

50376
1973
171

N° d'ordre 414

50376
1973
171

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITE
MENTION CHIMIE PHYSIQUE

par

Jean POMMERY



DEPOT D'OXYDES DE COBALT ET DE MOLYBDENE

SUR Al_2O_3 : PHASES SUPERFICIELLES

Soutenue le 31 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.

J. HEUBEL
J.P. BEAUFILS
J.P. BONNELLE
C.K. VINH

Président
Examineur
Examineur
Membre invité

UNIVERSITE DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BECHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC,
HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT,
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ,
ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BZCART Maurice	Physique
M.	BIAYS Pierre	Géographie
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUCHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie
M.	CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.	BECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée

M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M.	LANSRAUX Guy	Physique
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M.	PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie
M.	VAILLANT Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie
M.	DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M.	LEBRUN André	Electronique (Lille)
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	BONNOT Ernest	Biologie
M.	BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M.	CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M.	DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques

M.	GUILBAULT Pierre	Biologie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M.	LACOSTE Louis	Biologie
M.	LANDAIS Jean	Chimie
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie
M.	MAES Serge	Physique
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	PANET Marius	I.E.E.A.
M.	SALMER Georges	I.E.E.A.
M.	SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Sciences Economiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	ANTOINE Philippe	Mathématiques
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques
M.	BART André	Biologie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BKOCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Biologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Mathématiques
M.	BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CARREZ Christian	I.E.E.A.
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COQUERY Jean-Louis	Biologie
M.	COULON Jean	I.E.E.A.
Mlle	DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M.	DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M.	DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M.	DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M.	DYMENT Arthur	Mathématiques
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVRRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M.	FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. (Lille)
M.	FOURNET Bernard	I.U.T. (Lille)
M.	FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques

M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M.	HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M.	JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	KREMBEL Jean	Chimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M.	LEROY Yves	Electronique (Lille)
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M.	MAHIEU Jean--Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M.	MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M.	MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M.	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M.	PARSY Fernand	Mathématiques
M.	PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PERTUZON Emile	Biologie
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M.	RACZY Ladislas	Physique
M.	ROGALSKI Marc	Mathématiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Biologie
Mme	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M.	THERY Pierre	Calais
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M.	WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M.	WATERLOT Michel	Géologie
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mes Parents,

en témoignage de ma reconnaissance.

A mes Amis.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je remercie Monsieur le Professeur J.P. BEUFILS de la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire.

Il a suggéré et dirigé ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J. HEUBEL et Monsieur J.P. BONNELLE, Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur C.K. VINH, Ingénieur d'une société privée, pour sa participation au Jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur J. GRIMBLLOT, Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, pour l'aide constante et les conseils précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer depuis mon arrivée au Laboratoire.

Je remercie Mademoiselle N. PHILIPPO et Monsieur M. CLEMENT pour la part active qu'ils ont prise dans la réalisation de ce mémoire.

J'associe à ces remerciements tous mes camarades de Laboratoire pour leur sympathie et leur amitié.

TABLE DES MATIERES



INTRODUCTION

PARTIE I : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I : METHODE ET PREPARATION

I-1 - CHOIX DE LA METHODE EXPERIMENTALE :

- 1- Principe
- 2- Appareillage
 - a) Balance
 - b) Purification des gaz utilisés
- 3- Mode opératoire
- 4- Unités

I-2 - PREPARATION DES CATALYSEURS :

- 1- Conditions de reproductibilité des résultats
- 2- Caractéristiques du support

.../...

.../...

- 3- Imprégnation simultanée - Choix du pH d'imprégnation
- 4- Choix de la température de calcination
- 5- Choix de la température de réduction

I-3 - DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE CHIMISORPTION D'OXYGENE

CHAPITRE II : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

II-1 - INTRODUCTION

II-2 - RESULTATS :

- 1- Première catégorie de résultats
- 2- Deuxième catégorie de résultats

II-3 - INTERPRETATION ET DISCUSSION STOECHIOMETRIQUES :

- 1- Première catégorie de résultats
- 2- Deuxième catégorie de résultats

II-4 - CONCLUSION

.../...

.../...

PARTIE II : EXPLOITATION DES RESULTATS

CHAPITRE I : DISCUSSION GÉOMÉTRIQUE - MISE EN FORME

I-1 - INTRODUCTION

I-2 - ETUDE DES DIAGRAMMES $\{O\} = f(\{Mo\})$ à $\{Co\} = \text{cst}$ et $\{O\} = f(\{Co\})$ à $\{Mo\} = \text{cst}$:

1- Diagramme $\{O\} = f(\{Mo\})$ à $\{Co\} = \text{cst}$

2- Diagramme $\{O\} = f(\{Co\})$ à $\{Mo\} = \text{cst}$

a) *Présentation*

b) *Résultats*

c) *Points expérimentaux particuliers.*

I-3 - ETABLISSEMENT D'UN DIAGRAMME TRIDIMENSIONNEL $\{O\} = f(\{Mo\}, \{Co\})$

I-4 - CONCLUSION

CHAPITRE II : DISCUSSION DES DIFFÉRENTS DOMAINES DU DIAGRAMME

II-1 - INTRODUCTION

II-2 - COBALT SEUL

II-3 - MOLYBDENE SEUL

.../...

.../...

II-4 - COBALT ET MOLYBDENE DEPOSES SIMULTANEMENT :

- 1- Domaine n° I
- 2- Domaine n° II
- 3- Domaine n° III
- 4- Interprétation chimique - Formation d'un complexe superficiel de cobalt et de molybdène
- 5- Domaines n° IV et n° V

II-5 - VALIDITE DU DIAGRAMME

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

—ooo0ooo—

INTRODUCTION



Nous connaissons déjà les caractéristiques que présentent les catalyseurs préparés à partir de métaux sous forme oxydée ou réduite, déposés sur des supports inertes et de grande aire spécifique, à savoir :

- une grande dispersion du métal
- une durée de travail prolongée
- la possibilité de produire avec un seul catalyseur, des processus catalytiques différents.

Parmi ces catalyseurs, ceux au cobalt molybdène déposés sur alumine, revêtent un intérêt très particulier à cause du nombre et de la complexité des problèmes fondamentaux qu'ils soulèvent et des applications dans le domaine industriel. Il n'est que de considérer la littérature pour comprendre la corrélation qui existe entre ces deux objectifs (1).

Ce sont des catalyseurs d'hydrodésulfuration et, à ce titre, jouent un grand rôle dans l'industrie pétrolière (2). Par le biais de cette utilisation, de nombreux résultats ont déjà été obtenus, notamment :

- sur l'importance de la méthode de préparation du catalyseur.

A ce niveau, un problème fondamental est de savoir si l'arrangement du cobalt et du molybdène à la surface de l'alumine est déterminé par la structure de Al_2O_3 ou par la possibilité de former des oxydes mixtes durant la cal-

mination. Puisque la méthode de préparation a une influence sur l'activité catalytique, une étude de l'interaction de Al_2O_3 avec le cobalt et le molybdène sera très utile.

- sur la signification du rôle du cobalt.

On dit à ce sujet que les catalyseurs contenant du cobalt sont plus actifs, mais on ne sait pas si cela est dû à la présence du cobalt en tant que site actif ou en tant que promoteur électronique.

- sur les sites actifs.

- sur le mécanisme de l'hydrodésulfuration.

Cependant ces résultats demeurent trop qualitatifs, voir phénoménologiques. Il nous a paru nécessaire de reprendre cette étude à son point de départ, c'est-à-dire au moment de l'élaboration du catalyseur, et d'insister sur la connaissance des phases superficielles de ce catalyseur.

Nous nous proposons dans ce travail de caractériser l'état chimique du cobalt et du molybdène déposés sur un support d'alumine.

Dans la première partie de notre exposé, nous justifions le choix de la technique gravimétrique (3) pour l'étude de ce genre de problème, et nous expliquerons en quoi elle consiste. Nous aborderons ensuite le problème des préliminaires expérimentaux, notamment au niveau de l'élaboration du catalyseur (imprégnation - température de calcination - température de réduction). Nous terminerons cette première partie par l'exposé de nos résultats et les premiers commentaires qu'ils ont suscités.

Dans la deuxième partie, nous passerons à la discussion et à l'interprétation de ces résultats, rendues possibles par leur meilleure exploitation.

PREMIERE PARTIE

—○○○○○○—

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

MÉTHODE ET PRÉPARATION

I-1 - CHOIX DE LA METHODE EXPERIMENTALE -

1° - Principe :

L'éventail des techniques expérimentales, applicables à l'étude de l'identification des phases superficielles déposées, est limité par l'extrême dilution de la phase active qui rend impossible une étude aux rayons X ou au microscope électronique et par la nécessité d'identifier les sites actifs parmi beaucoup d'autres sites. Notre choix s'est donc porté sur la technique gravimétrique. La méthode consiste à effectuer diverses réactions (oxydation, réduction...) entre le catalyseur et une phase gazeuse, et à comparer les quantités de réactifs échangées entre cette phase gazeuse -détectée gravimétriquement- aux quantités des divers éléments actifs présents dans le catalyseur.

La discussion des relations obtenues stoechiométriques ou non, permet de préciser la composition des phases de départ et à l'aboutissement de la réaction.

Cette méthode de mesure de la réactivité des phases superficielles met en oeuvre un raisonnement chimique qui est actuellement le seul applicable à ces

sortes de problèmes, et le plus susceptible de compléter les informations déjà obtenues par des études magnétiques (4) et spectroscopiques (5-6).

2° - Appareillage :

a) Balance :

Le matériel utilisé est une électrobalance Sartorius n° 4102, symétrique, de sensibilité maximale $0,1 \mu\text{g}$. Le catalyseur est placé dans la nacelle de droite. De l'autre côté, nous plaçons la deuxième nacelle avec une tare inerte de faible aire spécifique, de façon à équilibrer approximativement le fléau. Afin d'éviter toute correction de poussée d'Archimède, nous plaçons dans la nacelle côté tare, un mélange d'or et de quartz, dans une proportion telle que la masse volumique du mélange soit équivalente à celle de l'alumine -environ $3,9 \text{ g/cm}^3$ (7)-. Ceci correspond finalement à 64 mg de quartz et 36 mg d'or si on équilibre 100 mg de catalyseur. Un essai à blanc montre que la poussée d'Archimède est annulée (inférieure au μg - sensibilité sur laquelle nous travaillons le plus souvent).

Les deux nacelles sont chauffées ou refroidies de façon identique, afin d'éviter toute erreur due à une dissymétrie de température. Celle-ci est mesurée par thermocouple chromel-alumine.

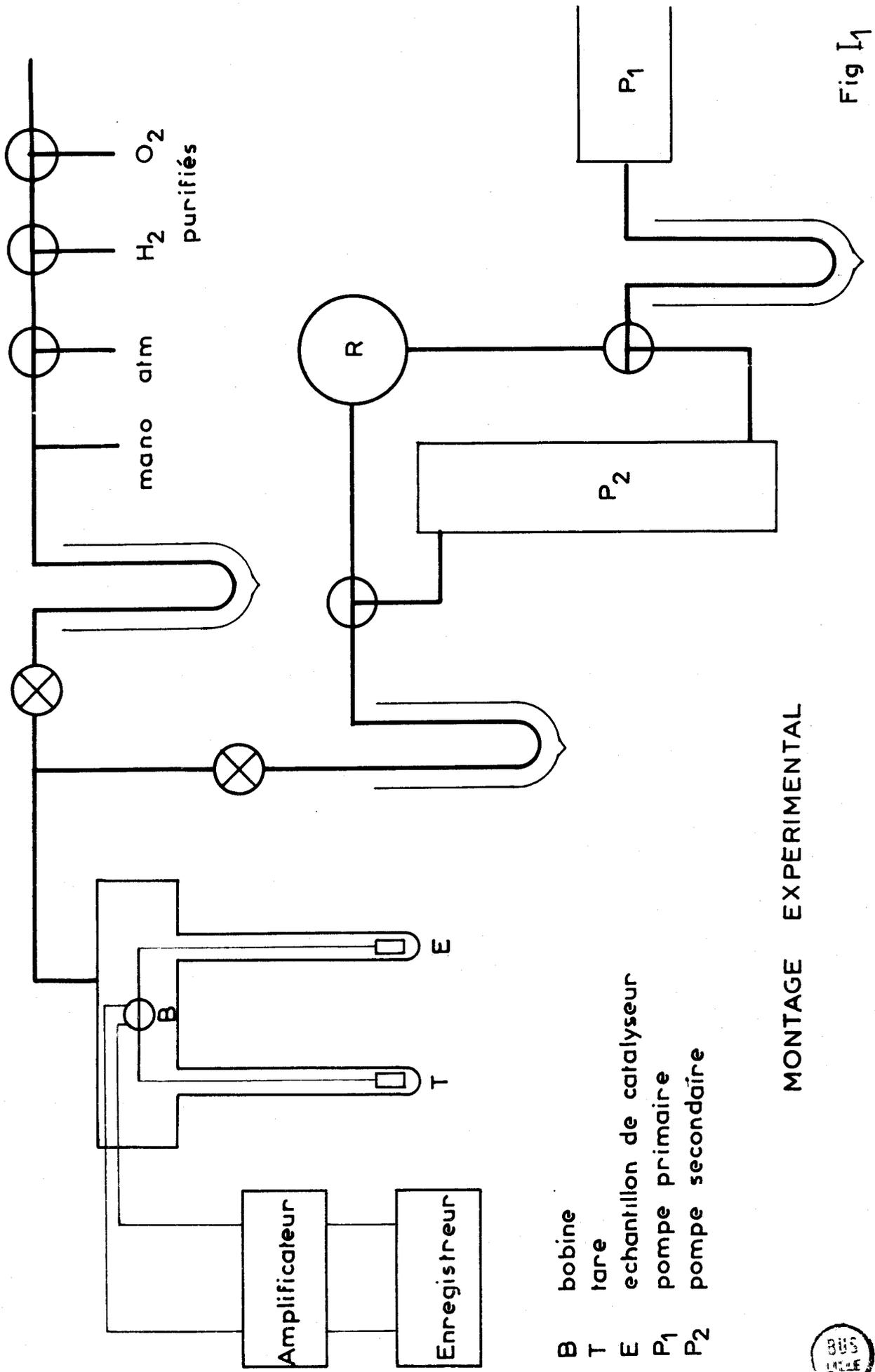
b) Purification des gaz utilisés :

Que ce soit pour la calcination et la réduction des catalyseurs ou pour des mesures thermogravimétriques, nous utilisons les mêmes gaz et le même système de purification, à savoir :

- l'hydrogène (pureté > 99,95%) est purifié par passages à travers un purificateur Engelhard qui se compose d'une paroi de palladium chauffée à travers laquelle ne peut diffuser que l'hydrogène.

- l'oxygène (pureté > 99,95%) est desséché par un train de pièges, contenant des billes de verre plongées dans un mélange carboglace-acétone.

L'ensemble de l'appareillage balance-circuit gazeux, analogue à celui utilisé par Y. Barbaux (8) et J. Grimblot (9), est illustré par la figure I₁.



MONTAGE EXPERIMENTAL

Fig 1₁

- B bobine
- T tare
- E échantillon de catalyseur
- P₁ pompe primaire
- P₂ pompe secondaire



3° - Mode Opérateur :

Une méthode basée sur la chimisorption d'hydrogène et la mesure des quantités d'eau qui se formeraient dans la réduction des oxydes de cobalt et de molybdène n'est pas concevable. En effet, Grimblot (9) a montré que des mesures quantitatives sont aléatoires pour cette méthode car l'eau est plus ou moins retenue sur l'alumine, ce qui ne permet pas d'établir des bilans rigoureux.

Nous avons donc choisi une méthode basée sur l'oxydation des phases superficielles.

L'échantillon réduit est placé dans la nacelle de la thermobalance. Nous en prenons 100 mg, ce qui est suffisant pour obtenir une bonne précision, et compatible avec les conditions de gamme imposées par la balance, compte tenu du dégazage important des catalyseurs étudiés.

Nous dégazons d'abord à froid pendant 30 minutes, par l'intermédiaire de la pompe à diffusion de mercure. Ensuite nous montons assez rapidement la température. Nous réglons à une température inférieure ou égale à la température de réduction de façon à ne pas modifier la texture des catalyseurs réduits. Nous attendons que la masse de catalyseur devienne à peu près constante, ce qui nécessite un dégazage de trois heures environ. A ce moment, nous introduisons de l'hydrogène sous une pression de 50 Torr, pendant 15 minutes, de façon à obtenir une surface reproductible. Cette opération s'avère nécessaire car nous observons une perte de poids lorsque nous repassons sous vide. Ceci est dû, sans doute, à la réduction d'oxyde superficiel formé à température et atmosphère ambiante. Nous dégazons pendant 2 à 3 heures de façon à obtenir un poids constant. Au terme du dégazage nous abaissons la température rapidement et réglons à la température à laquelle nous désirons chimisorber l'oxygène. Quand la température est bien constante, nous introduisons l'oxygène sous une pression de 500 Torr. Nous attendons que l'accroissement de masse atteigne une valeur constante que nous mesurons.

4° - Unités :

Les nombres d'atomes gramme de cobalt déposé, de molybdène déposé et d'oxygène chimisorbé, rapportés à un gramme de solide, sont désignés respectivement par {Co}, {Mo} et {O}. Nous allons essayer de déterminer entre ces différentes grandeurs des relations simples du type :

$$\cdot \{O\} = \alpha \{Co\}$$

$$\cdot \{O\} = \beta \{Mo\}$$

I-2 - PREPARATIONS DES CATALYSEURS -

1° - Conditions de reproductibilité des résultats :

Pour avoir sous-estimé et même méconnu l'importance de quelques paramètres fondamentaux de la préparation de nos catalyseurs, nous avons obtenu, au début de notre étude, des résultats caractérisés surtout par leur manque de reproductibilité. Nous en donnons un exemple (figure I₂).

Des catalyseurs supportants $1,692 \cdot 10^{-4}$ atomes gramme de cobalt par gramme de solide et des teneurs variables en molybdène, présentent non seulement des comportements différents vis-à-vis de la chimisorption d'oxygène, notamment lorsque $0 < \{Mo\} < 1,692 \cdot 10^{-4}$ atomes gramme par gramme de solide, mais également des aspects différents après traitement réducteur :

- couleur gris-noir pour les catalyseurs de la série n°1
- couleur bleue pour les catalyseurs de la série n°2.

L'obtention de tels résultats a été l'occasion d'énoncer un certain nombre d'hypothèses tendant à expliquer ces différences de comportement et qu'il n'est pas nécessaire de rapporter dans cet exposé. Mais surtout, elle nous a apporté la conviction que la reproductibilité de nos résultats était liée à la maîtrise d'un certain nombre de paramètres. Quelques uns sont évidents, par exemple, ceux qui ont trait à une meilleure définition du support. D'autres nous ont été suggérés par la littérature : choix du pH d'imprégnation - choix de la température de calcination. Nous allons examiner chacun d'eux dans l'ordre où ils se présentent, dans le processus d'élaboration du catalyseur.

2° - Caractéristiques du support :

a) Choix de la température de précalcination du support :

Nous avons utilisé exclusivement des échantillons préparés à partir d'alumine précalcinée à 800°C pendant 16 heures. Ce prétraitement permet de rendre la surface du support peu réactive vis-à-vis des éléments déposés. Grimblot (9) l'avait démontré lors de son étude sur des catalyseurs au fer déposé sur alumine, puisque sur un tel support le fer présentait sa meilleure dispersion et sa plus grande réductibilité.

$[O] \cdot 10^4$ atg/g. de solide

$[Co] \cdot 10^4 = 1,692$ atg/g. de solide

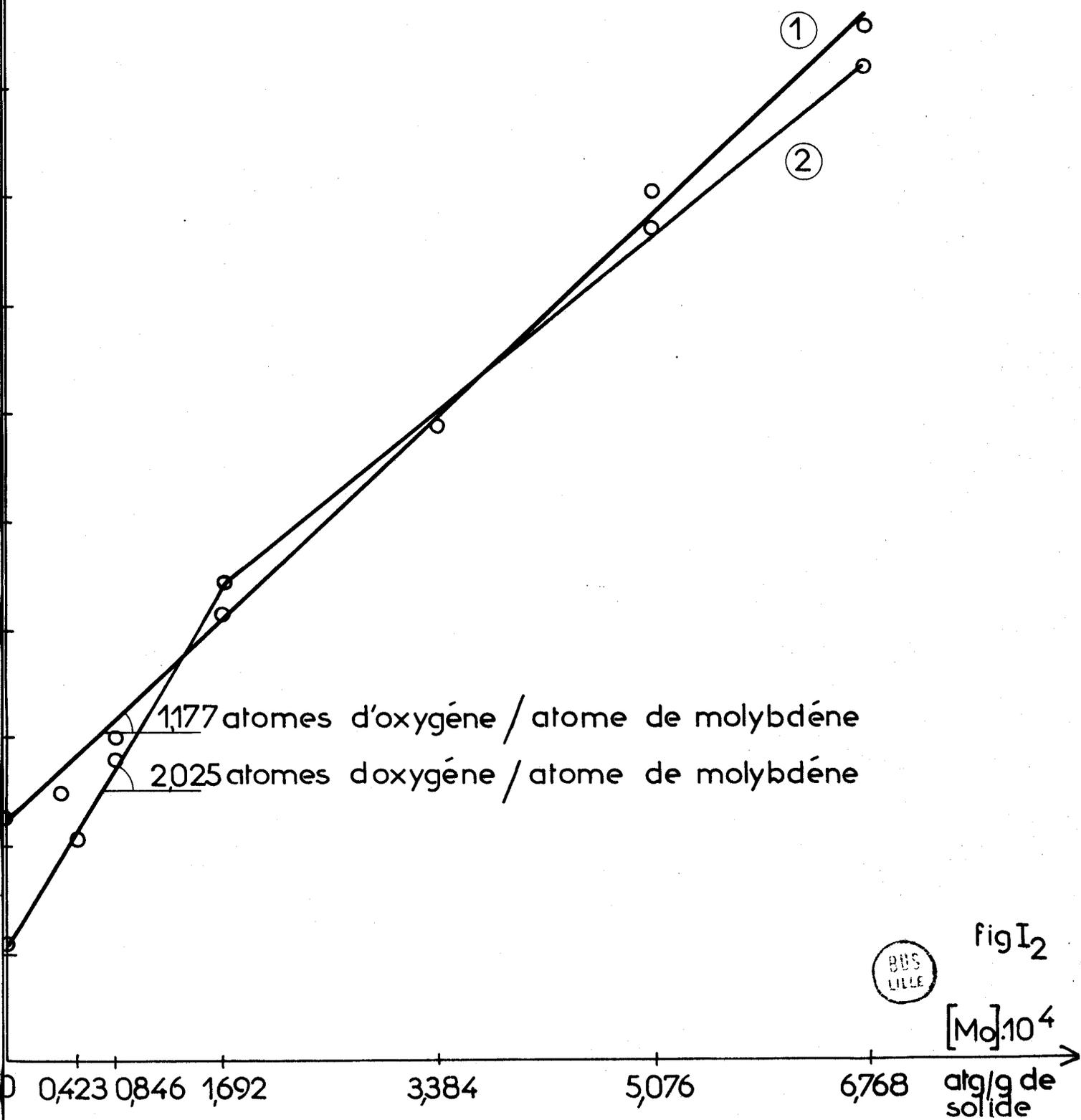


fig I₂



$[Mo] \cdot 10^4$
atg/g de solide

b) Vieillessement du support précalciné :

Le vieillissement du support, c'est-à-dire l'évolution de l'état de l'alumine entre sa précalcination et son imprégnation, est un paramètre intervenant sur la reproductibilité des résultats. Ce vieillissement a pour origine principale une adsorption d'eau de la part du support, et se manifeste par une modification de l'acidité de la surface, provoquant au moment de l'imprégnation un échange d'ions incontrôlable entre le support et la solution imprégnante.

Pour éviter une telle possibilité, tous les échantillons devant nous servir pour notre étude ont été imprégnés à partir d'alumine dont la précalcination n'a jamais été effectuée plus de 15 jours auparavant.

3° - Imprégnation simultanée - Importance du pH d'imprégnation :

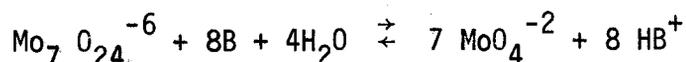
Sur des supports alumine Péchiney, fraîchement précalcinés à 800°C, nous avons imprégné simultanément cobalt et molybdène par la technique de l'évaporateur rotatif, à partir de solution de paramolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt.

Nous avons attaché tout particulièrement notre attention à la connaissance du pH d'imprégnation. Nous savons en effet (10) qu'il y a :

- d'une part, possibilité de formation entre le molybdène et le cobalt lorsque $\text{pH} < 5$, d'hétéropolyanions du type $\{\text{Co Mo}_6 \text{O}_{24} \text{H}_6\}^{-3}$ avec Co^{3+} comme ion central. Les hétéropolyanions du type $\{\text{Co Mo}_6 \text{O}_x\}_m^{-m(2x - 36 - x)}$ se forment avec Co^{2+} , existent mais sont mal définis.

- d'autre part, dégradation complète de ces hétéropolyanions lorsque $\text{pH} > 5$.

Nous savons aussi (11) qu'en milieu basique, une décondensation de l'ion paramolybdate se produit selon la réaction :



Le degré de décondensation de l'ion paramolybdate évolue avec le pH. Le molybdène peut donc être engagé dans des réseaux différents d'atomes d'oxygène si le pH ne demeure pas constant d'une imprégnation à l'autre.

Nous avons choisi de travailler en solution aqueuse, sans apport d'ions H^+ ou OH^- , ce qui permet l'imprégnation simultanée de nos échantillons en cobalt et molybdène sans risque de formation d'hétéropolyanions, ni de décondensation de l'ion paramolybdate.

4° - Choix de la température de calcination :

Au début de notre étude, nous ne nous étions guère préoccupés de cette température de calcination que nous avons fixée à $500^\circ C$, puisque à cette température le support présentait une bonne stabilité tant du point de vue aire spécifique que de celui de teneur en eau. Cependant, la littérature devait nous apprendre (12) :

- que des catalyseurs $Co-Mo/Al_2O_3$ renferment, après des traitements calcinants à des températures légèrement supérieures à $500^\circ C$, du Co_3O_4 et du $CoAl_2O_4$ de couleur bleue.

- que seul le Co_3O_4 est réduit par l'hydrogène (via CoO vers βCo).

- qu'enfin, la proportion de $CoAl_2O_4$ est d'autant plus importante que la quantité de molybdène introduit est plus faible.

Ces renseignements nous ont obligés à fixer rigoureusement la température de calcination à $500^\circ C$ afin d'empêcher la formation de $CoAl_2O_4$.

5° - Choix de la température de réduction :

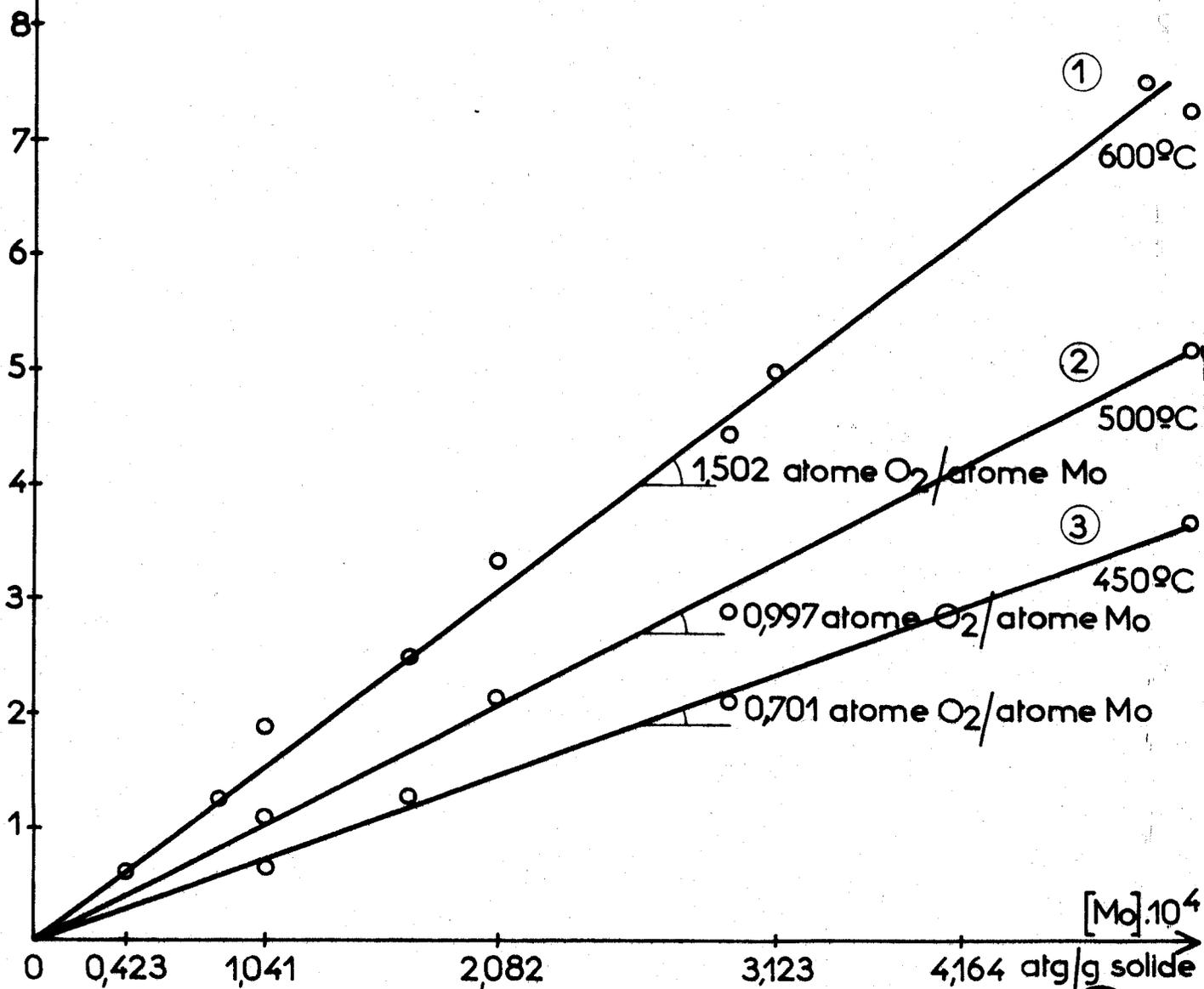
Là encore, les résultats obtenus au début de cette étude nous ont amenés à penser qu'après réduction à $600^\circ C$ pendant 12 heures, les éléments déposés sur le support se trouvaient sous forme de cobalt métallique et de bioxyde de molybdène MoO_2 . Cependant ces résultats ne correspondaient pas avec ce que nous apprenait la littérature (13) selon laquelle, au terme de traitement réducteur aussi intense, il y avait apparition de molybdène métallique.

Nous avons entrepris une étude systématique de la réductibilité du trioxyde de molybdène seul, supporté par alumine, en fonction de la température de réduction. Les résultats de cette étude sont consignés sur la figure I₃.

$[O] \cdot 10^4$ atg/g de solide

REDUCTIBILITE DU MOLYBDENE
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
DE REDUCTION

fig I₃



1948



Quelle que soit la température de réduction considérée, le degré de réduction du trioxyde de molybdène est indépendant du recouvrement et reproductible.

De récents travaux (14-15) ont montré que les réductibilités de MoO_3 déposé sur support et de MoO_3 non supporté étaient différentes, les atomes d'oxygène à l'interface de MoO_3 et de l'alumine étant fortement liés au support. Par conséquent, dans le domaine de température utilisé, nous n'aboutirons jamais à la formation de molybdène métallique tant que nous ne dépasserons pas le stade de la monocouche.

Une étude identique effectuée sur des catalyseurs imprégnés au cobalt seul supporté par alumine a montré que la température de réduction, dans une gamme comprise entre 450°C et 600°C , n'avait aucune influence sur la réduction totale de l'élément cobalt en cobalt métallique.

Nos résultats devant être obtenus à partir de mesures de chimisorption d'oxygène, nous avons placé les éléments supportés de nos échantillons dans l'état le plus réduit. Nous obtenons ainsi une meilleure précision, surtout en ce qui concerne les résultats relatifs aux échantillons supportants de faibles teneurs en cobalt et en molybdène. C'est pourquoi nous avons réduit nos catalyseurs à 600°C pendant 12 heures.

I-3 - DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE CHIMISORPTION D'OXYGENE -

Une étude systématique de la quantité d'oxygène chimisorbé en fonction de la température de chimisorption nous a conduit à choisir la température de 300°C . Nous avons constaté qu'à cette température l'adsorption d'oxygène, sur quelques catalyseurs préalablement réduits et dégazés, passe par un maximum. (Figure I4).

--0000000--

DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE CHIMISORPTION

$\Delta Mo_2(\mu g)$

1^{er} catalyseur Co-Mo/Al₂O₃

(Co) = 1% en poids

(Mo) = 0,81%

$$\frac{[Mo]}{[Co]} = \frac{1}{2}$$

2^{eme} catalyseur Co-Mo/Al₂O₃

(Co) = 3% en poids

(Mo) = 1,62%

$$\frac{[Mo]}{[Co]} = \frac{1}{3}$$

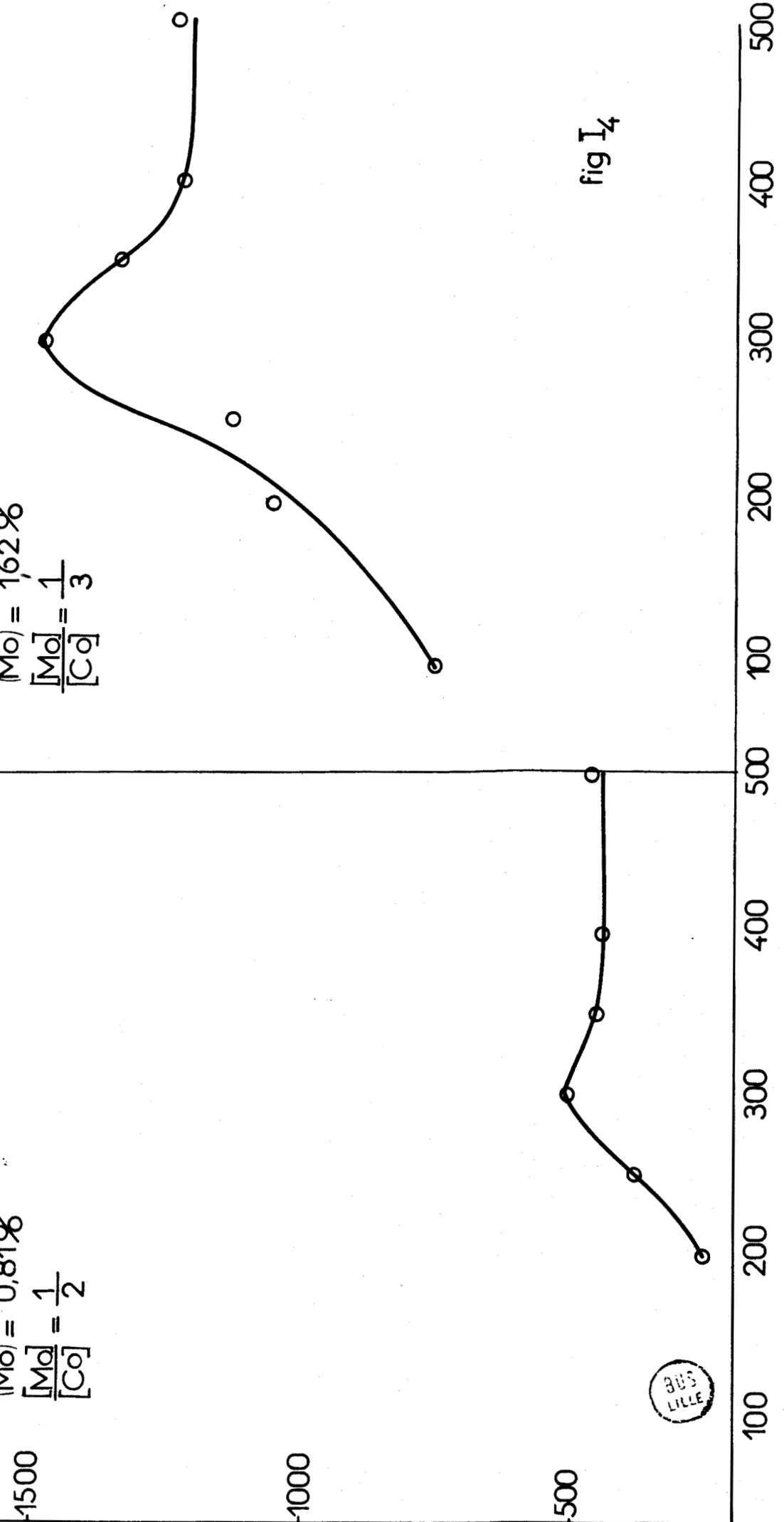


fig 1₄

CHAPITRE II

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

II-1 - INTRODUCTION -

Nous avons étudié les chimisorptions d'oxygène de plusieurs séries de catalyseurs imprégnés à des teneurs constantes en cobalt et variables en molybdène et représenté pour chacune de ces séries les diagrammes $\{O\} = f(\{Mo\})$.

Nous nous sommes aperçus que les diagrammes ainsi obtenus se classaient toujours dans l'une ou l'autre des deux catégories suivantes :

1ère catégorie : diagramme formé de deux segments de droite de pentes différentes et définies.

2ème catégorie : diagramme formé de trois segments de droite de pentes différentes et définies.

II-2 - RESULTATS -

Nous allons, à l'aide de quelques séries de catalyseurs, illustrer chacune de ces deux catégories.

1° - Première catégorie de résultats :

- a) Série de catalyseurs Co-Mo/Al₂O₃ avec {Co} = 1,692.10⁻⁴ atomes gramme par gramme de solide. (Figure II₁).
- b) Série de catalyseurs Co-Mo/Al₂O₃ avec {Co} = 3,384.10⁻⁴ atomes gramme par gramme de solide. (Figure II₂).
- c) Série de catalyseurs Co-Mo/Al₂O₃ avec {Co} = 5,076.10⁻⁴ atomes gramme par gramme de solide. (Figure II₃).

A chaque fois, le diagramme $\{O\} = f(\{Mo\})$ se compose de deux segments de droite de pentes différentes :

- pour $0 < \{Mo\} < 4 \{Co\}$ segment de droite de pente voisine de 1 atome d'oxygène par atome de molybdène.

- pour $\{Mo\} > 4 \{Co\}$ segment de droite de pente comprise entre 1,40 et 1,60 atomes d'oxygène par atome de molybdène. Cette pente est la même que celle obtenue pour les échantillons imprégnés à molybdène seul et réduits à la température de 600°C (cf figure n°I₃, courbe n°1).

2° - Deuxième catégorie de résultats :

- a) Série de catalyseurs Co-Mo/Al₂O₃ avec {Co} = 0,423.10⁻⁴ atomes gramme par gramme de solide. (Figure II₄).
- b) Série de catalyseurs Co-Mo/Al₂O₃ avec {Co} = 0,846.10⁻⁴ atomes gramme par gramme de solide. (Figure II₅).

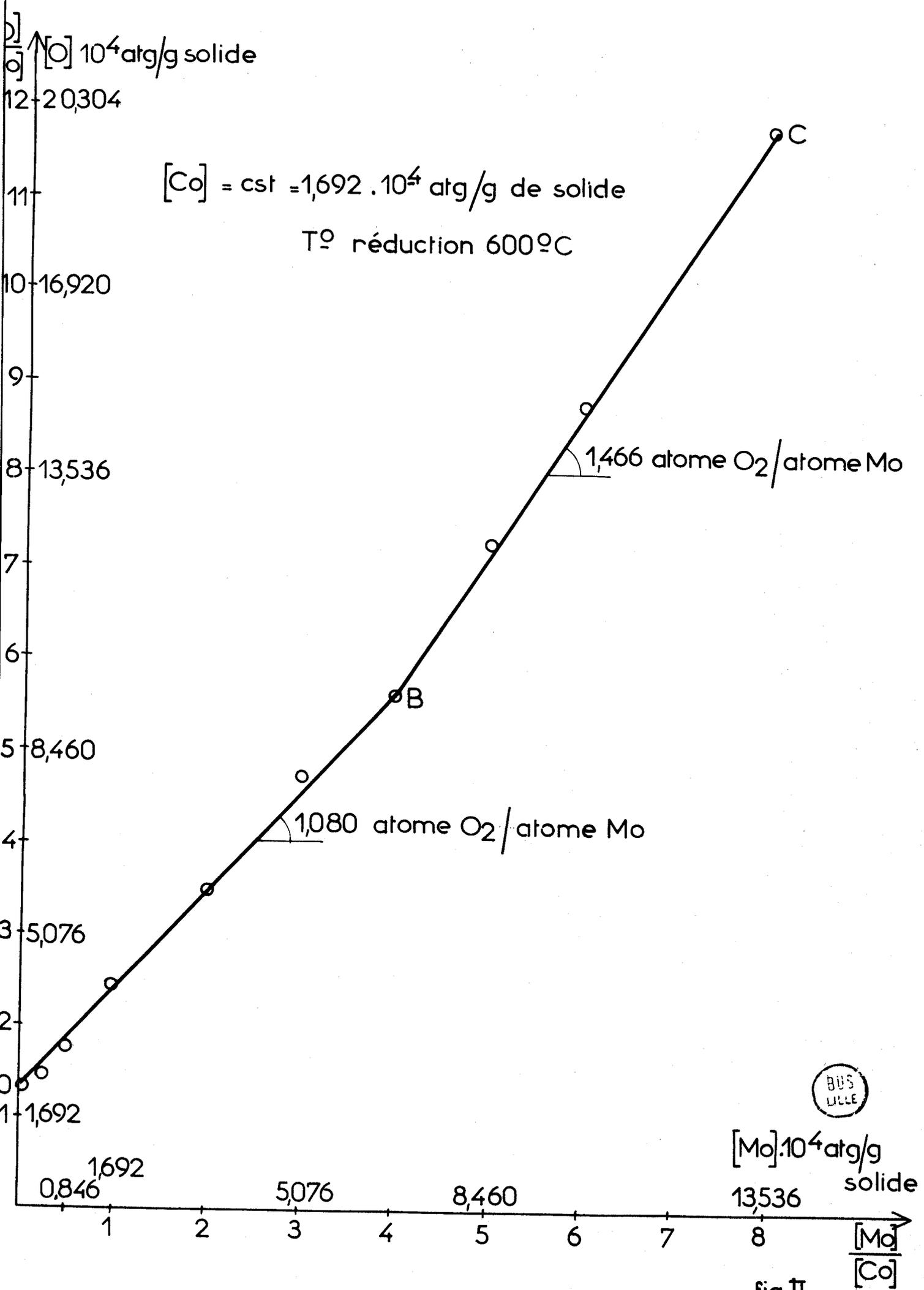
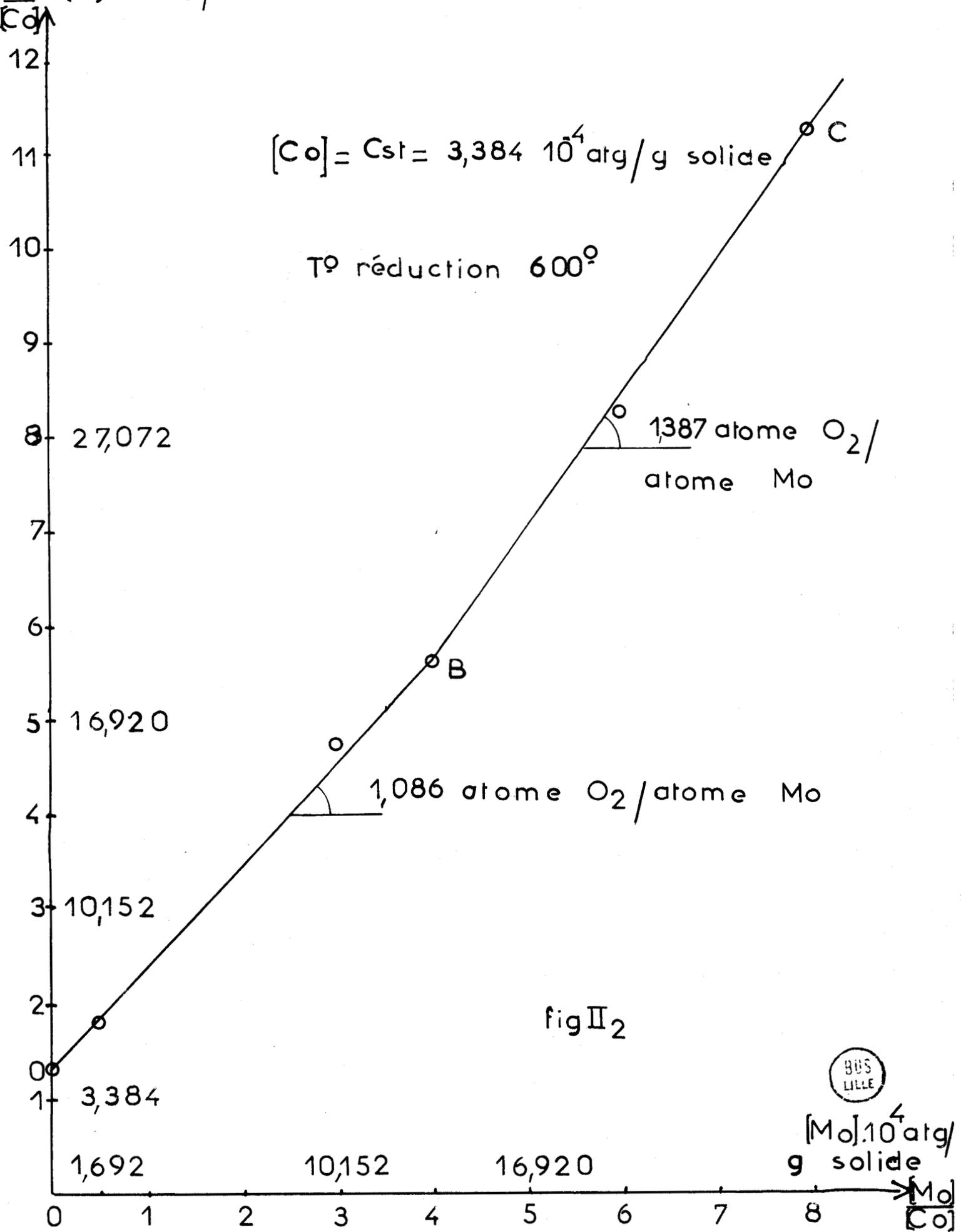


fig II₁

$[O]$ $[O] \cdot 10^4$ atg/g de solide



$[O] \cdot 10^4$ atg/g de solide

$[Co] = \text{cst} = 5,076 \cdot 10^{-4}$ atg/g de solide

T₉ réduction 600°C

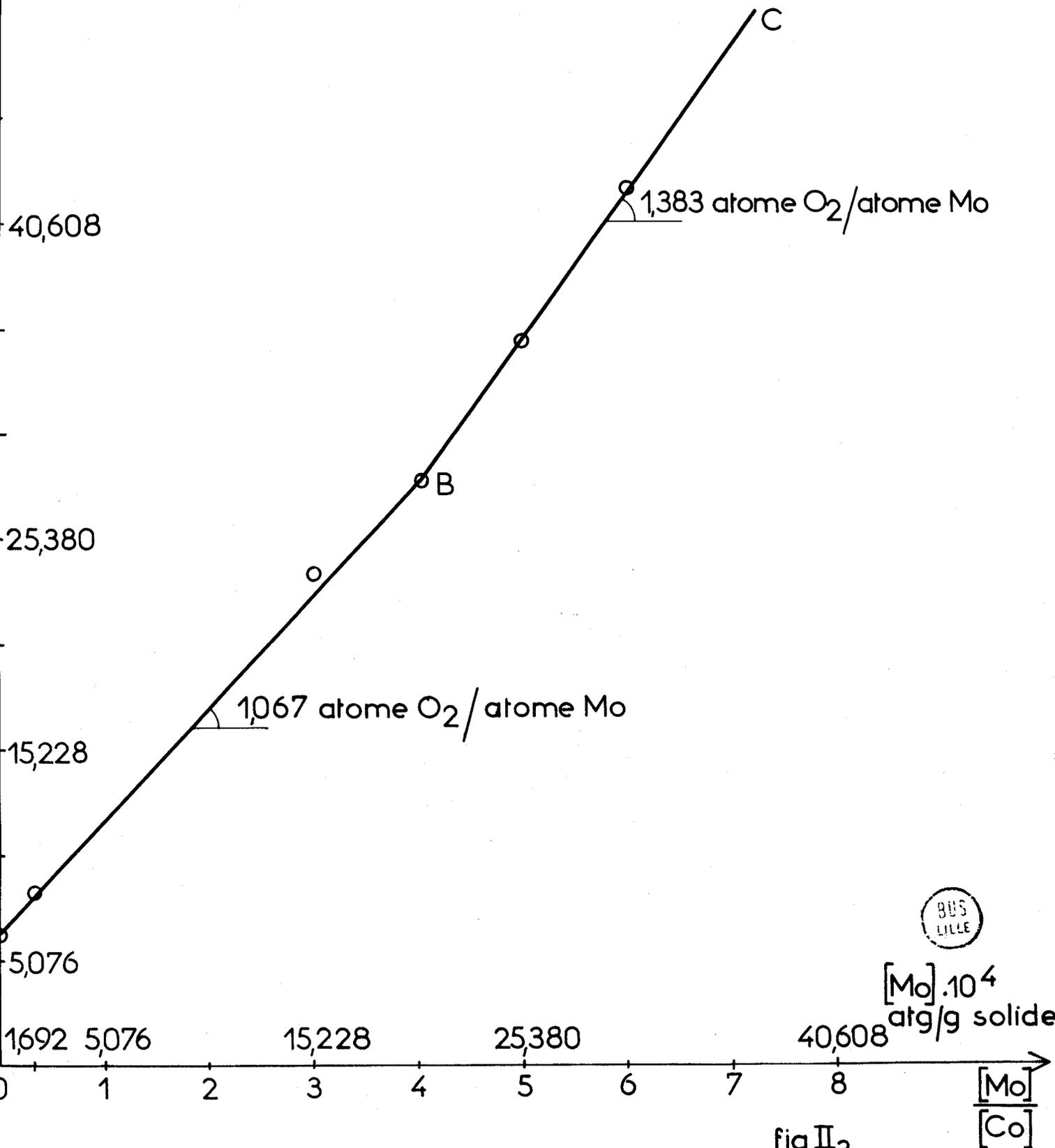
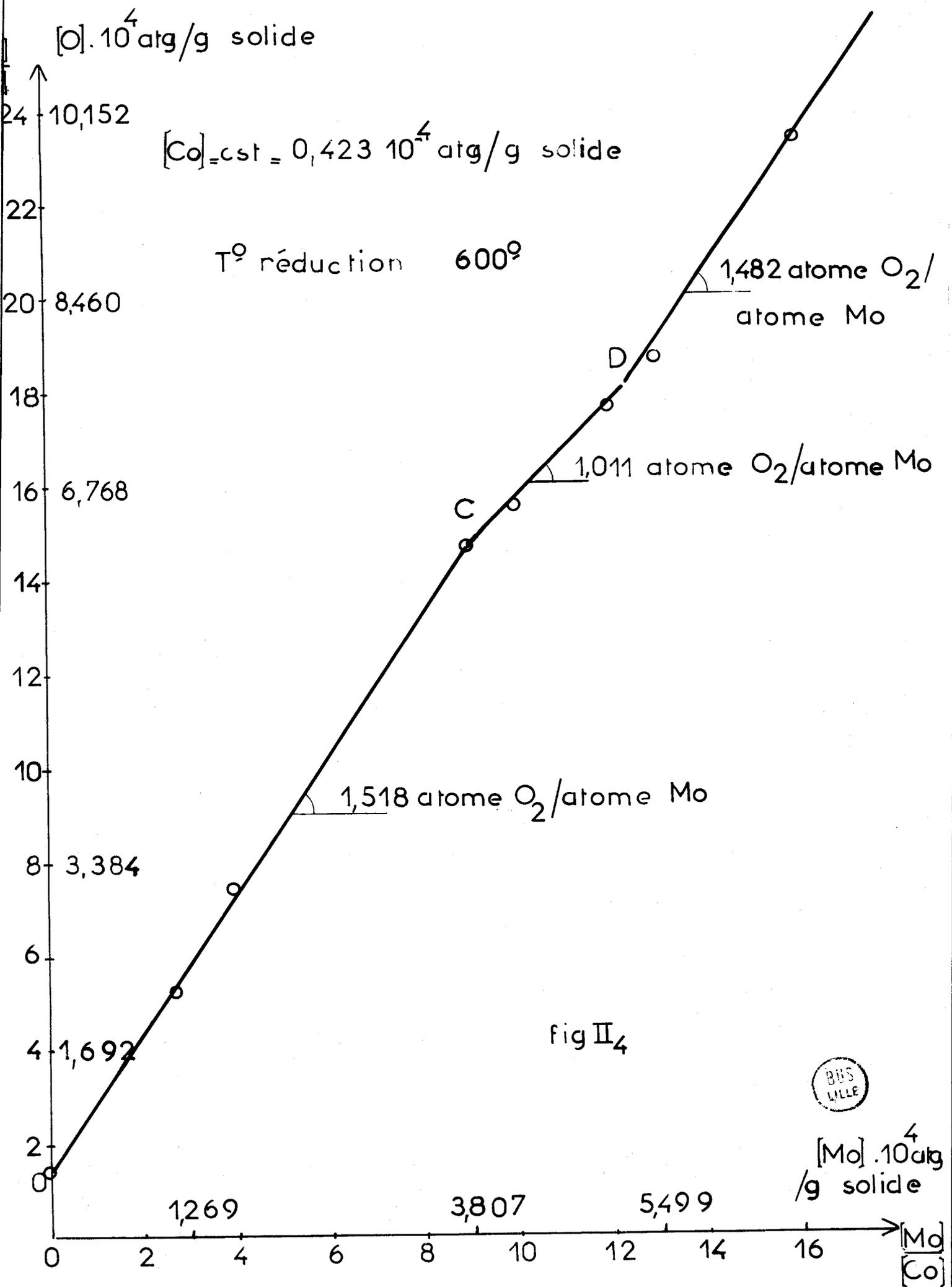
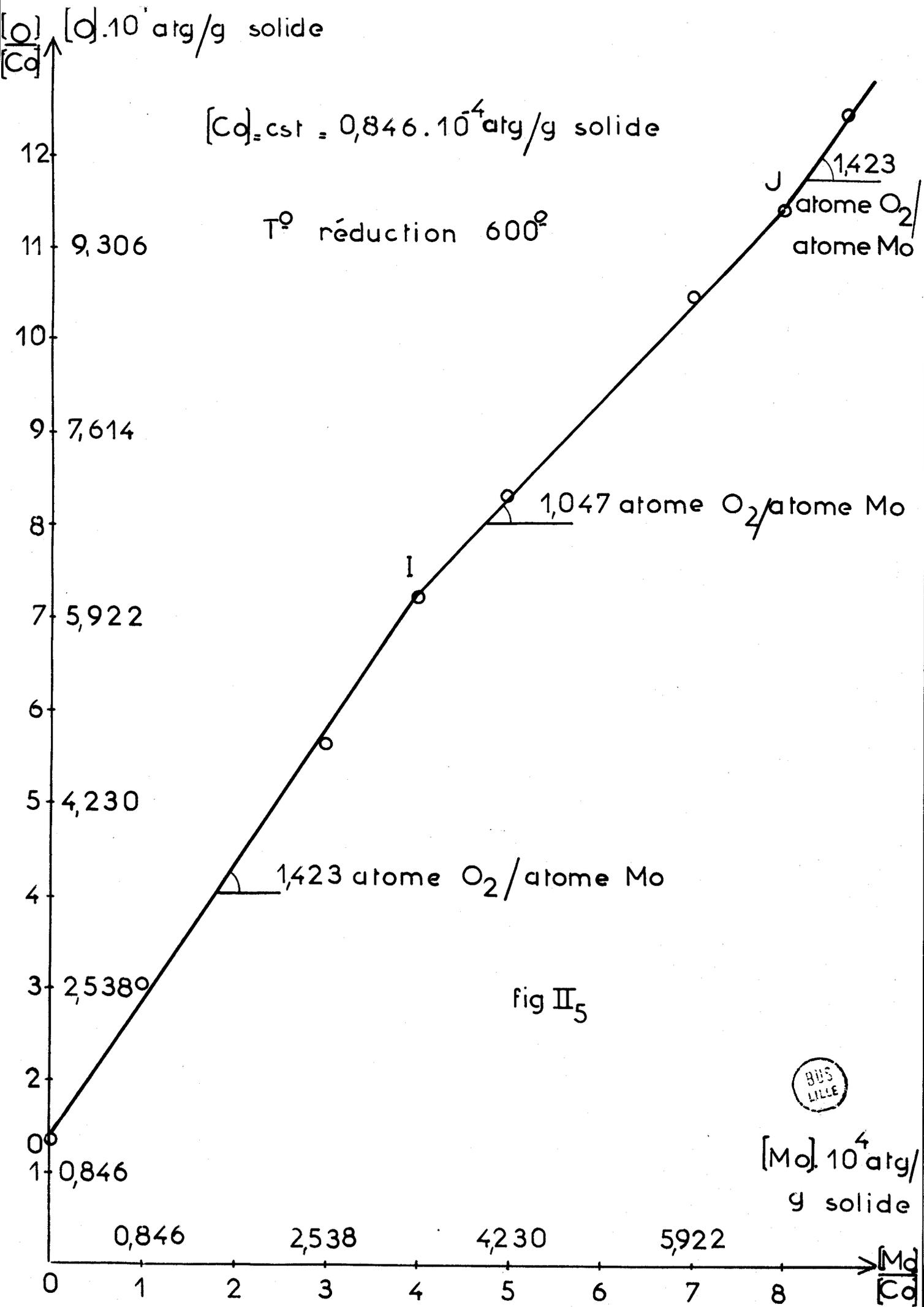


fig II₃





Les diagrammes de cette deuxième catégorie se composent de trois segments de droite :

- un segment de droite de pente comprise entre 1,40 et 1,60 atomes d'oxygène par atome de molybdène.
- un segment de droite de pente voisine de 1 atome d'oxygène par atome de molybdène.
- à nouveau, un segment de droite de pente comprise entre 1,40 et 1,60 atomes d'oxygène par atome de molybdène.

L'obtention de tels résultats et, en particulier, la possibilité de classer chaque diagramme dans l'une ou l'autre catégorie, suggère qu'il existe entre l'oxygène, le cobalt et le molybdène, un nombre limité de combinaisons. Les valeurs des pentes, ordonnées à l'origine et coordonnées des points anguleux sont autant de renseignements utiles à la discussion de ces combinaisons.

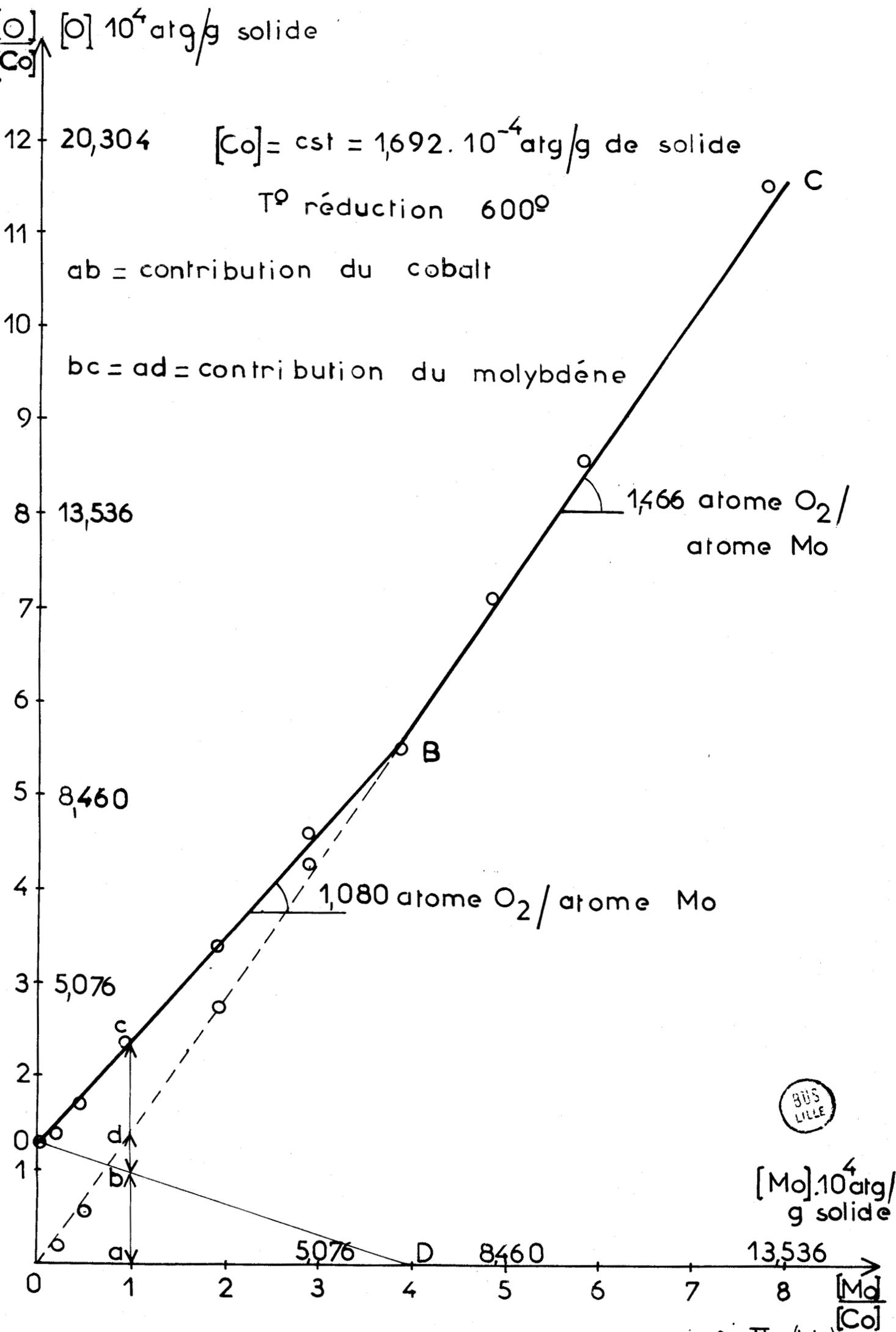
II-3 - INTERPRETATION ET DISCUSSION STOECHIMETRIQUE -

1° - Première catégorie de résultats :

Quelle que soit la teneur en cobalt des échantillons, les segments BC sont alignés avec l'origine des coordonnées. Ils sont portés par la droite d'équation $\{O\} = \beta \{Mo\}$, correspondant au molybdène seul. Un tel comportement est donc identique à celui d'échantillons ne supportant que du molybdène. Cela signifie que le cobalt est complètement masqué à la chimisorption de l'oxygène.

D'autre part, la rupture de pente au point B a toujours lieu pour $\frac{\{Mo\}}{\{Co\}} = 4$. Nous en déduisons que la dissimulation totale du cobalt ne se produit que lorsqu'il y a quatre fois plus de molybdène. Les segments de droite OB de tels diagrammes sont représentatifs de la dissimulation progressive du cobalt par le molybdène.

Si nous considérons que la contribution du cobalt à la chimisorption d'oxygène décroît linéairement depuis $\{Mo\} = 0$ jusqu'à $\{Mo\} = 4\{Co\}$ du fait de cette dissimulation progressive, nous pouvons déterminer, pour chaque échantillon, la contribution du molybdène à la chimisorption en enlevant de la contribution totale celle du cobalt encore accessible. En comparant ces contributions calcu-



lées, avec les contributions théoriques du molybdène seul pour la température de réduction de 600°C (cf figure n° I₃, courbe n°1) nous constatons qu'elles sont égales. Les nouveaux points obtenus pour $0 < \{Mo\} < 4 \{Co\}$ s'alignent avec ceux de $\{Mo\} > 4 \{Co\}$ (figure II₁ bis).

Nous avons ainsi mis en évidence, à l'aide de cette première catégorie de diagrammes, deux comportements du cobalt vis-à-vis du molybdène.

- Premier comportement : $0 < \{Mo\} < 4 \{Co\}$

Le molybdène introduit rend le cobalt progressivement inaccessible à la chimisorption d'oxygène.

- Deuxième comportement : $\{Mo\} > 4 \{Co\}$

Le cobalt est complètement inaccessible. Le molybdène contribue seul et en totalité à la chimisorption d'oxygène.

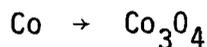
2° - Deuxième catégorie de résultats :

Les deux derniers segments de droite correspondent aux comportements décrits ci-dessus, et une construction similaire à celle de la figure II₁ bis, rend compte de l'existence de ces mêmes comportements (figure II₅ bis) :

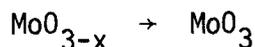
- dissimulation progressive du cobalt à la chimisorption d'oxygène.
- dissimulation totale du cobalt.

La pente et l'ordonnée à l'origine du premier segment de droite sont caractéristiques de l'indépendance totale du cobalt et du molybdène vis-à-vis de la chimisorption d'oxygène. Toutes les valeurs de chimisorption d'oxygène pour cette première partie des diagrammes sont séparables en deux contributions :

- une contribution toujours constante due au cobalt métallique lors de la transformation intégrale



- une contribution due au molybdène lors de la transformation



avec $x = 1,4$ à $1,6$ après réduction à 600°C.

Cette fois encore, nous avons mis en évidence un certain nombre de comportements distincts du cobalt vis-à-vis du molybdène.

- Premier comportement :

Le molybdène et le cobalt contribuent séparément à la chimisorption d'oxygène.

- Deuxième comportement :

A partir d'une certaine teneur en molybdène variable avec la teneur en cobalt déposé, ce dernier devient progressivement inaccessible à la chimisorption d'oxygène.

- Troisième comportement :

En continuant à augmenter les teneurs en molybdène déposé, on provoque l'inaccessibilité complète du cobalt. Le molybdène contribue seul et en totalité à la chimisorption d'oxygène.

Remarque : Nous avons parlé d'accessibilité, de dissimulation du cobalt à la chimisorption d'oxygène. Nous avons démontré que cette dissimulation est liée à la présence du molybdène. Mais nous n'avons pas précisé le rôle exact du molybdène lors de cette dissimulation. Deux hypothèses peuvent être émises : il s'agit

- soit d'un simple recouvrement physique du cobalt par le molybdène, au moment de l'imprégnation du catalyseur.

- soit d'une mobilisation du cobalt par le molybdène dans une nouvelle espèce chimique.

Nous reviendrons sur ce point dans la suite de cet exposé.

II-4 - CONCLUSION -

Nos résultats ont laissé apparaître deux faits :

1° - L'absence totale d'incorporation du cobalt dans le support pour former des phases mixtes du type aluminate de cobalt.

2° - L'existence d'un nombre limité de comportements distincts du cobalt vis-à-vis du molybdène.

Nous nous sommes bornés, jusqu'à présent, à constater l'apparition et la reproductibilité de ces comportements pour des gammes bien distinctes de concentration en cobalt et en molybdène. Nous n'avons pas encore cherché à définir les relations exactes qui interviennent entre le cobalt et le molybdène. C'est l'objectif que nous visons dans la suite de l'exposé.

--0000000--

DEUXIEME PARTIE

—○○○○○○—

EXPLOITATION DES RESULTATS

CHAPITRE I

DISCUSSION GÉOMÉTRIQUE - MISE EN FORME DES RÉSULTATS

I-1 - INTRODUCTION -

L'impossibilité d'exploiter davantage nos résultats nous a conduit à nous poser le problème de leur "mise en forme". Nous avons jusqu'ici adopté un système de représentation parfaitement adapté à notre intention de départ, qui était une mise en évidence de l'existence d'un certain nombre de comportements du cobalt vis-à-vis du molybdène déposés sur l'alumine. Ce but ayant été atteint, il nous fallait penser à un autre mode de représentation pour interpréter ces comportements.

Nous avons pensé que cette étude ne serait possible qu'à partir d'une synthèse de tous nos résultats. Cette synthèse ne pourrait être réalisée qu'en considérant l'évolution de la chimisorption d'oxygène en fonction, non plus de teneurs variables d'un seul, mais des deux éléments supportés.

Nous avons représenté l'ensemble de nos résultats pour une température donnée de réduction, par un diagramme ternaire dont les axes désignent les nombres d'atomes gramme de cobalt déposé, de molybdène déposé et d'oxygène chimisorbé, rapportés à 1 gramme de solide et représentés respectivement par {Co}, {Mo} et {O}.

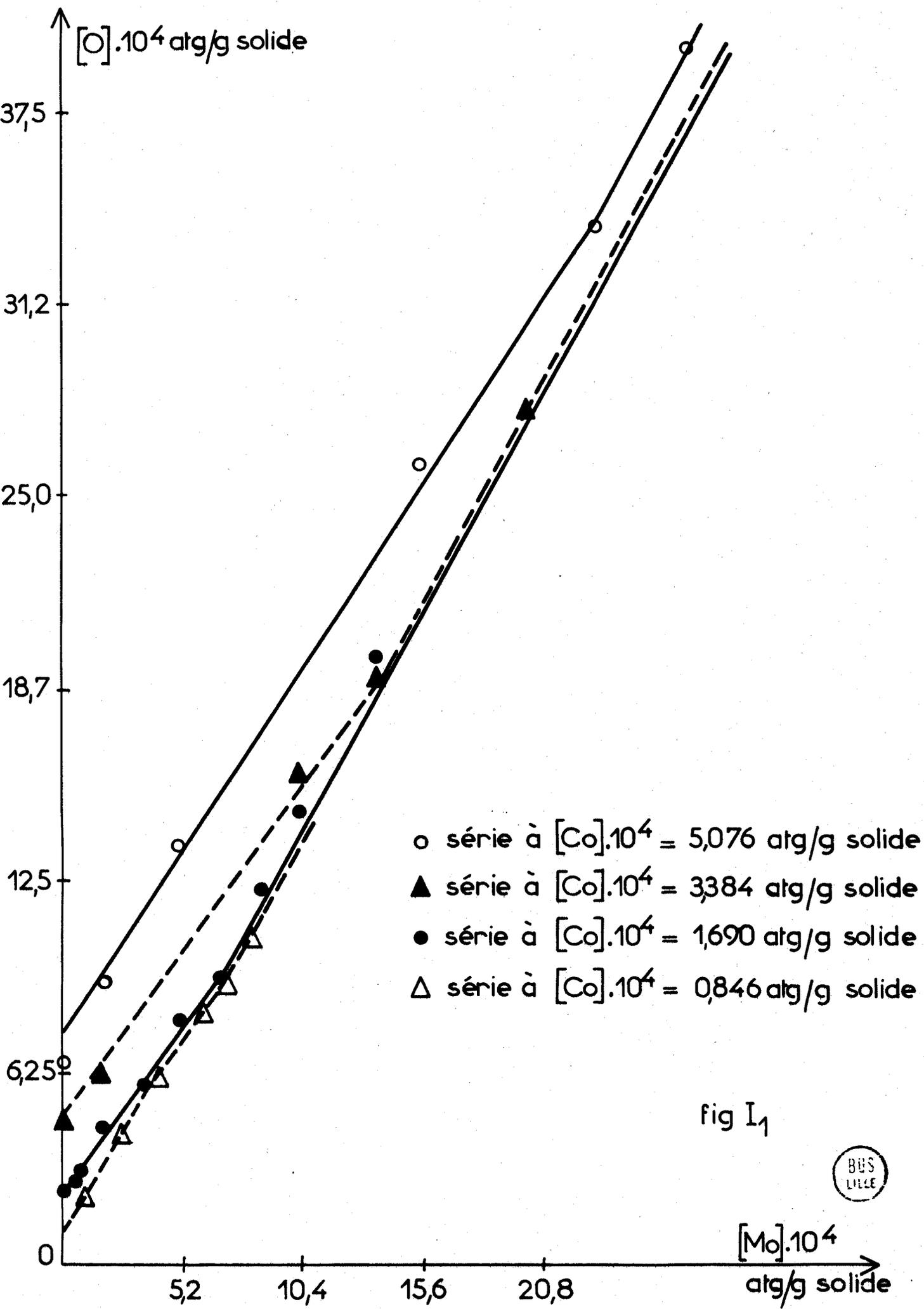


fig I₁



I-2 - ETUDE DES DIAGRAMMES $\{O\} = f(\{Mo\})$ à $\{Co\} = \text{cst}$ et $\{O\} = f(\{Co\})$ à $\{Mo\} = \text{cst}$ -

1° - Diagramme $\{O\} = f(\{Mo\})$ à $\{Co\} = \text{cst}$:

Nous avons reporté sur le même diagramme tous les résultats expérimentaux précédents. Nous avons obtenu (figure I₁) une série de courbes représentatives des projections sur la plan $\{O\}$, $\{Mo\}$ des différentes sections du diagramme ternaire $\{O\}$, $\{Co\}$, $\{Mo\}$ par des plans $\{Co\} = \text{cst}$. Il ne nous a pas été possible de regrouper ces sections en familles de courbes et par conséquent de déterminer les différentes surfaces devant constituer le diagramme ternaire $\{O\} = f(\{Mo\}, \{Co\})$.

2° - Diagramme $\{O\} = f(\{Co\})$ à $\{Mo\} = \text{cst}$:

a) Présentation :

Pour établir ce diagramme (figure I₂), nous avons utilisé un certain nombre de valeurs obtenues par interpolation des diagrammes $\{O\} = f(\{Mo\})$ à $\{Co\} = \text{cst}$ (cf. chapitre II - première partie).

Les courbes du diagramme ainsi obtenu sont représentatives des projections sur le plan $\{O\}$, $\{Co\}$ de différentes sections de la surface tridimensionnelle $\{O\}$, $\{Co\}$, $\{Mo\}$ par des plans à $\{Mo\} = \text{cst}$.

b) Résultats :

On trouve sur ce diagramme quatre types de courbes :

- 1er Type : $\{Mo\} = \{O\}$ l'absorption d'oxygène par le cobalt seul donne lieu à une droite unique β .

- 2ème Type : Une famille de courbes formées de deux segments de droite parallèles à β EF et GH, raccordés entre eux par une courbe FG.

- 3ème Type : Une famille de courbes formées de deux segments LM et MN raccordés à un autre segment OP parallèle à β par une portion de courbe NO.

- 4ème Type : Même situation que précédemment, mais la portion de courbe a disparu ainsi que le segment MN.

[The text in this image is extremely faint and illegible. It appears to be a multi-paragraph document, possibly a letter or a report, with several lines of text visible across the page. The content cannot be transcribed due to the low contrast and blurriness of the scan.]

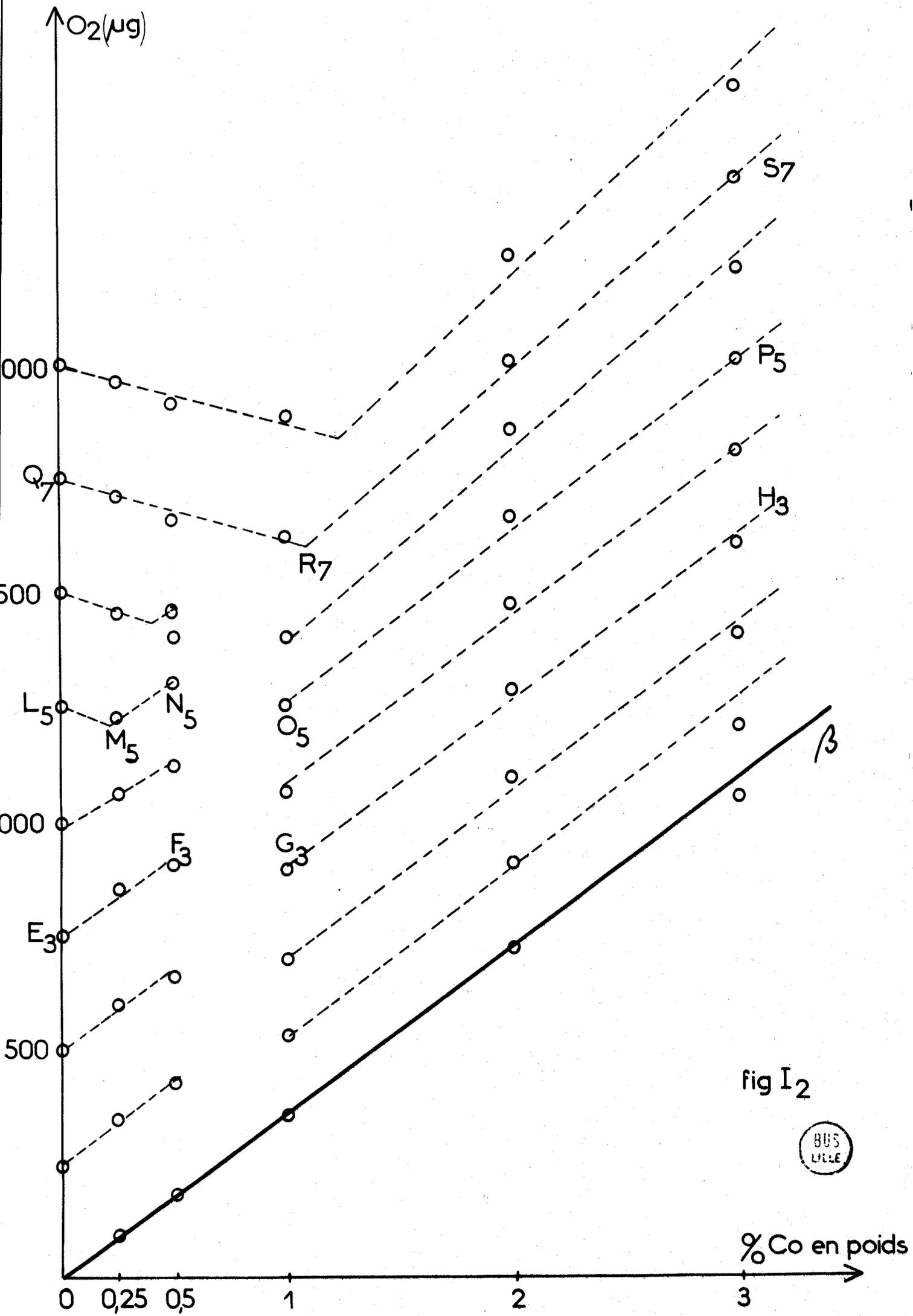


fig I₂



c) Points expérimentaux particuliers :

Sur notre diagramme nous avons fait figurer un certain nombre de points expérimentaux. Ils délimitent des zones de comportements différents du cobalt vis-à-vis du molybdène quant à la chimisorption d'oxygène. Il sera possible, à partir de ces points, de connaître l'allure des courbes limites auxquelles ils appartiennent. Les domaines correspondants seront donc parfaitement connus :

α) Points expérimentaux C, I, D et J (figure I₃) :

* Les points C et I caractérisent le début de la mobilisation du cobalt par le molybdène. Ces points appartiennent donc à la courbe limite entre les domaines d'indépendance totale -domaine n° I- et celui du début de mobilisation du cobalt par le molybdène -domaine n° IV-.

* Les points D et J caractérisent la fin de la mobilisation du cobalt par le molybdène. Ces points appartiennent donc à la courbe limite entre les domaines de mobilisation partielle -domaine n° IV- et celui de mobilisation complète du cobalt par le molybdène -domaine n° II-.

* Si nous traçons ces deux courbes limites en considérant que ce sont des droites, nous constatons qu'elles se rencontrent en un point A situé sur la droite molybdène seul. Ceci correspond au fait que, quelle que soit la teneur en cobalt considérée, nous ne pouvons, en ajoutant progressivement du molybdène, passer directement du domaine d'indépendance totale à celui de mobilisation complète du cobalt par le molybdène et, qu'à la limite, cette possibilité existe seulement lorsque $\{Co\} = 0$.

* Nous venons de voir que ces courbes sont des droites. Ainsi les domaines qu'elles séparent sont des plans. Ceci confirme le fait que toutes les courbes du diagramme sont rassemblées en familles de droites parallèles.

β) - Points expérimentaux B, U et T :

* Figure I₄ -

Les points B et J caractérisent la fin de la mobilisation du cobalt par le molybdène. Ces points appartiennent donc à la courbe limite entre deux domaines, dont l'un est celui de la mobilisation complète du cobalt par le molybdène -domaines n°II et n° V-.

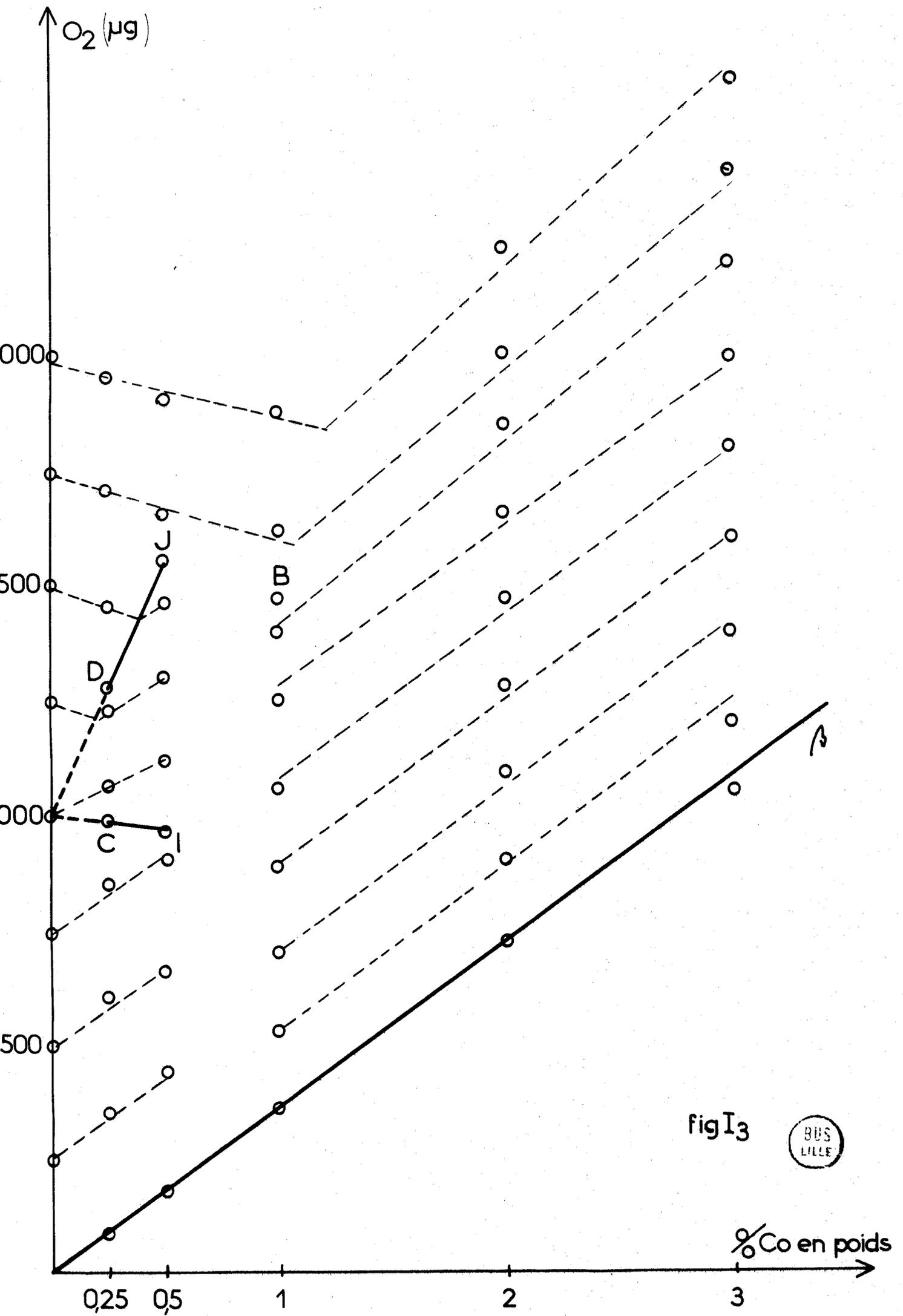


fig I₃



%Co en poids

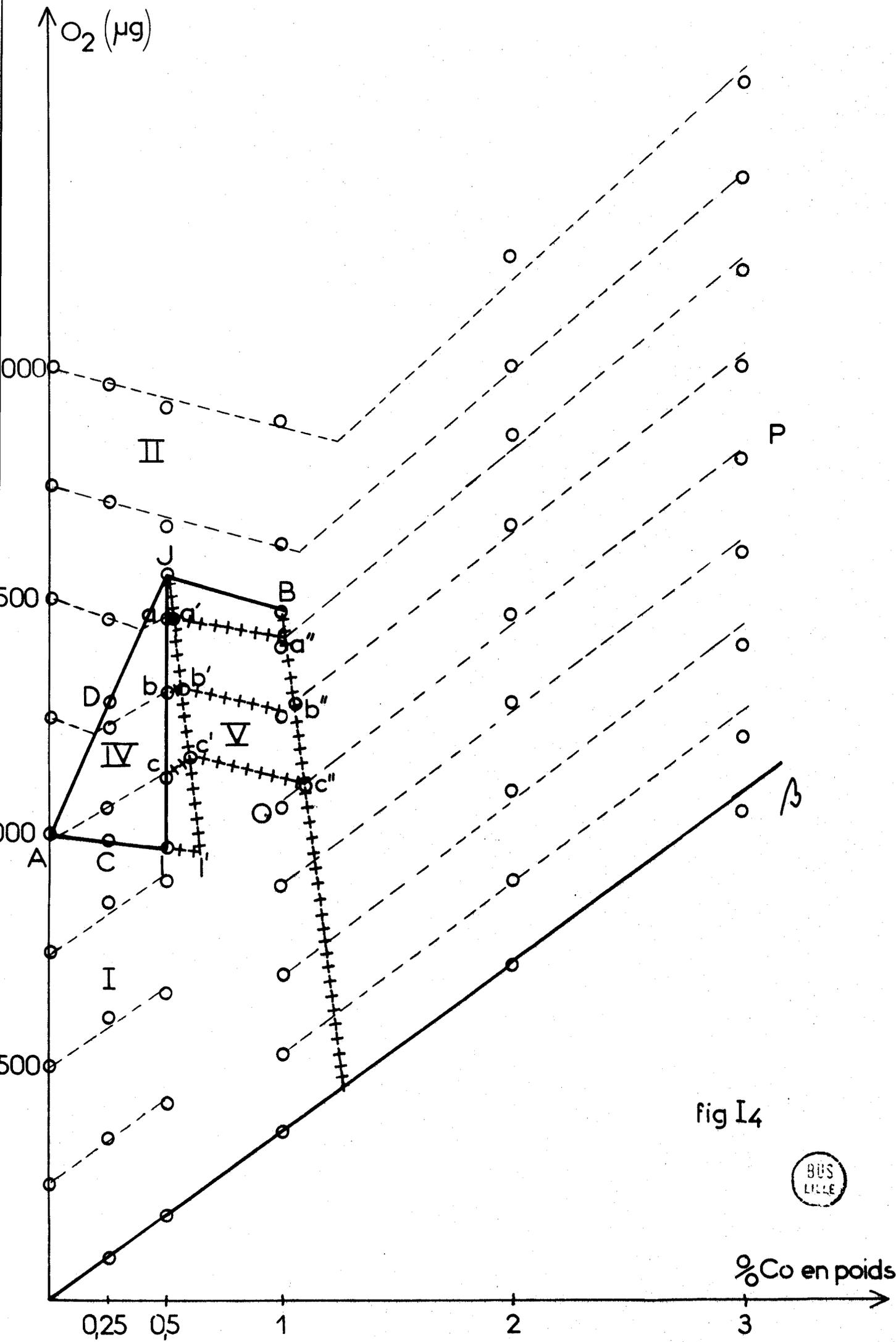


fig I4



$\%Co$ en poids

Or les points B et J sont également situés sur une courbe du diagramme puisqu'ils correspondent à la même teneur en molybdène. Donc la courbe JB est une droite. Les deux domaines situés de part et d'autre de JB sont donc des plans.

* Nous allons démontrer que la courbe limite entre les domaines n° IV et n° V ne peut être que la droite JI (figure I₄). Le risque d'indétermination réside dans le fait que la courbe AI, limite entre les domaines n° I et n° IV, pourrait se poursuivre au-delà du point I.

Considérons une nouvelle position de la droite JI: soit JI'. Les courbes du diagramme dans le domaine n° IV coupent JI' en a', b' et c'. Nous savons que le domaine n° V est un plan. Par conséquent, les courbes du diagramme dans le domaine n° V doivent être des droites.

D'autre part, ces droites doivent être parallèles à JB puisque, nous l'avons dit, JB est à la fois une courbe du diagramme et la droite limite entre les domaines n° II et n° V. Ainsi, à partir de a', b' et c', nous traçons des droites parallèles à JB. Elles coupent les droites OP du diagramme en des points a'', b'' et c'' situés tous au-delà de la concentration limite de 1% en poids de cobalt et ceci quelle que soit la position de I' au-delà de I.

Ce résultat impose que JI est bien la droite limite entre les domaines n° IV et n° V.

* Figure I₅ -

A partir des points a, b et c de la droite JI, nous traçons des droites parallèles à JB. Elles rencontrent les droites OP en a', b' et c' -obtenus tous par interpolation- d'abscisse 1% en poids de cobalt. En joignant B, a', b' et c', nous obtenons la limite entre les domaines n° V et n° III. Cette droite coupe β en K.

* Figure I₆ -

Quelle que soit la concentration en molybdène, il n'est pas possible en ajoutant progressivement du cobalt, de passer directement du domaine n° I au domaine n° III sans traverser le domaine n° V. A la limite, ce cas est réalisable seulement pour $\{Mo\} = 0$. Le point K est donc le point de convergence des domaines n° I, V et III et des limites séparant ces domaines.

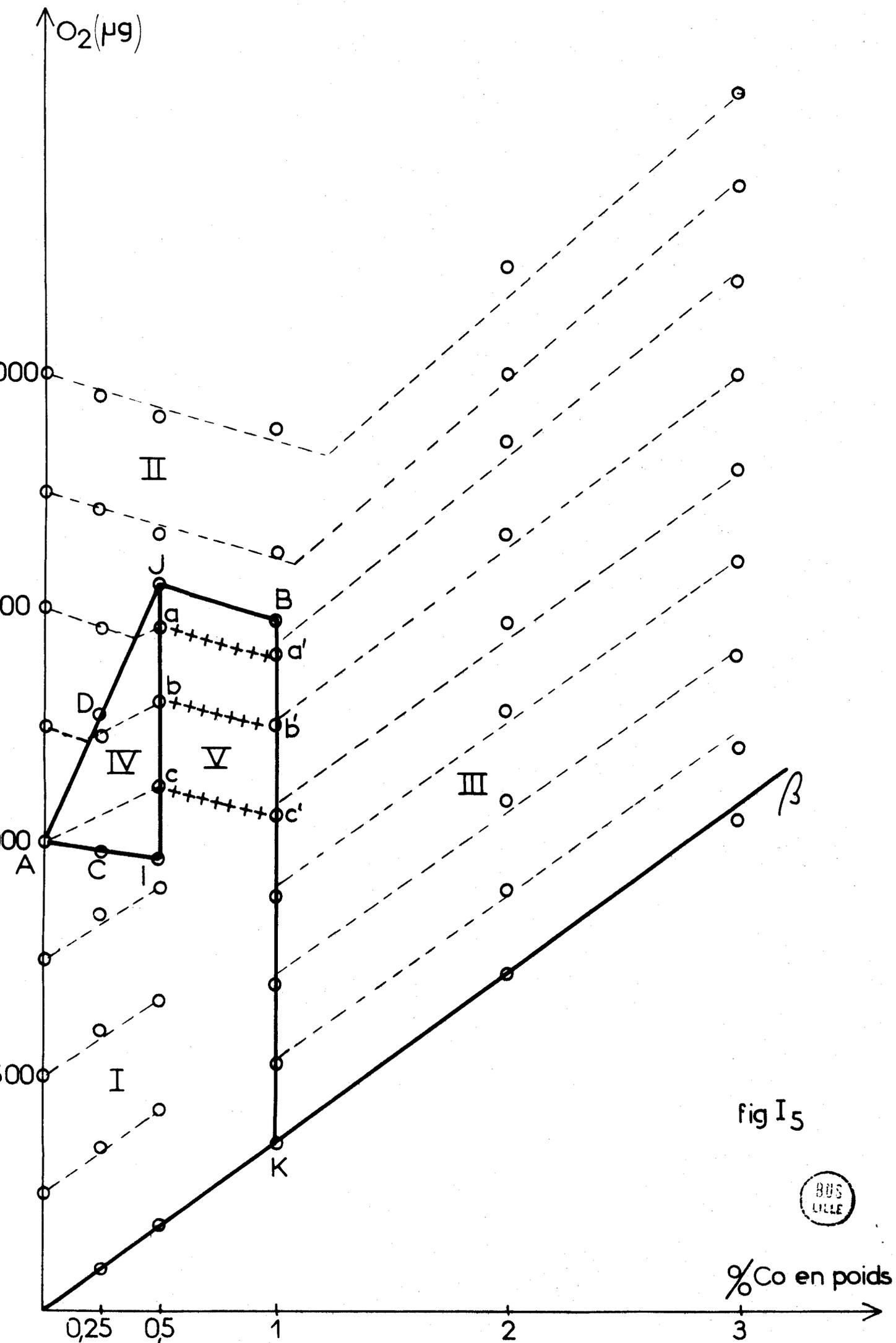


fig I 5



%Co en poids

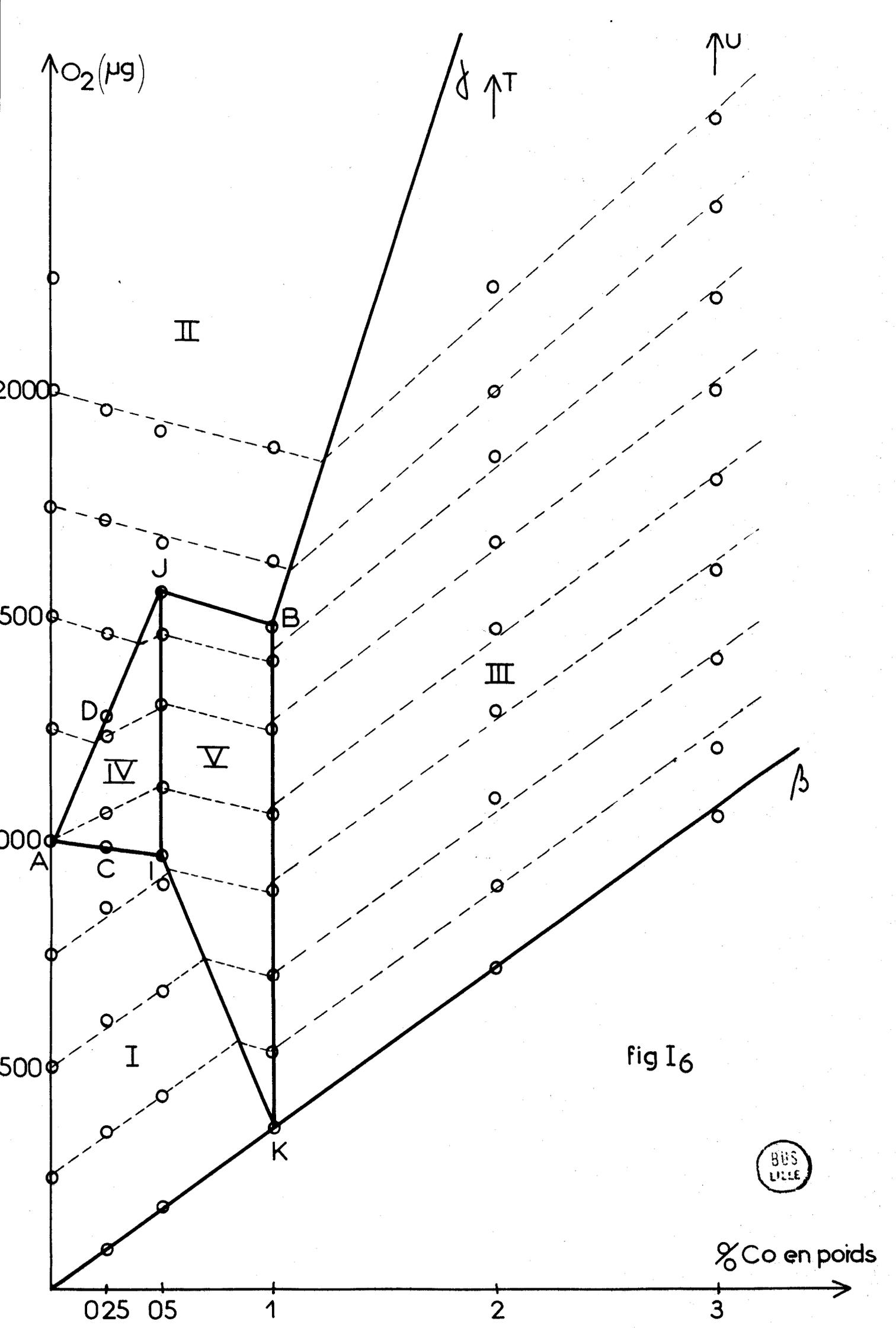


fig I6



$\% Co$ en poids

Le point I appartient aux deux droites limites séparant les domaines n° I et n° IV d'une part et n° V et n° IV d'autre part.

Ce point I appartient donc également à la courbe limite séparant les domaines n° I et n° V. Ainsi IK est la droite limite séparant ces deux domaines.

* Les points B, T et U correspondent pour des concentrations respectives de 1%, 2% et 3% de cobalt en poids, à la fin de la mobilisation du cobalt par le molybdène. Le point B appartient aux deux droites limites séparant les domaines n° V et n° II d'une part, et n° V et n° III d'autre part. Il appartient donc également à la courbe limite séparant les domaines n° II et n° III.

La droite γ joignant B, T et U et passant par l'origine est donc cette droite limite. Tous les points de cette droite vérifient la relation $\{Mo\} = 4\{Co\}$.

I-3 - ETABLISSEMENT D'UN DIAGRAMME TRIDIMENSIONNEL $\{O\} = f(\{Mo\}, \{Co\})$ -

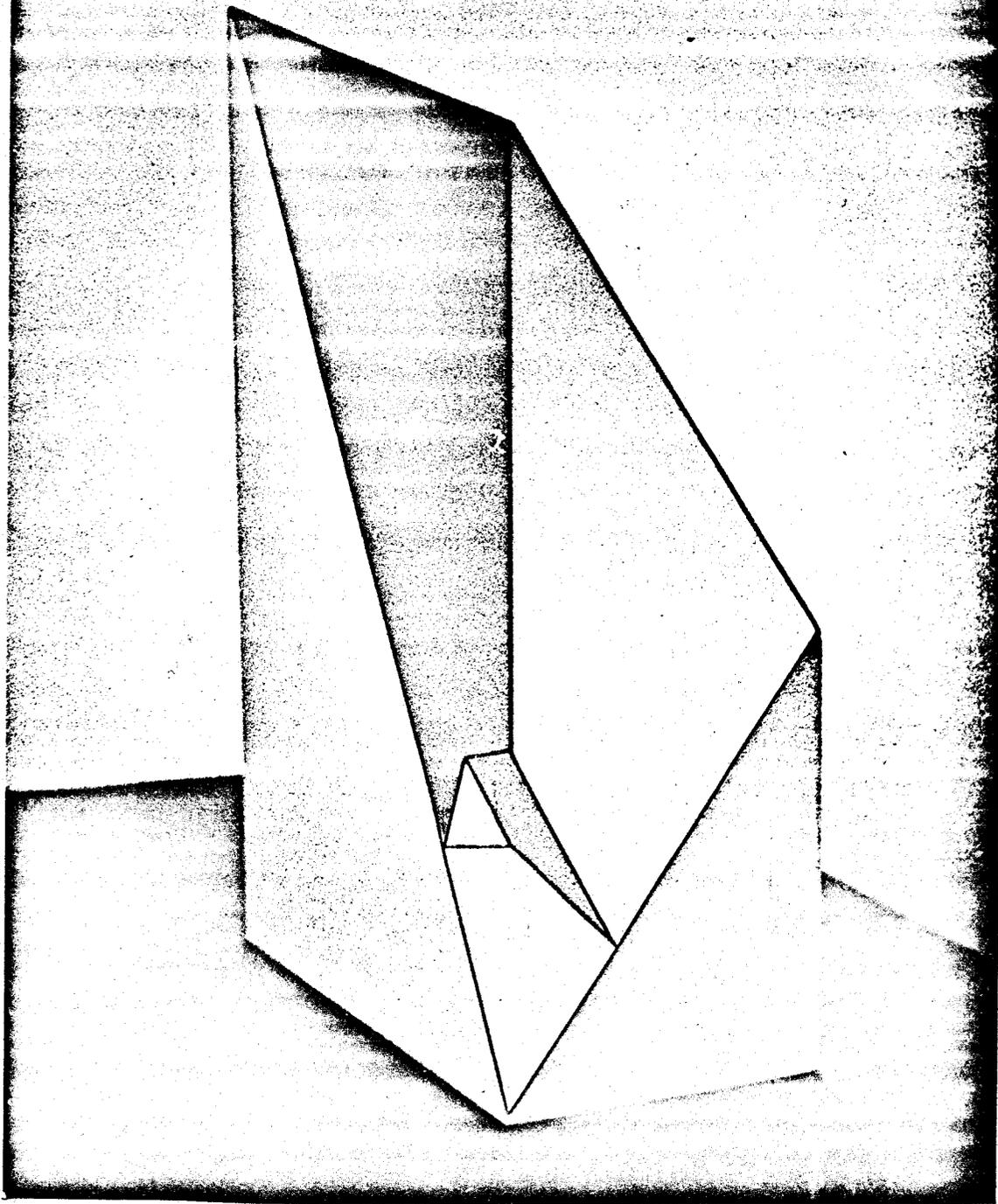
(figure I₇) -

L'obtention du diagramme précédent (figure I₆) justifie la forme et la description que nous donnons de la surface tridimensionnelle. Elle est constituée par la juxtaposition de cinq portions de plans et limitée par deux demi-droites.

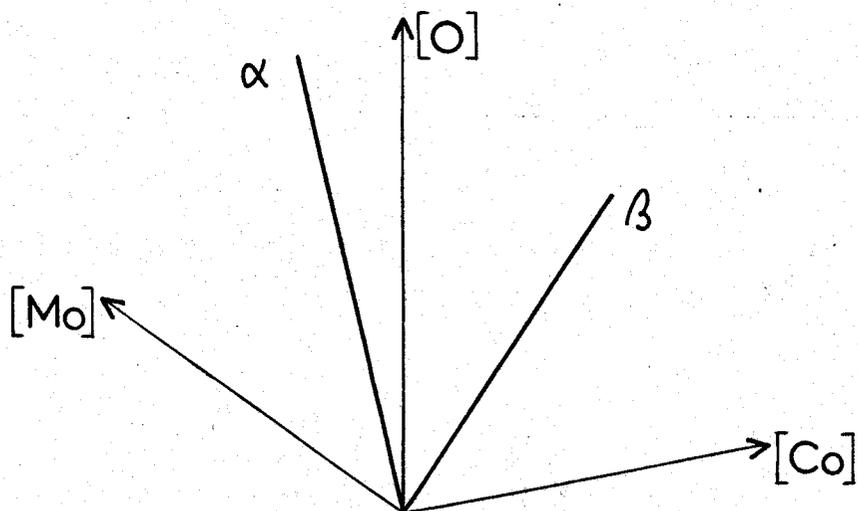
1) Dans le plan $\{O\}, \{Mo\}$ par une demi-droite α de pente variant avec la température de réduction.

2) Dans le plan $\{O\}, \{Co\}$ par une demi-droite β de pente invariable avec la température de réduction et égale à 1,33 atome gramme d'oxygène/atome gramme de cobalt.

DIAGRAMME TRIDIMENSIONNEL



TRIEDRE DE REFERENCE



BUS
LILLE

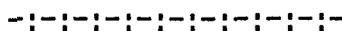
fig I7

I-4 - CONCLUSION -

La recherche de la meilleure représentation possible de tous nos résultats a donc abouti à l'établissement de ce que l'on peut appeler un pseudo diagramme de phases entre le cobalt et le molybdène. Les arguments que nous avons fait valoir ont été essentiellement d'ordre géométrique : ils nous ont permis de retrouver des comportements du cobalt vis-à-vis du molybdène bien définis et aussi de prévoir d'autres zones de comportements que l'exposé précédent n'avait pas fait entrevoir.

--0000000--

CHAPITRE II



DISCUSSION DES DIFFÉRENTS DOMAINES DU DIAGRAMME TRIDIMENSIONNEL

II-1 - INTRODUCTION -

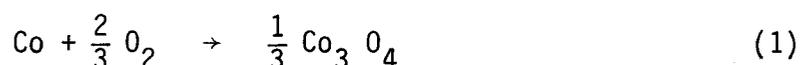
Le modèle obtenu conduit à deux constatations qui vont faciliter la discussion des différents domaines :

1° - Le diagramme ne fait apparaître aucune discontinuité dans sa construction. Nous pouvons donc appliquer à ce genre de représentation le même raisonnement que celui utilisé pour l'exploitation de diagrammes de phases classiques.

2° - Les différents domaines sont des plans. Il en résulte que les phases présentes à l'intérieur de ces domaines sont stables.

II-2 - COBALT SEUL -

Ce cas correspond à la droite β . La sorption d'oxygène par atome de cobalt est constante et indépendante de la concentration superficielle du cobalt. On en déduit que, dans les conditions opératoires adoptées, tous les atomes de cobalt sont également accessibles à l'oxydation et à la réduction. De la valeur de la pente on déduit que la quantité d'oxygène fixé est de 1,33 atomes par atome de cobalt. L'interprétation la plus probable de ce résultat est que, à l'état réduit, le cobalt a le degré d'oxydation 0 et que la réaction d'oxydation est :



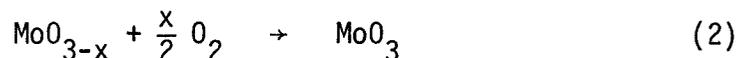
conformément à Dalmon (12). La formule Co_3O_4 correspond à un composé massif de structure spinelle, mais la présence d'alumine γ est favorable à la formation d'une monocouche d'atomes de cobalt à la surface sous forme de grains plus ou moins gros, les phases Co et Co_3O_4 étant stables dans les conditions opératoires que nous utilisons et sous forme d'une monocouche d'atomes de cobalt.

Par contre, l'incorporation de cobalt dans l'alumine, sous forme de CoAl_2O_4 , est exclue, le cobalt sous cette forme n'étant pas réductible dans les conditions opératoires utilisées. Une telle incorporation a déjà été signalée (6), mais il convient de remarquer que, dans notre cas, le support a été calciné à 800°C ce qui permet une reconstitution de la surface défavorable à une réaction avec le cobalt déposé.

II-3 - MOLYBDENE SEUL -

Ce cas correspond à la droite α . Là aussi, tous les atomes de molybdène sont également accessibles à l'oxydation et à la réduction sans que cela permette de préjuger de l'état de dispersion du molybdène.

Le molybdène sous oxygène à 300°C est sous forme MoO_3 . La pente de la droite α permet d'écrire la réaction d'oxydation :



avec x variant en fonction de la température de réduction et prenant les valeurs

0,7 - 1 - 1,5 atomes d'oxygène par atome de molybdène, respectivement à 450°C - 500°C et 600°C.

Si la valeur $x = 1$ atome d'oxygène par atome de molybdène peut correspondre à MoO_2 , les valeurs 0,7 et 1,5 ne semblent pas correspondre à des phases massives connues. On peut envisager que ces valeurs s'appliquent soit à un mélange de phases superficielles stoechiométriques (13-16-17), soit à des phases non stoechiométriques (18). De toute façon, il s'agit de phases en équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse en présence, puisque le degré de réduction ne dépend pas de la concentration superficielle en molybdène. Mais la phase gazeuse est relativement mal définie car elle contient, non seulement de l'hydrogène sous une pression voisine de 1 atmosphère, mais de la vapeur d'eau dont l'élimination hors des pores par diffusion est très lente. Quelle que soit l'interprétation de x que nous ne pouvons préciser, le résultat essentiel pour la suite de la discussion est que x a, pour une température de réduction donnée, une valeur indépendante de la concentration superficielle en molybdène.

II-4 - COBALT ET MOLYBDENE DEPOSES SIMULTANEMENT -

Par l'intermédiaire du diagramme tridimensionnel précédent, nous avons mis en évidence un certain nombre de domaines de concentration en cobalt et en molybdène. L'utilisation de la méthode des moindres carrés, adaptée à l'ensemble de nos résultats expérimentaux, nous a permis de confirmer que ces domaines étaient bien des plans et répondaient bien aux équations proposées.

1° - Domaine n° I :

Dans ce domaine, la quantité d'oxygène adsorbé est la somme des contributions du cobalt et du molybdène calculées conformément aux équations chimiques (1) et (2). Tout se passe donc comme si le cobalt et le molybdène réagissaient indépendamment avec l'oxygène. Il est normal que cette indépendance réciproque du cobalt et du molybdène se manifeste pour les plus faibles valeurs de leurs concentrations.

2° - Domaine n° II :

Dans ce domaine, la quantité d'oxygène adsorbé ne dépend pas de la teneur en cobalt. Le cobalt est entièrement dissimulé à la réduction (ou à l'oxydation) par le molybdène et n'a aucune influence sur les propriétés de celui-ci.

Il est normal que cette dissimulation intervienne pour des valeurs de concentrations faibles pour le cobalt et élevées pour le molybdène. Le domaine n° II est limité du côté des fortes concentrations en cobalt, par une droite γ passant par l'origine, correspondant à quatre atomes de molybdène par atome de cobalt. Il faut donc quatre atomes de molybdène pour dissimuler un atome de cobalt.

3° - Domaine n° III :

L'équation du plan représentatif du domaine n° III est, en utilisant les concentrations en atome gramme par unité de surface :

$$\{O\} = 1,17 \{Mo\} + 1,33 \{Co\}$$

Les deux interprétations les plus simples que l'on peut envisager sont les suivantes :

a) On peut supposer que le cobalt en forte concentration modifie les propriétés du molybdène. Mais il serait surprenant que cette modification cesse brusquement à la frontière entre le domaine n° II et le domaine n° III, puisque, comme nous venons de le voir dans le domaine n° II, la concentration du cobalt n'a alors aucune influence sur les propriétés du molybdène. D'autre part, l'équation (1) implique la présence de proportions définies de Co^{2+} et de Co^{3+} dans l'état oxydé. Cette présence n'est réalisée qu'à la faveur de la structure spinelle. Il est difficile de penser que le cobalt puisse interagir avec le molybdène sans que la structure spinelle soit fortement perturbée.

b) L'équation du plan représentatif du domaine n° III peut être mise sous la forme suivante :

$$\{O\} = 1,5 \{Mo\} + 1,33 \left(\{Co\} - \frac{\{Mo\}}{4} \right)$$

Cette forme fait apparaître l'hypothèse que tout le molybdène est réduit et oxydé indépendamment du cobalt comme dans les domaines n° I et n° II, mais serait intégralement utilisé à dissimuler du cobalt. On aurait donc simultanément à la surface du cobalt libre et du cobalt dissimulé, par tout le molybdène, jusqu'à la droite γ limite avec le domaine n° II où il n'y a plus de cobalt libre. Cette interprétation semble plus plausible que la précédente. Il est temps maintenant de définir plus précisément ce que nous entendons par "cobalt dissimulé".

4° - Interprétation chimique : Formation d'un complexe superficiel de cobalt et de molybdène.

En supposant que Co_3O_4 forme sur le support une monocouche, on calcule qu'un atome de cobalt occupe sur la surface du support entre 10 à 17 Å² selon la face du réseau spinelle utilisé. Or, au point A limite entre les domaines n° I et n° III, il n'y a pratiquement pas de molybdène et chaque atome de cobalt dispose d'une aire de 160 Å². Il n'y a donc pas saturation de la surface en cobalt.

En supposant de même que sur le support MoO_3 ait la même structure en couche que sous forme massive, c'est-à-dire des rangées parallèles d'octaèdres de MoO_6 (les six oxygènes occupent les coins et le molybdène le milieu de chaque octaèdre) et qu'une seule couche de cette structure soit disposée sur le support, un atome de molybdène occupe sur la surface une aire de 8 Å². Or, au point B limite entre les domaines n° I et n° II, il n'y a pratiquement pas de cobalt et chaque atome de molybdène dispose d'une aire de 40 Å². Là encore, il n'y a donc pas saturation de la surface en molybdène.

Nous en concluons que, si aux points A et B l'indépendance entre le cobalt et le molybdène cesse, ce n'est pas parce que la place manque sur le support, sauf si on admet que 80 à 95% de la surface du support est inaccessible du fait de la porosité. Cette dernière hypothèse est peu vraisemblable car une fraction des atomes déposés devrait alors se perdre dans les pores et devenir inaccessible à la réduction et à l'oxydation, ce qui n'est pas le cas. Il est d'autre part remarquable que la limite entre les domaines n° II et n° III correspond à un rapport constant $\frac{\{\text{Mo}\}}{\{\text{Co}\}} = 4$ et notamment lorsque plusieurs couches sont superposées sur le support. Il est donc probable que le phénomène de dissimulation du cobalt par le molybdène n'est pas dû à un simple recouvrement du cobalt par le molybdène, mais à une véritable réaction chimique aboutissant, lors de l'imprégnation, à la formation d'un composé du type Mo_4CoO_x .

Cette réaction pourrait être la formation au moment de l'imprégnation d'un hétéropolymolybdate à partir de l'anion tétramolybdate présent dans les conditions de pH où nous nous trouvons (19), s'associant avec un cation Co^{2+} . Cet hétéropolymolybdate ne serait pas décomposé par calcination. On ne peut cependant préciser quel degré d'oxydation aurait le cobalt dans cette combinaison. De tels hétéropolyanions, mettant en jeu le cobalt, sont connus et ont déjà été signalés. Dans notre cas, l'imprégnation ayant lieu à chaud, à un pH mal

déterminé en raison des réactions d'échanges possibles avec l'alumine, mais cependant supérieur à 5, il est vraisemblable que l'hétéropolyanion sera obtenu différent de celui obtenu à température ambiante à $\text{pH} < 5$.

Lors de l'imprégnation, la solution est évaporée progressivement. Une fraction de plus en plus grande de la solution est retenue dans les pores du support. Si la quantité de cobalt et de molybdène à déposer est faible, la concentration critique de formation d'hétéropolyanions sera atteinte quand toute la solution sera dans les pores. Les isopolyanions, dès leur apparition, seront fixés par le support et la formation d'hétéropolyanions n'aura pas lieu. Dans le cas d'une quantité plus élevée de cobalt et de molybdène à déposer, la formation d'hétéropolyanions sera plus rapide et pourra avoir lieu en dehors du solide. Ils pénétreront ultérieurement dans les pores et se déposeront sur le solide.

5° - Domaines n° IV et n° V :

L'insuffisance de résultats expérimentaux relatifs à ces deux domaines, nous empêche d'en donner des équations représentatives. Il ne nous est pas possible, pour le moment, de donner une interprétation logique des comportements particuliers du cobalt vis-à-vis du molybdène qui apparaissent dans ces deux domaines.

Nous pouvons dire seulement que, pour $\{\text{Co}\} < 1,692 \cdot 10^{-4}$ atomes gramme par gramme de solide, la mobilisation progressive du cobalt par le molybdène se fait de deux façons, différentes de celle observée pour le domaine n° III.

II-5 - VALIDITE DU DIAGRAMME TRIDIMENSIONNEL -

Le diagramme, et par conséquent la discussion des différents domaines de ce diagramme demeurent valables tant que ne se dépose sur le support qu'une monocouche d'atomes de molybdène. Nous avons entrepris des calculs analogues à ceux qui nous ont permis d'affirmer qu'à la limite du domaine n° I, nous n'avons pas saturation de la surface par le molybdène, ni par le cobalt. Ces calculs ont montré que la saturation intervenait pour une concentration en molybdène de l'ordre de 20% en poids. Cette valeur impose une concentration limite en cobalt de 3% en poids. Ce sont précisément les limites de concentration que nous avons respectées.

II-6 - CONCLUSION -

Cette "mise en forme" de tous nos résultats nous a permis d'obtenir, sur le problème de l'identification des phases supportées par Al_2O_3 , des informations qu'il aurait été difficile d'obtenir autrement. Mais elle a mis également en évidence la relative dépendance qui existe entre ces informations et le mode de préparation de nos catalyseurs. Il semble en effet que, suivant les conditions opératoires, il soit possible de déposer sur le support des proportions variables de cobalt isolé, de molybdène isolé et d'une association cobalt-molybdène qui prend naissance dans la solution et jouit, une fois déposée sur la surface, de propriétés chimiques particulières.

Il reste à savoir si cette association cobalt-molybdène a des propriétés catalytiques particulières. Richardson (4) a suggéré la présence dans certains catalyseurs de ce type, d'un cobalt "actif" sans pouvoir en préciser la nature, mais caractérisé par son inaptitude à la réduction.

--0000000--

CONCLUSION GENERALE



La méthode gravimétrique, technique laborieuse, nous a permis de mettre en évidence plusieurs phases superficielles entre le cobalt et le molybdène déposés sur alumine. Nous avons démontré en particulier qu'il n'existe aucune incorporation des éléments déposés dans le support et mis en évidence une phase superficielle bien définie comportant quatre atomes de molybdène pour un atome de cobalt. Enfin, nous avons construit un modèle rendant compte de l'existence de toutes ces phases et permettant une transition logique de l'une à l'autre.

En conclusion, la connaissance de ces phases superficielles nous permet d'aborder l'étude d'une réaction catalytique modèle, type hydrodésulfuration du thiophène. Il sera intéressant de rattacher les différents comportements du cobalt vis-à-vis du molybdène aux différents comportements catalytiques obtenus. Lorsque notre modèle aura été soumis au test de la réaction catalytique, il sera possible d'étendre cette étude en faisant intervenir cette fois d'autres paramètres, notamment la nature du support.



BIBLIOGRAPHIE



- (1) S.C. SHUMAN and H.SHALIT
Catalysis Reviews - Heinemann 4, page 246.
- (2) La Chimie de quelques catalyseurs d'hydrodésulfuration contenant du molybdène par P.C.H. MITCHELL.
- (3) J.E. GERMAIN, M. OSTYN et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 1964, p. 686.
- (4) J.T. RICHARDSON
Ind. and Eng. Chem. Fundamentals 3, 1964, p. 154.
- (5) J.H. ASHLEY et P.C.H. MITCHELL
J. Chem. Soc. (A) I - 1968, p. 2821
II - 1969, p. 2730.
- (6) J.M.J.G. LIPSCH et G.C.A. SCHUIT
J. Catal. I - 15, 1969, p. 163
II - 15, 1969, p. 174.
- (7) Handboock of Chemistry and Physics, 38ème Edition, p. 410.

- (8) Y. BARBAUX
Thèse Docteur Ingénieur, n° d'ordre 85, 1968, Lille.
- (9) J. GRIMBLOT
Thèse Docteur Troisième Cycle, n° d'ordre 243, 1971, Lille.
- (10) D.H. KILLEFER and A. LINY
Molybdenum Compounds
Their Chemistry and Uses.

Interscience Publishers
New-York, 1952, p. 250-398.
- C.H. KLIN and V. KOLLONITICH
Ind. Eng. Chem. 57, 53-60, 1965.
- (11) J.P. COLLIN, P. LAGRANGE and J.P. SCHWING
International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum (in press).
- (12) J.A. DALMON
Thèse de Doctorat ès Sciences, Lyon 1971.
- (13) GUICHARD
Comptes Rendus 125, 1897, p. 105.
- (14) M. DUFAUX, M. Che and C. NACCACHE
Comptes Rendus Académie Sciences Paris, Série C 268, 2255, 1969.
- (15) F.E. MASSOTH
Journal of Catalysis 30, 204-217 (1973).
- (16) CHAUDRON
Ann. Chim. (9), 16, 1921, page 221.
- (17) J.M. DUNOYER
Ann. Chim. (12), 6, 1951, page 165.
- (18) O. FUNAKI
J. Electrochem. Soc. Japan 18, 1950, page 198.
- (19) P. SOUCHAY
"Ions Minéraux condensés", Masson et Cie, Paris, 1969, p. 240.