9], [21].

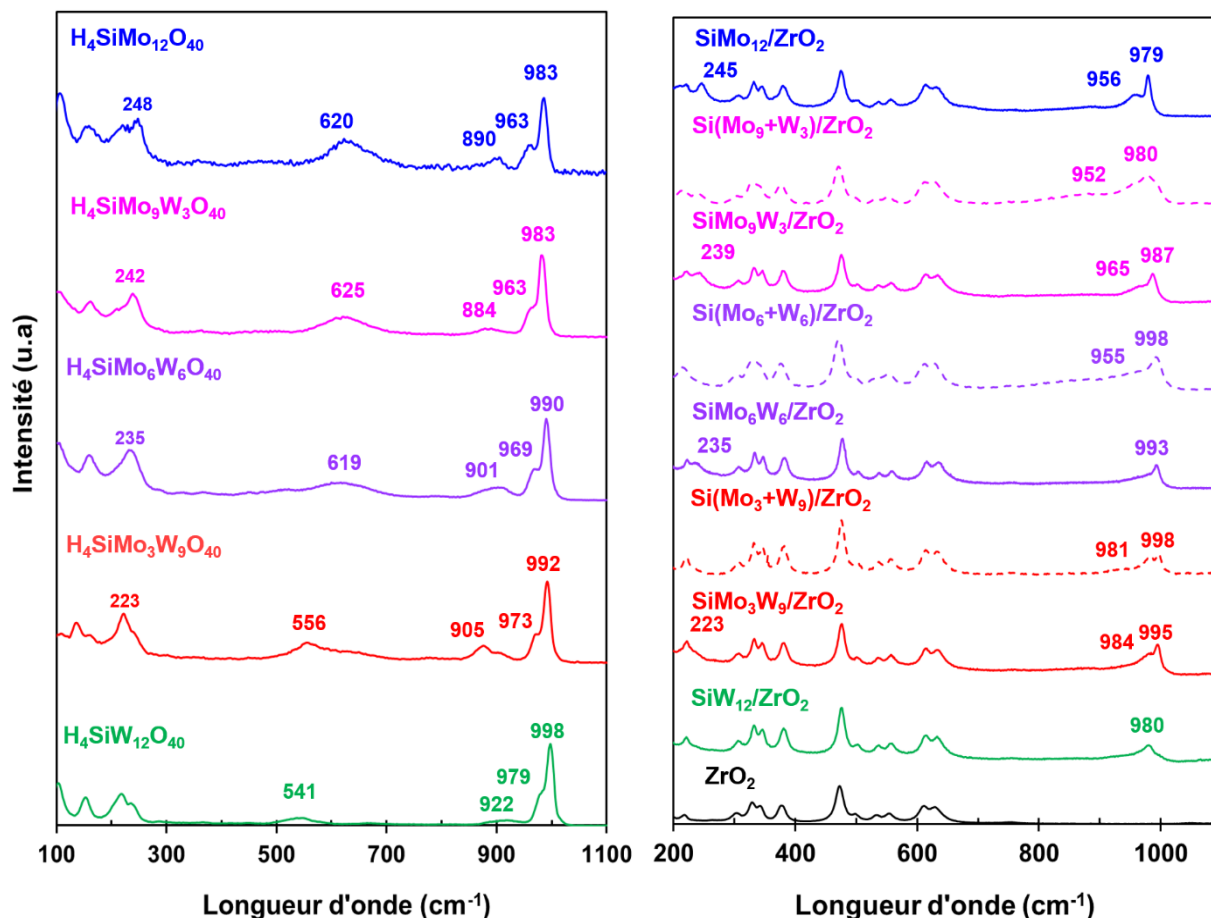


Figure IV- 25 : Spectres Raman des HPA et des catalyseurs Mo-W/ ZrO_2

Dans les spectres Raman des catalyseurs mixtes MoW et Mo+W, les raies de la phase cristalline ZrO_2 entre 500 et 650 cm^{-1} cachent celles des liaisons $\text{Mo(W)}-\text{O}_c-\text{W(Mo)}$. Cependant, les raies caractéristiques des liaisons terminales $\text{Mo(W)}-\text{O}_t$ sont toujours observées entre 979 et 998 cm^{-1} , ainsi que celles de $\text{Mo(W)}-\text{O-Si}$ situées entre 235 et 245 cm^{-1} . Comme pour les HPA, la raie principale se déplace vers des longueurs d'onde plus faibles avec l'augmentation de la quantité de Mo pour les deux séries MoW et Mo+W, sa position étant très proche de celle retrouvée pour l'HPA correspondant. Par contre, un déplacement de 998 à 980 cm^{-1} est noté pour $\text{SiW}_{12}/\text{ZrO}_2$ attribué aux fortes interactions avec le support, comme proposé par Kokliukhin *et al.* [21]. Les spectres Raman obtenus confirment donc la conservation de la structure des HPA après imprégnation et séchage.

IV.4.3.3 Etude de la réduction du molybdène et du tungstène dans les catalyseurs Mo-W/ZrO₂

IV.4.3.3.1 Etude par H₂-TPR

Les profils H₂-TPR des catalyseurs, obtenus dans la gamme de 100 à 600°C, sont présentés dans la Figure IV- 26. L'absence d'un pic de consommation d'hydrogène pour SiW₁₂/ZrO₂ indique que W ne se réduit pas à des températures inférieures à 600°C. Ainsi, les pics observés entre 417 et 450°C pour les autres catalyseurs peuvent être attribués la réduction du Mo, et spécifiquement à celle du Mo⁶⁺ en Mo⁵⁺/Mo⁴⁺. Les quantités d'hydrogène consommées augmentent de manière linéaire avec la teneur en Mo, celles des catalyseurs Mo+W et MoW étant égales comme attendu (Figure IV- 27).

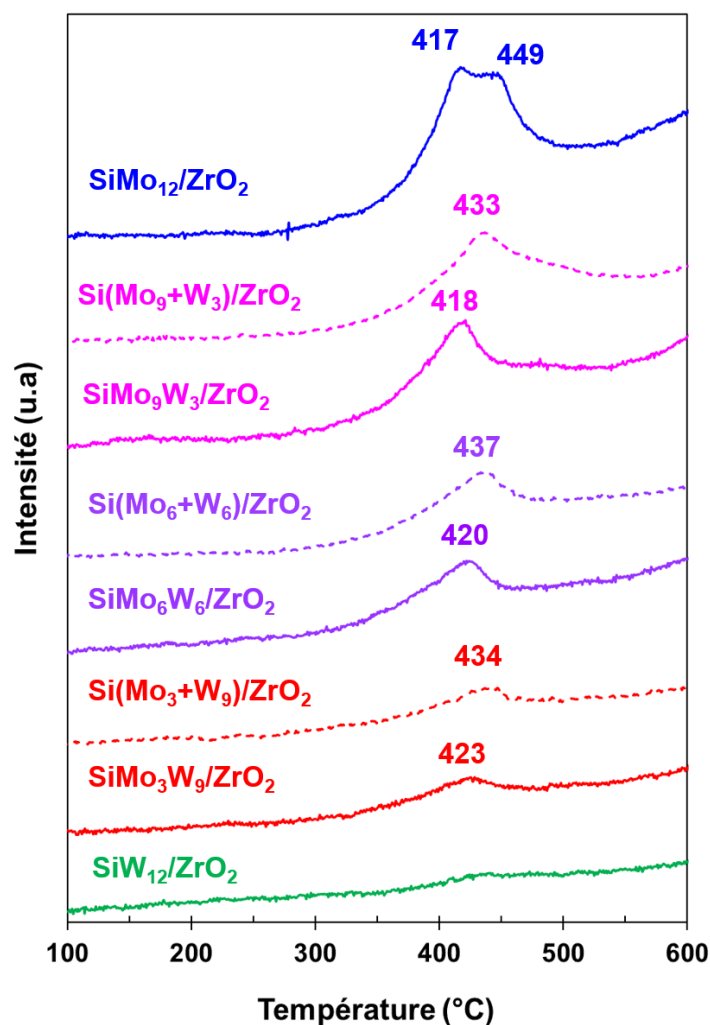


Figure IV- 26 : Profils de réduction H₂-TPR des catalyseurs Mo-W/ZrO₂

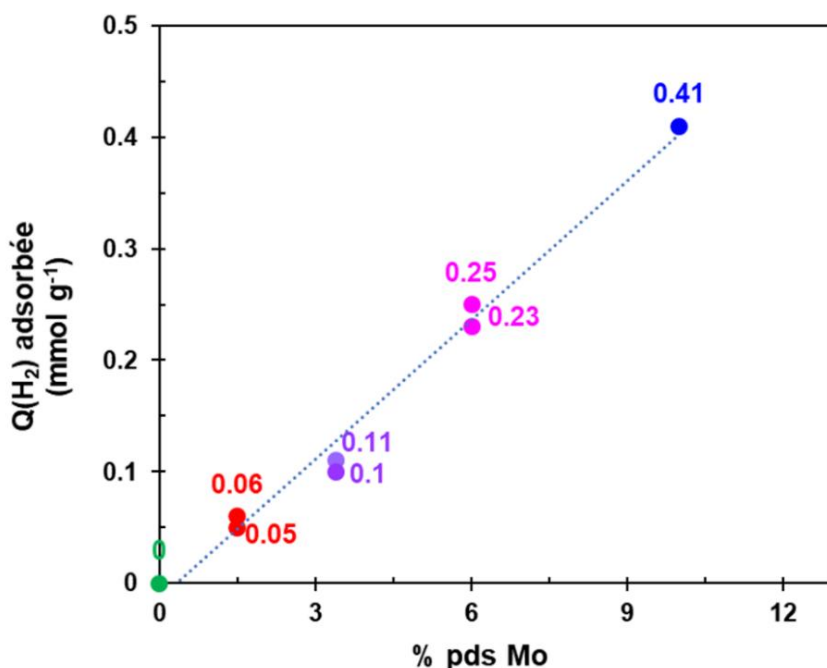


Figure IV- 27 : Evolution de la quantité d'H₂ consommée en fonction de la teneur de Mo des catalyseurs Mo-W/ZrO₂

Comme discuté dans la partie IV-2, le profil de SiMo₁₂/ZrO₂ montre deux pics attribués aux réductions du Mo dans Zr(MoO₄)₂ à 417°C et dans MoO₃ à 449°C. Pour les catalyseurs mixtes, un seul pic est obtenu entre 418 et 437°C. Leur teneur en Mo étant inférieure à celle du catalyseur monométallique, les espèces MoO_x seraient formées en quantités plus faibles et la réduction proviendrait donc majoritairement du Mo en interaction avec le support.

Les *maxima* des pics des catalyseurs mixtes Mo+W (433-437°C) se trouvent à des températures plus élevées que celles des solides MoW (418-423°C). Ainsi, le molybdène des catalyseurs préparés à partir d'HPA mixtes serait plus facile à réduire, ce qui pourrait être attribué à la proximité du Mo et du W à l'échelle atomique.

IV.4.3.3.2 Etude par XPS

Les différents états d'oxydation du Mo et du W présents sur les catalyseurs oxydes et réduits à 340°C sous 30 bar d'H₂ ont été déterminés par XPS. Pour la région Mo3d, les spectres décomposés sont présentés dans la Figure IV- 28, et les énergies de liaison et largeurs à mi-hauteur sont données dans le Tableau IV- 13. Les spectres des catalyseurs oxydes indiquent, comme pour Mo-Sn, que Mo⁵⁺ est déjà formé avant l'étape de réduction. Après réduction, la quantité d'espèces réduites Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ augmente.

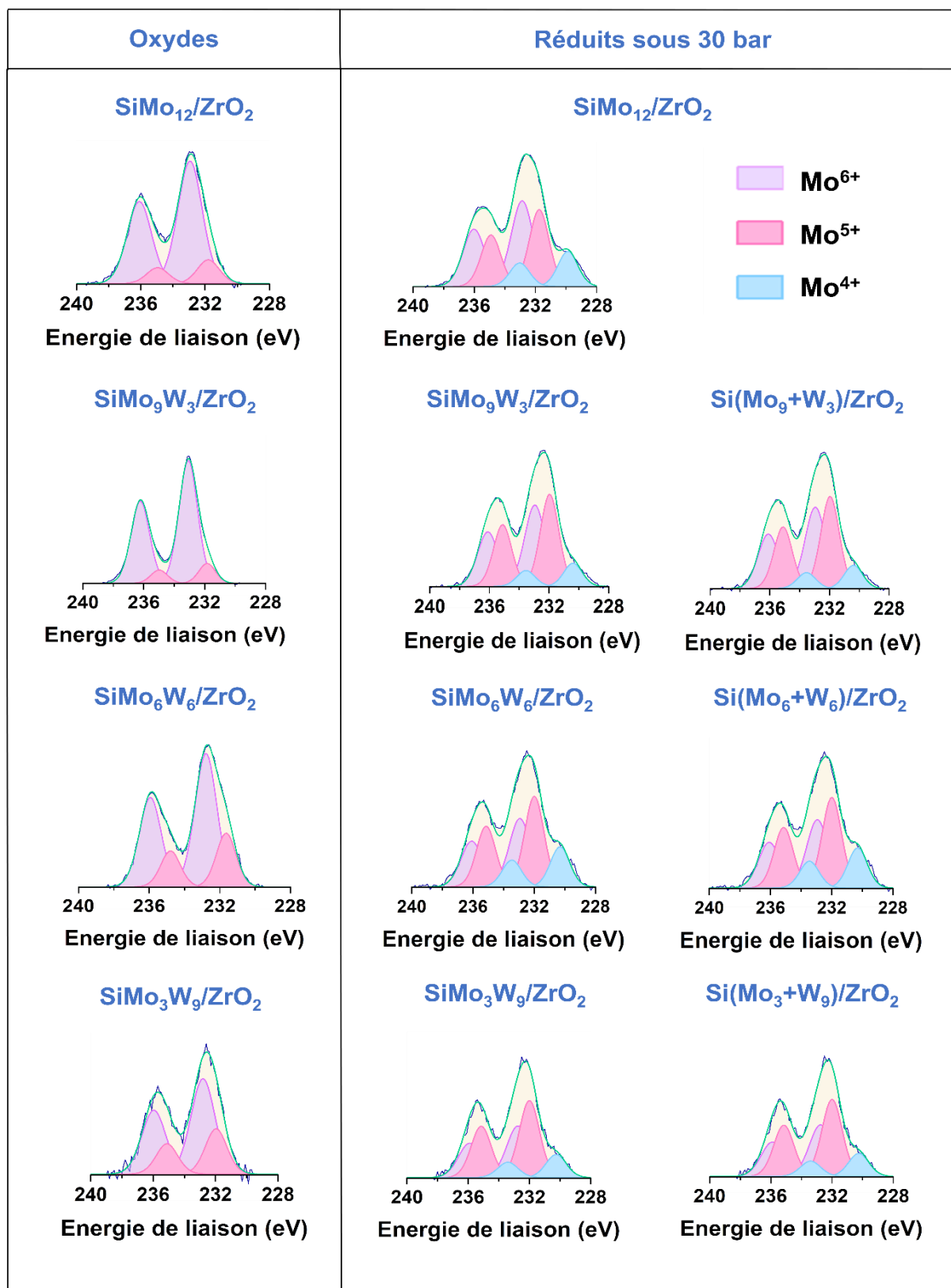


Figure IV- 28 : Spectres décomposés de la région Mo3d des catalyseurs Mo-W/ZrO₂ oxydes et réduits sous 30 bar d'H₂

Tableau IV- 13 : Energies de liaison et fwhm de $Mo3d_{5/2}$ des catalyseurs Mo-W/ ZrO_2 oxydes et réduits sous 30 bar d' H_2

	Catalyseurs oxydes		Catalyseurs réduits sous 30 bar		
	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺
SiMo ₁₂ /ZrO ₂	233.0 (1.4)	231.8 (1.2)	232.6 (2.1)	231.3 (1.9)	230.1 (1.9)
SiMo ₉ W ₃ /ZrO ₂	232.9 (1.8)	231.8 (1.6)	232.9 (1.6)	231.9 (1.4)	230.4 (1.4)
Si(Mo ₉ +W ₃)/ZrO ₂	--	--	233.0 (1.5)	231.9 (1.3)	230.6 (1.3)
SiMo ₆ W ₆ /ZrO ₂	232.8 (1.5)	231.6 (1.3)	232.9 (1.7)	231.9 (1.5)	230.3 (1.5)
Si(Mo ₆ +W ₆)/ZrO ₂	--	--	233.1 (1.6)	231.6 (1.4)	230.3 (1.4)
SiMo ₃ W ₉ /ZrO ₂	232.9 (1.5)	231.7 (1.3)	232.8 (1.8)	231.9 (1.6)	230.3 (1.6)
Si(Mo ₃ +W ₉)/ZrO ₂	--	--	232,9 (1,9)	231.0 (1.7)	230.3 (1.7)

Les pourcentages des différents états d'oxydation du Mo sont donnés dans le Tableau IV- 14.

Comme discuté pour SiMo₁₂/ZrO₂, le dépôt sur ZrO₂ d'un précurseur de Mo de type HPA connu pour ses propriétés rédox, induit la présence d'espèces Mo⁵⁺ avant l'étape de réduction. Cette proportion augmente avec la quantité de W, de 22 à 32% pour SiMo₉W₃/ZrO₂ et SiMo₃W₉/ZrO₂.

Après réduction, les pourcentages d'espèces réduites Mo⁵⁺ augmentent de 11-32% à 34-51% et celles de Mo⁴⁺ de 0 à 11-19%. La proportion de Mo⁵⁺ augmente avec la teneur en W, correspondant aussi à une diminution de la teneur en Mo. L'analyse des catalyseurs Mo/ZrO₂ à différentes teneurs en Mo (Chapitre III) a montré qu'entre 10 et 5% en Mo, la proportion de Mo⁵⁺ diminue de 47 à 20%, indiquant que le molybdène est plus difficile à réduire à faible teneur. Dans le cas des MoW, il est donc clair que l'ajout du tungstène améliore la réductibilité du Mo.

Des valeurs très proches de Mo⁵⁺ sont obtenues pour les mixtes Si(Mo₆+W₆)/ZrO₂ et SiMo₆W₆/ZrO₂ ainsi que pour Si(Mo₃+W₉)/ZrO₂ et SiMo₃W₉/ZrO₂ alors qu'un pourcentage

inférieur est obtenu pour Si(Mo₉+W₃)/ZrO₂ (38%) par rapport à SiMo₉W₃/ZrO₂ (44%), montrant le bénéfice d'utiliser un HPA mixte comme précurseur à ce ratio.

Tableau IV- 14 : Pourcentages relatifs de Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ des catalyseurs Mo-W/ZrO₂ oxydes et réduits sous 30 bar d'H₂

	Catalyseurs oxydes			Catalyseurs réduits		
	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺
SiMo ₁₂ /ZrO ₂	89	11	0	49	34	17
SiMo ₉ W ₃ /ZrO ₂	78	22	0	45	44	11
Si(Mo ₉ +W ₃)/ZrO ₂	--	--	--	50	38	12
SiMo ₆ W ₆ /ZrO ₂	73	27	0	37	46	19
Si(Mo ₆ +W ₆)/ZrO ₂	--	--	--	39	44	17
SiMo ₃ W ₉ /ZrO ₂	68	32	0	35	50	15
Si(Mo ₃ +W ₉)/ZrO ₂	--	--	--	35	51	14

Le molybdène est entièrement détecté sur tous les catalyseurs (Tableau IV- 15), en accord avec sa bonne dispersion sur le support. Compte tenu des différentes teneurs en Mo, les nombres d'atomes de Mo⁵⁺ des catalyseurs réduits ont été calculés (Tableau IV- 15). Ils seront comparés aux activités catalytiques dans la partie suivante.

Tableau IV- 15 : % atomiques de Mo déterminés par XPS et théoriques et quantités de Mo^{5+} des catalyseurs Mo-W/ZrO₂ réduits sous 30 bar d'H₂

	% Mo XPS	% Mo théorique	% Mo détecté par XPS	N(Mo^{5+}) x 10 ¹⁹
SiMo ₁₂ /ZrO ₂	4,2	4,2	100	6,4
SiMo ₉ W ₃ /ZrO ₂	2,6	2,6	100	5,0
Si(Mo ₉ +W ₃)/ZrO ₂	2,8	2,6	100	4,2
SiMo ₆ W ₆ /ZrO ₂	1,5	1,5	100	2,9
Si(Mo ₆ +W ₆)/ZrO ₂	1,7	1,5	100	2,8
SiMo ₃ W ₉ /ZrO ₂	0,7	0,7	100	1,4
Si(Mo ₃ +W ₉)/ZrO ₂	0,8	0,7	100	1,4

Les spectres décomposés de la région W4f des catalyseurs réduits sont présentés dans la Figure IV- 29. Trois doublets caractérisant les espèces W⁶⁺, W⁵⁺ et W⁴⁺ sont observés. Les contributions de W4f_{7/2} sont retrouvées respectivement à environ 36, 34 et 32 eV, comme indiqué dans le Tableau IV- 16. Les contributions de Zr4p et Mo⁶⁺4p rentrent également dans la région W4f et ont été exclues lors du calcul de la teneur réelle en W. Les pourcentages relatifs de W⁶⁺, W⁵⁺ et W⁴⁺, reportés dans le Tableau IV- 16, montrent que W est très peu réduit sous 30 bar d'H₂, l'espèce W⁶⁺ étant majoritaire pour tous les catalyseurs ($\geq 84\%$), ce qui est en accord avec les observations de la TPR.

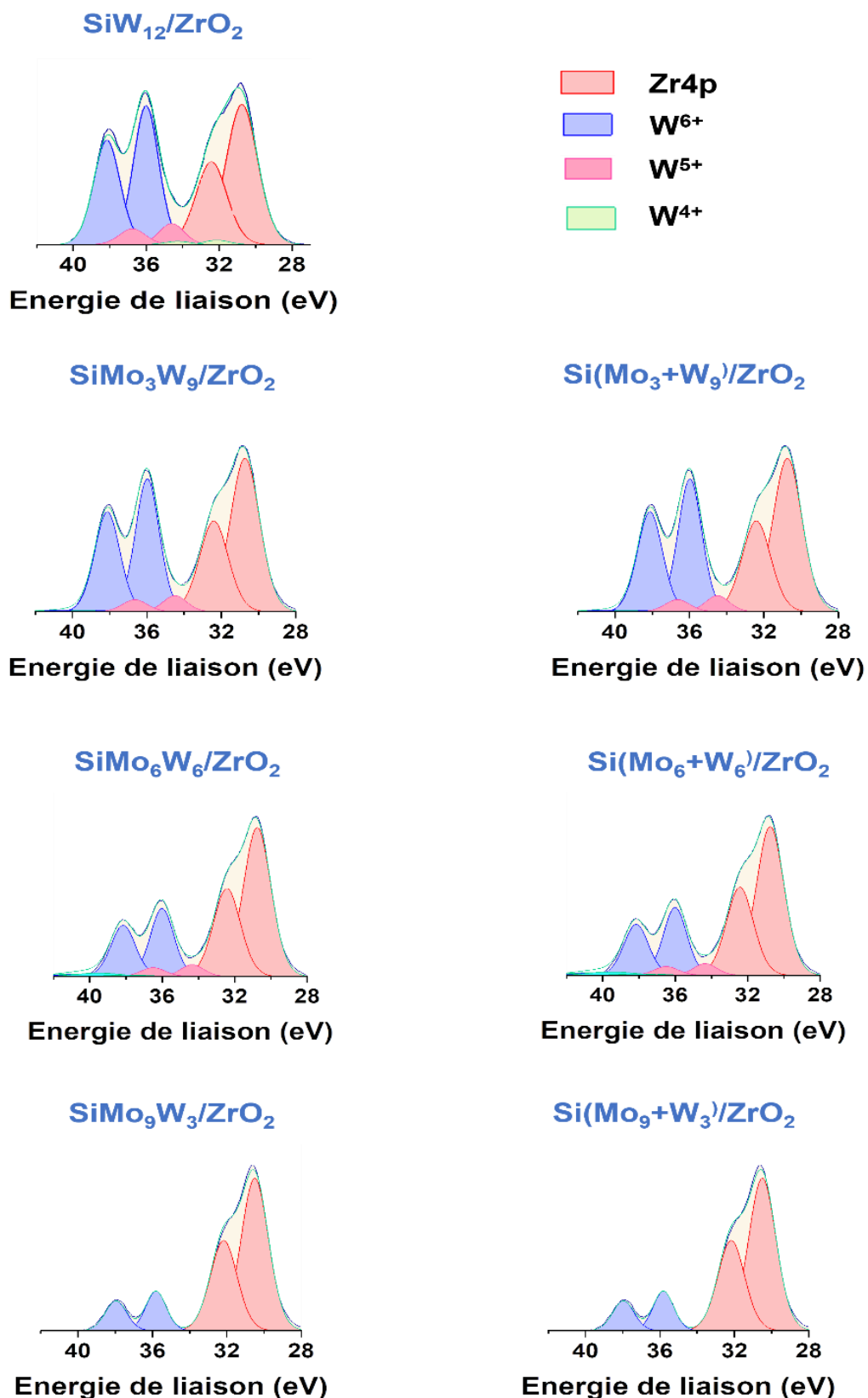


Figure IV- 29 : Spectres de décomposition de la région W4f des catalyseurs Mo-W/ZrO₂ réduits sous 30 bar d'H₂

Tableau IV- 16 : Energies de liaison de $W4f_{7/2}$ et fwhm des catalyseurs Mo-W/ZrO₂ réduits sous 30 bar

	Energie de liaison (eV)			% relatifs W		
	Fwhm (eV)					
	W ⁶⁺	W ⁵⁺	W ⁴⁺	W ⁶⁺	W ⁵⁺	W ⁴⁺
SiMo ₉ W ₃ /ZrO ₂	35,8 (1,2)	--	--	100	0	0
Si(Mo ₉ +W ₃)/ZrO ₂	35,8 (1,3)	--	--	100	0	0
SiMo ₆ W ₆ /ZrO ₂	36,0 (1,5)	34,3 (1,5)	--	87	13	0
Si(Mo ₆ +W ₆)/ZrO ₂	36,1 (1,6)	--	--	86	14	0
SiMo ₃ W ₉ /ZrO ₂	36,0 (1,6)	34,5 (1,5)	--	90	10	0
Si(Mo ₃ +W ₉)/ZrO ₂	36,1 (1,6)	--	--	88	12	0
SiW ₁₂ /ZrO ₂	36,0 (1,6)	34,6 (1,6)	32,1 (1,6)	84	13	3

IV.4.4 Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs Mo-W/ZrO₂

Les performances catalytiques en HDO du m-crésol à 340°C et sous 30 bar de pression totale, obtenues pour cette série de catalyseurs, sont présentées dans le Tableau IV- 17.

Contrairement au molybdène, le tungstène est très peu actif pour l'HDO du m-crésol dans ces conditions opératoires. Les résultats de TPR et d'XPS ont montré que le tungstène n'est pas assez réduit à 340°C sous 30 bar d'hydrogène. Les faibles quantités de W⁵⁺ formées pour SiW₁₂/ZrO₂ (10 %) ne conduisent pas à une conversion significative (seulement 3 %). Ceci confirme que l'utilisation d'une phase active réductible est nécessaire en HDO.

Dans la série des solides préparés à partir de l'HPA mixte MoW, l'activité par gramme de catalyseur de SiMo₉W₃/ZrO₂ est très proche de celle de SiMo₁₂/ZrO₂ (21,2 contre 21,8 mmol_{crésol} g⁻¹ h⁻¹), puis diminue avec la teneur en molybdène, jusque 5,5 mmol_{crésol} g⁻¹ h⁻¹ pour SiMo₃W₉/ZrO₂.

Pour les catalyseurs Mo+W, une tendance similaire est observée avec la teneur en molybdène, avec des valeurs proches de celles des MoW pour les ratios Mo/W de 3/9 et 6/6 et un écart plus marqué pour le ratio 9/3 (16,2 contre 21,2 mmol_{crésol} g⁻¹ h⁻¹ pour SiMo₉W₃).

*Tableau IV- 17 : Activités catalytiques des catalyseurs Mo-W/ZrO₂ en HDO du m-crésol
(340°C, 30 bar, m/F = 45 g h mol_{crésol}⁻¹)*

	Conversion (%)	Activité k _{HDO}	
		k _{HDO} /g (mmol _{crésol} g ⁻¹ h ⁻¹)	k _{HDO} /mol _{Mo+W} (mol _{crésol} mol _{Mo+W} ⁻¹ h ⁻¹)
SiMo ₁₂ /ZrO ₂	63	21,8	20,9
SiMo ₉ W ₃ /ZrO ₂	61	21,3	25,1 (16) ^a
Si(Mo ₉ +W ₃)/ZrO ₂	52	16,2	19,5
SiMo ₆ W ₆ /ZrO ₂	36	10,0	14,0 (11) ^a
Si(Mo ₆ +W ₆)/ZrO ₂	35	9,7	13,6
SiMo ₃ W ₉ /ZrO ₂	22	5,5	8,9 (6) ^a
Si(Mo ₃ +W ₉)/ZrO ₂	20	4,9	7,9
SiW ₁₂ /ZrO ₂	3	0,7	1,4

a : k_{HDO} estimées à partir des k_{HDO} expérimentales des catalyseurs monométalliques

Dans ces deux séries, pour une comparaison prenant en compte les variations conjointes des teneurs en molybdène et tungstène, les constantes de vitesse ont été exprimées par mol de Mo+W (Figure IV- 30). Des valeurs très proches de k_{HDO} sont obtenues pour Si(Mo₃+W₉)/ZrO₂ et SiMo₃W₉/ZrO₂ (7,9 et 8,9 mol_{crésol} mol_{Mo+W}⁻¹ h⁻¹) ainsi que pour Si(Mo₆+W₆)/ZrO₂ et SiMo₆W₆/ZrO₂ (13,6 et 14,0 mol_{crésol} mol_{Mo+W}⁻¹ h⁻¹). Cependant, l'activité de SiMo₉W₃/ZrO₂ (25,1 mol_{crésol} mol_{Mo+W}⁻¹ h⁻¹) est supérieure à celle de Si(Mo₉+W₃)/ZrO₂ (19,5 mol_{crésol} mol_{Mo+W}⁻¹ h⁻¹). De plus, son activité s'avère supérieure à celle de SiMo₁₂/ZrO₂ (20,9 mol_{crésol} mol_{Mo+W}⁻¹ h⁻¹).

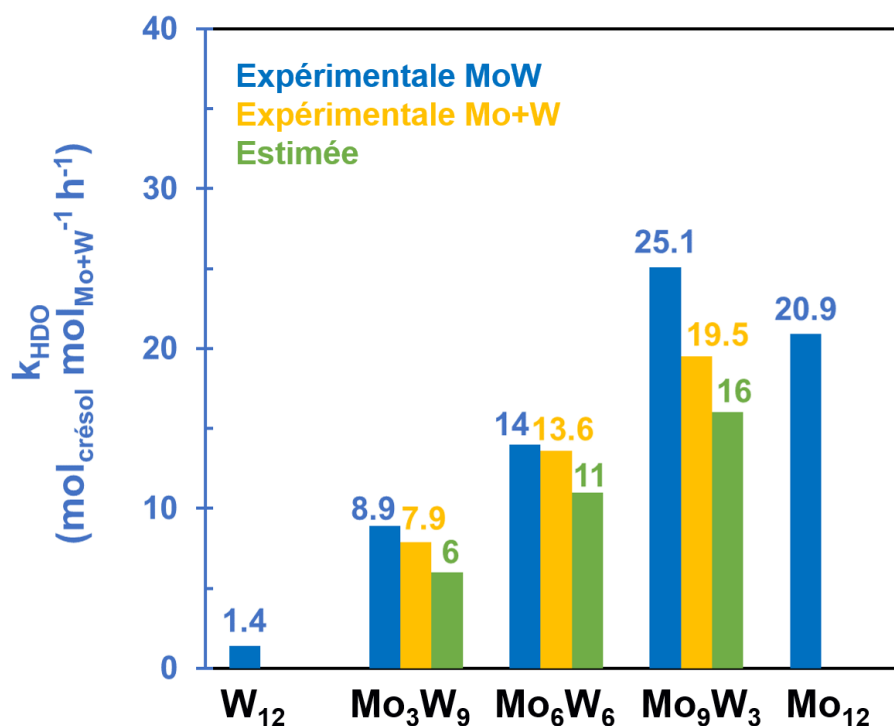


Figure IV- 30 : Activités expérimentales et estimées des catalyseurs MoW-ZrO₂ en HDO du *m*-crésol à 340°C sous 30 bar

L'activité théorique des catalyseurs mixtes a été calculée à partir des activités expérimentales des catalyseurs monométalliques, selon la formule suivante :

$$k_{\text{HDO}} (\text{calculée}) = k_{\text{HDO}} (\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2) * \frac{\text{Mo}}{\text{Mo+W}} + k_{\text{HDO}} (\text{SiW}_{12}/\text{ZrO}_2) * \frac{\text{W}}{\text{Mo+W}}$$

Où Mo/Mo+W et W/Mo+W représentent les ratios atomiques de Mo et de W

Les valeurs déterminées sont reportées dans le Tableau IV- 17 et sont comparées aux activités expérimentales des catalyseurs mixtes dans la Figure IV- 30. Les valeurs obtenues expérimentalement sont supérieures aux valeurs calculées, soulignant un effet de synergie entre le molybdène et le tungstène.

Les sélectivités des différents produits de la réaction déterminées à iso-conversion (34-40%) sont présentées dans le Tableau IV- 18. La sélectivité en toluène (voie DDO) augmente en présence du tungstène, atteignant presque 100 % avec les deux séries MoW et Mo+W. Pour le catalyseur le plus actif SiMo₉W₃/ZrO₂, cette sélectivité est de 96% comparée à 91% pour SiMo₁₂/ZrO₂. Ainsi, bien que W soit beaucoup moins actif que Mo en HDO, il est plus sélectif en production d'aromatiques par la voie DDO, ce qui pourrait être dû à son caractère plus oxophile [49].

Tableau IV- 18 : Sélectivités en produits à iso-conversion (34-40%) des catalyseurs Mo-W/ZrO₂

	m/F (g h mol _{crezol} ⁻¹)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
			Toluène	Methyl cyclohexènes	Methyl cyclohexane
SiMo ₁₂ /ZrO ₂	23	40	91	9	< 1
SiMo ₉ W ₃ /ZrO ₂	23	38	96	4	< 1
Si(Mo ₉ +W ₃)/ZrO ₂	23	36	97	2	1
SiMo ₆ W ₆ /ZrO ₂	45	38	99	1	< 1
Si(Mo ₆ +W ₆)/ZrO ₂	45	35	98	2	< 1
SiMo ₃ W ₉ /ZrO ₂	72	34	98	2	< 1
Si(Mo ₃ +W ₉)/ZrO ₂	72	32	98	2	< 1
SiW ₁₂ /ZrO ₂	522	16	98	2	< 1

* SiW₁₂/ZrO₂ : la conversion ne peut pas être augmentée à cause des contraintes expérimentales

Ces résultats montrent donc que la combinaison Mo-W à partir d'HPA mixtes et mélangés crée une synergie entre ces deux métaux en HDO qui améliore à la fois l'activité et la sélectivité en DDO.

L'activité par gramme de catalyseur a été tracée en fonction de la quantité de Mo⁵⁺ dans le réacteur (Figure IV- 31). La corrélation linéaire obtenue pour les catalyseurs mixtes Mo+W et MoW, montre le lien direct entre les performances catalytiques et le nombre d'espèces actives présentes sur le même support zircone, avec de fait une même activité intrinsèque, en accord avec les mêmes profils TPR obtenus sur cette série de solides (un seul pic TPR avec à basse température, aux alentours de 420°C, correspondant à du molybdène en interaction avec la zircone).

Les activités similaires des catalyseurs Mo₆W₆ et Mo₆+W₆ et celles de Mo₃W₉ et Mo₃+W₉ sont expliquées par les quantités égales de Mo⁵⁺ formées sur ces catalyseurs après réduction.

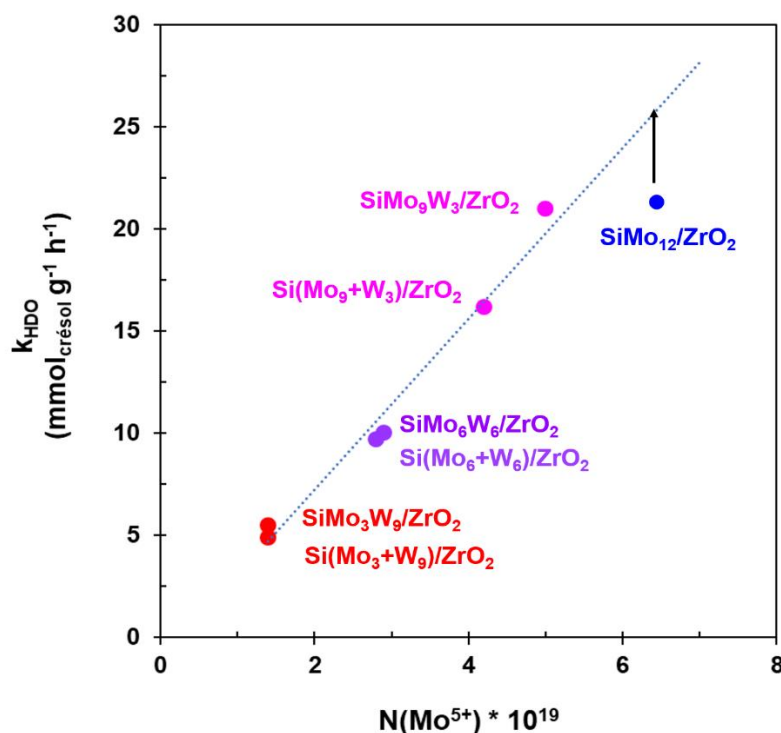


Figure IV- 31 : Evolution de l'activité catalytique par gramme de catalyseur en fonction de $N(\text{Mo}^{5+})$ pour les catalyseurs Mo-W/ZrO₂

L'activité supérieure de SiMo₉W₃/ZrO₂ par rapport à Si(Mo₉+W₃)/ZrO₂ s'explique par la réduction plus importante en Mo⁵⁺ déterminée par XPS, montrant que le tungstène introduit par le biais d'un HPA mixte est plus efficace quant à la réduction du Mo que lorsqu'il est introduit via un mélange d'HPA monométalliques. L'utilisation d'un HPA mixte MoW permet une proximité à l'échelle moléculaire du molybdène et du tungstène. Cette proximité pourrait être à l'origine de la meilleure réduction du molybdène dans le catalyseur SiMo₉W₃ par rapport à Si(Mo₉+W₃), dans lequel peu de tungstène est présent. Quand la teneur en tungstène augmente pour les ratios Mo/W de 6/6 et 3/9, la probabilité que le molybdène ait un voisin tungstène augmente, limitant de fait l'effet bénéfique de HPA mixte.

Des analyses ToF-SIMS ont donc été réalisées sur les deux catalyseurs Mo₉W₃ et Mo₉+W₃, présentant des différences de comportement. Tous les fragments identifiés dans le Chapitre III sur les catalyseurs Mo/ZrO₂ témoignant de la présence des interactions Mo-Zr et de l'oxyde de molybdène (MoZrO³⁺, ZrMoO₄⁺, ZrMoO₄H⁺ et Zr₂MoO⁶⁺, MoO⁺, MoO₂⁺, Mo₂O₇H⁺, MoO₃⁻, MoO₄H⁻, Mo₂O₅⁻ et Mo₂O₆⁻) sont également détectés sur ces catalyseurs mixtes. De plus, des fragments de tungstène en interaction avec la zircone et d'oxyde de tungstène sont identifiés dans les zones de polarité positive (WO⁺, WO₂⁺, WZrO₄⁺, Zr₂WO₅⁺, WZr₂O₆⁺) et négative (WO₃⁻, WO₄⁻, ZrWO₆H⁻, W₂O₅⁻, W₂O₆⁻, W₂O₇H⁻, W₂ZrO₈⁻, W₂ZrO₉H⁻). Les spectres de masse

de ces deux solides montrent particulièrement la présence des fragments mixtes Mo_2WO_9^- , MoW_2O_9^- et MoWO_6^- , indiquant la formation d'interactions entre Mo et W (Figure IV- 32).

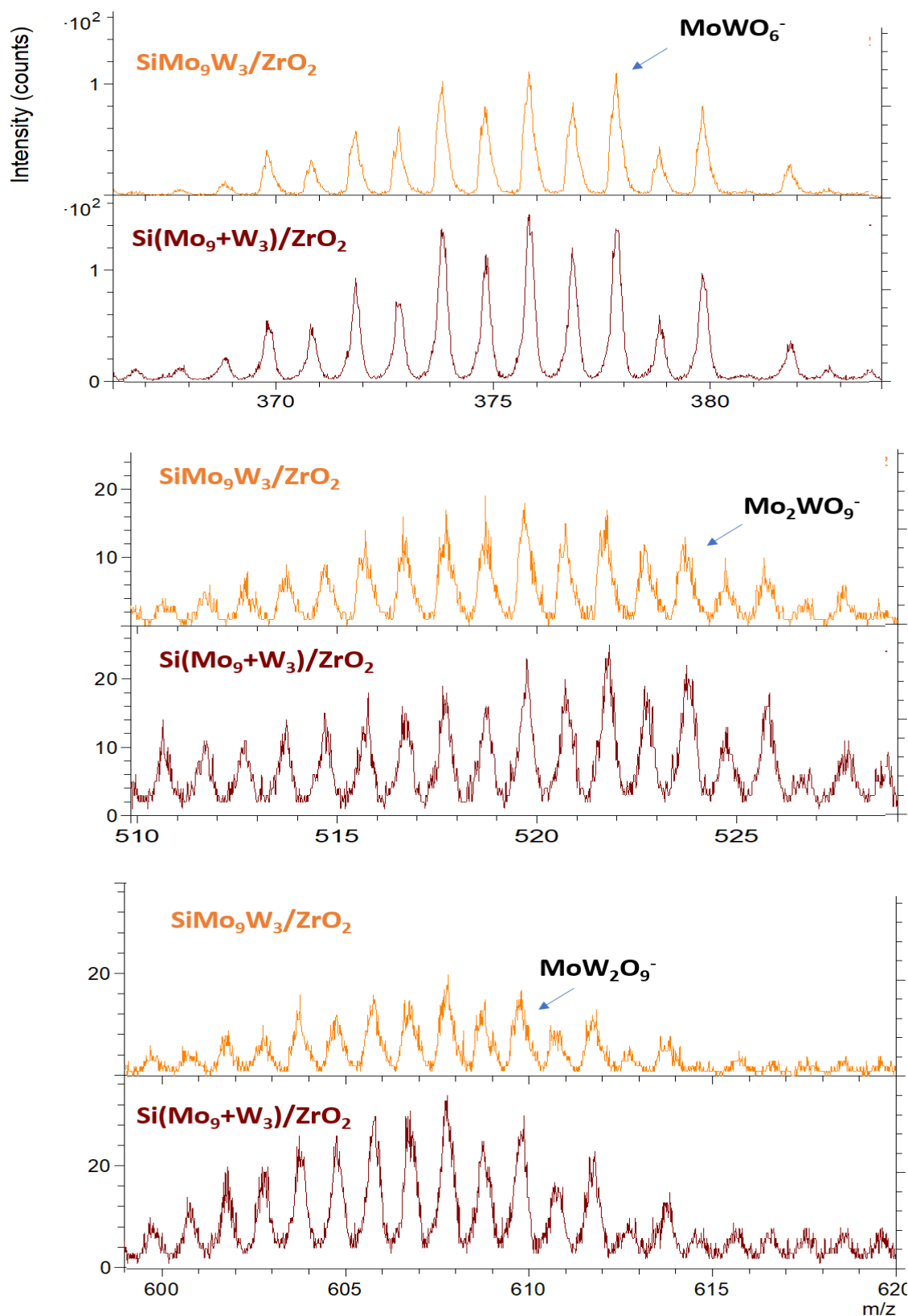


Figure IV- 32 : Spectres de masse obtenus par ToF-SIMS pour Mo_9W_3 et $\text{Mo}_9+\text{W}_3/\text{ZrO}_2$

Afin de comparer la proportion relative des interactions entre Mo et W sur ces catalyseurs, l'aire de chaque fragment mixte a été normalisée par rapport à celle de MoO_3^- . Les valeurs obtenues, données dans le Tableau IV- 19, montrent que les espèces mixtes MoW sont formées en quantités plus importantes pour le catalyseur préparé à partir de l'HPA mixte, ce qui confirme qu'une plus grande proximité entre le molybdène et le tungstène à l'échelle moléculaire est obtenue sur ce solide, expliquant donc la meilleure réduction en Mo^{5+} des espèces Mo^{6+} présentes sur le catalyseur $\text{SiMo}_9\text{W}_3/\text{ZrO}_2$. Un effet bénéfique de cette proximité a déjà été mis en évidence sur des catalyseurs sulfures MoW préparés à partir d'HPA mixtes, avec une amélioration du taux de sulfuration et par suite de l'activité catalytique en HDS [21].

Tableau IV- 19 : Quantités de fragments Mo-W déterminées par ToF-SIMS sur les catalyseurs Mo_9W_3 et $\text{Mo}_9+\text{W}_3/\text{ZrO}_2$

	Mo_2WO_9^-	MoW_2O_9^-	MoWO_6^-
$\text{SiMo}_9\text{W}_3/\text{ZrO}_2$,	0,011	0,013	0,096
$\text{Si}(\text{Mo}_9+\text{W}_3)/\text{ZrO}_2$	0,005	0,007	0,038

Le catalyseur $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ ne se place pas sur cette droite de corrélation (Figure IV- 31). Malgré une quantité plus élevée de Mo^{5+} , il possède une activité équivalente à celle de SiMo_9W_3 . Sur ce catalyseur, l'activité intrinsèque des espèces Mo^{5+} est donc plus faible que celle du catalyseur mixte SiMo_9W_3 . Le profil TPR de SiMo_{12} présente en plus du pic de réduction vers 420°C un deuxième pic à une température plus élevée (449°C), correspondant à du molybdène qui n'est pas en interaction avec la zircone et donc moins efficace.

Il est donc envisagé que les espèces Mo^{5+} formées à partir des entités MoO_x soient moins actives en HDO par rapport à celles provenant de la réduction du Mo en interaction avec la zircone. Cette observation est validée par le profil de réduction d'un catalyseur $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ préparé avec 15% de Mo, qui montre un seul pic TPR à 463°C , signalant la formation majoritaire des liaisons MoO_x (Figure IV- 33). Ce catalyseur, testé en HDO, est moins actif que celui avec 10% de Mo, les activités k_{HDO} étant respectivement de 16,0 et 21,8 $\text{mmol}_{\text{crésol}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Ainsi, l'ajout de W n'affecte pas l'interaction Mo-Zr, et sa proximité avec Mo permet d'améliorer sa réduction en Mo^{5+} actif, créant une synergie entre ces deux métaux en HDO particulièrement pour le catalyseur $\text{SiMo}_9\text{W}_3/\text{ZrO}_2$.

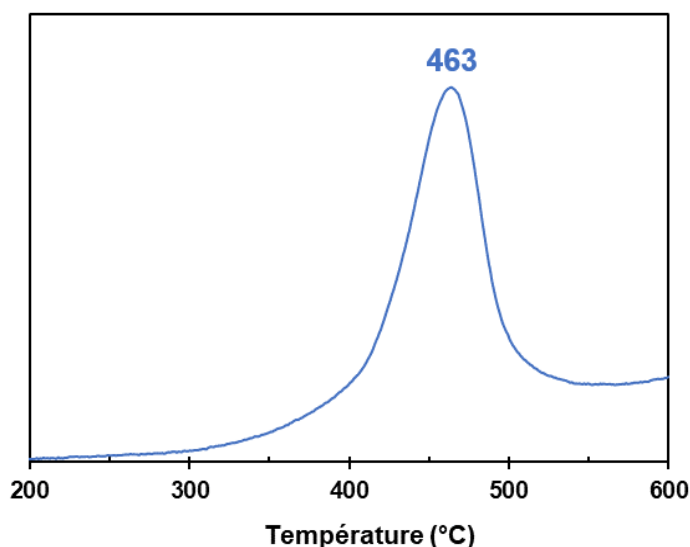


Figure IV- 33 : Profil de réduction par TPR du catalyseur $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ avec 15% de Mo

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à améliorer les performances catalytiques en HDO de catalyseurs à base de molybdène supportés sur la zircone monoclinique. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la modification de la phase active de Mo et spécifiquement à l'amélioration de sa réduction en Mo^{5+} .

Dans la première étude, le précurseur du molybdène utilisé dans le Chapitre III, l'heptamolybdate d'ammonium (HMA), a été remplacé par un hétéropolyacide (HPA) à structure de Keggin $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ connu pour ses propriétés rédox importantes. L'utilisation de l'HPA entraîne la formation de Mo^{5+} sur le catalyseur oxyde, confirmant sa réductibilité. Cependant, la structure de l'HPA est détruite après réduction à 340°C et le catalyseur présente des quantités de Mo^{5+} très proches à l'état réduit, des profils de réduction similaires et par conséquent des performances catalytiques voisines de celles du catalyseur préparé à partir d'HMA.

Le catalyseur à base de molybdène supporté sur ZrO_2 a ensuite été modifié par l'ajout de deux promoteurs : l'étain et le tungstène.

L'étain a été déposé sur un catalyseur de molybdène (HPA) supporté sur ZrO_2 avec des ratios de Mo/Sn compris entre 1 et 15, pour une teneur fixée à 8% en Mo. L'ajout d'étain a permis d'améliorer la réduction du Mo comme attendu, puisque les pourcentages de Mo^{5+} ont augmenté de 39% sur 7 Mo/ZrO_2 à environ 50% (avec des pourcentages de Mo^{4+} entre 8 et 22%

contre 2% sur 7 Mo/ZrO₂), sur l'ensemble des catalyseurs à base d'étain. Néanmoins, pour un ratio Mo/Sn inférieur à 4, la quantité d'espèces Mo⁵⁺ accessibles diminue avec la quantité d'étain, ce dernier venant probablement recouvrir le molybdène. Pour le solide avec Mo/Sn égal à 15, où l'ensemble du molybdène est détecté par XPS et donc accessible, l'activité par gramme de catalyseur diminue drastiquement à 15 mol_{crésol} g⁻¹ h⁻¹ par rapport à 21 mol_{crésol} g⁻¹ h⁻¹ pour le catalyseur non modifié. L'activité est donc impactée négativement par la présence d'étain, en accord avec l'évolution des profils TPR des deux solides. Avec l'augmentation de la quantité d'étain, l'activité continue à s'effondrer jusqu'à 2,5 mol_{crésol} g⁻¹ h⁻¹ pour un ratio Mo/Sn égal à 1, et suit la proportion de Mo⁵⁺ accessibles. Malgré une meilleure réduction du molybdène, l'étain a un double effet négatif, d'une part en perturbant les interactions Mo-Zr et d'autre part en diminuant la quantité d'espèce Mo⁵⁺ accessibles.

Une série de catalyseurs mixtes de molybdène et de tungstène supportés sur ZrO₂ a été préparée à partir d'hétéropolyacides mixtes H₄SiMo_xW_{12-x}O₄₀ et d'un mélange d'HPA monométalliques avec une teneur totale en métal de 10 % en poids et des ratios Mo/W de 9/3, 6/6 et 3/9. Les résultats de tests catalytiques ont montré que le tungstène, qui ne se réduit pas, n'est pas actif. Pour tous les catalyseurs mixtes, une synergie entre Mo et W a été observée, puisque les activités catalytiques expérimentales étaient supérieures à celles calculées à partir des activités des catalyseurs monométalliques. Cette synergie a été attribuée à une meilleure réduction du Mo en Mo⁵⁺ en présence de W, sans affecter les interactions entre Mo et Zr. Les sélectivités à la voie DDO sont aussi améliorées par l'ajout de W, devenant proches de 100%. Pour les ratios Mo/W de 3/9 et 6/6, les activités sont similaires pour les catalyseurs MoW et Mo+W. L'utilisation de l'HPA mixte s'avère par contre bénéfique pour le ratio Mo/W de 9/3, l'activité de SiMo₉W₃/ZrO₂ calculée par mol de métaux (25,1 mol_{crésol} mol_{Mo+W}⁻¹ h⁻¹) dépassant celle du catalyseur mixte correspondant (19,5 mol_{crésol} mol_{Mo+W}⁻¹ h⁻¹) et de SiMo₁₂/ZrO₂ (20,9 mol_{crésol} mol_{Mo}⁻¹ h⁻¹). Ces résultats ont été reliés à la proximité entre les deux métaux Mo et W à l'échelle atomique dans l'HPA mixte, confirmée par l'analyse ToF-SIMS.

IV.6 Références bibliographiques

- [1] A. Romero-Galarza, A. Gutiérrez-Alejandre, et J. Ramírez, « Analysis of the promotion of CoMoP/Al₂O₃ HDS catalysts prepared from a reduced H–P–Mo heteropolyacid Co salt », *Journal of Catalysis*, vol. 280, no 2, p. 230-238, juin 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.03.021.
- [2] P. A. Nikulshin, D. I. Ishutenko, A. A. Mozhaev, K. I. Maslakov, et A. A. Pimerzin, « Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀–heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions », *Journal of Catalysis*, vol. 312, p. 152-169, avr. 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2014.01.014.
- [3] L. Lizama et T. Klimova, « Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15 », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 82, no 3, p. 139-150, août 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.01.018.
- [4] F. J. Méndez et al. « Mesoporous catalysts based on Keggin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiophene hydrodesulfurization », *Fuel*, vol. 110, p. 249-258, août 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.11.021.
- [5] J. Ramírez et al. « HDS of 4,6-DMDBT over NiMoP/(x)Ti-SBA-15 catalysts prepared with H₃PMo₁₂O₄₀ », *Energy Fuels*, vol. 26, no 2, p. 773-782, févr. 2012, doi: 10.1021/ef201590g.
- [6] M. T. Pope, Y. Jeannin, et M. Fournier, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. in *Inorganic Chemistry Concepts*, no. 8. Berlin: Springer Berlin, 2013.
- [7] I. K. Song et M. A. Barteau, « Bulk redox properties of heteropolyacids determined from surface properties of nanostructured heteropolyacid monolayers », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 182-183, p. 185-193, mai 2002, doi: 10.1016/S1381-1169(01)00466-6.
- [8] I. K. Song et M. A. Barteau, « Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom, and polyatom substitution », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 212, no 1, p. 229-236, avr. 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2003.10.040.

- [9] M. S. Nikulshina et al. « Molecular approach to prepare mixed MoW alumina supported hydrotreatment catalysts using $H_4SiMo_nW_{12-n}O_{40}$ heteropolyacids », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no 21, p. 5557-5572, 2018, doi: 10.1039/C8CY00672E.
- [10] H. He, D. Luo, H. Ma, et S. Xia, « Mechanistic effects of solvent systems on the Ni–Sn-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin derivatives to none-oxygenates », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 12, no 1, p. 154-166, janv. 2022, doi: 10.1039/D1CY01965A.
- [11] H. He, S. Xia, et D. Luo, « Sn-assisted nickel synergistically catalyzes the direct cleavage of CArO bond in lignin-derived m-cresol: Theoretical and experimental analysis », *Journal of Catalysis*, vol. 410, p. 180-193, juin 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2022.04.014.
- [12] L. Pan, Y. He, M. Niu, Y. Dan, et W. Li, « Selective hydrodeoxygenation of p -cresol as a model for coal tar distillate on Ni–M/SiO₂ (M = Ce, Co, Sn, Fe) bimetallic catalysts », *RSC Advances*, vol. 9, p. 21175-21185, juill. 2019, doi: 10.1039/C9RA02791B.
- [13] K. A. Resende et al. « Hydrodeoxygenation of phenol over zirconia supported Pd bimetallic catalysts. The effect of second metal on catalyst performance », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 232, p. 213-231, sept. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.03.041.
- [14] P. A. Zharova, A. V. Chistyakov, S. S. Shapovalov, A. A. Pasynskii, et M. V. Tsodikov, « Original Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst for selective hydrodeoxygenation of vegetable oils », *Energy*, vol. 172, p. 18-25, avr. 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.01.084.
- [15] W. Wang et al. « Low-temperature oxidation of methanol to dimethoxymethane over Mo-Sn catalyst », *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 49, no 10, p. 1487-1494, oct. 2021, doi: 10.1016/S1872-5813(21)60094-4.
- [16] N. G. Valente, L. A. Arrúa, et L. E. Cadús, « Structure and activity of Sn-Mo-O catalysts: partial oxidation of methanol », *Applied Catalysis A: General*, vol. 205, no 1, p. 201-214, janv. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00565-2.
- [17] X. Diao et al. « Rational design of oligomeric MoO₃ in SnO₂ lattices for selective hydrodeoxygenation of lignin derivatives into monophenols », *Journal of Catalysis*, vol. 401, p. 234-251, sept. 2021, doi: 10.1016/j.jcat.2021.07.029.
- [18] M. Nikulshina et al. « Enhancing the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene through the use of mixed MoWS₂ phase evidenced by HAADF », *Catalysis Today*, vol. 329, p. 24-34, juin 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.11.051.

- [19] M. Nikulshina et al. « MoW synergetic effect supported by HAADF for alumina-based catalysts prepared from mixed $\text{SiMo}_n\text{W}_{12-n}$ heteropolyacids », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 224, p. 951-959, mai 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.049.
- [20] R. Huirache-Acuña et al. « Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, p. 473-485, août 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.034.
- [21] A. Kokliukhin et al. « The effect of the Mo/W ratio on the catalytic properties of alumina supported hydrotreating catalysts prepared from mixed SiMo_6W_6 and SiMo_9W_3 heteropolyacids », *Catalysis Today*, vol. 377, p. 100-113, oct. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.050.
- [22] M. Führer, T. van Haasterecht, et J. H. Bitter, « Catalytic performance of carbon-supported mixed MoW carbides for the deoxygenation of stearic acid », *Catalysis Today*, vol. 418, p. 114108, juin 2023, doi: 10.1016/j.cattod.2023.114108.
- [23] M. Führer, T. van Haasterecht, E. J. J. de Boed, P. E. de Jongh, et J. H. Bitter, « Synthesis and Characterization of Supported Mixed MoW Carbide Catalysts », *J. Phys. Chem. C*, vol. 127, no 16, p. 7792-7807, avr. 2023, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c08352.
- [24] C.-C. Tran, Y. Han, M. Garcia-Perez, et S. Kaliaguine, « Synergistic effect of Mo–W carbides on selective hydrodeoxygenation of guaiacol to oxygen-free aromatic hydrocarbons », *Catalysis Science & Technology*, vol. 9, no 6, p. 1387-1397, 2019, doi: 10.1039/C8CY02184H.
- [25] C. Wang, Z. Wu, C. Tang, L. Li, et D. Wang, « The effect of nickel content on the hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over unsupported NiMoW sulfide catalysts », *Catalysis Communications*, vol. 32, p. 76-80, févr. 2013, doi: 10.1016/j.catcom.2012.11.031.
- [26] W. Wang, K. Zhang, Z. Qiao, L. Li, P. Liu, et Y. Yang, « Hydrodeoxygenation of p-cresol on unsupported Ni–W–Mo–S catalysts prepared by one step hydrothermal method », *Catalysis Communications*, vol. 56, p. 17-22, nov. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2014.06.024.
- [27] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, et Y. Jeannin, « Electron delocalization in mixed-valence molybdenum polyanions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no 11, p. 3194-3202, juin 1982, doi: 10.1021/ja00375a044.
- [28] H. Hu, I. E. Wachs, et S. R. Bare, « Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L3-Edge XANES », *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no 27, p. 10897-10910, juill. 1995, doi: 10.1021/j100027a034.

- [29] K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, et A. T. Bell, « Structure and Properties of Zirconia-Supported Molybdenum Oxide Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane », *Journal of Catalysis*, vol. 189, no 2, p. 421-430, janv. 2000, doi: 10.1006/jcat.1999.2720.
- [30] A. Christodoulakis et S. Boghosian, « Molecular structure and activity of molybdena catalysts supported on zirconia for ethane oxidative dehydrogenation studied by operando Raman spectroscopy », *Journal of Catalysis*, vol. 260, no 1, p. 178-187, nov. 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.09.025.
- [31] S. Xie, K. Chen, A. T. Bell, et E. Iglesia, « Structural Characterization of Molybdenum Oxide Supported on Zirconia », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no 43, p. 10059-10068, nov. 2000, doi: 10.1021/jp002419h.
- [32] A. Christodoulakis, E. Heracleous, A. Lemonidou, et S. Boghosian, « An operando Raman study of structure and reactivity of alumina-supported molybdenum oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane », *Journal of Catalysis*, vol. 242, no 1, p. 16-25, août 2006, doi: 10.1016/j.jcat.2006.05.024.
- [33] A. Micek-Ilnicka, « The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 308, no 1-2, p. 1-14, août 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2009.04.003.
- [34] J. Escobar et al. « Synthesis and characterization of Mo-blue-based sulfided CoMo catalysts for guaiacol HDO », *JART*, vol. 20, no 3, p. 331-346, juill. 2022, doi: 10.22201/icat.24486736e.2022.20.3.1064.
- [35] A. J. Hobro et N. I. Smith, « Label-Free Raman Imaging », in *Nanotechnology Characterization Tools for Biosensing and Medical Diagnosis*, C. S. S. R. Kumar, Éd., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, p. 277-331. doi: 10.1007/978-3-662-56333-5_7.
- [36] Y. Wang, T. Mu, Y. Li, W. Qi, et S. Chen, « Surface-Scanning Raman Characterization of Dark Materials Based on a Digital Mirror Device (DMD) », *Analytical Letters*, vol. 54, no 15, p. 2423-2430, oct. 2021, doi: 10.1080/00032719.2020.1869980.
- [37] S. Arun Kumar et al. « Crystal structure-controlled synthesis of tin oxide nanoparticles for enhanced energy storage activity under neutral electrolyte », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 33, no 17, p. 13668-13683, juin 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08302-w.
- [38] G. Ramanathan et K. R. Murali, « Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles », *J Appl Electrochem*, vol. 52, no 5, p. 849-859, mai 2022, doi: 10.1007/s10800-022-01676-z.

- [39] D. L. Hoang et al. « A comparative study of zirconia and alumina supported Pt and Pt–Sn catalysts used for dehydrocyclization of n-octane », *Applied Catalysis A: General*, vol. 333, no 1, p. 67-77, déc. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.09.003.
- [40] B. Mallesham, P. Sudarsanam, G. Raju, et B. M. Reddy, « Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO₂ solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol », *Green Chem.*, vol. 15, no 2, p. 478-489, janv. 2013, doi: 10.1039/C2GC36152C.
- [41] Z. Zhang et al. « The effects of the Mo–Sn contact interface on the oxidation reaction of dimethyl ether to methyl formate at a low reaction temperature », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no 15, p. 6109-6117, juill. 2016, doi: 10.1039/C6CY00460A.
- [42] G. Zhuang, Y. Chen, Z. Zhuang, Y. Yu, et J. Yu, « Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design », *Sci. China Mater.*, vol. 63, no 11, p. 2089-2118, nov. 2020, doi: 10.1007/s40843-020-1305-6.
- [43] K. Ye et al. « An overview of advanced methods for the characterization of oxygen vacancies in materials », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 116, p. 102-108, juill. 2019, doi: 10.1016/j.trac.2019.05.002.
- [44] M. Yoshida, M. Hamanaka, Q. Dong, S. Yin, et T. Sato, « Synthesis of morphology controlled SnO₂ and its oxygen storage capacity », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 646, p. 271-276, oct. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.235.
- [45] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, et R. Thouvenot, « Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum (VI) and tungsten (VI) compounds related to the Keggin structure », *Inorg. Chem.*, vol. 22, no 2, p. 207-216, janv. 1983, doi: 10.1021/ic00144a006.
- [46] A. J. Bridgeman, « Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions », *Chemical Physics*, vol. 287, no 1, p. 55-69, févr. 2003, doi: 10.1016/S0301-0104(02)00978-3.
- [47] A. J. Bridgeman, « Computational Study of the Vibrational Spectra of α - and β -Keggin Polyoxometalates », *Chem. Eur. J.*, vol. 10, no 12, p. 2935-2941, juin 2004, doi: 10.1002/chem.200305781.
- [48] K. P. Kepp, « A Quantitative Scale of Oxophilicity and Thiophilicity », *Inorg. Chem.*, vol. 55, no 18, p. 9461-9470, sept. 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01702.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ces travaux de thèse ont porté sur le procédé catalytique d'hydrodésoxygénation (HDO) nécessaire pour désoxygéner la biohuile issue de la dépolymérisation de la lignine, afin d'obtenir des biocarburants et des molécules aromatiques biosourcées à haute valeur ajoutée.

L'étude bibliographique a permis d'identifier les composés phénoliques (phénol, crésol, anisole, gaïacol) comme étant les molécules modèles les plus utilisées pour représenter la biohuile. L'HDO de ces composés conduit à deux catégories principales de produits : les hydrocarbures aromatiques provenant d'une désoxygénation directe (voie DDO) et les hydrocarbures aliphatiques formés par hydrogénation du cycle aromatique (voie HYD), dont les sélectivités dépendent de la formulation du catalyseur utilisé. Une analyse approfondie des différents types de catalyseurs testés en HDO a été effectuée, et a fait ressortir les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène, choisis dans ce projet de thèse, en raison de leur sélectivité élevée aux composés aromatiques. Ces solides sont cependant moins actifs que d'autres catalyseurs tels les sulfures CoMoS ou NiMoS/Al₂O₃ qui rencontrent des problèmes de stabilité et de contamination des produits par le soufre ou encore les métaux nobles et le nickel qui ont plutôt un caractère hydrogénant. Le défi était donc de développer des catalyseurs à base d'oxyde de molybdène plus performants pour cette réaction. Le composé phénolique m-crésol a été sélectionné comme molécule modèle pour la réaction d'HDO, à une température de 340°C et sous une pression totale de 30 bar.

La première partie des travaux concerne l'étude de l'influence du support sur les performances catalytiques pour des catalyseurs d'oxyde de molybdène déposé sur alumine, zircone, titane et silices mésoporeuses SBA15 et COK12, à même teneur en Mo (10% en poids). Nous avons mis en évidence un effet très marqué de la nature du support, avec une forte amplitude des valeurs de conversion. Il apparaît que la bonne dispersion du molybdène en polymolybdates à la surface du support n'est pas une condition suffisante pour garantir de bonnes performances, comme vu pour le catalyseur supporté sur alumine. De plus, bien que la littérature revendique les espèces Mo⁵⁺ comme espèces actives en HDO, sur la série de supports étudiés, aucune relation n'a pu être établie entre l'activité et la quantité de Mo⁵⁺, des quantités voisines étant détectées sur des solides présentant des activités très différentes (comme Mo/ZrO₂ et Mo/Al₂O₃). Le support zircone conduit au catalyseur le plus performant, et se distingue des autres supports par la présence d'une interaction spécifique Mo-Zr, conduisant à des espèces plus facilement réductibles et d'activité intrinsèque plus élevée.

Il a ensuite été envisagé de disperser la zircone sur une silice mésoporeuse pour bénéficier de ses propriétés texturales élevées. Cette étude nous a à nouveau confirmé que la dispersion du

molybdène n'a pas forcément un impact sur les performances, puisque la présence de MoO_3 sur Mo/SBA15 ou de polymolybdates sur $\text{Mo}/25\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$ conduit à des activités identiques. Les ajouts croissants de zircone jusque 50% ont permis d'augmenter la quantité des espèces Mo^{5+} , en raison de la création d'interactions entre le molybdène et la zircone (comme visible sur les profils TPR) sans toutefois atteindre celle obtenue sur zircone seule.

De façon à moduler les interactions entre le molybdène et la zircone, différentes teneurs de Mo ont été déposées sur le support ZrO_2 (5, 7, 10 et 13%). Sur ce même support, nous avons mis en évidence que le molybdène bien dispersé à 5 et 7% permet de maximiser les interactions avec la zircone. Les espèces Mo^{5+} formées, associées à un seul pic à basse température sur les profils TPR, possèdent des activités intrinsèques par mol de Mo voisines pour ces deux solides, et les plus élevées de la série. Au-delà de ces teneurs, l'activité diminue avec la formation d'espèces MoO_3 . L'analyse ToF-SIMS conforte cette analyse avec plus de fragments Mo-Zr sur le 7Mo/ ZrO_2 que sur les solides plus chargés.

La phase active du catalyseur Mo/ ZrO_2 a ensuite été modifiée afin d'augmenter la quantité de Mo^{5+} , tout en conservant l'interaction avec la zircone.

La première idée a été d'utiliser l'hétéropolyacide (HPA) $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ choisi pour ses propriétés rédox qui pourraient être bénéfiques à l'obtention de Mo^{5+} . Malgré une quantité de Mo^{5+} sur le catalyseur séché supérieure à celle obtenue sur le catalyseur de référence, des quantités similaires ont été mesurées sur les solides réduits et ont conduit à des performances catalytiques très proches.

Dans un catalyseur supporté sur zircone, l'ajout d'étain a, comme espéré, induit une augmentation du pourcentage de Mo^{5+} , mais également de Mo^{4+} , avec néanmoins, dès l'ajout d'une petite quantité d'étain, une diminution très importante de l'activité catalytique. D'après les profils de réduction obtenus par TPR, il a été déduit que l'étain, même en quantités très faibles, nuit aux interactions entre le molybdène et la zircone, ce qui pourrait en partie expliquer la perte de performances. Aux plus fortes teneurs en étain, un autre facteur contribuant à la baisse d'activité pourrait être la diminution de l'accessibilité aux espèces actives Mo^{5+} en raison d'un recouvrement par l'étain, comme suggéré par les analyses XPS. Au final, tous les solides mixtes Mo-Sn préparés avec des ratios Mo/Sn allant de 1 à 15 se sont révélés moins actifs en HDO que le catalyseur monométallique de Mo, l'activité diminuant avec l'augmentation de la quantité d'étain. Ainsi, cette étude a montré que l'étain est effectivement un promoteur pouvant

améliorer la réduction du Mo, mais que son affinité pour le molybdène est néfaste à la réaction d'HDO.

Le tungstène a été utilisé afin d'augmenter la réduction du molybdène déposé sur zircone. Des catalyseurs ont été préparés à partir d'HPA mixtes (MoW) et de mélanges d'HPA monométalliques (Mo+W) avec des ratios Mo/W de 9/3, 6/6 et 3/9 et une teneur totale de 10% en poids de métaux. Bien que la teneur en molybdène diminue, le pourcentage relatif de Mo^{5+} formé après réduction est toujours supérieur à celui du catalyseur $\text{SiMo}_{12}/\text{ZrO}_2$ et augmente avec la teneur en tungstène. De plus, les profils de réduction de ces catalyseurs ont prouvé que les interactions entre le molybdène et la zircone n'ont pas été affectées par l'ajout de tungstène, contrairement aux catalyseurs Mo-Sn. Les solides MoW et Mo+W ont montré des activités par mol de métaux supérieures à celles calculées à partir des activités des catalyseurs monométalliques, montrant ainsi l'effet de synergie entre le molybdène et le tungstène. Pour les ratios Mo/W 3/9 et 6/6, les deux voies de synthèse conduisent à des catalyseurs MoW et Mo+W avec des activités par mol de métaux équivalentes. Cependant, le solide Mo_9W_3 est bien plus actif que son homologue Mo_9+W_3 , ce qui indique que l'utilisation d'un HPA mixte permet d'augmenter la proximité du molybdène et du tungstène à l'échelle moléculaire (en accord avec les résultats des analyses ToF-SIMS montrant plus de fragments MoW), conduisant à une meilleure réduction du molybdène. De plus, l'ajout de W a amélioré la sélectivité à la voie DDO qui est devenue proche de 100%. L'utilisation d'HPA mixtes MoW déposés sur zircone se révèle être une stratégie efficace, qui a permis d'augmenter l'activité intrinsèque du molybdène du catalyseur Mo_9W_3 par rapport à celle du catalyseur SiMo_{12} .

Néanmoins, la quantité plus faible de molybdène dans le catalyseur SiMo_9W_3 n'a pas permis de dépasser l'activité par gramme du catalyseur monométallique SiMo_{12} . Il convient donc d'augmenter la teneur relative en Mo dans l'HPA mixte, qui peut être préparé sous la forme de $\text{H}_4\text{SiMo}_{11}\text{W}_1\text{O}_{40}$. Le catalyseur correspondant devrait donc s'avérer plus efficace que le catalyseur de référence, comme illustré sur la Figure V- 1.

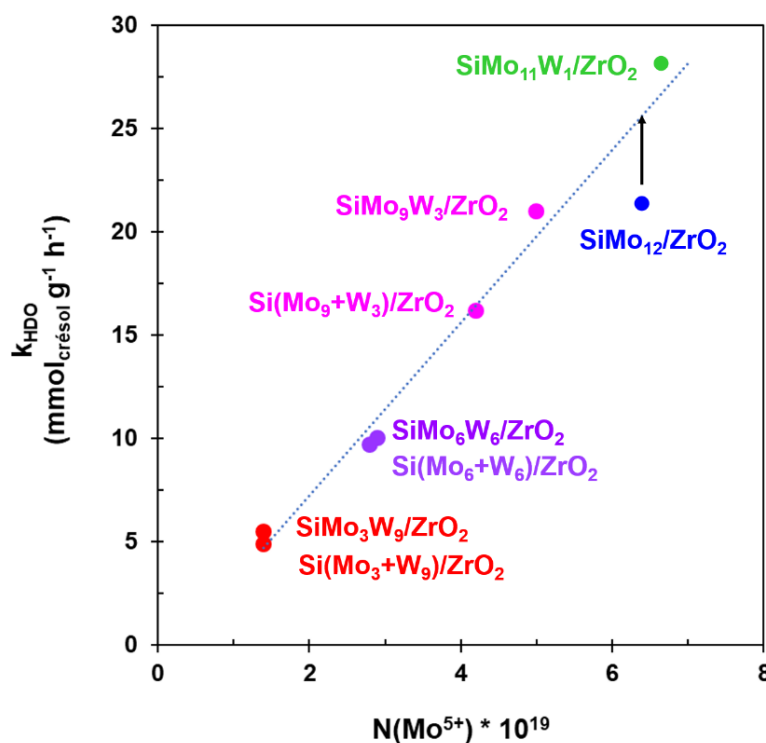


Figure V- 1 : Estimation de l'activité du catalyseur SiMo₁₁W₁/ZrO₂

Une autre piste d'amélioration serait la synthèse de zircone mésoporeuse à propriétés texturales supérieures, permettant le dépôt d'une plus grande quantité de molybdène bien dispersé et en interaction avec Zr.

Enfin, des caractérisations plus poussées comme la spectroscopie d'absorption X, et en particulier l'EXAFS, pourraient nous donner accès à l'environnement du molybdène réduit de manière à mieux comprendre la nature de l'interaction spécifique Mo-Zr à l'origine des performances catalytiques. Ces nouvelles connaissances pourraient être mises à profit pour envisager des synthèses innovantes de catalyseurs d'HDO à base de molybdène supportés sur zircone.

Résumé

Ce projet de thèse s'intéresse à la réaction d'hydrodésoxygénation (HDO) nécessaire pour convertir les produits de dégradation de la lignine en biocarburants et en produits aromatiques à haute valeur ajoutée, réduisant ainsi la dépendance aux combustibles fossiles. Les catalyseurs à base de sulfures (Co, Ni) MoS/Al₂O₃ couramment utilisés en HDO en raison de leur excellente activité catalytique nécessitent un apport continu en soufre pendant la réaction et peuvent contaminer les produits finaux. De nouvelles formulations de catalyseurs sans soufre sont étudiées, en particulier celles à base d'oxydes de molybdène très sélectifs aux composés aromatiques. Etant cependant moins actifs que leurs équivalents sulfurés, des stratégies d'optimisation sont développées dans ces travaux de recherche pour améliorer leurs performances, en se focalisant surtout sur la réductibilité du molybdène. En effet, les espèces Mo⁵⁺ sont identifiées dans la littérature comme sites actifs de la réaction. Ainsi, les études sont orientées d'abord vers l'identification d'un support optimal et ensuite vers la modification de la phase active par des promoteurs capables d'aider la réduction du molybdène. Les solides préparés sont caractérisés par diverses techniques expérimentales et leurs performances sont évaluées en HDO d'une molécule modèle, le m-crésol, à 340°C et sous 30 bar d'hydrogène.

Mots clés : Hydrodésoxygénation, catalyseurs MoO_x supportés, réductibilité, Mo⁵⁺

Abstract

This thesis project focuses on the hydrodeoxygenation (HDO) reaction required to convert the degradation products of lignin into biofuels and high-value-added aromatics, reducing reliance on fossil fuels. Catalysts based on sulfides (Co, Ni) MoS/Al₂O₃, commonly used in HDO due to their excellent catalytic activity, require a continual supply of sulfur during the reaction and can contaminate the final products. To address these issues, sulfur free catalyst formulations are being studied, particularly those based on molybdenum oxides known for their high selectivity toward aromatic compounds. Since these catalysts are generally less active than sulfides, optimization strategies are implemented in this thesis work to improve their catalytic performance, focusing mainly on the reducibility of molybdenum. Indeed, Mo⁵⁺ species are identified in the literature as active sites in this reaction. Therefore, the studies first aim to find an optimal support and then to modify the active phase by adding promoters that are beneficial to molybdenum reduction. The prepared solids were characterized by various experimental techniques and their catalytic performances were evaluated in the HDO of model compound m-cresol at 340°C under 30 bar of hydrogen.

Keywords: Hydrodeoxygenation, supported MoO_x catalysts, reducibility, Mo⁵⁺ species