

Université des Sciences et Technologies de Lille

Mémoire en vue de l'obtention du diplôme

Habilitation à Diriger les Recherches

Présenté par

Sylvain Cristol

Modélisation et Spectroscopies en Catalyse Hétérogène

Soutenance le 2 décembre 2008

Jury composé de:
Pr. J.-F. Paul (Directeur de thèse)
Dr. P. Sautet (Rapporteur)
Dr. C. Geantet (Rapporteur)
Pr. Z. Sojka (Rapporteur)
Dr. H. Toulhoat
Pr. E. Payen
Dr. H. Vezin

Remerciements

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Unité de recherche de l'Université de Lille1 associée au CNRS (UMR 8181).

Je voudrais tout d'abord remercier Edmond Payen, directeur de l'UCCS, et Jean-François Paul, responsable du groupe "Modélisation et Spectroscopies" dans lequel j'effectue mes travaux depuis ma nomination en tant que Maître de Conférences. Je souhaite à tous les jeunes chercheurs d'avoir la chance de travailler sous la direction de collègues tels que ceux-là. Ils m'ont toujours encouragé, aidé, poussé, tout en me laissant faire mes choix scientifiques et développer ma propre activité de recherche.

Philippe Sautet, Directeur de Recherche au CNRS, a tout de suite accepté d'être rapporteur de ce travail malgré ses importantes responsabilités qui impliquent un emploi du temps très chargé. Je l'en remercie sincèrement.

Je dois remercier tout particulièrement Zbigniew Sojka, Professeur à l'Université de Cracovie, qui a bien voulu faire l'effort de lire et d'évaluer un manuscrit rédigé en français... Je ne pourrais malheureusement jamais rendre le même service à un de ses collègues...

Je remercie enfin Christophe Geantet, Directeur de Recherche au CNRS, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et de m'avoir fait profiter de son expertise sur deux sujets qui nous tiennent particulièrement à cœur : l'hydrodésulfuration et la spectroscopie d'absorption des rayons X.

Je remercie également Hervé Toulhoat, Directeur de Recherche à l'Institut Français du Pétrole, d'avoir bien voulu faire partie de ce jury. Je voudrais, sur un plan général, le remercier et le féliciter pour sa contribution fondamentale au développement et à la structuration de la modélisation dans la communauté française de la catalyse hétérogène, qui a accompagné tout mon début de carrière.

Je voudrais également remercier Hervé Vezin, Directeur de recherche au CNRS, bien sur, pour sa participation à ce jury, mais aussi pour les nombreuses discussions formelles et informelles que nous avons pu avoir sur la spectroscopie, la chimie ou la politique de la recherche locale.

Le travail d'un Maître de Conférences comporte, en plus de ses activités de recherche une activité d'enseignement. Je voudrais à ce titre remercier Michel Fournier, Professeur à l'Université de Lille¹, pour la confiance qu'il m'a faite depuis mon arrivée. Grâce à lui j'ai pu très rapidement prendre des responsabilités dans l'enseignement de la chimie-physique et de la spectroscopie en Licence et en Master. Si j'éprouve autant de satisfaction dans mon travail, c'est aussi grâce à lui.

Je voudrais enfin remercier les membres du groupe "modélisation et spectroscopies" avec lesquels je travaille depuis quelques années maintenant (Jean-François, Elise, Anne-Sophie) auxquels il faut ajouter les personnes qui ne font que passer (Karim, Xavier, Filipe, Michaël, Anthony, Ilyass, Anita) à qui j'espère avoir fait passer un peu de mon enthousiasme pour le travail de recherche.

Je voudrais également remercier tous ceux, au laboratoire, à l'Université ou ailleurs, qui ont de près ou de loin contribué à mon épanouissement dans ce travail. Une liste nominative serait trop longue, mais je ne néglige pas leur contribution.

Je tiens à terminer en remerciant Anne-Lise : Elle supporte mes réveils parfois trop matinaux, mes retours parfois trop tardifs, mes week-end souvent trop studieux, mais elle s'est toujours montrée patiente et compréhensive et m'a toujours soutenu ... Je dois également la remercier pour tant d'autres choses ... qui n'ont pas leur place ici.

Introduction	6
1 Première Partie : Catalyseurs d'hydrodésulfuration	10
1.1 Introduction.....	12
1.2 Méthode de calcul et modèle de phase active.....	13
1.3 Etat de la surface dans les conditions de la réaction.....	15
1.4 Caractérisation des états de surface	21
1.5 Adsorption du thiophène.....	30
1.6 Désulfuration du thiophène.....	36
1.7 Sites Hydrogénants	38
1.8 Conclusions.....	40
2 Deuxième Partie : Oxyde de molybdène supporté pour l'oxydation du méthanol	44
2.1 Introduction.....	46
2.2 Spectroscopie Operando.....	49
2.2.1 Mo/Al ₂ O ₃	50
2.2.2 Mo/TiO ₂	64
2.3 Modélisation	66
2.3.1 Structure à faible teneur : MoO ₃ /TiO ₂	66
2.3.2 Structure à forte teneur : Mo ₂ O ₆ /TiO ₂	70
2.3.3 Réductibilité des Mo _x O _y /TiO ₂	71
2.3.4 Adsorption et réactivité du méthanol	75
2.3.5 Modèle tétramérique de la phase polymolybdate.....	77
2.4 Conclusions.....	80
3 Conclusion et projets de recherche	82
3.1 Catalyseurs et réactions d'hydrotraitement	84
3.2 Molybdates supportés pour l'oxydation	87
3.3 Genèse des phases actives.....	90
Curriculum Vitae	94
Annexes	105

Introduction

La raréfaction actuelle des ressources en matières premières et tout particulièrement celle des énergies fossiles rend nécessaire l'optimisation des procédés de transformation utilisés dans l'industrie chimique. Parmi ces processus, nombreux sont ceux qui font appel à la catalyse hétérogène. Il est donc crucial d'optimiser, entre autres, la formulation des catalyseurs de manière à les rendre plus actifs et plus sélectifs. Dans cette optique, on peut procéder par "essais erreurs" successifs (méthode optimisée et rationalisée par la catalyse combinatoire), ou essayer de comprendre et de modéliser les mécanismes d'actions des phases actives. Cette dernière approche permet de cerner les points clés du fonctionnement du catalyseur et de proposer des voies d'amélioration.

La diffusion dans la communauté des chimistes quanticiens de logiciels issus de la physique du solide utilisant des bases d'ondes planes (par exemples VASP, ABINIT, CASTEP) a permis un développement rapide de la modélisation *ab-initio* utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT) en catalyse hétérogène ces vingt dernières années. De telles études permettent le calcul des états de surface, des énergies et des géométries d'absorption des molécules et la modélisation des profils énergétiques des réactions. On peut ainsi déterminer la nature et la structure de sites actifs potentiels et comparer la réactivité des molécules sur différents sites. La modélisation se heurte cependant régulièrement au problème de la structure de la phase active. En effet, on a classiquement accès à des caractérisations physicochimiques et spectroscopiques avant et après la réaction ce qui ne donne qu'une information partielle sur la structure du catalyseur pendant la réaction. Ceci a conduit au développement des études *In-Situ* et plus récemment aux études dites *Operando*, où le catalyseur est caractérisé avec diverses techniques spectroscopiques pendant son fonctionnement avec suivi en ligne des produits de réaction.

La combinaison de la modélisation et des caractérisation en mode *Operando* est particulièrement fructueuse dans la mesure où elle permet d'interpréter plus finement les données spectroscopiques et de valider (ou d'invalidier) les modèles théoriques. Ces deux compétences sont rassemblées au sein du groupe "Modélisation et Spectroscopies" à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide ce qui permet le plein développement de la synergie.

Deux grands thèmes de recherche mettant en œuvre cette combinaison de techniques seront abordés dans ce mémoire à savoir:

- la catalyse d'hydrotraitement, avec la modélisation et la caractérisation des phases sulfures ainsi que l'étude de leur réactivité en hydrodésulfuration,
- la catalyse d'oxydation avec la modélisation et la caractérisation des phases oxomolybdates supportées ainsi que la réactivité en oxydation des alcools.

Première Partie : Catalyseurs d'hydrodésulfuration

1.1 Introduction

L'évolution des législations réglementant la teneur maximale en soufre autorisée dans le gasoil a suscité une quantité très importante de travaux visant à améliorer les processus d'hydrodésulfuration (HDS). Le procédé consiste à traiter les coupes pétrolières à haute température (c.a. 350°C) sous une forte pression d'hydrogène (c.a. 50 bars) en présence d'un catalyseur. Il se produit, entre autres réactions d'hydrogénation, une hydrogénolyse des liaisons C-S et le soufre est éliminé sous forme d'H₂S. Les molécules réfractaires à l'HDS sont des molécules polyaromatiques dérivées du thiophène comme le dibenzothiophène et le 4,6-dimethyldibenzothiophène (DMDBT).¹ Pour ces molécules, deux chemins réactionnels de désulfuration sont observés: la voie hydrogénante (HYD), dans laquelle un des cycles benzéniques est hydrogéné avant la désulfuration, et la désulfuration directe (direct desulfurization: DDS) dans laquelle la molécule est désulfurée sans hydrogénation. Un débat assez vif a lieu dans la communauté scientifique pour savoir si les deux voies ont lieu sur le même site catalytique ou sur deux sites distincts.

Dans ce contexte, une meilleure compréhension des mécanismes de réaction d'hydrodésulfuration et de la nature exacte du site actif est particulièrement utile pour améliorer les phases actives des catalyseurs. Un catalyseur d'hydrodésulfuration est un solide complexe qui peut être obtenu par différentes méthodes.² La phase active est constituée de nanocrystallites de MoS₂ (généralement promu par du cobalt ou du nickel) dispersés à la surface d'un support à grande aire spécifique (alumine γ ou TiO₂ anatase). Un effort de caractérisation important a été effectué par de nombreux groupes de recherche pour caractériser cette phase active, son interaction avec le support et la localisation du promoteur aussi bien sur des catalyseurs modèles que sur des catalyseurs réels. Les résultats obtenus en spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS),^{3,4} en microscopie électronique à transmission (Transmission Electron Microscopy: TEM),^{5,6} en spectroscopie d'absorption des rayons X (X-ray Absorption Spectroscopy:

¹ D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.

² H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Catalysis - Science and Technology Vol. 11, Springer, 1996 ; J. R. Anderson and M. Boudart (Eds.).

³ A. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, E. Payen, *Surf. Interf. Anal.* 38 (2001) 206.

⁴ A. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today* 130 (2008) 149.

⁵ Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.* 207 (2002) 316.

⁶ M. Brorson, A. Carlsson, H. Topsoe, *Catal. Today* 123 (2007) 31.

XAS),^{7,8} en microscopie à effet tunnel (Scanning Tunnelling Microscopy: STM)^{9,10} et spectroscopie infrarouge de molécules sondes^{11,12} confirment le modèle développé par Topsoe² et largement diffusé dans la communauté. Dans ce modèle, le site actif proposé est une lacune en soufre située sur un bord de la phase active (MoS₂), le plan de base de ce composé lamellaire étant inactif. La nature exacte de la lacune, le type de bord sur laquelle elle est située ainsi que la stoechiométrie en soufre de la surface qui va déterminer le nombre de site actif par atome de molybdène de surface ne sont en général pas accessibles expérimentalement. De même, la localisation exacte du promoteur est toujours sujette à débat, même si d'après le modèle de Topsoe, les atomes de promoteurs doivent être situés sur les bords des feuillets de manière à augmenter le nombre de sites actifs en diminuant la force de la liaison métal-soufre. Cette augmentation du nombre de sites actifs serait à l'origine de l'effet promoteur observé pour le cobalt et le nickel.^{13,14}

De nombreuses questions restent ouvertes et un certain nombre d'entre elles peuvent être résolues, au moins partiellement, par la modélisation. Les paragraphes suivants traitent ainsi de la structure et de la stoechiométrie de la surface active (100) de MoS₂ telle qu'on peut la déterminer par le calcul *ab-initio*, de la validation de ces résultats par des études spectroscopiques et de l'adsorption de molécules à désulfurer. Tous ces travaux permettent de proposer des sites actifs pour les différentes réactions entrant en jeu dans le processus de désulfuration.

1.2 Méthode de calcul et modèle de phase active

Il est maintenant accepté que les sites actifs en hydrodésulfuration sont situés sur la surface (100) du sulfure de molybdène. Le sulfure de molybdène est un composé lamellaire et cette surface correspond aux bords des feuillets de MoS₂. Dans sa terminaison cristallographique, cette surface expose deux types de bords : un feuillet exposant des atomes de molybdène insaturés qui est appelé le bord métallique, l'autre étant constitué d'atomes de

⁷ M. J. W. Crajé, S. P. A. Louwers, V. H. J. de Beer, R. Prins, A. M. van der Kraan, J. Phys. Chem. B 96 (1992) 5445.

⁸ C. Geantet, Y. Soldo, C. Glasson, N. Matsubayashi, M. Lacroix, O. Proux, J.-L. Hazeman, Cat. Lett. 73 (2001) 95.

⁹ J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, E. Laegsgaard, B. S. Clausen, H. Topsoe, F. Besenbacher, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 13950.

¹⁰ J. V. Lauritsen, M. Nyberg, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsoe, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, J. Catal. 224 (2004) 94.

¹¹ N. Y. Topsoe, H. Topsoe, J. Catal. 84 (1983) 386.

¹² F. Maugé, J. Lamotte, N. S. Nesterenko, O. Manoilova, A. A. Tsyganenko, Catal. Today 70 (2001) 271.

¹³ P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Catal. 190 (2000) 128.

¹⁴ H. Toulhoat, P. Raybaud, S. Kasztelan, G. Kresse, J. Hafner, Catal. Today 50 (1999) 629.

soufre pontant entre deux atomes de molybdène (bord soufré). Les atomes métalliques des différents bords présentent donc des coordinences de 4 sur le bord métallique et de 6 sur le bord soufré. Les deux bords sont indépendants et peuvent, sur le plan théorique, être traités séparément. Sur le plan méthodologique, la surface est traitée par une supercellule contenant 3 (ou 4 selon les travaux) unités MoS_2 et deux feuillets dans les directions x et z respectivement qui décrivent la surface (Figure 1). Le long de la direction y , le solide est décrit par 4 unités MoS_2 , les deux supérieures sont relaxées au cours des optimisations de géométrie, les deux inférieures sont gardées fixes de manière à simuler la contrainte imposée par le solide. Enfin, un vide de 10 Å au dessus de la surface (direction y) est imposé de manière à éviter toute interaction entre la surface étudiée et celle des cellules voisines. La cellule de travail typique ainsi que le lien entre notre modèle et le modèle géométrique de Kasztelan¹⁵ pour les nanocrystallites de MoS_2 sont présentés sur la Figure 1.

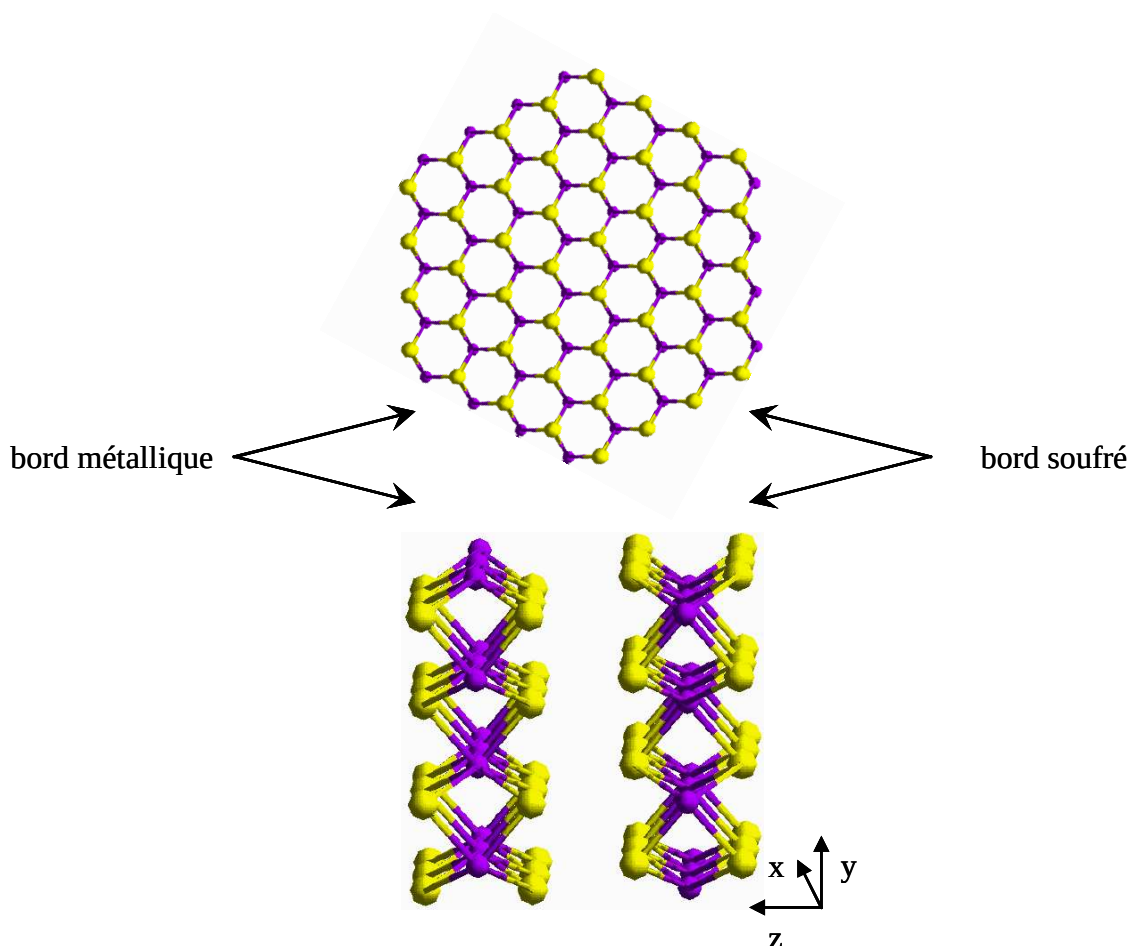


Figure 1: Modèle utilisé pour la description de la surface et son lien avec les bords des nanocrystallites de MoS_2 . Les atomes de soufre sont en jaune, les atomes de molybdène en violet.

¹⁵ S. Kasztelan, H. Toulout, J. Grimblot, J.-P. Bonnelle, Appl. Cat. 13 (1984) 127.

Tout au long de ce travail, nous avons utilisé la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'elle est implémentée dans le logiciel Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)^{16,17}. Ce logiciel prend en compte la périodicité tridimensionnelle des solides mais permet avec la méthode des supercellules de traiter également les surfaces ou les molécules avec une précision tout à fait satisfaisante.^{18,19} La fonction d'onde du système est développée sur une base d'ondes planes et les interactions entre les ions et les interactions sont décrites par des pseudo-potentiels ultra-moux (Ultra Soft Pseudo Potentials : USSP)^{20,21} ou par la méthode des PAW (Projector Augmented Wave).^{22,23} Compte tenu de la taille des cellules utilisées dans cette partie, tous les calculs ont été effectués avec un seul point k pour intégrer la zone de Brillouin. Enfin, les corrections de gradient (Generalized Gradient Approximation) ont systématiquement été prises en compte dans la forme proposée par Perdew et al.²⁴ afin d'obtenir des énergies d'adsorption fiables.

1.3 Etat de la surface dans les conditions de la réaction

Comme précisé précédemment, la surface (100) présente deux bords différents où les atomes métalliques ont des coordinations nettement différentes. En conditions de catalyse, cette surface est plongée dans une atmosphère sulfo-réductrice complexe qu'on peut, en première approximation traiter comme un mélange d'H₂ et d'H₂S. Ces molécules de la phase gazeuse vont pouvoir réagir avec la surface: H₂S peut déposer du soufre sur les atomes de molybdène insaturés alors que l'hydrogène peut réagir avec les atomes de soufre de surface pour former de l'H₂S et créer une lacune. Il faut ainsi prendre en compte l'équilibre (1) pour déterminer la stœchiométrie en soufre de la surface de la phase active en conditions de réaction.

¹⁶ . Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558.

¹⁷ G. Kresse, J. Furthmüller, J. Comp. Mat. Sci. 6 (1996) 15.

¹⁸ G. Sun, J. Kürti, P. Rajczy, M. Kertesz, J. Hafner, G. Kresse, J. Mol. Struct. Theochem 624 (2003) 37.

¹⁹ J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, G. Kresse, J. Chem. Phys. 122 (2005) 234103.

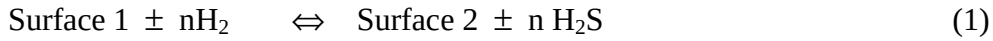
²⁰ D. Vanderbilt, Phys. Rev. B. 41 (1980) 7892.

²¹ G. Kresse, J. Hafner, J. Phys. Condens. Matter 6 (1994) 8245.

²² P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.

²³ G. Kresse, J. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.

²⁴ J. P. Perdew, J.A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedersen, D. J. Singh, C. Frolais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.



Le calcul de l'énergie associée à chaque stœchiométrie en soufre de la cellule de travail et des énergies de H_2 et H_2S permet de déterminer la configuration la plus stable du système. La surface la plus stable est simplement celle qui a l'énergie électronique la plus basse. Toutefois, ce calcul est effectué à 0 K et ne prend en compte aucun effet de pression de la phase gazeuse (H_2 , H_2S). Ces effets peuvent être pris en compte en utilisant les outils de la thermodynamique statistique. On peut alors calculer une enthalpie libre de réaction au lieu d'une différence d'énergie. Pour se faire, on fait l'approximation que les différences de potentiel chimique entre les phases condensées sont égales à leurs différences d'énergie électronique.²⁵ On ne tiendra compte des corrections thermodynamiques que pour la phase gazeuse.²⁶ La différence d'enthalpie libre entre deux surfaces s'écrit: $\Delta_r G = \Delta E^\circ + n\Delta\mu$ où ΔE° contient la différence entre les énergies électroniques des surfaces et $\Delta\mu$ est la différence de potentiel entre les deux molécules de la phase gazeuse. Ce dernier terme s'écrit $\Delta\mu = \Delta\mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P(\text{H}_2\text{S})}{P(\text{H}_2)}$ où le terme $\Delta\mu^\circ$ est la différence de potentiel chimique standard en H_2 et H_2S : $\Delta\mu^\circ(T) = \Delta E_{el} + \Delta ZPE + \Delta H_{vib} + \Delta H_{rot} + \Delta H_{tr} - T(\Delta S_{vib} + \Delta S_{tr} + \Delta S_{rot})$. Celui-ci peut se calculer à l'aide des fonctions de partition de translation, vibration et rotation avec les formules standards de la thermodynamique statistique. Les contributions de translation, vibration et rotation dépendent de la température, les résultats numériques présentés par la suite ont été obtenus pour une température de 350°C, température typique des conditions d'HDS. Une fois la température fixée, les équations donnent une relation linéaire entre l'enthalpie libre de la réaction et le $\ln(P(\text{H}_2\text{S})/(\text{H}_2))$ (la surface la plus stable sur le plan de l'énergie électronique est prise comme référence). Le résultat est présenté sur la Figure 2 où chaque droite représente l'enthalpie libre de formation d'une surface par rapport à la surface de référence en fonction du logarithme du ratio $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. La surface stable dans des conditions données est celle dont la droite est la plus basse.

²⁵ M. V. Bollinger, K. W. Jacobsen, J. Norskov, Phys. Rev. B 67 (2003) 85410.

²⁶ D. Loffreda, Surf. Sci. 600 (2006) 2103.

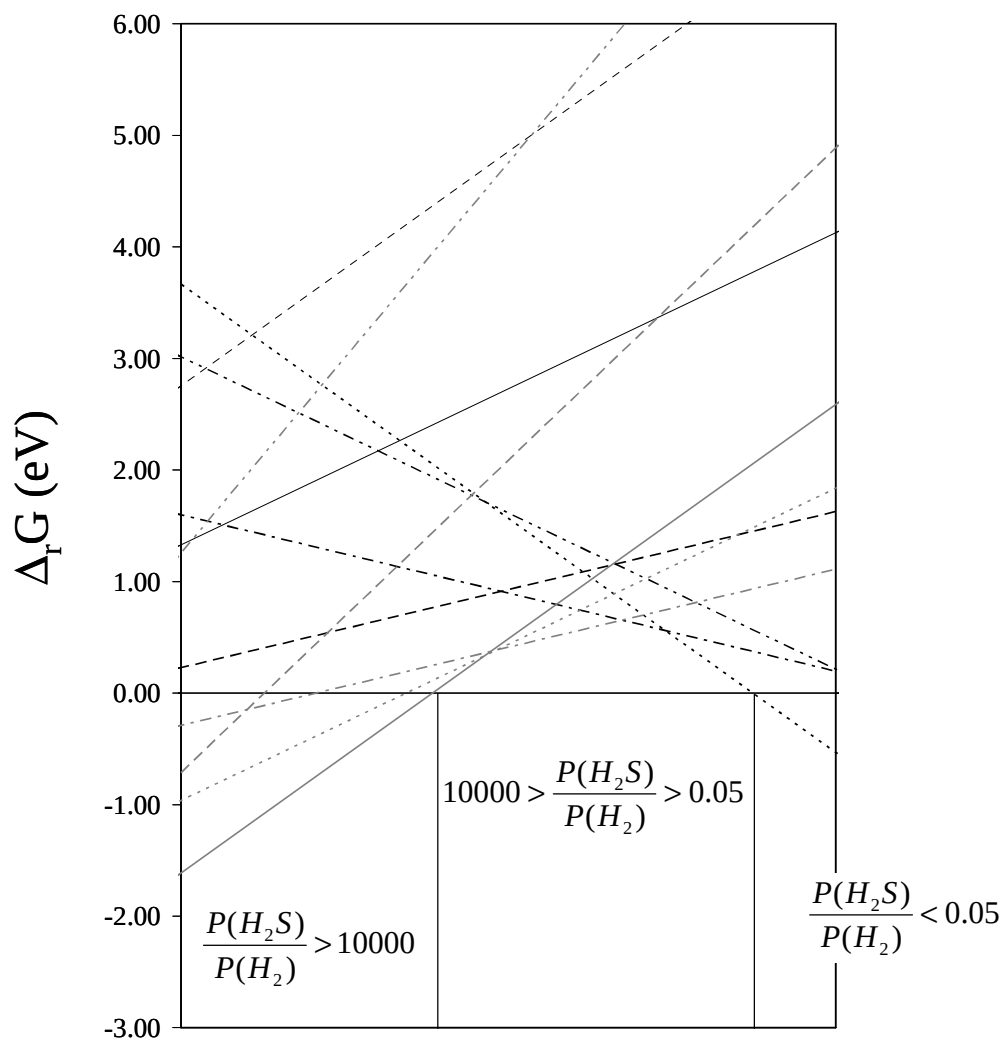


Figure 2: Stabilité des surfaces en fonction du rapport des pressions partielles H_2S et H_2 .

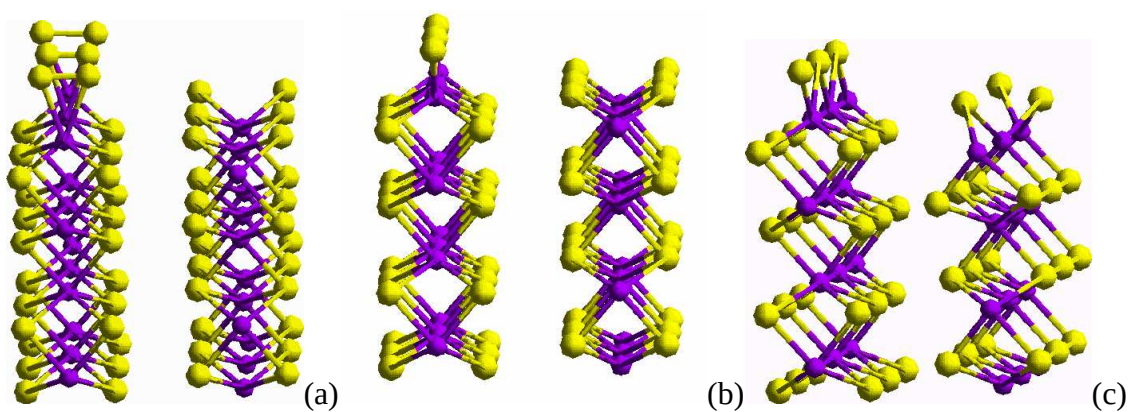


Figure 3: Surfaces stables pour les rapports des pressions partielles de $H_2S/H_2 > 10000$ (a), $0.05 < H_2S/H_2 < 10000$ (b), $H_2S/H_2 < 0.05$ (c).

On observe qu'il n'y a que trois zones de stabilité. Les surfaces stables dans différentes conditions sont présentées sur la Figure 3. La première surface (à gauche sur les figures) est stable dans une zone beaucoup trop riche en H₂S pour être observée ou utile dans le cadre de l'HDS. Après une sulfuration en phase gazeuse^{27,28} (traitement à 300°C pendant 2 heures par un mélange de 10% d'H₂S dans H₂), on se situe dans la zone centrale du diagramme. La surface stable dans cette zone ne présente que des atomes de molybdène saturés: des atomes de soufre se placent en position pontante entre les atomes de molybdène du bord métallique. Dans la région plus réductrice du diagramme, région qui serait assurément atteinte après un traitement à l'hydrogène du catalyseur, les atomes de molybdène du bord métallique restent saturés, alors que ceux du bord soufré sont insaturés et passent en coordinence tétraédrique. Formellement, un atome de soufre sur deux du bord soufré a été transféré sur le bord métallique. La limite entre les zones de stabilité de ces deux dernières surfaces est caractérisée par un ratio H₂/H₂S égal à 20. L'atmosphère gazeuse entourant un catalyseur en fonctionnement à pression atmosphérique est vraisemblablement caractérisée par un ratio légèrement supérieur à cette valeur. La surface à prendre en compte pour modéliser les réactions d'HDS est donc la dernière.

Dans le paragraphe qui précède, nous n'avons pas pris en compte l'éventuelle adsorption et/ou dissociation d'hydrogène à la surface de la phase active. Il est important de déterminer dans quelle mesure la présence d'hydrogène en surface pourrait modifier ces conclusions. Il faut donc introduire un équilibre supplémentaire :



L'enthalpie libre de cette réaction s'écrit: $\Delta rG = \Delta rG^\circ - nRT \ln P_{\text{H}_2}/P^\circ$ où $\Delta rG^\circ = \mu^\circ(\text{S}_n) - \mu^\circ(\text{S}_0) - n\mu^\circ(\text{H}_2)$. Considérant encore qu'on peut approximer les potentiels chimiques des phases condensées à leurs énergies électroniques, on obtient:

$\Delta rG = \Delta E_{el} + n(RT \ln(q(\text{H}_2))) - RT \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}$. ΔE_{el} contient la contribution de l'énergie électronique (corrigée de la ZPE) à l'énergie de la réaction, $q(\text{H}_2)$ étant la fonction de partition de l'hydrogène en phase gazeuse. La perte d'entropie associée à la diminution du nombre de molécules en phase gazeuse (terme $RT \ln(q(\text{H}_2)))$ limite fortement la présence d'hydrogène à

²⁷ C. Lamonnier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, App. Cat. B 70 (2007) 548.

²⁸ E. J. M. Hensen, H. J. A. Brans, G. M. H. Lardinois, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen, J. Catal. 192 (2000) 98.

la surface du sulfure de molybdène. Cette perte peut être compensée (au moins partiellement) par une augmentation de la pression d'hydrogène: le terme $RT \ln \frac{P_{H_2}}{P^\circ}$ ne devient significatif que si la pression d'hydrogène est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la pression standard. En combinant ces informations avec celles du paragraphe précédent, on obtient le diagramme en deux dimensions présenté sur la Figure 4. Ce diagramme est une projection en deux dimensions d'une extension en trois dimensions du diagramme présenté sur la Figure 2: seules les surfaces stables apparaissent.

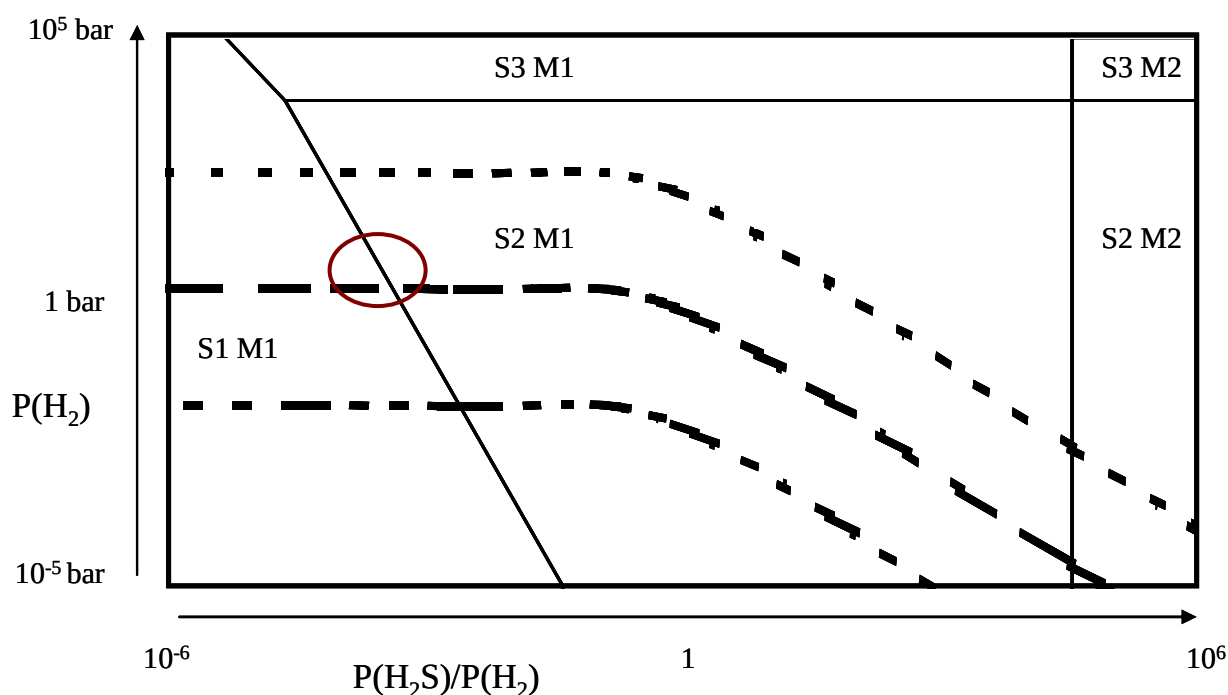


Figure 4: Diagramme de stabilité des surfaces de MoS₂ en fonction du rapport H₂S/H₂ (abscisse) et de la pression d'hydrogène (ordonnée). Les lignes en pointillés représentent une pression totale de 10^2 , 1 et 10^{-2} bars.

Le cercle rouge représente la zone de "travail" du catalyseur.

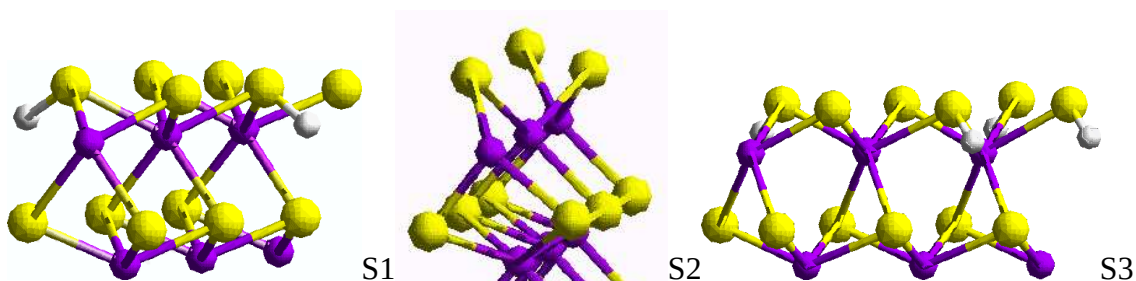


Figure 5: Configurations stables pour le bord soufré en prenant en compte la pression totale.

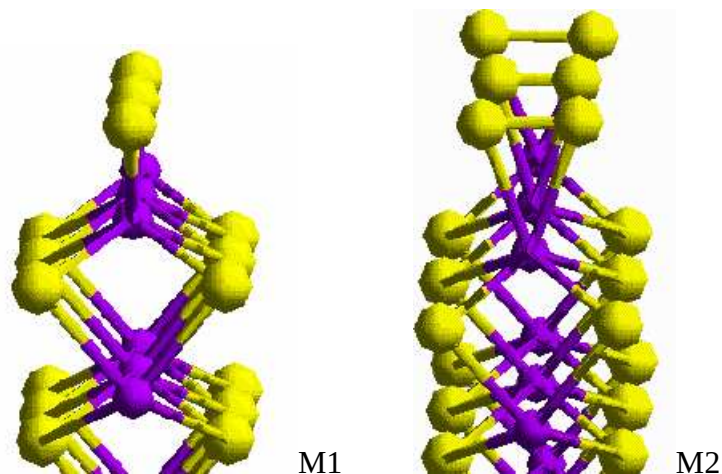


Figure 6: Configurations stables pour le bord métallique en prenant en compte la pression totale.

On observe que, dans des conditions standard d'hydrodésulfuration deux configurations sont possibles pour le bord soufré: la configuration S2, présentant un atome de soufre par atome de molybdène, ou la configuration S1, présentant deux atomes de soufre par atome de molybdène et deux groupements SH pour trois atomes de molybdène. La configuration S3 présentant deux atomes de soufre par atome de molybdène et 4 groupements SH pour trois atomes de molybdène n'est stable que pour des pressions totales extrêmement élevées. Dans les mêmes conditions, le bord métallique est stable avec un atome de soufre par atome de molybdène (M1). La surface M2 n'est stable que pour des pressions d' H_2S sans intérêt pour l'hydrodésulfuration. On peut noter que l'hydrogène n'est jamais stable sur le bord métallique.

Des travaux ultérieurs prenant en compte une cellule de travail légèrement plus grande (4 unités MoS_2 pour décrire la surface au lieu de 3) donnent des résultats similaires. La seule petite modification vient de la stabilisation de la surface contenant quatre groupements SH. En effet, on peut alors éviter de positionner deux atomes d'hydrogène "face à face" sur la surface. La surface stable présente alors un groupement SH par atome de molybdène. Le changement de taille de cellule n'induit aucun changement sur le bord métallique. La Figure 7 résume les deux surfaces qui devront être prises en compte lors de la suite de l'étude.

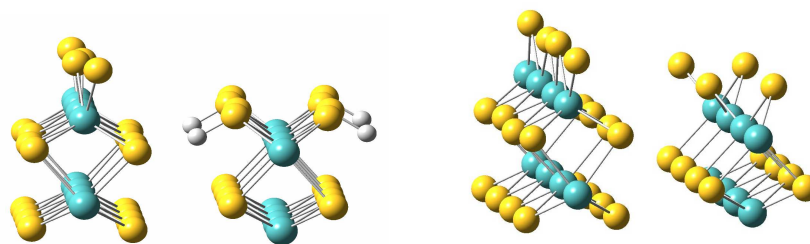


Figure 7: Structure des deux surfaces de MoS₂ à prendre en compte lors de la modélisation des réactions d'HDS.

Les conditions de travail d'un catalyseur d'hydrotraitement se situent à la limite entre ces deux surfaces. La surface précise à prendre en compte comme point de départ pour la modélisation des réactions est un problème secondaire. Si la réaction se fait sur le bord métallique, les deux surfaces sont équivalentes. Si la réaction se fait sur le bord soufré, la différence entre les deux structures n'influera pas non plus sur le cycle catalytique. En effet, lors d'un cycle catalytique, la molécule à désulfurer va s'adsorber sur un molybdène tétraédrique, et après réaction, un atome de soufre reste à la surface. Il faut alors recréer la lacune, par réaction avec l'hydrogène, de manière à permettre l'adsorption et la réaction d'une nouvelle molécule. Il faut ainsi passer de la surface (1) à la surface (2) avant (ou après) la réaction d'une molécule. Le point de départ initial est ainsi sans réelle importance. Il est par contre fondamental que les deux configurations soient très proches énergétiquement pour que l'étape de création (ou régénération) du site catalytique soit facile.

Les résultats présentés dans cette partie sont détaillés dans les publications 1 et 2 présentées en annexe.

1.4 Caractérisation des états de surface

Une collaboration avec le Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de l'Université de Caen nous a permis de valider nos calculs des états de surface en comparant les fréquences de vibration de CO calculées, après adsorption sur les modèles de surface obtenus précédemment, avec celles mesurées expérimentalement dans différentes conditions. En effet, l'adsorption de molécules sondes couplée à la spectroscopie infrarouge est l'une des seules techniques qui permet de caractériser la première couche atomique de la surface d'un solide.¹¹ Il s'agit d'un premier exemple direct d'interaction entre la modélisation et la spectroscopie *In-Situ* qui a

permis une attribution fine des données et sert en même temps de validation du modèle théorique.

La Figure 8 présente le spectre, dans la région des modes d'élongation du monoxyde de carbone, obtenu après adsorption de CO sur un catalyseur à base de molybdène sur alumine (8% en poids de molybdène) sulfuré 12 heures dans un mélange H_2S/H_2 (15/85) à 623 K. On observe clairement trois bandes principales à 2184, 2154 et 2110 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées respectivement au CO adsorbé sur des sites acide de Lewis du support, au CO en interaction avec les hydroxyles du support et au CO en interaction avec la phase sulfure.²⁹ L'épaule à 2143 cm^{-1} qui n'apparaît qu'à taux de couverture important est due au monoxyde de carbone physisorbé. L'asymétrie de la bande à 2110 cm^{-1} impose l'introduction d'une bande à plus basse fréquence (c.a. 2075 cm^{-1}) dans la déconvolution.³⁰

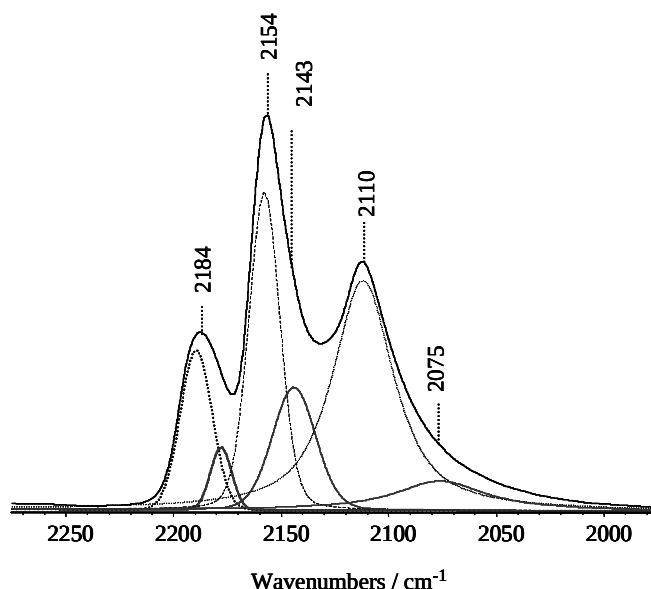


Figure 8: Décomposition du spectre infrarouge de CO adsorbé (1 Torr à 100K) sur un catalyseur Mo/Al₂O₃ après sulfuration.

Dans ces conditions expérimentales, la surface de la phase active ne présente que des atomes de molybdène en coordinence 6. L'adsorption est pourtant possible sur les deux types de bord comme présenté sur les Figure 9 et Figure 10.

²⁹ F. Maugé, J.-C. Lavalley, J. Catal. 69 (1992) 137.

³⁰ B. Müller, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, H. Knözinger, J. Phys. Chem. 97 (1993) 9028.

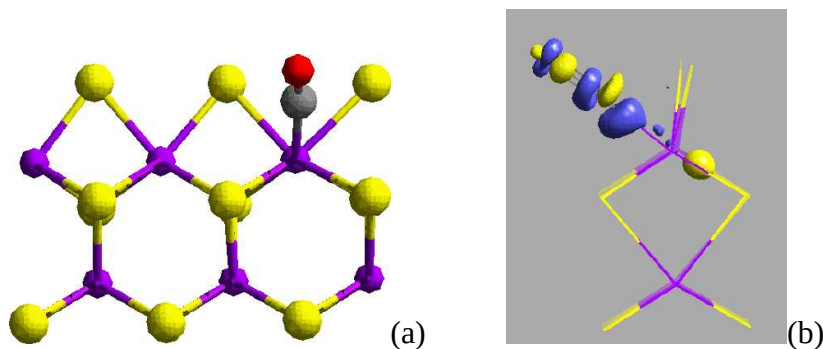


Figure 9: CO adsorbé sur le bord métallique en conditions de sulfuration (a), transfert de densité électronique due à l'adsorption (b). Les régions en bleu dénotent une augmentation de densité électronique, les régions en jaune une diminution.

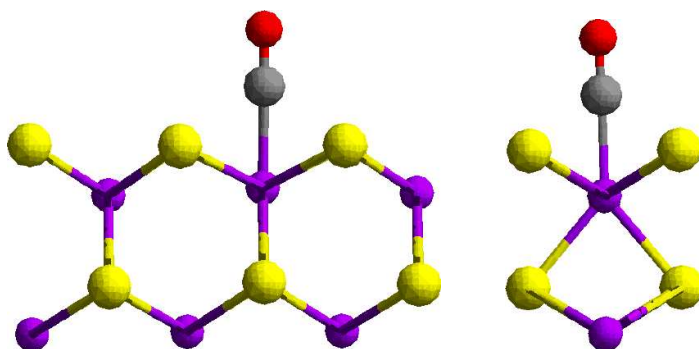


Figure 10: CO adsorbé sur le bord soufré stable en conditions de sulfuration.

L'énergie d'adsorption est de 0.1 eV dans chacun des cas. Ces énergies faibles expliquent que la quantité de monoxyde adsorbée est quasi nulle après dégazage à température ambiante. Les fréquences calculées sont de 2080 cm^{-1} pour l'adsorption sur le bord métallique (Figure 9) et 2040 cm^{-1} sur le bord soufré (Figure 10). Ces deux modes d'adsorption peuvent être attribués aux deux fréquences caractéristiques observées expérimentalement même si on observe un décalage d'une trentaine de cm^{-1} vers les bas nombres d'ondes. La Figure 9b représente les transferts de densité électronique entre la molécule et la surface lors de l'adsorption. On observe la formation d'une liaison entre le molybdène et le carbone et la rétrodonation dans les orbitales π^* est caractérisée par les deux anneaux bleus autour de la molécule de CO. Il est important de noter qu'on observe des transferts de densité électronique importants dénotant la formation de liaison et non une interaction de Van der Waals qui ne serait pas décrite correctement par la DFT. La faible intensité de la bande infrarouge caractéristique de l'adsorption sur le bord soufré est

probablement due à la présence d'hydrogène à la surface du bord soufré (non pris en compte ici) qui va gêner l'adsorption en modifiant la structure électronique de la surface.³¹

La Figure 11 représente l'effet de l'introduction d'H₂S sur le spectre infrarouge. On observe une très forte diminution de la bande caractéristique de CO adsorbé sur le bord métallique qui est due au passage à une surface saturée en soufre (M2, Figure 6) sur laquelle l'adsorption de CO est impossible. On peut noter également une diminution de la bande caractéristique des sites de Lewis du support (2180 cm⁻¹) qui sont saturés par l'H₂S alors que la bande caractéristique des sites de Brönsted (2156 cm⁻¹) augmente très légèrement, l'H₂S créant des nouveaux hydroxyles en surface.

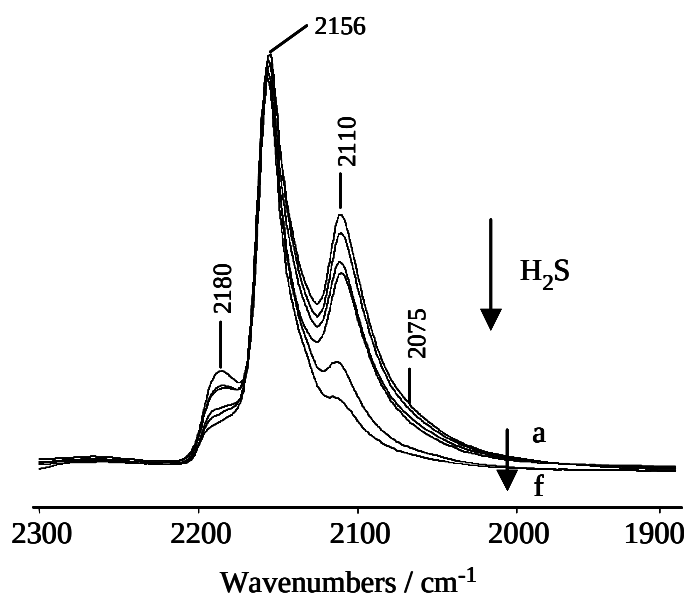


Figure 11: Spectre infrarouge du CO adsorbé sur un catalyseur Mo/Al₂O₃ sulfuré avec introduction de doses successives de H₂S.

Un traitement sous hydrogène à haute température provoque des modifications importantes sur le spectre infrarouge. On observe en particulier un élargissement global des bandes d'adsorption vers les bas nombres d'onde et une augmentation de l'intensité.

³¹ Voir à ce sujet le paragraphe suivant ou la publication 5

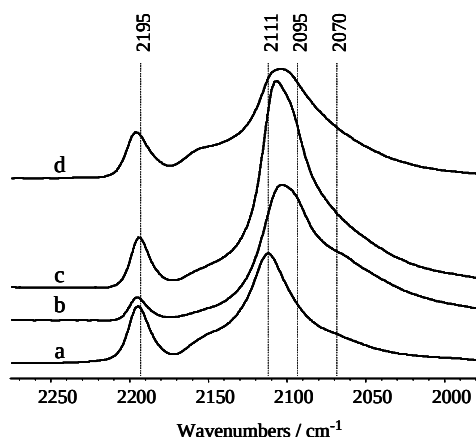


Figure 12: Spectre infrarouge de CO adsorbé sur un catalyseur Mo/Al₂O₃ sulfuré après des traitements réducteurs à différentes températures.

Selon les calculs présentés plus haut, le traitement réducteur n'affecte pas le bord métallique, mais change drastiquement la structure du bord soufré. L'adsorption de CO est alors beaucoup plus forte ($E_{\text{ads}} = 0.7$ eV) puisqu'elle se fait sur molybdène en coordinence 4. La rétrodonation du métal vers les orbitales π^* est également plus forte et le nombre d'onde calculé de la vibration glisse vers les bas nombres d'ondes (2000 cm^{-1}). Une autre différence importante avec l'adsorption sur les surfaces précédentes est la possibilité d'adsorber plusieurs molécules dans la cellule de travail. La Figure 13 représente deux des nombreuses configurations qui sont possibles pour l'adsorption de deux molécules de CO pour trois atomes de molybdène de surface sur le bord soufré. Les énergies d'adsorption sont toujours de 0.7 eV par molécule de monoxyde de carbone. Les fréquences calculées sont de 2015 et 1965 cm^{-1} pour la configuration présentant deux monocarbonyles et de 2035 et 1995 cm^{-1} pour le dicarbonyle. De nombreuses autres combinaisons sont possibles ce qui explique la largeur de la bande d'absorption en infrarouge. Par ailleurs, la quantité de CO "adsorbable" sur cette surface réduite est nettement supérieure à celle "adsorbable" sur la surface stable après sulfuration ce qui explique que l'absorbance globale augmente après réduction.

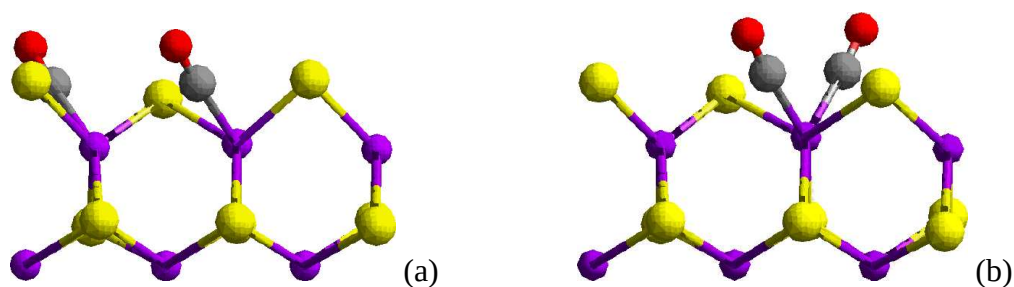


Figure 13: CO adsorbé sur le bord soufré stable en conditions réductrices.

En résumé, l'adsorption de monoxyde de carbone est une très bonne sonde des états de surface du sulfure de molybdène et que cette technique permet de confirmer les résultats obtenus par le calcul. On peut attribuer la bande principale à 2110 cm^{-1} à l'adsorption sur un atome de molybdène en coordinence 6 sur le bord métallique. Cette attribution est basée sur la faible énergie d'adsorption, le nombre d'onde de vibration calculé en bon accord avec celui mesuré et l'absence d'évolution de cette bande sous traitement réducteur. Une bande de faible intensité à 2070 cm^{-1} est attribuée à l'adsorption sur le bord soufré saturé. Cette bande augmente en intensité et s'élargit fortement vers les bas nombres d'ondes lors du traitement réducteur en accord avec l'évolution de l'état de la surface. L'utilité des modèles théoriques pour l'interprétation des données spectroscopiques ayant été démontrée sur cet exemple, nous l'avons appliqué dont l'interprétation peut-être délicate comme par exemple l'EXAFS.

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) étant une technique d'analyse des solides, son utilisation n'est pas a priori la plus appropriée pour la caractérisation des surfaces. Dans le cas des catalyseurs d'hydrotraitement, on est cependant en présence de nanoparticules et le nombre d'atomes de surface par rapport au nombre total d'atomes par cristallite est assez important de sorte qu'une analyse du solide peut être confrontée à des calculs effectués sur les surfaces. Le catalyseur utilisé pour ce travail ($\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) a été préalablement caractérisé en microscopie électronique à haute résolution et la taille moyenne des cristallites est de $22\text{ \AA}$ avec une distribution assez étroite. En se basant sur le modèle de Kasztelan et al. évoqué plus haut,¹⁵ on obtient un hexagone de 48 atomes de molybdène dont 21 sont des atomes de bord. Avec ce modèle, on peut calculer un nombre de coordination moyen Mo-S en fonction des conditions de traitement du catalyseur. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 1. On peut par ailleurs considérer que les distances Mo-S sont constantes dans toutes les structures.

	Rapport H_2S/H_2 dans l'atmosphère environnant le catalyseur		
	$H_2S/H_2 > 10000$	$10000 > H_2S/H_2 > 0,05$	$0,05 > H_2S/H_2$
N(Mo-S) sur le bord soufré	6	6	4
N(Mo-S) sur le bord métallique	6	6	6
N(Mo-S) global	6	6	5,4

Tableau 1: Coordination des atomes de molybdène en surface et totale en fonction des conditions de traitement du catalyseur d'après les résultats théoriques reportés plus haut.

La Figure 14 présente le spectre EXAFS au seuil K du molybdène pour le catalyseur après différents traitements (réducteur: H_2 , sulfurant : H_2S/H_2 , excès de soufre: H_2S). On observe nettement sur la transformée de Fourier une diminution de l'intensité des deux principaux pics, correspondant aux contributions Mo-S et Mo-Mo situés à 2,0 Å et 2,9 Å respectivement, lors du traitement réducteur alors que les deux autres traitements ne modifient que très peu les spectres expérimentaux ce qui recoupe très bien les résultats théoriques présentés dans le Tableau 1.

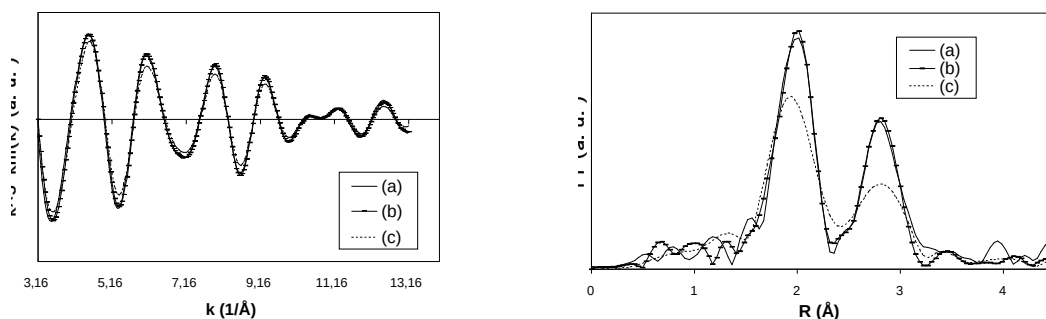


Figure 14: Spectre EXAFS au seuil K du molybdène et la transformée de Fourier pour un catalyseur Mo/Al₂O₃ sulfuré et soumis à différents traitements : (a) H_2S/Ar , (b) H_2S/H_2 , (c) H_2 .

L'affinement des données expérimentales, effectué en utilisant le logiciel RoundMidnight³² et des phases et amplitudes expérimentales extraites du sulfure de molybdène massif, donne les résultats présentés dans le Tableau 2.

³² A. Michalowicz, J. Phys. IV 7 (1997) 235.

	S			Mo		
	H ₂ S/Ar	H ₂ S/H ₂	H ₂	H ₂ S/Ar	H ₂ S/H ₂	H ₂
N(Mo-)	6,0	6,0	5,4	3,7	3,7	2,9
$\Delta\sigma$ (Mo-)($\text{\AA}$)	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04
d (Mo-) ($\text{\AA}$)	2,43	2,42	2,42	3,15	3,15	3,15

Tableau 2: Résultats de l'affinement pour les spectres correspondants aux différents traitements.

Ces résultats ont été obtenus de manière standard, sans aucune introduction de paramètres venant des calculs DFT. Le tableau montre que les distances sont tout à fait en accord avec les données cristallographiques et les valeurs calculées *ab-initio*. Les valeurs des nombres de coordination Mo-S sont également en accord parfait avec les valeurs calculées présentées dans le Tableau 1. L'estimation du nombre de voisins en EXAFS est cependant sujette à une erreur qui est estimée de 5 à 20 % selon les auteurs.^{33,34} Il est donc difficile de conclure de manière définitive, bien que la tendance confirme les résultats théoriques.

On observe également une diminution apparente du nombre de coordination Mo-Mo lors du traitement réducteur qui n'a pas réellement d'explication dans la mesure où la taille des cristallites ne devrait pas évoluer avec un tel traitement. Un nouvel affinement a été effectué en imposant un nombre de coordination initial (3,7) au catalyseur réduit. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. La qualité de l'affinement reste très bonne et la contrainte n'induit de variations ni sur les paramètres Mo-S, ni sur les distances Mo-Mo. La seule modification apparaît sur le facteur de Debye-Waller Mo-Mo qui passe de 0,04 à 0,06. Cette augmentation du facteur de désordre est tout à fait en accord avec le désordre en surface du à la réduction. On voit donc que la diminution du nombre de coordination Mo-Mo n'est pas due à une variation de la taille des cristallites mais à une diminution de l'ordre de surface.

³³ B. S. Clausen, B. Lengeler, R. Candia, J. Als-Nielsen, H. Topsøe, Bull. Soc. Chim. Belg. 90 (1981) 1249.

³⁴ B. R. G. Leliveld, J. A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 11160.

	S	Mo (a)	Mo (b)
N (Mo-)	5,4	3,7 (fixé)	5,0 (fixé)
$\Delta\sigma$ (Mo-) (Å)	0,05	0,06	0,07
R (Mo-) (Å)	2,42	3,15	3,15

Tableau 3: Résultats de divers affinements avec contraintes sur les coordinations Mo-Mo.

L'estimation de la taille des cristallites en utilisant l'EXAFS est basée sur le nombre de coordination Mo-Mo en prenant en compte le fait que, dans le solide, la coordination du molybdène est de 6, alors que, en surface, elle est de 4. Cette méthode a cependant donné des résultats en contradiction avec les données obtenues en microscopie électronique.^{35,36} Ainsi, en se basant sur le nombre de coordination moyen de 3,7, on obtient une taille de 9 Å qui est nettement trop basse par rapport à celle mesurée en microscopie. Shido et Prins³⁷ ont proposé une courbe empirique reliant le nombre de coordination moyen Mo-Mo déterminé en EXAFS et la taille des cristallites. Si on applique cette courbe, on obtient une taille de 30 Å qui est, elle largement supérieure à celle obtenue en microscopie. On peut calculer facilement que pour un hexagone de 20 Å, le nombre de coordination moyen Mo-Mo est de 5. Un affinement a été effectué en imposant cette contrainte et les résultats sont toujours de très bonne qualité pour les trois environnements (cf. Tableau 3 pour un traitement réducteur). On peut conclure que le manque de précision dans la détermination des nombres de coordination Mo-Mo (qui vient essentiellement de leur forte corrélation avec le facteur de Debye-Weller) ne permet pas de calculer avec précision les tailles de cristallites de MoS₂ en EXAFS. Une erreur de 15% sur le nombre de coordination Mo-Mo est suffisante pour expliquer pourquoi 3,7 et 5,0 donnent la même qualité de résultats et reste dans les estimations d'erreur citées plus haut (+/- 5 à 20 %).

Les résultats présentés dans cette partie sont détaillés dans les publications 3 et 4 présentées en annexe.

³⁵ C. Calais, N. Matsubayashi, C. Geantet, Y. Yoshimura, H. Shimada, A. Nishijima, M. Lacroix, M. Breysse, J. Catal. 174 (1998) 130.

³⁶ N. Matsubayashi, H. Shimada, M. Imamura, Y. Yoshimura, A. Nishijima, C. Calais, C. Geantet, J. Synchrotron Rad. 6 (1999) 428.

³⁷ T. Shido and R. Prins, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 8426.

1.5 Adsorption du thiophène

Le thiophène est la molécule la plus simple des molécules modèles pour les tests d'HDS et est souvent utilisée pour évaluer de nouvelles formulations catalytiques. Les produits de la réaction sont du butane et différents isomères du butène, mais la question des produits primaires (intermédiaires hydrogénés comme le dihydro- ou le tétrahydrothiophène ou butadiène) est toujours en discussion et de nombreux mécanismes ont été proposés dans la littérature.³⁸ Le calcul *ab-initio* peut donner des indications supplémentaires sur le mécanisme et passe d'abord par l'étude détaillée de l'adsorption du thiophène à la surface de la phase active du catalyseur. Différents auteurs^{39,40,41,42} ont étudié l'adsorption du thiophène, mais ces études ne prennent en compte le bord métallique cristallographique alors que nous avons vu que cette surface n'est pas stable dans les conditions catalytiques. Expérimentalement, l'adsorption du thiophène a été étudiée en spectroscopie infrarouge par Bussell et al.^{43,44,45} qui proposent une adsorption en mode η^1 sur la base de l'évolution des fréquences de vibrations C=C du thiophène lors de l'adsorption. Sur la base de vibrations de basse fréquence mesurées en diffusion inélastique de neutrons (Inelastic Neutron Scattering : INS), Mitchell et al.⁴⁶ proposent une adsorption de type η^5 .

L'adsorption du thiophène est possible sur le bord métallique de la surface parfaite dans différentes configurations. La plus stable est présentée sur la Figure 15. En accord avec la très forte insaturation des atomes de molybdène de surface, l'énergie d'adsorption est très élevée (2,84 eV). Une énergie d'adsorption et une géométrie d'adsorption similaires ont été reportées par Orita et al.⁴¹ avec une approche de type agrégats.

³⁸ D. L. Sullivan, J. G. Ekerdt, J. Catal. 178 (1998) 226.

³⁹ P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 1481.

⁴⁰ P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, Stud. Surf. Sci. Catal. 127 (1999) 309.

⁴¹ H. Orita, K. Uchida, N. Itoh, J. Mol. Cat. A 193 (2003) 197.

⁴² H. Orita, K. Uchida, N. Itoh, Appl. Catal. A 258 (2004) 115.

⁴³ T. L. Tarbuck, K. R. McCrea, J. W. Logan, J. L. Heiser, M. E. Bussell, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 7845.

⁴⁴ P. Mills, D. Phillips, B. Woodruff, R. Main, M. E. Bussell, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3237.

⁴⁵ P. Mills, S. Korlann, M. E. Bussell, M. A. Reynolds, M. V. Ovchinnikov, R. J. Angelici, C. Stinner, Th. Weber, R. Prins J. Phys. Chem. A 105 (2001) 4418.

⁴⁶ P. C. H. Mitchell, D. A. Green, E. Payen, J. Tomkinson, S. F. Parker, Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 3357.

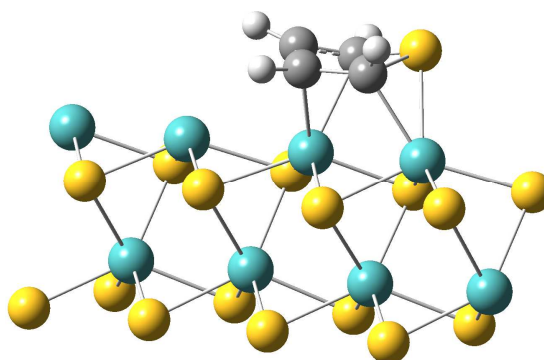


Figure 15: Adsorption du thiophène sur le bord métallique cristallographique ($E_{\text{ads}} = 2,84 \text{ eV}$).

L'adsorption sur le bord soufré est également possible. Elle est présentée sur la Figure 16. L'énergie d'adsorption est de $0,4 \text{ eV}$. L'adsorption a lieu grâce à la présence d'états vides sur les atomes de molybdène⁴⁷ de surface avec lesquels la paire libre de l'atome de soufre interagit fortement (zone en bleue sur la Figure 16b) et d'états pleins sur les atomes de soufre qui interagissent avec les orbitales antiliantes du système π du thiophène (zones en jaune sous les atomes de soufre de la surface et en bleues au dessus des atomes de carbone).

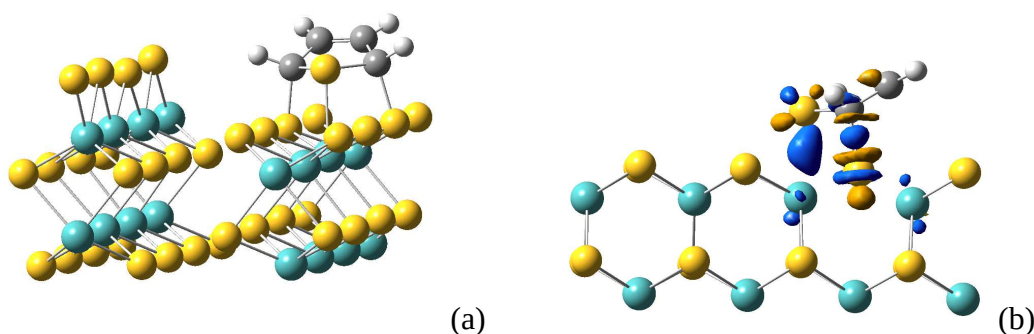


Figure 16: Adsorption du thiophène sur le bord soufré cristallographique ($E_{\text{ads}} = 0,4 \text{ eV}$). (a) géométrie d'adsorption. (b) transfert de densité électronique lors de l'adsorption: les régions en bleu dénotent une augmentation de densité électronique, les régions en jaune une diminution.

La prise en compte de l'environnement sur les états de surface modifie bien évidemment fondamentalement les géométries et les énergies d'adsorption. Nous allons considérer successivement deux conditions de travail: excès d'hydrogène ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S} \sim 100$) qui devrait sensiblement correspondre aux conditions de la catalyse et un ratio $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S} \sim 10$ qui correspond aux conditions de sulfuration en phase gazeuse. Dans ces deux conditions, le bord métallique est saturé par des atomes de soufre. Plusieurs géométries d'adsorption ont été

⁴⁷ P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, Surf. Sci. 407 (1998) 237.

testées, mais on n'obtient jamais une configuration stable. La structure du bord soufré est différente selon les conditions. En présence d'un large excès d'hydrogène, le bord soufré est réduit et présente uniquement des atomes de molybdène tétracoordinés. Le seul mode d'adsorption possible sur cette surface est représenté sur la Figure 17. L'adsorption est endothermique (-0,21 eV) mais correspond à un réel minimum sur la surface d'énergie potentielle.

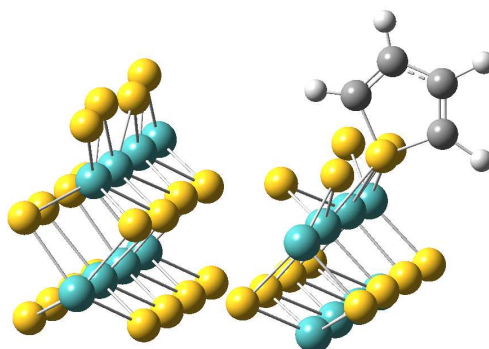


Figure 17: Adsorption du thiophène sur le bord soufré stable en conditions réductrices ($E_{\text{ads}} = -0,21$ eV).

Pour un rapport $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ plus important, le bord soufré retrouve une stoechiométrie en soufre identique à celle de la surface parfaite. Il y a cependant une différence importante: la présence de quatre groupements SH en surface. Formellement, cette surface est obtenue grâce à une addition dissociative d'hydrogène sur le bord soufré parfait. Une géométrie similaire à celle obtenue sur la surface parfaite est possible (Figure 18) mais avec une énergie d'adsorption très fortement endothermique (-2,04 eV). Cette très forte diminution de l'énergie d'interaction entre la molécule et la surface est due à une modification de la structure électronique de la surface. En effet, les bandes occupées situées sur les atomes de soufre sont impliqués dans des liaisons avec les protons de surface et ne peuvent plus interagir avec le système π^* du thiophène. De plus, la réduction de la surface remplit les états vides situés sur les atomes de molybdène de la surface qui ne peuvent plus interagir avec la paire libre de l'atome de soufre de la molécule.

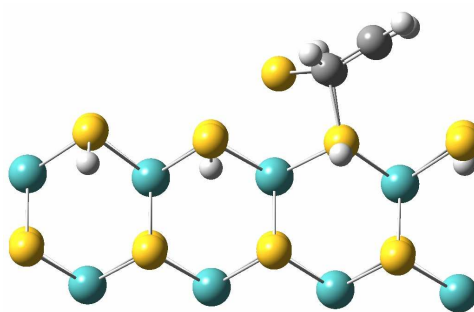


Figure 18: Adsorption du thiophène sur le bord soufré stable en conditions de sulfuration ($E_{ads} = -2,04$ eV).

En résumé, l'adsorption sur le bord métallique est impossible dans les conditions de la réaction. Elle est possible sur le bord soufré réduit, mais pas sur le bord soufré stable en condition de sulfuration.

On considère souvent que les réactions de désulfuration commencent par l'adsorption de la molécule sur une lacune de soufre à la surface de la phase active. Nous avons donc testé l'adsorption des molécules sur des lacunes même si la création de telles lacunes est un processus endothermique. Sur le bord métallique, la création de lacune la moins endothermique requiert une énergie de 0,56 eV. Sur ce type de site, l'énergie d'adsorption est de 0,2 eV pour une adsorption par l'atome de soufre (mode η^1) et de -0,15 eV (endothermique) pour une adsorption à plat (mode η^5).

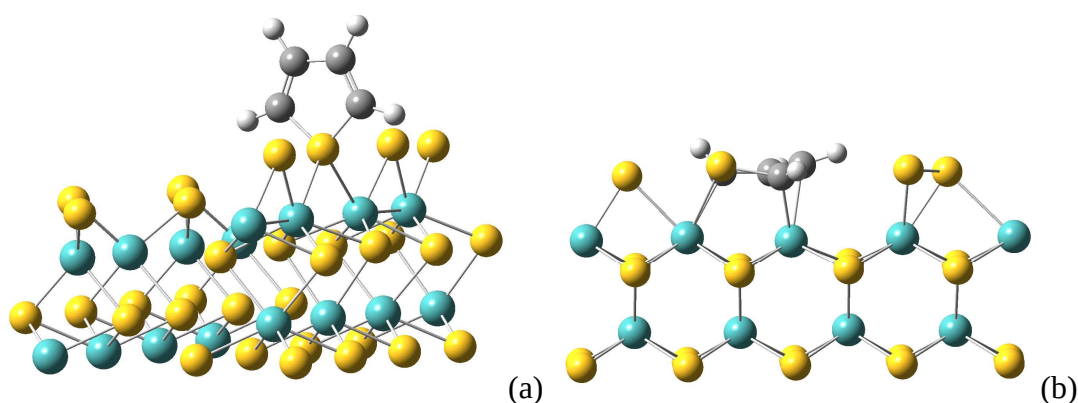


Figure 19: Adsorption du thiophène sur une lacune sur le bord métallique. (a) adsorption en mode η^1 . (b) adsorption en mode η^5 .

La création d'une lacune par départ d'un atome de soufre sur le bord soufré est beaucoup trop endothermique (1,98 eV) pour être envisageable dans les conditions d'hydrosulfuration.

Le Tableau 4 regroupe les nombres d'ondes des principaux modes de vibration calculés pour le thiophène libre et dans différents modes d'adsorption. Pour la molécule libre, l'accord entre les fréquences expérimentales⁴⁸ et les fréquences calculées est très bon sans nécessité d'appliquer un facteur d'échelle comme cela a pu être fait précédemment.⁴⁹ Expérimentalement, dans la région des élongations C=C, on observe un glissement vers les hautes fréquences lors de l'adsorption du thiophène sur le catalyseur (1409 pour la molécule libre contre 1431 cm⁻¹ pour la molécule adsorbée).^{43,44,45} Il est clair, d'après le Tableau 4, que seule une adsorption de type η^1 est compatible avec un tel déplacement de cette fréquence de vibration. Une adsorption de type η^5 provoque quand à elle un déplacement vers les basses fréquences. Cette attribution peut être confirmée par le fait qu'on n'observe expérimentalement que peu de variation dans la région des élongations C-H alors qu'une adsorption à plat induit de fortes modifications dans cette région spectrale.

Mode de vibration	Expérience (molécule libre)	Calcul (molécule libre)	Calcul Adsorption η^1 sur le bord soufré	Calcul Adsorption η^1 sur une lacune du bord métallique	Calcul Adsorption η^5 sur une lacune du bord métallique
v (C-H)	3126	3115	3131 (+16)	3127 (+12)	3070 (-45)
v (C-H)	3125	3115	3124 (+9)	3120 (-5)	3120 (-62)
v (C-H)	3098	3072	3069 (-3)	3074 (+2)	3074 (-44)
v (C-H)	3098	3056	3053 (-3)	3063 (-7)	3063 (-128)
v C=C as	1507	1489	1534 (+45)	1525 (+36)	1402 (-87)
v C=C sym	1409	1411	1443 (+32)	1434 (+23)	1324 (-87)
v ring	1360	1351	1319 (-32)	1328 (-23)	1218 (-133)
δ (C-H)	1256	1233	1215 (-18)	1227 (-6)	1181 (-52)
δ (C-H)	1085	1071	1071 (0)	1078 (+7)	1073 (+2)
δ (C-H)	1083	1065	1062 (-3)	1074 (+9)	1029 (-36)
v ring	1036	1049	1018 (-31)	1016 (-33)	993 (-56)

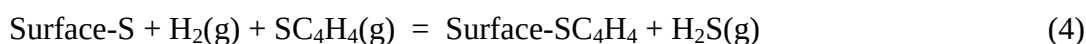
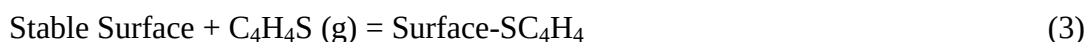
Tableau 4: Nombres d'ondes de vibration calculées pour les différents modes d'adsorption. Les différences de nombres d'ondes par rapport à la molécule libre sont notées entre parenthèses.

Pour terminer la comparaison des différents modes d'adsorption, nous allons considérer l'ensemble du processus dans chaque cas. Il faut en effet prendre en compte soit

⁴⁸ M. Rico, J. M. Orza, J. Morcillo, Spectrochim. Act. 21 (1965) 689.

⁴⁹ A. A. El-Azhary, R. H. Hilal, Spectrochim. Act. 53 (1997) 1365.

l'adsorption simple sur la surface (réaction 3), soit un processus prenant en compte la création de lacune et l'adsorption (réaction 4). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5. Le point de départ est toujours la surface stable en conditions réductrices.



Surface / Bord	Réaction	Mode d'adsorption	Energie de réaction (eV)
Surface stable / Mo	3	Pas d'adsorption	
Surface stable / S	3	η^1	0,21
Lacune /Mo	4	η^1	0,36
Lacune /Mo	4	η^5	0,71

Tableau 5: Energies de réaction pour l'adsorption du thiophène en prenant les surfaces stables comme référence.

On peut noter que l'adsorption est toujours endothermique. Sur le plan thermodynamique, l'adsorption sur le bord soufré est légèrement favorisée. Si on prend en compte l'aspect cinétique, l'adsorption sur la surface stable en conditions réductrices est nettement favorisée puisque la création de lacune est un processus qui demande une énergie d'activation de 1 eV et le nombre de site lacunaire devrait être très faible et incompatible avec la quantité de thiophène adsorbée estimée expérimentalement.⁴⁴ On peut donc attribuer le signal infrarouge observé à du thiophène adsorbé sur le bord soufré stable en conditions réductrices. Pour ce qui est de la réactivité, l'adsorption sur une lacune sur le bord métallique doit aussi être prise en compte puisque l'énergie d'activation nécessaire à la création de cette lacune⁵⁰ est de l'ordre de grandeur de celle mesurée pour la désulfuration du thiophène.^{51,52}

Les résultats présentés dans cette partie sont détaillés dans la publication 5 présentée en annexe.

⁵⁰ J.-F. Paul, E. Payen, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 4057.

⁵¹ E. J. M. Hensen, M. J. Vissenberg, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen, J. Catal. 163 (1996) 429.

⁵² A. Borgna, E. J. M. Hensen, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, J. Catal. 221 (2004) 541.

1.6 Désulfuration du thiophène

La désulfuration du thiophène a été étudiée sur les deux sites d'adsorption cités précédemment.

Sur le bord soufré, la création de lacune n'est pas nécessaire et l'adsorption se fait sur la surface stable en conditions de réaction. Il a été montré précédemment que la dissociation d'hydrogène sur le bord soufré réduit peut être exothermique (-0,25 eV pour la formation d'un groupement S-H et un groupement Mo-H) ou endothermique (0,5 eV pour la formation de deux groupements S-H) et que l'énergie d'activation pour la dissociation de H₂ de 0,8 eV.⁵⁰ Le profil énergétique, calculé en prenant comme point de départ le thiophène adsorbé avec une molécule d'hydrogène dissociée, est présenté sur la Figure 20.

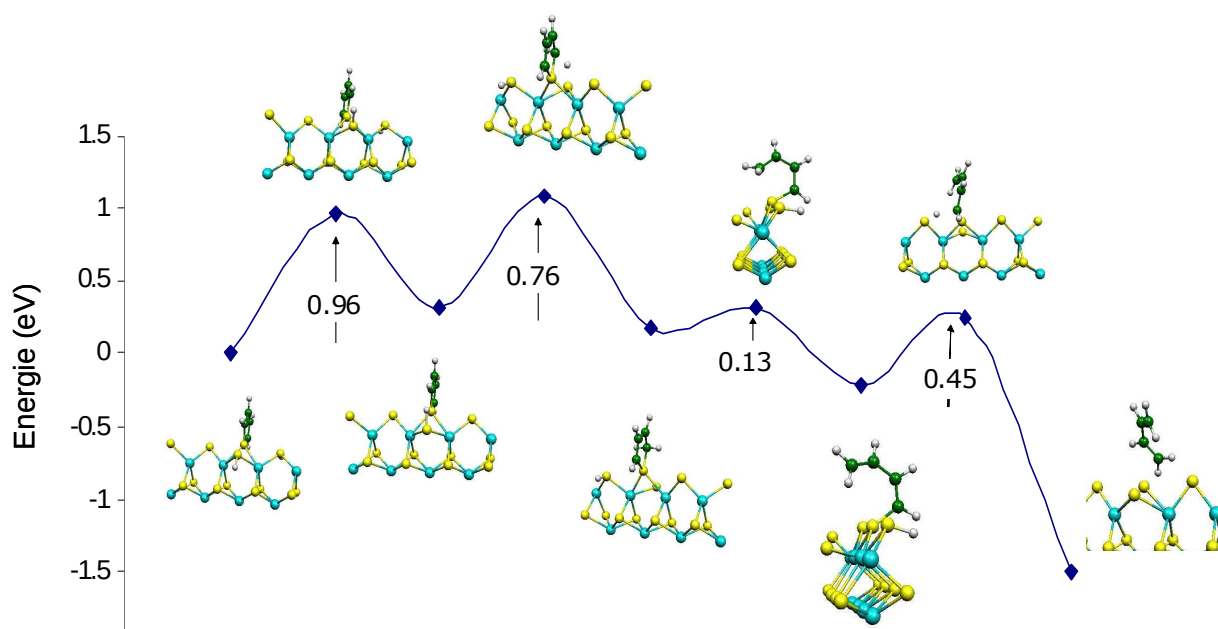


Figure 20: Profil énergétique de désulfuration du thiophène sur le bord soufré du sulfure de molybdène.

L'énergie d'activation de l'étape cinétiquement limitante est de 0,96 eV et correspond à une réorganisation des hydrogènes de surface. L'énergie d'activation de cette étape est peut-être surestimée du fait des contraintes dues à la taille de la cellule, mais l'activation de l'hydrogène resterait cinétiquement déterminante avec une énergie d'activation de 0,8 eV. L'addition d'un atome d'hydrogène sur la molécule de thiophène mène au 2-hydrothiophène avec une énergie d'activation de 0,76 eV. A partir de cet intermédiaire, on peut envisager différentes possibilités: rupture de la liaison C-S ou addition d'un deuxième atome d'hydrogène pour former le 2,5- ou le 2,3-dihydrothiophène. La rupture de la liaison C-S a

une énergie d'activation tellement faible (0,13 eV) qu'on peut considérer qu'elle va être instantanée dès que le premier atome d'hydrogène a été additionné. Le transfert du deuxième atome d'hydrogène provoque la rupture de la deuxième liaison C-S pour former du butadiène sans intermédiaire réactionnel avec une énergie d'activation de 0,45 eV. L'adsorption sur ce site va donc provoquer la désulfuration directe du thiophène. On peut enfin noter que les étapes "difficiles" qui ont une énergie entre 0,8 et 1 eV correspondent à l'activation et la réorganisation des atomes d'hydrogène de surface. La désulfuration du thiophène est donc limitée par la dissociation de l'hydrogène. Comme expliqué précédemment, la régénération du site catalytique ne pose aucune difficulté sur le bord soufré.

Sur le bord métallique, la création de lacune est nécessaire à l'adsorption. L'énergie d'activation de l'étape limitante de cette création de lacune est de 0,97 eV et correspond à l'étape de dissociation de la molécule de H_2 à la surface du catalyseur. Le profil énergétique, prenant comme point de départ le thiophène adsorbé sur la lacune en présence d'une molécule d'hydrogène dissociée, est présenté sur la Figure 21.

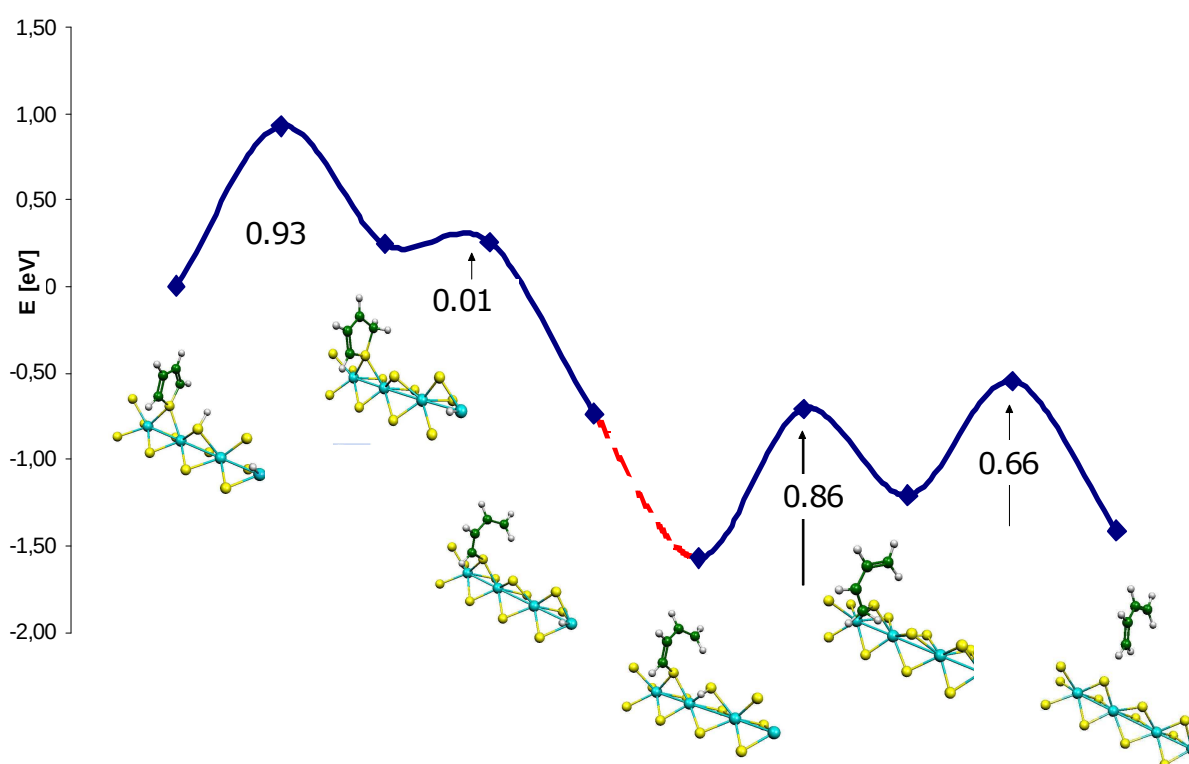


Figure 21: Profil énergétique de désulfuration du thiophène sur une lacune du bord métallique du sulfure de molybdène (les pointillés rouge correspondent à la diffusion des atomes d'hydrogène en surface qui est très peu activée⁵⁰).

On obtient un profil énergétique assez similaire à celui obtenu sur le bord soufré: l'addition du premier atome d'hydrogène provoque, quasiment sans énergie d'activation ($E_a=0,01$ eV), la rupture de la première liaison carbone-soufre. Ce site correspond donc également à un site désulfurant, et ne catalyse pas les réactions d'hydrogénation pouvant mener au tetrahydrothiophène. L'énergie d'activation de l'étape cinétiquement limitante (addition du premier atome d'hydrogène) est de 0,93 eV. Sur ce site l'étape de création/régénération du site actif (lacune) est l'étape limitante. Compte tenu de l'instabilité du site actif et de la compétition entre l'adsorption du thiophène et l'adsorption d' H_2S , le bord métallique paraît potentiellement moins actif que le bord soufré dans la désulfuration du thiophène.

En conclusion de cette partie, les sites d'adsorption identifiés sur les bords du sulfure de molybdène, catalysent la désulfuration directe du thiophène: ce sont donc des sites d'hydrogénolyse et pas d'hydrogénation. On remarque aussi que les énergies d'activation des réactions cinétiquement déterminantes qui correspondent à l'addition du premier atome d'hydrogène sur le thiophène sont de 0,76 eV (bord soufré) ou 0,93 eV (bord métallique). Ces énergies sont du même ordre de grandeur que celles des réactions d'activation de l'hydrogène à la surface du catalyseur et du même ordre de grandeur que celle trouvée par Todorova et al. (0,8 à 1,2 eV)⁵³ pour l'hydrogénolyse de thiols. La désulfuration du thiophène semble donc être un bon test de la dispersion de la phase active du catalyseur (nombre d'atomes de molybdène sur les bords des cristallites), mais ne semble pas caractériser les sites spécifiques de réaction des molécules réfractaires à l'HDS telles que le DBT et le DMDBT.

1.7 Sites Hydrogénants

A ce stade, nous avons identifié des sites catalytiques catalysant les réactions d'hydrogénolyse, mais les catalyseurs à base de sulfure de molybdène sur alumine sont également connus pour être des catalyseurs d'hydrogénation.⁵⁴ Cette fonctionnalité est particulièrement importante quand on s'intéresse aux polyaromatiques réfractaires à l'hydrodésulfuration puisque la désulfuration de ces molécules passe par l'hydrogénation d'un

⁵³ T. Todorova, R. Prins, Th. Weber, J. Catal. 236 (2005) 190.

⁵⁴ M. Egorova, R. Prins, J. Catal. 224 (2004) 278.

des cycles aromatiques.⁵⁵ Récemment, Moses et al.⁵⁶ ont proposé que l'hydrogénation du thiophène peut se faire sur des sites situés à la limite entre le plan de base et le bord métallique sites "brims". Nous avons étudié l'adsorption du benzène sur ce type de site pour tester la généralité de ce type de géométrie d'adsorption. Le résultat est présenté sur la Figure 22. L'énergie d'adsorption calculée est de 0,1 eV. Cette énergie est certainement sous-estimée, la DFT ignorant les forces de dispersion qui devraient être importantes dans ce type de géométrie d'adsorption.

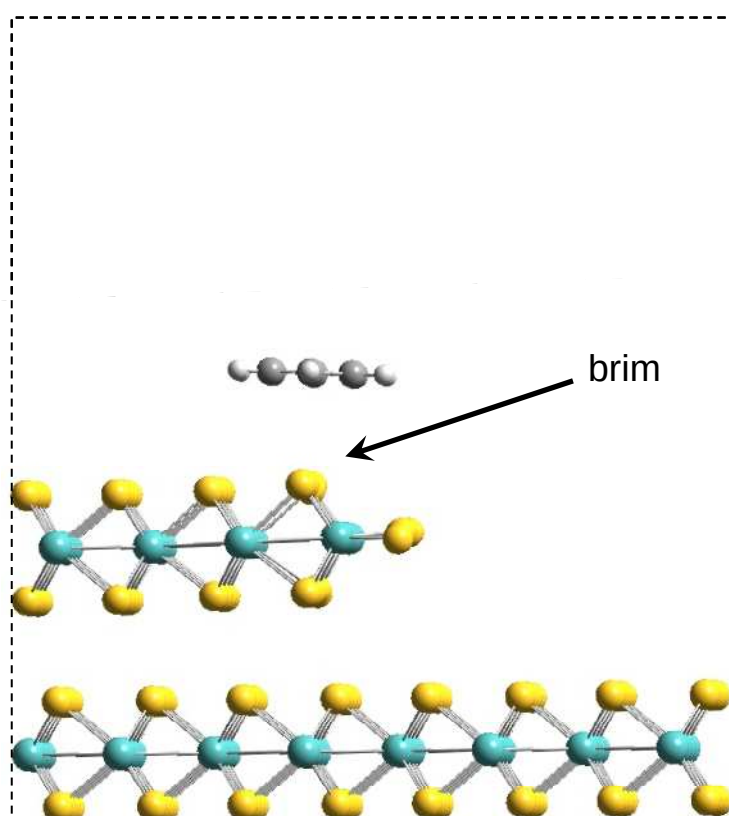


Figure 22: Adsorption du benzène sur un site "brim". La cellule de travail utilisée est représentée en pointillés.

Ce type de site d'adsorption ou de réaction a été négligé par l'ensemble des auteurs travaillant dans le domaine de la modélisation des réactions d'hydrodésulfuration car il y avait un consensus sur le fait que le plan de base est inactif. Ce site est en fait très différent du plan de base car il présente un caractère métallique comme cela a été montré tant théoriquement

⁵⁵ F. Bataille, J.-L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schultz, M. Breyse, S. Kasztelan, J. Catal. 191 (2000) 409.

⁵⁶ P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsoe, J. K. Norskov, J. Catal. 248 (2007) 188.

qu'expérimentalement.⁵⁷ Ce caractère métallique permet une forte interaction entre la surface et le système π^* de la molécule et devrait permettre l'hydrogénation d'autres molécules que le thiophène.

Daage et Chianelli⁵⁸ ont montré, à partir de l'étude de la réactivité du dibenzothiophène sur du sulfure de molybdène soumis à différents traitements, que le rapport entre la fonction hydrogénante et la fonction désulfurante varie en fonction du degré d'empilement des feuillets de MoS₂. Ces différences les amènent à définir deux types de bord: ceux situés sur les feuillets au sommet de l'empilement sont appelés "Rim", ceux situés sur les feuillets au milieu de l'empilement étant appelé "Edge" (Figure 23).

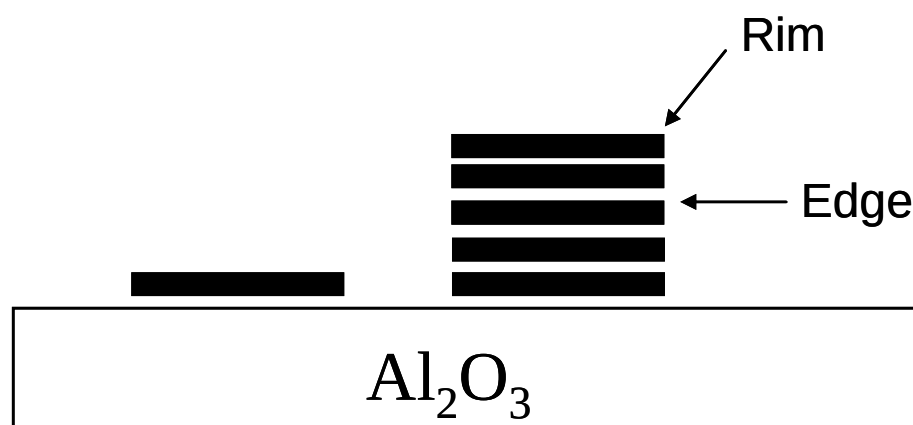


Figure 23: Description schématique du modèle "Rim-Edge".

Les réactions d'hydrogénation du dibenzothiophène sont principalement catalysées par les sites "Rim" alors que les réactions d'hydrogénolyse (désulfuration) sont principalement catalysées par les sites "Edge". Ce modèle est tout à fait en accord avec l'interprétation des résultats théoriques présentés plus haut. En effet, l'adsorption menant à la désulfuration directe se fait sur tous les bords soufrés alors que celle menant à l'hydrogénation (Figure 22) ne peut se faire que sur le bord molybdène d'un feuillet au sommet de l'empilement.

1.8 Conclusions

L'ensemble de cette partie montre comment la modélisation des états de surface, confirmée par des caractérisations spectroscopiques, permet de définir les surfaces stables en condition catalytique. La prise en compte de ces surfaces au lieu des surfaces dans leur

⁵⁷ M. V. Bollinger, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, Phys. Rev. B 67 (2003) 085410.

⁵⁸ M. Daage, R. R. Chianelli, J. Catal. 149 (1994) 414.

terminaison cristallographique parfaites permet de déterminer des sites d'adsorption des molécules réactives (ici le thiophène) et d'expliquer les signatures spectroscopiques obtenues lors de l'adsorption. A partir des molécules adsorbées, il est alors possible d'étudier la réactivité des molécules et d'expliquer certaines données expérimentales. On obtient ainsi un modèle cohérent pour la réactivité des catalyseurs d'hydrodésulfuration de type $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. On peut alors tenter une extrapolation de ces résultats aux molécules plus importantes sur le plan industriel: les dérivés du DBT. La réactivité de cette classe de molécule est résumée par la Figure 24. Le ratio entre les deux voies dépend de la présence, de la nature et de la position des substituants.

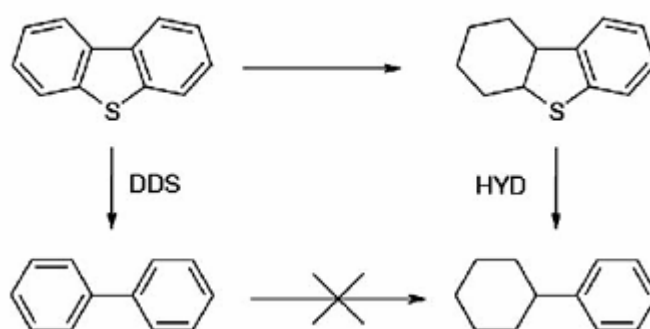


Figure 24: Chemins réactionnels pour la désulfuration du DBT et de ses dérivés.

Nos résultats indiquent que la voie désulfuration directe (DDS) se fait à partir d'une adsorption en mode η^1 sur le bord soufré stable ou sur une lacune sur le bord métallique. Cette adsorption est impossible pour les dérivés substitués en position 4 et 6 tel que le 4,6-DMDBT pour des problèmes stériques,⁵⁹ ce qui explique la quasi-absence de désulfuration directe pour ce type de molécule. L'hydrogénation qui démarre par une adsorption à plat sur les sites "brims" n'implique pas de facteurs stériques dans ce modèle, ce qui se retrouve dans les résultats expérimentaux montrant que les molécules de type DMDBT sont hydrogénées sans être désulfurées. Le couplage de la spectroscopie et de la modélisation moléculaire permet ainsi de construire un modèle de fonctionnement pour le catalyseur non promu.

Lors d'études menées en parallèle, nous avons montré que l'introduction de cobalt en décoration de la phase sulfure diminue fortement l'énergie d'activation de la dissociation des molécules d'hydrogène à la surface du catalyseur⁶⁰ qui est l'étape cinétiquement limitante lors de la désulfuration du thiophène. Cette propriété explique au moins en partie l'effet promoteur

⁵⁹ S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Clémendot, J. Catal. 224 (2004) 138.

⁶⁰ A. Travert, H. Nakamura, R. A. van Santen, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, J. Amer. Chem. Soc. 124 (2002) 7084.

du cobalt. Il a été également montré par d'autres groupes que l'introduction de cobalt favorise la création de lacune en surface des nanocrystallites de MoS₂ en affaiblissant la liaison métal-soufre.^{61,62} Nous avons également pu confirmer ces résultats théoriques en comparant les nombres d'ondes calculés et expérimentaux du monoxyde de carbone lors de son adsorption sur des catalyseurs promus avec du cobalt et du nickel.⁶³ L'étude de l'effet des promoteurs sur la réactivité se fera dans le cadre des réactions d'hydrodésoxygénation qui sont présentées dans la troisième partie.

⁶¹ P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Catal. 190 (2000) 128.

⁶² Hervé Toulhoat, Pascal Raybaud, J. Catal. 216 (2003) 63.

⁶³ A. Traver, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, J. Phys Chem. B 110 (2006) 1261.

Deuxième Partie : Oxyde de molybdène supporté pour l'oxydation du méthanol

2.1 Introduction

Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supporté sont utilisés pour les réactions d'oxydation partielles d'alcools^{64,65} ou d'alcanes légers. Ils sont également très importants comme précurseur des catalyseurs d'hydrotraitement⁶⁶ présentés dans la partie précédente et comme catalyseurs pour les réactions de métathèse.⁶⁷ La nature des entités molybdéniques adsorbées qui va contrôler le comportement du catalyseur est cruciale et a été étudiée par de nombreux groupes et de nombreuses méthodes.⁶⁸ Les effets de supports sont importants lors de l'imprégnation car la structure de la phase supportée dépend du pH au point de charge nulle (PCN) du support en accord avec le diagramme de phase des molybdates en solution.⁶⁹ Ceci explique pourquoi les entités monomériques (type MoO_4^{2-}) sont formées sur MgO (pH au PCN = 11) alors qu'on observe plutôt des polymolybdates (type $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ou $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) sur la silice (pH au PCN=4). Le pH au point de charge nulle de l'alumine ou de l'anatase se situe entre ces deux extrêmes, le pH de la solution d'imprégnation est alors en grande partie imposée par la concentration en molybdène: acide à forte teneur et neutre à faible teneur. L'oxyde de molybdène forme ainsi des entités monomériques à faible teneur, alors qu'à plus forte teneur, on observe la formation d'entités polymériques.⁷⁰ Il a cependant été montré que la structure de l'oxyde supporté après calcination ne dépend pas de la méthode de préparation^{71,72} mais uniquement de la teneur et du support de sorte que les résultats obtenus dans différentes équipes de recherche devraient pouvoir se comparer sans difficultés. Cette indépendance démontre également une grande mobilité des oxydes en surface et suggère que la configuration la plus stable est atteinte après calcination.

La structure de l'oxyde supporté doit être étudiée dans deux conditions distinctes.⁷³ Dans des conditions ambiantes, l'humidité atmosphérique suffit à hydrater les oxydes de molybdène de surface. A haute température (300°C), la surface du catalyseur subit une

⁶⁴ W. Zhang, A. Desikan, S. T. Oyama, J. Phys. Chem. 99 (1995) 14468.

⁶⁵ L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs, Langmuir 17 (2001) 6175.

⁶⁶ J. A. R. van Veen, H. de Wit, C. A. Emeis, P. A. J. M. Hendriks, J. Catal. 107 (1987) 579.

⁶⁷ J. Handzlik, J. Ogonowski, J. Mol. Cat. A: Chem. 184 (2002) 371.

⁶⁸ I. E. Wachs, Top. Catal. 8 (1999) 57.

⁶⁹ G. Deo, I. E. Wachs, J. Phys Chem. 95 (1991) 5889.

⁷⁰ H. Hu, I. E. Wachs, S. R. Bare, J. Phys, Chem. 99 (1995) 10897.

⁷¹ S. R. Stampfl, Y. Chen, J. A. Dumesic, C. Niu, C. G. Hill, J. Catal. 105 (1987) 445.

⁷² T. Machej, J. Haber, A. Turek, I. E. Wachs, Appl. Catal. 70 (1991) 115.

⁷³ G. Busca, J. Raman Spec. 33 (2002) 348.

déshydratation qui induit une modification de la structure de la phase oxomolybdate caractérisée par un déplacement de la raie Raman du groupement molybdényle ($\text{Mo}=\text{O}$) vers les hauts nombres d'onde 1000 cm^{-1} .⁷⁴

Chen et al.⁷⁵ ont montré que l'activité des oxydes de molybdène supportés sur zircone (ZrO_2) dépendait fortement de la taille des entités molybdéniques évaluée en spectroscopie UV-visible. L'activité par atome de molybdène (Turnover Frequency: TOF) en oxydation du propène diminue quand le nombre d'atomes de molybdène par unité de surface du support diminue (c'est-à-dire quand la taille des domaines d'oxyde de molybdène diminue). Le même groupe a obtenu des résultats similaires en oxydation du méthanol.⁷⁶ Hu et Wachs⁷⁷, en utilisant l'oxydation du méthanol catalysée par du molybdène supporté sur TiO_2 et, Christadokoulis et al.⁷⁸, en utilisant la déshydrogénation oxydante de l'éthane catalysée par du molybdène supporté sur alumine, ont obtenu confirmé ces résultats et montré que l'activité par atome de molybdène diminue avec le taux de couverture en molybdène. Cette variation d'activité est attribuée par Chen et al.⁷⁶ à une différence de réductibilité des entités molybdéniques. Les degrés d'oxydation des atomes de molybdène au cours des réactions d'oxydation sont plus controversés. Aritani et al.⁷⁹ ont montré grâce, à la résonance paramagnétique électronique (RPE), que qu'une phase polymolybdate supportée mise en contact avec du propène produit de grande quantité de Mo^{5+} . Ils identifient également deux espèces paramagnétiques qu'ils attribuent à du molybdène pentacoordiné ou à du molybdène hexacoordiné. Ils concluent, en utilisant différents teneurs en molybdène, que les atomes de molybdène en configuration tétraédriques ne sont pas réductibles. Yang et al.⁸⁰ arrivent aux mêmes conclusions en utilisant du méthanol comme réducteur. D'un autre côté, Chen et al.⁷⁶ proposent que l'état réduit est principalement composé de Mo^{4+} en modélisant les spectres XANES de leur état partiellement réduit avec des combinaisons linéaires des spectres XANES de l'état oxydé et de MoO_2 . D'autres groupes proposent également un mécanisme faisant intervenir un couple $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$ sur la base d'indication indirecte comme l'apparition d'une raie Raman⁶⁸ à l'état réduit qui est attribuée à un mode de vibration d'une entité contenant du Mo^{4+} . La présence de Mo^{4+} est cependant toujours suggérée par des indications

⁷⁴ E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan, J. Phys. Chem. 91 (1987) 6642.

⁷⁵ K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, J. Catal. 189 (2000) 421.

⁷⁶ K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 198 (2001) 232.

⁷⁷ H. Hu, I. E. Wachs, J. Phys. Chem. 99 (1995) 10911.

⁷⁸ A. Christodoulakis, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, S. Boghosian, J. Catal. 212 (2006) 16.

⁷⁹ H. Aritani, O. Fukuda, A. Miyaji, S. Hasegawa, Appl. Surf. Sci. 180 (2001) 261.

⁸⁰ T. S. Yang, J. H. Lunsford, J. Catal. 103 (1987) 55.

indirectes et il est particulièrement difficile de prouver ou d'exclure sa présence sur la base d'un travail uniquement expérimental.

Il apparaît donc que, si certains points semblent indiscutables, de nombreuses questions restent ouvertes. Parmi celles-ci, citons les degrés d'oxydation impliqués dans les processus oxydoréducteurs et la coordinence du molybdène dans les conditions de la réaction. Plus fondamentalement, il n'existe pas de modèle structural pour la phase supportée. Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons entrepris une étude spectroscopique mettant en œuvre différentes techniques que nous avons couplé avec des calculs ab-initio en utilisant l'oxydation sélective du méthanol comme réaction test.

La réaction d'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde a été beaucoup étudiée.⁸¹ Elle est industriellement utilisée depuis longtemps pour la production de formaldéhyde qui est un des composants de la résine phénolique. Plus récemment, elle a été utilisée pour la production de diméthoxyméthane (DMM) qui peut servir de solvant ou d'additifs dans certains carburants.⁸² C'est aussi une réaction très intéressante sur le plan méthodologique car la distribution des produits de la réaction dépend de la distribution des fonctions acides ou oxydoréducteurs du catalyseur.⁸³ Les chemins réactionnels possibles pour la réaction du méthanol sur un oxyde massif ou supporté sont donnés dans la Figure 25.

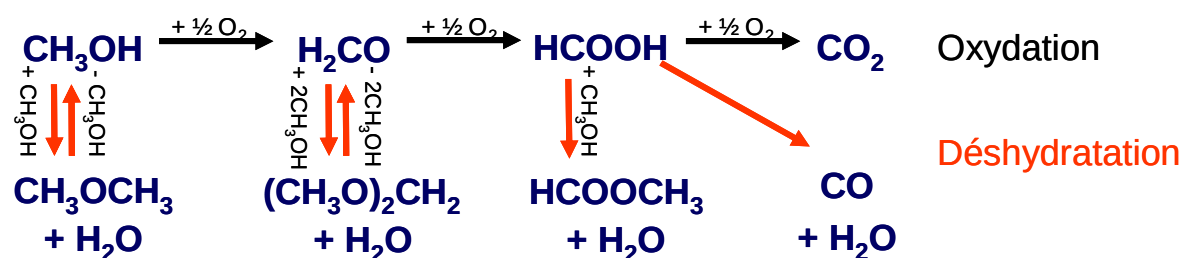


Figure 25: Chemins réactionnels possibles pour la réaction du méthanol sur un catalyseur oxyde

La nature des sites actifs des surfaces détermine la distribution des produits. Généralement, les sites acides de surface donnent le produit de déshydratation (diméthyléther: DME), les sites redox produisent du formaldéhyde (FA). Enfin, une bonne combinaison de sites acides et redox va donner du DMM. Si les sites oxydants sont trop forts, on observera du formiate de méthyle (l'acide formique ne désorbe pas de la surface sans estérification) ou des

⁸¹ A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, Catal. Rev. 47 (2005) 125.

⁸² S. Royer, X. Sécordel, M. Brandhorst, F. Dumeignil, S. Cristol, M. Capron, E. Payen, J.-L. Dubois, Chem. Comm. (2008) 865.

⁸³ J.-M. Tatibouët, Appl. Catal. A. 148 (1997) 213.

produits de combustion comme le CO ou le CO₂. La réaction d'oxydation peut-être ainsi considérée en elle-même comme une technique de caractérisation du catalyseur.

2.2 Spectroscopie Operando

Les différents traitements auxquels est soumis le catalyseur comme l'activation sous oxygène à haute température et le contact avec différents flux de gaz réactionnels peuvent induire des modifications électroniques et structurales importantes. Il est donc fondamental d'effectuer les caractérisations spectroscopiques pendant la réaction pour obtenir des informations pertinentes en vue de la modélisation de la réactivité du catalyseur.

Le montage expérimental générique est schématisé sur la Figure 26. L'oxygène et l'hélium sont introduits en proportions voulues à l'aide de débitmètre massique. Le mélange gazeux circule alors dans un saturateur contenant le méthanol. Un bain réfrigéré est relié à un condenseur situé au dessus du saturateur. La pression partielle de méthanol est ajustée en contrôlant la température en tête de saturateur. La pression de vapeur saturante du méthanol à 273 K est de 3900 Pa, soit 3,9 % de méthanol dans le mélange quand on travaille à pression atmosphérique. Le mélange réactionnel est ensuite amené jusqu'à une cellule spectroscopique qui sert de réacteur catalytique. En sortie de réacteur, les produits de réaction sont analysés avec un micro chromatographe phase gazeuse. Seule la cellule réacteur est adaptée à la spectroscopie utilisée, le reste du montage (compact et transportable) est le même quelles que soient les expériences.

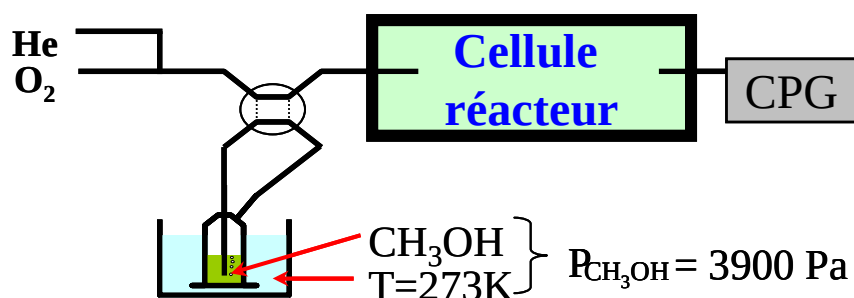


Figure 26: Montage expérimental pour l'étude en spectroscopie *Operando* de l'oxydation du méthanol.

2.2.1 Mo/Al₂O₃

Le catalyseur est préparé en imprégnant une alumine γ préparée par voie sol-gel présentant une surface spécifique de 500 m²/g avec une solution d'heptamolybdate d'ammonium de concentration ajustée de manière à préparer un catalyseur contenant 20% en poids de molybdène. Après une phase de maturation (2 heures) et de séchage à 100°C (12 heures), le catalyseur est calciné à 500°C pendant 3 heures.

La spectroscopie Raman est la technique qui a été la plus utilisée pour la caractérisation des oxydes supportés. Elle permet, entre autre de vérifier de manière simple et rapide la qualité de la préparation du catalyseur. Pour la spectroscopie Raman *In-Situ* et *Operando*, le catalyseur est placé dans une cellule commerciale initialement développée par Harrick Scientific pour la réflectance diffuse. Le dôme initial est simplement remplacé par une fenêtre plane en quartz⁸⁴ de manière à permettre les mesures Raman avec un laser He/Ne à 632 nm (rouge). Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre LabRAM Infinity (Jobin Yvon) avec lequel on atteint une résolution spectrale de 2 cm⁻¹.

Les spectres Raman du catalyseur frais et activé sont présentés sur la Figure 27. On observe sur le spectre Raman du catalyseur frais une raie principale à 960 cm⁻¹ caractéristique d'une espèce polymérique hydratée. Après activation, la raie principale glisse vers les hauts nombres d'ondes (c.a. 1000 cm⁻¹), ce qui est caractéristique de la déshydratation de la phase polymérique supportée.⁸⁵

⁸⁴ X. Sécordel, E. Berrier, M. Clément, Harrick Scientific Products, N°701204.

⁸⁵ L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot, E. Payen, J. Chem. Soc. – Faraday Trans. 94 (1998) 937.

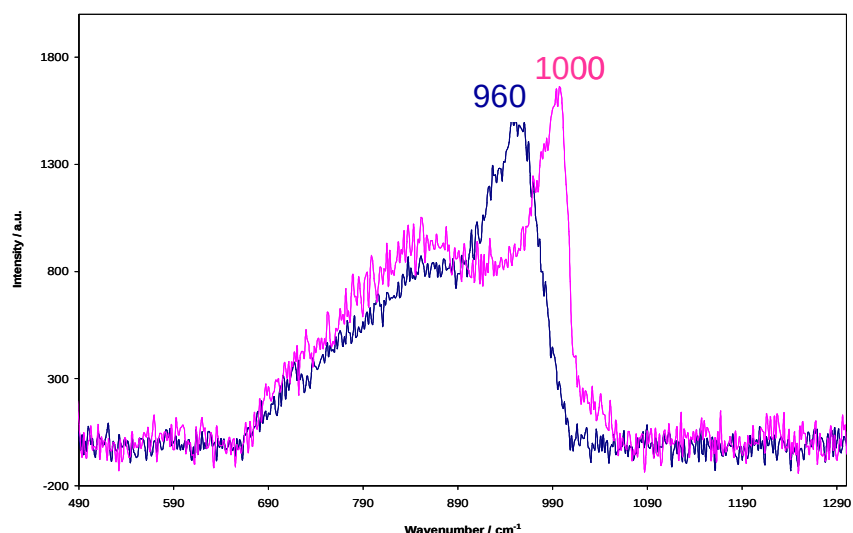


Figure 27: Spectres Raman du catalyseur 20% Mo/Al₂O₃. Bleu: catalyseur frais; Rose: catalyseur activé sous O₂ à 350°C pendant 3 heures.

L'introduction d'un mélange réactionnel constitué d'hélium et de méthanol produit des changements importants sur les spectres Raman. On observe sur la Figure 28 le développement d'une bande large à 800 cm⁻¹ caractéristique de la réduction du catalyseur⁸⁶ accompagné d'une diminution de l'intensité relative de la raie principale qui glisse vers les bas nombres d'onde à 980 cm⁻¹. Dans le même temps, la conversion du méthanol passe de 10% de à 150°C à 50% à 200°C puis à 90% à 250°C. Les rendements (conversion multipliée par la sélectivité) pour les différents produits de la réaction sont présentés dans le Tableau 6. En absence d'oxygène, la production de produits d'oxydation comme le formaldéhyde et le formiate de méthyle décroît rapidement quelle que soit la température. L'oxydation du méthanol se fait en réduisant la phase oxomolybdate supportée qui ne peut pas se réoxyder. Le développement important de la bande Raman à 800 cm⁻¹ est donc caractéristique de la réduction de la phase active en oxydation du méthanol. La conversion en diméthyléther reste constante au cours du temps: la formation de diméthylether ne requiert aucune réaction d'oxydation et elle est catalysée par l'alumine essentiellement comme le montrent les deux dernières lignes du Tableau 6.

⁸⁶ I. E. Wachs, M. Banares, *J. Raman Spec.* **2002**, 33, 359.

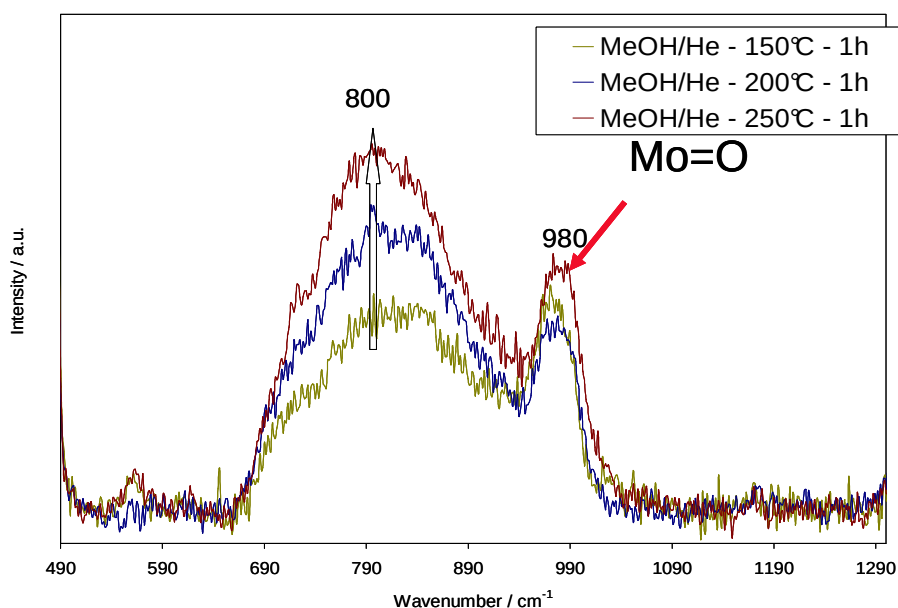


Figure 28: Spectres Raman *Operando* lors de l'introduction d'un mélange He/CH₃OH à différentes températures.

Catalyseur	T/°C	Temps à T /min	Mélange réactionnel	Conversion (%)	S _{DME}	S _{H₂CO}	S _{CO_x}	S _{MF}
Mo/Al ₂ O ₃	150	10	CH ₃ OH/He	13	100	-	-	-
	150	60	CH ₃ OH/He	13	100	-	-	-
	200	10	CH ₃ OH/He	66	57	36	-	7
	200	60	CH ₃ OH/He	44	100	-	-	-
	250	10	CH ₃ OH/He	86	99	-	1	-
	250	50	CH ₃ OH/O ₂	93	40	52	8	-
Al ₂ O ₃	250	30	CH ₃ OH/He	88	100	-	-	-
	250	50	CH ₃ OH/O ₂	88	99	-	1	-

Tableau 6: Conversion et sélectivité pour l'oxydation du méthanol dans différentes conditions.

L'introduction d'oxygène dans le mélange réactionnel à 250°C permet une régénération de la fonction oxydante du catalyseur. On obtient alors une nette augmentation de la sélectivité en produits d'oxydation comme le montre le Tableau 6. Les spectres Raman enregistrés lors de cette dernière étape sont présentés sur la Figure 29. On observe un retour vers l'état initial même si la régénération n'est pas complète. Il semble donc que le catalyseur reste à un état partiellement réduit lors de son fonctionnement normal.

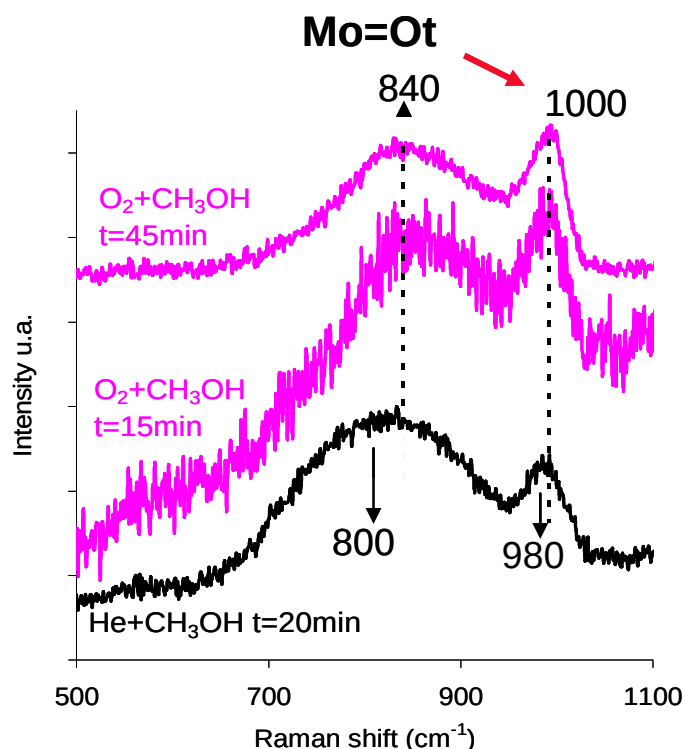


Figure 29: Spectres Raman obtenus lors de l'introduction de l'oxygène dans le mélange réactionnel.

Pour aller un peu plus loin dans la détermination de la structure du catalyseur, nous avons donc fait appel à la spectroscopie d'absorption de rayons X pour caractériser le catalyseur tant dans son état réduit que dans son état oxydé.

Les spectres d'absorption X au seuil K du molybdène ont été enregistrés sur la ligne BM26b à l'ESRF. Pour pouvoir effectuer ces mesures en mode *Operando*, nous avons été amenés à développer une nouvelle cellule expérimentale.⁸⁷ Sans entrer dans les détails, la cellule est construite autour d'un bloc de nitrure de bore, matériau qui a l'avantage d'être transparent aux rayons X dans la zone qui nous intéresse (le seuil K du molybdène est à 20 KeV) et d'être un bon conducteur thermique ce qui permet d'avoir une température très homogène et très stable au niveau du lit catalytique. Le design de la cellule permet également d'introduire le catalyseur sous forme de poudre sans avoir à le pastiller.

Un spectre d'absorption X est constitué de deux régions⁸⁸: la région XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) s'étend du seuil d'absorption jusqu'à environ 50 eV au-delà du seuil ; la région EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) s'étend au-delà de la

⁸⁷ J.-S. Girardon, A. Y. Khodakov, M. Capron, S. Cristol, C. Dujardin, F. Dhainaut, S. Nikitenko, F. Meneau, W. Brass, E. Payen, J. Synchrotron Rad. 12 (2005) 680.

⁸⁸ D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen, D. E. Ramaker, Top. Catal. 10 (2000) 143.

région XANES jusqu'à environ 1000 eV au-delà du seuil. Ces deux régions correspondent à des descriptions différentes du même phénomène physique (éjection d'un électron de cœur de l'élément sondé et son interaction avec l'environnement). Dans la région EXAFS, le libre parcours moyen du photoélectron est suffisamment faible pour qu'on puisse limiter son interaction avec le solide à une rétrodiffusion simple avec ses voisins dans la première et deuxième sphère de coordination.⁸⁹ L'onde associée au photoélectron est rétrodiffusée vers l'absorbeur et il se produit des interférences entre l'onde sortante et les ondes rétrodiffusées qui forment les oscillations EXAFS qu'on doit ensuite modéliser.⁹⁰ Dans le cas qui nous concerne, le désordre intrinsèque de la phase supportée et les effets de température rendent l'analyse de ce signal extrêmement délicate. La barre d'erreur obtenue sur le nombre d'oxygène dans la première sphère de coordination est telle qu'on ne peut finalement dire avec certitude que le nombre d'oxygène entourant le molybdène se situe entre 4 et 6 ce qui ne permet pas de décrire la structure de la phase supportée. Le signal correspondant à la deuxième sphère de coordination est très faible et ne permet pas une analyse fine. La région XANES du spectre peut-être décrite dans un formalisme de diffusion similaire, mais le plus grand libre parcours moyen du photoélectron impose de prendre en compte les effets de diffusion multiple impliquant de nombreux voisins.⁹¹ On peut aussi décrire la région XANES comme une spectroscopie plus classique impliquant la transition d'un électron de cœur (1s dans le cas du seuil K du molybdène) vers les états "p" vides du métal de transition et de la bande de valence (approximation dipolaire électrique). En ce sens, le spectre XANES est une sonde de la densité d'état p vides du solide et indirectement de la structure électronique et de la géométrie entourant l'absorbeur.⁹² C'est cette approche qui a été suivie pour l'analyse des spectres XANES de nos catalyseurs.

⁸⁹ J. E. Müller, W. L. Schaich, Phys. Rev. B 27 (1983) 6489.

⁹⁰ J. J. Rehr, R. C. Albers, C. R. Natoli, E. A. Stern, Phys. Rev. B 34 (1986) 4350.

⁹¹ P. Saintavit, D. Cabaret, V. Briois, Chapitre 2, pp 67-101, dans Neutron and X-ray Spectroscopy (2006). Eds F. Hippert, E. Geissler, J.L. Hodeau, E. Lelièvre-Berna, J.R. Regnard. Springer, Pays Bas.

⁹² V. Briois, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, Act. Chim. 3 (2000) 31.

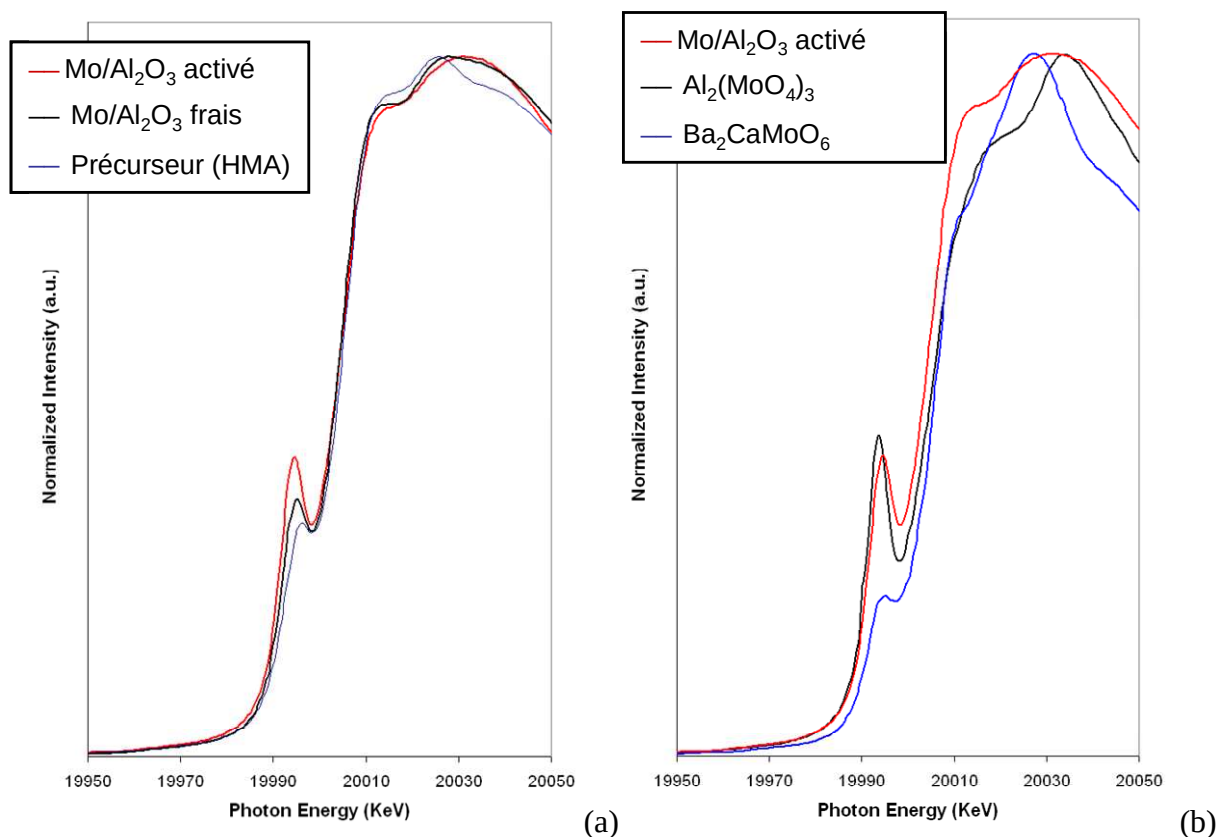


Figure 30: (a) Spectres XANES (Seuil K du molybdène) du catalyseur frais (hydraté), du catalyseur activé et du précurseur de synthèse (heptamolybdate d'ammonium). (b) Comparaison des spectres XANES du catalyseur activé avec des composés de références.

Les spectres XANES du catalyseur frais et activés ainsi que de l'heptamolybdate d'ammonium, qui contient l'ion Mo₇O₂₄⁶⁻ présent dans la solution d'imprégnation, sont présentés sur la Figure 30a. On observe que la structure du seuil d'absorption est assez proche pour les trois composés suggérant une certaine similarité structurale. Une analyse du pic de préseuil montre cependant une différence. Ce pic de préseuil correspond à une transition de l'électron 1s vers les niveaux "d" de l'oxyde de molybdène. Cette transition est interdite si le molybdène est en géométrie octaédrique car la présence d'un centre d'inversion dans la structure interdit toute contribution des   tats "p" dans la bande "d". Si le centre métallique est en géométrie tétraédrique, l'hybridation des   tats "p" et "d" est permise ce qui rend la transition d'un électron du niveau "1s" vers la bande "d" autorisée. Les composés où le molybdène est en géométrie octaédrique ne présentent pas de préseuil (ou un préseuil très faible du    la composante quadrupolaire électrique du moment de transition) alors que les composés où le molybdène est en géométrie tétraédrique présentent un préseuil très important. Ce phénomène est illustré sur la Figure 30b où sont présentés les spectres de Al₂(MoO₄)₃ où le molybdène est en géométrie tétraédrique (préseuil intense) et de Ba₂CaMoO₆ où le

molybdène est géométrie octaédrique parfaite (préseuil très faible). La différence au niveau du préseuil entre les trois états du catalyseur (Figure 30a) montre le passage d'une géométrie plutôt octaédrique du précurseur (HMA) vers un état beaucoup plus proche du tétraèdre dans l'état activé. L'intensité du pic de préseuil du catalyseur frais se situe entre les deux. La comparaison entre le catalyseur activé et les composés de références (Figure 30b) montre en effet que le catalyseur activé est plus proche du tétraèdre que de l'octaèdre, même si la géométrie réelle se situe probablement quelque part entre les deux et ne peut pas être décrite de manière binaire (octaédrique vs tétraédrique).

Nous avons suivi la même procédure expérimentale lors des expériences en spectroscopie d'absorption X que pour la spectroscopie Raman: le catalyseur est d'abord mis en contact avec un mélange réactionnel ne contenant pas d'oxygène pour observer la réduction du catalyseur. L'oxygène est ensuite introduit dans le mélange réactionnel. De manière à observer le catalyseur dans des conditions normales de réaction. Les résultats sont présentés sur les Figure 31 a et b.

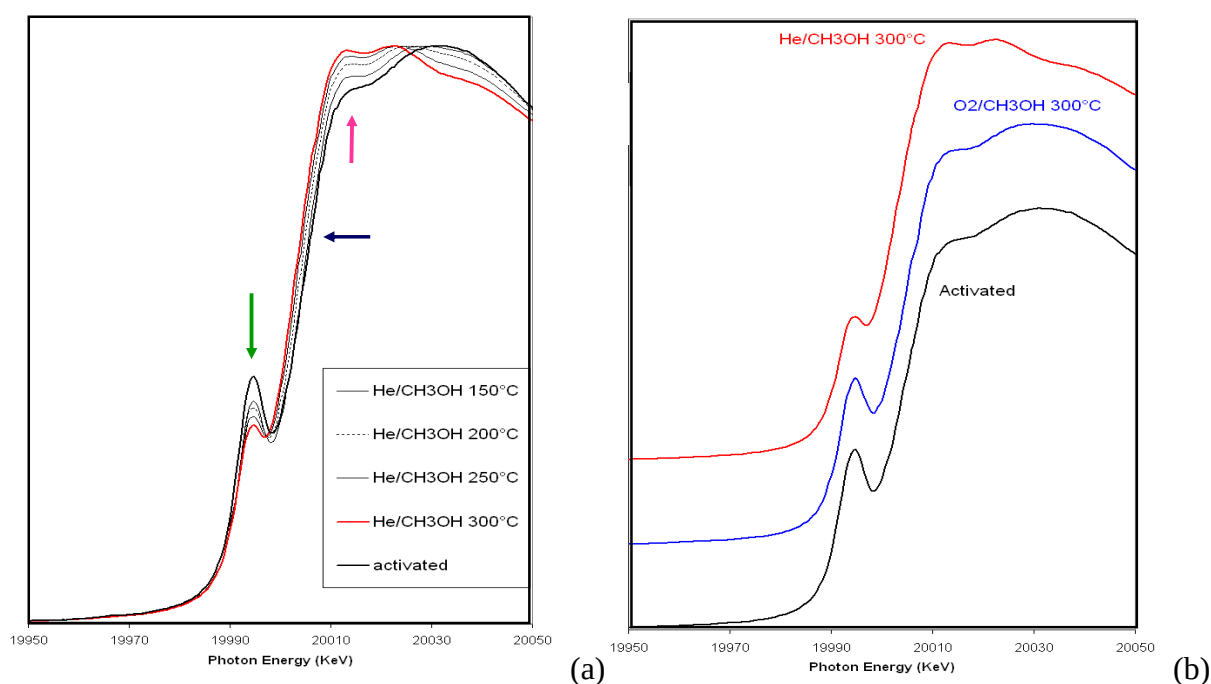


Figure 31: Spectres XANES (Seuil K du molybdène) lors de la réaction du méthanol. (a) Mélange réactionnel méthanol/ Hélium à différentes températures. (b) Après introduction d'oxygène dans le mélange réactionnel.

On peut observer sur la Figure 31a que l'augmentation de la température sous un mélange réactionnel constitué de méthanol et d'hélium provoque une évolution significative du spectre. En premier lieu, on note un glissement du seuil d'absorption vers les basses

énergies caractéristiques de la réduction du centre métallique : plus la densité électronique au niveau du centre métallique est élevée, moins il est difficile d'arracher un électron de cœur. En second lieu, on observe une nette diminution de l'intensité du pic de préseuil. Cette diminution peut être attribuée à deux phénomènes. Elle peut être reliée à une évolution de la géométrie autour du centre métallique qui correspondrait à une transition vers un état plus proche d'une géométrie octaédrique. Une autre contribution à cette diminution est l'augmentation de la population électronique dans la bande "d" qui diminue la probabilité de transition en diminuant la densité d'état final disponible. Sur la Figure 31b, on note que l'introduction d'oxygène dans le milieu réactionnel conduit à une restauration quasi complète du spectre initial caractéristique du catalyseur activé.

Il est possible de quantifier le degré de réduction de la phase active en déterminant la position du seuil d'absorption. Ceci se fait en déterminant le maximum de la dérivée du signal d'absorption. La position du seuil d'absorption lors des différents traitements du catalyseur ainsi que celle dans des composés de références sont compilées dans le Tableau 7.

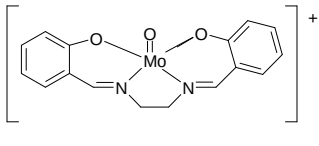
Composé	Seuil d'absorption (eV)
Mo/Al ₂ O ₃ – Frais	20014,7
Mo/Al ₂ O ₃ – Activé	20014,7
Mo/Al ₂ O ₃ – CH ₃ OH/He (150°C)	20014,0
Mo/Al ₂ O ₃ – CH ₃ OH/He (200°C)	20013,3
Mo/Al ₂ O ₃ – CH ₃ OH/He (250°C)	20012,6
Mo/Al ₂ O ₃ – CH ₃ OH/He (300°C)	20011,8
Mo/Al ₂ O ₃ – CH ₃ OH/He/O ₂ (300°C)	20014,0
MoO ₃ (Mo ^{VI})	20014,0
 (Mo ^V)	20011,9
MoO ₂ (Mo ^{IV})	20005,5

Tableau 7: Position du seuil d'absorption du catalyseur en fonction du traitement et de certains composés de références.

Comme attendu, le degré d'oxydation du molybdène (caractérisé par un seuil d'absorption à 20014,7 eV) ne varie pas au cours de la procédure d'activation. Dès

l'introduction du méthanol à 150°C, il se produit un déplacement du seuil vers les faibles énergies, caractéristique de la réduction. Ce déplacement augmente avec la température de traitement pour atteindre 20011,8 eV à 300°C. L'introduction d'oxygène dans le mélange réactionnel se caractérise par un retour du seuil d'absorption vers une valeur proche de celle de l'état de départ sans l'atteindre complètement (20014,0 eV) ce qui confirme l'impression visuelle de la Figure 31b. En comparant ces valeurs à celles des composés de référence, on observe que le degré d'oxydation du molybdène dans le catalyseur frais et activé est de VI. L'état le plus réduit du catalyseur est caractérisé par un seuil d'absorption similaire à celui de notre composé de référence présentant du Mo^{V} . Le seuil d'absorption de MoO_2 étant beaucoup plus bas en énergie (20005,5 eV), on peut considérer que le degré d'oxydation moyen du molybdène dans le catalyseur réduit est V. Cette valeur est une forte indication de la présence de Mo^{V} dans le catalyseur réduit, sans être une preuve formelle. En effet, ce degré d'oxydation moyen pourrait être atteint avec une faible proportion de Mo^{IV} et une forte proportion de Mo^{VI} . La résonance paramagnétique électronique (RPE), technique qui n'est sensible qu'aux espèces paramagnétiques nous permettra de trancher entre ces deux hypothèses.

Les spectres RPE ont été enregistrés avec un spectromètre BRUKER ELEXYS E580 fonctionnant en bande X. La cellule spectroscopique est simplement d'un tube en U contenant le catalyseur dans lequel on fait circuler le gaz réactif.⁹³ Le signal du catalyseur réduit par un flux de méthanol est caractérisé par une raie isotrope à 3424 Gauss ($g=1,938$). Le signal dont l'intensité est de 0 après activation et augmente avec le temps pour saturer au bout de 90 minutes est présenté sur la Figure 32. Ce signal est caractéristique du molybdène au degré d'oxydation V.

⁹³ M. Brandhorst, S. Cristol, M. Capron, C. Dujardin, H. Vezin, G. Lebourdon, E. Payen, *Cata. Today* 113 (2006) 34.

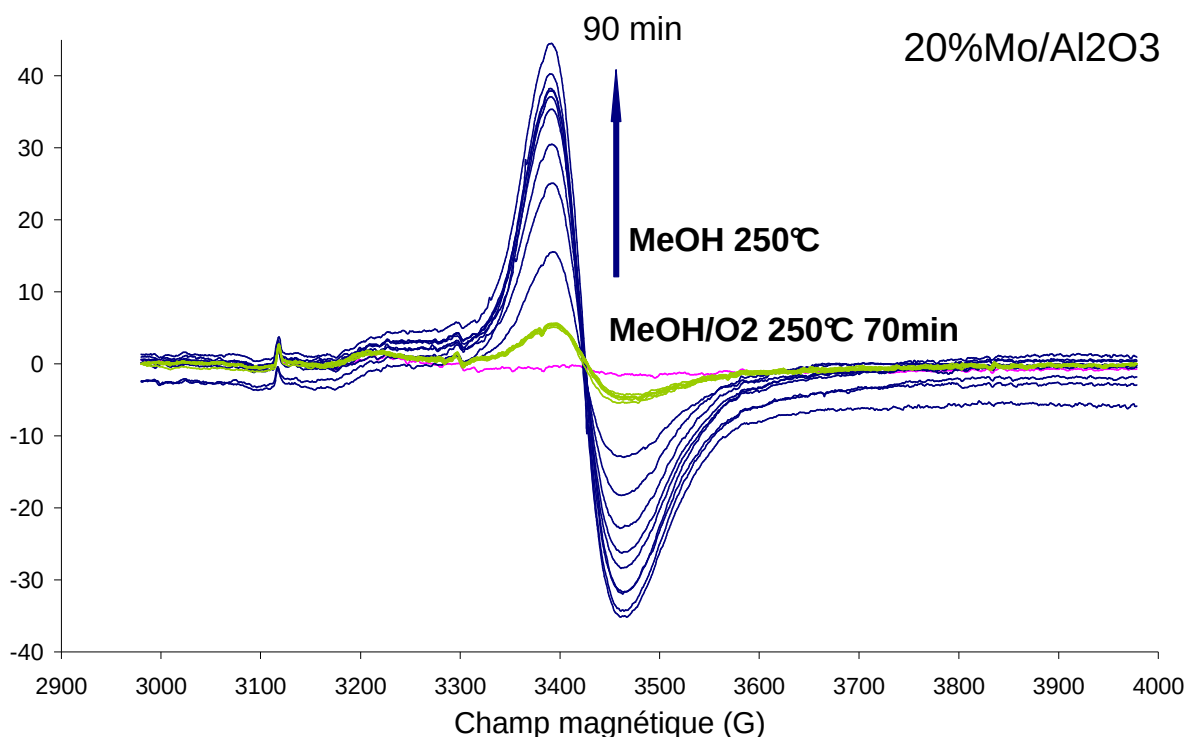


Figure 32: Evolution en fonction du temps des spectres RPE enregistrés après activation (rose), sous un flux de méthanol dans l'hélium à 250°C (bleu) et sous un flux de méthanol et d'oxygène dans l'hélium (vert).

L'introduction de l'oxygène dans le milieu réactionnel conduit à une nette diminution d'intensité du signal mais on ne retrouve pas l'absence totale de signal observée après activation. On confirme ainsi les résultats obtenus avec les autres techniques : dans son régime de fonctionnement normal, le catalyseur est dans un état partiellement réduit. Il s'agit sans doute d'un équilibre dynamique, le méthanol réduisant le molybdène qui est oxydé par la suite par l'oxygène présent dans le flux réactionnel. Ces expériences RPE montrent, sans ambiguïté la présence d'une grande quantité de molybdène V lors de la réduction au méthanol du molybdène supporté sur alumine. La présence de molybdène au degré d'oxydation IV n'est pas exclue par ces expériences puisque celui-ci pourrait se trouver dans un état de spin diamagnétique (l'absence de signal à mi-champ exclue la présence d'un état triplet) non détectable en RPE. La quantité de molybdène de Mo^{IV} serait cependant nécessairement très faible compte tenu du faible glissement du seuil d'absorption observé en XANES.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-Ray photoelectron spectroscopy : XPS) permet de détecter tous les degrés d'oxydation du molybdène et doit pouvoir confirmer l'absence de Mo^{IV} , même si le vide imposé par la détection d'électrons interdit les expériences *Operando*. Faute de pouvoir suivre la réaction sous pression de gaz, le principe est de décomposer les étapes de la réaction en exposant le catalyseur aux différents

mélanges gazeux dans une chambre de catalyse. Le vide est ensuite créé dans cette chambre (environ 10^{-6} mbar) puis l'échantillon est transféré dans la chambre d'analyse où un vide poussé est créé (10^{-9} mbar). Les expériences ont été effectuées avec un spectromètre ESCALAB 220 XL (VG Scientific) équipé d'une source aluminium K_{α} (1486,6 eV).

Trois prétraitements ont été effectués avant l'analyse: un traitement d'activation (300°C sous oxygène), un traitement réducteur (250°C sous $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$) et un traitement réactionnel (250°C sous $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{He}$). Les spectres obtenus ainsi que les décompositions sont présentés sur la Figure 33. Après activation, on observe le doublet caractéristique $3d_{3/2-5/2}$ présentant un écart de 3,1 eV entre les composantes à 233,4 et 236,5 eV. Cette valeur est en accord avec les données publiées précédemment,⁹⁴ légèrement supérieure à celles obtenues dans un solide à cause de fortes interactions avec le support.

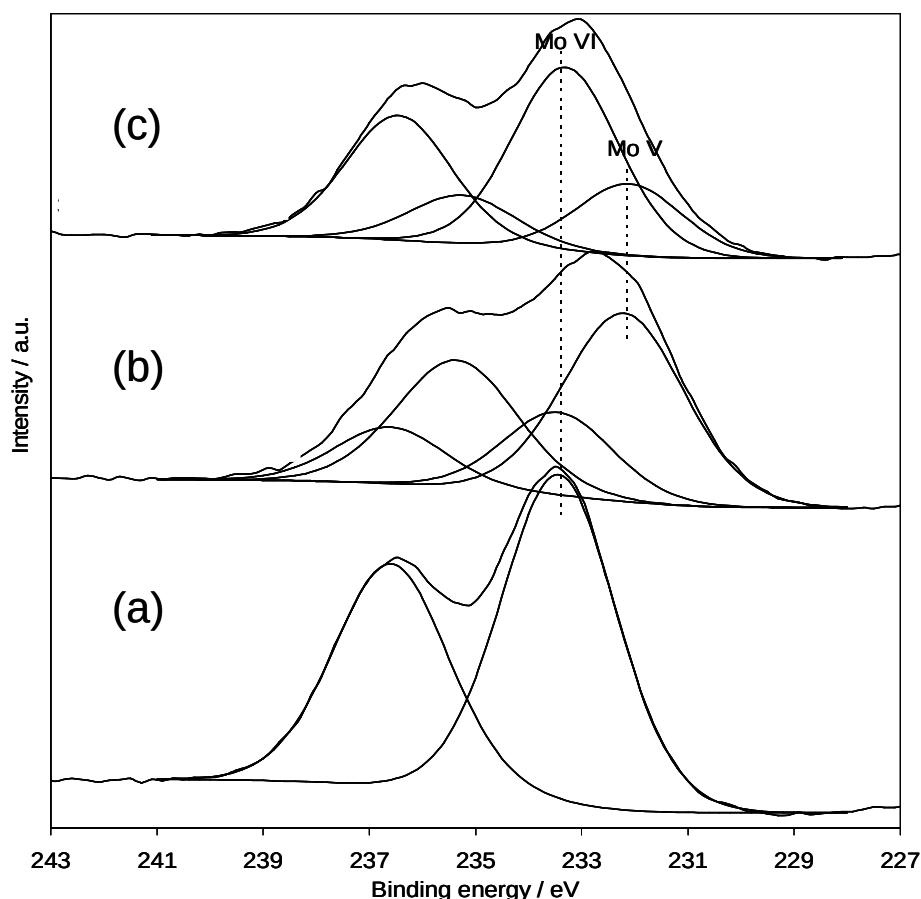


Figure 33: Spectres XPS du catalyseur 20%Mo/ Al_2O_3 après différents traitements. (a) après activation, (b) après un traitement réducteur, (c) après un traitement réactionnel.

⁹⁴ Y. Iwasawa, S. Ogasawara, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 75 (1979) 1465.

L'analyse des spectres d'oxyde de molybdène présentant plusieurs degrés d'oxydation est toujours sujette à débats. Certains groupes suggèrent une relation non linéaire entre l'énergie de liaison et le degré d'oxydation et trouvent une différence de 1,3 eV entre le Mo^{VI} et le Mo^{V} et de 1,9 eV entre le Mo^{V} et le Mo^{IV} .^{95,96} Une relation linéaire entre l'énergie de liaison et le degré d'oxydation impliquant un écart de 0,8 eV entre le Mo^{VI} et le Mo^{V} d'une part et le Mo^{V} et le Mo^{IV} d'autre part a été utilisée par d'autres groupes.⁹⁷ La décomposition du spectre obtenu après traitement réducteur nécessite la présence de deux doublets ce qui montre la présence d'une espèce réduite. En fixant les paramètres de la composante à haute énergie aux valeurs obtenues pour le catalyseur activé, on obtient les valeurs de 232,2 et 235,3 eV pour les pics $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ de l'état réduit. Comme on n'observe qu'une composante à basse énergie, cette composante doit être une contribution du Mo^{V} compte tenu des résultats RPE présentés plus haut. Avec un écart de 1,2 eV entre la composante haute énergie et la composante basse énergie, nos résultats sont en très bon accord avec une relation non linéaire et infirment clairement l'hypothèse de la relation linéaire entre l'énergie de liaison et le degré d'oxydation. Le point le plus important est sans aucun doute l'absence de composante à plus basse énergie qui exclue la présence de molybdène au degré d'oxydation IV en conditions réductrices ou en conditions de réaction. La décomposition spectrale permet en plus de quantifier précisément les différents degrés d'oxydation. Après traitement réducteur, il y a 71 % de Mo^{V} et 29% de Mo^{VI} . Après introduction d'oxygène dans le mélange réactionnel, on obtient 28% de Mo^{V} et 72% de Mo^{VI} .

Ces résultats XPS confirment, même si ils ont été obtenus en mode “*quasi In-Situ*” et pas en *Operando*, les résultats XANES et RPE présentés précédemment: la réaction d'oxydation du méthanol se fait avec un couple oxydoréducteur $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$, sans intervention du molybdène à un degré d'oxydation inférieur. On peut également attribuer la bande Raman large aux environs de 800 cm^{-1} à une vibration Mo-O impliquant un molybdène au degré d'oxydation V et non IV comme cela a pu être proposé.⁶⁸ La nécessité de la présence de molybdène V lors de la réaction d'oxydation du méthanol a des implications importantes sur le plan catalytique. En effet, l'oxydation du méthanol en formaldéhyde est une oxydation à deux électrons. La nécessité de passer du Mo^{VI} au Mo^{V} impose donc que deux centres métalliques sont impliqués pour oxyder une molécule de méthanol. Ceci implique que des centres monomériques ne devraient pas être actifs en catalyse d'oxydation.

⁹⁵ M. Yamada, J. Yasumaru, M. Houalla, D. Hercules, J. Phys. Chem. 95 (1991) 7037-7042.

⁹⁶ R. Quincy, M. Houalla, A. Proctor, D. Hercules, J. Phys. Chem. 94 (1990) 1520-1526.

⁹⁷ W. Grünert, A. Stakheev, R. Feldhaus, K. Anders, E. Shpiro, K. Minachev, J. Phys. Chem. 95 (1991) 1323-1328.

Cette hypothèse peut être testée facilement en utilisant un catalyseur à faible teneur en molybdène comme un catalyseur chargé à 3% sur la même alumine ($500\text{m}^2/\text{g}$). Le spectre Raman de ce catalyseur avant et après activation est présenté sur la Figure 34. La présence d'entités monomériques est confirmée par la présence d'une raie principale à 920 cm^{-1} sur le catalyseur hydraté qui glisse vers 990 cm^{-1} lors de l'activation à haute température sous oxygène.

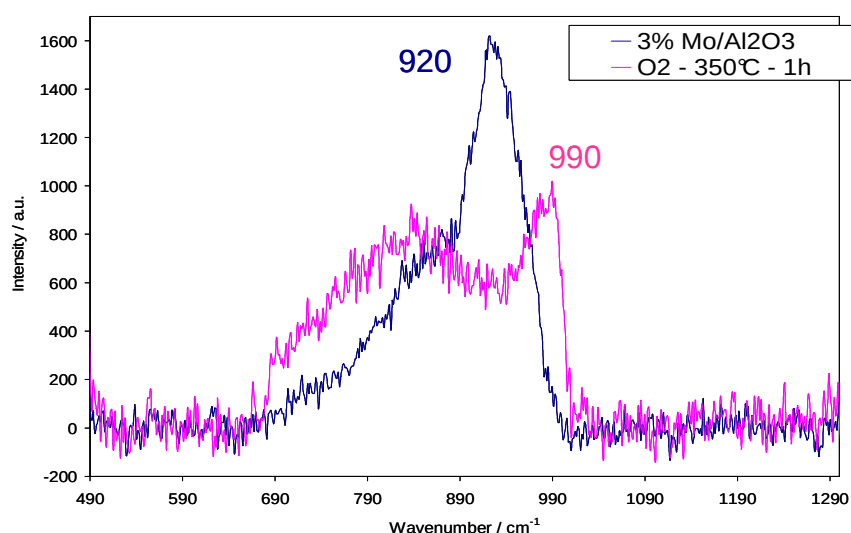


Figure 34: Spectres Raman du catalyseur 3% Mo/Al₂O₃. Bleu : catalyseur frais; Rose: catalyseur activé sous O₂ à 350°C pendant 3 heures.

Ce catalyseur a été testé dans les mêmes conditions que le catalyseur à forte teneur en molybdène. Les résultats catalytiques sont présentés sur la Figure 35. Quel que soit l'atmosphère (He ou He/O₂), on n'observe aucun produit d'oxydation. Le seul produit de la réaction est le diméthyléther dont la formation est catalysée par les sites acides de l'alumine. Le spectre RPE enregistré sous un flux constitué de méthanol et d'hélium (Figure 36) montre que très peu de centres paramagnétiques sont formés (noter l'échelle des ordonnées sur les Figure 32 et Figure 36).

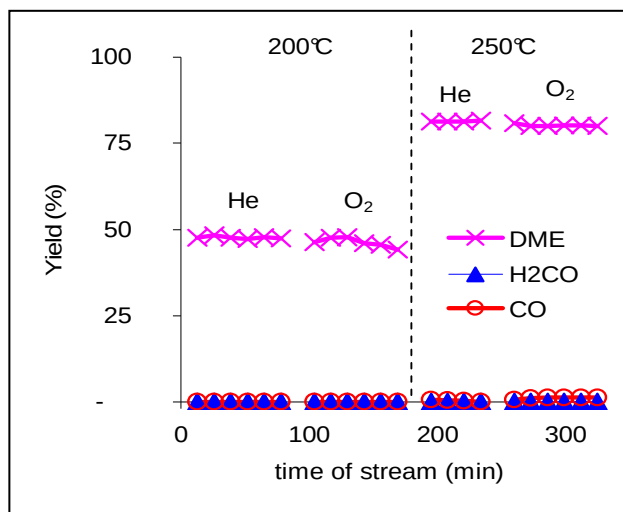


Figure 35: Rendements en différents produits de réaction pour la réaction d'oxydation du méthanol sur un catalyseur 3%MO/Al₂O₃.

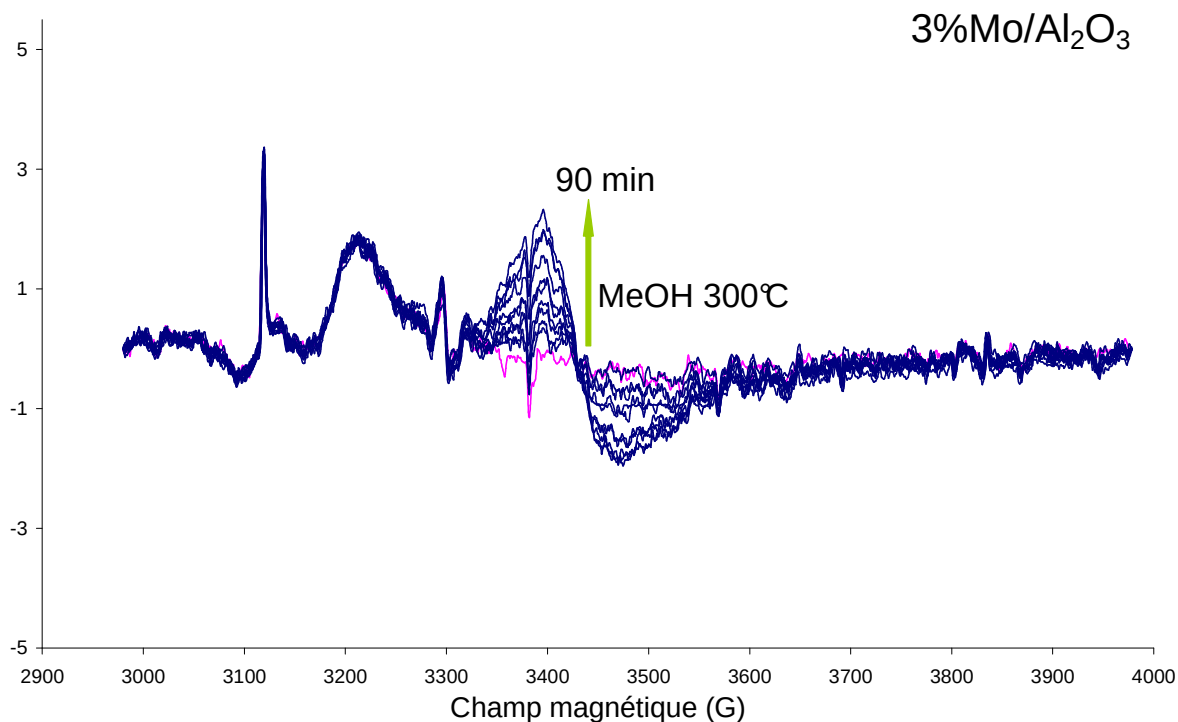


Figure 36: Evolution en fonction du temps des spectres RPE enregistrés après activation (rose), sous un flux de méthanol dans l'hélium à 300°C (bleu).

Les spectres XANES et Raman (non présentés ici) enregistrés sous les différents flux gazeux ne présentent aucune évolution par rapport à l'état activé du catalyseur. On peut donc conclure que les espèces monomériques ne sont pas réductibles dans les conditions utilisées en catalyse d'oxydation du méthanol. L'oxydation du méthanol par les molybdates supportés sur alumine fonctionnant avec un couple oxydoréducteur Mo^{VI}/Mo^V requiert donc la présence

d'une phase polymolybdate. La question de la structure de ces espèces supportées est plus délicate. La spectroscopie XANES montre qu'on est en présence d'une structure distordue plus proche du tétraèdre que de l'octaèdre, mais il est difficile d'aller plus loin dans la description structurale sur la base des seuls résultats spectroscopiques.

Les résultats présentés dans cette partie sont en partie détaillés dans la publication 6 présentée en annexe.

2.2.2 Mo/TiO₂

Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supporté sur alumine étudiés dans la partie précédente produisent, en plus d'éventuels produits d'oxydation, une quantité importante de diméthyléther. Cette forte quantité de diméthyléther (80% de conversion à 250°C pour le catalyseur contenant 3% de molybdène) est sans intérêt sur le plan catalytique et pourrait masquer certains phénomènes : en convertissant le méthanol, la fonction acido-basique de l'alumine est susceptible de minimiser la fonction oxydoréductrice du catalyseur. L'utilisation de TiO₂ comme support permet de supprimer complètement la fonction acido-basique et de se concentrer sur les fonctions oxydantes de la phase oxomolybdénique.

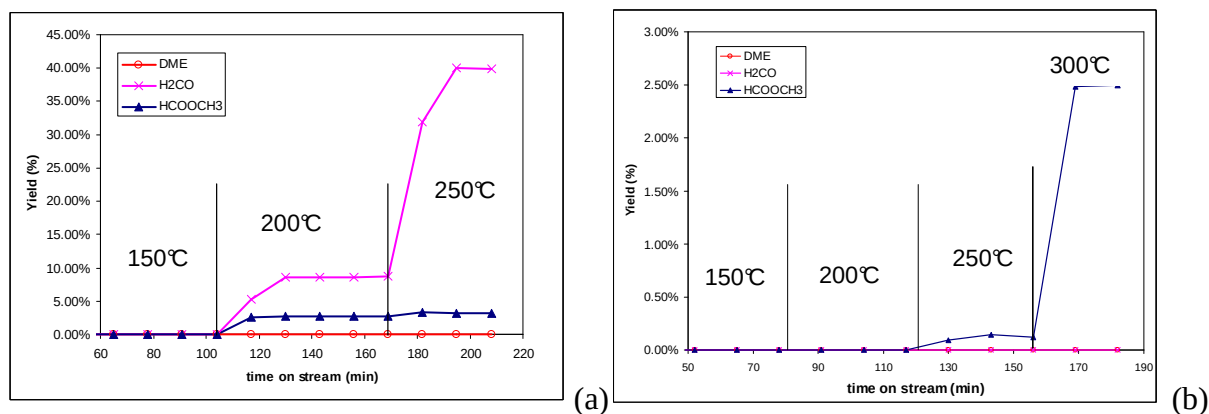


Figure 37: Rendement en produits de réaction pour l'oxydation du méthanol. (a) 5%Mo/TiO₂ (polymérique), (b) 1%Mo/TiO₂ (monomérique).

L'anatase utilisée présente une surface spécifique de 50m²/g. Dans ces conditions, une charge de 5% en poids de molybdène conduit à une structure de type polymolybdate, alors qu'il faut baisser la charge en molybdène à 1% pour obtenir une phase monomérique. Les résultats catalytiques sont présentés sur la Figure 37. On peut noter que de manière similaire à

ce qui a été observé en utilisant l'alumine comme support, la phase polymérique conduit à une forte conversion en produits d'oxydation (40% de rendement en formaldéhyde à 250°C) alors que le catalyseur à faible teneur ne convertit que très peu de méthanol (2,5% de rendement en formiate de méthyle à 300°C). L'absence de fonction acido-basique du support se traduit par l'absence de diméthyléther dans les produits de réaction.

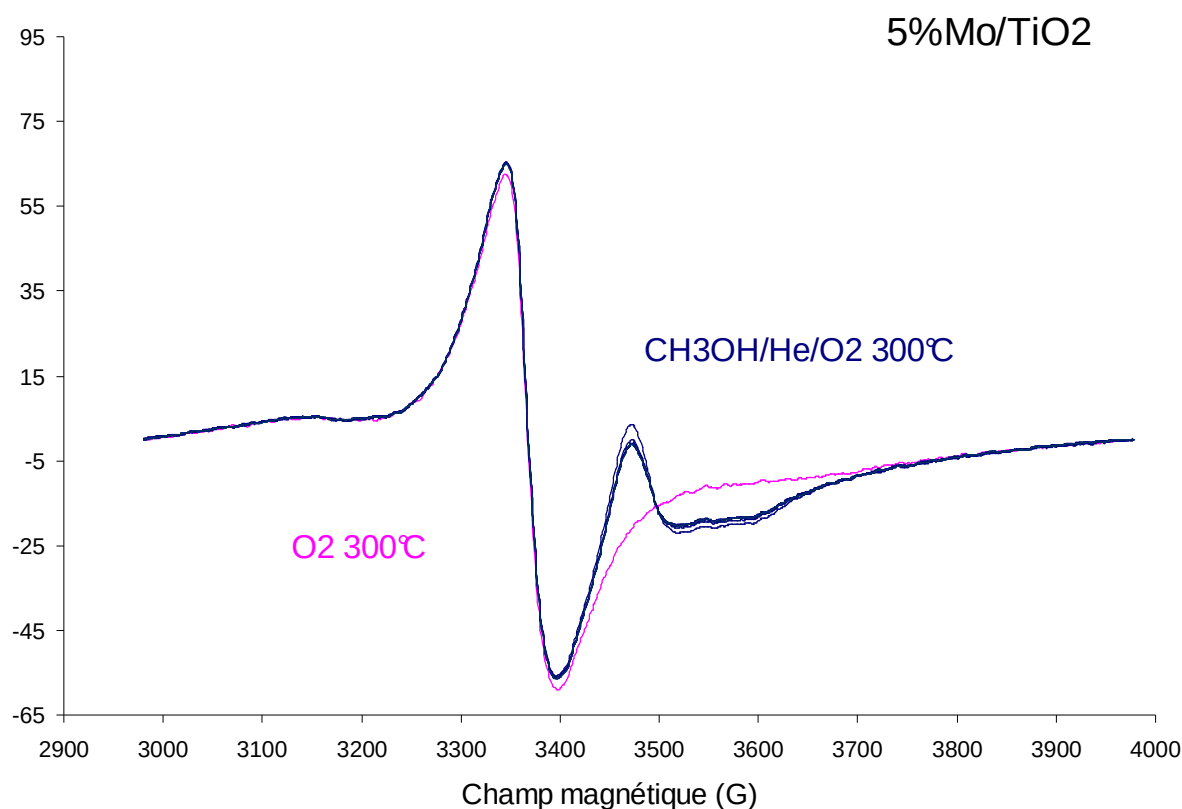


Figure 38: Evolution en fonction du temps des spectres RPE du catalyseur 5%Mo/TiO₂ enregistrés après activation (rose) et sous un flux de méthanol et d'oxygène dans l'hélium (bleu).

Les spectres RPE enregistrés au cours de différents traitements sont rassemblés sur la Figure 38. Après activation du catalyseur, on observe un signal très net qui est dû à la présence de Ti³⁺ dans la structure anatase.⁹⁸ L'introduction du mélange réactionnel fait apparaître un signal supplémentaire caractéristique du molybdène V. On observe également sur la Figure 39 qu'il n'y a pas d'évolution du signal RPE lors de l'exposition d'un catalyseur monomérique à un flux de méthanol.

⁹⁸ R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaitondo, F. Lévy, J. Appl. Phys. 75 (1994) 2945.

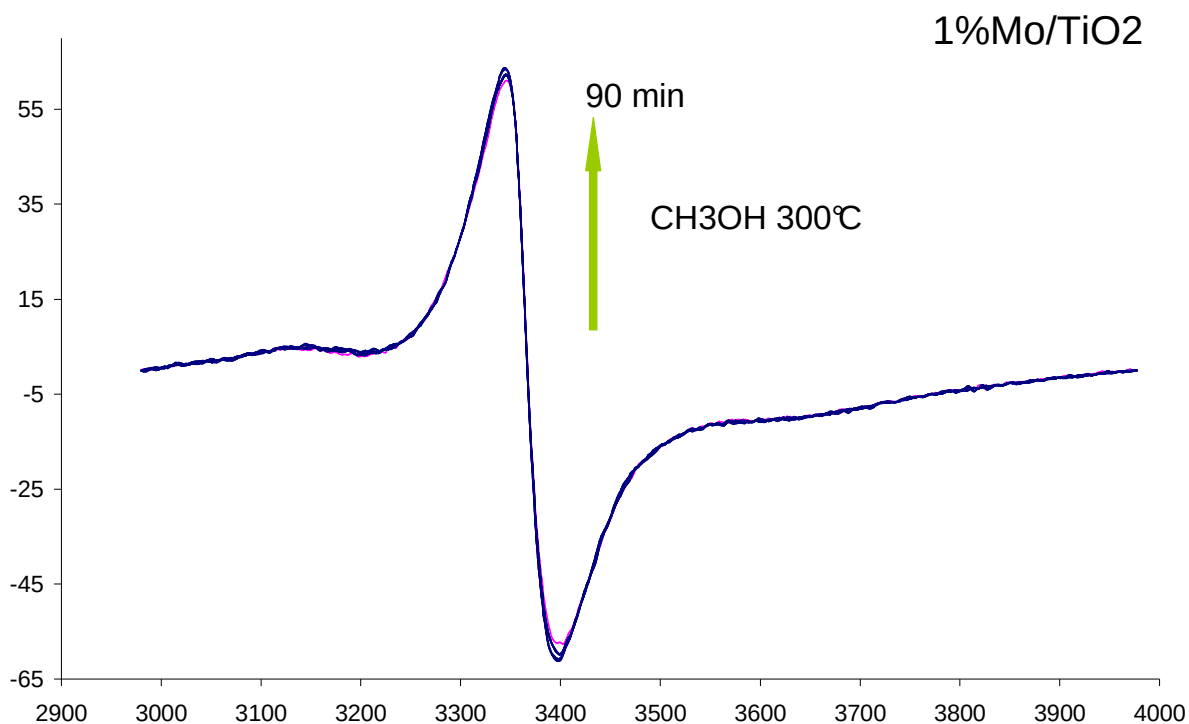


Figure 39: Signal RPE enregistré pour le catalyseur 1%Mo/TiO₂ exposé à un flux de méthanol dans l'hélium.

Ces résultats montrent que la grande quantité de diméthyléther observée dans le cas des catalyseurs supportés sur alumine ne modifie pas les conclusions quand à l'activité de la phase polymérique et confirment que la phase monomérique est inactive. Les espèces monomériques supportées sur alumine ou sur anatase ne sont pas réductibles alors que les espèces polymériques le sont et produisent, en milieu réducteur, une grande quantité de molybdène V. Pour essayer de construire un modèle structural et d'expliquer ces différences de réactivité en fonction de la nucléarité des oxydes de molybdène supportés, nous avons entrepris de modéliser la phase oxomolybdate supportée sur anatase.

2.3 Modélisation

2.3.1 Structure à faible teneur : MoO₃/TiO₂

Plusieurs études théoriques^{99,100} ont montré que l'ordre de stabilité des surfaces d'anatase est (001) < (100) < (101). En utilisant ces résultats, les auteurs ont également

⁹⁹ C. Arrouvel, M. Digne, M. Breyse, H. Toulhoat, P. Raybaud, J. Catal. 222 (2004) 152.

¹⁰⁰ M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, Phys. Rev. B. 63 (2001) 155409.

montré que la morphologie des cristallites d'anatase est pratiquement octaédrique et que la surface (101) est exposée majoritairement. L'étude de l'évolution de la morphologie en fonction des conditions expérimentales indique que la morphologie octaédrique de TiO_2 ne présente pas la surface (100) et peut exposer minoritairement la surface (001). En conséquence, nous nous sommes concentré sur la surface majoritaire (101) que nous avons modélisé à l'aide d'une cellule 1×2 ($7,56 \times 10,24 \text{ \AA}^2$) qui contient six motifs TiO_2 pour décrire la surface. Les atomes d'oxygène peuvent être bicoordinés (O_{2c}) ou tricoordinnés (O_{3c}), et les atomes de titane, pentacoordinnés (Ti_{5c}) ou hexacoordinnés (Ti_{6c}). La super-cellule de calcul est présentée sur la Figure 40. La méthodologie employée est la même que celle présentée dans la première partie.

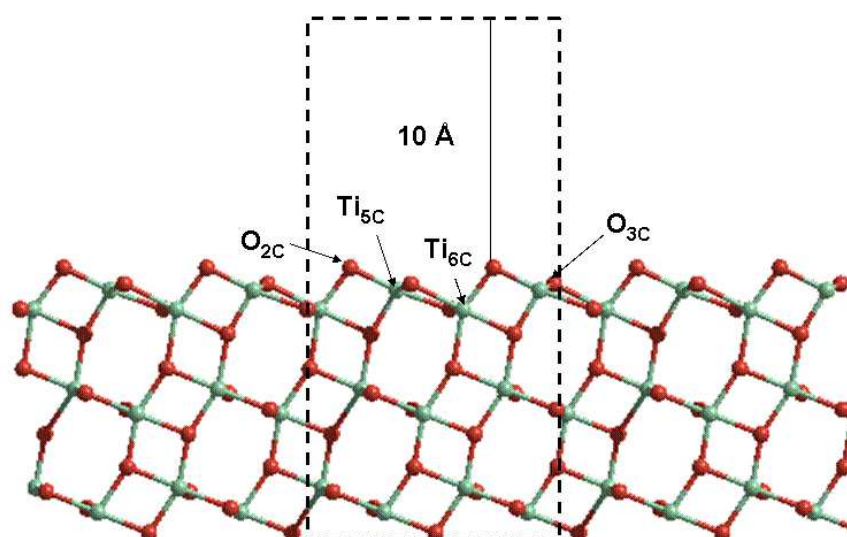


Figure 40: Cellule utilisée pour modéliser la surface (101) de l'anatase.

Deux structures stables ont été trouvées pour l'adsorption d'espèces monomériques " MoO_3 " isolées sur la surface (101) (Figure 41). L'énergie d'interaction entre l'entité " MoO_3 " et la surface d'oxyde de titane est évaluée en prenant comme référence MoO_3 massique calculée avec VASP avec les mêmes paramètres de calcul. L'énergie d'adsorption est définie par l'équation: $E_{ads} = E(\text{MoO}_3) + E(\text{Surface}) - E(\text{MoO}_3 - \text{Surface})$. Une valeur positive correspond à une adsorption exothermique et négative à une adsorption endothermique.

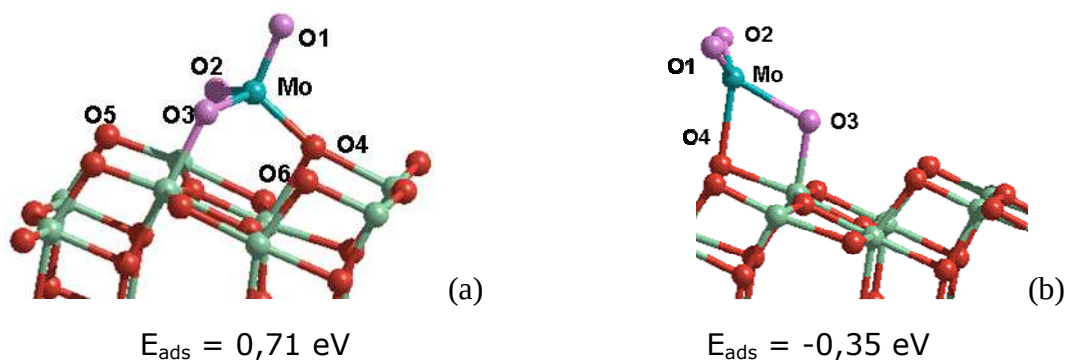


Figure 41: Géométries d'adsorption d'espèces monomériques MoO₃ isolées sur la surface (101) d'anatase. En bleu : Mo ; en violet : O (MoO₃).

Dans les deux structures le molybdène se trouve dans un environnement tétraédrique distordu. Dans la géométrie la plus stable (Figure 41a), le molybdène possède une liaison Mo=O terminale et trois liaisons Mo-O-Ti. L'énergie d'adsorption de 0,71 eV relative à MoO₃ massique montre clairement qu'une unité de MoO₃ est stabilisée par adsorption sur TiO₂, en bon accord avec les études expérimentales qui ont montré que les mélanges mécaniques de MoO₃ et TiO₂ chauffés à 720 K donnent des oxydes de molybdène supportés.^{101,102} La longueur de la double liaison Mo=O1 dans cette structure est 1,71 Å et le nombre d'onde de la vibration d'élongation de cette double liaison est calculé à 1004 cm⁻¹. Dans la structure présentée sur la Figure 41b le molybdène est lié à la surface par deux liaisons Mo-O-Ti et possède deux doubles liaisons (Mo=O1 et Mo=O2) de longueurs 1,72 Å. L'énergie d'adsorption de -0,35 eV montre que cette structure est beaucoup moins stable que la précédente. Les nombres d'ondes pour les élongations symétrique et antisymétrique sont calculés respectivement à 986 et à 974 cm⁻¹. Les études de Hu et al.¹⁰³ en spectroscopie d'absorption de rayon X au seuil L_{III} du molybdène montrent qu'à faible teneur en molybdène et dans des conditions déshydratantes les oxydes de molybdène supportés ont une géométrie tétraédrique qui s'accorde bien avec la structure calculée la plus stable. Le nombre d'onde de la vibration de la double liaison, calculé pour cette même structure (1004 cm⁻¹), est également en bon accord avec le spectre Raman observé expérimentalement.¹⁰³ Enfin, la présence d'un groupement mono-oxo plutôt que dioxo est également en accord avec les données de spectroscopie combinée à des échanges isotopiques à l'oxygène 18 disponibles.^{104,105}

¹⁰¹ T. Machej, J. Haber, A. Turek, I. E. Wachs, Appl. Catal. 70 (1991) 115.

¹⁰² S. R. Stampfl, Y. Chen, J. A. Dumesic, C. Niu, C. G. Hill, J. Catal. 105 (1987) 445.

¹⁰³ H. Hu, I. E. Wachs, J. Phys. Chem. 99 (1995) 10897.

¹⁰⁴ G. Busca, J. Raman, Spect. 33 (2002) 348.

¹⁰⁵ B. M. Weckhuysen, J. Jehng, I. E. Wachs, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7382.

Expérimentalement, la remise à l'air du catalyseur suffit à hydrater l'oxyde de molybdène de surface ce qui se traduit par un glissement de la raie Raman principale vers les bas nombres d'ondes d'environ 60 cm^{-1} . Nous avons testé un grand nombre de configurations d'adsorption de molécules d'eau sur la surface contenant une unité MoO_3 . Nous avons gardé la plus stable pour chaque stoechiométrie et appliqué le même type de corrections thermodynamiques que celles présentées dans la première partie pour prendre en compte l'effet de la température sur l'hydratation. Cette approche nous permet de déterminer la température de déshydratation du catalyseur et la structure du catalyseur hydraté. La Figure 42 synthétise les résultats.

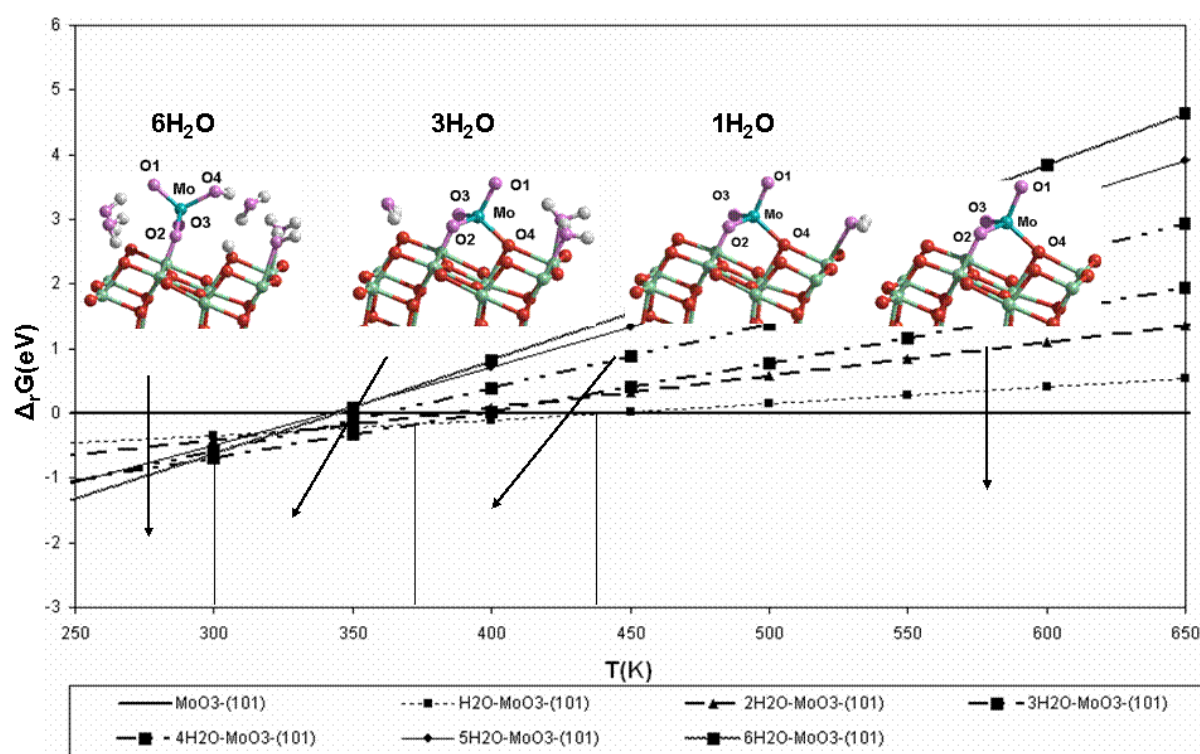


Figure 42: Stabilité des surfaces hydratées en fonction de la température pour une pression d'eau de 0,01 bar.

Pour une pression d'eau égale 0,01 bar et une température inférieure à 300 K la surface présente six molécules d'eau. Pour une température comprise entre 300 et 375 K la surface la plus stable en compte trois alors qu'entre 375 et 440 K seulement une seule molécule d'eau est présente sur la surface. Au dessus de 440 K, la surface est complètement déshydratée. A température ambiante, le monomère d'oxyde de molybdène est donc hydraté et présente une double liaison Mo=O , une liaison Mo-OH et deux liaisons Mo-O-Ti , mais

reste tétraédrique. Le nombre d'onde de la vibration Raman Mo=O pour cette structure est de 934 cm^{-1} ce qui reproduit très bien les résultats expérimentaux.

2.3.2 Structure à forte teneur : $\text{Mo}_2\text{O}_6/\text{TiO}_2$

Quand la teneur en molybdène augmente, des espèces polymériques se forment à la surface de l'anatase. Dans cette deuxième partie, nous nous sommes intéressés aux entités dimériques (Mo_2O_6) prises comme premier modèle d'une entité polymérique. Cette étude a été menée sur des surfaces nues (non hydratées) puisque la réaction d'oxydation du méthanol se fait à des températures supérieures à 550 K, c'est-à-dire, sur des surfaces déshydratées.

Deux types de géométries ont été envisagées: une géométrie linéaire avec une seule liaison pontante Mo-O-Mo et une cyclique présentant deux ponts Mo-O-Mo. La taille des espèces nous a imposé de travailler avec une cellule 1x3 pour décrire la surface (101). Les géométries optimisées sont présentées sur la Figure 43.

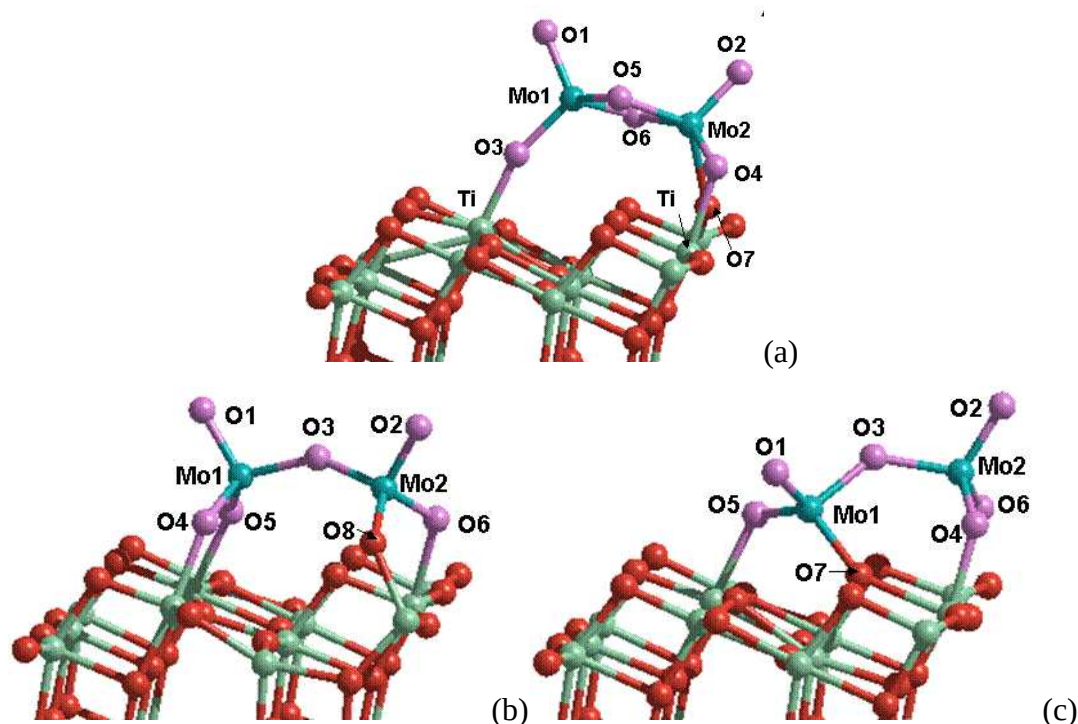


Figure 43: Géométries d'adsorption d'espèces dimériques Mo_2O_6 sur la surface (101) d'anatase. (a) structure cyclique $E_{\text{ads}} = -0,59\text{ eV}$, (b) structure linéaire $E_{\text{ads}} = 0,65\text{ eV}$, (c) structure linéaire $E_{\text{ads}} = 1,07\text{ eV}$.

L'adsorption de l'espèce cyclique étant nettement endothermique, ce type de structure ne devrait pas apparaître à la surface du catalyseur. Pour les espèces linéaires, on obtient des énergies d'adsorption positives. La différence entre les structures présentées sur les Figure

43b et c tient essentiellement à ce que, dans la structure présentée sur la Figure 43b, un des atomes d'oxygène de la surface d'anatase (O8) est sorti de sa position de réseau pour former une liaison avec un des atomes de molybdène. Ce déplacement a un coût énergétique et la structure la plus stable est celle présentée sur la Figure 43c. Pour cette dernière structure, l'énergie d'adsorption est de 1,07 eV, soit 0,53 eV par unité MoO₃. Les deux liaisons Mo=O terminale ont la même longueur (1,71 Å) qui est identique à celle obtenue pour le monomère. Le couplage entre les deux vibreurs Mo=O produit deux fréquences de vibration différentes : 999 et 1008 cm⁻¹. Le nombre d'onde de l'élongation symétrique (visible en Raman) augmente légèrement par rapport à ce qui était obtenu pour l'espèce monomérique, ce qui rend bien compte des résultats expérimentaux.⁷⁷ On peut noter également que l'énergie d'adsorption par unité MoO₃ est inférieure à celle obtenue pour les entités monomériques ce qui explique pourquoi, à faible teneur, seuls des monomères sont observés: la formation d'espèce polymérique (dimérique dans notre modèle) n'aurait donc lieu que si la surface est saturée en monomère. Ce modèle semble donc reproduire les données expérimentales disponibles. Même si il a souvent été proposé une coordination octaédrique pour les polymolybdates hydratés, nous avons vu dans la section précédente (Mo/Al₂O₃) qu'une structure plutôt tétraédrique s'accordait bien avec les spectres XANES du catalyseur activé.

2.3.3 Réductibilité des Mo_xO_y/TiO₂

La réactivité en catalyse d'oxydation des oxydes supportés est en grande partie liée à leur réductibilité. La réduction à 1 et 2 électrons (1 ou 2 hydrogènes) du monomère supporté sur la surface (100) de l'anatase a été étudiée en prenant en compte, non seulement les oxygènes liés au molybdène, mais aussi ceux de la surface du support. Quatre site d'adsorption d'hydrogène ont été sélectionnés : un oxygène situé sur une liaison M=O terminale (O1), un oxygène pontant entre l'atome de molybdène et un atome de titane (O2), un oxygène tricoordiné lié à un atome de molybdène et deux atomes de titane (O4) et un oxygène de la surface du support pontant entre deux atomes de titane. Les énergies d'adsorption (en prenant 1/2 H₂ comme référence) sont toutes endothermiques sauf celle correspondant à l'adsorption d'un atome d'hydrogène sur l'oxygène du support qui est très légèrement exothermique (E_{ads}=0,08eV). Les données énergétiques et structurales sont rassemblées dans le Tableau 8.

Site	Eads (eV)	Longueurs de liaisons					
		Mo-O1	Mo-O2	Ti-O2	Mo-O3	Ti-O3	Mo-O4
O1	-0,37	1,90	1,80	2,08	1,80	2,08	1,94
O2	-0,16	1,71	1,99	2,21	1,79	2,16	1,90
O4	-0,94	1,71	1,81	2,05	1,81	2,05	2,06
O5	0,08	1,71	1,82	2,04	1,80	2,07	1,91
Structure initiale		1,71	1,82	2,05	1,82	2,08	1,91

Tableau 8: Energies d'adsorption et longueurs de liaisons lors de l'adsorption d'un atome d'hydrogène sur les différents sites.

Lors de la seule adsorption exothermique (site O5), la structure du groupement MoO_3 n'est absolument pas affectée, ce qui suggère une réduction de la surface d'anatase plutôt que de la phase molybdénique. Ceci est confirmé par la densité de spin obtenue sur la structure réduite présentée sur la Figure 44b.

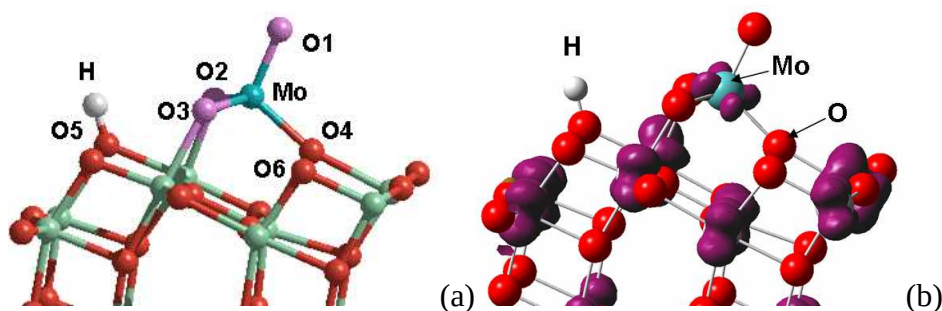


Figure 44: Structure de la structure réduite par 1/2 de H_2 la plus stable (a) et densité de spin associée (b).

La réduction à deux électrons (par H_2) est toujours endothermique (oxygènes de la phase molybdène) ou athermique (oxygènes de la surface d'anatase). Les énergies obtenues sont équivalentes à celles obtenues lors de l'étude de la réduction de l'anatase.¹⁰⁶ Il apparaît ainsi que l'unité MoO_3 de surface est moins réductible que le support.

La réduction du dimère Mo_2O_6 a été étudiée de la même manière que celle du monomère. Les nombreux sites d'adsorption qui doivent être envisagés pour l'atome d'hydrogène sont présentés sur la Figure 45.

¹⁰⁶ C. Arrouvel, H. Toulhoat, M. Breyse, P. Raybaud, J. Catal. 226 (2004) 260.

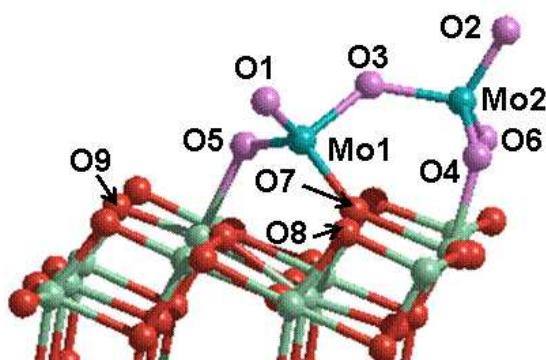


Figure 45: Oxygènes testés pour l'adsorption d'un atome d'hydrogène sur la structure dimérique.

Toutes les adsorptions d'hydrogène sur des oxygènes liés aux molybdènes sont endothermiques ou athermiques, à l'exception du site O5 pour lequel on obtient une énergie d'adsorption de 0,5 eV (Figure 46). La densité de spin montre clairement que, dans ce cas là, c'est l'atome de molybdène Mo1 qui passe de Mo^{VI} à Mo^{V} alors que ni l'anatase ni le Mo2 ne sont touchés par la réduction. L'atome de molybdène réduit passe d'une géométrie proche du tétraèdre (coordinnence 4) à une géométrie de type pyramide à base carrée (coordinnence 5) alors que le Mo non réduit reste en coordinnence 4 pratiquement tétraédrique.

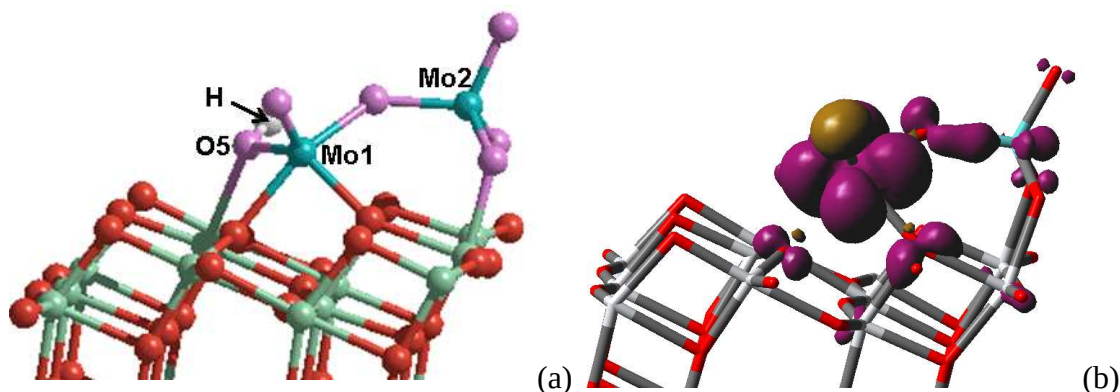


Figure 46: Adsorption d'hydrogène la plus stable sur Mo_2O_6 sur la surface (101) d'anatase (a) et densité de spin associée (b).

De manière plus surprenante, un dernier site d'adsorption d'hydrogène donne une adsorption exothermique (0,5 eV): le site O9 situé sur la surface d'anatase (Figure 47). Encore une fois, c'est le molybdène Mo1 qui est réduit comme le montre la densité de spin induite par l'adsorption d'hydrogène. La structure obtenue est très proche de celle obtenue pour l'adsorption d'hydrogène sur le site O5.

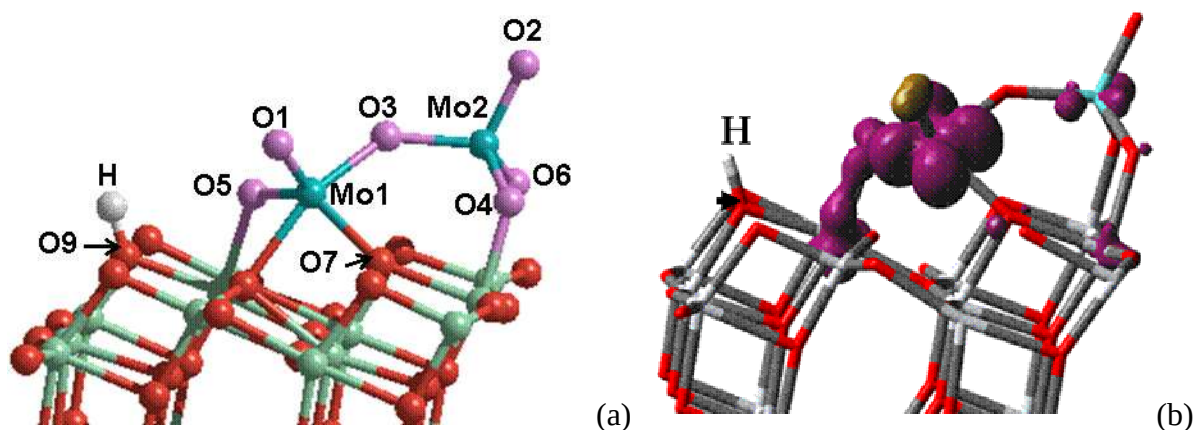


Figure 47: Adsorption de l'hydrogène sur le site O9 (a) et densité de spin associée (b).

On peut considérer l'addition d'un atome d'hydrogène comme l'addition d'un électron (qui va se localiser sur l'atome le plus réductible) et d'un proton qui va préférentiellement s'adsorber sur l'atome le plus basique. En ce sens, la position la plus favorable de l'atome d'hydrogène importe peu quant à la réductibilité de l'espèce de surface, elle est une sonde de la basicité des atomes d'oxygène : les deux atomes d'oxygène les plus basiques de la structure sont les atomes O9 et O5. L'atome réductible est toujours (même quand la réduction est endothermique) l'atome de molybdène Mo1 qui passe toujours à une géométrie pentagonale.

La structure la plus stable pour une réduction à deux électrons (addition de H_2) est logiquement celle obtenue en plaçant un atome d'hydrogène sur le site O9 et un sur le site O5 ($E_{ads}=0,83$ eV) (Figure 48). Sur le plan électronique, cette structure présente un état triplet.

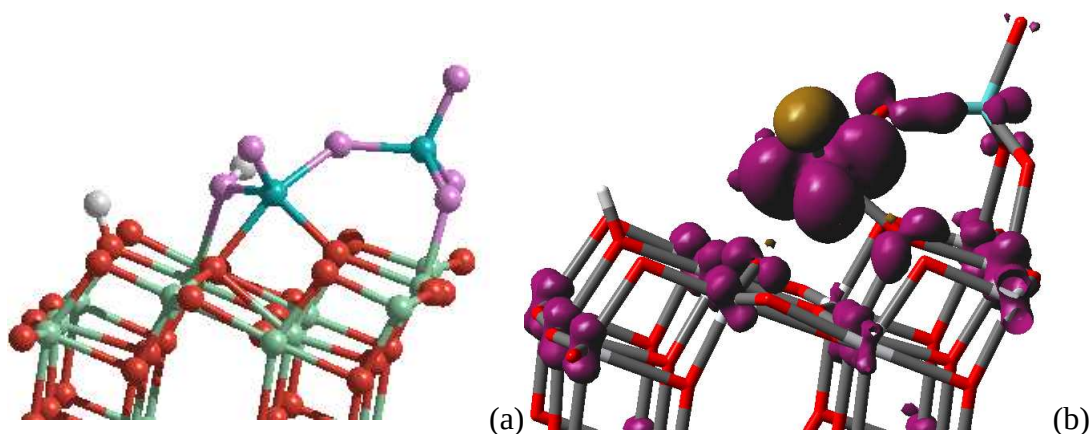


Figure 48: Structure la plus stable pour l'addition de H_2 sur Mo_2O_6 sur la surface (101) de l'anatase (a) et densité de spin associée (b).

La densité de spin induite par la réduction montre que, si le molybdène Mo1 est réduit, le molybdène Mo2 ne l'est pas et que l'électron supplémentaire se situe dans un des états de surface de l'anatase. Sur le plan structural, le molybdène réduit passe en coordinence 5 alors

que le molybdène au degré d'oxydation VI reste en coordination tétraédrique. Le dimère présente ainsi un molybdène réductible en Mo^{V} et un site qui ne l'est pas. La réductibilité est clairement liée à la possibilité d'un changement de coordination. Si la structure est trop rigide et impose une géométrie tétraédrique, l'atome de molybdène n'est pas réductible. On peut également noter qu'un atome de molybdène réductible ne peut se réduire qu'au degré d'oxydation V et pas au degré IV : il est plus facile de réduire l'anatase qu'un Mo^{V} en Mo^{IV} ce qui explique l'absence de Mo^{IV} au cours de la réaction d'oxydation du méthanol démontrée expérimentalement dans la section précédente.

2.3.4 Adsorption et réactivité du méthanol

Le méthanol s'adsorbe sur les monomères (MoO_3) et les dimères (Mo_2O_6) par l'intermédiaire d'une liaison dative (réaction type acide-base de Lewis) entre l'atome d'oxygène de la molécule et l'atome de molybdène. L'énergie d'adsorption est de 0,3 eV pour l'adsorption sur le monomère. L'adsorption est favorisée lorsque l'interaction se fait avec un des atomes de molybdène du dimère ($E_{\text{ads}}=0,5$ eV). Une fois la molécule adsorbée, la réaction débute par le transfert du proton de la fonction alcool vers un des atomes d'oxygène de la phase molybdénique qui diffuse ensuite vers un des atomes d'oxygène de la surface d'anatase qui sont plus basiques. L'étape suivante est la rupture de la liaison C-H et le transfert de l'atome d'hydrogène vers un atome d'oxygène lié à un molybdène : c'est l'étape oxydoréductrice de la réaction. L'atome d'hydrogène peut ensuite, là encore, diffuser à la surface pour aller vers un atome d'oxygène plus basique sur la surface d'anatase.

Le profil énergétique d'oxydation du méthanol sur le monomère " MoO_3 " sur anatase est présenté sur la Figure 49. La déprotonation de la fonction alcool se fait avec une énergie d'activation de 0,71 eV. La diffusion du proton en surface se fait avec une énergie d'activation nettement plus basse et n'influera pas sur la réaction. L'étape de formation du formaldéhyde est l'étape cinétiquement limitante de la réaction avec une énergie d'activation de 1,61 eV. La désorption du formaldéhyde est fortement endothermique ($E_{\text{ads}}=0,90$ eV). L'énergie d'activation de l'étape cinétiquement limitante est nettement plus élevée que celle déterminée expérimentalement (0,85 eV)¹⁰⁷ ce qui confirme que les espèces monomériques ne peuvent pas catalyser la réaction d'oxydation du méthanol.

¹⁰⁷ J.-M. Tatibouët, Appl. Catal. A : General 148 (1997) 213.

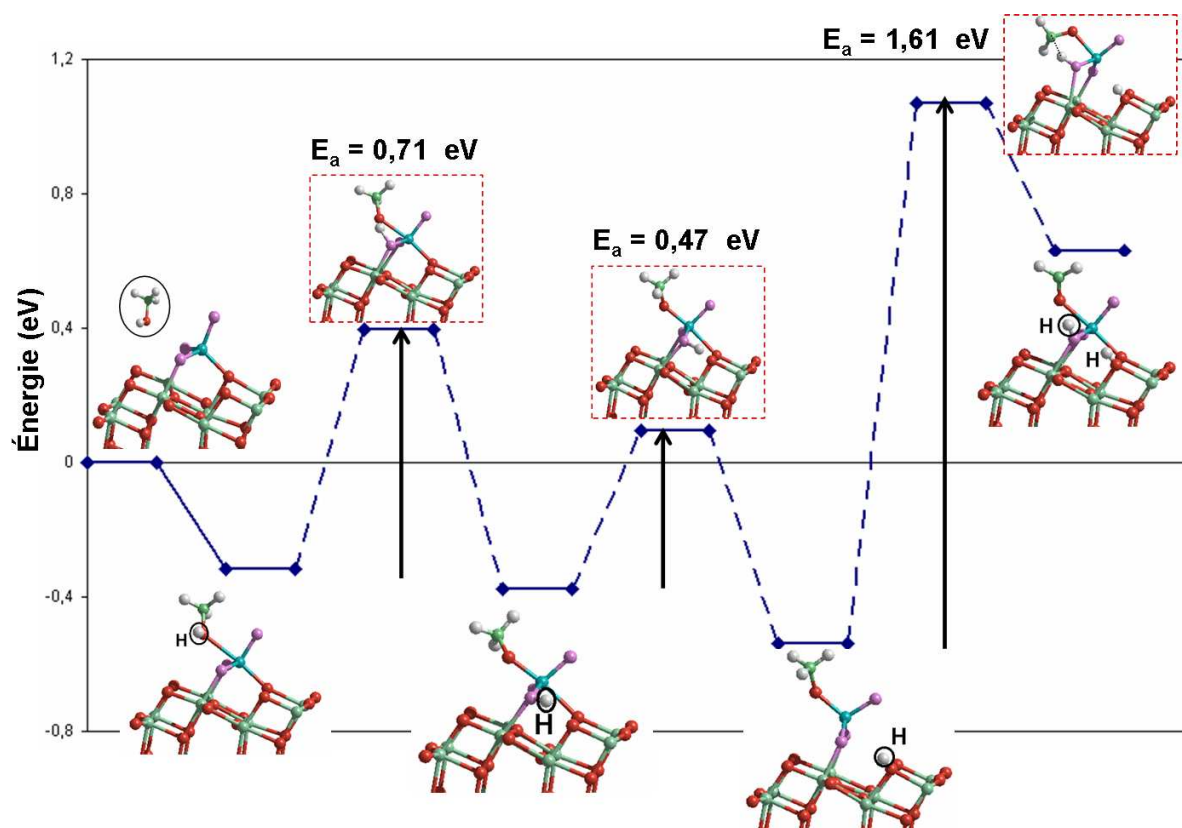


Figure 49: Profil énergétique d'oxydation du méthanol sur le monomère MoO_3 supporté sur anatase.

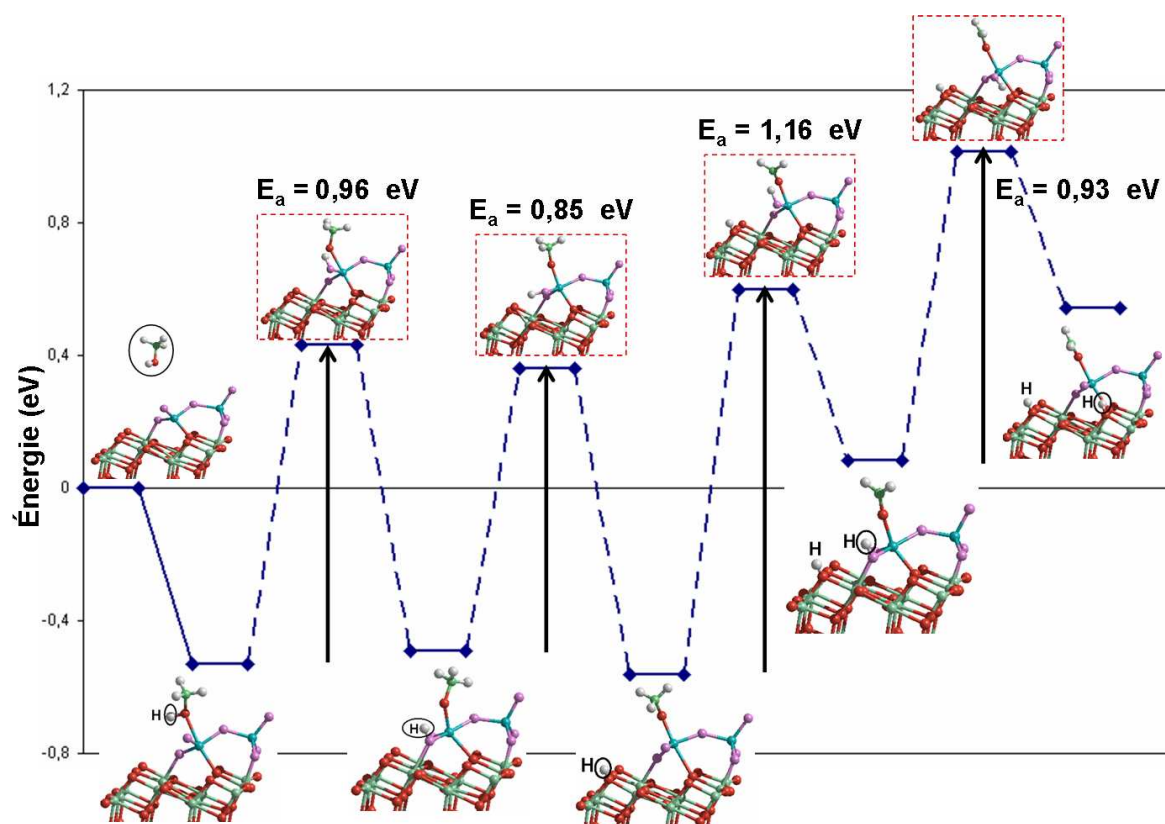


Figure 50: Profil énergétique d'oxydation du méthanol sur le dimère Mo_2O_6 supporté sur anatase.

Le profil énergétique obtenu pour la réaction sur le dimère Mo_2O_6 (Figure 50) est assez similaire à celui obtenu sur le monomère même si les premières étapes de transfert de protons ont des énergies d'activation un peu plus importantes. La différence importante est la valeur de l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement limitante qui passe à 1,16 eV et se rapproche clairement de la valeur expérimentale. En accord avec les résultats obtenus lors de l'étude de la réductibilité, les espèces dimériques sont potentiellement plus actives en oxydation du méthanol que les espèces monomériques. La différence entre les résultats théoriques et expérimentaux vient sans doute de la taille du modèle utilisé. En effet, l'oxydation du méthanol étant une oxydation à deux électrons, le catalyseur doit pouvoir accepter deux électrons en fin de réaction. Nous avons vu lors de l'étude de la réduction au paragraphe précédent que seul un des deux atomes de molybdène de notre modèle dimérique est réductible. Le deuxième électron réduit alors l'anatase ce qui augmente l'énergie d'activation de l'étape oxydo-réductrice du site catalytique. Il n'en reste pas moins que la flexibilité d'un des atomes de molybdène de surface facilitant la réduction du catalyseur provoque une nette diminution de l'énergie d'activation.

2.3.5 Modèle tétramérique de la phase polymolybdate

Un modèle de phase active réellement polymérique où plusieurs atomes de molybdène seraient réductibles est assez difficile à construire. En effet, la structure des molybdates supportés est très flexible et le nombre de degrés de liberté croît de telle manière avec le nombre d'entité MoO_3 déposées à la surface du support qu'il est difficile voire impossible de faire une étude systématique des configurations possibles quand le nombre d'entité MoO_3 est supérieur à deux. Nous avons utilisé une méthode de recuit simulé¹⁰⁸ pour générer des structures tétramériques Mo_4O_{12} sur une surface d'anatase représentée par une cellule (1x6). Une dynamique moléculaire est d'abord effectuée avec une rampe en température pour atteindre 1000°C. Le système est alors équilibré à haute température puis refroidi lentement jusqu'à 100°C. La structure finale est optimisée de manière à atteindre le minimum local le plus proche. Cette procédure a été répétée 4 fois, et deux structures ont été obtenues. La structure la plus stable obtenue dans cette cellule et avec cette méthode est la structure linéaire présentée sur la Figure 51. Les atomes de molybdène 1, 2 et 3 sont pentacoordonnés en géométrie de type pyramide à base carrée très distordue (quatre liaisons Mo-O-Ti ou Mo-O-

¹⁰⁸ G. Kresse, W. Bergermayer, R. Podloucky, E. Lundgren, R. Koller, M. Schmid, P. Varga, Appl. Phys. A 76 (2003) 701.

Mo plus une liaison terminale Mo=O). L'atome de molybdène 4 est dans une géométrie tétraédrique avec deux liaisons Mo=O terminales. L'énergie d'adsorption est de 0.35 eV par atome unité MoO₃.

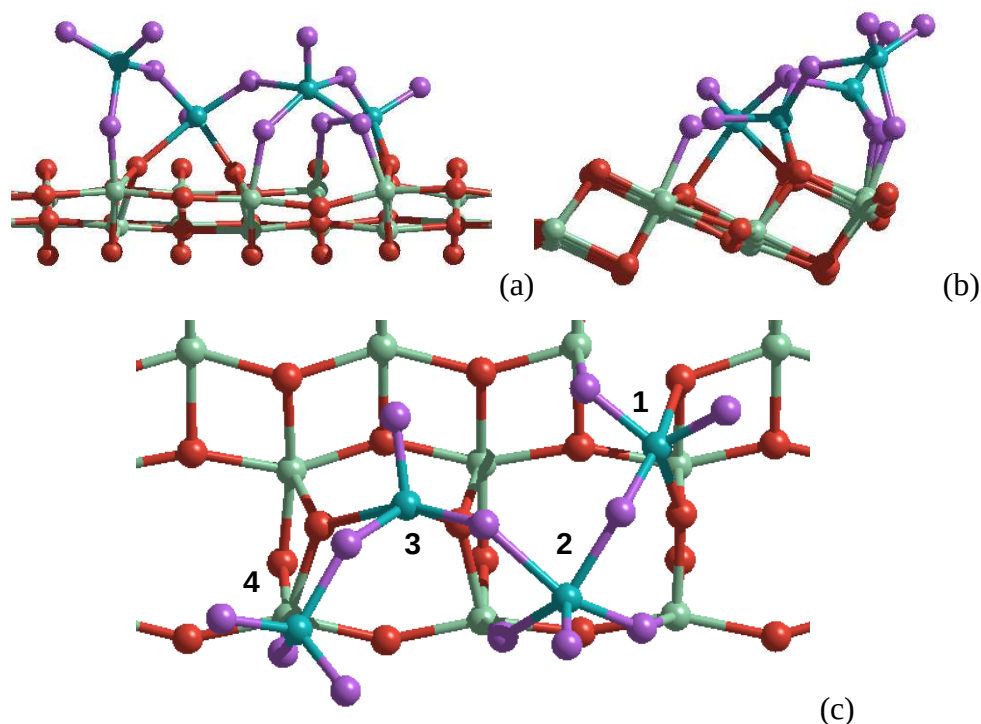
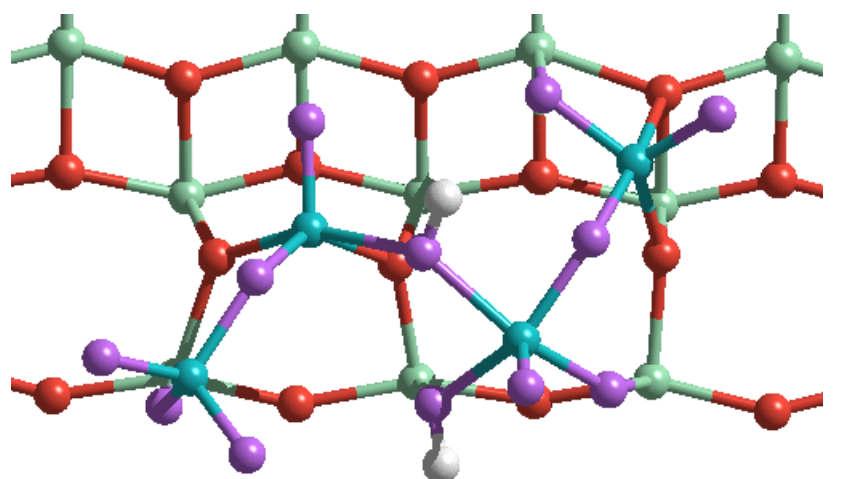
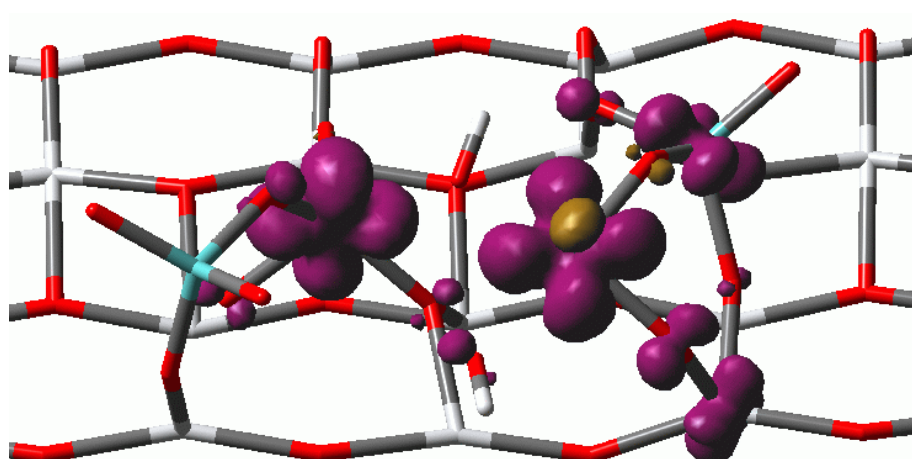


Figure 51: Structure d'un tétramère Mo₄O₁₂ sur une surface (101) d'anatase. Vue le long de la direction x (a), y (b) et z (c).

Cette structure est réductible comme le montre la Figure 52 sur laquelle des atomes d'hydrogène ont été ajoutés sur la liaison pontante Mo2-O-Mo3 et la liaison Mo2-O-Ti. L'énergie d'adsorption de l'hydrogène sur cette structure est de 0,78 eV. La densité de spin induite par l'adsorption est présentée sur la Figure 52b et montre une densité de spin très importante sur les Mo2 et Mo3 ainsi qu'une contribution plus faible sur le Mo1 et les atomes de titane de la surface. Le Mo4 (tétraédrique) n'est pas touché par la réduction en accord avec les résultats présentés précédemment.



(a)



(b)

Figure 52: Réduction à deux électrons du tétramère Mo_4O_{12} . (a) Géométrie optimisée, (b) densité de spin induite par la réduction.

Les deux atomes de molybdène du centre du tétramère (c'est-à-dire ceux qui représentent le mieux un polymère) sont donc réductible facilement en Mo^{V} . La géométrie pentagonale de départ et la grande flexibilité de la structure permettent aux centres métalliques d'accepter les électrons apportés par la réduction. Le calcul de l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement limitante de l'oxydation du méthanol est en cours et devrait permettre de confirmer la plus grande réactivité de cette structure.

Les résultats présentés dans cette partie sont en partie détaillés dans la publication 7 présentée en annexe.

2.4 Conclusions

Les études spectroscopiques et théoriques présentées dans cette partie sont complémentaires et donnent une image assez complète de la structure et du mode de fonctionnement des catalyseurs à base de molybdène supporté pour l'oxydation sélective. On observe ainsi expérimentalement que la réaction d'oxydation induit la présence de Mo^{V} à la surface du catalyseur. Cette présence de Mo^{V} (et l'absence totale de Mo^{IV}) montre que la réaction ne peut se faire que sur une phase polymérique (forte teneur en molybdène) et que la phase monomérique obtenue à faible teneur est inactive en catalyse d'oxydation. Ce résultat est expliqué par les résultats de modélisation qui montrent que les entités obtenues à faible teneur sont en géométrie tétraédrique rigide et ne sont pas réductible à un ou deux électrons. La structure des espèces que nous avons utilisé pour modéliser les espèces à forte teneur (dimère et tétramère) est beaucoup plus flexible et l'environnement autour des atomes de molybdène peut évoluer de manière à accommoder des électrons supplémentaires. La modélisation montre également qu'il est toujours plus facile de réduire deux atomes de molybdène en Mo^{V} (ou de former un Mo^{V} et de réduire TiO_2) que de former un Mo^{IV} , confirmant ainsi l'ensemble des résultats expérimentaux.

Les conséquences pour l'utilisation des oxomolybdates supportés en catalyse d'oxydation sont évidentes: un catalyseur actif doit présenter une phase polymérique. On peut cependant tenter de généraliser un peu ces conclusions en remarquant que de nombreux travaux en catalyse d'oxydation utilisent le concept d'isolation de site¹⁰⁹ qui permet en théorie de limiter les réactions de combustion ou d'autres réactions minoritaires. Dans les cas du molybdène, un site actif est nécessairement composé de deux atomes de molybdène. L'introduction d'un seul atome de molybdène dans une structure non réductible ne devrait pas mener à un catalyseur efficace.

Les catalyseurs hétérogènes de métathèse d'alcènes peuvent être, entre autres, des oxydes de molybdène très dispersés sur de l'alumine.^{110,111} Nos résultats indiquent que cette grande dispersion est nécessaire pour former des espèces isolées et non réductibles. Des espèces polymériques seraient par contre susceptibles de se réduire et d'oxyder les oléfines au lieu de catalyser la réaction voulue. Dans le cadre de la catalyse d'hydrotraitement (HDT), l'oxyde supporté est réduit et sulfuré pour former du sulfure de molybdène. Les espèces

¹⁰⁹ R. K. Grasselli, *Top. Catal.* 15 (2001) 93.

¹¹⁰ J. C. Mol, *J. Mol. Cat. A* 213 (2004) 39.

¹¹¹ J. Handzlik, P. Sautet, *J. Catal.* 256 (2008) 1.

monomériques qui ne sont pas réductibles seront à priori mal sulfurées et risquent de ne pas conduire à la formation des nanocrystallites de phases actives, diminuant ainsi le nombre de sites actifs en HDT. Il est possible que ces espèces monomériques soient à l'origine de la phase oxyde résiduelle observée dans la plupart des catalyseurs sulfurés.¹¹²

¹¹² N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J.-P Dath, *Catal. Today* 130 (2008) 272.

Conclusion et projets de recherche

La combinaison de différentes techniques spectroscopiques *In-Situ* ou *Operando* et du calcul *ab-initio* est une méthodologie applicable à des thématiques très différentes comme le montrent les deux parties de ce travail. Le couplage de technique est très important puisqu'en général une seule approche ne peut apporter toutes les réponses. Les allers-retours fréquents entre théorie et expérience permettent d'affiner les modèles théoriques, de suggérer de nouvelles expériences et d'interpréter plus finement les données spectroscopiques. A l'avenir, nous souhaitons développer cette méthodologie et l'appliquer aux sujets présentés ci-dessous.

3.1 Catalyseurs et réactions d'hydrotraitement

La prise en compte de la composition de la phase gazeuse entourant la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement est cruciale pour la détermination des surfaces stables en condition de réaction. A partir de ces surfaces stables, il est possible de proposer des sites sur lesquels on peut étudier l'adsorption de molécules à désulfurer. La confrontation des résultats théoriques avec les expériences de spectroscopie *In-Situ* permet de conforter les résultats théoriques et de donner des explications à l'ensemble des signaux expérimentaux. L'ensemble de ce travail donne une image très complète du mode de fonctionnement du catalyseur MoS₂ pour l'hydrodésulfuration des molécules réfractaires telles que le dibenzothiophène.

L'augmentation du prix du pétrole brut et le souhait de limiter les rejets de dioxyde de carbone issus de combustibles fossiles nécessitent de diversifier les sources de carburants liquides. Une des possibilités est d'utiliser les huiles de pyrolyse de la biomasse (source renouvelable). Cependant, les liquéfiats résultants de cette pyrolyse contiennent des teneurs très importantes (jusqu'à 45% massique) en composés oxygénés (multiples fonctions: aldéhyde, cétone, acide, alcools ...). Pour obtenir un carburant utilisable, il est indispensable de réduire la part de ces molécules oxygénées par un hydrotraitement. L'utilisation d'unités d'hydrotraitement déjà existantes permet d'obtenir une désoxygénation complète dans des conditions plus dures (température de 350-400°C et pression supérieure à 50 bar) que celles de l'hydrotraitement classique. L'oxygène est alors éliminé sous forme d'eau. Dans les conditions de travail, la présence d'eau en plus de H₂, H₂S peut modifier les bords des phases actives des catalyseurs utilisés. Expérimentalement, le catalyseur est d'abord sulfuré et mis sous pression d'hydrogène avant que la charge contenant les composés oxygénés soit introduite dans le milieu réactionnel. En étudiant l'influence de l'eau sur les surfaces stables

en conditions réductrices, nous avons montré que la stabilité de la phase MoS₂ dépend du rapport H₂S / H₂O et donc indirectement de la quantité d'oxygène dans la charge à traiter. Dans la gamme étudiée (0,0001 < H₂S / H₂O < 100), le bord métallique est stable dans une configuration identique à celle obtenue pour les conditions d'HDS. En revanche, le bord soufré peut subir une oxygénation partielle si la pression en H₂O dans le milieu réactionnel dépasse celle en H₂S. Une pression partielle en H₂S doit donc être maintenue pour éviter une oxygénation de la surface du catalyseur. C'est ce qui est fait expérimentalement. On peut donc considérer que les surfaces stables à prendre en compte pour la modélisation des réactions d'HDO sont les mêmes que celles utilisées pour les réactions d'HDS. Nous avons par la suite étudié l'adsorption et la réactivité du furane sur une surface de MoS₂. La transformation de cette molécule modèle fait intervenir les principales réactions intervenant en HDO comme l'hydrogénation de liaisons C=C et la rupture de liaison C-O. Les résultats obtenus sont assez différents de ceux obtenus pour le thiophène. Cette étude préliminaire montre que les énergies d'adsorption du furane ne sont pas une simple transposition des résultats obtenus pour le thiophène (Tableau 9). En particulier, il n'y a pas d'adsorption possible sur le bord soufré stable.

Surface/bord	Reaction	Mode d'adsorption	Furane	Thiophène
Surface stable / Mo	3	Pas d'adsorption		
Surface lacunaire / Mo	4	η^1	0.50	0.36
Surface lacunaire / S	3	η^1	Pas d'adsorption	0.21

Tableau 9: Energies (eV) calculées pour les réactions d'adsorption du furane et du thiophène. La surface stable est prise comme référence.

La réaction de désoxygénation du furane ne pourra donc se faire que sur le bord métallique du sulfure de molybdène où la réaction nécessite la création d'une lacune ce qui devrait rendre la réaction plus difficile. Par contre, une fois la lacune formée, la désulfuration est assez facile (Figure 53). La désulfuration directe du furane (Ea=0,65 eV) est donc clairement limitée par l'activation de l'hydrogène (Ea=0,97 eV).

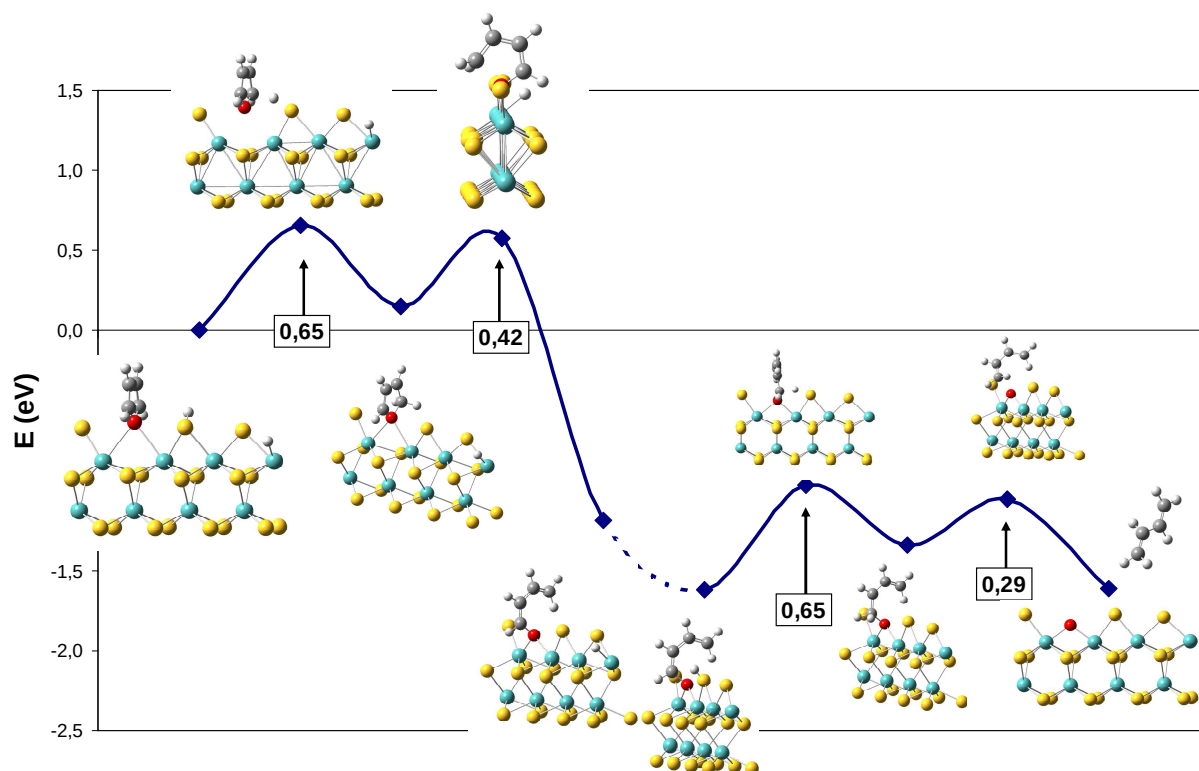


Figure 53: Profil énergétique de désoxygénation du furane sur une lacune sur le bord métallique.

On peut également noter que l'énergie d'activation de la rupture de la liaison C-O après l'addition d'un atome d'hydrogène est activée (0,42 eV) alors qu'elle ne l'est quasiment pas dans le cas du thiophène (0,13 ou 0,01 eV selon le site pour le thiophène). Une hydrogénation supplémentaire à partir de cet intermédiaire semi hydrogéné semble possible avant la rupture de la liaison C-O alors que c'était totalement inenvisageable dans le cas du thiophène. Le furane semble donc être plus susceptible d'être hydrogéné que le thiophène. Ces résultats semblent montrer par ailleurs que la désoxygénation est plus difficile que la désulfuration. En effet, le principal site identifié pour la désulfuration du thiophène est inactif pour la désoxygénation du furane.

Ces résultats préliminaires sont prometteurs même si ils restent très incomplets pour le moment. Notre travail s'orientera ensuite vers la modélisation de l'adsorption et la réactivité du 2-éthylphénol sur le sulfure de molybdène. Cette molécule a été identifiée comme le principal intermédiaire réactionnel dans l'hydrodésoxygénation du benzofurane. La présence de cet intermédiaire montre d'ailleurs que les réactions d'HDO sont très différentes des réactions d'HDS: les thiols étant particulièrement instables dans les conditions de réaction, ils ne sont jamais observés comme intermédiaire réactionnel dans les réactions d'HDS. Les connaissances acquises au cours des années sur les catalyseurs à base de sulfure de

molybdène devraient nous permettre d'avancer rapidement dans cette direction. La prise en compte de l'effet du promoteur sera abordée par la suite.

3.2 Molybdates supportés pour l'oxydation

La démonstration à l'aide de différentes techniques spectroscopiques *Operando* de l'apparition de grande quantité de molybdène au degré d'oxydation V au cours de la réaction d'oxydation du méthanol suggère une très grande différence de réactivité entre les phases monomériques et polymériques. Il est cependant difficile, sur la base des seules données spectroscopiques de proposer un modèle structural de la phase active. La modélisation d'entités Mo_xO_y supportées sur l'anatase permet de proposer un modèle pour la phase supportée: tétraédrique et non réductible et pentagonale et réductible pour la phase polymérique. La modélisation confirme également qu'il est plus facile de former deux Mo^{V} qu'un Mo^{IV} . La plus grande flexibilité induite par la polymérisation des molybdates de surface semble à l'origine de la plus grande réductibilité des espèces polymériques.

Si la structure des tétraédrique des monomères supportés sur alumine ou anatase est bien établie par notre travail et les travaux d'autres groupes,^{70,113} la situation est beaucoup moins claire pour les phases polymériques. La modélisation de polymères supportés peut apporter certaines pistes, mais le nombre de degrés de liberté structuraux devient tel qu'il est impossible d'être exhaustif. D'un autre côté, les techniques spectroscopiques comme le Raman ou la RPE donnent des informations structurales qualitatives et partielles.

L'information sur la structure électronique (et donc géométrique) des centres métalliques est à priori contenue dans les spectres XANES, mais l'interprétation qualitative des spectres ne donne que des informations partielles. La modélisation *ab-initio* des spectres XANES est une manière de déterminer, à partir des données spectroscopiques, la géométrie entourant les centres métalliques. Quelle que soit la méthode, il s'agit de calculer la probabilité de transition entre un état 1s vers la bande de conduction du solide. Toute la difficulté réside dans le calcul de cet état final. La méthode la plus simple pour calculer l'état final, la diffusion multiple,¹¹⁴ est basée sur l'approximation "muffin-tin" du potentiel introduit par les atomes qui permet d'avoir une solution analytique de l'équation de Schrödinger. C'est donc une méthode relativement rapide. Les résultats obtenus pour certains

¹¹³ J. Handzlik, P. Sautet, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 14456.

¹¹⁴ A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D. Conradson, Phys. Rev. B 58 (1998) 7565.

oxydes de molybdène de référence sont présentés sur la Figure 54. L'accord théorie expérience est tout à fait satisfaisant pour $\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6$ et Na_2MoO_4 qui sont deux composés dans lesquels le molybdène est dans un environnement symétrique (octaédrique pour $\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6$ et tétraédrique pour Na_2MoO_4). Le cas de MoO_3 montre que l'approximation "muffi-tin" n'est plus valable dans le cas de composés où la géométrie entourant le centre métallique est très distordue.¹¹⁵ Dans le système qui nous intéresse, il est donc nécessaire de faire le calcul sans cette approximation. Il n'existe alors plus de solution analytique pour l'état final et il faut envisager des méthodes de calcul plus lourdes telle que la méthode des différences finies¹¹⁵ qui calcule l'état final dans l'espace réel ou la méthodes des ondes planes augmentées (Full-potential Augmented Plane Waves : FLAPW) qui fait le calcul dans l'espace réciproque.^{116,117} Ces deux méthodes seront mises à contribution dans le cadre d'une collaboration avec V. Briois (SOLEIL) et Y. Joly (Institut Néel, CNRS) qui est financée par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR): Spectroscopie d'Absorption X Operando (SAXO).

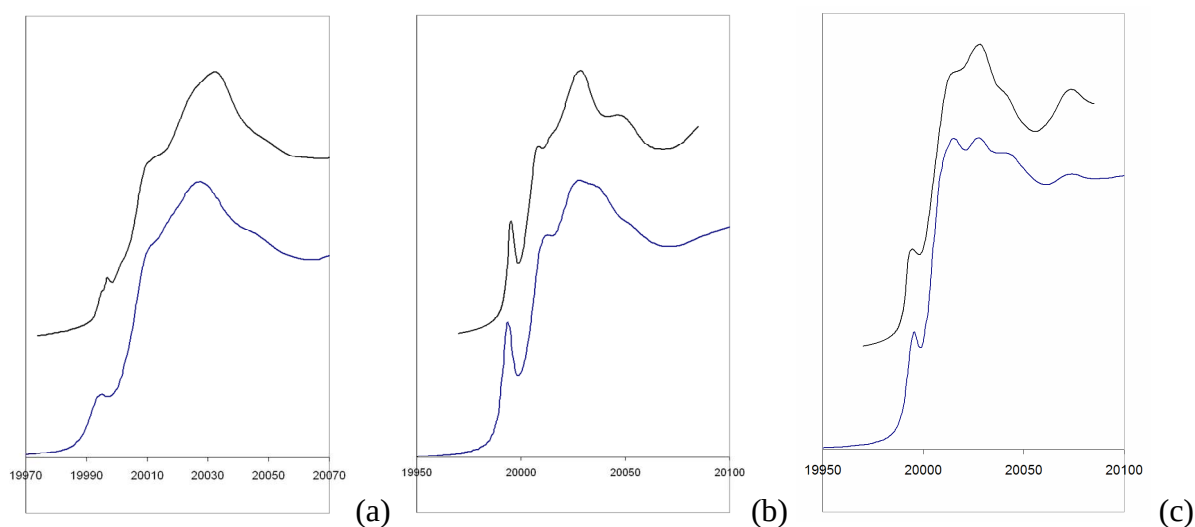


Figure 54: Spectres XANES expérimentaux (bleu) et modélisé en diffusion multiple (noir) pour différents molybdates de référence. (a) $\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6$, (b) Na_2MoO_4 , (c) MoO_3 .

Une autre approche, complémentaire de la première, est l'étude de la dynamique des espèces de surface. Le grand nombre de configurations possibles et la grande flexibilité des structures fait que des modélisations statiques ne sont toujours directement corrélable avec les

¹¹⁵ Y. Joly, Phys. Rev. B 63 (2001) 125120.

¹¹⁶ K. Schwartz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, Comp. Phys. Comm. 147 (2002) 71.

¹¹⁷ J. Luitz, M. Maier, C. Hébert, P. Schattschneider, P. Blaha, K. Schwarz, B. Jouffrey, Eur. Phys. J. B 21 (2001) 363.

données expérimentales. A titre d'exemple, les Figure 55a et Figure 55b présentent des structures obtenues au cours de dynamiques moléculaires (2 picosecondes) à 300°C pour un agrégat Mo_7O_{21} sur la surface (101) d'anatase partant de configurations initiales différentes.

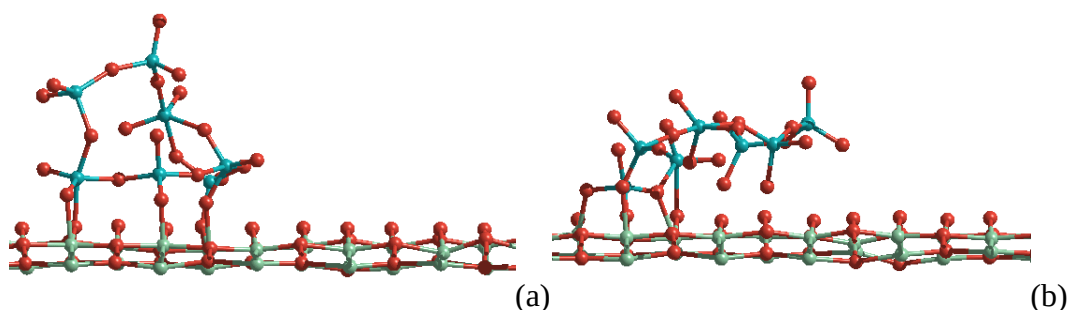


Figure 55: Configurations obtenues pour un agrégat Mo_7O_{21} au cours de dynamiques moléculaires à 300°C à partir de deux configurations initiales différentes.

Même si elles semblent très différentes, ces deux structures ont des énergies moyennes très proches. Les fonctions de distribution radiales autour des molybdènes donnent une description de la géométrie moyenne autour du molybdène plus représentatif de la “réalité spectroscopique” qui donne en général un signal moyenné sur l'ensemble de la structure. La fonction de distribution radiale Mo-O intégrée sur deux picosecondes de la structure de la Figure 55a est présentée sur la Figure 56.

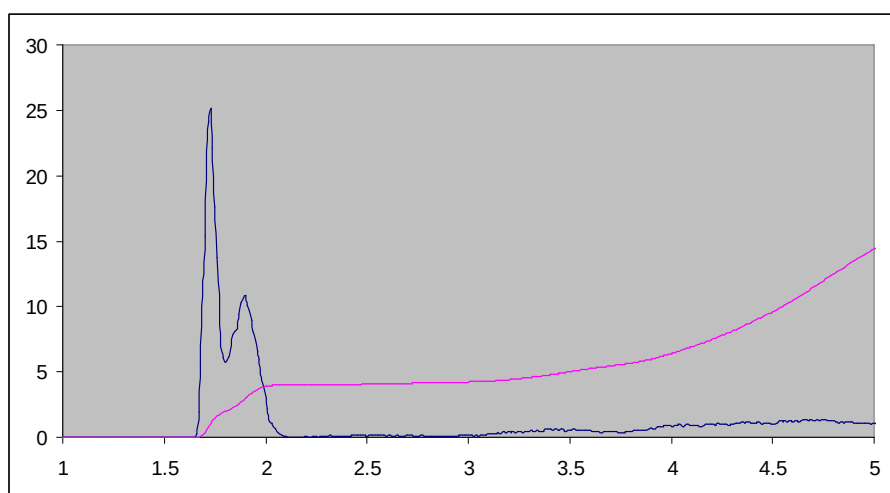


Figure 56: Fonction de distribution radiale Mo-O intégrée sur deux picosecondes de dynamique moléculaire de l'agrégat $\text{Mo}_7\text{O}_{21}\text{-TiO}_2$ (Figure 55a). La FDR est la courbe bleue, son intégration est représentée en rose.

Il est intéressant de noter que le pic Mo-O (situé entre 1,5 et 2 Å) est très nettement dissymétrique avec un pic très fin centré sur 1,73 Å, qui correspond à une seule double liaison Mo=O par molybdène, et un pic plus large centré sur 1,93 Å qui correspond aux liaisons Mo-O-Mo et Mo-O-Ti. La somme de ces deux pics correspond à une contribution légèrement inférieure à 5 oxygènes. La géométrie moyenne autour du molybdène est ainsi pentagonale avec une double liaison Mo=O et quatre liaisons simples Mo-O. La deuxième structure amène à une fonction de distribution radiale tout à fait similaire. Il sera particulièrement intéressant d'utiliser ces données pour simuler les spectres EXAFS de nos catalyseurs. Il a en effet été montré que des fonctions de distributions radiales dissymétriques donnent des signaux EXAFS très différents de ceux qui seraient obtenus avec une simple moyenne des distances.¹¹⁸ Ce type d'étude pourrait être étendu à d'autres stoechiométries et à d'autres propriétés (la fonction d'autocorrélation des vitesses donne accès aux spectres de vibrations), même si il faudra, compte tenu du temps de calcul nécessaire, passer par des méthodes semi-empiriques pour avoir des propriétés statistiquement réalistes.

En parallèle de ce travail, nous souhaitons mettre à profit une technique peu utilisée en catalyse hétérogène: la résonance magnétique nucléaire de l'oxygène 17. Cette technique, assez difficile à mettre en œuvre, devrait cependant permettre d'identifier les oxygènes réactifs en catalyse d'oxydation. Des résultats très prometteurs ont été obtenus récemment au laboratoire en modélisation des paramètres RMN de l'¹⁷O dans les phosphates de sodium cristallins et amorphes¹¹⁹ et nous envisageons maintenant d'étendre la méthodologie utilisée à des catalyseurs modèles comme les polyanions de type Lindqvists et Keggin. Une demande de financement spécifique auprès de l'ANR dans le cadre du programme "Jeunes chercheurs" a été déposée récemment pour supporter ce projet.

3.3 Genèse des phases actives

A plus long terme, il serait très intéressant de faire converger les deux thématiques précédentes en étudiant la genèse des phases supportées. La modélisation des processus d'hydratation/déshydratation et de polymérisation/dépolymérisation de l'oxyde supporté devrait permettre une meilleure compréhension des effets de calcination sur la structure des

¹¹⁸ J. Moscovici, A. Rougier, S. Laruelle, A. Michalowicz, J. Chem. Phys, 125 (2006) 124505.

¹¹⁹ F. Vasconcelos, S. Cristol, J.F. Paul, G. Tricot, J.P. Amoureux, L. Montagne, F. Mauri, L. Delevoye., Inorg. Chem. 47 (2008) 7327.

catalyseurs d'oxydation. Une deuxième approche consisterait à étudier les processus de réduction/sulfuration de l'oxyde supporté et de nucléation/croissance de la phase sulfure pour identifier les points clés de la genèse de la phase MoS₂ supportée. Tout ce travail devra aussi être étendu à d'autres surfaces de support de manière à vérifier dans quelle mesure la propriété des phases supportées est influencée par la structure du support.

Curriculum Vitae

Curriculum Vitae

Cristol Sylvain

né le 16 Septembre 1972 à Marseille (13) - Marié

Adresse Personnelle: 25, Cité Delerue
59110 La Madeleine

Adresse Professionnelle: Unité de Catalyse et Chimie du Solide
UMR CNRS 8010
Equipe Catalyse hétérogène
Bâtiment C3
Université des Sciences et Technologies de Lille
59650 Villeneuve d'Ascq

Je suis actuellement Maître de conférences à l'UFR de chimie de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, rattaché à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide.

Mes activités de recherche se font dans le groupe Spectroscopie et Modélisation dirigé par Jean-François Paul au sein de l'équipe Catalyse Hétérogène

Formation et déroulement de Carrière

1997: DEA de Physicochimie Moléculaire Organique, Option Spectrométrie et Physicochimie Structurale. Stage effectué au laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM) de l'Université de Provence (UP) sous la direction du Pr. J.-P. Aycard et du Dr. M. Rajzmann: *Etude théorique de la réactivité du thiophène et des dérivés du dibenzothiophène en phases gazeuses.*

1997-2000: Thèse de l'Université de Provence préparée au laboratoire PIIM en partenariat avec la société TOTAL et le Laboratoire de Catalyse de Lille (LCL) sous la direction du Pr. J.-P. Aycard (UP), du Dr. F. Hutschka et du Pr. E. Payen (LCL): *Etude théorique de la réactivité des dibenzothiophènes sur le sulfure de molybdène.*

2000-2002: Stage Post-Doctoral au Davy-Faraday Research Laboratory de la Royal Institution of Great-Britain sous la direction du Pr. C. R. A. Catlow: *Etude de la nucléation et de la croissance cristalline du sulfure de zinc.*

2002-2008: Maître de Conférences (UFR de Chimie de l'Université des Sciences et Technologies de Lille) dans le groupe *Modélisation et Spectroscopies* de l'équipe *Catalyse Hétérogène* de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide, groupe animé par le Pr. J.-F. Paul.

Encadrement

2000-2002: Co-encadrement (avec le Dr. G. Sankar) de Florian Meneau, étudiant préparant sa thèse à la Royal Institution of Great Britain, sous la direction du Pr. C.R.A. Catlow: *X-ray spectroscopic studies of CdS and ZnS nucleation and growth from water solutions.*

2001-2002: Co-encadrement de Saïd Hamad, étudiant préparant sa thèse à la Royal Institution of Great Britain, sous la direction du Pr. C.R.A. Catlow: *Molecular dynamics simulation of ZnS nucleation and growth from water solutions.*

2004: Co-encadrement (avec le Pr. J.-F. Paul) de Christian Schovsbo, étudiant danois en préparant son Master à l'ENSCL dans le cadre de son stage ERASMUS: *Modélisation de l'adsorption et de la réactivité du thiophène sur le sulfure de molybdène.*

2004-2007: Co-encadrement de Karim Hamraoui, étudiant préparant sa thèse au Laboratoire de Catalyse de Lille sous la direction du Pr. J.-F. Paul: *Modélisation de la structure et de la réactivité des phases molybdène supportées lors de l'oxydation partielle du méthanol.*

2005: Encadrement de Anita Kouakou, étudiante en stage de Master1 de chimie: *Cinétique de l'oxydation sélective du méthanol catalysée par du molybdène déposé sur TiO₂.*

2005-2008: Co-encadrement (avec le Dr. M. Capron) de Xavier Secordel, étudiant préparant sa thèse au Laboratoire de Catalyse de Lille sous la direction du Pr. M. Fournier: *Approche spectroscopie Operando de l'oxydation sélective du méthanol par différents oxydes de rhénium.*

2006-2009: Co-encadrement (avec le Dr. L. Delevoye) de Filipe Vasconcelos, étudiant préparant sa thèse à l'UCCS sous la direction du Pr. J.-F. Paul: *Modélisation ab-initio de paramètres RMN dans les phosphates.*

Responsabilités Administratives

Membre élu (collège c) du conseil scientifique de l'USTL depuis mai 2008.

Membre élu de la commission de spécialistes de la 31^{ème} section de l'USTL (2003-2008).

Membre extérieur (nommé) de la commission de spécialistes de la 31^{ème} section de l'université de Caen (2003-2008).

Membre du conseil scientifique du calcul intensif du CRI de l'USTL.

Correspondant pour l'USTL du label national « chimie théorique » de M2.

Programmes de recherche

Correspondant pour l'UCCS du réseau d'excellence européen IDECAT (Integrated Design of Catalytic Nanomaterials for a Sustainable Production) qui regroupe 37 laboratoires européens appartenants à 17 institutions.

Coordinateur du projet spectroscopie d'absorption X Operando (SAXO) financé par l'ANR. Collaboration entre l'UCCS (USTL), le Laboratoire de réactivité de surface (UPMC), l'institut Néel (CNRS) et l'équipe de la ligne de lumière SAMBA (SOLEIL).

Enseignement

M1 Sciences de la Matière:

Physique statistique (Cours et Travaux Dirigés)

Spectroscopie atomique (Cours et Travaux Dirigés)

Résonance magnétique nucléaire (Cours et Travaux Dirigés)

Théorie des groupes: Application à la liaison chimique et la spectroscopie (Cours et Travaux Dirigés)

L3 Physique-Chimie:

Chimie quantique (Cours)

M1 Advanced Spectroscopy in Chemistry:

X-Ray Absorption Spectroscopy (Cours en anglais)

M2 Label national de chimie théorique:

Surface d'énergie potentielle: Construction et analyse (Cours)

Articles publiés dans des revues à comité de lecture

- 1) *Theoretical study of benzothiophene hydrodesulfurization on MoS₂.*
S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, F. Hutschka
Studies in Surface Science and Catalysis, 127 408-416 (1999)
- 2) *Theoretical study of the MoS₂ (100) surface: A chemical potential analysis of sulphur and hydrogen coverage.*
S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, F. Hutschka
Journal of Physical Chemistry B, 104 11220-11229 (2000)
- 3) *Sulphur coverage and structural disorder in γ -alumina-supported MoS₂ catalyst : an in-situ EXAFS study*
G. Plazenet, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, J. Lynch
Physical Chemistry – Chemical Physics, 3 246-251 (2001)
- 4) *Parallel between Infrared characterisation and ab initio calculations of CO adsorption on sulphided Mo Catalysts*
A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard
Catalysis Today, 70 255-269 (2001)
- 5) *Theoretical study of the MoS₂ (100) surface : A chemical potential analysis of sulphur and hydrogen coverage. Part II : Effect of the total pressure on surface stability*
S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, F. Hutschka
Journal of Physical Chemistry B, 106 5659-5667 (2002)
- 6) *Quantum Chemistry of Hydrotreating Catalysts: a Periodical DFT Study of Hydrogen Activation over Mo-based Sulfide Catalysts.*
A. Travert, H. Nakamura, R. A. van Santen, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen
Journal of the American Chemical Society, 124 7084-95 (2002)
- 7) *Surface structures and crystal morphology of ZnS: A computational study.*
S. Hamad, S. Cristol, C.R.A. Catlow
Journal of Physical Chemistry, B 106 11002-11008 (2002)
- 8) *In situ study of the formation of CdS nanoparticles by small-angle X-ray scattering*
F. Meneau, S. Cristol, G. Sankar, I. P. Dolbnya, W. Bras, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. N. Greaves
Journal of Applied Crystallography, 36 718-721 (2003)
- 9) *Characterization of zinc oxide nanoparticles encapsulated into zeolite-Y. An in-situ combined x-ray diffraction, XAFS, and SAXS study.*
F. Meneau, G. Sankar, N. Morgante, S. Cristol, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. N. Greaves.
Nuclear Instruments and Methods B, 199 499-503 (2003)
- 10) *DBT derivatives adsorption over molybdenum sulfide catalysts: a theoretical study.*
S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka
Journal of Catalysis, 224 138-147 (2004)

- 11) *Simulation of the embryonic stage of ZnS formation from aqueous solution*
S. Hamad, S. Cristol, C.R.A. Catlow
Journal of the American Chemical Society, 127 2580-2590 (2005)
- 12) *A new experimental cell for in situ and operando X-ray absorption measurements in heterogeneous catalysis*
J.S. Girardon, A.Y. Khodakov, M. Capron, S. Cristol, C. Dujardin, F. Dhainaut, S. Nikitenko, F. Meneau, W. Bras, E. Payen
Journal of Synchrotron Radiations, 12 680-684 (2005)
- 13) *Catalytic Oxidation of methanol on Mo/Al₂O₃ catalyst: an EPR and Raman/Infrared Operando spectroscopies study*
M. Brandhorst, S. Cristol, M. Capron, C. Dujardin, H. Vezin, G. Lebourdon, E. Payen
Catalysis Today, 113, 34-39 (2006)
- 14) *CO Adsorption on CoMo and NiMo Sulfide Catalysts - A Combined IR and DFT Study*
A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen
Journal of Physical Chemistry B, 110 1261-1270 (2006)
- 15) *DFT study of thiophene adsorption on molybdenum sulfide*
S. Cristol, J.-F. Paul, C. Schovsbo, E. Veilly, E. Payen
Journal of Catalysis, 239 145-153 (2006)
- 16) *Phosphate speciation in sodium borosilicate glasses studied by Nuclear Magnetic Resonance*
F. Muñoz, L. Montagne, L. Delevoye, A. Durán, L. Pascual, S. Cristol, J.-F. Paul
Journal of Non-Crystalline Solids, 352 2958-2968 (2006)
- 17) *Combined DFT/Spectroscopic study of MoO_x species interacting with TiO₂ support.*
J.-F. Paul, K. Hamraoui, S. Cristol, A.-S. Mamede, E. Payen
Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 172 p. 377-380 (2006)
- 18) *Computational Investigation of TiO₂-Supported Isolated Oxomolybdenum Species*
K. Hamraoui, S. Cristol, E. Payen, J.-F. Paul
Journal of Physical Chemistry C, 111 3963-3972 (2007)
- 19) *A DFT Study on benzene adsorption over tungsten sulphide: Surface model and adsorption geometries*
R. Koide, E. J. M. Hensen, J.-F. Paul, S. Cristol, E. Payen, H. Nakamura, R. A. van Santen
Topics in Catalysis, 45 175-179 (2007)
- 20) *Computational studies of (mixed)sulfides hydrotreating catalysts*
J.-F. Paul, S. Cristol, E. Payen
Catalysis Today, 130 139-148 (2008)
Article de Revue
- 21) *A DFT Study on benzene adsorption a corner site of tungsten sulfide*
R. Koide, E. J. M. Hensen, J.-F. Paul, S. Cristol, E. Payen, H. Nakamura, R. A. van Santen
Catalysis Today, 130 178-182 (2008)

22) *Amorphous oxide as a novel performant catalyst for direct selective oxidation of methanol to dimethoxymethane*

S. Royer, X. Sécordel, M. Brandhorst, F. Dumeignil, S. Cristol, M. Capron, E. Payen, J.-L. Dubois
Chemical communications, 865 (2008)

23) *¹⁷O solid-state NMR and first-principles calculations of sodium trimetaphosphate (Na₃P₃O₉), tripolyphosphate (Na₅P₃O₁₀), and pyrophosphate (Na₄P₂O₇)*

F. Vasconcelos, S. Cristol, J.F. Paul, G. Tricot, J.P. Amoureux, L. Montagne, F. Mauri, L. Delevoye.
Inorganic Chemistry, 47 7327-7337 (2008)

24) *DFT study of furan adsorption over stable molybdenum sulfide catalyst under HDO conditions*

M. Badawi, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen,
Comptes Rendus Chimie, acceptée

25) *Structure and reducibility of titania-supported monomeric and dimeric molybdenum oxide entities studied by DFT calculations*

K.Hamraoui, S. Cristol, E. Payen, J.-F. Paul,
Journal of Molecular Structure: Theochem, acceptée

Communications orales dans des congrès internationaux

*marque l'auteur ayant effectué la présentation

1) *Theoretical study of benzothiophene hydrodesulfurization on MoS₂*

S. Cristol*, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, F. Hutschka
2nd International Symposium/7th European Workshop on hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions
Anvers, Belgique, 14-17 Novembre, 1999

2) *Comparative study of benzothiophenes and dibenzothiophenes adsorption on MoS₂*

S. Cristol*, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka
8th International Conference on Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis
La Colle sur Loup, France, 30 Juin – 03 Juillet 2000

3) *Ab initio band shift assignment of CO molecule adsorbed on HDS catalyst*

S. Cristol, J.F. Paul*, E. Payen, D. Bougeard, A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, F. Hutschka
Second International Symposium on the Molecular Aspect of Catalysis by Sulfides
Porquerolles, France, 14-18 Mai 2001

4) *Why are Dimethyldibenzothiophenes Difficult to Hydrotreat? A theoretical Point of View*

S. Cristol, J.F. Paul*, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, F. Hutschka
17th North American Catalysis Society Meeting
Toronto, Canada, 3-8 Juin 2001

5) *Nature of the hydrogen atoms on MoS₂ (100) surface: a DFT calculation*

S. Cristol, J.-F. Paul*, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Clemendot

5th European Congress on Catalysis
Limerick, Irlande, 2-7 Septembre 2001

6) *Characterization of Zinc Oxyde Nanoparticles Encapsulated into Zeolite-Y: An in situ combined X-ray diffraction, XAFS and SAXS Study*

F. Meneau*, N. Morgante, S. Cristol, G. Sankar, C.R.A. Catlow, G.N. Greaves

3rd International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science
Singapour, 21-24 Janvier 2002

7) *In situ study of the formation of CdS nanoparticles by Small Angle X-ray Scattering*

F. Meneau*, S. Cristol, G. Sankar, I.P. Dolbnya, W. Bras, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, G.N. Greaves

12th International Conference on Small-Angle Scattering
Venise, Italie, 25-29 Août 2002

8) *Application of combined IR/Raman technology for the operando characterization of catalytic reaction*

G. Le Bourdon, F. Adar, M. Moreau, S. Morel, J. Reffner, A.-S. Mamede, C. Dujardin, S. Cristol and E. Payen*

226th ACS National Meeting
New York, USA, 7-11 Septembre 2003

9) *CO adsorption on CoMo and NiMo sulfide catalysts: Infrared spectroscopy and DFT calculations*

Travert*, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, J.-F. Paul, S. Cristol, E. Payen

International symposium on advances in hydroprocessing of oil fractions (ISAOF)
Oxaca, Mexique, 18-22 Avril 2004

10) *CO adsorption on CoMo and NiMo sulfide catalysts: experiment and theory*

Travert*, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, J.-F. Paul, S. Cristol, E. Payen

3rd International symposium on the molecular aspects of catalysis by sulfides
Ascona, Suisse, 23-27 Mai 2004

11) *Theoretical investigation of the dimethyldibenzothiophene desulfurization mechanism on promoted MoS₂*

E. Veilly, J.-F. Paul*, S. Cristol, E. Payen, D. Bougeard, R. Le Gall

3rd International symposium on the molecular aspects of catalysis by sulfides
Ascona, Suisse, 23-27 Mai 2004

12) *Theoretical investigation of the dimethyldibenzothiophene desulfurization mechanism on promoted MoS₂*

E. Veilly, J.-F. Paul*, S. Cristol, E. Payen, D. Bougeard, R. Le Gall

13th International congress on catalysis
Paris, France, 11-16 Juillet 2004

13) *Sulfur coverage of MoS₂ edges :comparison between DFT calculations and in-situ experiments*

J.-F. Paul*, S. Cristol, E. Payen

CECAM

Lyon, France, 4-6 Novembre 2004 (*Conférence invitée*)

- 14) *An operando combined Infrared/Raman and EPR spectroscopic study of the methanol oxidation over alumina supported molybdenum oxide*
M. Brandhorst, C. Dujardin*, M. Capron, S. Cristol, E. Payen, H. Vezin, G. Le Bourdon, S. Morel
1st conference of the European Union Coordination Action «CONCORDE»
Louvain la Neuve, Belgique, 26-28 Janvier 2005
- 15) *Operando spectroscopic study of methanol oxidation over alumina supported oxomolybdates*
A.-S. Mamede, M. Brandh rst. C. Dujardin, M. Capron, S. Cristol, H. Vezin, E. Payen*
5th World Congress on Oxidation Catalysis
Sapporo, Japon, 26-30 Septembre 2005
- 16) *Thiophene hydrodesulfurization mechanism studied by density functional theory*
S. Cristol*, J.-F. Paul, E. Veilly, C. Schovsbo, E. Payen
NIOK – NRCS-Catalysis Workshop
Utrecht, Pays-Bas 7 Octobre 2005 (**Conférence invit e**)
- 17) *Combined DFT / spectroscopic study of MoO_x species interacting with TiO₂*
J.-F. Paul*, K. Hamraoui, S. Cristol, A.-S. Mamede, E. Payen
Catalysis on oxide-type materials. Theory and experiments share needs and capabilities
Cracovie, Pologne, 17-19 Novembre 2005
- 18) *Operando studies of alumina-supported oxomolybdates for methanol selective oxidation*
S. Cristol*, M. Capron, C. Dujardin, A.-S. Mamede, K. Hamraoui, J.-F. Paul, E. Payen
Operando II
Tol de, Espagne, 23-27 Avril 2006
Cette communication a obtenu le « **PCCP lecture prize for the best lecture presented at the conference** »
- 19) *Combined DFT/spectroscopic studies of MoO_x species interacting with TiO₂ support*
J.-F. Paul*, K. Hamraoui, S. Cristol, A.-S. Mamede, E. Payen
5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology
Tokyo, Japon, 23-28 Juillet 2006
- 20) *A DFT study of benzene adsorption on a corner site of tungsten sulfide*
R. Koyde*, E. J. M. Hensen, J.-F. Paul, S. Cristol, E. Payen, H. Nakamura, R. A. van Santen
4th International symposium on the molecular aspects of catalysis by sulfides
Doorn, Pays-Bas, 13-17 Mai 2007
- 21) *Modelling the adsorption of thiophene and benzene on MoS₂: On the importance of a good surface description*
S. Cristol*, J.-F. Paul, E. Payen, E. J. M. Hensen, R. Koide, R. A. van Santen
CECAM: Chirality and Molecular Recognition at Surfaces
Lyon, France, 1-3 Octobre 2007 (**Conférence invit e**)
- 22) *Structure Optimisation of Phosphates by 17O Solid-State NMR and First-Principles Calculations*
F. Vasconcelos*, S. Cristol, L. Delevoye, G. Tricot, J.-F. Paul, L. Montagne.

Structure elucidation by coMbinig mAgnetic Resonance, compuTation modEling and diffractions

Aveiro, Portugal, 6-7 Septembre 2007

23) *Methanol selective oxidation over supported rhenium-based catalysts*

X. Secordel*, S. Cristol, M. Capron, E. Berrier, M. Fournier.

A greener chemistry for industry

Lille, France, 2-5 Octobre 2007

24) *Operando spectroscopic studies of methanol conversion over alumina-supported oxomolybdates catalysts*

E. Payen, S. Cristol, E. Berrier*, G. Le Bourdon, S. Morel, L. Lebihan

35th Conference of the federation of analytical chemistry and spectroscopy societies

Memphis, USA, 15-18 Octobre 2007

25) *Selective Oxidation catalyst: Determination of the active site and reaction mechanism.*

K. Hamraoui, S. Cristol, J.-F. Paul*

12th International conference on theoretical aspects of catalysis

Varna, Bulgarie, 25-29 Juin 2008

Annexes

Publication 1

Theoretical study of the MoS₂ (100) surface: A chemical potential analysis of sulfur and hydrogen coverage

S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot and F. Hutschka
Journal of Physical Chemistry B. 104 11220-11229 (2000)

Publication 2

Theoretical study of the MoS₂ (100) surface: A chemical potential analysis of sulphur and hydrogen coverage. Part II, effect of the total pressure on surface stability

S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot and F. Hutschka
Journal of Physical Chemistry B. 106 5659-5667 (2002)

Publication 3

Sulphur coverage and structural disorder in γ -alumina-supported MoS₂ catalyst : an in-situ EXAFS study

G. Plazenet, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen and J. Lynch
Physical Chemistry – Chemical Physics 3 246-251 (2001)

Publication 4

Parallel between Infrared characterisation and ab initio calculations of CO adsorption on sulphided Mo Catalysts

A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen and D. Bougeard
Catalysis Today 70 255-269 (2001)

Publication 5

DFT study of thiophene adsorption on molybdenum sulfide

S. Cristol, J.-F. Paul, C. Schovsbo, E. Veilly, E. Payen
Journal of Catalysis 239 145-153 (2006)

Publication 6

Catalytic Oxidation of methanol on Mo/Al₂O₃ catalyst: an EPR and Raman/Infrared Operando spectroscopies study

M. Brandhorst, S. Cristol, M. Capron, C. Dujardin, H. Vezin, G. Lebourdon and E. Payen
Catal. Today, 113, 34-39 (2006).

Publication 7

Computational Investigation of TiO₂-Supported Isolated Oxomolybdenum Species

K. Hamraoui, S. Cristol, E. Payen, J.-F. Paul
Journal of Physical Chemistry C 111 3963-3972 (2007)