

N° d'ordre : 603

50376
1983
313

THÈSE

50376
1983
313

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Edmond PAYEN

CARACTERISATION DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT SOUS FORME OXYDE, REDUITE ET SULFUREE PAR SPECTROMETRIE RAMAN



Soutenue le 25 novembre 1983 devant la Commission d'Examen

Messieurs	M.	DELHAYE	Président et Rapporteur
	J.P.	BONNELLE	Rapporteur
	P.C.H.	MITCHELL	Rapporteur
	H.	TOULHOAT	Rapporteur
	J.C.	LAVALLEY	Examineur
	F.	WALLART	Examineur
	J.	GRIMBLLOT	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDoux Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire riques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphane	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie infrarouge et Raman
Chimie inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A ma Mère,

A mon Père;

en témoignage de ma reconnaissance.

A ma Femme,

A mes Enfants

Charles-Emmanuel,

Thomas,

Edmond *in memoriam*

en témoignage d'affection.

Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, dans les laboratoires de Spectrochimie Infra-Rouge et Raman (L.P. 2641) et de Catalyse Hétérogène et Homogène (E.R.A. 458).

Monsieur le Professeur M. DELHAVE, Directeur du laboratoire de Spectrochimie Infra-Rouge et Raman, m'a accueilli dans son laboratoire, m'a procuré les meilleures conditions de travail et prodigué de précieux conseils pour la réalisation de cette étude. Je lui exprime ma très profonde gratitude.

Je tiens à exprimer également ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, Directeur du laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me proposant ce travail, ainsi que pour les fructueuses discussions dont il m'a fait profiter.

Monsieur P.C.H. MITCHELL, Professeur à l'Université de READING (Angleterre), m'a fait l'honneur de juger ce mémoire et d'apporter à cette étude la caution de sa haute autorité scientifique. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur H. TOULHOAT, Ingénieur de Recherche à l'Institut Français du Pétrole, a accepté d'examiner ce mémoire et de participer au Jury de cette thèse, qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur J.C. LAVALLEY, Maître de Recherche au C.N.R.S. et à Monsieur F. WALLART, Délégué Régional pour la Valorisation de la Recherche et Sous-Directeur du L.A.S.I.R., pour leur participation au Jury de cette thèse.

Il m'est agréable de compter également parmi les membres du Jury, Monsieur J. GRIMBLLOT, Maître Assistant, que je remercie très sincèrement pour son aide amicale, pour sa compétence et la constante disponibilité avec lesquelles il a suivi ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur S. KASZTELAN, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidé dans le cadre des collaborations nécessaires à ce travail.

Je voudrais mentionner l'aide précieuse apportée par Monsieur B. SOMBRET pour l'enregistrement des spectres I.R., par Madame C. GUELTON pour la préparation des composés témoins et la mesure des aires spécifiques, ainsi que par Monsieur M. CLEMENT pour la réalisation de la cellule de traitement des catalyseurs.

Ma reconnaissance va également à Madame N. STRATMAINS pour la dactylographie, ainsi qu'à Madame G. PETIT, Madame L. SAINLEGER et Monsieur J.P. LABAEVE pour leur contribution à la réalisation matérielle de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

INTRODUCTION.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	9
<u>PREMIERE PARTIE</u> : LA SPECTROSCOPIE RAMAN ET LES COMPOSES OXYGENES DU MOLYBDENE.....	13
CHAPITRE I : ETUDE DES COMPOSES OXYGENES MASSIQUES DU MOLYBDENE.....	15
BIBLIOGRAPHIE.....	33
CHAPITRE II : CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT.....	37
BIBLIOGRAPHIE.....	61
<u>DEUXIEME PARTIE</u> : ETUDE DES CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE DEPOSE SUR ALUMINE.....	65
CHAPITRE I : CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE L'INTERACTION PROMOTEURS-OXYDES DE MOLYBDENE ET PROMOTEURS-SUPPORTS Al_2O_3 ...	69
BIBLIOGRAPHIE.....	95
CHAPITRE II : ETUDE DES CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE SEUL DEPOSE SUR ALUMINE.....	101
BIBLIOGRAPHIE.....	112

.../...

CHAPITRE III : ETUDE DES SYSTEMES Co-Mo OU Ni-Mo	
DEPOSES SUR ALUMINE.....	115
BIBLIOGRAPHIE.....	141
CHAPITRE IV : MODELES DE SURFACE.....	143
BIBLIOGRAPHIE.....	157
<u>TROISIEME PARTIE</u> : SULFURATION ET ADSORPTION.....	159
CHAPITRE I : SULFURATION.....	161
BIBLIOGRAPHIE.....	187
CHAPITRE II : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE LA	
CHIMISORPTION DE MOLECULES MODELES.....	191
BIBLIOGRAPHIE.....	215
CONCLUSION GENERALE.....	219
ANNEXES.....	225
ANNEXE I : PARTIE EXPERIMENTALE.....	227
BIBLIOGRAPHIE.....	239
ANNEXE II : PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	241
BIBLIOGRAPHIE.....	249

AVANT-PROPOS

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Nous avons étudié plus particulièrement, au cours de ce travail, deux séries de catalyseurs.

La première série ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{I}$) a été étudiée auparavant par spectroscopie de photoélectrons induits par R.X. (S.P.X. ou E.S.C.A.) par J. GRIMBLOT (Thèse de Doctorat, 1977).

La seconde série ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{II}$), étudiée en S.P.X. par P. DUFRESNE (Thèse Docteur-Ingénieur, 1981), a été préparée à l'Institut Français du Pétrole et nous remercions MM. Y. JACQUIN et H. TOULHOAT pour leur collaboration.

--0000000--

INTRODUCTION

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Ce travail est consacré à la caractérisation des catalyseurs d'hydrotraitement par spectrométrie Raman, technique qui n'avait jamais été employée dans ce domaine.

Dès 1950, l'hydrorafinage s'est développée grâce à la production d'hydrogène à bas prix provenant du réformage. Il consiste à valoriser les coupes pétrolières en diminuant leur teneur en composés soufrés, azotés, oxygénés ou organométalliques. Ceci permet de mettre sur le marché des produits répondant aux normes commerciales, qui sont de plus en plus sévères pour éviter les vapeurs polluantes apparaissant lors de la combustion. De plus, ces composés sont des poisons des catalyseurs de réformage, il est donc nécessaire de les éliminer préalablement. L'hydrotraitement consiste en plusieurs réactions concurrentielles effectuées en présence d'hydrogène : hydrodésulfuration (H.D.S.), hydrodézotation (H.D.N.), hydrodésoxygénation (H.D.O.), hydrodémétallisation (H.D.M.), hydrocracking (H.D.C.), hydrogénation, hydrodératisation (H.D.A.). L'hydrodésulfuration est la plus développée des opérations en ce qui concerne le tonnage traité⁽¹⁾.

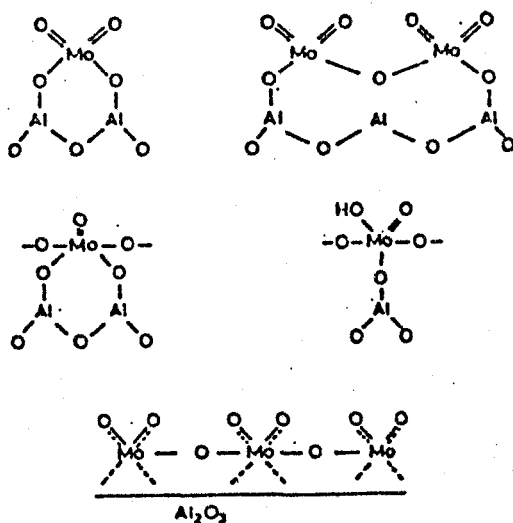
Les sources d'approvisionnement en brut avant 1973 conduisaient à traiter des coupes contenant principalement du soufre⁽²⁾. Mais la "crise pétrolière de 1978" a modifié les données économiques et techniques du raffinage. Les réserves conventionnelles s'épuisant et l'approvisionnement devant être diversifié, les compagnies pétrolières ont ainsi été amenées à s'intéresser aux pétroles lourds (par exemple : type Vénézuélien "EL PAO") et à traiter les fuels lourds⁽³⁾. Enfin, la perspective d'exploitation des schistes bitumeux, des sables asphaltiques ou des liquéfacts du charbon renforce encore l'intérêt de l'hydrotraitement car toutes les fractions huileuses obtenues sont à forte teneur en soufre, azote, oxygène, métaux et asphaltènes.

Les conditions réactionnelles et les catalyseurs sont donc optimisés suivant la charge et le produit recherché pour favoriser une ou plusieurs composantes de l'hydrotraitement. Il a donc été nécessaire d'améliorer les qualités et, en particulier, la sélectivité des catalyseurs.

Les catalyseurs les plus utilisés sont des sulfures ou couple de sulfures des métaux des groupes VI B et VIII déposés sur une alumine de grande aire spécifique. Ils sont préparés et commercialisés sous forme oxyde et sont sulfurés soit préalablement, soit par la charge pétrolière elle-même. L'H.D.S. étant la finalité la plus importante jusqu'ici, le catalyseur le plus employé est le "CoMo", mais il est peu actif en H.D.N.. Au contraire, le "Ni-Mo", moins actif en H.D.S., possède une meilleure activité en H.D.N. et en hydrogénation des composés aromatiques. De plus, le prix du cobalt étant devenu plus élevé, le catalyseur NiMo risque de remplacer progressivement le catalyseur CoMo, bien qu'il ne soit pas optimum pour l'H.D.S.. D'autres couples NiW, du fait de leurs propriétés, sont surtout utilisés pour l'hydrogénation de coupes aromatiques sulfurés. Ont été également proposés des mixtes : Nickel, Cobalt, Molybdène, Tungstène. Ces catalyseurs ont une durée d'utilisation de plusieurs années pour l'H.D.S., mais cette durée n'est que de six mois pour le traitement d'un fuel lourd, ce qui entraîne une forte augmentation du tonnage de catalyseur utilisé⁽⁴⁾. L'amélioration des performances de ces nouveaux catalyseurs "NiMo" ou "NiW" est donc un des problèmes importants posés par l'hydrotraitement⁽⁵⁾.

La première étape de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement est généralement l'imprégnation sur alumine conduisant au précurseur oxyde. Il y a une relation entre le précurseur oxyde et la phase active sulfurée, aussi est-il important de bien connaître la structure de ce précurseur.

L'interaction avec le support alumine a été discutée par de nombreux auteurs. Après calcination, différents schémas de structure ont été proposés^(6,7,8), où certains auteurs considèrent une croissance épitaxiale



du molybdène en monocouche à la surface de l'alumine^(9,10,11). L'introduction du promoteur modifie alors ces structures. Mais il est souvent admis que les catalyseurs d'H.D.S. ne contiennent pas de molybdate de cobalt bien défini^(12,13). RICHARDSON propose la formation d'un "complexe actif" du cobalt et du molybdène⁽¹⁴⁾. Cette interaction cobalt-molybdène a été mise en évidence par de nombreux auteurs avec des méthodes différentes^(15,16,17,18). GRIMBLLOT et Coll.⁽¹⁹⁾ proposèrent la formation d'une phase "CoMo₄" et, récemment, DELMON et Coll.⁽²⁰⁾ proposèrent une structure en bicouche.

De nombreuses techniques physicochimiques ont été utilisées pour la caractérisation de ces catalyseurs, mais certains problèmes de structure restent encore à éclaircir tant sur le précurseur oxyde que sur le catalyseur dans son état sulfuré. Le rôle du promoteur, Cobalt ou Nickel, demeure obscur et seuls les systèmes "CoMo" ont été étudiés en détail.

Les techniques spectroscopiques ont été utilisées pour tenter de définir la structure des catalyseurs, la nature des sites et des espèces intermédiaires, ainsi que l'identification des poisons. L'étude du catalyseur avant utilisation permet donc de décrire le précurseur, cependant d'autres informations sur ce précurseur, en présence de molécule modèle par exemple ou mieux pendant l'acte catalytique, sont nécessaires. La méthode spectroscopique idéale devrait fournir toutes ces informations et donc permettre l'étude des réactions directement dans une large gamme de températures et de pressions. Comme celle-ci n'existe pas, il est nécessaire de coupler plusieurs techniques d'étude spectroscopique afin d'obtenir l'information désirée. Nombre de méthodes physiques d'analyse sont fondées sur des propriétés atomiques et ne nous renseignent que très indirectement sur la manière dont les atomes se lient entre-eux. Il est bien connu que tous les édifices polyatomiques, ion, molécule, cristal, présentent des modes de vibration qui permettent de les identifier. La technique Infrarouge (I.R.) a été utilisée très tôt pour caractériser les catalyseurs ou les sites d'adsorption. Cependant, les supports de ces catalyseurs d'hydrotraitement constitués d'alumines sont fortement absorbants en-dessous de 1000 cm⁻¹, aussi n'a-t-on jamais d'information directe sur les modes de vibration des liaisons entre les éléments déposés sur l'alumine ou entre ces éléments et le support.

C'est pourquoi la spectroscopie Raman est apparue comme une technique d'étude de ces catalyseurs hétérogènes. De plus, elle n'impose aucune contrainte au niveau de l'échantillonnage permettant ainsi des études in situ. D'autres techniques nouvelles permettent également d'obtenir des informations vibrationnelles (diffusion inélastique des neutrons, perte d'énergie des électrons : I.E.E.L.S.⁽²¹⁾, émission I.R., spectroscopie photoacoustique⁽²²⁾), mais la littérature concernant l'étude de catalyseurs par ces techniques n'est encore que peu développée.

Si la spectroscopie Raman apparaît comme la technique d'étude vibrationnelle adéquate pour la catalyse, elle présente l'inconvénient de ne pas être une technique d'étude des surfaces, aussi est-il nécessaire de la coupler avec une méthode d'analyse des surfaces tel l'S.P.X..

Deux techniques Raman, décrites en annexe, ont été employées comparativement lors de l'étude de ces catalyseurs, à savoir :

- la spectrométrie Raman "classique"
- la microspectrométrie Raman.

Dans ce dernier cas, la collection de la lumière diffusée étant plus importante, la puissance laser au niveau de l'échantillon, pour l'obtention du spectre, est plus faible que celle nécessaire en spectrométrie classique. Une irradiation laser trop intense peut introduire des "arte-fact", comme nous le mettons en évidence lors de l'étude des précurseurs oxydes. L'illumination de l'échantillon est également différente pour ces deux techniques. La technique "Mole" permet un impact Laser moindre de l'ordre de 1 μm de diamètre, entraînant ainsi des irradiances très élevées. Cependant, la relaxation thermique, meilleure pour des particules de faibles dimensions, permet d'éviter une modification de la zone irradiée⁽²³⁾.

En dépit de ses multiples avantages, la spectroscopie Raman souffre d'une faible sensibilité (par exemple, il est difficile d'obtenir le spectre Raman d'espèce dont la concentration est inférieure à $10^{-2}M$).

Cette sensibilité peut être augmentée, dans certains cas, pour des molécules présentant des bandes d'absorption électronique dans le domaine d'excitation laser (proche U.V. ou visible).

Si l'excitation laser a lieu dans l'une des bandes d'absorption principale, on observe alors l'effet Raman de résonance. Dans ce cas certaines raies correspondant à des modes de vibration couplés à des transitions électroniques sont alors exaltées. C'est ainsi que l'on peut étudier des molécules à chromophores en très faible concentration (10^{-3} à $10^{-8} M$)⁽²⁴⁾.

L'étude par spectrométrie Raman de molécules adsorbées sur des substrats est donc difficile si un phénomène de résonance ne peut être mis à profit. On peut calculer que le signal Raman du mode de vibration ν_1 d'une monocouche de pyridine adsorbée sur une surface plane (5×10^{14} molécules/cm²) est de 10 coups/sec. ($\nu = 514,5$ nm et puissance de 1 W)⁽²⁵⁾. Aussi, jusqu'en 1977, la spectrométrie Raman n'avait pas retenu l'attention des expérimentateurs pour ce type d'étude. C'est alors que la découverte d'un phénomène d'amplification^(26,27) du signal Raman (10^6), émis par des molécules adsorbées sur une électrode d'Argent, a suscité ces dernières années un très vif intérêt. Ce phénomène est appelé couramment S.E.R.S. (Surface Enhanced Raman Scattering) ou D.R.E.S. (Diffusion Raman Exaltée de Surface). De nombreux systèmes molécule-métaux ont été alors étudiés, tant en milieu gaz-solide qu'en milieu liquide-solide. Une mise au point récente sur les systèmes étudiés a été publiée par H. SEKI⁽²⁸⁾. Il faut convenir qu'aujourd'hui encore l'origine précise de cette exaltation n'est pas clairement établie. Cependant, il semble que différents facteurs participent à ce phénomène. L'élément indispensable à l'apparition du phénomène D.R.E.S. est la présence d'une rugosité sur une surface métallique, dont l'échelle est certainement submicronique et atomique.

L'amplification totale du signal Raman s'écrit⁽²⁹⁾ :

$$G_{\text{total}} = G_{\text{EM}} \times G_{\text{chim}} \times G$$

G_{EM} : facteur d'amplification dû aux résonances électromagnétiques

G_{chim} : facteur d'amplification dû au phénomène de transfert de charge

G : facteur d'amplification qui n'a pas été mis en évidence expérimentalement et appelé physique par opposition au précédent.

Nous devons donc décrire brièvement les caractéristiques de ces facteurs d'amplification :

- Résonance électromagnétique :

La nécessité d'une rugosité, le fait que l'amplification soit plus importante pour les métaux du groupe Ib (Ag, Au) que pour les métaux de transition ont conduit les théoriciens à émettre l'hypothèse d'une double résonance électromagnétique, molécule-substrat, liée aux valeurs des constantes diélectriques du métal-substrat^(30,31). Cette amplification est à longue distance et concerne des molécules au voisinage de la surface métallique, effet qu'ont prouvé expérimentalement MURRAY et Coll.⁽³²⁾. Ce facteur est actuellement estimé à 10^3-10^4 .

- Effet chimique (G_{chim}) :

Cette amplification est due, en partie, à un phénomène de transfert de charge mis en évidence expérimentalement par DEMUTH et Coll.⁽³³⁾ par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons de basse énergie. Ce phénomène est localisé sur les adatoms du métal situés aux défauts atomiques (crans, marches). OTTO⁽³⁴⁾ suppose que, lorsqu'une molécule est adsorbée sur ces atomes (création d'une liaison chimique), il y a excitation de paire "électron-trou", l'électron pouvant sauter sur un niveau électronique de la molécule. Ce facteur est actuellement estimé à 10^2-10^3 .

- Autre facteur :

Leur contribution est a priori faible et différentes hypothèses ont été émises (théorie du dipole image, de la réflectance modulée). Ces modèles, dont on peut trouver les développements dans l'article de FURTAK et REYES⁽³⁵⁾, n'ont pas été confirmés par l'expérience.

En résumé, une forte amplification du signal Raman nécessite à la fois un phénomène de résonance électromagnétique et un phénomène de transfert de charge sur les sites actifs. Peu d'expériences ont été menées dans le domaine de la catalyse hétérogène, seuls KRASSER et Coll. ont pu mettre parfois en évidence ce phénomène d'amplification pour des molécules adsorbées sur des catalyseurs métalliques supportés^(36,37,38).

Il convient de noter également les travaux de BRADZIL sur l'adsorption du p-N.D.M.A. (p.nitroso N,N-diméthylaniline) et du P.D.M.A.A.B. p(diméthylamino-benzène) sur différents semiconducteurs de type n(ZnO,

TiO₂, SnO₂). Par étude du profil de résonance de ces entités adsorbées, il montre qu'il y a également prérésonance lorsque la fréquence excitatrice s'approche du gap de l'adsorbant et que l'exaltation a lieu sur les mêmes modes de vibration que dans le cas de la molécule libre⁽³⁹⁾.

En conclusion, il convient de noter qu'un grand champ d'expérimentation, dans le domaine des catalyseurs supportés, reste ouvert et que cet aspect physique ne doit jamais être oublié lorsqu'on étudie les phénomènes de surface, mais dans ce travail nous ne prendrons en considération que l'aspect analytique.

La première partie de ce mémoire consiste en une identification des vibrateurs existant sur les précurseurs oxydes et une étude de leur évolution lors de traitement telle la calcination, l'activation sous vide ou la réduction. Cette identification a nécessité auparavant une connaissance de la spectroscopie de vibration des composés oxygénés du molybdène qui est décrite au Chapitre I.

Cette caractérisation permettra, en seconde partie, une étude de l'évolution des structures des catalyseurs suivant les teneurs en molybdène, associé ou non à un promoteur (cobalt ou nickel), pour aboutir à un modèle "moléculaire" des phases supportées.

Enfin, l'étude de l'adsorption de molécule modèle (thiophène, pyridine, vanadyléthioporphyrine) et de la sulfuration de ces catalyseurs a été entreprise et les résultats sont présentés dans la troisième partie.

Ces résultats ont été confrontés à ceux obtenus grâce à la technique d'analyse des surfaces S.P.X.

Remarque :

Au cours de ces expériences, nous avons parfois été confrontés à un signal parasite, couramment appelé fluorescence et dont l'origine exacte n'est pas connue. Le système de détection utilisé en spectrométrie Raman ne permet plus alors l'observation du signal Raman si ce signal parasite est trop intense.

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) Y. JACQUIN et G. HENRICH
Rapport interne I.F.P. (1978).
- (2) S.C. SCHUMAN et H. SCHALIT
Catal. Rev., 4, 245 (1970).
- (3) P. BERTHIER
Congrès National du Pétrole, Strasbourg (1977)
(Progrès et Techniques, 248 (1977)).
- (4) T. OHTSUKA
Catal. Rev. Sci. Eng., 16, 2, 291 (1978).
- (5) J.R. KATZA et R. SIVASUBRAMANIAN
Catal. Rev. Sci. Eng., 20, 2, 155 (1979).
- (6) N. GIORDANO, J.C.J. BART, A. VAGHI, A. CASTELLAN et G. MARIOTTI
J. Catal., 36, 81 (1975).
- (7) N. GIORDANO, J.C.J. BART, A. VAGHI et A. CASTELLAN
J. Less. Common. Metals. 36, 387 (1974).
- (8) J. MEDEMA, C. VAN STAM, V.H.J. DE BEER, A.J.A. KONINGS et D.C.
KONINGSBERGER
J. Catal., 53, 386 (1978).
- (9) G.C.A. SCHUIT et B.C. GATES
A.I. Che. J., 19, 417 (1973).
- (10) F.E. MASSOTH
J. Catal., 36, 330 (1975).
- (11) W.K. HALL et F.E. MASSOTH
J. Catal., 34, 41 (1974).

- (12) J.M.J.C. LIPSCH et G.C.A. SCHUIT
J. Catal., **17**, 174 (1969).
- (13) H. TOPSØE, B.S. CLAUSEN, N. BURRIESCI, B. CANDIA et S. MØRUP
"Preparation of catalysts" B. DELMON, P. GRANGE, P.A. JACOBS et
G. PONCELET, Editors, Elsevier Scientific Publishing Company,
p. 479 (1979).
- (14) J.T. RICHARDSON
Ind. Eng. Chem. Fundam., **3**, 154 (1968).
- (15) R. MONE
"Preparation of catalysts" B. DELMON, P.A. JACOBS, G. PONCELET,
Editors, Elsevier Scientific Publishing Company, p. 381 (1976).
- (16) Y. ISHII, A.N. KAIDO, I. MATSUURA, M. OGAWA
Nippon, Kagaku Kaishi, **12**, 2255 (1974).
- (17) Y. OKAMOTO, H. NAKANO, T. SHIMAKAWA, T. IMANAKIA et S. TERANISHI
J. Catal., **50**, 447 (1977).
- (18) N.P. MARTINEZ et P.C.H. MITCHELL
J. Less. Common. Metals, **54**, 333 (1977).
- (19) J. GRIMBLOT, J. POMMERY et J.P. BEAUFILS
C.R. Acad. Sci. C, **331**, 330 (1973).
J. GRIMBLOT, J. POMMERY et J.P. BEAUFILS
J. Less. Common. Metals, **36**, 381 (1974).
- (20) M.A. APACETCHE et B. DELMON
React. kin. Catal. Lett. **12**, 285 (1979).
- (21) H. JOBIC et J.C. BERTOLINI
Journées Chimie Physique, 12-14 mai 1981.
- (22) M.J.D. LOW et G.A. PARODI
Appl. Spect., **34**, 1, 76 (1980).
M. PRIMET, P. FOUILLOUX et B. IMELIK
J. Catal., **61**, 553 (1980).
- (23) P. DHAMELINCOURT
Thèse Doctorat d'Etat, Lille (1979).
- (24) R.J.H. CLARK
Advances in IR and Raman Spectroscopy, vol. 1, R.J.H. CLARK,
R.E. HESTER, Ed., Heyden (1975).

- (25) I. POCKRAND
Thèse, Dusseldorf (1983).
- (26) D.L. JEANMAIRE et R.P. VAN DUYNÉ
J. Electroanal. Chem., **84**, 1 (1977).
- (27) M.G. ALBRECHT et J.A. CREIGHTON
J. Amer. Chem. Soc., **99**, 5215 (1977).
- (28) H. SEKI
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., **30**, 287 (1983).
- (29) P. DUMAS
. Ecole d'Eté Méditerranéenne sur les Etats de Surface et la
Liaison Chimique, Pise (1983).
. Les Editions de Physique (à paraître).
- (30) P.F. LIAO
Dans "Surface Enhanced Raman Scattering", Editeurs : R.K. CHANG et
T.E. FURTAK, Plenum Press, N.Y. (1982).
- (31) D.S. WANG et M. KERKER
Phys. Rev., **624**, 1777 (1981).
- (32) C.A. MURRAY, D.L. ALLARA et M. RHINEWINE
Phys. Rev. Lett., **46**, 57 (1981).
- (33) D. SCHMEISSER, J.E. DEMUTH et P.H. AVOURIS
Chem. Phys. Lett., **87**, 324 (1982).
- (34) A. OTTO
"Surface Enhanced Raman Scattering : "Classical" and "Chemical"
Origins". Light Scattering in Solids, Vol. IV, edited by M. CARDONA,
G. GUNTHERODT (à paraître).
- (35) T.E. FURTAK et J. REYES
Surf. Science, **93**, 351 (1980).
- (36) W. KRASSER, A. FADINI, E. ROZEMULLER et A.J. RENOUPREZ
J. of Molecular Structure, **66**, 135 (1980).
- (37) W. KRASSER et A.J. RENOUPREZ
Solid. State Comm., **11**, 3, 231 (1982).

- (38) W. KRASSER et A.J. RENOUPREZ
J. Raman Spectrosc., **11**, 6, 425 (1981).
- (39) J.F. BRAZDIL et E.B. YEAGER
J. Phys. Chem., **85**, 2194 (1981).

--oooOooo--

PREMIERE PARTIE

--0000000--

LA SPECTROSCOPIE RAMAN ET LES COMPOSES OXYGENES DU MOLYBDENE

CHAPITRE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

ETUDE DES COMPOSES OXYGENES MASSIQUES DU MOLYBDENE

CHAPITRE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

ETUDE DES COMPOSES OXYGENES MASSIQUES DU MOLYBDENE

I - LES MOLYBDATES SIMPLES -

II - LES MOLYBDATES DE COBALT ET DE NICKEL -

II.A - Préparation des composés

II.B - Résultats et discussion

III - LES POLYMOLYBDATES -

III.A - Polymolybdates en solution

III.A.1 - Etude bibliographique

III.A.2 - Résultats

III.A.3 - Conclusion

III.B - Polymolybdates cristallins

IV - LES OXYDES DE MOLYBDENE -

IV.A - Le trioxyde de molybdène

IV.A.1 - La phase orthorombique

IV.A.2 - La phase hexagonale

IV.B - Le dioxyde de molybdène

V - LE MOLYBDATE D'ALUMINIUM -

V.A - Introduction

V.B - Résultats et discussion

IV - CONCLUSION -

BIBLIOGRAPHIE

ETUDE DES COMPOSES OXYGENES MASSIQUES DU MOLYBDENE

--0000000--

Le molybdène intervient avec des degrés d'oxydation divers entre 0 et +6 dans un grand nombre de structures définies avec un indice de coordination variant de 4 à 8⁽¹⁾. Dans le cas des composés oxygénés du molybdène, il existe de nombreuses possibilités d'arrangement des diverses unités structurales. Leur caractérisation par spectroscopie de vibration a certes été entreprise, mais la complexité des structures et des spectres associés n'a que très rarement conduit à une attribution complète des raies. Un des objectifs de ce travail étant de caractériser par spectroscopie Raman les phases supportées à base molybdène, il nous est apparu indispensable de mener une étude bibliographique et expérimentale préalable sur un certain nombre de composés oxygénés définis du molybdène dont on suppose qu'ils peuvent être présents sur le catalyseur ou intervenir dans les diverses étapes de la préparation. Dans ce chapitre, nous analyserons les structures de ces molybdates et polymolybdates par ordre de complexité croissante.

I - LES MOLYBDATES SIMPLES -

Les molybdates les plus simples ont beaucoup été étudiés et nous ne rappellerons que brièvement les résultats de la littérature. Ces molybdates cristallisent suivant deux structures : Scheelite ou Spinelite, comportant des entités discrètes MoO_4 .

Les nombres d'ondes des modes internes observés pour quelques sels de cette famille sont reportés dans le tableau I.1 et les attributions proposées, en référence aux modes normaux de vibration du tétraèdre MoO_4 , correspondent aux données de la littérature.

TABLEAU I.1 : Nombres d'onde observés en spectrométrie Raman pour quelques molybdates simples

MoO_4^{2-} (Solution)	CaMoO_4	PbMoO_4 (Ref. 2b)	Na_2MoO_4 2 H_2O (2a) (Spinelle)	Attribution
895	883 850	868	905 897	} ν_1
835	794	764 744	843 836 805	} ν_3
	403 390	348 356		} ν_2
380				} ν_4
320	319 255	314	325 285	} ν_4

BU
LILLE

Ces molybdates sont très hygroscopiques, mais selon CAILLET et SAUMAGNES⁽³⁾, cette hydratation n'affecte pas les modes ν_1 et ν_2 . En conséquence, il ne nous est pas apparu nécessaire de prétraiter et de maintenir systématiquement sous atmosphère sèche tous les catalyseurs étudiés.

II - LES MOLYBDATES DE COBALT ET DE NICKEL -

Jusqu'en 1968, de nombreuses confusions existaient sur les composés de type $A MoO_4$ où A représente le magnésium, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel ou le zinc. A cette date, SLEIGHT et CHAMBERLAND⁽⁴⁾ montrèrent que les molybdates de fer, de cobalt ou de nickel pouvaient exister sous différentes formes allotropiques [a] et [b]. Dans les deux cas, le cobalt ou le nickel sont en environnement octaédrique, le molybdène étant en environnement octaédrique pour la phase "basse température" [b]⁽⁵⁾ et tétraédrique pour la phase "haute température"[a].

En 1972, CORD et Coll.⁽⁶⁾ publient une étude en spectroscopie de vibration sur les phases [b] et quelques phases [a]. Cette étude a été reprise dans le cas particulier des deux phases du molybdate de cobalt et de nickel, car la caractérisation des catalyseurs nécessite une connaissance précise des spectres Raman des deux phases de ces composés.

II.A - Préparation des composés -

Leurs synthèses ont été effectuées selon les procédures décrites dans la littérature et vérifiées par R.X.. Le molybdate de cobalt a été obtenu par coprécipitation à 70°C d'une solution de molybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt selon la méthode préconisée par HABER⁽⁷⁾. La phase [a] métastable s'obtient par refroidissement lent du coprécipité chauffé à 330°C⁽⁸⁾ ; la phase [b] par chauffage à 1100°C durant 8h, puis refroidissement de ce même précipité. La phase [b] du molybdate de nickel a été obtenue après chauffage à 600°C du produit commercial (I.C.N)⁽⁹⁾. La phase [a] n'a pas été obtenue sous forme métastable à 20°C même après un refroidissement lent.

II.B - Résultats et discussion -

Une attribution à partir des modes fondamentaux des polyèdres dans leur plus haute symétrie est possible, c'est ainsi que les spectres des composés de ce type ont été interprétés en prenant en compte des polyèdres MoO_6 ^(10,11) ou des tétraèdres MoO_4 ⁽⁶⁾. Si les modes fondamentaux des tétraèdres sont relativement bien connus, il n'en est pas de même pour ceux de l'octaèdre MoO_6 . Il existe en effet très peu de

composés construits avec des octaèdres "MoO₆" bien individualisés. Du point de vue de la spectroscopie de vibration, seul quelques composés de type pérovskite (Ba Ca MoO₆) sont proches de cette situation⁽¹²⁾ et les raies caractéristiques des modes d'élongation s'observent à des nombres d'ondes inférieurs à 800 cm⁻¹. De plus, dans les molybdates de cobalt ou de nickel, il existe différentes distances interatomiques molybdène oxygène que l'on peut classer en trois groupes :

- courtes (≈ 1,70 Å)
- moyennes (≈ 1,90 Å)
- longues (≈ 2,30 Å)

TABLEAU I.2 : Nombres d'onde observés (cm⁻¹) en spectrométrie Raman pour les différentes phases du molybdate de cobalt et de nickel

CoMoO ₄		NiMoO ₄		Attribution
[a]	[b]	[a] 150°C	[b]	
		954		
		944	962 950 ep.	} d MoO courtes
	938		914	
	880	898 886		
	824	824		} d MoO moyennes
	700		706	
	476		495	
	400		445 419	
			399 373	
367	350			
334			264	
274			253	
	232 200 168			



Aussi, quelle que soit la phase analysée, la discussion peut être conduite à partir du tétraèdre pur. Les nombres d'onde plus élevés des modes d'élongation (Tableau I.2), comparés à ceux du tétraèdre pur, peuvent s'interpréter par une déformation nous conduisant à envisager le problème en terme de vibreur d'indice de liaison différent et à proposer des attributions pour les groupes de liaison définis ci-dessus. L'éclatement de raies observé dans le cas des phases "a" pour la raie de plus haut nombre d'onde peut être dû soit à un effet de site, soit aux deux symétries de sites possibles pour le molybdène. Cette existence de deux types de tétraèdres de symétrie de sites différents (C_2 et C_s) conduit à une complexité des spectres dans le domaine des vibrations de déformation pour lequel nous ne pouvons proposer d'attribution.

Il apparaît donc qu'une identification des différents polyèdres dans un composé, uniquement par l'examen des modes fondamentaux de vibration de ces polyèdres dans leur plus haute symétrie, est aléatoire. Ces résultats nous permettront néanmoins par la suite une identification de la formation de ces composés dans des phases Co-Mo ou Ni-Mo supportées sur alumine.

III - LES POLYMOLYBDATES -

Les catalyseurs au molybdène supporté sont généralement préparés par imprégnation du support par une solution aqueuse contenant des ions molybdates MoO_4^{2-} , mais aussi des isopolyanions. Pour l'ensemble des échantillons étudiés dans ce mémoire, la solution d'imprégnation employée est à pH neutre. Mais en fait, l'acidité de la surface du support peut se modifier localement dans les pores, au cours de l'imprégnation, de sorte qu'il apparaît souhaitable de caractériser les solutions d'imprégnation dans une large gamme de pH. Après imprégnation, les solides sont séchés puis calcinés sous air ou oxygène jusqu'à 500°C, aussi une analyse préalable des isopolyanions en phase solide cristallisée sera abordée dans ce paragraphe.

III.A - Polymolybdate en solution -

III.A.1 - Etude bibliographique -

De nombreux travaux ont été effectués pour caractériser le molybdène en solution aqueuse et, suivant les techniques utilisées, les résultats ne sont pas toujours concordants. Néanmoins, il est bien établi qu'en milieu basique, l'entité MoO_4^{2-} est présente quelle que soit la concentration en molybdène dans la solution. En solution diluée (inférieure à 10^{-5} M) certains auteurs affirment qu'il existe toujours, indépendamment du pH du milieu, une espèce monomérique MoO_4^{2-} évoluant vers des espèces protonées (H MoO_4^- , $\text{H}_2 \text{MoO}_4$), lorsque l'acidité croît^(13,14). Pour des solutions plus concentrées, analogues à celles employées pour l'imprégnation des supports catalytiques, le pH joue un rôle prépondérant dans le degré de polymérisation. Dans un premier stade, l'acidification de la solution entraîne la formation de l'ion $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$. Par contre, la nature exacte des espèces présentes en fonction d'une acidification plus importante fait l'objet de controverses. En milieu très acide, (pH < 1), une dépolymérisation se produirait.

III.A.2 - Résultats -

Une étude sur des solutions de paramolybdates d'ammonium (0,1 M) a été alors reprise en faisant varier le pH par adjonction de HCl ou HNO_3 pour être certain qu'il n'existe pas d'effet de l'anion (Figure I.1.)

A pH supérieur à 7, on observe le spectre caractéristique de l'espèce MoO_4^{2-} (897, 841, 318 cm^{-1}). Elle existe sur une large gamme de pH puisque la raie à 897 cm^{-1} est encore observée à pH 6, alors que nous caractérisons l'ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ par la raie à 942 cm^{-1} . Lorsque l'acidité du milieu croît (pH = 4,8), la raie principale glisse à 963 cm^{-1} , permettant ainsi d'identifier l'ion $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ par comparaison au spectre du sel d'ammonium correspondant⁽¹⁶⁾. Enfin, pour des pH voisins de 1,5, le spectre présente deux raies intenses à 954 et 902 cm^{-1} que nous corrélons à une espèce condensée identifiée par TYTKO $(\text{Mo}_{36}\text{O}_{112})^{8-}$ ⁽¹⁷⁾. Les solutions correspondantes sont d'ailleurs peu stables et il apparaît un précipité après quelques heures dont le spectre Raman correspond à celui du composé $(\text{Mo}_{36}\text{O}_{112})(\text{NH}_4)_8$. Un spectre simple comportant une

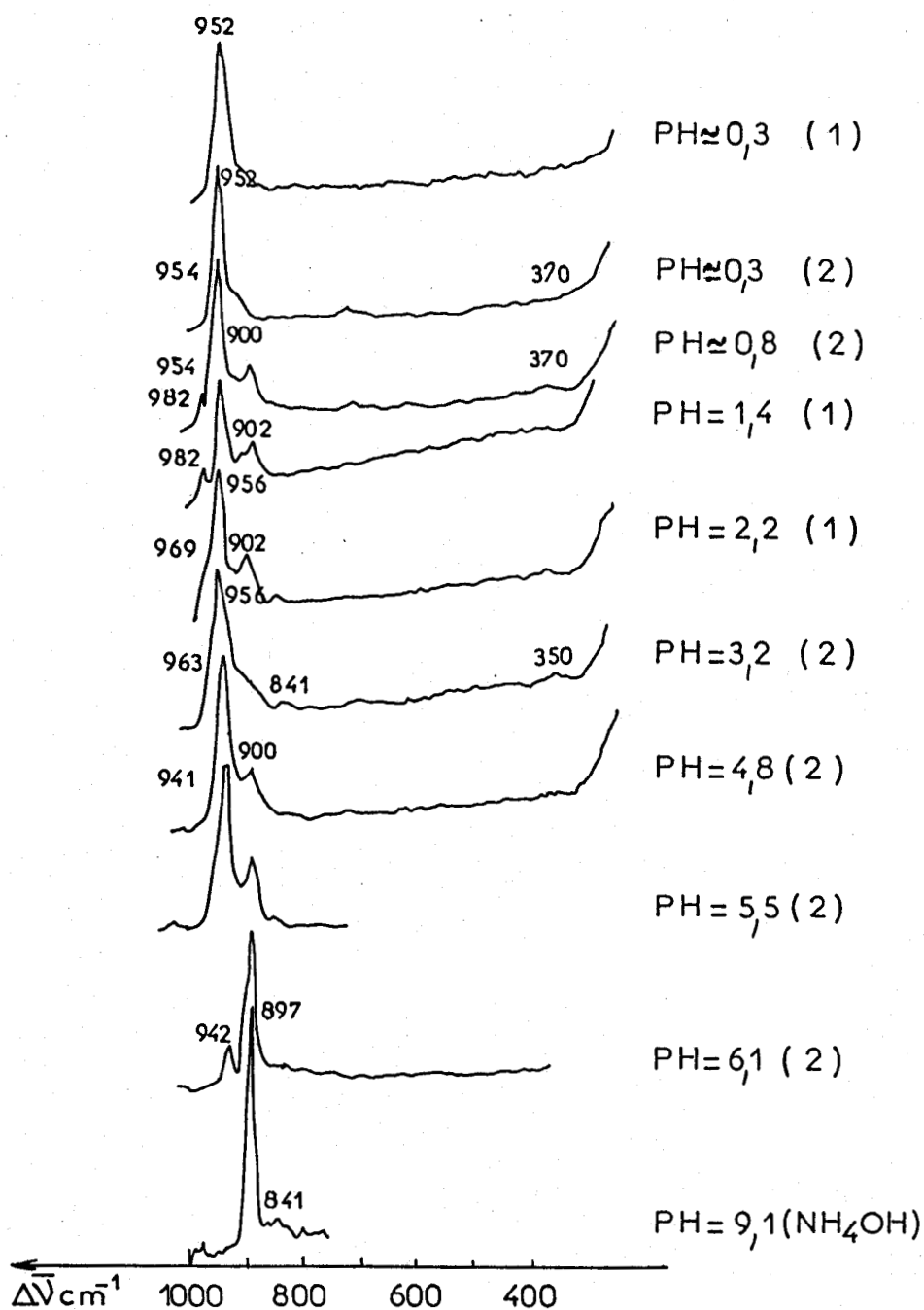


FIGURE I.1. : Spectres Raman des solutions aqueuses de Paramolybdate d'Ammonium (0,7M) (résolution spectrale 6 cm⁻¹)

1) Acidification par HNO₃

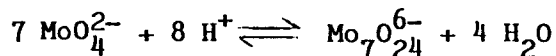
b) Acidification par HCl

raie intense à 952 cm^{-1} et un épaulement à 929 cm^{-1} est obtenu pour des pH inférieurs à l'unité (HCl ou HNO_3) ; ces raies sont corrélables aux modes de vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques d'un groupement Cis MoO_2 d'une entité non définie qui ne peut cependant être ni MoO_2Cl_2 , ni $\text{MoO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, comme l'avaient proposé respectivement AVESTON⁽¹⁸⁾ et GRIFFITZ⁽¹⁹⁾. Nous envisageons plutôt l'existence d'ions MoO_2^+ , comme l'avait suggéré BARTECKI à partir d'une étude par spectroscopie U.V.⁽¹⁴⁾.

III.A.3 - Conclusion -

Cette étude confirme donc l'existence d'une espèce intermédiaire que nous assimilons à l'ion $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ en accord avec d'autres auteurs^(18,19,20), alors que TYTKO considère que cette entité ne peut exister en solution et que seuls sont possibles les systèmes MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ pour des valeurs de pH > 1. Or, cette étude montre nettement l'existence d'au moins quatre entités pour cette même gamme de pH. Les spectres Raman de ces isopolyanions de taille variable ne font pas apparaître une relation directe entre le nombre d'onde de la raie principale et le degré d'agrégation.

Il apparaît de plus que les solutions d'imprégnation utilisées pour la préparation de nos catalyseurs (pH = 6-7) contiennent les espèces MoO_4^{2-} et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ en équilibre suivant l'équation :



III.B - Polymolybdates cristallins -

A l'état cristallin, la variété de ces isopolyanions est nettement plus grande. Les polyèdres ne sont pas réguliers et il est difficile de procéder à une décomposition des modes normaux de vibration, ce qui interdit une analyse en coordonnées normales. De plus, cette méthode n'est pas aisée à appliquer, compte tenu du volume de calculs qu'elle nécessite dès que le nombre d'atomes devient élevé. De nombreux auteurs^(21,22) ont cherché à mettre au point des méthodes approchées permettant de faire, sur une partie du spectre, des attributions lorsque l'on peut distinguer des atomes "lourds" et des atomes "légers". Ce type d'analyse a été appliqué par VIVIER à l'étude des polymolybdates d'ammonium et l'attribution du spectre Raman de l'heptamolybdate, entité présente dans les solutions d'imprégnation, est présentée dans le tableau I.3.

**TABLEAU I.3. : Attribution du spectre de vibration de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]$
 $(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{(20)}$.**

Raman	I.R.	Attributions
552 (08) 569 (ep)	545 (ep) 575 (m)	} $\nu \text{O}(\text{Mo})_4$ "élongation antisymétrique"
624 (ep) 632 (0,5) 680 (f) 702 (f)	645(F,L) 680(ep, L)	
841 (1,2) 863 (3,5) 884 (5)	835(m) 872 885	} $\nu \text{O}_2 (\text{Mo})$ "élongation antisymétrique"
893 907 (f) 911 (f)	912(ep)	
917 (f) 938 (50)	920(ep) 938(ep)	
		} $\nu \text{O}_2 (\text{Mo})$ "élongation symétrique et antisymétrique"

Nombres d'onde en cm^{-1} , intensité relative entre-parenthèses
(F : Forte ; f : faible ; L : Large ; ep. : épaulement)

Cette méthode de corrélation nous semble être la mieux adaptée pour l'analyse des spectres Raman des catalyseurs pour lesquels nous ne disposons d'aucune donnée sur les structures.



IV - LES OXYDES DE MOLYBDENE -

Les différentes formes hydratées de l'oxyde de molybdène orthorombique ont été caractérisées par I.R. et Raman^(23,24), alors que la structure hexagonale, récemment mise en évidence⁽²⁴⁾, n'a pas été étudiée en spectrométrie Raman. Avant d'en présenter l'étude, les résultats Raman obtenus sur MoO₃ orthorombique seront rappelés.

IV.A - Le trioxyde de molybdène -

IV.A.1 - La phase orthorombique -

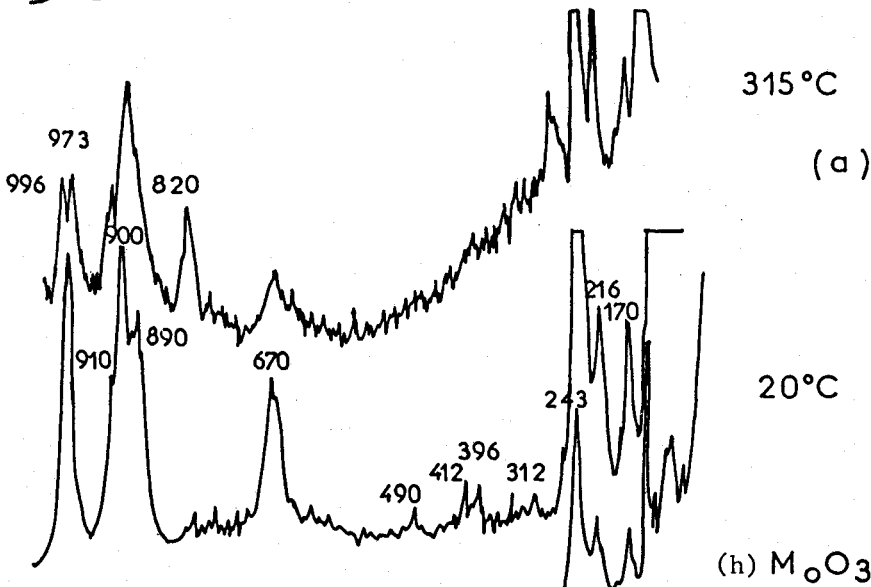
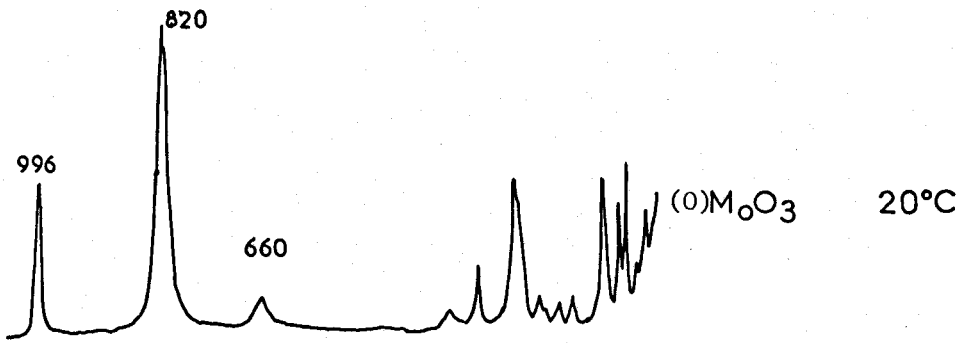
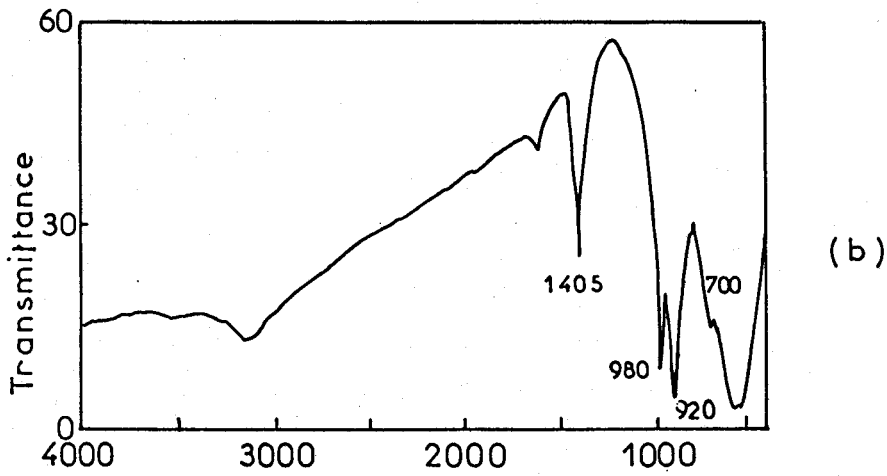
Dans le tableau I.4, est reproduit l'attribution proposée par VIVIER à partir du principe d'analyse exposée précédemment.

TABLEAU I.4 : Attribution du spectre de vibration de MoO₃⁽¹⁶⁾

RAMAN	I.R.	ATTRIBUTIONS
475 (1)	485 (ep, L) 510 (ep)	} ν O(Mo) ₃ élongation symétrique
	560 (F,L) 585	
668 (11)		} ν O(Mo) ₃ élongation antisymétrique
824 (100)	815 (F) 850 (L)	
1000 (29)	990 (F)	} ν O(Mo) ₂ élongation antisymétrique ν O(Mo)

Nombre d'onde en cm⁻¹, intensité relative entre-parenthèses

Cette structure connue depuis fort longtemps est généralement décrite par un environnement octaédrique du molybdène ; il est toutefois possible de la décrire comme étant constituée de chaînes infinies de tétraèdres comme l'ont fait PY et VALIN⁽²⁵⁾, description à partir de laquelle ils menèrent une analyse en coordonnées normales.



$\Delta\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$ 800 600 400 200
Fig: I2 Spectres de vibration du trioxyde de molybdène
(résolution spectrale: 3cm^{-1})

- a) Etude de la transition de phase.
- b) Spectre I.R. de la phase hexagonale.

IV.A.2 - La phase hexagonale -

- *Sa préparation* : Elle a été obtenue par précipitation du paramolybdate d'ammonium en milieu acide à 70°C, suivie d'une deshydratation à 400°C sous vide, puis sous azote⁽²⁶⁾. Le cliché de R.X. de cet oxyde, de teinte bleue, correspond à celui publié récemment par OLENKOVA et Coll.⁽²⁷⁾.

- *Résultats et discussion* : Ces auteurs⁽²⁷⁾ considèrent que cette structure hexagonale est stabilisée par la présence d'ions NH_4^+ que nous avons d'ailleurs mis en évidence par I.R. (Figure I.2.). La comparaison du spectre Raman (Figure I.3.) avec celui de MoO_3 orthombique permet de supposer l'existence des vibrateurs identiques, à savoir MoO et OMo_3 pour lesquels sont corrélées respectivement les raies à 973 cm^{-1} et 690 cm^{-1} . Les raies larges observées vers 900 cm^{-1} correspondent à un système MoO_2 analogue à celui rencontré dans les dimolybdates ou trimolybdates confirmant ainsi l'hypothèse d'une structure pentaédrique proposée par OLENKOVA et Coll.⁽²⁷⁾. La transition de phase à l'air [h] $\text{MoO}_3 \rightleftharpoons$ [o] MoO_3 a été suivie directement en spectrométrie Raman (Figure I.2). Aucune modification n'est constatée jusqu'à 300°C, puis à 315°C apparaît la phase orthorombique ($820, 996 \text{ cm}^{-1}$). Remarquons que SOTANI et Coll. situent la transition à 420°C⁽²⁴⁾.

IV.B - Le dioxyde de molybdène -

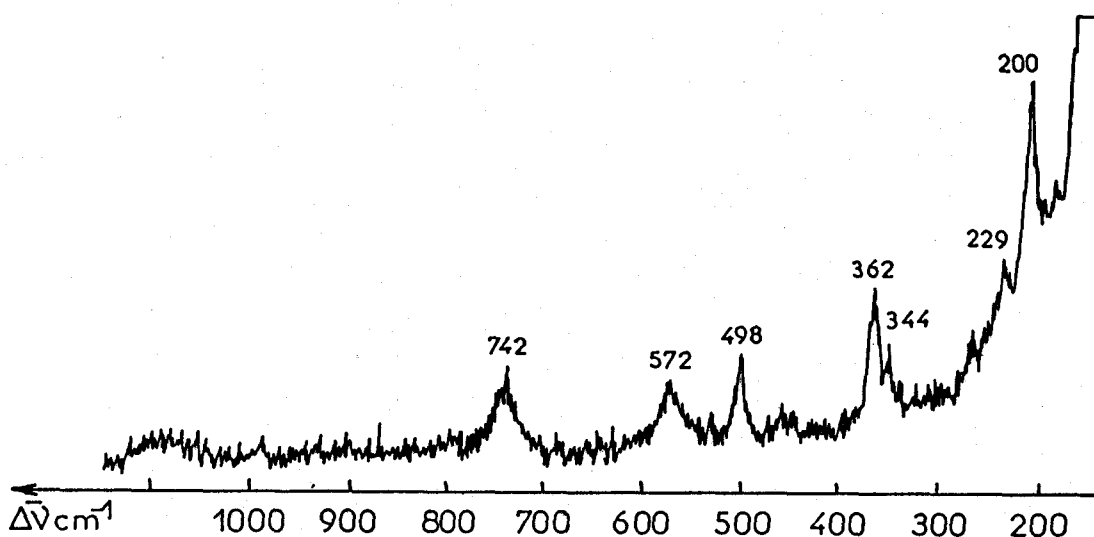


Fig: I,3 Spectre Raman du dioxyde de molybdène
(résolution spectrale 4 cm^{-1})

Divers sous oxydes existent dont les spectres I.R. ont été publiés⁽²⁸⁾. Par réduction entre 300°C et 470°C de l'oxyde MoO₃, il y a formation de dioxyde MoO₂, susceptible d'apparaître également lors de la réduction de catalyseur au molybdène supporté. Aussi, le spectre Raman du dioxyde cristallin a été enregistré. L'échantillon, de provenance commerciale, a été purifié auparavant par traitement thermique à 700°C sous N₂ pour éliminer les traces de trioxyde MoO₃. Les résultats sont répertoriés dans le tableau I.5. où est présentée l'attribution proposée par SRIVASTAVA et CHESE, attribution établie à partir d'une étude Raman sur un monocristal⁽²⁹⁾.

TABLEAU I.5. : Nombres d'onde observés et attributions proposées par SRIVASTAVA et Coll.⁽²⁹⁾.

MoO ₂ (C _{2h} ⁵)	
ν (cm ⁻¹)	ATTRIBUTIONS
742	B _{2g}
572	A _{1g}
498	E _g
362	
344	
229	
200	

V - LE MOLYBDATE D'ALUMINIUM -

V.A - Introduction -

En raison de sa formation possible lors de la préparation des catalyseurs, le molybdate d'aluminium a été caractérisé par spectro-métrie Raman. Ce sel ne s'hydrate pas⁽³⁰⁾ et, comme beaucoup de molybdates ou tungstates $Al_2(MoO_4)_3$ présente une transition de type ferroélastique entre une structure monoclinique et une structure orthorombique⁽³¹⁾ constituées toutes deux d'entité tétraédrique " MoO_4 ".

Le composé (I.C.N.) a été étudié sous sa forme commerciale et après calcination à 700°C sous air durant 3 heures. Après ce traitement, le cliché R.X. est caractéristique du molybdate $Al_2(MoO_4)_3$.

V.B - Résultats et discussion -

Les spectres Raman sont reproduits sur la Figure I.4. et les fréquences des raies sont reportées dans le tableau I.6.. Le spectre de la figure I.4. permet de supposer, par comparaison avec le spectre de l'oxyde MoO_3 orthorombique, que ce molybdate est constitué d'entités tétraédriques MoO_4 interagissant entre elles et comportant des vibreurs $MoO(t)$ (1005 cm^{-1}) et OMo_2 (823 cm^{-1}). VOROB'EV et Coll.⁽³³⁾ étaient parvenus à une conclusion similaire à partir d'une étude I.R. sur des catalyseurs mixtes à base d'oxyde d'aluminium et de molybdène non supportés et préparés par coprécipitation. Ces auteurs n'avaient pas étudié le coprécipité non calciné.

Le spectre Raman du composé commercial non traité (Figure I.4b) présente des raies à 952 et 902 cm^{-1} corrélables à un système $MoO_2(t)$ d'une structure polymolybdate permettant de supposer que cet échantillon a été préparé par la méthode de coprécipitation et non par chauffage des oxydes MoO_3 et Al_2O_3 .

FIGURE I.4. : Spectre Raman du molybdate d'aluminium (a) et de son précurseur (b).

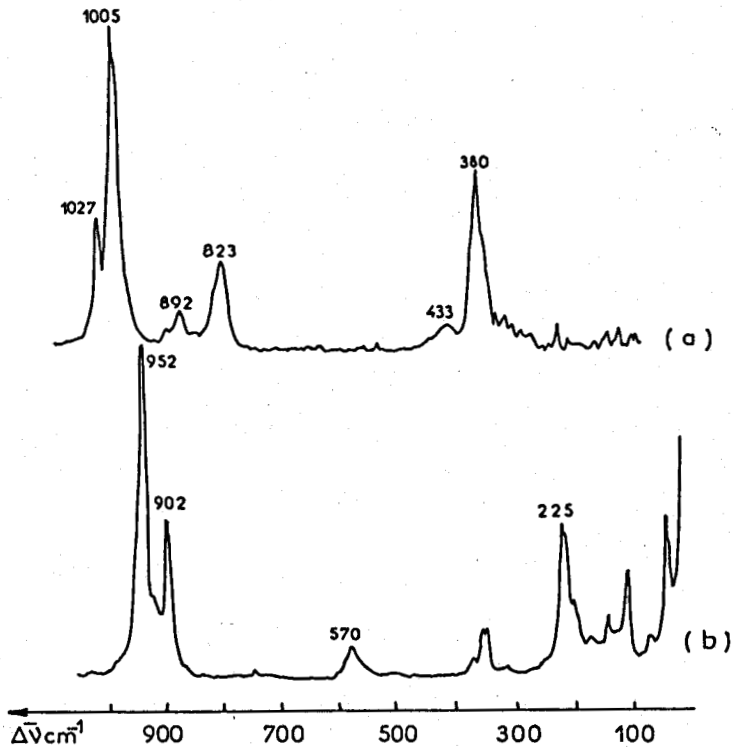


Fig: I,4 Spectres Raman du molybdate d'aluminium (a) et de son précurseur (b) (résolution spectrale 3cm⁻¹)



TABLEAU I.6. : Nombres d'onde observés pour le molybdate d'aluminium

RAMAN	I.R. (GIORDANO ³²)	COPRECIPITE
		RAMAN
1027		
1005		952
988(ep)		
912	920	902
892		
	860	
823	830	
	815	
		735
		575
	440	
433		
380		375
		220

VI - CONCLUSION -

Cette étude de composés témoins nous permettra de les identifier lors de la caractérisation des catalyseurs $[\text{MoO}_3(\text{h}), \text{MoO}_3(\text{o}), \text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3, \text{CoMoO}_4, \text{NiMoO}_4, \text{MoO}_2]$. Il faut toutefois se garder d'extrapoler ces résultats à la définition d'un environnement, comme nous l'avons vu précédemment, d'autant que les phases superficielles étudiées peuvent être profondément affectées par le support.

L'analyse en terme de vibreur isolé, présentée ici pour les composés définis, est seule transposable au cas des catalyseurs supportés, en particulier pour des recouvrements en monocouche et, en accord avec VIVIER nous ferons correspondre certains domaines spectraux à des types de vibreur, à savoir :

$\nu \text{ MoO}(\text{t})$	(951-1000 cm^{-1})
$\nu \text{ MoO}_2(\text{t})$	(875-965 cm^{-1})
$\nu \text{ OMo}_2$	} ν_{as} : 850-900 cm^{-1} dissymétrique ν_{as} : 820-850 cm^{-1}
$\nu \text{ O}_2\text{Mo}_2, \text{OMo}_3$	

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) P.C.H. MITCHELL
The Chemistry and Uses of Molybdenum, P.C.H. MITCHELL editor 1973
- (2) a) R.K. KHANNA W.S. BROWER, B.R. GUSCOTT et E.R. LIPPINCOTT
J. of Res. (N.B.S.) 72A, 1, 81 (1968).
b) R.H. BUSEY et O.L. KELLER
J. Chem. Phys. 41, 1, 215 (1964).
- (3) P. CAILLET et P. SAUMAGNE
J. Mol. Struct. 4, 191 (1969).
- (4) A.W. SLEIGHT, B.L. CHAMBERLAND et J.F. WEIHER
Inorg. Chem. 7, 1093 (1968).
Inorg. Chem. 7, 1672 (1968).
- (5) G.W. SMITH et J.A. IBERS
Acta Cryst. 19, 269 (1965).
- (6) P.P. CORD, P. COURTINE, G. PARMENTIER et J. GUILLERMET
Spect. Acta 28A, 8, 1601 (1972).
- (7) J. HABER et W. SZELEJEWSKI
Bull. Acad. Pol. Sci. XIX, 8, 497 (1971).
- (8) B. GRZYBOWSKA
Communication Personnelle.
- (9) T. BAK, L. DJIEMBAJ, J. HABER et J. ZIOKOLSKY
Zesz. Nauk. I.C.S.O. 20, 35 (1972).
- (10) P. CAILLET et P. SAUMAGNE
J. Mol. Struct. 4, 191 (1969).
- (11) C.M. CLARK et W.P. DOYLE
Spect. Acta 22, 1441 (1966).

- (12) M. LIEGOIS-DUYCKAERTS et P. TARTE
Spect. Acta 30A, 1771 (1974).
- (13) K.H. TYTKO et O. GLEMSEK
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 19 (1976).
- (14) A. BARTECKI et J. DEMBICKA
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2907 (1967).
- (15) G.P. HAYCHT et D.R. BOSTON
The Chemistry and Uses of Molybdenum, P.C.H. MITCHELL editor 1973
- (16) H. VIVIER
Thèse, Besançon 1978.
- (17) K.H. TYTKO
Z. Naturforsch 30B, 471 (1975).
- (18) T. AVESTON, E.W. ANACKER et J.S. JOHNSON
Inorg. Chem. 3, 5 735 (1964).
- (19) N.P. GRIFFITZ et P.J.B. LESNIAK
J. Chem. Soc. A 1066 (1969).
- (20) S. JOHANSON, L. PETTERSON et N. INGRI
Acta Chem. Scand. A 33, 305 (1979).
- (21) I.R. BEATTIE et T.R. GILSON
J. Chem. Soc. 2322 (1969).
- (22) P. TARTE
Sp. Acta 18, 467 (1962).
- (23) J.C.J. BART, F. CARIATI et A. SGAMELOTTI
Inorg. Chim. Acta 36, 105 (1979).
- (24) M. SOTANI, M. HOSEGAWWA, Y. SAÏTO et M. OITO
Nippon Kagaku Kaishi 4, 673 (1974).
- (25) M.A. PY, Ph. E. SCHMID, J.T. VALLIN
Nuovo Cimento 38B, 271 (1977).
- (26) G. WROBEL
Résultats non publiés.
- (27) I.P. OLENKOVA, L.M. PLYASOVA et S.D. KIRIK
React. Kinet. Catal. Lett. 16, 1, 81 (1981).

- (29) F. CARIATI, J.C.J. BART et A. SGAMELOTTI
Inorg. Chim. Acta 48, 97 (1981).
- (30) R. SRIVASTAVA et L.L. CHASE
Solid. State Comm. II, 349 (1972).
- (30) K. NASSAU, H.J. LEVINSTEIN et G.M. LO JACONO
J. Phys. Chem. Solid. 26, 1805 (1965).
- (31) A.W. SLEIGHT et L.H. BRIXNER
J. Sol. Stat. Chem. 7, 172 (1973).
- (32) N. GIORDANO, J.C.J. BART, A. VAGHI, A. CASTELLAN et G. MARTINOTTI
J. Catal. 36, 81 (1975).
- (33) L.N. VOROB'EV, G.M. GIL'DINGERSH, G. Sh. TALIPOV et V.B. KHAKIMOV
Kin. i Kat. 19, 2, 526 (1978).

--oooOooo--

CHAPITRE II

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

CHAPITRE II

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

- I - BIBLIOGRAPHIE ET CONSIDERATION EXPERIMENTALE -
 - I.A - Bibliographie
 - I.B - Choix de la source Laser

- II - ETUDE DE CERTAINS PRECURSEURS OXYDES -
 - II.A - Etude à la microsonde Raman
 - II.A.1 - Echantillon MoII,1
 - II.A.2 - Echantillon MoII,6
 - II.A.3 - Conclusion
 - II.B - Influence de la calcination

- III - ACTIVATION SOUS VIDE -
 - III.A - Echantillon MoII,6
 - III.A.1 - Description des résultats
 - III.A.2 - Attribution des spectres
 - III.B - Echantillon MoII,2
 - III.B.1 - Description des résultats
 - III.B.2 - Discussion
 - III.C - Mise en évidence de la réversibilité
 - III.D - Conclusion
 - III.E - Caractérisation des vibreurs Mo-O(t) par échange à l'eau lourde
 - III.E.1 - Echantillon MoII,6
 - III.E.2 - Echantillon MoII,2
 - III.E.3 - Conclusion

.../...

.../...

IV - LA REDUCTION -

IV.A - Bibliographie

IV.B - Conditions opératoires

IV.B.1 - Conditions de réduction

IV.B.2 - Problème de fluorescence en spectroscopie Raman

IV.C - Description des résultats et attribution des spectres

V - CONCLUSION -

BIBLIOGRAPHIE

TABLEAU I.7. : Principaux résultats de la littérature

REFERENCE	SUPPORT	AIRE SPECIFIQUE m ² /g	CALCINATION		TENEUR EN Mo % POIDS MoO ₃	RAIES PRINCIPALES
			T(°C)	DUREE		
BROWN <i>et al.</i> (1977) (5)	Harshaw silice-alumina		?	?	15 (3% CoO)	890 cm ⁻¹
MEDEMA <i>et al.</i> (1978) (3)	Ketjen fluid powder grade B	240	600°C	2h	5-10 10-30	890 cm ⁻¹ 950 cm ⁻¹
	Degussa type C	80	600°C	2h	6-15	950 cm ⁻¹
KNOZINGER & JEZIOROWSKI (2)	Catapal Girdler- Südchemie AG	97	650°C	2h	4-12	950 cm ⁻¹
	-Al ₂ O ₃	150	650°C	2h	4-12	950 cm ⁻¹
JEZIOROWSKI & KNOZINGER (1979) (7)	Hydroxyde d'aluminium calciné à 950°C, 18h	158	500°C	2h	1-8	950 cm ⁻¹
THOMAS <i>et al.</i> (1979) (8)	Ketjen 000-1 SE	217	550°C	2(a)	2-20	950 cm ⁻¹
				(a)	0.5-14	950 cm ⁻¹
IANNIBELLO <i>et al.</i> (1979) (9)	Ketjen CK-300	188	500°C	8h		950 cm ⁻¹
WANG & HALL (1980) (10)	Ketjen CK-300	188	500°C		2.4-17.8	950 cm ⁻¹
CHENG & SCHRADER (6)	BDH chemical	65	500°C	6h	1.2-20	raie large 950 cm ⁻¹
MULLER & Coll. (11)	?	210	550°C	5h	4-24	930 à 966cm ⁻¹
A. LOPEZ AGUDO <i>et Coll.</i> (12)	Echeccarria (Spain)	240	550°C	4h30	12	883 cm ⁻¹

BU
LILLE

CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN
DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

--0000000--

I - BIBLIOGRAPHIE ET CONSIDERATION EXPERIMENTALE -

I.A Bibliographie -

En 1977, les premières études par "spectrométrie" Raman de catalyseurs à base de molybdène supporté ont été publiées⁽¹⁾. BROWN et MAKOWSKY étudiaient un catalyseur CoMo supporté sur silice-alumine avant et après utilisation en hydrodésulfuration. Le spectre Raman de la forme oxyde présentait deux raies principales à 877 et 948 cm^{-1} , alors que celui de l'échantillon sulfuré indiquait la formation de MoS_2 . Le spectre de ce même catalyseur issu du réacteur d'hydrotraitement montrait, en plus de MoS_2 , un dépôt de carbone. KNÖZINGER et Coll. ou MEDEMA et Coll.^(2,3), quant à eux, ont étudié des catalyseurs supportés sur alumine en faisant varier les teneurs en molybdène et cobalt et, pour des échantillons $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ils caractérisaient quatre espèces différentes en fonction de la teneur croissante en Mo, à savoir :

- tétraèdres isolés (890-325 cm^{-1})
- un polymolybdate (950 cm^{-1})
- $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (1000 cm^{-1})
- MoO_3 (820-998 cm^{-1})

D'autres études par spectroscopie Raman ont suivi en ce qui concerne l'influence de divers paramètres intervenant lors de la préparation des précurseurs oxydes (pH des solutions d'imprégnation⁽⁴⁾, aire du support⁽⁵⁾). Les résultats ont toujours été interprétés sur cette base

d'attribution et certaines corrélations ne seront pas confirmées au cours de ce travail.

Le tableau I.7 rassemble les résultats de la littérature parue à cette date en spectroscopie Raman sur les Catalyseurs au molybdène supporté sur alumine.

I.B - Choix de la source Laser -

Les faibles teneurs en molybdène de ces catalyseurs, ainsi que la nécessité de ne pas modifier l'échantillon par une irradiation Laser trop intense, oblige parfois à procéder à des accumulations de spectres pour obtenir un signal exploitable, d'autant qu'un effet de résonance Raman à une fréquence excitatrice particulière n'a pu être mis à profit⁽¹³⁾, comme le montre la figure I.5. Ces spectres de mélange intime catalyseur oxyde et composé témoin NO_3^- ne montrent aucune variation d'intensité relative de leur raie caractéristique lorsqu'ils sont obtenus avec différentes sources Laser. Aucun choix n'apparaît imposé, cependant les caractéristiques optiques de la microsonde Mole* (Annexe I), ne permettent pas une utilisation correcte avec une source Laser à Kr ionisé (6471 Å). De ce fait, la source Laser sera un laser à Ar ionisé et les spectres seront, dans la majorité des cas, enregistrés à partir d'une irradiation Laser à 488 nm.

L'étude par spectrométrie Raman de faibles quantités déposées sur un support est généralement rendue difficile par le fait que ce support présente simultanément une émission Raman. Or, le spectre Raman de l'alumine utilisée ici est suffisamment peu intense pour ne pas gêner ce qui est un avantage certain.

* Pour la suite du travail, nous ne préciserons pas le type de spectromètre utilisé, ni la longueur d'onde excitatrice lorsque les spectres auront été obtenus avec la microsonde Raman Mole et la raie 488 nm.

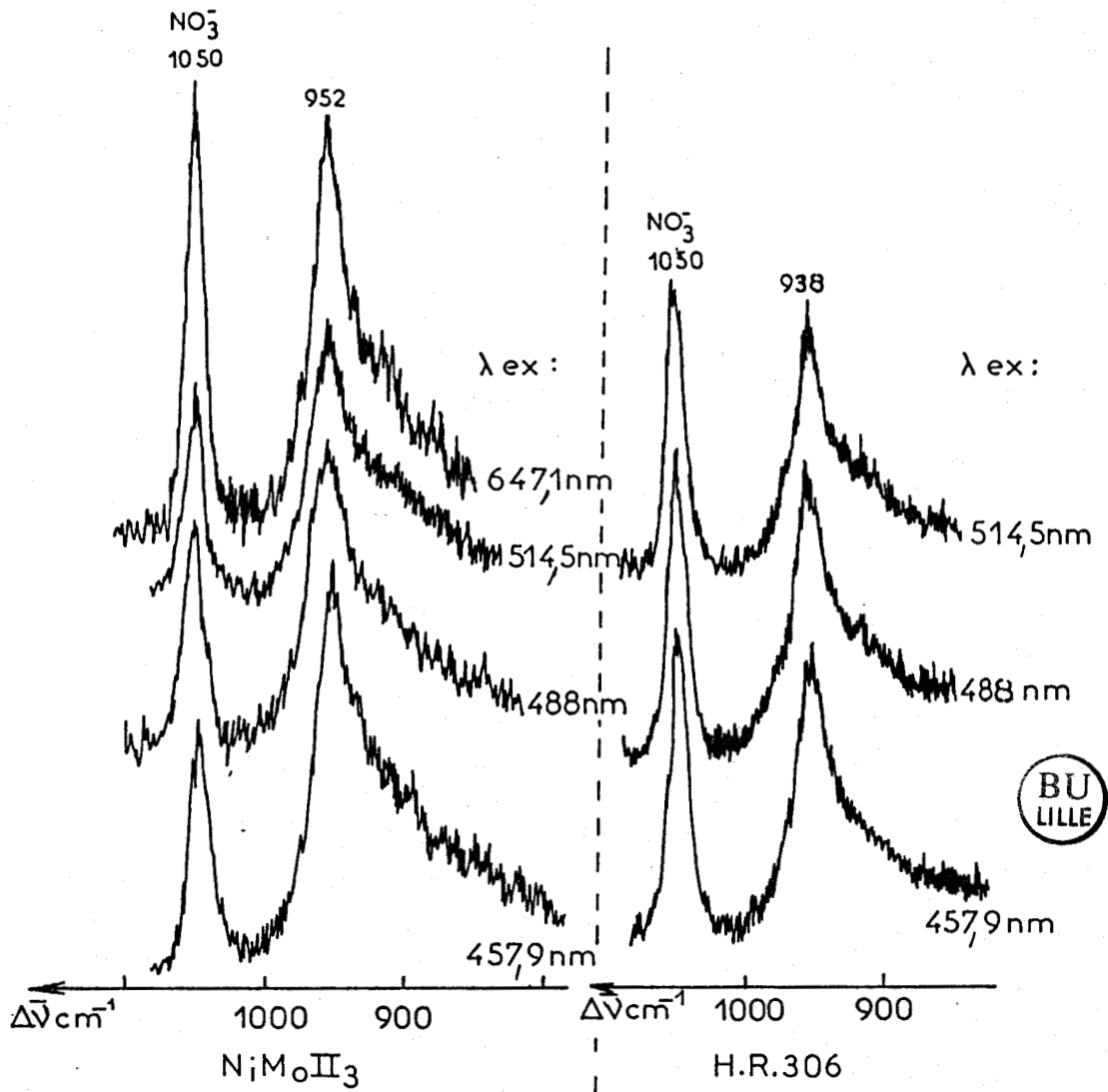


FIGURE I.5. : Spectres Raman de mélanges "catalyseurs, composé témoin" (NO_3^-) obtenus à partir de différentes radiations excitatrices (résolution spectrale 4 cm^{-1})

II - ETUDE DE CERTAINS PRECURSEURS OXYDES -

II.A - Etude à la microsonde Raman -

Un catalyseur de haute teneur en molybdène (MoII,6 : 14% MoO₃), ainsi que deux catalyseurs de faible teneur (MoII,1 : 3%, MoII,2 : 4,5% MoO₃),, seront plus particulièrement étudiés.

II.A.1 - Echantillon MoII,1 -

Une raie large à 928 cm⁻¹ (Figure I,6) est observée. Celle-ci présente un épaulement intense mal résolu à 780 et 840 cm⁻¹. Deux corrélations similaires sont envisageables.

- Attribution de la raie à 928 cm⁻¹ à un vibreur MoO₂(t) car les modes de vibration d'élongation d'un vibreur MoO₂(t) sont observés à 920 cm⁻¹ et 875-890 cm⁻¹ pour des composés MoO₂L₂ (où L est un ligand organique)⁽¹⁴⁾.

- Attribution du spectre à un système tétraédrique déformé, dont la formation est alors due aux interactions avec le support, car les nombres d'ondes observés ici sont voisins de ceux obtenus par les modes ν₁, ν₂, ν₃, du groupement MoO₄²⁻.

Quelle que soit la corrélation, elle fait correspondre ce spectre à un système tétraédrique isolé. La raie à 780 cm⁻¹ est alors corrélée à un mode de vibration de la liaison avec le support.

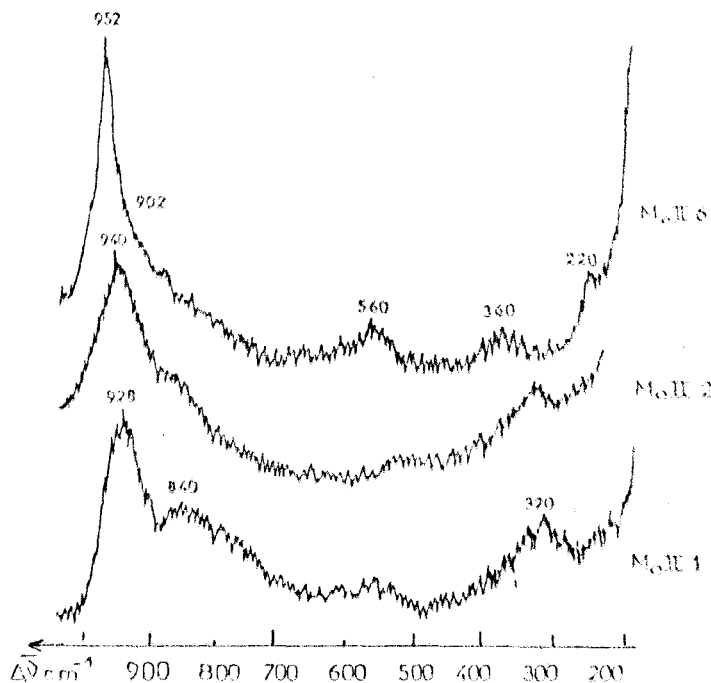


FIGURE I.6.

Spectres Raman de catalyseurs Mo/Al₂O₃

II.A.2 - Echantillon MoII,6 -

On observe (Figure I.6.) une raie large, dissymétrique à 952 cm^{-1} comportant un épaulement à 902 cm^{-1} , ainsi que des raies de faible intensité à 560 , 360 et 220 cm^{-1} . Selon les observations du Chapitre I, les raies observées à 952 et 902 cm^{-1} sont attribuables à un système $\text{MoO}_2(\text{t})$ où le molybdène est en position octaédrique déformée et l'oxygène en position terminale. La raie de faible intensité à 560 cm^{-1} correspond au mode de vibration symétrique d'élongation d'un groupement $\text{OMo}_2^{(15)}$, alors que la raie à 220 cm^{-1} est due au mode de déformation de ce pont. Pour ce pont, il existe également un mode d'élongation antisymétrique auquel doit correspondre une raie dans la région $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$, raie qui se situe dans l'épaulement observé vers 860 cm^{-1} mais non résolu. Les différents polymolybdates, constitués d'enchaînements d'octaèdres et de tétraèdres reliés entre eux, présentent des spectres Raman avec des raies bien résolues dans les mêmes domaines spectraux (950 , 900 , 850 , 550 cm^{-1}),⁽¹⁶⁾ Par ailleurs, le nombre d'onde 952 cm^{-1} est caractéristique du polymère très condensé obtenu par acidification des solutions de molybdate.

Aussi, en conformité avec les résultats S.P.X.⁽¹⁷⁾, nous supposons, pour ces teneurs en molybdène, l'existence à la surface de l'alumine d'un polymère "bidimensionnel" constitué d'octaèdres déformés. Le spectre de ce polymère présente d'ailleurs des analogies avec celui du composé molybdate d'aluminium non calciné (voir Chapitre I) permettant de considérer qu'il existe des interactions avec le support, mais sans formation d'un composé défini $(\text{AlMo}_6\text{O}_{24})^{9-}$, comme l'ont supposé BORESKOV et Coll.⁽¹⁸⁾ En effet, le spectre du seul hétéropolyanion connu $(\text{AlMo}_6\text{O}_{24})^{(19)}$ est différent.

II.A.3 - Conclusion -

Cette étude a permis d'identifier deux entités :

- tétraèdre déformé aux faibles teneurs
- polymolybdate aux fortes teneurs

Dans ce dernier cas, deux types de vibrateur sont caractérisés par leur mode de vibration à savoir :

- MoO_2 ($952, 902 \text{ cm}^{-1}$)
- MoOMo ($860, 560, 220 \text{ cm}^{-1}$)

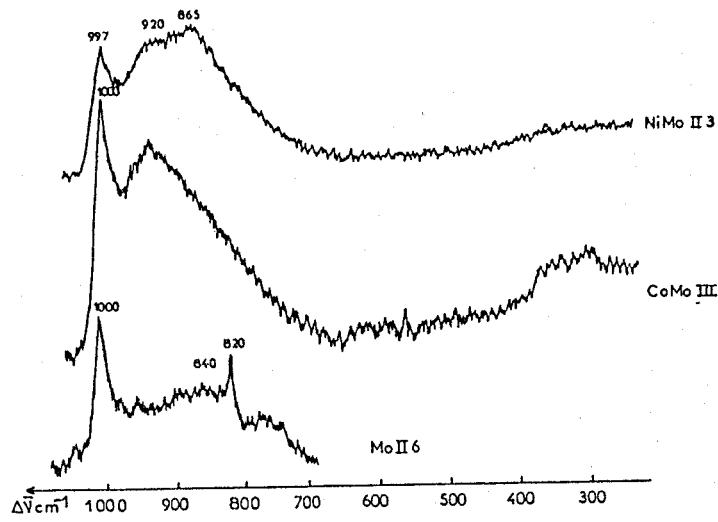


FIGURE I.7. : Spectres Raman de catalyseurs calcinés (350°)
maintenus sous oxygène
(résolution spectrale 5 cm⁻¹)

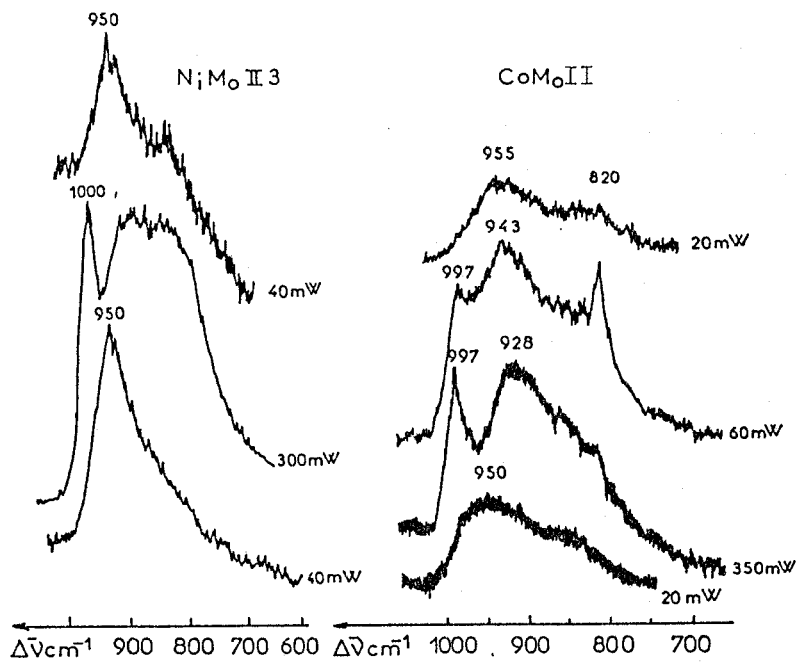


FIGURE I.8. : Evolution du spectre Raman "classique"
suivant la puissance Laser
(résolution spectrale : 9 cm⁻¹)

II.B - Influence de la calcination -

Ces catalyseurs d'aire spécifique élevée absorbent nombre de composants de l'air et en particulier s'hydratent. Pour essayer d'éliminer cette contamination possible, nous avons chauffé à 320°C durant 30 minutes, sous gaz inerte. Cependant, ce traitement n'a pas permis d'observer un spectre Raman différent. Des catalyseurs ont été alors recalcinés à 350°C sous oxygène durant 2 heures, puis les spectres Raman ont été enregistrés après refroidissement, directement, sans remise à l'air de l'échantillon. Les spectres Raman sont différents de ceux obtenus pour ces mêmes échantillons laissés à l'air : il apparaît, en particulier, une raie à 1000 cm^{-1} (Figure I.7).

Des modifications analogues du spectre sont observées en spectrométrie classique où nous pouvons suivre directement l'évolution réversible, suivant la puissance Laser d'irradiation. A très faible puissance, le spectre Raman classique est identique à celui obtenu à la microsonde (Figure I.8). La question se pose de savoir quelle est l'origine de ces différences et l'attribution possible des raies nouvelles, en particulier à 1000 cm^{-1} . L'analyse préférentielle de la surface ou de l'interface suivant la technique utilisée est envisageable. Cependant, les conditions de pénétration maximale du faisceau exciteur sont réalisées à la microsonde (pseudorétro Annexe I) et la raie à 1000 cm^{-1} n'est jamais observée avec cette technique pour des échantillons laissés à l'air. Aussi, contrairement aux suppositions de BROWN et Coll.⁽¹⁾, cette raie ne peut caractériser une interface Al-Mo. Certains auteurs⁽²⁾ s'accordent à attribuer la raie à 1000 cm^{-1} à la présence de molybdate d'aluminium. Cependant, le spectre de ce molybdate présente une raie intense à 360 cm^{-1} , qui n'est jamais observée ici. Aussi doit-on rejeter également cette attribution dans notre cas. De plus, les expériences de calcination conduisent à envisager, en spectrométrie classique, un effet thermique et à supposer un phénomène d'adsorption-désorption. Pour le vérifier, les échantillons ont alors été dégazés sous vide à différentes températures.

III - L'ACTIVATION SOUS VIDE -

Les échantillons sont traités sous vide ($P < 10^3 \text{ N/m}^2$) durant 3 heures en maintenant la température à la valeur désirée (150°C, 500°C, 700°C), puis refroidis à 20°C, et les spectres Raman sont enregistrés directement dans la cellule de traitement en maintenant le vide. Il est alors nécessaire de procéder à des accumulations pour obtenir un signal exploitable. Deux catalyseurs ont ainsi été traités (MoII,1 et MoII,6).

III.A - Echantillon MoII,6 -

III.A.1 - Description des résultats -

On constate (Figure I.9) une évolution du spectre avec la température de traitement :

- Après traitement à 150°C la raie principale est plus large et s'observe à 980 cm^{-1} , raie qui comporte un épaulement à 860 cm^{-1} .
- Après un traitement à 550°C, deux raies étroites définies (820 à 1000 cm^{-1}) apparaissent sur une raie large (900 cm^{-1}). Toutefois, ces raies ne peuvent être attribuées à MoO_3 libre car les intensités relatives ne sont pas respectées. Un spectre similaire a été récemment publié par ABD0 et Coll.en 1981⁽²¹⁾ pour un échantillon non traité de teneur 8% en Mo sur une alumine de $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces auteurs concluent à l'existence simultanée de l'oxyde MoO_3 et du molybdate d'aluminium, conclusion que nous réfutons compte tenu de la précédente discussion.
- Après traitement à 700°C, nous observons une raie intense à 1010 cm^{-1} et une bande large de faible intensité entre 780 et 1000 cm^{-1} .

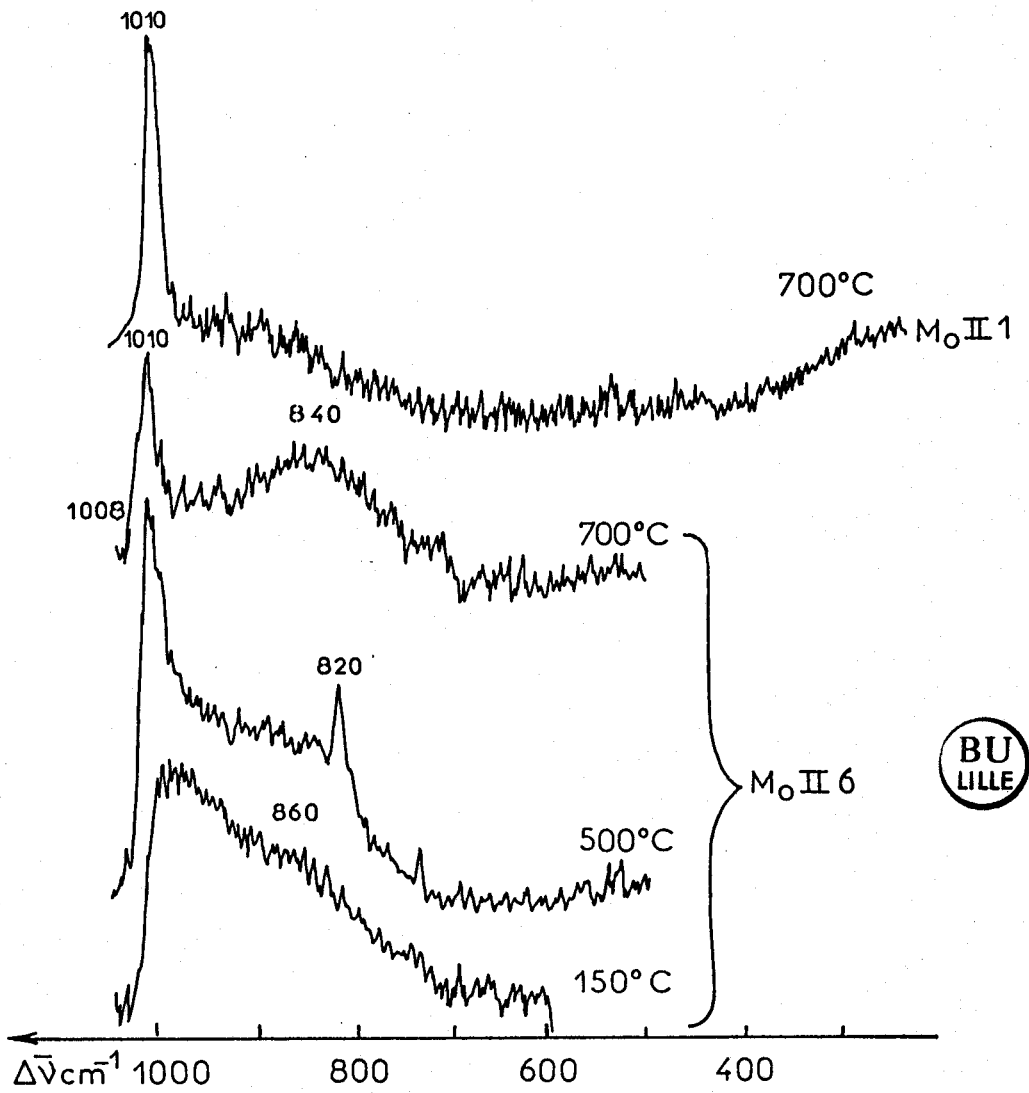


Fig: I.9 Spectres Raman de catalyseurs $\text{MoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ activés sous vide.
(résolution spectrale 5 cm^{-1})

III.A.2 - Attribution des spectres -

La similitude du spectre obtenu après traitement à 550°C avec celui de MoO_3 orthorombique permet de supposer des structures voisines, à savoir des chaînes de tétraèdres MoO_4 . La non observation de la raie caractéristique du vibreur OMo_3 (660 cm^{-1}) peut s'expliquer par le caractère bidimensionnel de la phase absorbée.

Du fait d'une réduction possible du molybdène⁽²⁰⁾, ces résultats Raman doivent être confrontés à ceux de la littérature sur des systèmes où le molybdène présente un degré d'oxydation V⁽²²⁾ et pour lesquels les modes de vibration de certains groupements sont bien définis. Le mode de vibration d'une liaison $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-O}(\text{t})$ s'observe généralement à des fréquences inférieures à 1000 cm^{-1} (980 cm^{-1}). Aussi, et selon les données du Chapitre I, la raie observée ici à 1000 cm^{-1} doit être plutôt corrélée à un mode d'élongation d'une liaison $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O}(\text{t})$ d'un groupement MoO_4 déformé (pseudo octaèdre). Cette liaison n'est pas modifiée par une activation à 700°C.

Les espèces à base de Mo^{V} , susceptibles de se former, peuvent comporter des ponts simples $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-O-Mo}^{\text{V}}$ ou dioxo ($\text{Mo}^{\text{V}} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Mo}^{\text{V}}$). Pour ces ponts, WING et CALLAGHAN⁽²³⁾ ont procédé à un calcul a priori des fréquences caractéristiques en fonction de l'angle. Ce calcul a été mené dans l'hypothèse d'une symétrie locale C_{2v} pour les ponts simples et D_{2h} pour les ponts dioxo. Nous reproduisons, dans le tableau I.8, les résultats les plus caractéristiques. Pour les ponts simples, deux modes d'élongation, actifs en I.R. et Raman, sont attendus dont le mode antisymétrique s'observe généralement vers 760 cm^{-1} . Mais il n'y a pas de consensus dans la littérature pour attribuer le second mode que certains corrélerent à la raie observée à 430 cm^{-1} , alors que d'autres considèrent que celle-ci correspond à un mode de déformation de ce pont⁽²²⁾. Pour les ponts dioxo, quatre modes sont attendus dont les espèces symétriques sont actives en Raman alors que les espèces antisymétriques sont actives en I.R.. Les composés contenant le groupement $\text{O}_2\text{Mo}_2^{\text{V}}$ ont principalement été étudiés en I.R.. Il en ressort que le mode ν_4 , doit s'observer vers $740\text{-}760 \text{ cm}^{-1}$, mais qu'il n'y a pas de consensus pour attribuer les autres modes. De plus, ces études, menées dans le domaine spectral supérieur à 300 cm^{-1} , ne nous fournissent aucune indication sur les modes observables pour de

faibles nombres d'onde. Mais, d'après WING et CALLAGHAN, le mode ν_2 de ce groupement $O_2Mo_2^V$ devrait apparaître à des nombres d'onde inférieurs à celui du mode ν_4 . Ces considérations permettent de conclure que des ponts OMo_2^V ou $O_2Mo_2^V$ ne sont pas observés après dégazage.

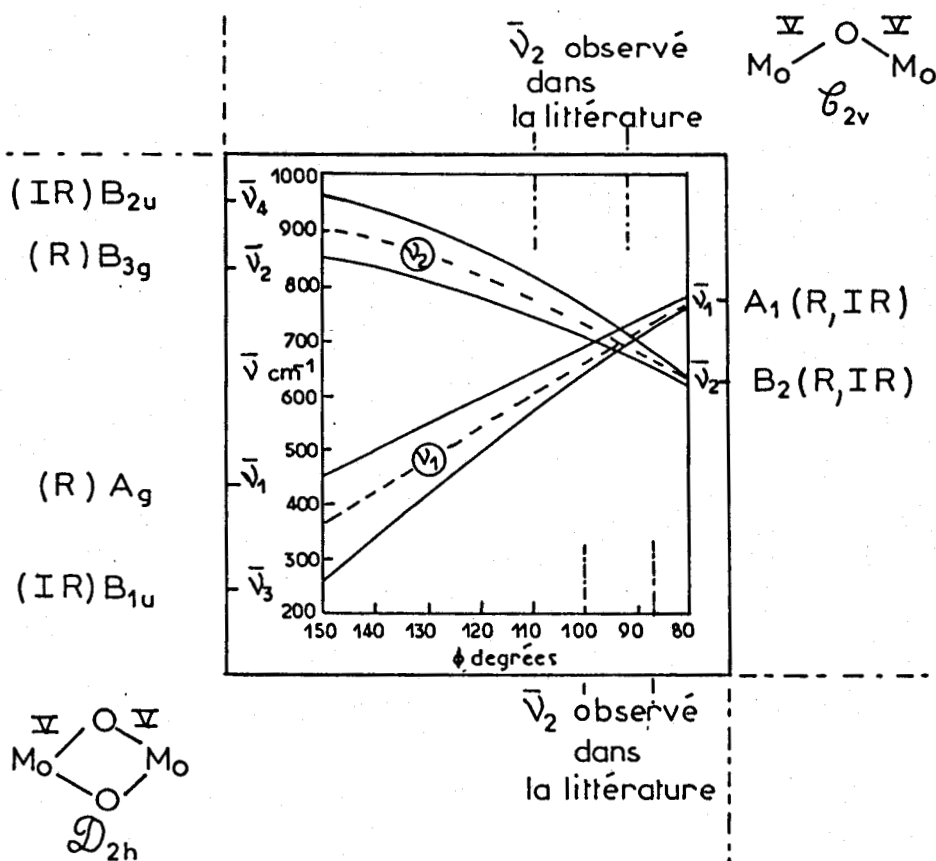


TABLEAU I.8. : Nombres d'onde caractéristiques des ponts simples et dioxo du molybdène V.

De même, l'hypothèse de pont dioxo $O_2Mo_2^{VI}$, dont un mode caractéristique s'observe dans le même domaine spectral ($700-760\text{ cm}^{-1}$), est à rejeter. Tous ces éléments pris en compte, ainsi que la similitude des spectres avec ceux obtenus après calcination sous oxygène, permettent de conclure à la présence d'entités où le molybdène possède un degré d'oxydation VI. Par référence aux domaines spectraux définis au Chapitre I, la raie observée à 840 cm^{-1} est attribuable au mode d'élongation antisymétrique d'un pont OMo_2^{VI} ; pont non symétrique qui relie des systèmes tétraédriques déformés.

III.B - Echantillon MoII,2 -

Pour caractériser les liaisons avec le support, un échantillon de faible teneur a été traité dans les mêmes conditions à 700°C .

III.B.1 - Description des résultats -

Le vibreur $Mo^{VI}-O(t)$ est également caractérisé par son mode d'élongation à 1003 cm^{-1} . Cette raie comporte un large épaulement à 900 et 760 cm^{-1} . Un résultat semblable est obtenu pour un catalyseur d'aire spécifique différent (Mo^{III} , Figure I.10).

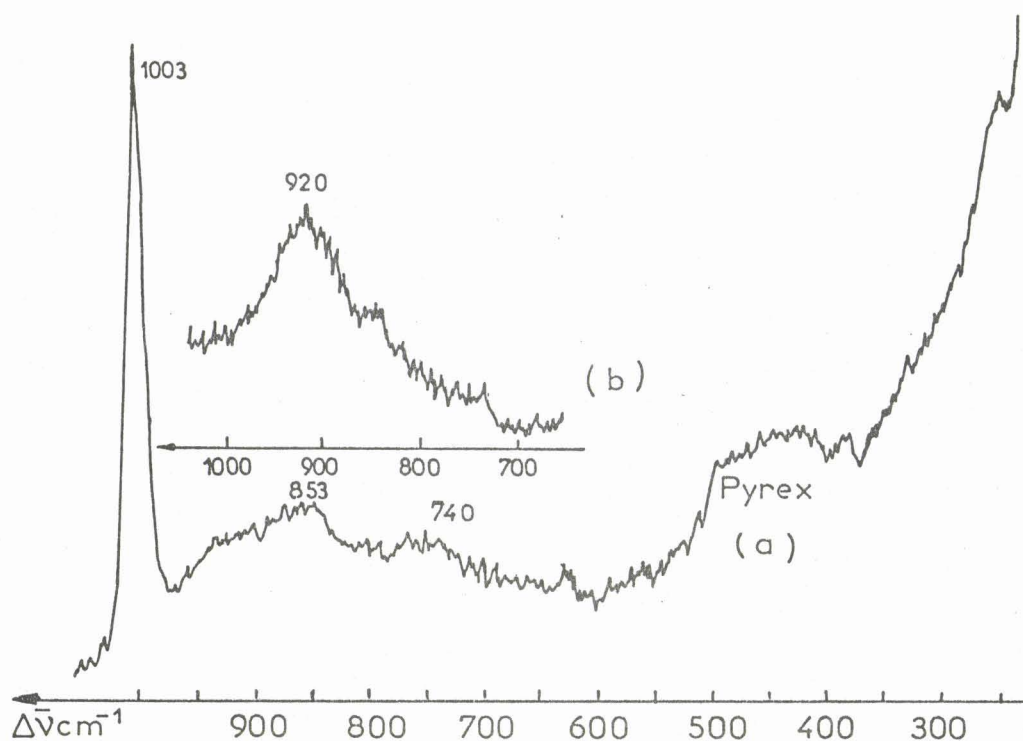


Fig: I.10 Spectres Raman classique du catalyseur Mo^{III}
(résolution spectrale 8 cm^{-1})

a) dégazé sous vide à 700°C

b) retransféré à l'air

III.B.2 - Discussion -

L'étude du précurseur oxyde avait permis de conclure pour les faibles teneurs en Mo à l'existence de systèmes tétraédriques non polymérisés. Après ce traitement sous vide, ces entités isolées sont conservées puisque la raie à 840 cm^{-1} , caractéristique des modes d'élongation des ponts $\text{O Mo}^{\text{VI}}_2$, n'est pas mise en évidence. Seules sont observées des raies faibles à 760 cm^{-1} et 900 cm^{-1} qui, par analogie avec d'autres systèmes X O X ($\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{C}$), sont corrélées aux liaisons de la phase molybdénique avec le support et respectivement aux modes d'élongation des liaisons Al-O et Mo-O . Cette attribution est en accord avec celle proposée lors de l'étude du précurseur $\text{MoII},2$; cependant, ce pont Al-O-Mo , caractérisé ici, peut s'être formé lors du traitement.

III.C - Mise en évidence de la réversibilité -

Il faut préciser que ces modifications observées sous vide sont réversibles à l'air pour redonner un spectre Raman semblable à celui de l'échantillon avant traitement. Cette réversibilité confirme ainsi la non existence de MoO_3 ou de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ sur l'échantillon $\text{MoII},6$ activé à 500°C , car ces composés devraient encore être observés après remise à l'air. Par contre, le spectre de la forme activée n'est pas modifié par l'introduction à 20°C d'azote ou de gaz carbonique.

Remarque : L'introduction de HCl provoque une destruction totale par formation de MoO_3 , phénomène que n'avait pas observé $\text{ABDO}^{(21)}$ pour le précurseur oxyde non traité.

III.D - Conclusion -

Ces expériences ont permis de caractériser des ponts assymétriques $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Mo}^{\text{VI}}$ (840 cm^{-1}), ainsi que des ponts $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Al}$ ($900,780\text{ cm}^{-1}$). Un premier type de pont $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Mo}^{\text{VI}}$ avait été identifié sur les précurseurs oxydes par le mode antisymétrique d'élongation à 860 cm^{-1} , pont qui est donc modifié par l'activation sous vide ou la calcination. Les glissements des raies des modes d'élongation des vibreurs $\text{Mo}^{\text{VI}}=\text{O}(t)$, provoqués par les traitements, doivent s'interpréter par une modification de l'environnement du vibreur. Comme nous l'avons signalé précédemment,

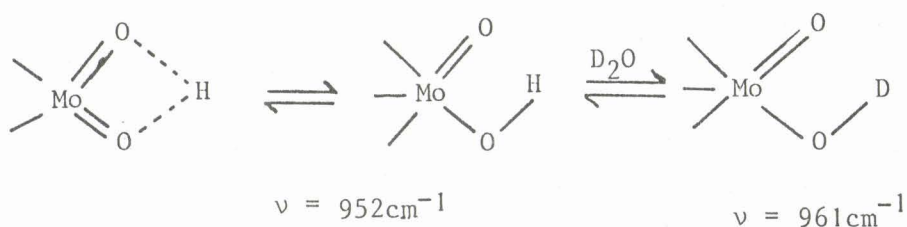
il s'agit probablement de phénomène d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, ce qui nous a amenés à traiter les échantillons par l'eau lourde.

III.E - Caractérisation des vibreurs Mo-O(t) par échange à l'eau lourde -

Seuls BROWN et MAKOWSKY⁽²⁴⁾ ont étudié par spectroscopie Raman un catalyseur CoMo/SiO₂, Al₂O₃, traité par D₂O, mais n'ont pu mettre en évidence de glissement de la raie principale à 952 cm⁻¹. Dans notre cas, l'échange a été effectué selon la méthode préconisée par DIRRINGER⁽²⁵⁾ pour des zéolites, par traitement de l'échantillon durant 24 heures à 20°C sous courant d'azote saturé en D₂O.

III.E.1 - Echantillon MoII,6 -

L'échange est alors caractérisé par un déplacement de la raie principale de 952 à 961 cm⁻¹ (Figure I.11), alors que l'ensemble du spectre demeure identique. Ce déplacement s'interprète par une diminution de la perturbation du vibreur Mo = O(t) ; or, il est généralement admis que la force d'interaction de type "pont hydrogène" intramoléculaire est plus faible dans le cas du deutérium que dans le cas de l'hydrogène⁽²⁹⁾. Aussi peut-on schématiser les vibreurs (MoO₂(t)) identifiés au paragraphe I de la façon suivante :



III.E.2 - Echantillon MoII,2 -

Comparé au spectre de l'échantillon non traité, le spectre Raman de l'échantillon échangé à l'eau lourde présente un élargissement vers les bas nombres d'onde de la raie principale à 920 cm^{-1} . Cette modification, induite par l'échange, permet de supposer également l'existence pour les catalyseurs de faible teneur en molybdène de groupements MoOH.

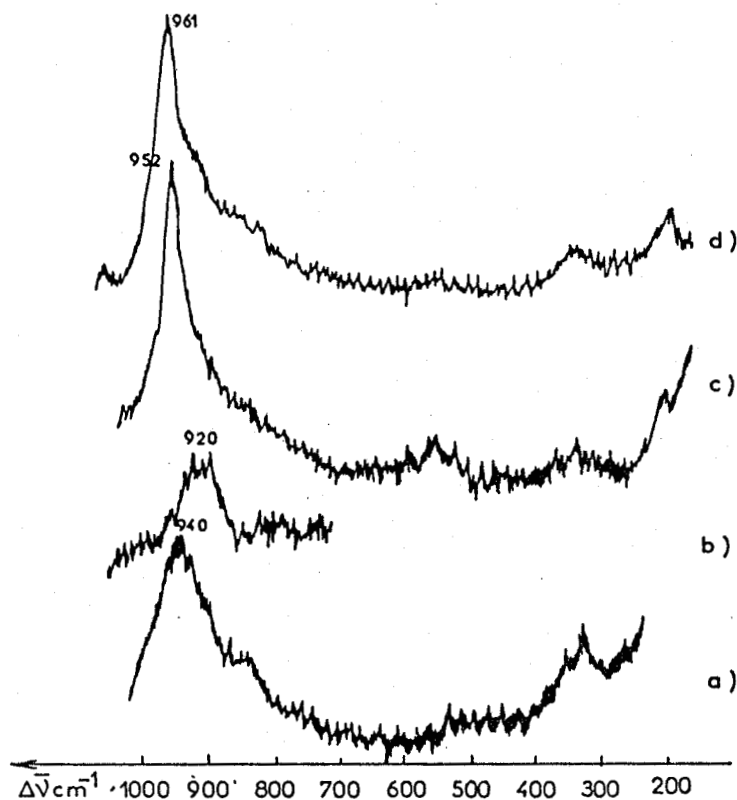


FIGURE I.11. : Spectres Raman de précurseurs oxydes échangés à l'eau lourde (résolution spectrale 4 cm^{-1})

- | | |
|-----------|------------------------------|
| a) MoII,2 | b) MoII,2 ; D ₂ O |
| c) MoII,6 | d) MoII,6 ; D ₂ O |

III.E.3 - Conclusion -

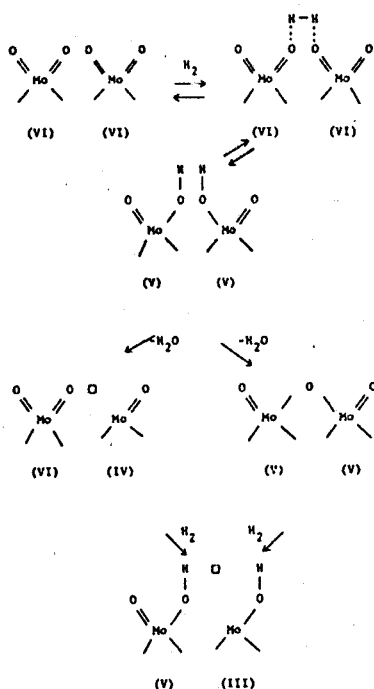
Les expériences de calcination et d'activation sous vide avaient permis de caractériser des liaisons $\text{Mo}^{\text{VI}} \equiv \text{O}(t)$, qui sont modifiées lors du transfert à l'air. Les échanges à l'eau lourde incitent à penser qu'il existe alors des vibrateurs ($\text{Mo} \equiv \text{O} \dots \text{H}$) que nous noterons $\text{Mo}^{\text{O}} \text{H}$ dans le cas des catalyseurs de teneur moyenne (MoII,6).

IV - LA REDUCTION -

Les précurseurs oxydes ne sont pas utilisés directement en hydrodésulfuration^(27,28,29). Il est nécessaire de les activer par réduction et sulfuration^(30,31). Aussi, différents échantillons ont été réduits par l'hydrogène à deux températures (320°C et 500°C) et analysés en spectrométrie Raman.

IV.A - Bibliographie -

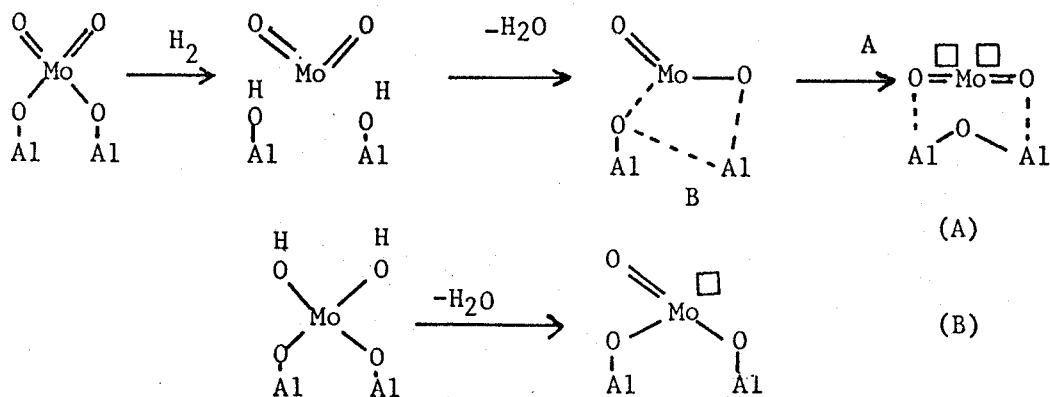
En premier lieu, rappelons brièvement la littérature. La préréduction entre 300 et 650°C d'un catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a été étudiée par MASSOTH et KIBBY et corrélée à l'activité en hydrodésulfuration⁽³²⁾. La même étude a été conduite sur catalyseur à base de cobalt et molybdène déposé sur alumine^(33,34). La réduction par l'hydrogène provoque une perte d'oxygène et un abaissement du degré de valence du molybdène sans faire apparaître de composé défini⁽³⁵⁻⁴³⁾. Elle est progressive et conduit à du molybdène de valence V, IV ou III, dont les proportions dépendent des conditions (température et temps). Un mécanisme, faisant intervenir ces différentes valences, a été proposé par MASSOTH et al. en 1973 sur la base du modèle de la monocouche⁽³⁵⁾.



Mécanisme de réduction proposé par MASSOTH (35)

Ce modèle a été modifié par la suite et les mêmes auteurs proposent que la réduction s'opère sur certains atomes d'oxygène reliant le molybdène au support sans casser totalement l'interaction molybdène-support, faisant ainsi réapparaître des groupements hydroxyles disparus lors de la préparation.

Ces considérations rejoignent celles de OKAMOTO qui, par chimisorption de NO sur un catalyseur de basse teneur en molybdène, préconise un modèle avec deux types de molybdène.



Seul FRANSEN a mis en évidence, après réduction, un nouveau type de groupement hydroxyle directement lié au molybdène⁽⁴⁰⁾.

IV.B - Conditions opératoires -

IV.B.1 - Conditions de réduction -

Le catalyseur est réduit sous H₂ ou D₂ durant 3 heures à la température requise, puis les spectres sont enregistrés après refroidissement à 20°C.

IV.B.2 - Problème de fluorescence en spectroscopie Raman -

A des fins de comparaison, une réduction du support Al₂O₃ II a été réalisée dans les mêmes conditions (3h, 320°C). Il présente alors une "fluorescence" importante. Il a été montré⁽⁴³⁾, et nous l'avons constaté pour nos précurseurs oxydes, que la réoxydation diminuait cette émission qui est généralement attribuée à des dépôts organiques polyaromatiques qui sont alors éliminés par traitement sous oxygène. Une fluorescence importante apparaît également lorsque des catalyseurs de faible teneur en Mo sont réduits par l'hydrogène, aussi peut-on supposer que ce signal parasite soit dû au support modifié par la réduction. Celle-ci serait donc due à des impuretés du support ou liée à la présence de groupement hydroxyles comme l'a suggéré KNOZINGER lors de l'étude de MgO et de Al₂O₃ η⁽⁴⁴⁾.

IV.C - Description des résultats et attribution des spectres

Comme on l'a vu précédemment, seuls les spectres Raman des échantillons réduits par H₂, dont le recouvrement en molybdène est maximum, ont pu être enregistrés (MoII,6).

Après réduction par l'hydrogène à 320°C apparaissent deux raies intenses à 840 cm⁻¹ et à 290 cm⁻¹ (Figure I.12). Une réduction par le deutérium induit alors un glissement de la raie à 840 cm⁻¹ vers 770 cm⁻¹. Ces raies doivent donc être corrélées à un mode de vibration d'un groupement contenant respectivement des fonctions OH et OD (probablement un mode de déformation). La raie à 840 cm⁻¹ est observée sur une bande

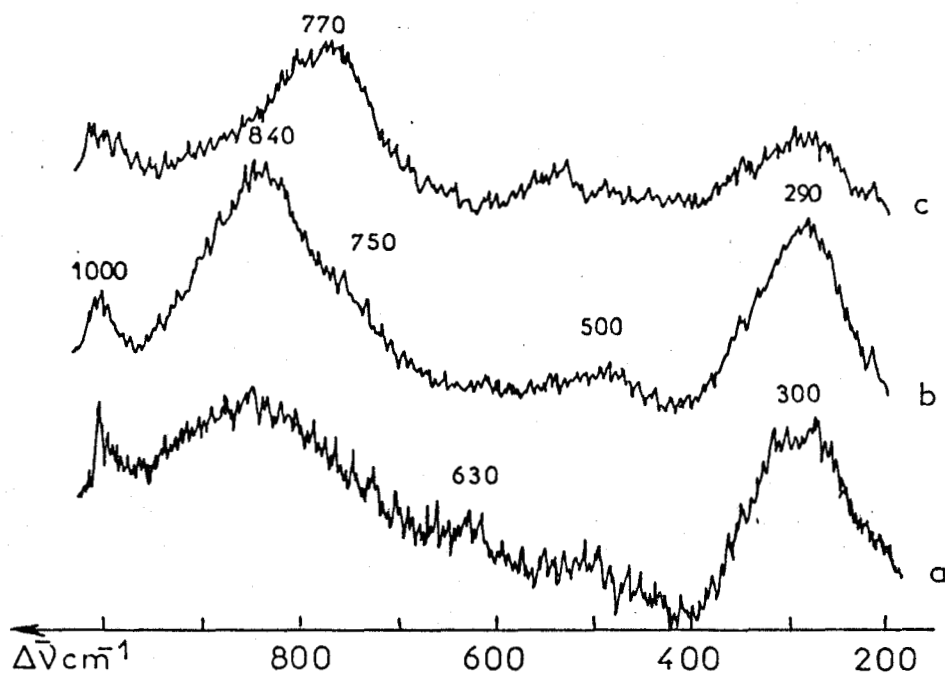


Fig: I.12 Spectres Raman de catalyseurs $\text{Mo}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ réduits
 (résolution spectrale 5cm^{-1})
 a) $\text{Mo}_3\text{II6}$ (H_2 500°C); b) $\text{Mo}_3\text{II6}$ (H_2 320°C); c) $\text{Mo}_3\text{II6}$
 (D_2 320°C);

large attribuable à des ponts Mo-O-Mo dont il n'est pas possible de préciser la valence du Mo. Cependant, il subsiste toujours des liaisons $\text{Mo}^{\text{VI}} = \text{O}(t)$ caractérisées par la raie à 1000 cm^{-1} , même après une réduction dans des conditions sévères (500°C). Dans ces conditions, la diminution de l'intensité relative de la raie à 840 cm^{-1} incite à penser à une disparition des vibrateurs $\text{Mo}^{\text{V}}\text{OH}$ ou à une modification des ponts Mo-O-Mo. Il apparaît alors des systèmes OMo_3 analogues à ceux existant dans l'ion paramolybdate (ν : 630 cm^{-1} , 480 cm^{-1}). Ne disposant pas de référence bibliographique, la raie à 290 cm^{-1} ne peut être attribuée avec préci-

sion, mais une étude comparative des résultats précédents permet de considérer qu'elle correspond aux modes de vibration de deux groupements Mo-O-Mo et Mo^{VI}OH. Cette double attribution explique d'ailleurs le glissement de raie observé suivant les traitements. Il faut noter que récemment⁽⁴⁵⁾, WOYCIECKOWOKI obtint un résultat semblable à celui obtenu ici après réduction à 500°C. Son étude Raman avait alors été réalisée sur un catalyseur de haute teneur en molybdène, réduit par l'hydrogène à 400°C.

On peut également supposer, qu'après une réduction douce à 320°C, le catalyseur MoII,2 comporte des vibrateurs Mo^VOH et Mo^{VI} = O(t), car le spectre Raman de cet échantillon réduit par le deutérium présente les mêmes raies à 770 et 1000 cm⁻¹.

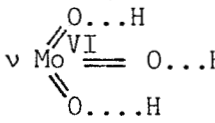
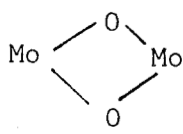
V - CONCLUSION - LES DIFFERENTS VIBRATEURS IDENTIFIABLES SUR CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT PAR SPECTROSCOPIE RAMAN -

Ces différentes analyses et les corrélations déduites permettent dès lors d'établir une fiche caractéristique des différents vibrateurs susceptibles d'exister sur ces catalyseurs supportés (Tableau I.9).

Les traitements mis en oeuvre ont permis de caractériser ces différents vibrateurs, dont la présence dépend de l'évolution du système en fonction du temps, de la température et des conditions de travail.

--ooo0ooo--

TABLEAU I.9 : Nombres d'onde caractéristique des différents vibrateurs présents sur un catalyseur Mo/Al₂O₃

$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	ATTRIBUTION SUGGEREE (en terme de vibra- teur isolé)	AUTRES RAIES caractéris- tiques de ces groupements	CATALYSEUR			TRAITEMENT DE MISE EN EVIDENCE	
			Mo I	Mo II	CoMo		NiMo
1000	$\nu \text{ Mo}^{\text{VI}} = \text{O}(t)$		X	X	X	X	calcination dégazage
952	$\nu \text{ Mo}^{\text{VI}} = \text{O} \dots \text{H}$	902 ep.	X	X		X	. haute teneur
920	 $\nu \text{ Mo}^{\text{VI}} = \text{O} \dots \text{H}$	840 ep.		X	X		. basse teneur
890	MoO_4^{2-}		X				. basse teneur
900	$\nu \text{ Mo}-\text{O}(\text{Al})$	780-Al-O(Mo)		X			. dégazage basse teneur
860	$\nu_{\text{as}} (\text{Mo}^{\text{VI}} - \text{O} - \text{Mo}^{\text{VI}})_{\text{sym}}$	560 220		X		X	. Précurseur oxyde à l'air
840	$\nu_{\text{as}} (\text{Mo}^{\text{VI}} - \text{O} - \text{Mo}^{\text{VI}})_{\text{asym}}$			X	X	X	. Dégazage haute teneur
	$\delta \text{ Mo}^{\text{V}} - \text{O} - \text{H}$			X		X	. Réduction (H ₂)
820	$\nu \text{ Mo}^{\text{VI}} - \text{O} - \text{Mo}^{\text{VI}}$			X			. Dégazage haute teneur
770	$\delta \text{ Mo}^{\text{V}} - \text{O} - \text{D}$			X		X	. Réduction D ₂
760	$\nu \text{ Mo}^{\text{V}} - \text{O} - \text{Mo}^{\text{V}} \text{ ou VI}$	520-300		X	X	X	. Réduction H ₂
						non observé
630	OMo_3	480		X			. Réduction

NON TRAITÉ

A L'AIR



BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) a) F.R. BROWN, L.E. MAKOVSKY et K.H. RHEE
Raman News Letters 103, 1 (1977).
b) F.R. BROWN, L.E. MAKOVSKY et K.H. RHEE
J. Catal. 50, 385 (1977).
- (2) H. KNÖZINGER et H. JEZIOROWSKI
J. Phys. Chem. 82, 2002 (1978).
- (3) J. MEDEMA, C. VAN STAM, V.H.J. DE BEER, A.J.A. KONINGS et D.C.
KONINGSBERGER
J. Catal. 53, 386 (1978).
- (4) H. KNÖZINGER et H. JEZIOROWSKI
J. Phys. Chem. 83, 9 (1979).
- (5) F.R. BROWN, R. TISCHER, L.E. MAKOWSKY et K.H. RHEE
A.C.S. Anaheim Meeting March 1978, p. 65.
- (6) C.P. CHENG
PhD Thesis 1981, Université Delaware, U.S.A..
- (7) H. JEZIOROWSKI et H. KNÖZINGER
J. Phys. Chem. 83, 1166 (1979).
- (8) R. THOMAS, M.C. MITTELMAYER, HAZELEGER, F.P.J.M. KERKHOF, J.A.
MOULIJN et J. MEDEMA
The Chemistry and Uses of Molybdenum ; H.F. BARRY, P.C.H. MITCHELL
éditeur, 1979, p. 85.
- (9) A. IANNIBELLO, S. MARENCO, P.L.VILLA
Ibid. 1979, p. 92.
- (10) L. WANG et W.K. HALL
J. Catal. 66, 251 (1980).
- (11) B. SOMBRET, P. DHAMELINCOURT, F. WALLART, A.C. MULLER, M. BOUQUET
et J.C. GROSMANGIN
J. Raman Spect. 9, 5, 291 (1980).

- (12) A. LOPEZ, AGUDO, F.J. GIL, J.M. CALLEJA et V. FERNANDEZ
J. Raman Spect. II, 6 (454), 1981.
- (13) R.S. CHAO, R.K. KHANNA et E.R. LIPPINCOTT
J. Raman Spect. 3, 121 (1975).
- (14) N. NEYADA, M. NAKATA, T. ARAKI, A. NAKUMURA et S. YAMASHITO
Inorg. Chem. 1943, 20 (1981).
- (15) A.B. KISS, S.HOLY et E. HILD
Acta Chim. (Budapest) 72, 147 (1972).
- (16) H. VIVIER
Thèse de Troisième Cycle, Besançon 1977.
- (17) P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE
J. Phys. Chem. 85, 2344 (1981).
- (18) O.I. GONCHOROVA, G.K. BORESKOV, T.M. YURIEVA, E.N. YURCHENKO et
N.N. BOLDYERA
React. Kinet. Katal. Lett. 16, 4 (349) (1981).
- (19) J. FUCHS
Z. Naturforsch 32b (403) (1977).
- (20) J. GRIMBLOT
Thèse de Doctorat, Lille 1977
- (21) S. ABDO, A. KAZUSAKA et R.F. HOWE
J. Phys. Chem. 85, 1381 (1981).
- (22) W.E. NEWTON et J.W. McDONALD
J. Less. Common. Metals 54, 51 (1977).
W.E.J.L. CORBIN, D.C. BRAVARD, J.E. SEARLES et J.W. McDONALD
Inorg. Chem. 13, 5, 1100 (1974).
- (23) R.M. WING et K.P. CALLAGHAN
Inorg. Chem. 8, 4, 871 (1969).
- (24) F.R. BROWN, L.E. MAKOWSKY et K.H. RHEE
Applied Spectroscopy 31, 6, 563 (1977).
- (25) M.C. DIRRINGER
These, Strasbourg 1980.

- (26) M.D. JOESTEN et L.J. SCHAAD
Hydrogen Bonding, Marcel Dekker Inc., N.Y., p. 182, 1974.
- (27) E. FURIMSKY et C.H. AMBERG
J. Chem. 53, 2542 (1975).
- (28) N.R. RAMAKRISHNAN et S.W. WELLER
J. Catal. 67, 237 (1981).
- (29) H.C. YAO
J. Catal. 70, 440 (1981).
- (30) G.C. STEVENS et T. EDMONDS
J. Less. Common. Metals 54, 321 (1977).
- (31) G.C. STEVENS et T. EDMONDS
2nd Inter. Conf. Chemistry and Uses of Mo (Oxford), p. 155, 1976.
- (32) F.E. MASSOTH et C.L. KIBBY
J. Catal. 47, 300 (1977).
- (33) A.L. FARRAGHER
Symposium on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis
N. Orleans, Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Prept. 22, 2, 524
(1977).
- (34) G. HAGENBACH, P. COURTY et B. DELMON
J. Catal. 31, 264 (1973).
- (35) F.E. MASSOTH
J. Catal. 30, 204 (1973).
- (36) W.K. HALL, H.P. LEFTIN, F.J. CHESELSKE et D.E. O'REILLY
J. Catal. 2, 506 (1963).
- (37) W.K. HALL et F.E. MASSOTH
J. Catal. 34, 41 (1974).
- (38) A. CIMINO et B.A. DE ANGELIS
J. Catal. 36, 11 (1975).
- (39) E.A. LOMBARDO, M. LO JACONO et W.K. HALL
J. Catal. 51, 243 (1978).
- E.A. LOMBARDO, M. HOUELLE et W.K. HALL
J. Catal. 51, 256 (1978).

- (40) T. FRANSEN, O. VAN DER MEER et P. MARS
J. Catal. 42, 79 (1976).
- (41) W.S. MILLMAN, M. CRESPIAN, A.C. CIRILLO, J.S. ABDO et W.K. HALL
J. Catal. 60, 404 (1979).
- (42) Y. OKAMOTO, Y. KATOH, Y. MORI, T. IMANAKA et S. TERANISHI
J. Catal. 70, 445 (1981).
- (43) T.A. EGERTON, A.H. HARDIN, Y. KOZIROWSKI et N. SHEPPARD
J. Catal. 32, 343 (1974).
- (44) H. KNÖZINGER et H. JEZIOROWSKI
Chem. Phys. Lett. 51, 3, 519 (1977).
- (45) W. WOJCIECHOWSKI et I.M. PAWLOWSKA
Chemia Stosowana XXIV, 2, 181 (1980).

-=oooOooo=-

DEUXIEME PARTIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

ETUDE DES CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE DEPOSE SUR ALUMINE

Avant d'étudier les catalyseurs supportés, il a été nécessaire de caractériser en premier lieu l'interaction du promoteur (Ni ou Co) avec le molybdène dans les composés oxydes mixtes (NiMo), puis l'interaction de ces promoteurs avec l'alumine support.

CHAPITRE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE RAMAN
DE L'INTERACTION PROMOTEURS-OXYDES DE MOLYBDENE
ET PROMOTEURS-SUPPORTS Al_2O_3

CHAPITRE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE L'INTERACTION PROMOTEURS-OXYDES DE MOLYBDENE ET PROMOTEURS-SUPPORTS Al_2O_3

- I - ETUDE DE L'INTERACTION DU NICKEL OU DU COBALT AVEC LE
MOLYBDENE AVEC LES OXYDES MIXTES -
 - I.A - Molybdate de cobalt ou de nickel
 - I.B - Composés oxydes mixtes NiMo de composition variable
 - I.B.1 - Préparation et analyse
 - I.B.2 - Résultats et discussion des spectres S.P.X.
du nickel et des spectres de vibration I.R.
et Raman
 - I.B.3 - Conclusion

- II - ETUDE DE L'INTERACTION DU PROMOTEUR AVEC L'ALUMINE -
 - II.A - Caractérisation par spectrométrie Raman de composés
témoins
 - II.A.1 - Oxydes de cobalt et aluminate de cobalt
 - II.A.2 - Aluminate de nickel

 - II.B - Caractérisation des catalyseurs Co/Al_2O_3 et
 Ni/Al_2O_3 à teneur variable en cobalt ou nickel
 - II.B.1 - Catalyseur Co/Al_2O_3
 - II.B.2 - Catalyseur Ni/Al_2O_3
 - II.B.3 - Modèle

BIBLIOGRAPHIE

CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE RAMAN
DE L'INTERACTION PROMOTEURS-OXYDES DE MOLYBDENE
ET PROMOTEURS-SUPPORTS Al_2O_3

--0000000--

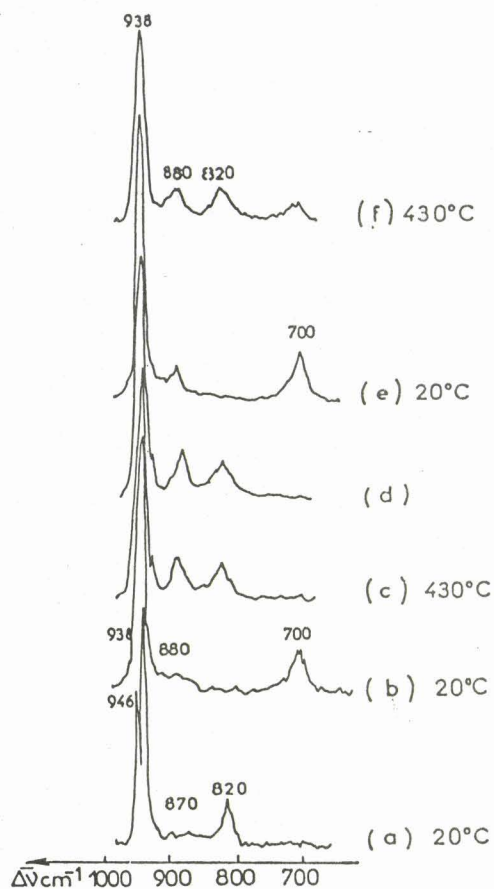
I - ETUDE DE L'INTERACTION DU NICKEL OU DU COBALT AVEC LE
MOLYBDENE DANS LES OXYDES MIXTES -

I.A - Molybdate de cobalt ou de nickel -

Ces composés existent sous deux formes cristallographiques dont la transition de phase peut être étudiée par spectroscopie Raman. Dans le cas du molybdate de cobalt apparaît, par chauffage de la phase (b) à 430°C la phase (a), puis par refroidissement, réapparaît la phase (b) (Figure II.1 et Tableau II.1). Pour le molybdate de nickel (Figure II.2) la transition de la phase [(b)] \rightleftharpoons [(a)] est observée vers 620°C. Par refroidissement, la phase (a), dont on note le doublet caractéristique à 944 et 954 cm^{-1} , est toujours observée à 320°C. Puis par refroidissement rapide à 120°C, les deux phases sont détectées. Ces observations sont en parfait accord avec les études R.X. de ZIOKOLSKY⁽¹⁾.

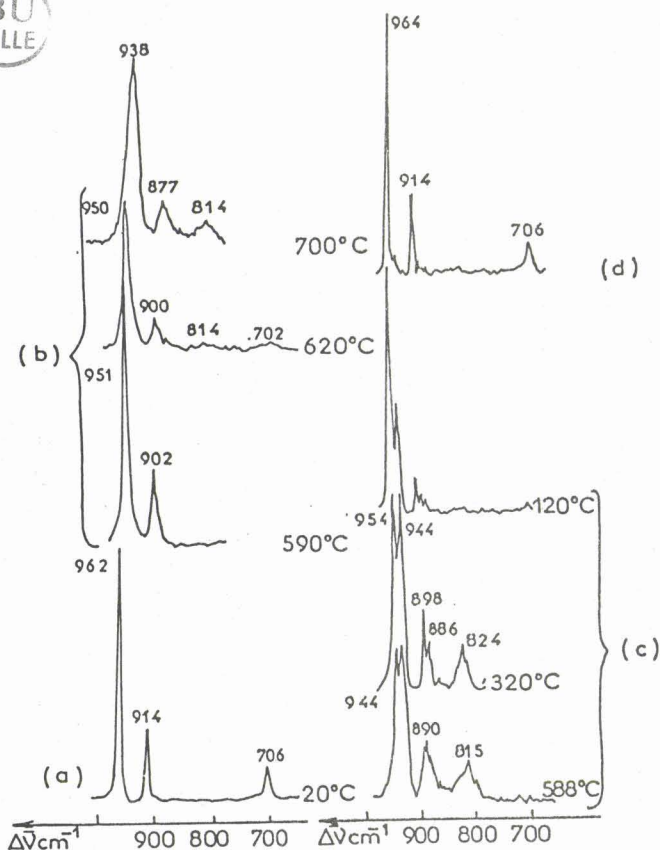
Nous avons par ailleurs indiqué, en Annexe I, les possibilités de la microsonde Raman pour analyser la formation en phase solide de [a] $NiMoO_4$ (à 550°C) ou [a] $CoMoO_4$ (450°C) à partir d'un mélange intime des oxydes NiO ou Co_3O_4 avec MoO_3 .

L'interaction Ni-Mo en phase oxyde a été complétée par l'analyse de composés mixtes à stoechiométrie Ni/Mo variable, obtenus par copré-
cipitation.



- a) (a) CoMoO_4
- b) (b) CoMoO_4
- c) (b) chauffé
- d) (b) chauffé
- e) d refroidi à 20°C
- f) e chauffé à 430°C

FIGURE II.1. : Etude par spectrométrie Raman de la transition de phase
 (a) $\text{CoMoO}_4 \rightleftharpoons$ (b) CoMoO_4 (résolution spectrale 2 cm^{-1})



- a) b NiMoO_4
- b) b NiMoO_4 chauffé
- c) refroidissement
- d) spectre Raman après refroidissement à 20°C

FIGURE II.2. : Etude par spectrométrie Raman de la transition de phase
 (a) $\text{CoMoO}_4 \rightleftharpoons$ (b) CoMoO_4 (résolution spectrale 2 cm^{-1})

I.B - Composés oxydes mixtes NiMo de composition variable -

I.B.1 - Préparation et analyse -

- *Préparation* : Ces composés sont obtenus par coprécipitation à 80°C d'une solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et de paramolybdate d'ammonium en proportion variable suivant le rapport Ni/Mo désiré. Le pH est maintenu à la valeur 7 par adjonction d'ammoniaque. Contrairement à la procédure utilisée par PRATT et Coll.⁽²⁾ ou ANDRUSKHEVICH⁽³⁾, le précipité est extrait après deux heures d'agitation, ce qui ne permet pas de prédire la composition finale, mais donne la possibilité d'obtenir des synthèses reproductibles et homogènes. Les précipités extraits sont lavés à l'eau distillée et séchés à 80°C durant 20 heures. MoO_3 pur est obtenu par précipitation du paramolybdate d'ammonium par l'acide nitrique. Ces précipités sont alors calcinés à 500°C sous air durant 4 heures.

Les aires B.E.T. des échantillons calcinés, dont la composition a été déterminée par absorption atomique, ont été mesurées et l'étude cristallographique a été réalisée. Enfin, les composés séchés et calcinés ont été étudiés par spectrométrie Raman, I.R. et S.P.X.. La présence d'eau, d'ions NO_3^- et NH_4^+ , provenant des solutions et restant après lavage, est caractérisée par spectroscopie I.R. sur les composés non calcinés (Figure II.3).

- *Caractérisation par R.X. et B.E.T.* : Les caractéristiques des échantillons sont répertoriées dans le tableau II.1. Lorsque le rapport Ni/Ni + Mo est égal à 0,145, seul l'oxyde MoO_3 est détecté par R.X. et les aires spécifiques sont faibles. Lorsque la teneur en nickel croît, aucun cliché de R.X. n'est observé permettant de conclure à l'absence de composé défini cristallisé dans le domaine $0,7 < \text{Ni}/\text{Ni} + \text{Mo} < 0,87$. Enfin, seules les caractéristiques de NiO sont détectées aux fortes teneurs en nickel, supérieures à 90%. SANDERS et PRATT ont détecté cette phase à partir de 73% en nickel, mais leur température de calcination était plus élevée (530°C)⁽⁵⁾.

TABLEAU II.1 : Caractéristiques des phases NiMo calcinées à 400°C

ECHANTILLON		RAPPORT MOLAIRES Ni/(Ni + Mo)	PHASE DETECTEE PAR R.X.	B.E.T. AIRE m ² g ⁻¹
Mo	a	0	MoO ₃	3
NiMo	b	0,145	MoO ₃	12
NiMo	c	0,696	-	70
NiMo	d	0,787	-	161
NiMo	e	0,812	-	170
NiMo	f	0,857	-	155
NiMo	g	0,872	-	159
NiMo	h	0,962	NiO	82,5



- Résultats S.P.X. : L'examen de la réponse photoélectronique I(Ni)/I(Mo) S.P.X. en fonction de la composition massique Ni/Mo montre, pour les composés calcinés, que la composition superficielle est identique à la composition massique (Figure II.3). Il est possible par ailleurs de faire un calcul théorique par la relation :

$$\frac{I(\text{Ni}2p_{3/2})}{I(\text{Mo}3d_{3/2-5/2})} = \left(\frac{n_{\text{Ni}}}{n_{\text{Mo}}}\right) \cdot \left(\frac{\sigma_{\text{Ni}2p_{3/2}}}{\sigma_{\text{Mo}3d_{3/2-5/2}}}\right) \cdot \frac{T(E_{\text{Ni}2p}^k)}{T(E_{\text{Mo}3d}^k)} \cdot \frac{(E_{\text{Ni}2p}^k)}{(E_{\text{Mo}3d}^k)}$$

$$\text{ou } \left(\frac{\text{Ni}}{\text{Mo}}\right)_{\text{XPS}} = \left(\frac{n_{\text{Ni}}}{n_{\text{Mo}}}\right) \cdot K$$

I(Ni2p_{3/2}) et I(Mo3d_{3/2-5/2}) sont les aires respectives des signaux correspondants du Nickel et du Molybdène (avec le pic satellite).

n_{Ni} , n_{Mo} = nombre d'éléments détectés.

σ_{Ni} , σ_{Mo} = section efficace donnée par les tables de SCOFIELD^(6a), corrigée du paramètre d'asymétrie^(6b).

T, λ sont respectivement le facteur de transmission, proportionnel à l'énergie cinétique E^k pour le spectromètre et le parcours moyen des

électrons éjectés qui est admis comme dépendant de l'énergie cinétique par :

$$\lambda = (E^k)^{0,5} \quad \text{ou} \quad (E^k)^{0,77} \quad (6c)$$

Nous obtenons alors une pente théorique comprise entre 0,47 et 0,57 et donc en accord avec notre valeur expérimentale.

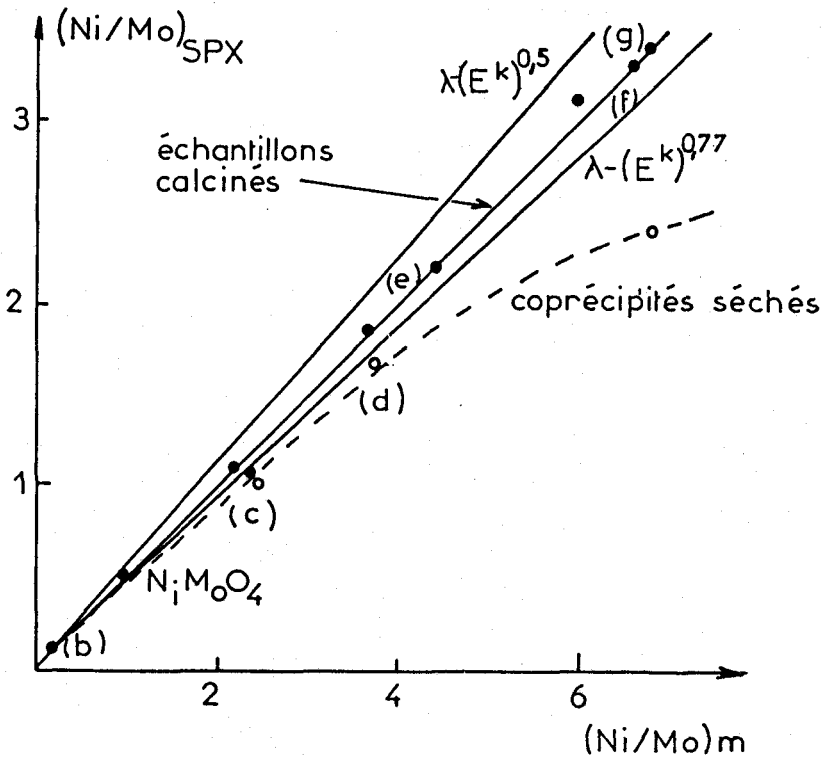


FIGURE II.3. : Diagramme de la réponse photoélectronique $\left(\frac{I_{Ni}}{I_{Mo}}\right)$ en fonction du rapport molaire $\left(\frac{Ni}{Mo}\right)$ massique

Il existe donc une bonne homogénéité entre surface et masse, sauf pour l'échantillon h à très forte teneur en nickel. Par contre, pour les coprécipités séchés, on observe une déviation par rapport à la droite théorique. Cet écart peut s'interpréter, soit par un excès de molybdène en surface (la calcination par réaction en phase solide homogénéisant le matériau), soit par une diminution du signal $I(Ni)$ due à l'eau ou à des groupements hydroxylés dans la sphère de coordination du nickel.

L'analyse des pics des électrons de coeur et de la bande de valence peut permettre de préciser l'état chimique du nickel, du molybdène et de l'oxygène dans ces composés. L'énergie de liaison E_1 des électrons du molybdène est de $232,5 \pm 0,3$ eV pour les échantillons séchés et de $232,7 \pm 0,2$ eV pour les échantillons calcinés avec une largeur à mi-hauteur de $1,6 \pm 0,1$ eV. Ces résultats sont caractéristiques du molybdène VI et aucun déplacement n'apparaît en fonction du taux de nickel. Ce niveau de coeur ne permet donc pas de préciser l'environnement des ions Mo^{VI} .

I.B.2 - Résultats et discussion des spectres S.P.X. du nickel et des spectres de vibration I.R. et Raman -

- *Echantillons a et b* : En S.P.X., le pic $\text{Ni}2p_{3/2}$ ($E_1 = 856,3 \pm 0,2$ eV) des échantillons séchés ou calcinés (Figure II.4) est identique en position et en forme à celui observé pour $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ou NiMoO_4 .

La spectroscopie de vibration Raman met en évidence, pour l'échantillon [a] non calciné, l'ion condensé $(\text{Mo}_{36}\text{O}_{112})^{8-}$ (7). Cette entité n'est pas stable et se transforme en MoO_3 sous forte puissance Laser ou au cours de la calcination (Figures II.5 et II.6). Le spectre I.R. est alors caractéristique de l'oxyde MoO_3 peu divisé (8) (Figure II.7). Le spectre Raman de l'échantillon [b] non calciné ne permet pas de préciser la nature des phases présentes mais après calcination on observe les phases [b] NiMoO_4 et MoO_3 , en accord avec d'autres auteurs (3,4).

- *Echantillons c à h* :

Echantillon c : Le coprécipité est plus stable et ne se modifie pas sous irradiation Laser pour donner MoO_3 . Il présente en Raman une raie à 918 cm^{-1} et un épaulement à 860 cm^{-1} , qui sont corrélables à un précurseur de la phase "a" NiMoO_4 , qui apparaît après calcination. Un excès de nickel stabilise donc cette phase "a" NiMoO_4 , phénomène qu'avait déjà observé SITNIKOV (9) pour des oxydes mixtes de cobalt et de molybdène. Les bandes I.R. de ces mêmes échantillons non calcinés sont larges, ce qui indique une mauvaise cristallinité.

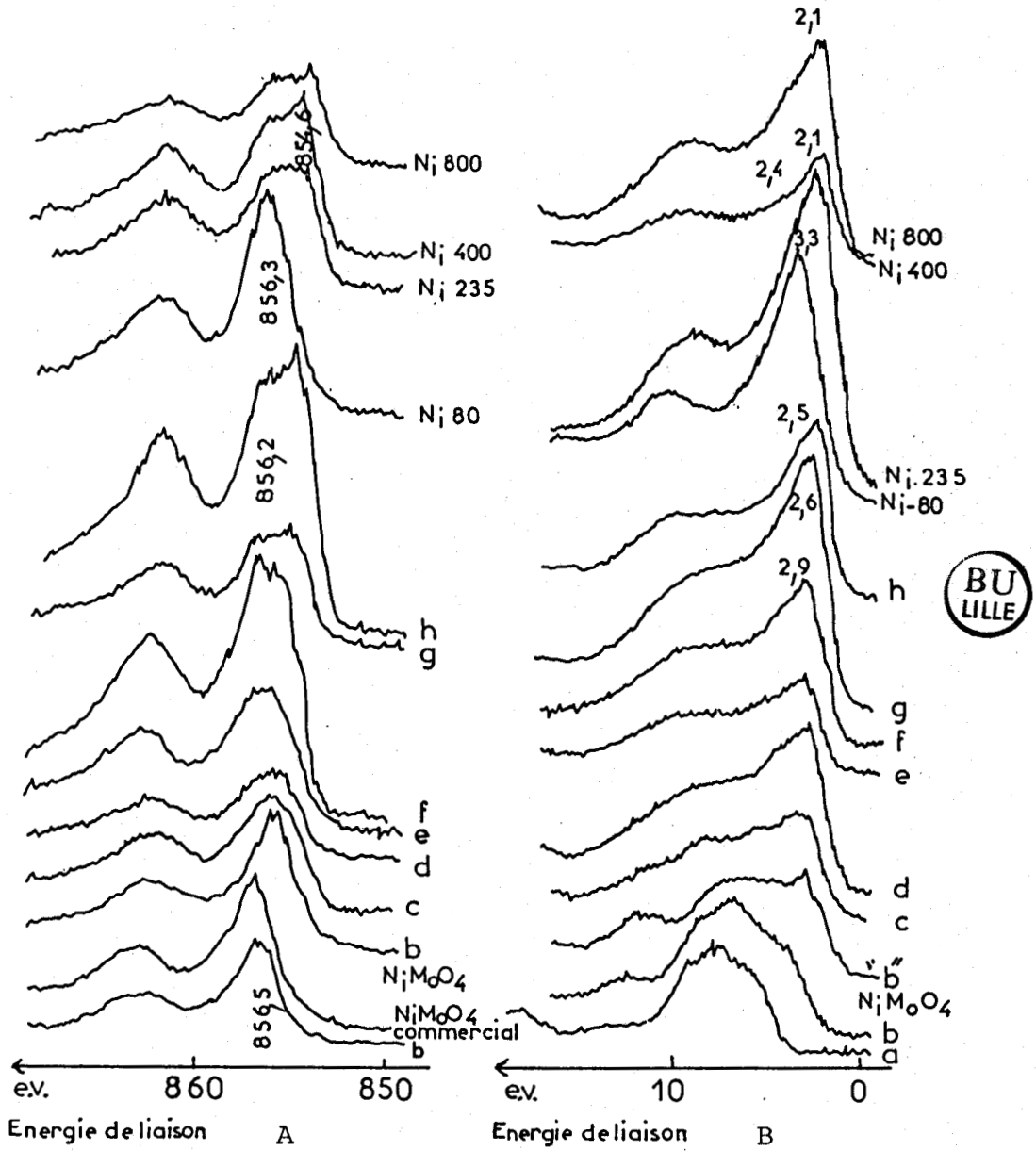


FIGURE II.4. : Spectres photoélectroniques des composés calcinés
(A: aux niveaux Ni 2p_{3/2} ; B: bande de valence)

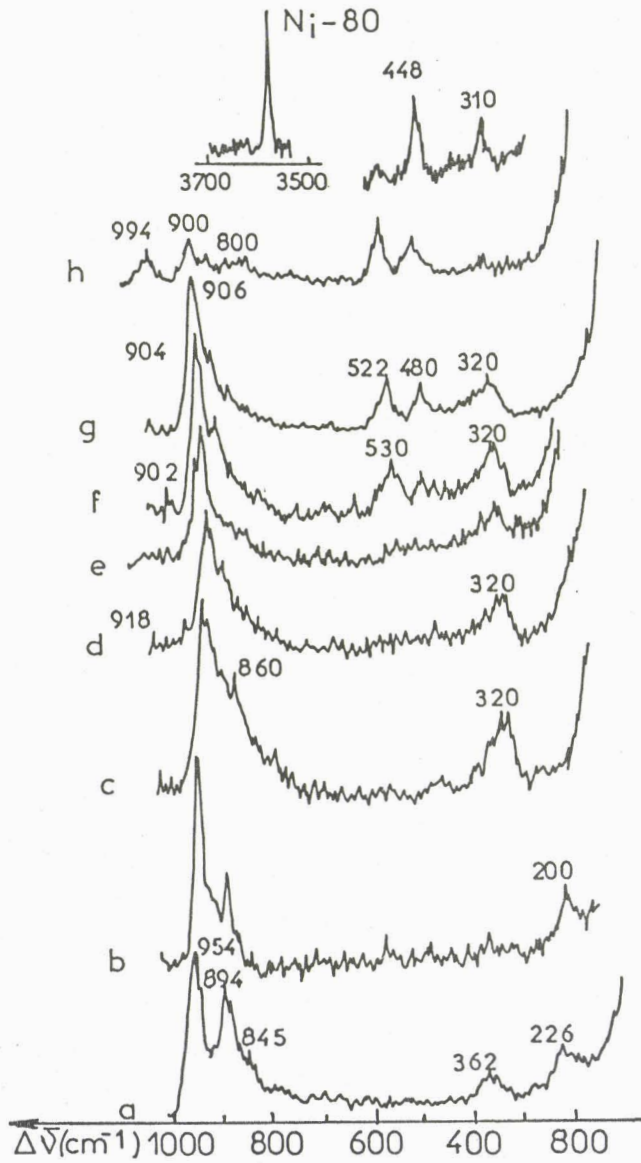


FIGURE II.5. : Spectres Raman des coprécipités séchés
(résolution spectrale 4 cm^{-1})

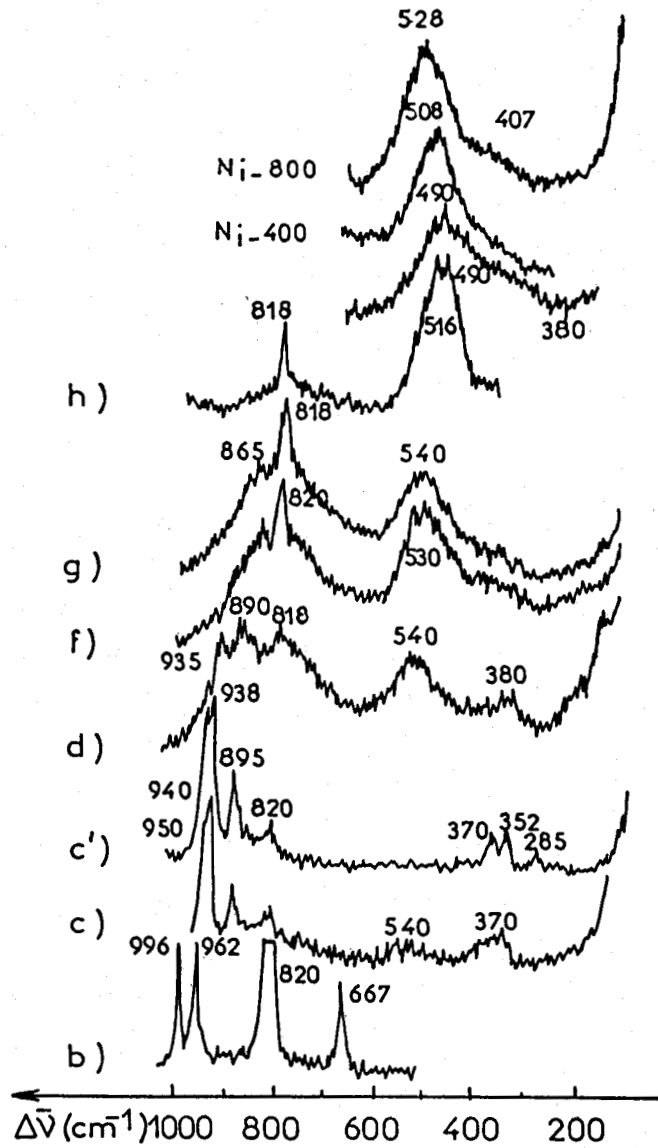


FIGURE II.6. : Spectres Raman des composés calcinés
(résolution spectrale 4 cm^{-1})

(c' = c calciné à 650°C)

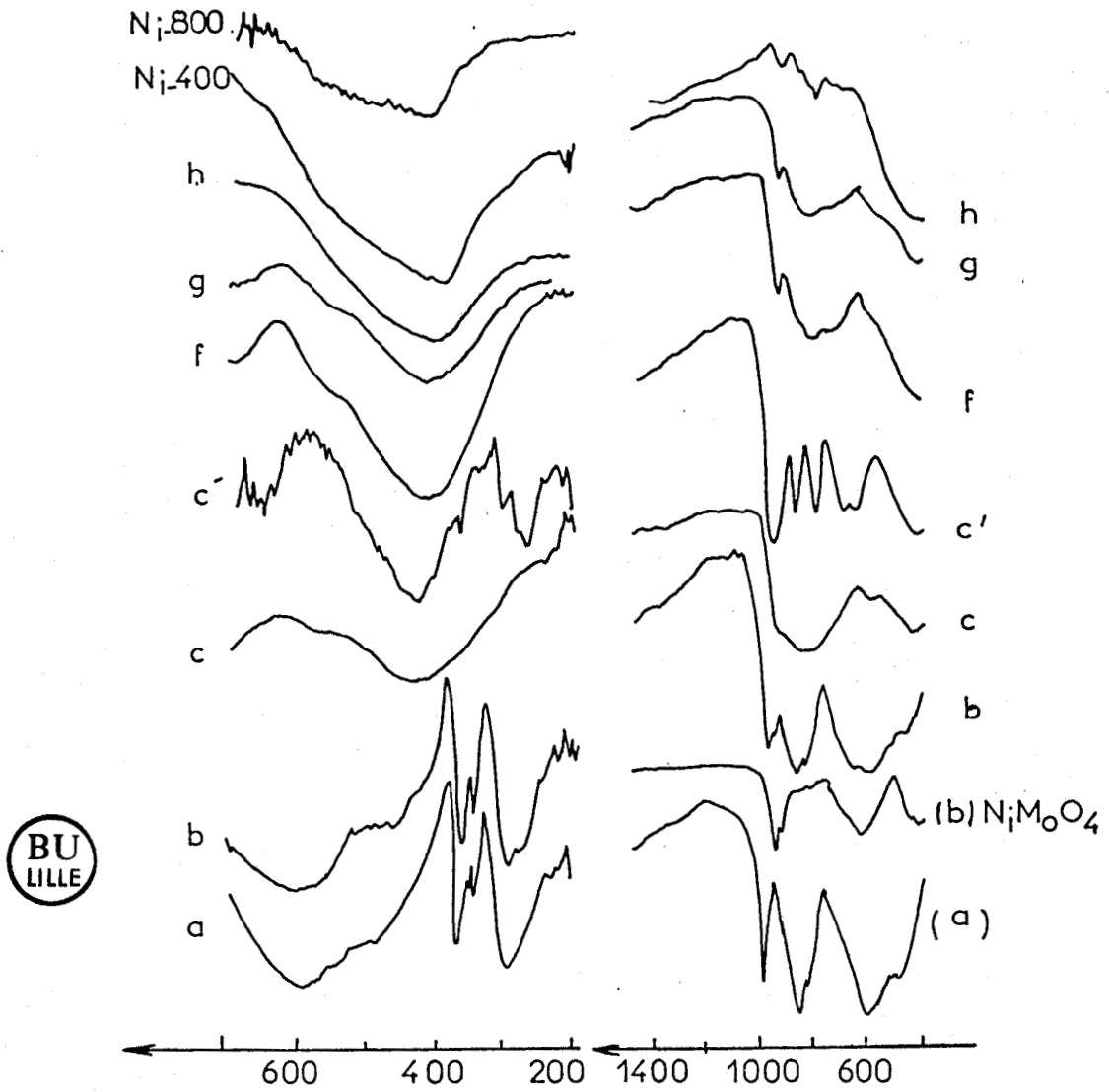


Fig: II 7 Spectres IR des composés calcinés

(c' = c calciné à 650°C)

- **NiO** : Pour analyser les échantillons de forte teneur en nickel (d à h), une comparaison avec l'oxyde NiO pur s'impose. Celui-ci a été préparé selon la méthode de FIEVET⁽¹⁰⁾, synthèse qui permet d'obtenir un matériau très divisé.

Le composé Ni(OH)₂ (Ni80), précurseur de NiO, présente en I.R. (Figure II.8) une bande intense à 3640 cm⁻¹, corrélée par référence à la littérature^(11,12) à des groupements OH n'interagissant pas par pont d'hydrogène. Celle-ci disparaît après calcination, alors qu'apparaît une bande large à 3500 cm⁻¹ provenant de l'eau d'hydratation et de groupements hydroxyles en interaction par liaison hydrogène. Elle disparaît après chauffage à 800°C. La raie caractéristique de Ni(OH)₂ n'est observée que dans le cas de l'échantillon h non calciné et l'analyse par R.X., après calcination, a permis de mettre en évidence l'oxyde de nickel. Dans ce cas, NiO se formerait par ségrégation de phase.

Cet oxyde, cristallisant suivant une structure cubique à faces centrées, un spectre Raman du premier ordre en principe ne peut être observé. Cependant, par une relaxation des règles de sélection, une raie Raman du premier ordre est observée vers 500 cm⁻¹. Cette relaxation a été observée lors de l'étude d'un cristal par d'autres auteurs qui associent ce phénomène à l'existence de vacances dans la structure. Dans notre cas, elle peut être liée à la nature très divisée de cet oxyde (taille des cristallites). Suivant la température de calcination, nous observons (Figure II.6) un glissement de cette raie de 490 à 529 cm⁻¹. Un glissement semblable est observé en I.R.. D'après les travaux de PIGENET⁽⁴⁾ et IGLESIAS⁽¹⁵⁾, ces déplacements de raie peuvent être reliés à la taille et à la forme des cristallites qui évoluent en fonction de la température de traitement. Ces auteurs observent en effet, en I.R., l'apparition de nouvelles raies vers 510 cm⁻¹ qui modifient la forme et la position des bandes d'absorption, ces modifications étant corrélées aux différentes géométries des microcristaux.

En spectrométrie Raman, peu de travaux sont consacrés à l'étude de microcristaux. Parallèlement, à quelques approches théoriques^(16,17,18), seuls certains composés ont été examinés expérimentalement : le silicium par VEPREK et Coll.⁽¹⁹⁾ et le nitrure de Bore par NEMANICH⁽²⁰⁾. Dans le premier cas, le glissement vers les bas nombres d'onde de la raie Raman à

520 cm^{-1} (mode de vibration dans le plan), ainsi que l'apparition d'un épaulement vers les bas nombres d'onde sont corrélés à la taille finie des microcristallites. Dans le second cas, la diminution de la taille des cristallites provoque un élargissement et un glissement vers les nombres d'onde plus élevés. Il n'est donc pas possible d'établir une corrélation applicable à nos résultats, d'autant que l'oxyde de nickel n'a pas une structure lamellaire, contrairement aux composés précédemment cités. Nous pouvons cependant considérer que les glissements observés ici s'expliquent par la non stoechiométrie et la taille finie des cristallites, ces deux paramètres n'étant d'ailleurs pas indépendants, comme le montre FIEVET⁽²⁹⁾. En effet, il observe que la quantité Ni^{3+}/Ni (dont la présence est nécessaire pour le bilan des charges dans le cas de NiO non stoechiométrique) décroît lorsque la température de calcination croît de 200 à 600°C, alors que la taille des cristallites augmente (350 à 550 Å).

- NiO dopé (échantillons e,f,g,h) : Les spectres I.R. de ces échantillons non calcinés présentent une bande large caractéristique de différents types de groupements hydroxyles en interaction, ainsi qu'une raie à 1600 cm^{-1} permettant de conclure que ces échantillons contiennent de l'eau d'hydratation ou de cristallisation. Cette bande large subsiste après un traitement à 400°C, cependant nous ne pouvons conclure à une deshydroxylation incomplète car ces échantillons ont été manipulés à l'air. Dans ces composés, le molybdène est en position tétraédrique car le spectre Raman comporte une raie vers 916 cm^{-1} ; celle-ci glisse vers 906 cm^{-1} lorsque la teneur en nickel croît alors que l'intensité de la raie à 530 cm^{-1} augmente.

En S.P.X., lorsque le taux de nickel croît, le pic $\text{Ni}2p_{3/2}$ de ces échantillons calcinés :

- d'une part, se divise en deux composantes analogues à celles observées pour NiO
- d'autre part, se déplace en fonction de la teneur en Molybdène.

Cet éclatement fut expliqué pour NiO par la présence simultanée de Ni^{2+} ($E_1 = 854,6 \text{ eV}$) et d'ions Ni^{3+} en surface (type Ni_2O_3) ou d'ions Ni^{2+} hydroxylés^(21,22,23). D'autre part, un transfert de charge du nickel vers

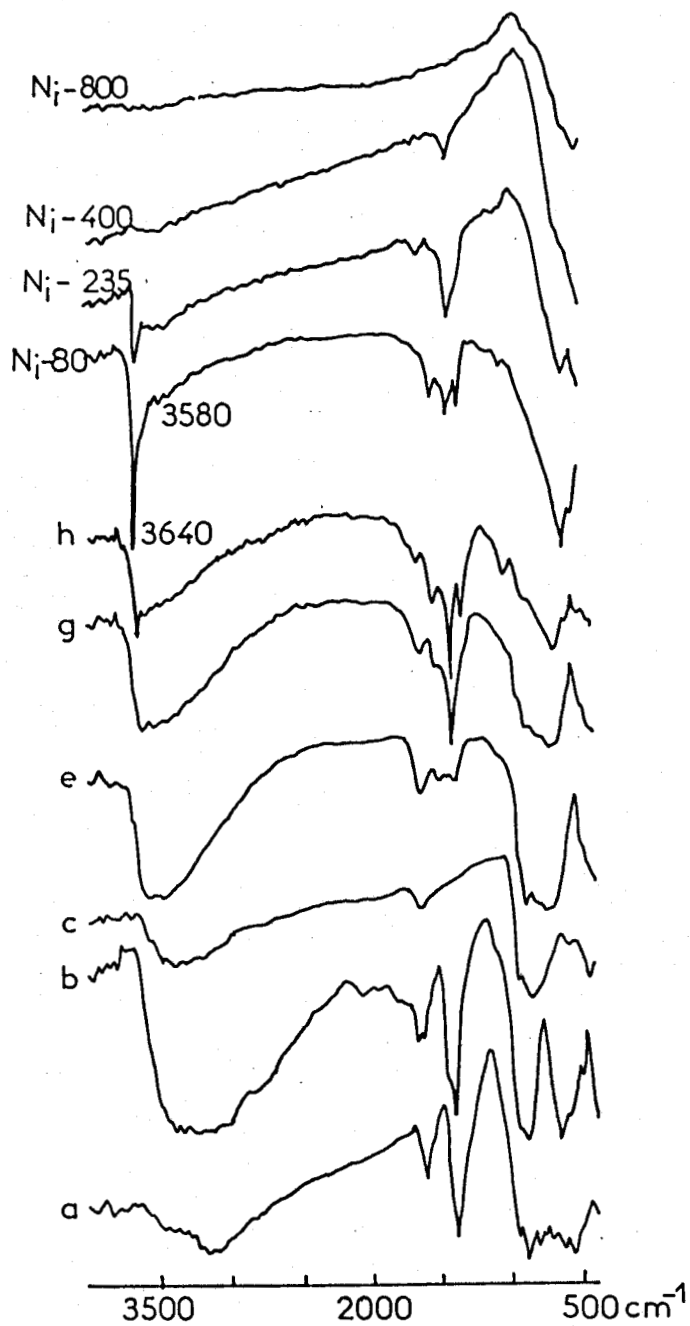


Fig: II.8 Spectres IR des composés non calcinés

le Mo peut s'envisager si les déplacements chimiques observés sont corrélables aux variations de charges partielles. Pour la bande de valence il y a passage progressif de la bande de MoO_3 à celle de NiO avec cependant un glissement par rapport à NiO pur, glissement qui a très certainement la même origine que celui observé pour le niveau de coeur $\text{Ni}2p_{3/2}$.

Les résultats S.P.X. concernant l'oxygène (1s) (Tableau II.2) confirment la nature particulière de cette série (c à g) par l'observation d'un pic à 532,6 eV. Cette valeur est intermédiaire entre celle généralement observée, d'une part pour les groupements hydroxyles présents dans les oxydes de métaux de transition (531,5 eV) et, d'autre part, pour l'eau chimisorbée sur ces mêmes composés (533 à 533,5 eV). Nous ne pouvons donc pour l'instant attribuer définitivement ce pic à une espèce définie connue.

TABLEAU II.2 : Résultats S.P.X. de l'oxygène

ECHANTILLONS	POSITION DU PIC (eV)	LARGEUR (eV)	% DU SIGNAL	NATURE DE L'ESPECE
NiMo-b-d précipités séchés	531,5 ± 0,4	2,6	100	"OH ⁻ " + "H ₂ O"
Ni(OH) ₂	531,5	2,0	100	OH ⁻ /Ni ²⁺
NiO-235	529,7	1,7	53	O ⁼ /Ni ²⁺ oxyde
	531,5		47	OH ⁻ /Ni ²⁺ ou O ⁻ /Ni ³⁺
NiO-400	529,9	1,5	71	O ⁼ /Ni ²⁺ oxyde
	531,5		29	OH ⁻ /Ni ²⁺ ou O ⁻ /Ni ³⁺
NiO-800	530,2	1,6	70	O ⁼ /Ni ²⁺ oxyde
	531,9		30	OH ⁻ /Ni ²⁺ ou O ⁻ /Ni ³⁺
Commercial NiMoO ₄	531,1	1,9	80	O ⁼ /NiMo oxyde
	533,7		20	H ₂ O
[b] NiMoO ₄ (650°C)	530,5	2,0	100	O ⁼ /NiMo oxyde
MoO ₃	532,0	2,0		O ⁼ /Mo ^{VI} oxyde
NiMo-b	531,0	1,9	100	O ⁼ /NiMo oxyde
	épaulement vers haute énergie			
NiMo c à g	530,5 ± 0,3	1,9	80	O ⁼ /NiMo oxyde
	532,6 ± 0,2		20	"OH ⁻ " ou "H ₂ O"
NiMo-h	530,0	1,6	72	semblable à NiO-400
	531,5		28	

Pour ces mêmes échantillons calcinés, on met en évidence, en spectrométrie Raman, des raies corrélables à des vibreurs Mo-O (818 cm^{-1}), ainsi que des raies corrélables à l'oxyde nickel ($900-700 \text{ cm}^{-1}$, 530 cm^{-1}). Les spectres I.R. (Figure II.7) de ces mêmes échantillons calcinés peuvent être analysés de la même façon suivant deux zones spectrales :

- $600 \text{ à } 1000 \text{ cm}^{-1}$: domaine corrélable à des vibreurs MoO,
- bande large vers 400 cm^{-1} attribuable à l'oxyde NiO. Cette bande, dont l'intensité croît et le nombre d'onde augmente avec la teneur en nickel, comporte un épaulement à 584 cm^{-1} .

Ces résultats permettent de considérer ces phases comme étant de l'oxyde de nickel dopé par le molybdène. Lorsque la teneur en nickel croît, on a passage d'une phase [a] NiMoO_4 stabilisée par ce nickel à une phase NiO dopée par le molybdène. Les raies de vibration de cet oxyde dopé étaient observées dans le cas de l'échantillon c et la calcination à 650°C (C') détruit cette phase car les raies Raman à 540 cm^{-1} et l'épaulement I.R. à 584 cm^{-1} ne sont plus observées. Cependant, la phase [a] NiMoO_4 est conservée.

Ces phases ne sont pas observées si la teneur en nickel est trop forte, mais le spectre Raman comporte des raies dans la région $800-1000 \text{ cm}^{-1}$ qu'il n'est pas possible d'attribuer à un composé oxygéné du molybdène connu.

I.B.3 - Conclusion -

Nous observons donc un spectre Raman du 1er ordre pour ce NiO dopé, ce qui permet de supposer qu'il s'agit d'un oxyde non stoechiométrique modifié par le molybdène. Ces résultats complètent l'étude de l'interaction nickel-molybdène dans ces précurseurs oxydes dont les conclusions sont répertoriées dans le diagramme ci-dessous (Figure II.9). Suivant les teneurs croissantes en nickel on observe :

- la formation des composés définis cristallisés [b] NiMoO_4 et MoO_3
- la stabilisation de la phase [a] NiMoO_4 pour une stoechiométrie Ni/Mo légèrement supérieure à l'unité
- la formation d'une phase NiO dopé au molybdène.

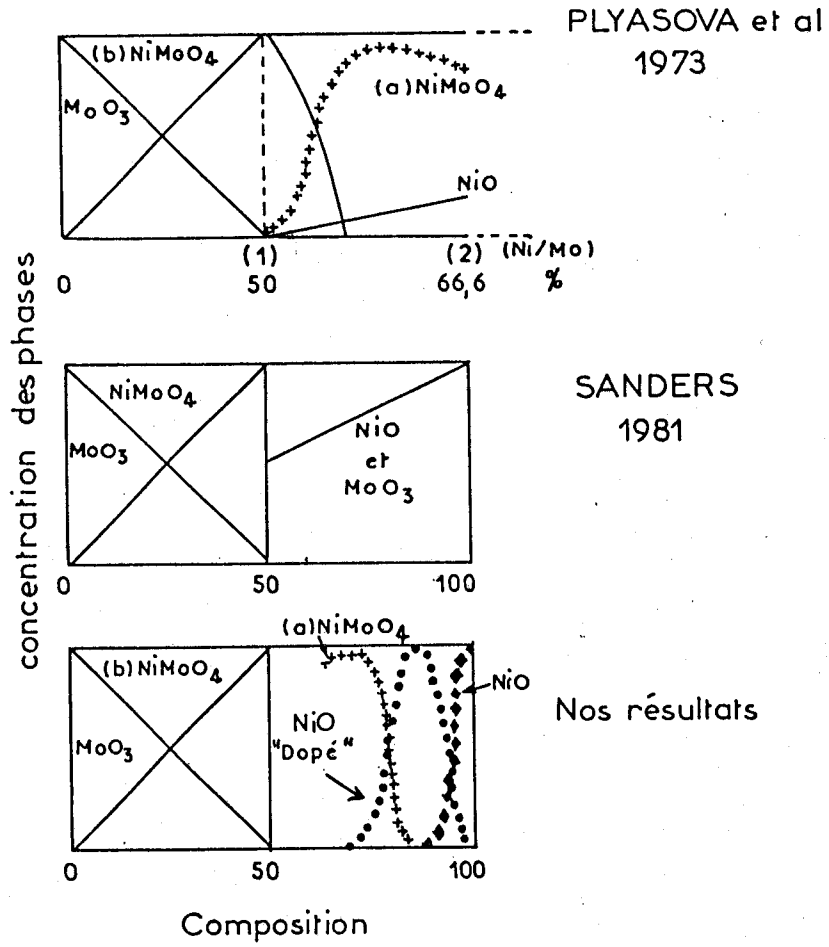


FIGURE II.9. : Diagramme de phases

Remarque :

Ce type d'étude n'a pas, pour l'instant, été étendu au système CoMo à teneur Co/Mo variable, mais néanmoins dans le cas du molybdène de cobalt commercial* il existe une hétérogénéité de composition, interprétable grâce aux résultats précédents (Figure II.10). La raie Raman observée à 916 cm^{-1} correspond à un composé de stoechiométrie Co/Mo supérieure à 1. Cette phase disparaît après calcination à 700°C alors que sont identifiées, par spectrométrie Raman, les phases [a] et [b] CoMoO_4 et l'oxyde Co_3O_4 . Ce résultat est en accord avec ceux de SCHUIT⁽²⁴⁾ qui considère que l'on obtient toujours le molybdate anhydre après calcination, même si les stoechiométries Co/Mo de départ ne sont pas respectées ;

l'excès de l'un des composants apparaît alors soit sous forme de Co_3O_4 , soit de MoO_3 .

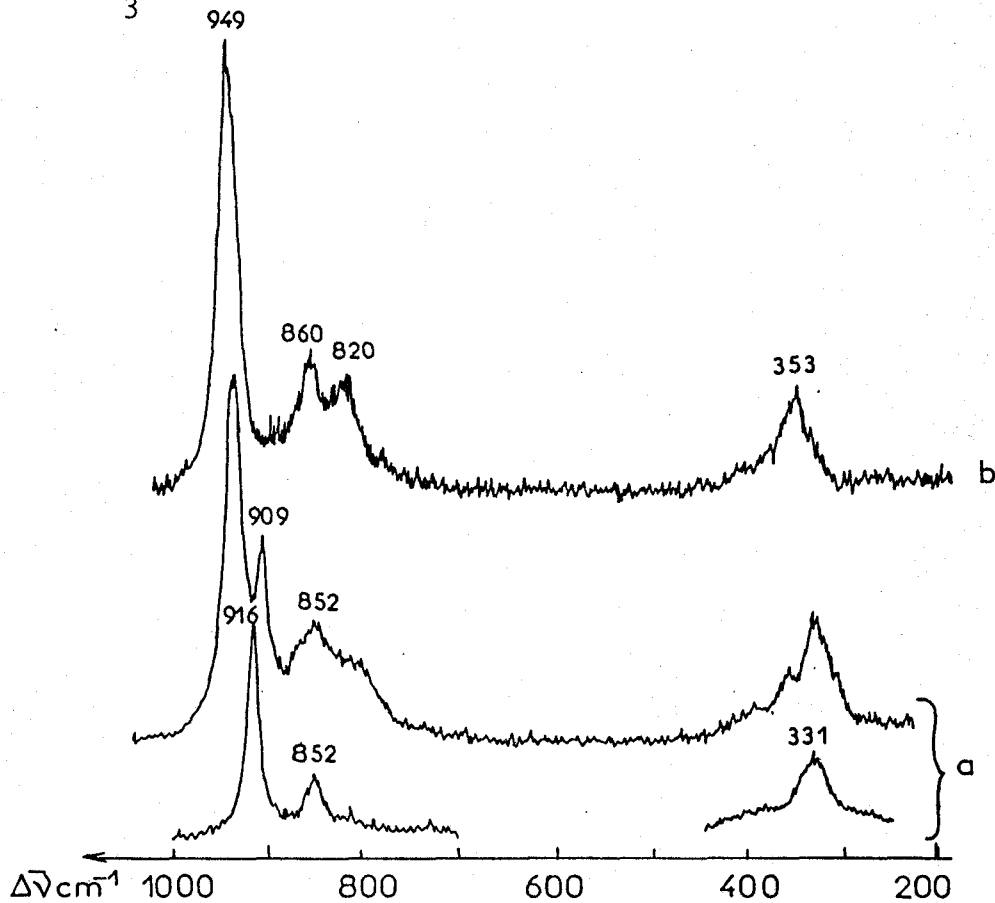


FIGURE II.10. : Spectres Raman de molybdates commerciaux
(résolution spectrale 3 cm^{-1})
a) CoMoO_4 b) NiMoO_4

* Alfa Product

II - ETUDE DE L'INTERACTION DU PROMOTEUR AVEC L'ALUMINE -

Certains auteurs ont identifié la formation de CoAl_2O_4 dans le cas de cobalt déposé sur alumine^(25,26) et la formation d'une phase spinelle de surface type NiAl_2O_4 dans le cas du nickel^(27,28). Ces systèmes n'ayant pas été étudiés en spectrométrie Raman, nous avons réalisé une étude de composés $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en comparaison avec celle des oxydes stoechiométriques.

II.A Caractérisation par spectrométrie Raman de composés témoins -

II.A.1 - Oxydes de cobalt et aluminates de cobalt -

Seul l'oxyde Co_3O_4 présente un spectre Raman (Figure II.11). L'oxyde de cobalt CoO , de structure cubique faces centrées, ne présente pas d'activité Raman de 1er ordre. On observe la formation de Co_3O_4 par réoxydation à l'air sous le faisceau Laser de cet oxyde CoO .

Très récemment, SHIRAI et Coll.⁽²⁹⁾ ont publié une étude de monocristaux de Co_3O_4 et CoAl_2O_4 dont on rappelle ici les principaux résultats. Leur spectre Raman de CoAl_2O_4 est de faible intensité comparé à celui obtenu sur poudre. Pour Co_3O_4 ils observent un éclatement faible des modes TO et LO et concluent à un caractère ionique (Co^{II} , $\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) moindre que dans le cas d'autres spinelles, en particulier CoAl_2O_4 et en déduisent un caractère covalent pour la liaison $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}$ dans Co_3O_4 et CoAl_2O_4 . A ce vibreur $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}$ peuvent se corrélérer les raies observées vers 700 cm^{-1} . Toutefois, l'échange des ions Co_T^{2+} par des ions Zn^{2+} ne modifie pas nettement le spectre et les attributions de raies en terme de mode de vibration d'élongation ne peuvent être développées davantage.

II.A.2 - Aluminates de nickel -

NiAl_2O_4 , contrairement à CoAl_2O_4 , est un spinelle partiellement inverse ; le taux d'inversion variant avec la température de calcination⁽³⁰⁾. Le spectre Raman de NiAl_2O_4 calciné à 500°C présente une raie à 844 cm^{-1} . Lorsque la température de calcination croît (800°C), on a alors une diminution de la quantité de Ni^{2+} en site tétraédrique alors que la raie à 844 cm^{-1} disparaît. Aussi on peut la considérer comme caractéristique d'un mode de vibration d'une entité où le nickel est en

site tétraédrique. Nous référant à la littérature^(31,32), nous considérons la raie à 570 cm^{-1} comme caractéristique du cation Al^{3+} en site octaédrique.

II.B - Caractérisation des catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à teneur variable en cobalt ou nickel -

II.B.1 - Catalyseur $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -

Pour les faibles teneurs en cobalt, un spectre comparable à celui de CoAl_2O_4 est obtenu alors que l'S.P.X. met en évidence une monocouche jusque 3% en Co ($3 \cdot 10^{18}$ at. Co/m^2)⁽³³⁾. Ceci permet de conclure que le cobalt se dépose préférentiellement dans les sites tétraédriques de l'alumine. Une même phase est identifiée pour des catalyseurs préparés avec le second support (Al_2O_3 II) (CoII,1 ; CoII,2) (Figures II.11, Tableau II.3):

Pour des teneurs plus élevées, l'S.P.X. montre la formation d'agrégats que la spectrométrie Raman Laser identifie à de l'oxyde Co_3O_4 .

TABLEAU II.3 - Nombres d'ondes observés en spectrométrie Raman pour les catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$				Co_3O_4	CoAl_2O_4	ZnCo_2O_4
0,5%	1%	2%	6%			
480	494	484	480	470	474	480
				515	516	515
520	527	527	521			
				512	615	616
				676	679	672
688	690	689	689		689	696
					711	

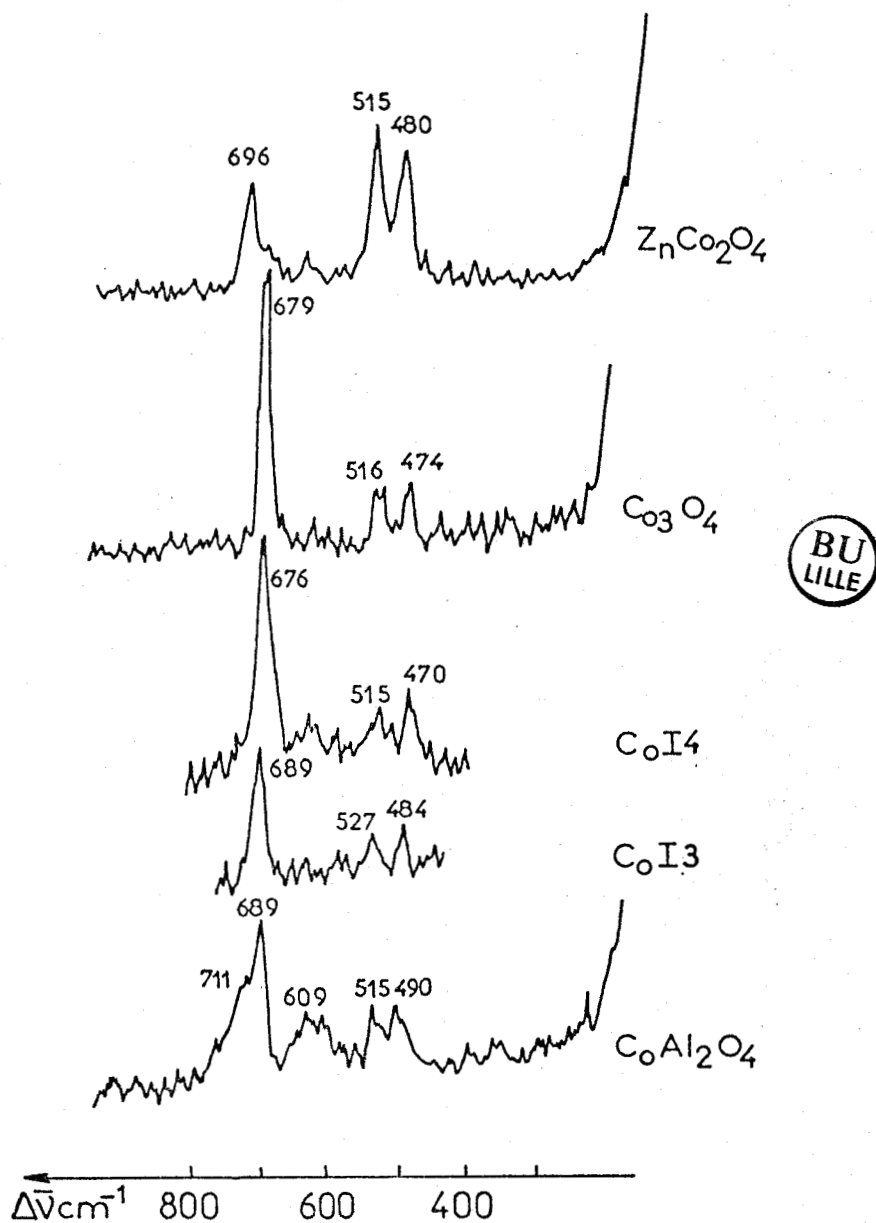


FIGURE II.11. : Spectres Raman de composés $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et de composés témoins (résolution spectrale 4 cm^{-1})

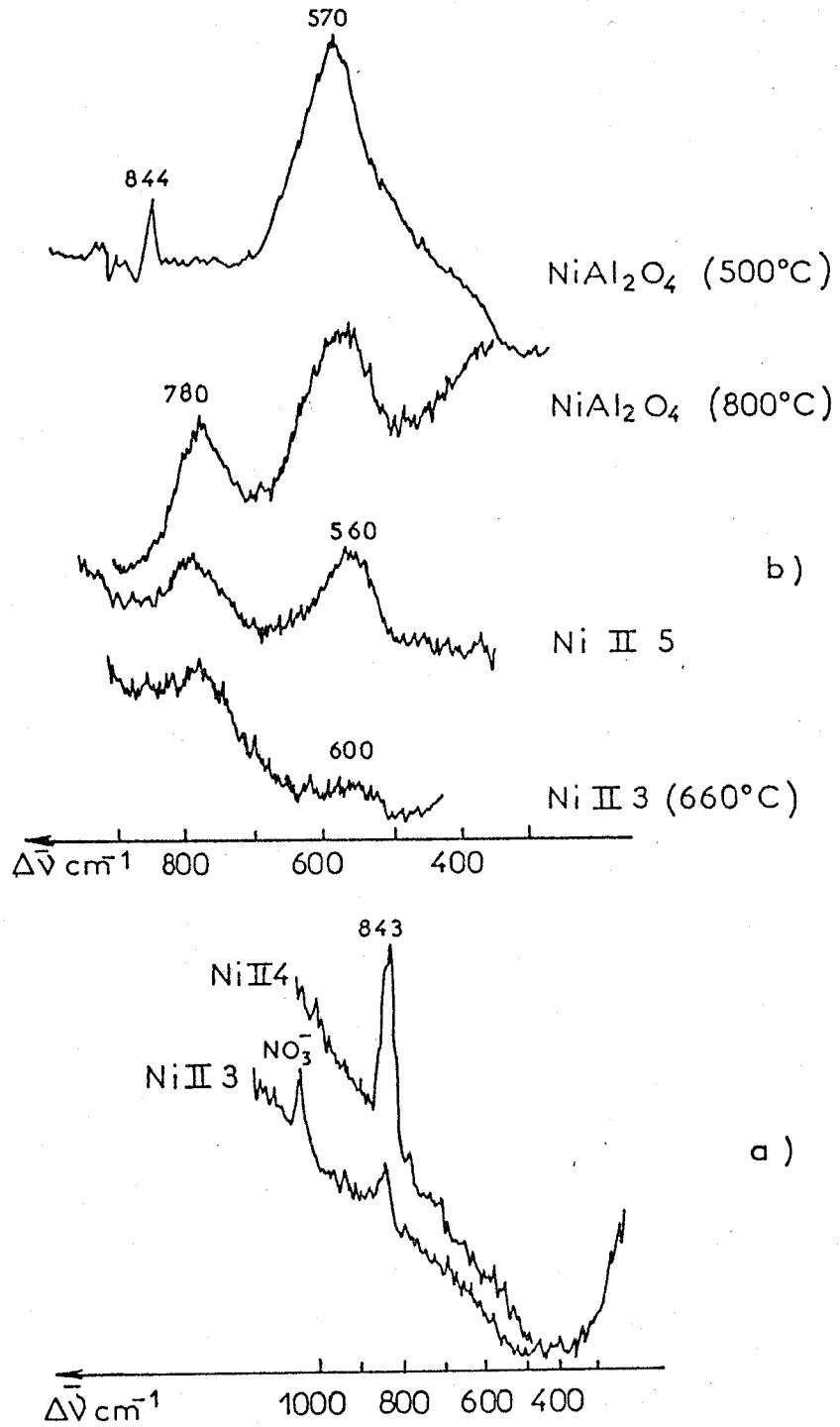


FIGURE II.12. : Spectres Raman de catalyseurs Ni/Al₂O₃
a) Spectres classiques (résolution spectrale 9 cm⁻¹)
b) Spectres microsonde (résolution spectrale 5 cm⁻¹)

II.B.2 - Catalyseur Ni/Al₂O₃ -

- Résultats S.P.X. : Il est couramment admis^(25,34) que, lorsque des ions Ni²⁺ sont déposés sur alumine, on peut avoir :

- soit incorporation de ces ions dans le réseau,
- soit formation de NiO massique.

BACHELIER a récemment⁽³⁵⁾ mis en évidence une troisième espèce qui n'apparaît qu'à la sulfuration (Ni²⁺ en surface).

L'examen des résultats S.P.X. permet de conclure qu'il n'existe pas de NiO ou de Ni(OH)₂ et que l'on a une occupation simultanée des deux types de sites octaédriques et tétraédriques et un recouvrement uniforme jusqu'à une teneur de 8 à 9% en NiO en poids, valeur correspondant effectivement à une occupation simultanée des deux types de sites. Les études comparées des réponses photoélectroniques du cobalt et du nickel permettent de supposer que le nickel n'est pas incorporé dans la dernière couche de l'alumine, mais en couche superficielle épitaxique.

- Résultats Raman : Les spectres Raman (Figure II.12) de ces échantillons apparaissent superposés à une fluorescence importante. A très faible teneur en nickel (NiIII,1 ; NiIII,2), seul est détecté l'ion nitrate (1050 cm⁻¹) provenant des solutions d'imprégnation et resté en dépit de la calcination. Lorsque cette teneur croît (NiIII,3), apparaît une raie à 843 cm⁻¹, raie qui disparaît au profit d'une raie large à 600 cm⁻¹ après une calcination à 650°C durant 15 heures. La spectroscopie Raman permet d'identifier par la raie à 843 cm⁻¹, une espèce Ni²⁺ en site tétraédrique qui disparaît par calcination à 660°C. Enfin, aux teneurs élevées (NiIII,5), est observé un spectre identique à celui de NiAl₂O₄ (800°C).

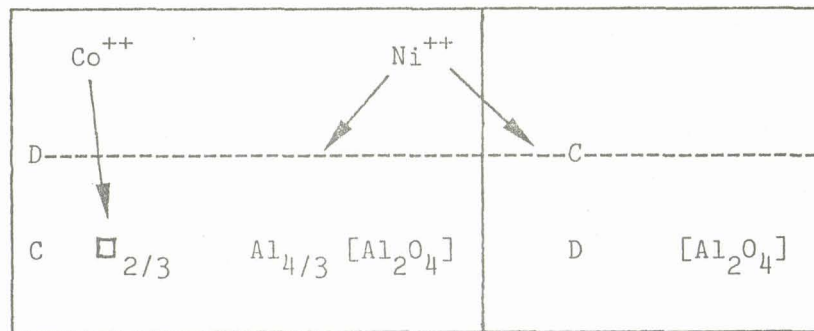
Ces observations, corrélées aux résultats S.P.X., permettent de conclure à la formation d'une monocouche type NiAl₂O₄ et qu'il n'existe pas de NiO. Ces considérations sont en accord avec des études comparatives I.S.S. et S.P.X. de catalyseurs Ni/Al₂O₃ et Co/Al₂O₃⁽³⁶⁾.

II.B.3 - Modèle -

L'adsorption différente du nickel et du cobalt s'interprète selon le modèle d'alumine de LIPPENS et SCHUIT⁽³⁷⁾. Lorsque des ions métalliques sont déposés sur l'alumine, deux cas peuvent se présenter :

- occupation des vacances de la dernière couche exposée de l'alumine
- formation d'une nouvelle couche en croissance épitaxiale.

De cette étude, on déduit donc que les ions Co^{2+} occupent les sites tétraédriques de la couche externe de l'alumine alors que le nickel occupe les sites tétraédriques et octaédriques d'une couche en croissance épitaxiale.



BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) T. BAK, L. DJIEMBAJ, J. HABER et J. ZIOKOLSKY
Zesz. Nauk. I.C.S.O. 20, 35 (1972).
- (2) K.C. PRATT, J.V. SANDERS et N. TAMP
J. Catal. 66, 82 (1980).
- (3) M.M. ANDRUSHKEVICH, R.A. BUYANOV, V.G. SITNIKOV, I.S. ITENBERG et
G.A. KHRAMOVA
Kinet. Catal. 14, 464 (1973).
- (4) M.M. ANDRUSHKEVICH, R.A. BUYANOV, G.A. KHRAMOVA, V.G. SITNIKOV, I.
Sh. ITENBERG, L.M. PLYASOVA, G.N. KUSTOVA, G.A. STEPANOV, A.L.
TSAILINGOL'D et F.S. FILIPENKO
Kinet. Catal. 14, 1015 (1973).
- (5) J.V. SANDERS et K.C. PRATT,
J. Catalysis 67, 331 (1981).
- (6) J.M. SCOFIELD
J. Electron. Spectrosc. 8, 129 (1976).
R.F. REILMAN, A. MSEZANE et S.T. MANSON
J. Electron. Spectrosc. 8, 389 (1976).
D. BRIGGS
"Handbook of X ray and ultraviolet photoelectrons spectroscopic,
D. BRIGGS Editeur Heyden London (1977), p. 153.
M.F. EBEL
Surf. Interface Anal. 2, 173 (1980).
- (7) K.H. TYTKO, E. SCHÖNFELD, B. BUSS et O. GLEMSER
Angew. Chem. Intern. Edit. 12, 330 (1973).

- (8) P. VERGNON, D. BIANCHI, R. BENALI CHAOUI et G. GOUDURIER
J. Chim. Phys. 77, 1043 (1980).
- (9) V.G. SITNIKOV, M.M. ANDRUSHKEVICH, R.A. BUYANOV, L.M. PLYASOVA,
V.S. BORESKOV, , G.N. KUSTOVA et I.N. KLIMIK
Kin. I. Katal. 15, 4, 973 (1974).
- (10) F. FIEVET et M. FIGLAZ
J. Catal. 39, 350 (1975).
- (11) F.P. KOBER
J. Electrochem. Soc. 112, 1064 (1965).
- (12) F.P. KOBER
Ibid., 114, 215 (1967).
- (13) R.E. DIETZ, G.I. PARISOT et A.E. MEIXNER
Ibid. 4, 7, 2302 (1971).
- (14) C. PIGENET et F. FIEVET
J. Mol. Struct. 61, 187 (1980).
Phys. Rev. B 22, 2785 (1980).
- (15) J.E. IGLESIAS, J.L. RENDON et C.J.
Appl. Spect. 36, 3, 325 (1982).
- (16) M. HASS et H.B. ROSENSTOCK
Appl. Optics 6, 2079 (1967).
- (17) G. KANNELLIS, J.F. MORHANGE et M. BALKANSKI
Phys. Rev. B 21, 1543 (1980).
- (18) J.F. MORHANGE, G. KANNELLIS, M. BALKANSKI, J.F. PERAY, J. ICOLE et
M. CROSET
Laser Solid. Interactions and Laser Processing, A.I.P. (N.Y.) 1978
- (19) S. VEPREK, Z. IQBAL, H.R. OSWALD et A.P. VEBB
J. Phys. C. Sol. State Physics 14, 295 (1981).
- (20) R.J. NEMANICH, S.A. SOLIN et R.M. MARTIN
Phys. Rev. B 23, 6348 (1981).
- (21) K.S. KIM et N. WINOGRAD
Surf. Sci. 43, 625 (1974).
- (22) N.G. KRISHNAN, W.N. DELGASS et W.D. ROBERTSON
Surf. Sci. 57, 1 (1976).

- (23) T.L. BARR
J. Phys. Chem. **82**, 1801 (1978).
- (24) J.M.J.G. LIPSCH
PhD Thesis 1968, Netherlands
- (25) M. LO JACONO et M. SCHIAVELLO
Prep. of Catalysis, B. DELMON Editeur (1976), p. 468.
- (26) J.R. TOMLINSON, Jr. R.O. KEELING, G.T. RYMER et J.M. BRIDGES
Preprints II Congress of Catalysis n° 90, Paris 1980.
- (27) G.T. RYMER, J.M. BRIDGES et J.R. TOMLINSON
J. Phys. Chem. 75-8-1044 (1971).
- (29) H. SHIRAI, Y. MORIOKA et I. NAKAGAWA
J. Phys. Soc. Jap. **51**, 2, 492 (1982).
- (30) V.M. AKIMOV, A.A. SLINKIN, L.D. KRETALOVA et A.M. RUBIMSHTEIN
I.Z.V. Akad. Nauk. SSSR **4**, 624 (1960).
- (31) P. TARTE et J. PREUDHOMME
Spectr. Acta **27A**, 1817 (1971).
- (32) M.C. SAINÉ, E. HUSSON et H. BRUSSET
Spect. Acta **38A**, 1, 25 (1982).
- (33) H. LAFITAU, E. NEEL et J.C. CLEMENT
Ibid. p. 392.
- (35) BACHELIER
These Doctorat, CAEN (1982).
- (36) M.WHU R. CHIN et D.M. HERCULES
Spect. Lett. **II G 15** (1978).
- (37) C.G.A. SCHUIT et B.C. GATES
Am. Inst. Chem. Eng. J. **19**, 417 (1973).

CHAPITRE II

- = 0 0 0 0 0 0 = -

ETUDE DES CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE SEUL
DEPOSE SUR L'ALUMINE



L'étude présentée au Chapitre II (1ère Partie) démontre la possibilité d'identification des structures par spectrométrie Raman. Elle permet donc de suivre l'évolution de ces structures suivant la teneur en Mo, ainsi que leur transformation lors de différents traitements.

Les résultats obtenus pour deux séries de catalyseurs, préparés sur des alumines d'aire spécifique différente ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{I}$: $100 \text{ m}^2/\text{g}$) et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{II}$: $230 \text{ m}^2/\text{g}$) seront comparés à ceux obtenus par S.P.X. sur ces mêmes échantillons.

CHAPITRE II

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

ETUDE DES CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE SEUL DEPOSE SUR L'ALUMINE

I - ETUDE DU PRECURSEUR OXYDE -

I.A - Etude de la série I

I.A.1 - Résultats S.P.X.

I.A.2 - Résultats Raman

I.B - Etude de la série II

I.B.1 - Résultats S.P.X.

I.B.2 - Résultats Raman

I.C - Conclusion

II - INFLUENCE DE L'ACTIVATION SOUS VIDE ET DE LA REDUCTION -

II.A - Etude par spectroscopie Raman de catalyseurs calcinés
ou activés sous vide

II.B - Etude par spectrométrie Raman de catalyseurs réduits

II.B.1 - Réduction

II.B.2 - Réoxydation

III - CONCLUSION -

BIBLIOGRAPHIE



ETUDE DES CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE SEUL
DEPOSE SUR L'ALUMINE

--0000000--

I - ETUDE DU PRECURSEUR OXYDE -

I.A - Etude de la série I -

I.A.1 - Résultats S.P.X. -

Cette série d'échantillons avait été précédemment étudiée par J. GRIMBLOT^(1,2) par thermogravimétrie, par R.P.E. et par S.P.X.. Il mit en évidence une bonne répartition du molybdène à la surface de l'alumine à son degré d'oxydation VI en corrélant directement l'intensité du signal S.P.X. du Mo (Mo3d/Al2p) à la teneur en molybdène. Il considère que la monocouche est atteinte pour une teneur correspondant à l'échantillon MoI 5 ($5 \cdot 10^{18}$ at. Mo/m²), soit une aire de 20 \AA^2 par atome de Mo. Le signal S.P.X. Mo3d large et le doublet 3d3/2 et 3d5/2 mal résolu peuvent être interprétés par la présence de molybdène en différents environnements⁽³⁾.

I.A.2. Résultats Raman -

Ces résultats sont répertoriés dans le Tableau II.4 et les spectres sont reproduits sur la Figure II.13.

La similitude des spectres obtenus par les faibles teneurs en Mo et du spectre de CaMoO₄ permet de supposer que le molybdène garde son environnement tétraédrique dans le site superficiel tétraédrique de l'alumine.

Par la suite, nous appellerons réponse photoélectronique des éléments Mo, Ni, Co, W, les rapports des aires des pics respectivement :

$$\frac{I_{\text{Mo3d}}}{I_{\text{Al2p}}} \quad \frac{I_{\text{Ni2p1/2}}}{I_{\text{Al2p}}} \quad \frac{I_{\text{Co2p1/2}}}{I_{\text{Al2p}}} \quad \frac{I_{\text{W4f}}}{I_{\text{Al2p}}}$$

TABLEAU II.4 - Nombres d'onde observés pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃I
(ep. : épaulement ; L : large)

MoI.1	MoI.2	MoI.3	MoI.5	MoI.6	MoI.7	CaMoO ₄
						75 111 142 192 206
202	202		220	220	219	255 319
322	324	332 356	355	361	361 377ep.	
390 401sh.	393		570	572	566	390 403
794	794		ep. L	ep. L	ep. L	794
851 884	850 881	882				851 884
	940	955	954	953	903ep. 953	



Lorsque la teneur en molybdène croît, une raie large apparaît vers 940 cm⁻¹ (MoI.2), puis est caractérisée la phase polymolybdate pour l'échantillon MoI.5. Ces deux espèces sont caractérisées sur l'échantillon MoI.3 par les raies à 881 et 952 cm⁻¹ dont les intensités relatives varient selon la zone analysée. Ces deux entités sont donc présentes de façon inhomogène à la surface de l'alumine.

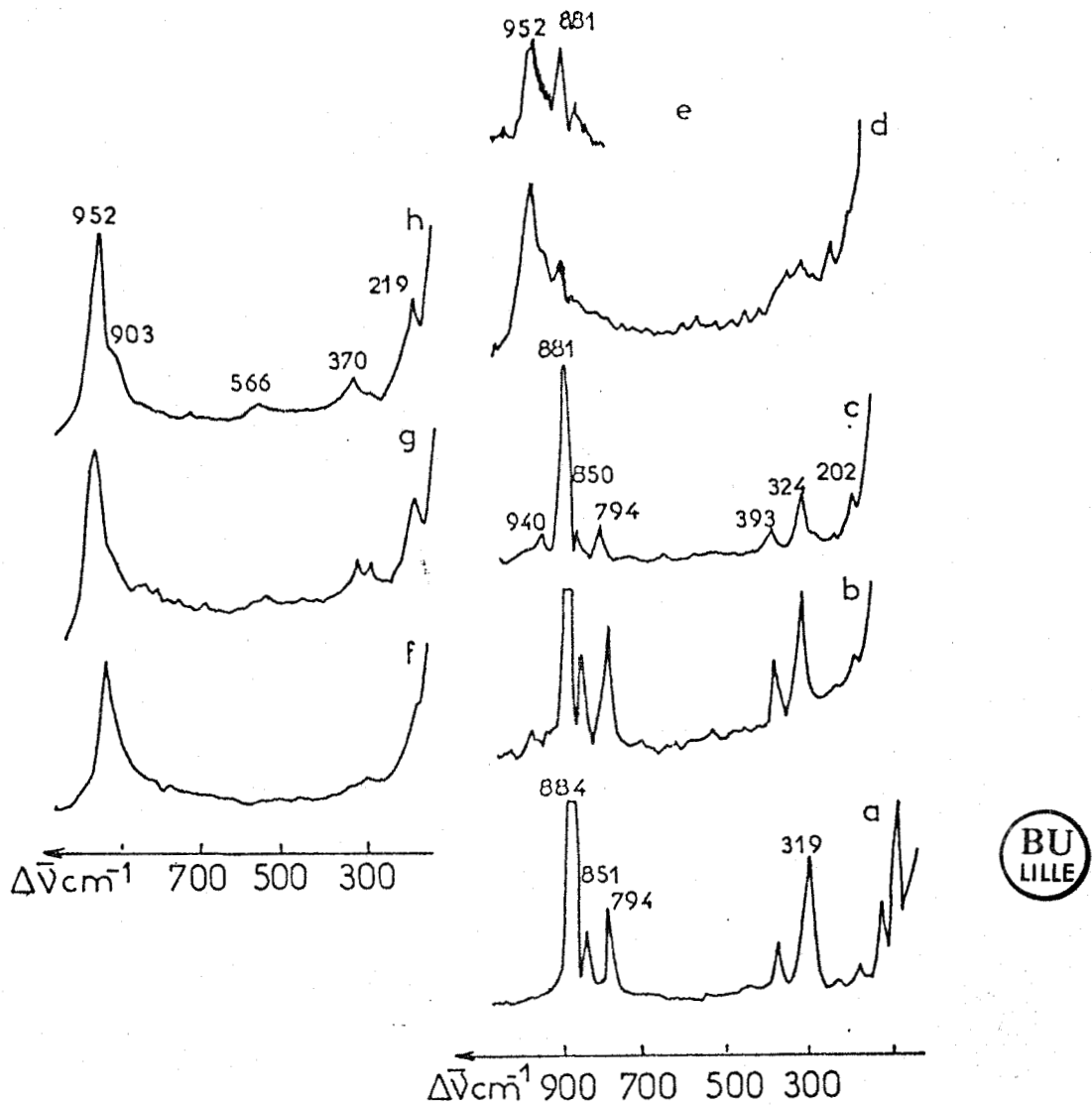


FIGURE II.13. : Spectres Raman de catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ I à différentes teneurs en Mo (résolution spectrale $4 \cdot \text{cm}^{-1}$)

a: CoMoO_4	b: MoI,1	c: MoI,2	d: MoI,3
e: MoI,3	f: MoI,5	g: MoI,6	h: MoI,7

I.B - Etude de la série II -

I.B.1 - Résultats S.P.X. -

Les spectres S.P.X., identiques à ceux de la première série, permettent de considérer une bonne dispersion du molybdène jusqu'à un rapport Mo/Al = $(9 - 10) \times 10^{-2}$ (MoII.6). Cette valeur est en accord avec celle obtenue pour la série I si l'on considère le facteur 2,3 entre les aires des deux supports.

I.B.2 - Résultats Raman -

Lorsque la teneur en Mo croît, sont observés successivement les spectres caractéristiques (Figure II.14).

- Des entités tétraédriques isolées (MoII.1 et MoII.2).
- De la phase polymolybdate dès l'échantillon MoII.3.
- De MoO_3 libre dès l'échantillon MoII.7 ; ce seuil correspond à la fin de la monocouche définie par S.P.X..

Lorsque la teneur en molybdène croît et avant l'apparition de la phase polymolybdate, on observe un glissement de la raie de 920 cm^{-1} vers 952 cm^{-1} et du mode de déformation de 320 à 360 cm^{-1} . Parallèlement, l'intensité relative de l'épaule aux bas nombres d'ondes de la raie principale diminue.

Ces observations suggèrent que les entités tétraédriques identifiées aux basses teneurs sont modifiées lorsque la quantité de molybdène croît et sont inexistantes aux teneurs élevées.

I.C - Conclusion -

Bien qu'aux faibles teneurs en molybdène, les entités tétraédriques isolées, caractérisées ici, soient différentes pour ces deux supports, nous caractérisons, pour des teneurs plus élevées, la même phase polymolybdate avant l'apparition de MoO_3 libre.

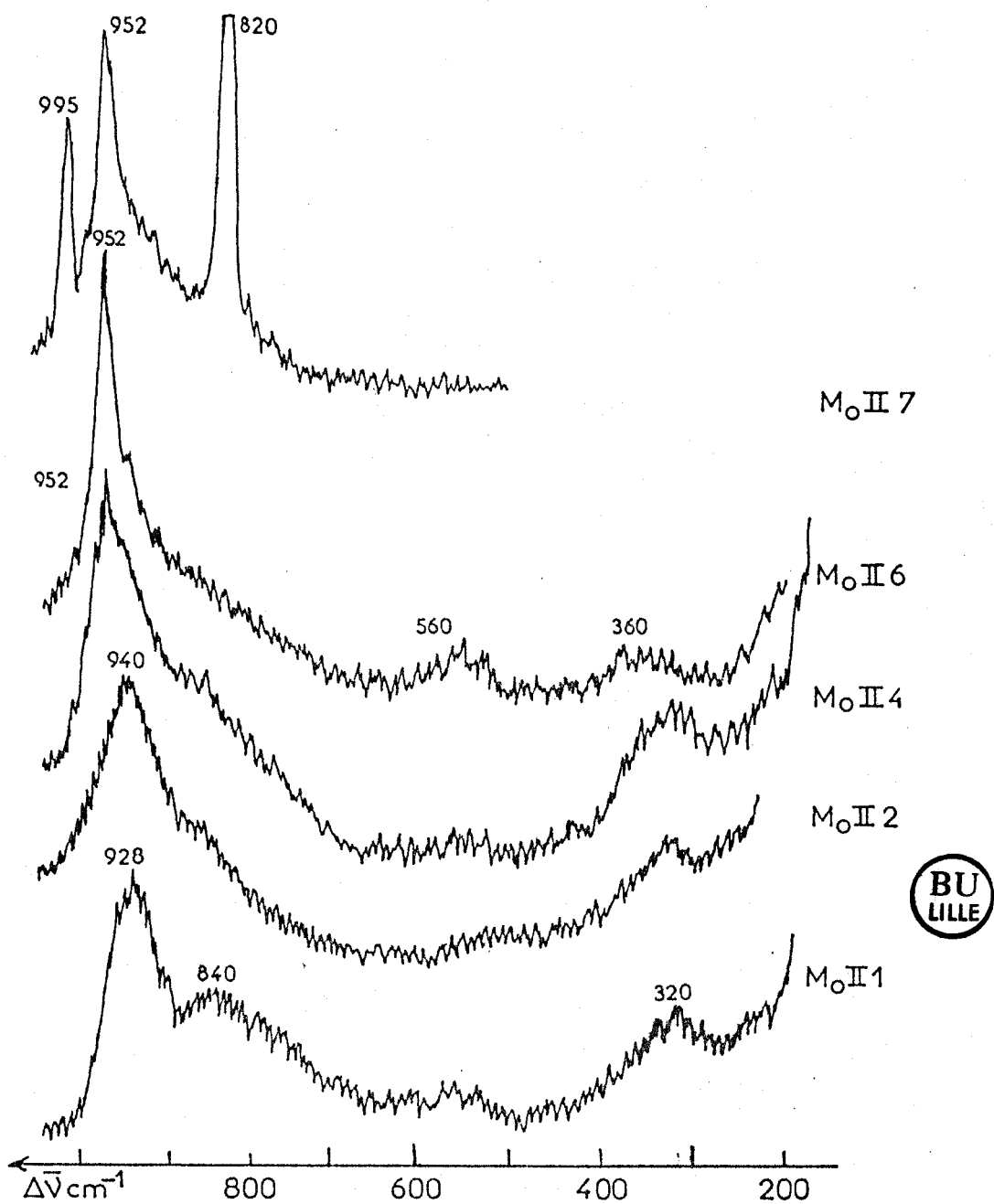
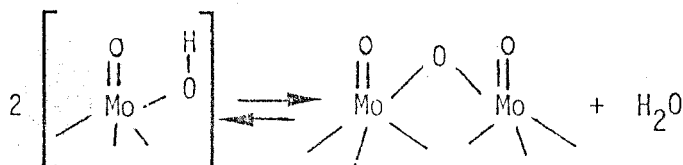


FIGURE II.14. : Spectres Raman de catalyseurs Mo/Al₂O₃ II
(résolution spectrale 4 cm⁻¹)

II - INFLUENCE DE L'ACTIVATION SOUS VIDE ET DE LA REDUCTION -

II.A - Etude par spectrométrie Raman de catalyseurs calcinés ou activés sous vide -

Comparés aux spectres Raman obtenus avec la microsonde, les spectres Raman classiques des échantillons de la série II présentent des glissements de la raie principale (Figure II.15). Des glissements sont également observés après calcination ou activation sous vide. Ces expériences, menées sur des catalyseurs à teneur moyenne (MoII.6), permettent de mettre en évidence des vibreurs $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_{(t)}$ ($\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$) qui sont modifiés par l'atmosphère environnante lors du transfert à l'air. Il apparaît alors des groupements $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}-\text{H}$, caractérisés en spectrométrie Raman par la raie à 952 cm^{-1} . Ces traitements consistent donc en une déhydroxylation et en une polymérisation puisque l'on observe alors le mode de vibration ν_{as} des ponts $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}-\text{Mo}^{\text{VI}}$ non symétriques ($\nu = 840 \text{ cm}^{-1}$). La réaction peut alors s'écrire :



Cette activation menée à 500°C conduit à un système polymère analogue à celui de MoO_3 orthorombique, à savoir des chaînes de tétraèdres selon les considérations de PY et Coll. (4).

Ces mêmes traitements effectués sur des catalyseurs de faible teneur provoquent des transformations similaires puisque la raie Raman du mode d'élongation de la liaison $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{O}(t)$ est observée. Cependant, dans ce cas, la réaction a lieu avec le support car des ponts $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Mo}^{\text{VI}}$ ne sont pas mis en évidence (840 cm^{-1}) et les raies à 780 cm^{-1} et 900 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration des liaisons MoO-Al.

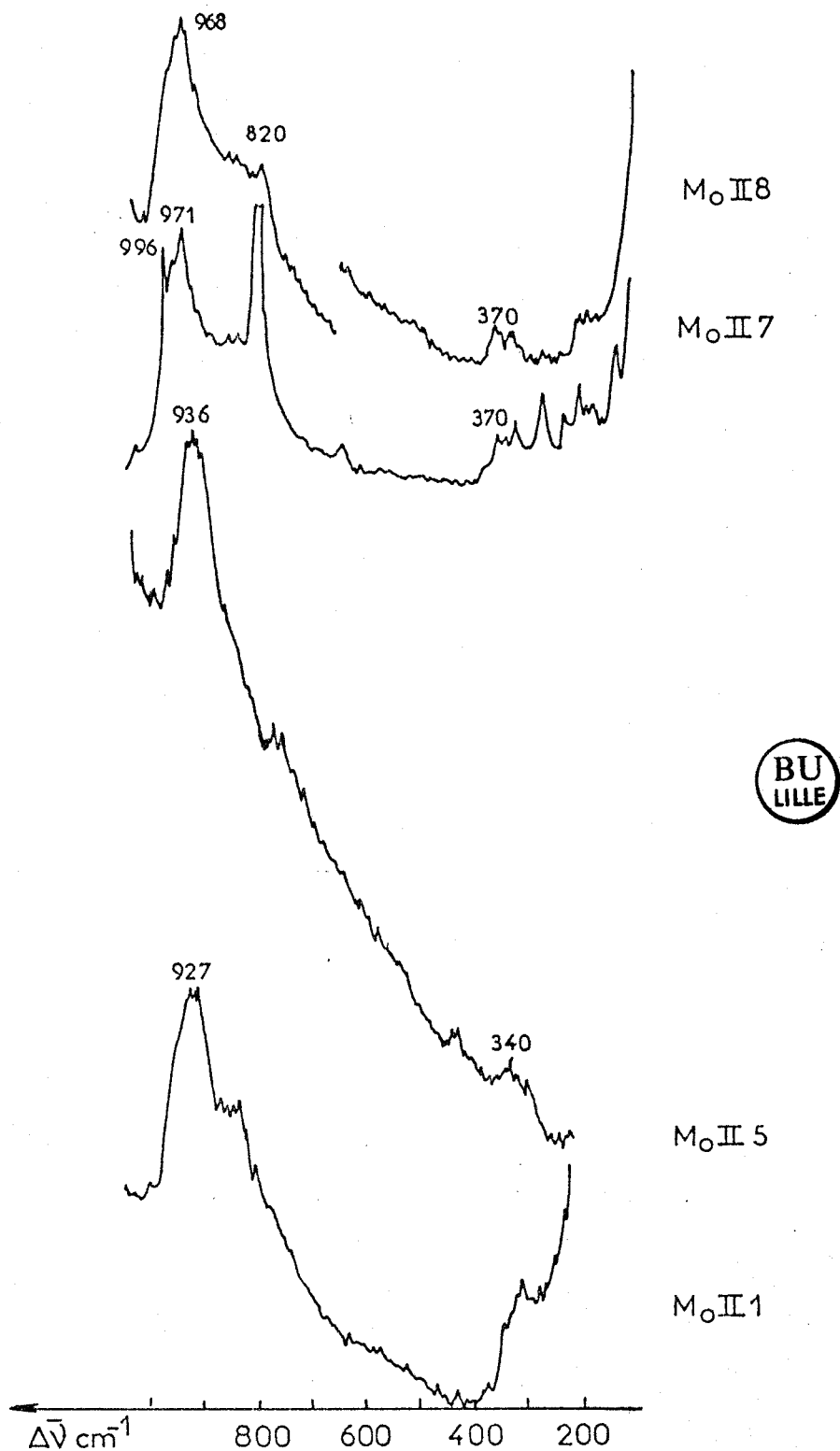


FIGURE II.15 : Spectres Raman "classique" de catalyseurs Mo/Al₂O₃ II
(P_{Laser} : 100 mW, résolution spectrale 9 cm⁻¹)

II.B - Etude par spectrométrie Raman de catalyseurs réduits -

II.B.1 - Réduction -

Le phénomène de fluorescence n'a permis que l'étude des catalyseurs dont la teneur correspond à la monocouche définie par l'S.P.X. (MoII.6). Après une réduction dans des conditions douces, la spectrométrie Raman caractérise :

- des groupements $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-OH}$ ($\nu = 840 \text{ cm}^{-1}$) dont l'existence avait été supposée par FRANSEN⁽⁵⁾ à partir d'études I.R..
- des ponts Mo-O-Mo entre molybdènes de valence inférieure à VI (bande large 780-850 cm^{-1}).

Cependant, il subsiste toujours des groupements $\text{MoVI} = \text{O}_{(t)}$ même dans des conditions sévères de réduction (500°C), alors que les groupements MoV-OH disparaissent lorsque la température de réduction croît (500°C) et qu'apparaissent des groupements OMo_3 .

Après réduction, la formation de dioxyde MoO_2 , difficilement détectable par spectrométrie Raman, n'est pas observée ; toutefois, si ce dioxyde non détecté se forme, le spectre du catalyseur réoxydé doit révéler la formation de MoO_3 .

II.B.2 - Réoxydation -

Les spectres des catalyseurs réduits comportent des bandes larges et il n'est pas possible d'identifier avec certitude des raies correspondant aux modes de vibration des liaisons avec le support. Si celles-ci sont détruites par la réduction, la réoxydation ne doit pas faire réapparaître la structure du précurseur oxyde d'origine ; aussi deux échantillons réduits ont été réoxydés, puis analysés en spectrométrie Raman.

L'échantillon MoII.6, réduit à 320°C, se réoxyde totalement à l'air à 20°C pour donner la phase polymolybdate (Figure II.16). Il est d'ailleurs possible de suivre la réoxydation lente sous faisceau Laser par l'apparition de la raie à 970 cm^{-1} , alors que subsistent les raies à 840 et 300 cm^{-1} de la phase réduite. La même réversibilité est observée

pour l'échantillon MoII.2 réduit à 500°C, puis réoxydé à 500°C. Par contre, les échantillons réoxydés à des températures inférieures n'ont pu être analysés car l'émission de fluorescence est alors trop importante.

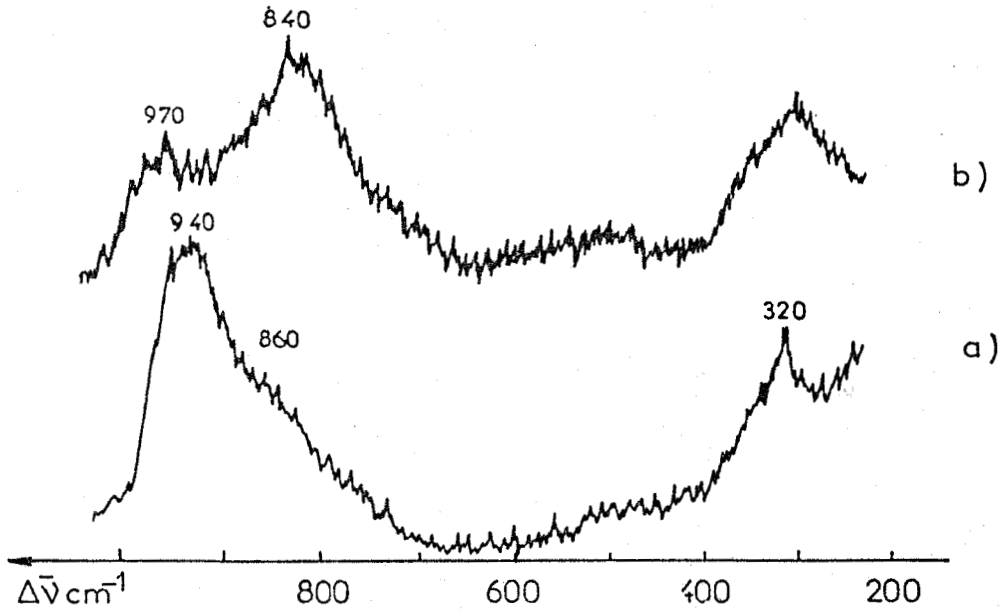
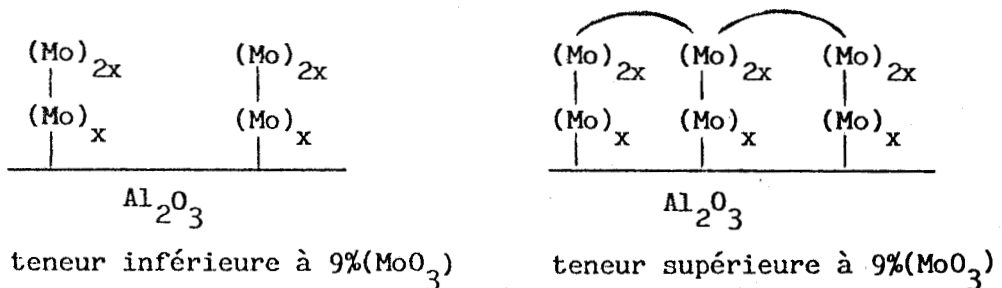


FIGURE II.16.: Spectres Raman de catalyseurs Mo/Al₂O₃ II réoxydés après réduction (résolution spectrale 5 cm⁻¹)

- a: MoII,2 , H₂ 500°C , O₂ 500°C
 b: MoII,6 , H₂ 320°C , O₂ 20°C

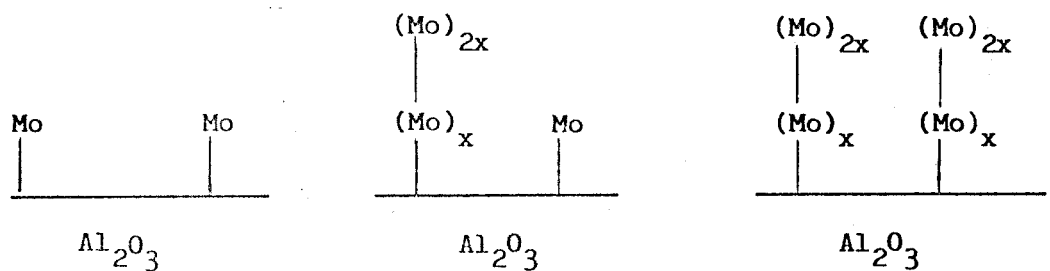
III - CONCLUSION -

Ces études structurales doivent être corrélées aux conclusions de BACHELIER⁽⁶⁾. Celui-ci définit, à partir d'expériences d'extraction à l'ammoniaque, deux domaines suivant la teneur en molybdène pour lesquelles il propose le schéma suivant :



Pour des teneurs supérieures à 9% en MoO_3 , il y a donc une polymérisation des entités présentes aux basses teneurs. Cette polymérisation ne modifie que peu les vibrateurs observés en spectroscopie Raman, ce qui explique la valeur constante du nombre d'onde de la raie principale (952 cm^{-1}) lorsque la teneur en molybdène croît de 8 à 14% (MoII à MoII.6).

Nos résultats permettent de proposer une nouvelle subdivision pour les échantillons de faible teneur, à savoir :



Cette nouvelle subdivision ne justifie plus directement le taux d'extraction (66%) observé par BACHELIER pour les faibles teneurs en molybdène, sans envisager une restructuration lors de ce traitement. Ces catalyseurs de très faible teneur en Mo, inactifs en hydrodésulfuration et qui ne chimisorbent pas NO ni CO sont donc constitués d'entités tétraédriques isolées à la surface de l'alumine. Lorsque la teneur en molybdène croît (MoII.2 à MoII.4), il y a alors une polymérisation caractérisée par un glissement de la raie Raman de 920 cm^{-1} à 952 cm^{-1} .

Les études après calcination ou dégazage permettent de conclure que les phases décrites auparavant comportent des vibrateurs qui sont modifiés par l'atmosphère environnante. Ces systèmes ne sont pas totalement détruits par la réduction.

En effet, les expériences de réoxydation montrent :

- qu'il n'y a pas rupture totale des liaisons avec le support pour former du dioxyde MoO_2 ,
- que les cycles réduction-réoxydation mettent en jeu des oxygènes terminaux,
- que la réduction procède par une étape analogue à la calcination ou l'activation sous vide, puisque la raie principale du catalyseur réoxydé s'observe à 970 cm^{-1} .

Remarque :

Le tungstène et le molybdène sont des éléments aux propriétés chimiques voisines et tous deux sont utilisés dans la synthèse de ce type de catalyseur^(7 à 13). Des études par spectroscopie Raman^(14,15) ont permis de caractériser les catalyseurs au tungstène par une raie principale qui glisse de 960 à 995 cm^{-1} lorsque la teneur en oxyde de tungstène croît de 2 à 25% en poids. MOULIJN attribue cette raie à un mode de vibration d'une phase polytungstate alors que HERCULES considère qu'elle est caractéristique d'une entité où le tungstène est en position tétraédrique. Ces résultats de la littérature ne permettent donc pas de considérer que les catalyseurs au tungstène supporté et les catalyseurs au molybdène supporté ont des structures analogues du fait de la non-observation d'un spectre caractéristique d'entités tétraédriques isolées. Or, l'étude d'un catalyseur de faible teneur en tungstène (W.III) a permis d'observer un spectre Raman (Figure II.17) comportant une raie principale à 950 cm^{-1} . Ce spectre est corrélable à un système tétraédrique déformé par référence au spectre Raman de l'ion WO_4^{2-} (16), réfutant ainsi la corrélation proposée par HERCULES. L'évolution de la structure du catalyseur suivant la teneur en oxyde de tungstène, est donc semblable à celle rencontrée pour les catalyseurs à base de molybdène.

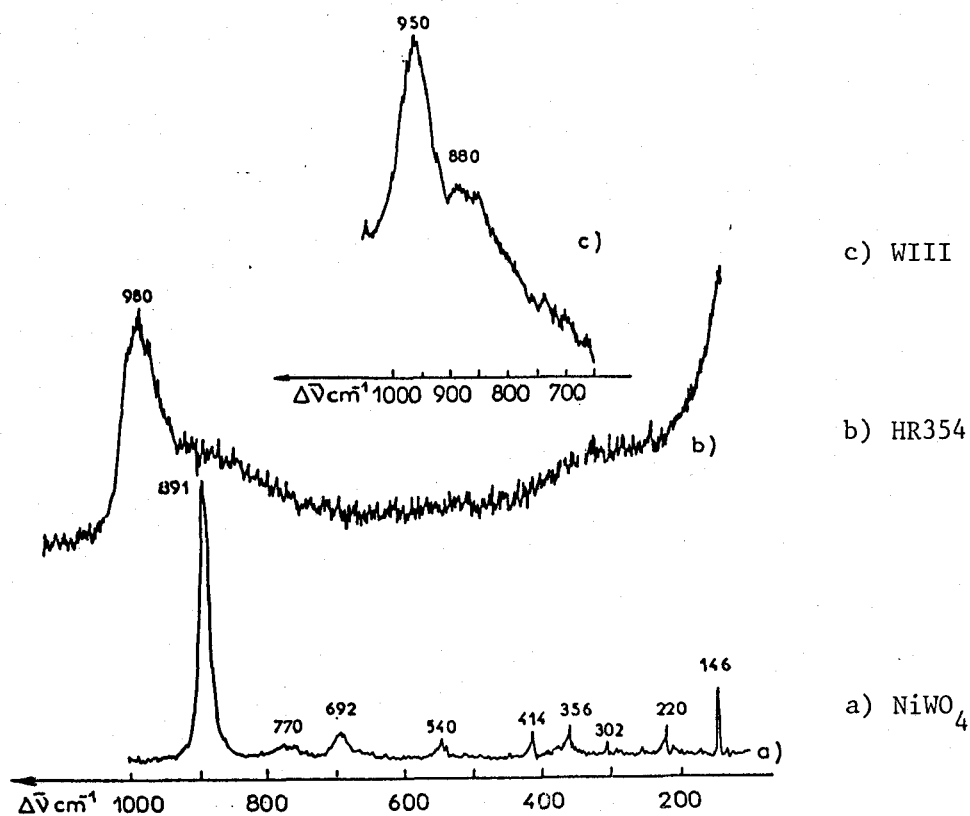


FIGURE II.17.: Spectres Raman de catalyseurs au tungstène supporté sur l'alumine II (résolution spectrale 4 cm^{-1})

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) C.F. AISSI, J. GRIMBLOT, M. GUELTON et J.P. BEAUFILS
C.R. Acad. Sc. Paris 281 C, 437 (1975).
- (2) J. GRIMBLOT, J. POMMERY et J.P. BEAUFILS
J. Less. Common. Metals 36, 381 (1974).
- (3) T. EDMONDS et P.C.H. MITCHELL
J. Catal. 64, 491 (1980).
- (4) M.A. PY et K. MASCHKE
Physica 105 B, 370 (1981).
- (5) T. FRANSEN, O. VAN DER MEER et P. MARS
J. Catal. 42, 79 (1976).
- (6) J. BACHELIER
Thèse de Doctorat, Caen (1981).
- (7) R. THOMAS, J.A. MOULIDJN et F.P.J.M. KERKHOF
Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 96 M, 134 (1977).
- (8) W.H.J. STORK, J.G.F. COOLEGEM et G.T. POTT
J. Catal. 32, 497 (1974).
- (9) A. IANNIBELLO, S. MARENGO, F. TRIFIRO et P.L. VILLA
Preparation of Catalysts II, B. DELMON, P. GRANGE, P. JACOBS et G.
PONCELET, Elsevier, 1979, p. 65.
- (10) J.L.K.F. DE VRIES et G.T. POTT
Rec. Trav. Chim. 96 M 115 (1977).
- (11) R.K. ALIEV, I.C. TROTOVOKAYN, A.A. KADUSHIN et O.V. KRYLOV
React. Kinet. Catal. Lett. 8, 257 (1978).
- (12) C.N. SATTERFIELD, M. MODEL et J.F. MAYER
A.I. Chem. J. 21, 1100 (1975).

- (13) O. WEISSER et S. LANDA
Sulfide Catalysts, their Properties and Application, Pergamon Press
N.Y. (1973).
- (14) T.K. Ng, D.M. HERCULES
J. Phys. Chem. 80, 2094 (1976).
- (15) R. THOMAS, M.C. MITTELMEYER-HAZELEGER, F.P.J.M. KERKHOF, J.A.
MOULIJN, J. MEDEMA et V.H.J. DE BEER
The Chemistry and Uses of Molybdenum, H.F. BARRY, P.C.H. MITCHELL,
Editor, 1979, p. 85.
- (16) P. CAILLET et P. SAUMAGNE
J. Mol. Struct. 4, 191 (1969).

--oooOooo--

CHAPITRE III

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

ETUDE DES SYSTEMES Co-Mo OU Ni-Mo DEPOSES SUR ALUMINE

CHAPITRE III

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

ETUDE DES SYSTEMES Co-Mo OU Ni-Mo DEPOSES SUR ALUMINE

I - ETUDE DU PRECURSEUR OXYDE -

I.A - Etude des catalyseurs CoMo/Al₂O₃

- I.A.1 - CoMo/Al₂O₃I
- I.A.2 - CoMo/Al₂O₃II (HR 306)
- I.A.3 - Conclusion

I.B - Etude des catalyseurs NiMo/Al₂O₃

- I.B.1 - Série NiMoII
- I.B.2 - Catalyseur industriel

II - INFLUENCE DE L'ACTIVATION PAR LE VIDE ET LA REDUCTION -

II.A - Etude par spectrométrie Raman de catalyseur activé par le vide

II.B - Etude par spectrométrie Raman de catalyseurs réduits

- II.B.1 - Réduction
- II.B.2 - Réoxydation
- II.B.3 - Conclusion

BIBLIOGRAPHIE

ETUDE DES SYSTEMES Co - Mo OU Ni-Mo DEPOSES SUR ALUMINE

--0000000--

I - ETUDE DU PRECURSEUR OXYDE -

I.A - Etude des catalyseurs CoMo/Al₂O₃ -

Cette étude, menée principalement sur une série à différentes teneurs en molybdène et cobalt déposés sur l'alumine I, contribuera à l'interprétation du spectre Raman du catalyseur commercial HR 306 (pro-catalyse).

I.A.1 - CoMo/Al₂O₃I -

- Résultats antérieurs :

Par thermogravimétrie, GRIMBLLOT a mis en évidence deux domaines principaux suivant les teneurs respectives en cobalt et molybdène, à savoir :

- domaine où coexistent de manière indépendant le cobalt et le molybdène (Co_L et Mo_L),
- domaine où il existe une interaction forte pour une stoechiométrie d'un cobalt pour quatre atomes de molybdène, associée selon les pourcentages à du cobalt ou du molybdène considéré comme indépendant ou libre (Co_L ou Mo_L).

Ces résultats ont été confirmés par S.P.X..

Différents échantillons de ces domaines ont été étudiés en spectrométrie Raman.

- Résultats Raman :

. CoMoI, 1à5 : Pour les faibles teneurs en cobalt, le spectre est caractéristique de la phase polymolybdate (Figure II.18, Tableau II.6). Lorsque cette teneur augmente, la raie principale à 952 cm^{-1} se déplace à 938 cm^{-1} et à la composition Mo/Co = 4 (CoMoI.2), correspond un spectre Raman défini, semblable à celui du molybdate de cobalt, phase [a]. L'existence, suivant les zones analysées de la phase polymolybdate ($950, 560\text{ cm}^{-1}$) montre que la formation de cette phase, où l'interaction est forte, n'est pas totale. Enfin, le spectre Raman d'un échantillon à teneur supérieure en cobalt (CoMoI.4) révèle la présence simultanée de la phase "CoMo₄" où l'interaction cobalt molybdène est forte (938 cm^{-1}) et de la phase polymolybdate. Ces phases existent également sur l'échantillon CoMoI.5. Dans aucun des cas étudiés une interaction cobalt-alumine n'a pu être identifiée par spectrométrie Raman.

TABLEAU II.6 : Nombres d'onde observés pour des catalyseurs Mo/Al₂O₃I

Mo = 8%				Mo = 6,5%
0,5%	1,225%	2%	3%	Co = 1%
	180(f)	180(f)		180(f)
	275(f)	220		220
	335	333	342(B)	345
349	369	369		366
374(ep)		568		565(f)
565	819	822	816	816
844(ep)	880	880	876	(sh)
914(ep)	938	942	936(L)	942
	948(ep)			
955		953		953

f : faible ; L : large ; ep : épaulement

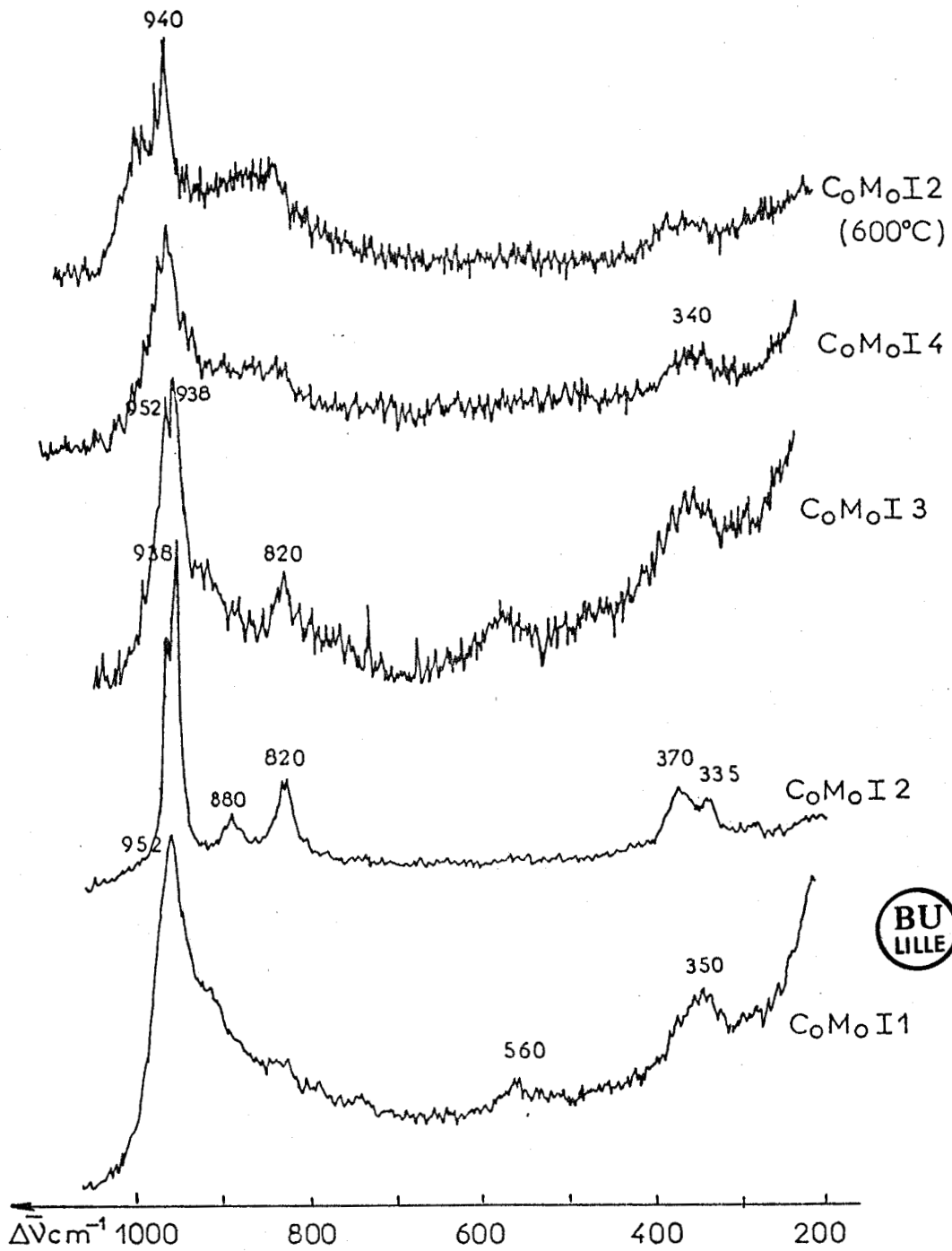


FIGURE II.18. : Spectres Raman de catalyseurs CoMo/Al₂O₃I
(résolution spectrale 3 cm⁻¹)

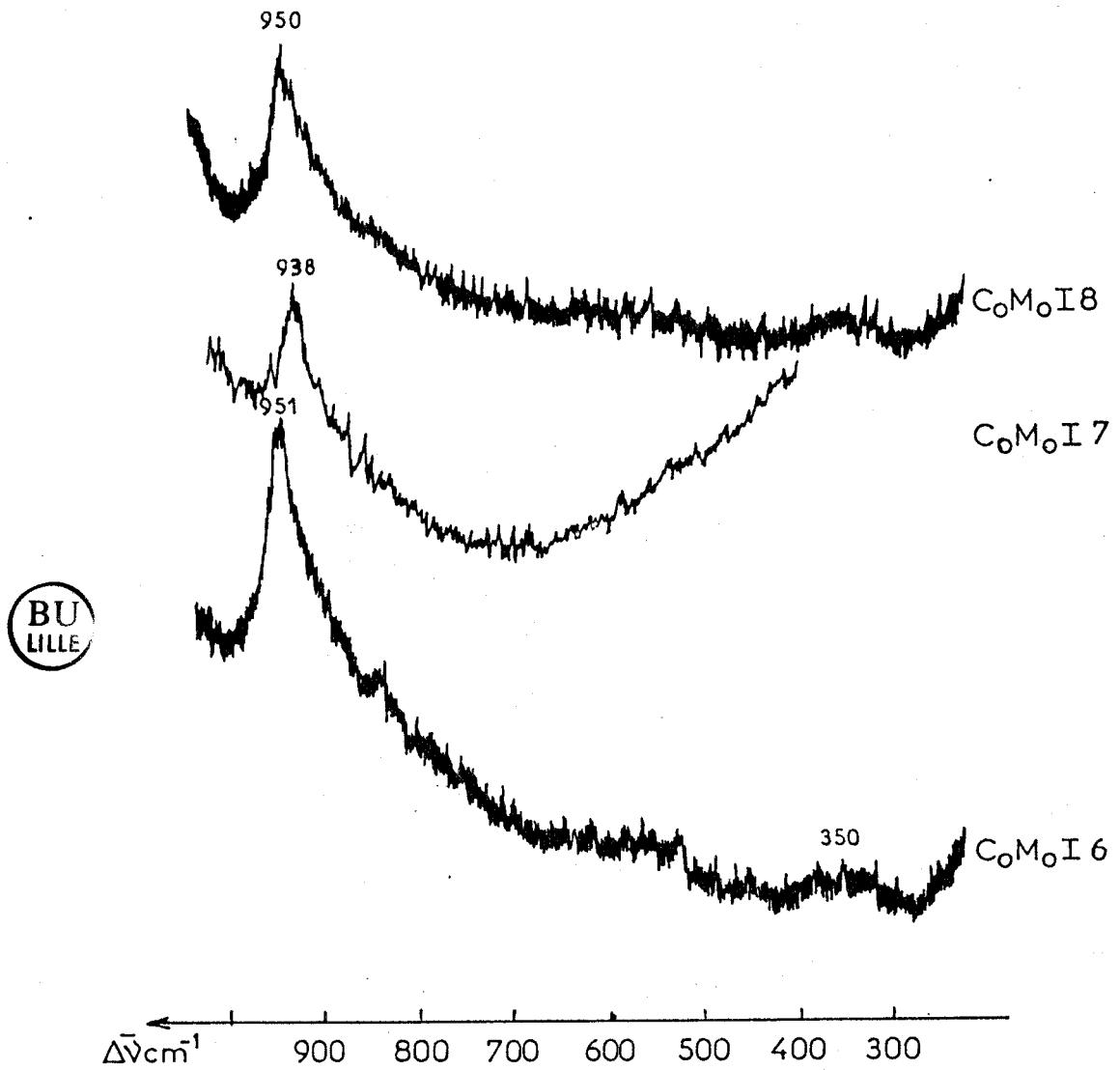


FIGURE II.19. : Spectres Raman de catalyseur CoMo à teneur variable en Co et Mo

Afin de préciser l'analogie entre cette phase "CoMo₄" et le composé massique [a] CoMoO₄, l'échantillon CoMoI.2 a été calciné à 600°C (température supérieure à la température de changement de phase du molybdate de cobalt). Le doublet caractéristique, toujours observé, est situé sur une bande large corrélable à la phase polymolybdate ; l'S.P.X. met alors en évidence une diminution du signal du cobalt, prouvant que celui-ci a migré vers l'alumine laissant donc en surface le polymolybdate (I). En dépit de spectres Raman semblables, nous pouvons donc considérer que la phase CoMo₄ n'est pas du molybdate de cobalt cristallin mais un arrangement bidimensionnel analogue à celui de la phase a CoMoO₄.

- CoMoI,6à8 : L'interaction forte n'a été mise en évidence que dans le cas de l'échantillon CoMoI.7 alors que seule est observée la phase polymolybdate dans le cas des catalyseurs CoMoI.6 et CoMoI.8 (Figure II.19).

- CoMoI,9 : Le spectre Raman de cet échantillon à très faible teneur en molybdène, montre que le cobalt a un effet sur la dispersion du molybdène car celui-ci est ici présent dans une structure polymolybdate alors que le catalyseur de même teneur en Mo présente un spectre Raman semblable à celui de l'entité "MoO₄²⁻".

I.A.2 - CoMo/Al₂O₃II (HR 306) -

Ce catalyseur commercial, préparé par imprégnation simultanée par voie sèche des extrudés d'alumine (II), a été préalablement broyé pour l'étude en microscopie Raman. Une interaction forte cobalt-molybdène, similaire à celle décrite auparavant, est caractérisée par la raie à 938 cm⁻¹.

L'étude de l'influence de la température de calcination sur la répartition des éléments a été réalisée. En S.P.X., la diminution de la réponse photoélectronique du cobalt s'interprète par une migration du cobalt vers le réseau de l'alumine⁽¹⁾. En spectrométrie Raman, le glissement de la raie principale à 952 cm⁻¹ (Figure II.20), ainsi que le renforcement de l'épaule à 860 cm⁻¹ s'interprètent par la modification et la disparition de l'interaction "Mo₄Co". Cependant, le spectre Raman, caractéristique du cobalt en interaction avec l'alumine ou ceux

des composés CoAl_2O_4 ou Co_3O_4 ne sont pas observés. Le renforcement de l'épaulement à 860 cm^{-1} caractérise donc un nouveau type d'interaction cobalt-molybdène où la phase polymolybdate est peu perturbée par le promoteur ($\bar{\nu} = 952 \text{ cm}^{-1}$).

I.A.3 - Conclusion -

Cette étude a surtout permis de mettre en évidence une interaction forte cobalt-molybdène qui n'apparaît qu'à partir d'une teneur limite en molybdène. Cette interaction, conduisant à une phase de stoechiométrie particulière, se traduit par l'observation d'un spectre similaire à celui de $[\text{a}] \text{CoMoO}_4$ bien que la présence de cette phase cristalline soit exclue du fait de la bonne dispersion démontrée par S.P.X.. Cette interaction ne conduit pas à la formation du seul hétéropolyanion connu $(\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)^{4-(2)}$, dont le spectre Raman diffère de celui observé ici.

Ces résultats permettent de considérer que le molybdène est en position tétraédrique déformée (similaire au cas du molybdate de cobalt $[\text{a}]$). Par contre, la spectrométrie Raman ne conduit pas à une définition directe de la localisation et de l'environnement du cobalt. En S.P.X. l'énergie de liaison du niveau 2p du cobalt est intermédiaire aux valeurs correspondant au cobalt en site octaédrique et tétraédrique, ce qui ne permet pas, non plus, de préciser l'état du cobalt.

L'interaction de cette phase avec le support est forte car les composés définis ne sont jamais formés, contrairement au cas d'un support silice. En effet, des teneurs semblables déposées sur silice font apparaître la formation (Figure II.21).

- de molybdate de cobalt $[\text{a}]$
- d'une phase molybdénique en interaction avec la silice ($\nu = 956 \text{ cm}^{-1}$)⁽³⁾.

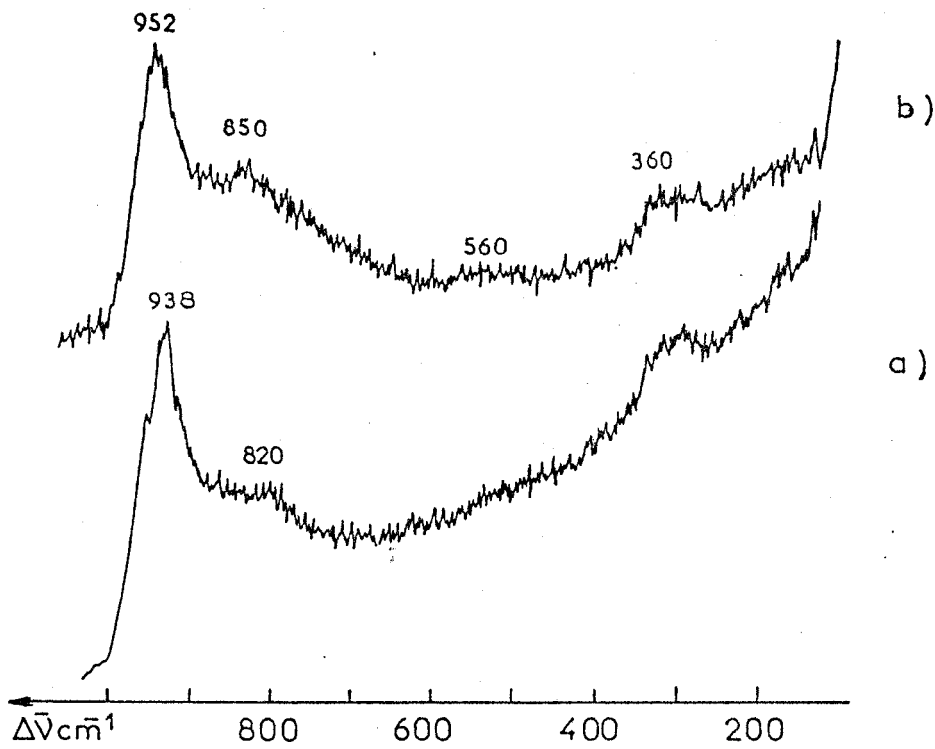


FIGURE II.20. : Spectres Raman du catalyseur HR 306 (résolution spectrale 4 cm^{-1})

a) Après calcination à 500°C

b) Après calcination à 650°C

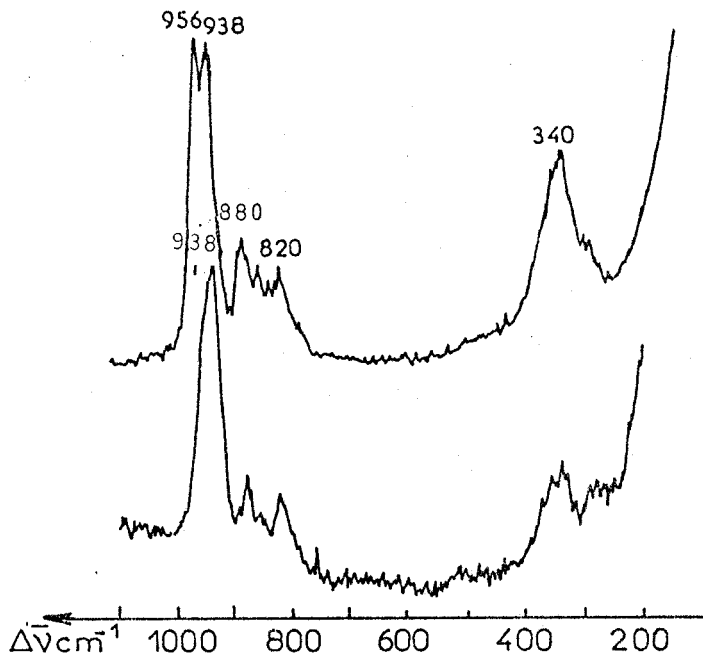


FIGURE II.21. : Spectres Raman de catalyseurs CoMo/SiO_2
(résolution spectrale 4 cm^{-1})

I.B - Etude des catalyseurs NiMo/Al₂O₃ -

En raison des similitudes de propriétés chimiques du nickel et du cobalt, la substitution de ce dernier par le nickel a été envisagée pour une série "NiMo" déposée sur l'alumine II, préparée par voie sèche et successive avec une teneur constante en Mo (14% en MoO₃) et une teneur croissante en nickel. Les caractéristiques de ces catalyseurs sont décrites en annexe II.

I.B.1 - Série NiMoII -

- Résultats S.P.X. -

Leur étude par S.P.X. a montré que la réponse photoélectronique du molybdène est constante alors que celle du nickel croît linéairement avec la teneur en promoteur avec des valeurs cependant inférieures à celles mesurées pour la série Ni/Al₂O₃II⁽⁴⁾. Le spectre Ni2p_{3/2} est similaire à celui observé pour NiAl₂O₄ ou NiMoO₄. Ces résultats démontrent la bonne répartition des éléments à la surface de l'alumine, mais ne permettent pas de préciser la nature de l'interaction nickel-molybdène.

- Résultats Raman -

Aux faibles teneurs en nickel, seul est observé le spectre de la phase polymolybdate (Figure II.22 : $\nu = 952 \text{ cm}^{-1}$). Lorsque cette teneur croît, aucun glissement n'est observé, toutefois l'intensité de l'épaule à 860 cm^{-1} augmente alors que disparaît la raie de faible intensité à 560 cm^{-1} , caractérisant ainsi l'interaction nickel-molybdène. Cette interaction demeure identique si les échantillons sont calcinés à différentes températures, variant de 350°C à 660°C (Figure II.23). Ce résultat est en accord avec l'étude S.P.X. qui ne révèle pas de différence suivant la température de calcination. Dans aucun des cas, il n'a été mise en évidence de phase Ni/Al₂O₃, NiAl₂O₄ ou NiO, cette dernière n'étant d'ailleurs jamais observée par S.P.X..

Enfin, le spectre Raman de l'échantillon NiMoII.4 (Ni/Mo = 1) est semblable à celui de la phase α NiMoO₄, phase qui est instable à température ordinaire lorsqu'elle n'est pas supportée. Récemment, KNÖZINGER⁽⁵⁾ avait présenté des résultats semblables mais n'avait pas caractérisé cette phase qui ne s'obtient qu'aux fortes teneurs en nickel. La cal-

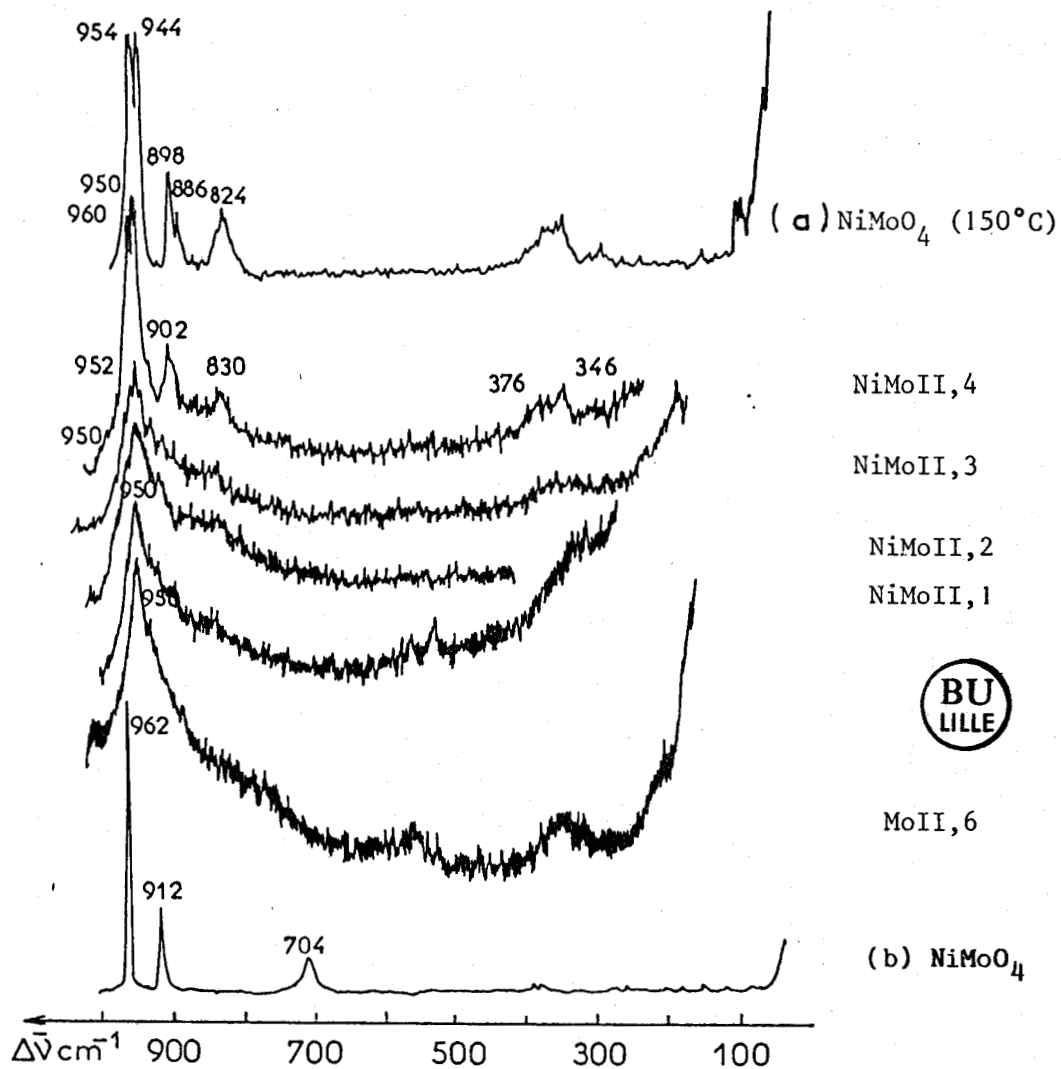


FIGURE II.22. : Spectres Raman de catalyseurs NiMo/Al₂O₃ II
(résolution spectrale: 3 cm⁻¹)

cination à 660°C de cet échantillon NiMoII.4 fait apparaître la phase NiMo identifiée par spectrométrie Raman sur l'échantillon NiMoII.3.

Ceci permet d'affirmer que le spectre observé pour le catalyseur NiMoII.4, calciné à 550°C, ne correspond pas à une phase [a] NiMoO₄ sans interaction avec le support, puisque la transition de phase n'est pas obtenue après calcination à 660°C.

- Discussion -

Aux teneurs généralement utilisées en catalyse, l'interaction nickel-molybdène ne fait pas correspondre un spectre Raman semblable à celui du molybdate de cobalt "[a]" ou de l'hétéropolyanion (NiMo₆O₂₄H₆)⁶⁻⁽²⁾. Toute autre formation d'hétéropolyanion est d'ailleurs peu probable puisque aucune raie n'est corrélable à un mode de vibration d'une liaison Ni-O⁽⁶⁾.

Les modifications de spectre observées en comparaison avec celui de la phase polymolybdate permettent de supposer que celle-ci n'est que faiblement modifiée par l'introduction du promoteur. L'épaulement à 860 cm⁻¹ est alors attribuable à un pont MoVI-O-MoVI perturbé par l'introduction du nickel. Ces considérations sont d'ailleurs en accord avec des études récentes en I.S.S.⁽⁷⁾, démontrant, pour des catalyseurs aux caractéristiques similaires, que le nickel se situe au-dessus de la phase polymolybdate et migre au travers de celle-ci lorsque la température de calcination croît. Cependant, cette migration n'a pas été révélée par les spectres Raman des échantillons calcinés à différentes températures.

Une interaction similaire, caractérisée par la raie Raman à 952 cm⁻¹ et un épaulement intense à 860 cm⁻¹, a été rencontrée lors de l'étude du catalyseur HR 306 calciné à 600°C. Cette modification d'interaction s'explique alors par une migration du cobalt de la phase Mo₄Co vers la sous-couche, rejoignant ainsi l'hypothèse de la bicouche Co-Mo préconisée par DELMON⁽⁸⁾.

L'interaction de cette phase NiMo avec le support est forte, car la formation de composés définis n'a jamais été détectée. Celle-ci n'est pas

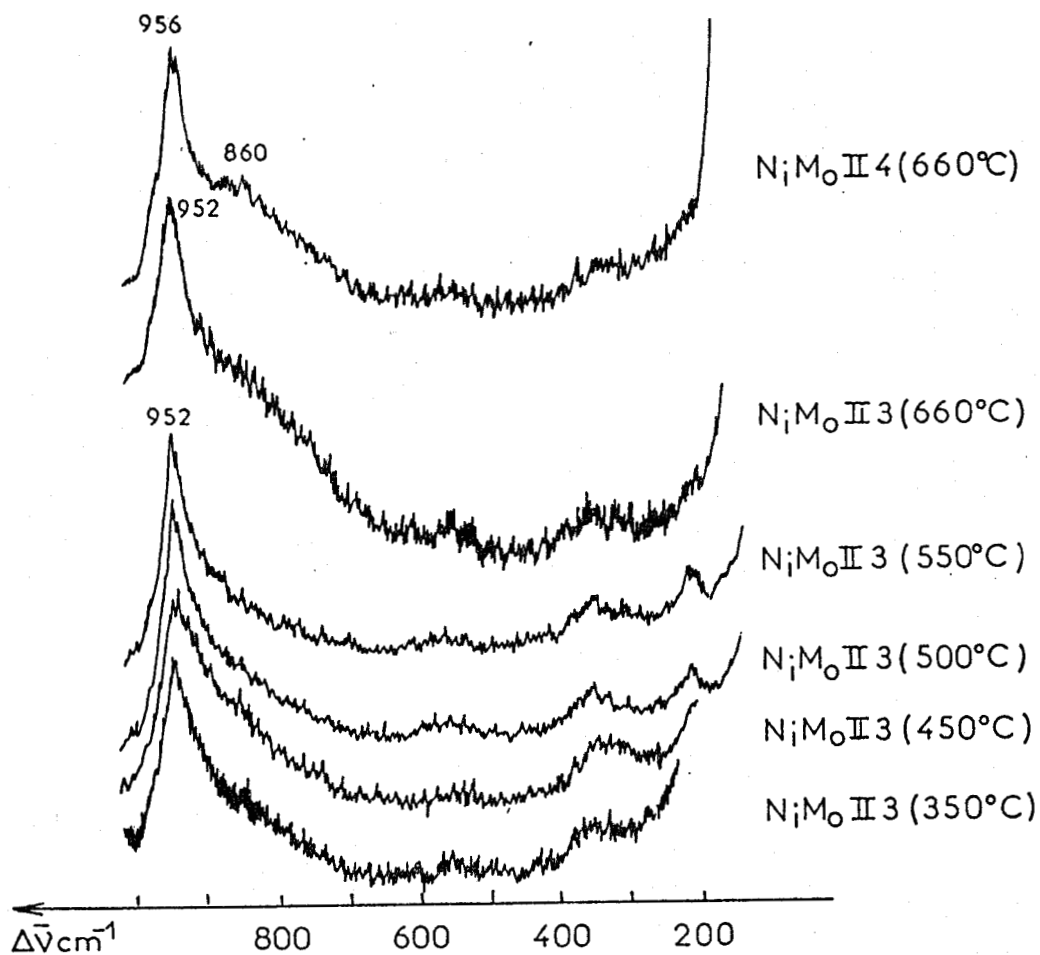


FIGURE II.23. : Spectres Raman de catalyseurs $NiMo/Al_2O_3$ II calcinés à différentes températures (résolution spectrale $4 cm^{-1}$)

modifiée si le support contient 25% de silice* (NiMoV) (Figure II.24). De surcroît, dans ce cas il apparaît une raie à 956 cm^{-1} attribuée, par référence aux travaux de MEDEMA et Coll., à une phase molybdène-silice⁽⁹⁾. Par contre, si cette teneur en silice croît (NiMoVI), le spectre Raman révèle seulement la formation d'oxyde de molybdène ($820, 996 \text{ cm}^{-1}$) et de molybdate de nickel [b] ($\bar{\nu} = 960 \text{ cm}^{-1}$). L'existence de composés définis confirme donc la capacité moindre de la silice à former des phases actives en dépit d'aires spécifiques semblables à celles de l'alumine. La modification des spectres sous l'influence d'une irradiation Laser intense, obtenue lorsqu'on utilise les techniques classiques de spectrométrie Raman, ne s'observe que dans le cas de l'échantillon NiMoV confirmant ainsi la similitude des phases en interaction avec ce support mixte.

I.B.2 - Catalyseur industriel -

- Résultats S.P.X. -

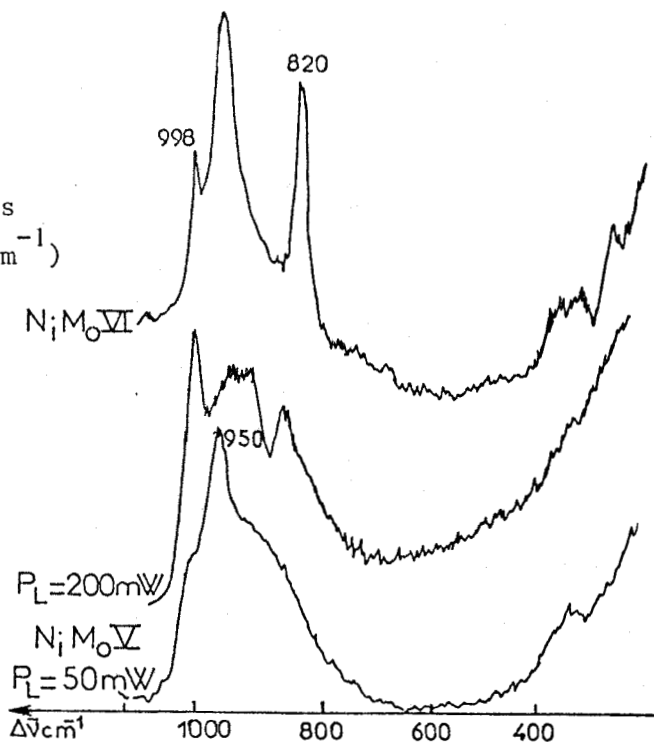
L'étude S.P.X., comparée à la série précédente, permet de conclure à la bonne dispersion des éléments sur le support, mais les raies $\text{Ni}2p_{1/2-3/2}$ sont plus larges.

- Résultats Raman -

L'étude par analyse locale à la microsonde Raman (Figure II.25) révèle alors une hétérogénéité. Si, pour certains grains, on observe le spectre Raman de la phase $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ précédemment décrite ($952, 860 \text{ cm}^{-1}$), pour d'autres on détecte la phase $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par la raie à 842 cm^{-1} . Cet échantillon a alors été calciné à 660°C . Cette calcination provoque une diminution de la réponse photoélectronique du nickel (20%) et la disparition de la raie Raman à 842 cm^{-1} , le spectre Raman devenant caractéristique de la phase polymolybdate. Les raisons de cette hétérogénéité ne sont pas expliquées. Elle est très certainement due à une préparation défectueuse car un échantillon issu d'une autre série de préparation ne présente que les caractéristiques S.P.X. et Raman de la phase NiMo supportées (NiMoII.3).

* L'examen de la réponse S.P.X. ($\text{I}(\text{Si}2p)/\text{I}(\text{Al}2p)$) du support a permis de montrer son homogénéité et une distribution superficielle des éléments du support en accord avec sa composition massique. Cependant, les valeurs des énergies de liaison des éléments déposés (NiMoV, NiMoVI) sont identiques à celles observées pour les catalyseurs supportés sur alumine pure.

b) Spectres conventionnels
(résolution spectrale 7 cm^{-1})



a) Spectres microsonde (résolution spectrale 4 cm^{-1})

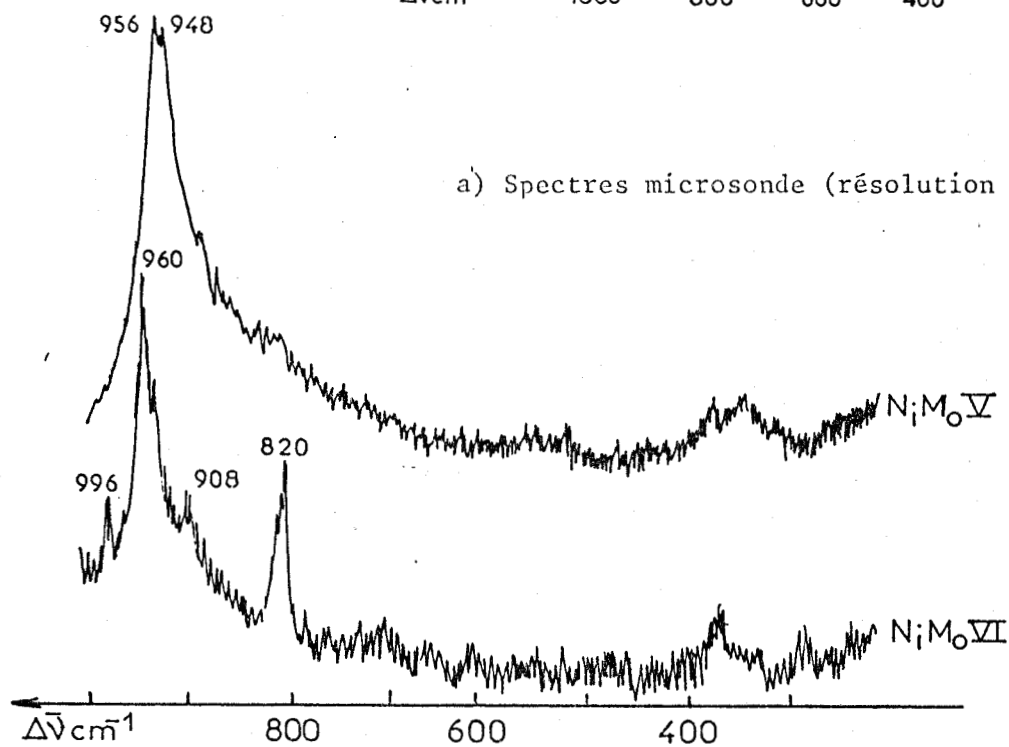


FIGURE II.24. : Spectres Raman de catalyseurs $\text{NiMo}/\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$

Cette phase NiMo est également identifiée par un catalyseur NiMo/Al₂O₃ préparé par voie simultanée (NiMoII.6), ce qui permet de ne pas imputer l'hétérogénéité rencontrée ci-dessus à la méthode de préparation "successive". De plus, on constate que, même pour des méthodes de préparation simultanée similaires à celles de la préparation des catalyseurs CoMo/Al₂O₃, l'interaction nickel-molybdène est différente de l'interaction forte "Co-Mo₄" car le spectre Raman des catalyseurs NiMo/Al₂O₃ ne correspond pas à celui du molybdate défini [a] NiMoO₄.

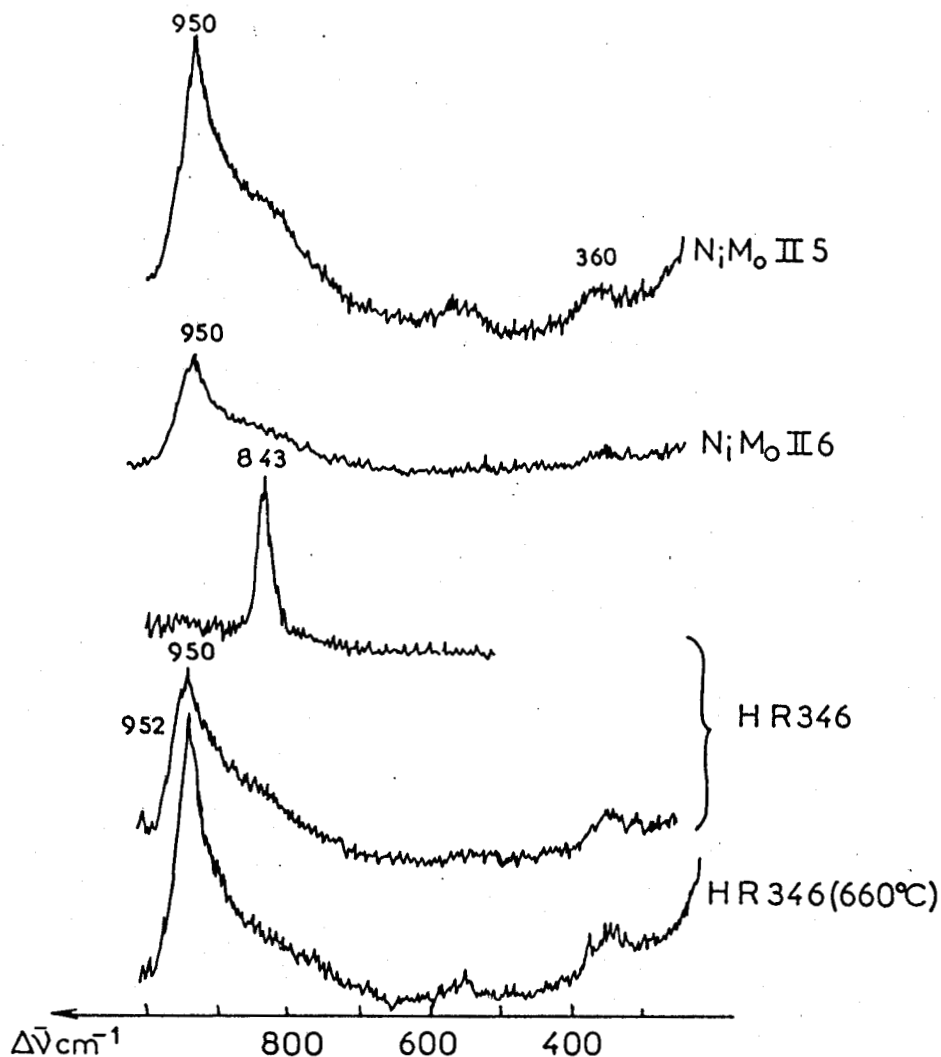


FIGURE II.25. : Spectres Raman du catalyseur industriel HR 346 (résolution spectrale 4 cm⁻¹)

II - INFLUENCE DE L'ACTIVATION PAR LE VIDE ET LA REDUCTION -

II.A - Etude par spectrométrie Raman de catalyseur activé par le vide -

L'étude de cette même série NiMoII en spectrométrie conventionnelle permet de mettre également en évidence l'effet du promoteur sur la phase polymolybdate (Figure II.26). Celui-ci faciliterait la calcination sous irradiation Laser, considérée comme une déhydroxylation, car la raie à 1000 cm^{-1} n'est pas observée pour les échantillons à faible teneur en nickel. Enfin, l'observation de ce phénomène de calcination pour l'échantillon NiMoII.4 confirme la non-existence du composé [a] NiMoO_4 massique à la surface de l'alumine.

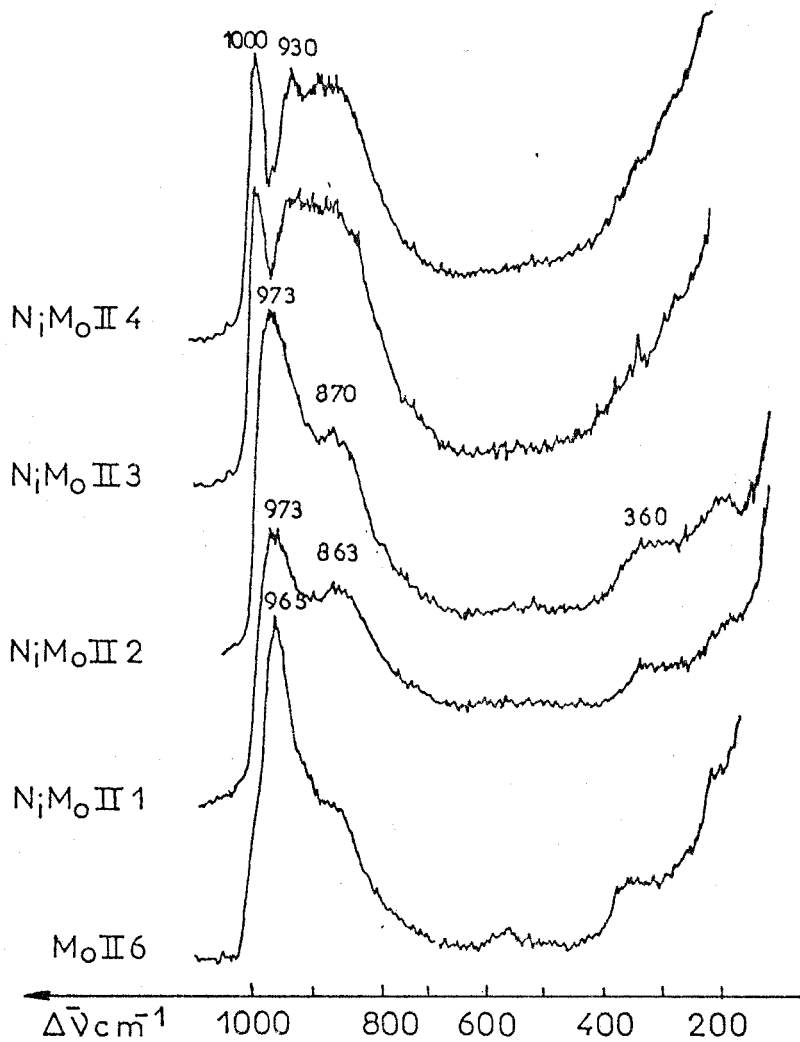


FIGURE II.26.: Spectres Raman "classique" des catalyseurs $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ II
($P_{\text{Laser}} = 200 \text{ mW}$, résolution 9 cm^{-1})

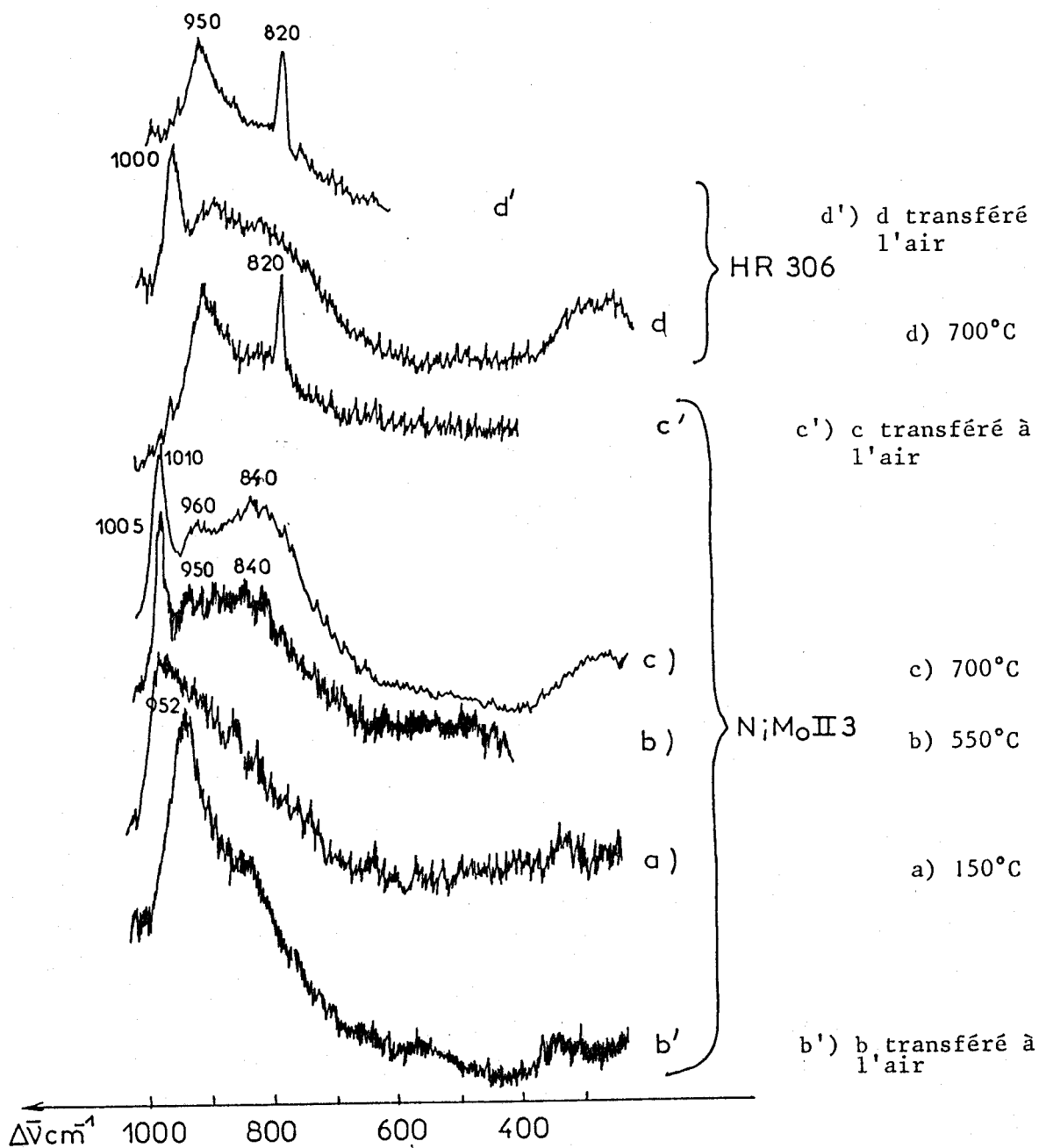


FIGURE II.27. : Spectres Raman de catalyseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ activés sous vide à différentes températures (résolution spectrale : 5cm^{-1})

Les traitements d'activation sous vide modifient aussi la surface du catalyseur. Les spectres des échantillons NiMoII.3 et MoII.6 activés à 150°C sont identiques. Les différences apparaissent après le traitement à 500°C (Figure II.27) par l'observation d'une raie intense à 1008 cm^{-1} ($\text{MoVI}=\text{O}_t$) et d'une raie large vers 840-950 cm^{-1} . Un traitement à température plus élevée (700°C) ne modifie plus ce résultat. Dans le cas du catalyseur HR 306, on note alors un glissement de la raie intense à 998 cm^{-1} . Pour ces deux échantillons, la calcination sous O_2 à 350°C et le maintien à 25°C sous cette atmosphère d'oxygène pour l'enregistrement du spectre Raman conduit à des résultats semblables à ceux observés après activation sous vide à 500°C (Figure I.7). Comme dans le cas des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, on constate une réversibilité du phénomène d'activation par l'observation du spectre Raman du précurseur oxyde après transfert à l'air des échantillons dégazés.

Remarque :

Les spectres des échantillons dégazés à 700°C et transférés à l'air présentent les raies caractéristiques de MoO_3 en faible quantité. Dans le cas du catalyseur HR 306 dégazé à 700°C, la réversibilité n'est pas parfaite puisque nous observons, après remise à l'air, la raie principale à 950 cm^{-1} .

Cette réversibilité n'est pas observée à la microsonde si de l'oxygène, de la vapeur d'eau (ou leur mélange) sont introduits sur le catalyseur NiMoII.3 dégazé à 700°C et maintenu à 20°C. Il n'est donc pas possible de préciser les conditions de ce phénomène de réversibilité qui nécessite peut être une température plus élevée. En effet, HALL⁽¹⁰⁾ suppose, à partir d'études I.R., qu'à 200°C l'eau provoque une rupture de certaines liaisons molybdène-support. Aussi, il est possible que l'irradiation Laser joue un rôle dans ce phénomène de réversibilité.

- Conclusion -

A l'air, les précurseurs oxydes comportent donc également des vibrateurs MoOH qui n'ont pourtant pu être caractérisés par échange à l'eau lourde car aucune modification de spectre n'intervient après cet échange. La calcination fait apparaître des vibrateurs MoVI=O_(t) et si le promoteur n'en modifie pas la nature, il en facilite l'apparition. Une raie large apparaît alors vers 920-930 cm⁻¹, cependant il est difficile d'en proposer une attribution.

La calcination sous Laser n'est pas observée en spectrométrie classique pour un catalyseur NiW (HR 354), dont le spectre Raman, identique à celui obtenu à la microsonde, permet de caractériser une phase polytungstate de type H₂W₁₂O₄₂⁻¹⁰,⁽¹¹⁾. Ceci est alors à rapprocher des conclusions de HERCULES⁽¹²⁾ et de THOMAS⁽¹³⁾ qui considèrent, à partir d'études par spectrométrie Raman de catalyseurs au tungstène supporté sur alumine, qu'il ne se forme jamais de tungstate d'aluminium puisqu'ils n'observent jamais la raie caractéristique à 1047 cm⁻¹. En fait le phénomène de "calcination dehydroxylation" serait plus difficile dans le cas des catalyseurs au tungstène et non observé directement sous irradiation laser en spectrométrie classique.

II.B - Etude par spectrométrie Raman de catalyseurs réduits -

Si les auteurs sont en accord sur les études de réduction des catalyseurs au molybdène supporté, les avis divergent lorsqu'il s'agit de catalyseurs CoMo. Le promoteur peut, suivant les auteurs, augmenter, diminuer ou ne pas intervenir sur le taux de réduction. Selon MASSOTH⁽¹⁴⁾, celui-ci dépendrait de la méthode d'imprégnation. Quant au catalyseur NiMo supporté, une étude récente est parue, mettant en évidence la réductibilité plus grande du molybdène VI en MoV et MoIV lorsqu'il est associé à du nickel alors que celui-ci n'est réduit que partiellement en NiO après une réduction sous H₂, une heure à 500°C⁽¹⁵⁾.

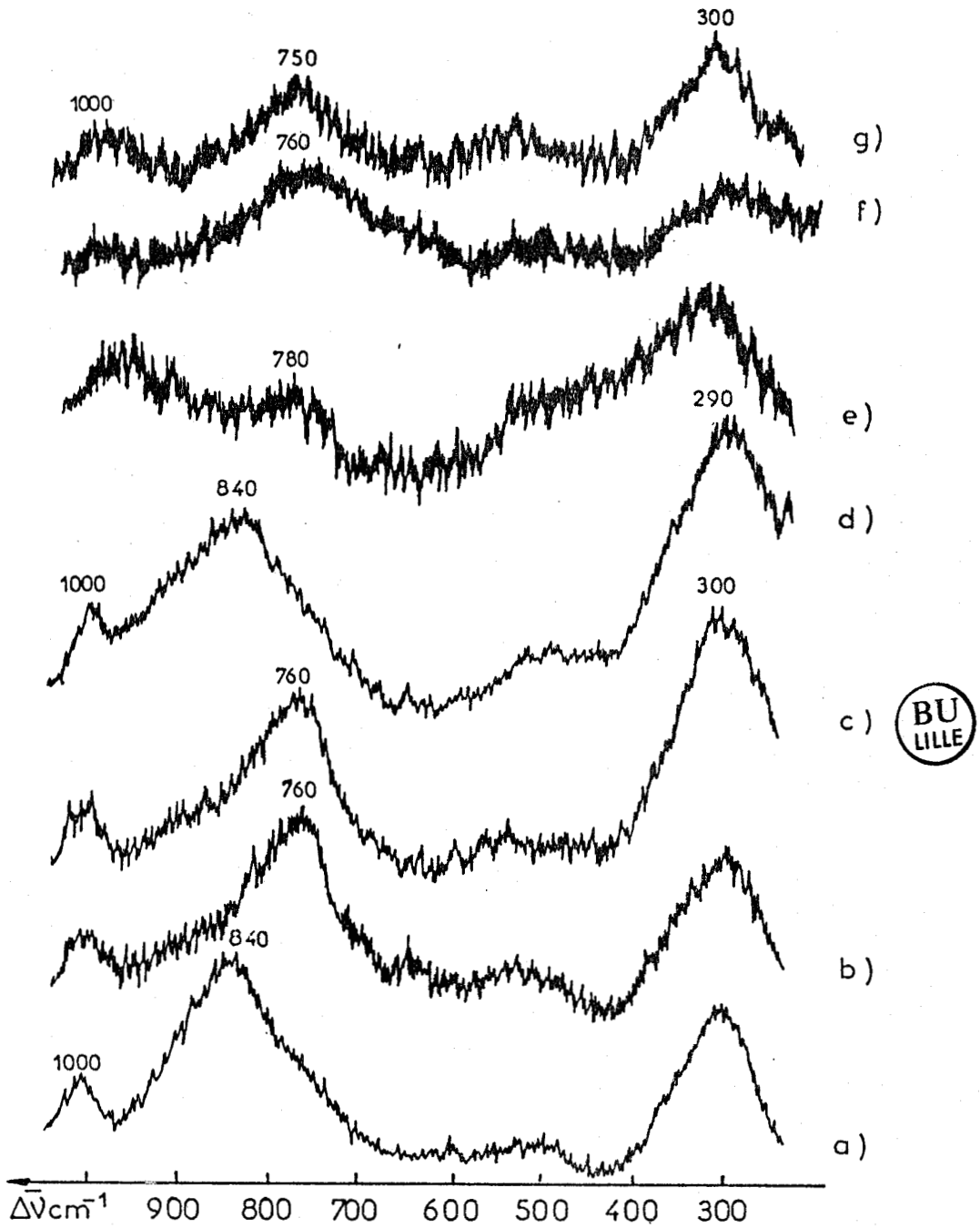


FIGURE II.28. : Spectres Raman des catalyseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ réduits (résolution spectrale 5 cm^{-1})

- a) $\text{MoII},6,\text{H}_2,320^\circ\text{C}$ b) $\text{CoMoI},2,\text{H}_2,320^\circ\text{C}$ c) HR 306, $\text{H}_2,320^\circ\text{C}$
d) $\text{NiMoII},3,\text{H}_2,320^\circ\text{C}$ e) $\text{NiMoII},3,\text{H}_2,500^\circ\text{C}$
f) $\text{NiMoII},3,\text{D}_2,320^\circ\text{C}$ g) $\text{CoMoI},2,\text{D}_2,320^\circ\text{C}$

II.B.1 - Réduction -

Certains des précurseurs étudiés ci-dessous ont été réduits suivant la même procédure que celle employée pour les catalyseurs à base de molybdène et les spectres Raman ont été enregistrés et comparés au spectre du catalyseur MoII.6 réduit. (Figure II.28, page 135).

- Echantillon NiMoII.3 -

La réduction douce par H_2 ou D_2 du catalyseur NiMoII.3 n'induit pas de différence de spectre en comparaison avec ceux du catalyseur MoII.6 traité dans les mêmes conditions ; aussi peut-on supposer que les mêmes vibrateurs MoV-OH existent dans ce cas. Par contre, la réduction à $500^\circ C$ ne permet plus l'observation du mode de vibration du groupement OMo_3 à 630 cm^{-1} dont la formation est donc gênée par la présence du promoteur

- Echantillon CoMo -

Les spectres des catalyseurs HR 306 et CoMoI.2 réduits à $320^\circ C$ par l'hydrogène ou le deutérium sont identiques et mettent en évidence les vibrateurs $MoVI=O_{(t)}$ (1000 cm^{-1}), ainsi que des ponts Mo-O-Mo où le molybdène est de valence inférieure à VI (750 cm^{-1}). Il n'est pas noté de raie corrélable à un vibreur MoV-OH, comme dans le cas du catalyseur NiMoII.3, démontrant ainsi la réductibilité différente des catalyseurs CoMo et NiMo/Al₂O₃. On constate de plus que les résultats sont semblables pour les deux catalyseurs CoMo de support différent.

II.B.2 - Réoxydation -

Certains catalyseurs réduits à $400^\circ C$ durant 3 heures ont été réoxydés, puis étudiés en spectrométrie Raman en cellule sous atmosphère d'azote après un transfert à l'air (Figures II.29 et II.30).

Après une réoxydation à basse température, les spectres des échantillons HR 306 et NiMoII.3 présentent deux raies à 840 cm^{-1} et 300 cm^{-1} dont les intensités correspondent à celles observées pour ces mêmes catalyseurs activés sous vide. Ceci permet de postuler l'existence de ponts MoVI-O-MoVI similaires. Le transfert à l'air conduit alors à

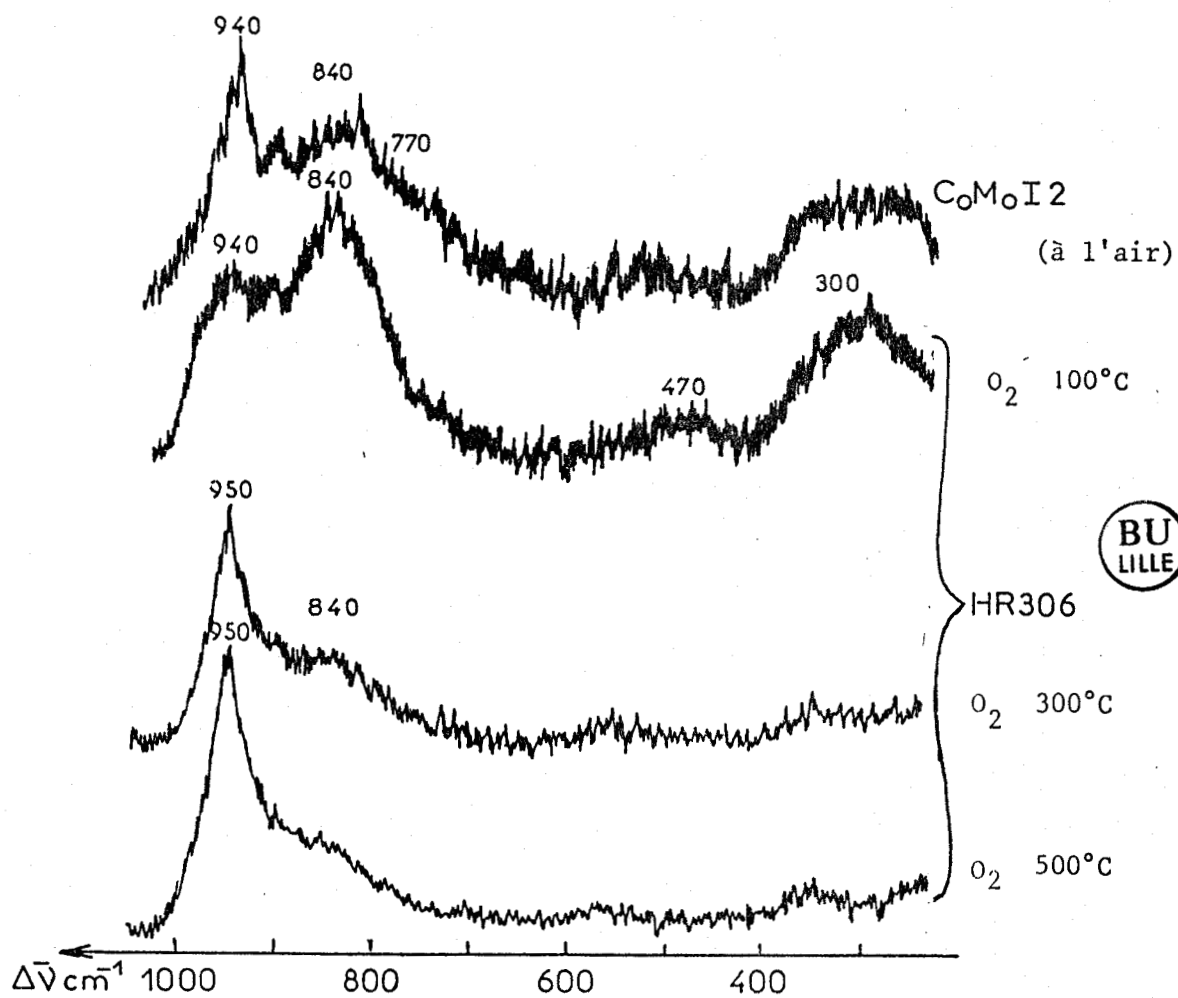


FIGURE II.29. : Spectres Raman de catalyseurs CoMo réoxydés après réduction (résolution spectrale : 4 cm^{-1})
(HR 306 : H₂ 500°C , CoMo I,2 320°C)

observer la raie du précurseur oxyde à 940 cm^{-1} et 950 cm^{-1} suivant le catalyseur étudié.

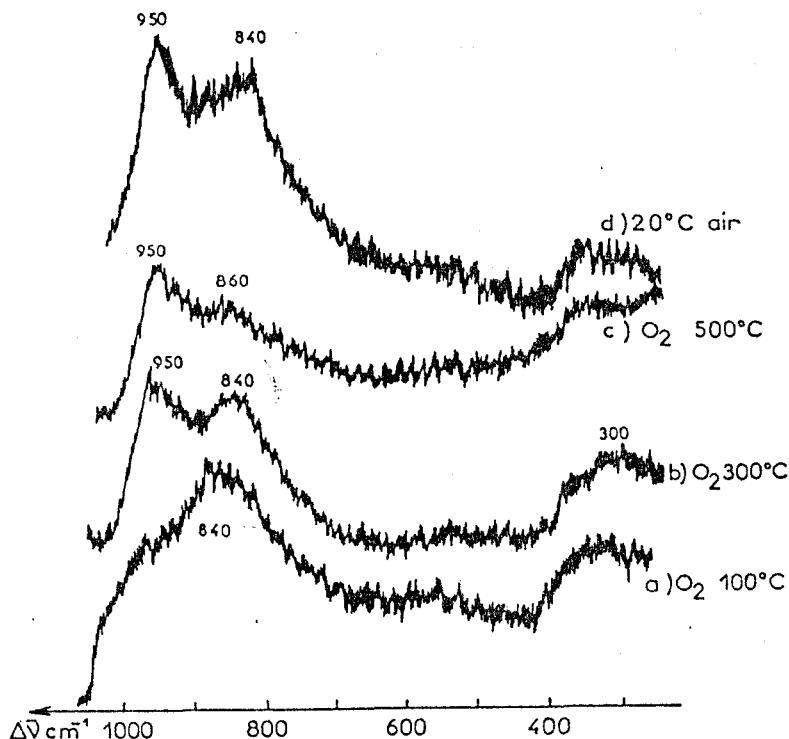


FIGURE II.30. : Spectres Raman de catalyseurs NiMoII,3 réoxydés après réduction (a,b,c : H_2 500°C. , d: H_2 320°C) (résolution spectrale: 4 cm^{-1})

La réversibilité est totale dans le cas de l'échantillon NiMoII.3 si la réoxydation est conduite à 500°C durant 3 heures puisque l'on retrouve le spectre Raman du précurseur oxyde. Par contre, la réoxydation dans les mêmes conditions du catalyseur HR 306 réduit à 400°C révèle une anomalie de réversibilité identifiée par le glissement de la raie à 952 cm^{-1} ; Une anomalie similaire était d'ailleurs apparue pour ce même échantillon lors de l'étude de l'activation sous vide.

II.B.3 - Conclusion -

La réoxydation (à condition de la mener à température suffisamment haute) rétablit pratiquement toujours la structure du catalyseur initial. Ceci permet de conclure :

- qu'il n'y a pas formation de MoO_2 ,
- qu'il n'y a pas de phase CoMoO_4 ou NiMoO_4 définie ; par réduction elle donnerait Co^0 et $\text{MoO}_2^{(16)}$ qui se transformeraient en Co_3O_4 et MoO_3 par réoxydation.
- que la rupture des ponts Al-O-Mo n'est pas totale.

Les expériences de réduction-réoxydation permettent de supposer que ce traitement a pour intermédiaire une entité comportant des groupements similaires à ceux identifiés sur le catalyseur activé sous vide et que la réduction concerne essentiellement les oxygènes terminaux des groupements $\text{MoVI} = \text{O}_{(t)}$.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE
Colloque Franco-Soviétique, Mars 1980, Lille.
- (2) J. FUCHS
Z. Naturforsch. 32b, 403 (1977).
- (3) H. JEZIOROWSKI, H. KNOZINGER, P. GRANGE et P. GAJARDO
J. Phys. Chem. 84, 1825 (1970).
- (4) P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE
J. Phys. Chem. 85, 2344 (1981).
- (5) H. KNÖZINGER, H. JEZIOROWSKI et E. TAGLAUER
Proceedings VIIth Int. Congr. on Catalysis, Tokyo, p. 604 (1980).
- (6) O. SILMAN
Inorg. Chem. 19, 2889 (1980).
- (7) D.L. COCKE
Ecole d'Eté, OTAN 1982, Lille.
- (8) M.A. APACETCHE et B. DELMON
React. Kinet. Catal. Lett. 12, 285 (1979).
- (9) R. THOMAS, F.P.J.M. KERKHOFF, J.A. MOULIDJN, J. MEDEMA et V.H.J. DE BEER
J. Catal. 61, 559 (1980).
- (10) K.I. SEGAWA et W.K. HALL
J. Catal. 76, 133 (1982).
- (11) K.H. TYTKO et O. GLEMSER
Advances in Inorg. Chem. and Radiochem. 19, Academic Press (1976).
- (12) K.T. Ng et D.M. HERCULES
J. Phys. Chem. 80, 2094 (1976).

- (13) R. THOMAS, J.A. MOULIJN et F.P.J.M. KERKHOF
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 96 M, 134 (1977).
- (14) K.S. CHUNG et F.E. MASSOTH
J. Catal. 64, 320 (1980).
- (15) J. ABART, E. DELGADO, G. ERTL, H. JEZIORIOWSKI, H. KNÖZINGER, N.
THIELE, X.Zh WANG et E. TAGLAUER
Appl. Catal. 2, 155 (1982).
- (16) K.S. CHUNG et F.E. MASSOTH
J. Catal. 64, 320 (1980).

--=oooOooo=-

CHAPITRE IV

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

MODELES DE SURFACE

CHAPITRE IV

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

MODELES DE SURFACE

I - SYSTEME Mo/Al₂O₃ -

I.A - Catalyseur à faible teneur en molybdène

I.B - Catalyseur à haute teneur en molybdène

I.B.1 - Description à partir de l'adsorption de l'ion
MoO₄²⁻

I.B.2 - Description à partir de l'adsorption de l'uni-
té Mo₇O₂₄⁶⁻ (modèle P)

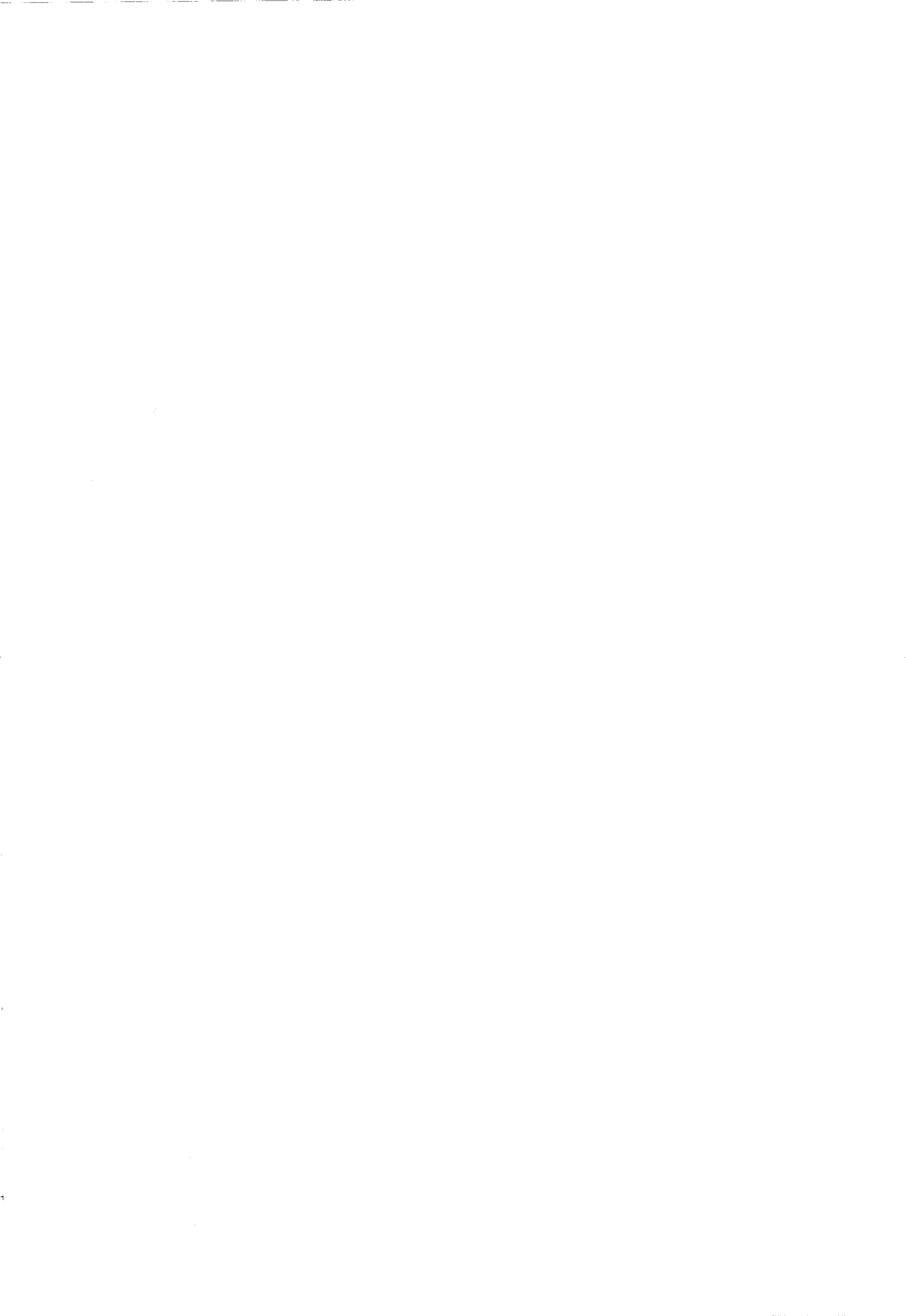
I.C - Conclusion

II - EFFET DU PROMOTEUR -

II.A - Catalyseur NiMo/Al₂O₃

II.B - Catalyseur CoMo/Al₂O₃

BIBLIOGRAPHIE



Le but de ce chapitre est de décrire un modèle de surface qui puisse refléter au mieux les résultats obtenus en spectroscopie Raman, technique qui permet ainsi d'aboutir à une nouvelle définition moléculaire des catalyseurs supportés.

MODELES DE SURFACE

--0000'000--

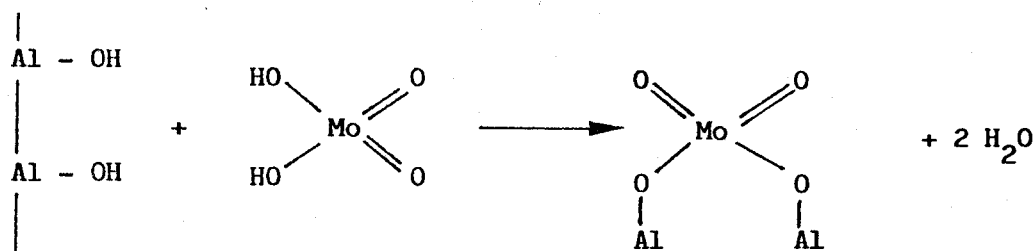
I - SYSTEME Mo/Al₂O₃ -

En 1976, FRANSEN⁽¹⁾ émit l'hypothèse de l'existence d'ilôts de molybdène à la surface de l'alumine pour des catalyseurs préparés par voie gazeuse. Récemment, HALL⁽²⁾ supposa une interaction électrostatique de l'entité en solution avec la surface de l'alumine, que la calcination fixe alors par réaction avec les groupements hydroxyles de surface. La nature de l'entité absorbée dépend alors du point isoélectrique de l'alumine et du pH de la solution d'imprégnation qui, selon la méthode employée, peut être maintenu constant ou laissé libre durant l'adsorption.

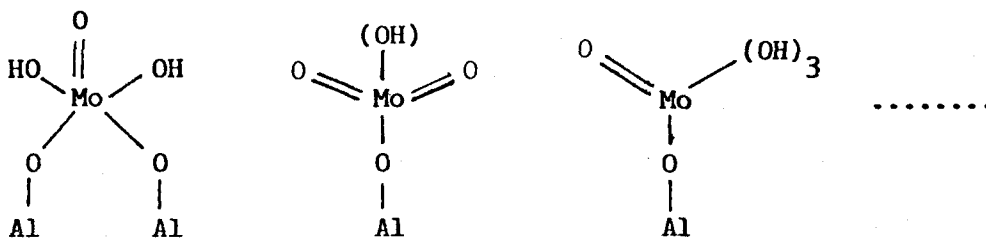
La préparation des catalyseurs étudiés dans ce mémoire a été réalisée selon cette seconde méthode où le pH de la solution au départ est voisin de 6 et croît durant l'adsorption. A ces valeurs coexistent, en solution, MoO₄²⁻ et Mo₇O₂₄⁶⁻, susceptibles tous deux de s'adsorber comme l'ont montré WANG et HALL⁽³⁾. Ces deux possibilités d'adsorption doivent dès lors être envisagées pour la formulation d'un modèle.

I.A - Catalyseur à faible teneur en molybdène -

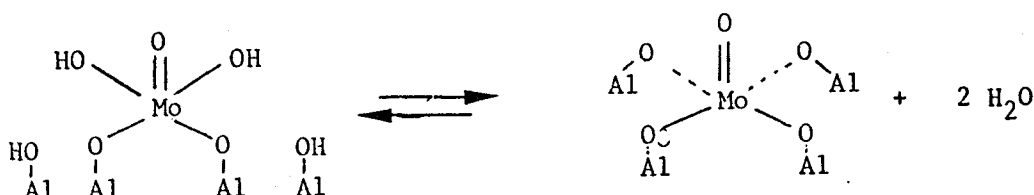
On considère alors une adsorption préférentielle des ions molybdates pour donner, après calcination, des systèmes tétraédriques déformés et isolés. Les schémas proposés s'inspirent du modèle de DUFAUX, CHE et NACCACHE⁽⁴⁾, à savoir :



A partir de ce modèle, on doit envisager, après transfert à l'air, différentes formes hydroxylées du type :



auxquelles peuvent correspondre les spectres Raman des précurseurs oxydes. L'activation sous vide peut alors s'expliquer par le schéma réactionnel ci-dessous ; la conformation "tendue" expliquant le phénomène de réversibilité.

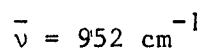
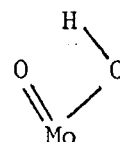
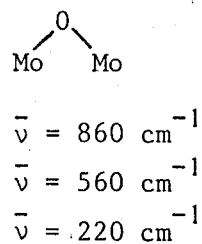
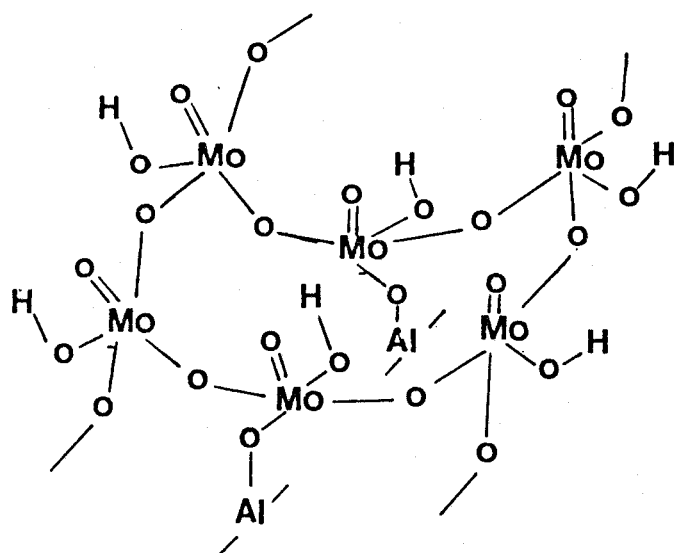


I.B - Catalyseur à haute teneur en molybdène -

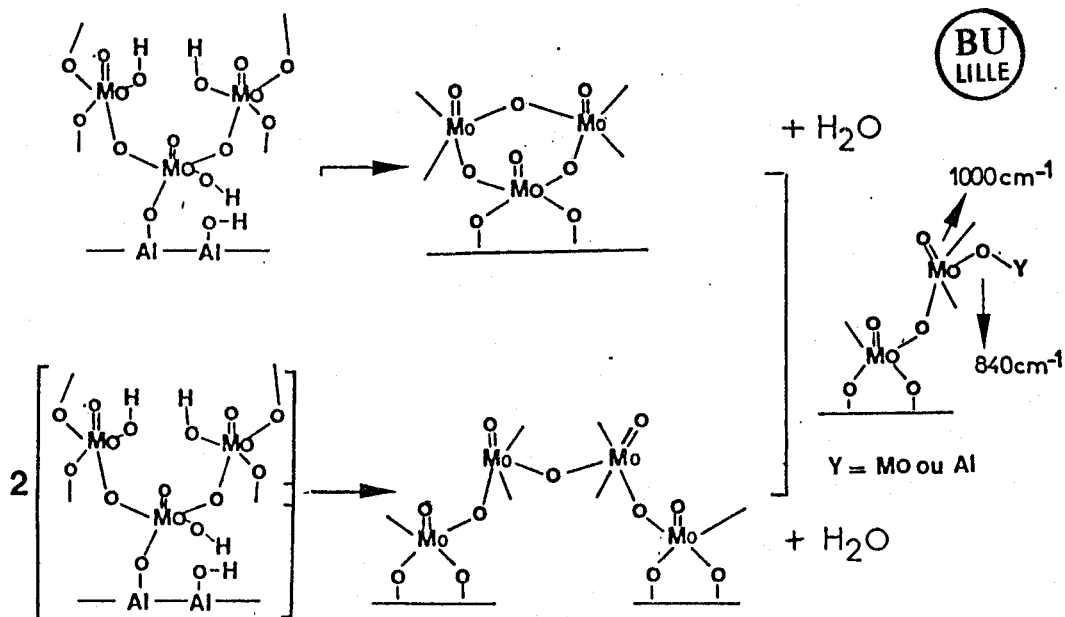
Les deux possibilités d'adsorption de l'ion MoO_4^{2-} ou de l'ion paramolybdate doivent ici être examinées successivement pour conduire à une même structure finale.

I.B.1 - Description à partir de l'adsorption de l'ion MoO_4^{2-} -

Il faut alors envisager une polymérisation des différentes entités tétraédriques définies ci-dessus lorsque la teneur en molybdène croît et que tous les sites tétraédriques de l'alumine sont occupés. Celle-ci doit respecter le concept de la bicouche postulée par BACHELIER et conduire à un système du type MoO_3 orthorhombique après dégazage à 500°C . Des atomes de molybdène constituent alors une couche supérieure sans liaison directe avec le support. Ce polymère peut alors se schématiser de la façon suivante pour le précurseur oxyde :

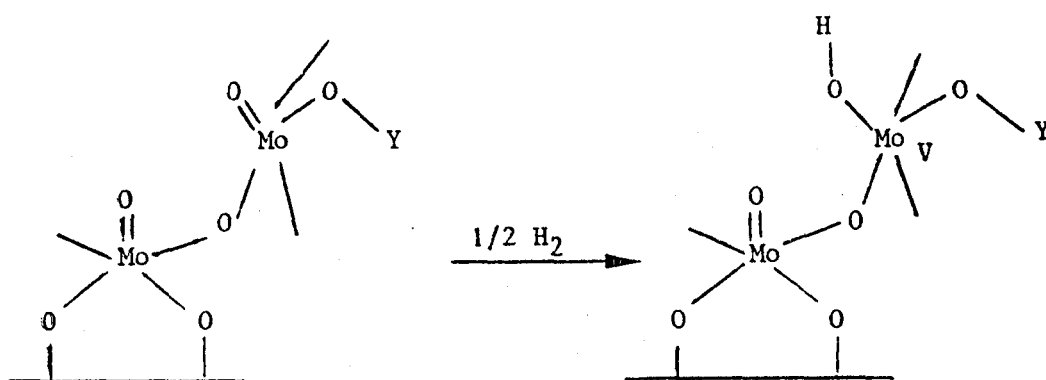


La calcination ou l'activation sous vide provoque une déshydroxylation induisant de nouvelles liaisons avec le support ou avec d'autres entités molybdéniques selon les schémas suivants :

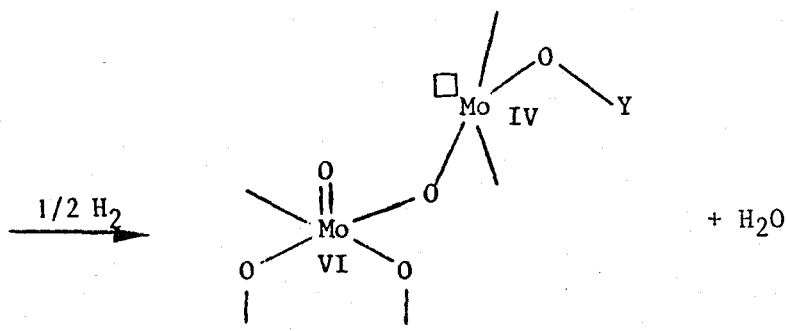


Cette réaction implique une légère modification de la conformation, établie par le glissement à 840 cm^{-1} de la raie caractéristique du mode de vibration ν_{as} des ponts MoVI-O-MoVI.

Envisageons dès lors les modifications apportées par la réduction. Les expériences de réduction-oxydation ont permis de supposer une étape analogue à l'activation sous vide que l'on considèrera comme l'étape préalable de la réduction avant l'apparition de groupement MoV-OH, dont l'ensemble peut se schématiser par :



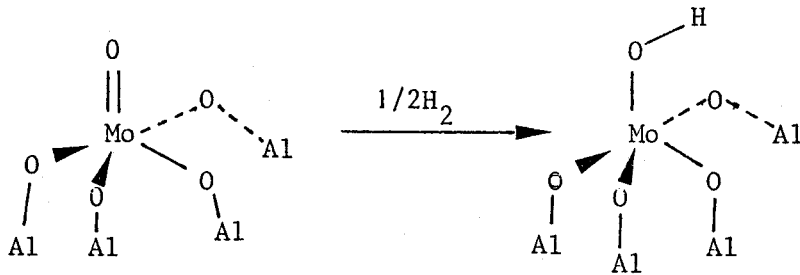
Une réduction dans des conditions plus sévères conduit alors à des entités comportant des molybdènes de valence IV pour lesquels on peut envisager le schéma suivant :



Ces modèles justifient l'observation après réduction d'une raie Raman à 1000 cm^{-1} corrélable à un mode d'élongation d'une liaison $\text{MoVI}=\text{O}_{(t)}$. La rupture de la liaison $\text{MoIV}-\text{O}-\text{Y}$ n'est alors possible à l'air que s'il y a réoxydation du molybdène.

Suivant ces modèles, il apparaît que la liaison avec le support est toujours assurée par des atomes de molybdène de valence VI.

Bien que les catalyseurs de basse teneur n'aient pu être analysés par spectrométrie Raman, une hypothèse peut être formulée pour les conditions de faible réduction, à savoir :

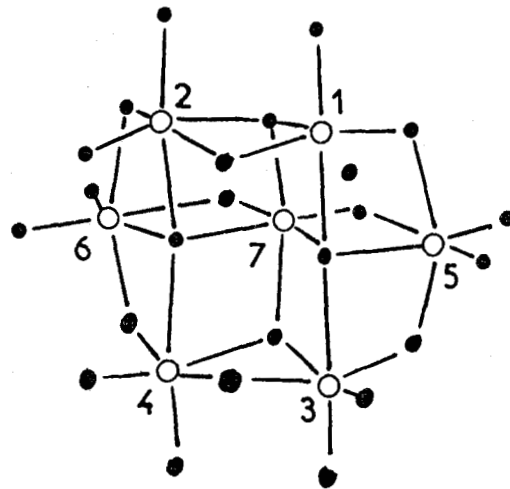


I.B.2 - Description à partir de l'adsorption de l'unité $\text{Mo}_{7-24}\text{O}_{6-}$ (modèle P) -

L'adsorption de cet ion doit s'effectuer de façon à respecter la bicouche décrite par BACHELIER. Cette adsorption peut se faire par les atomes 5, 6 et 7. Le rapport :

$$\frac{\text{nombre d'atomes Mo 2ème couche}}{\text{nombre d'atomes totaux de Mo}} = \frac{4}{7} = 0,57$$

est alors très voisin de la valeur expérimentale de BACHELIER.

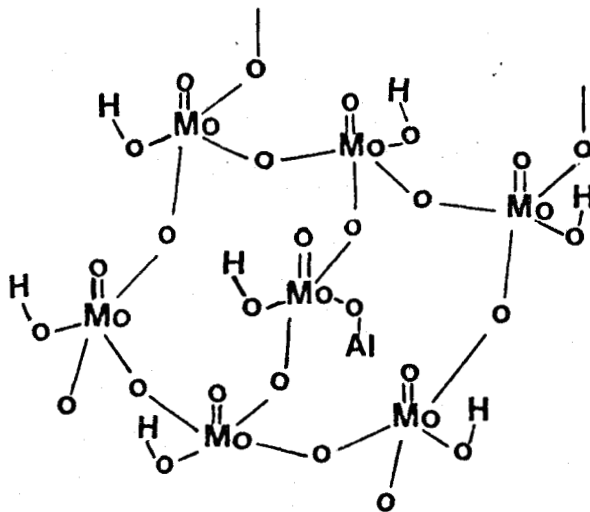


(Réf.5)

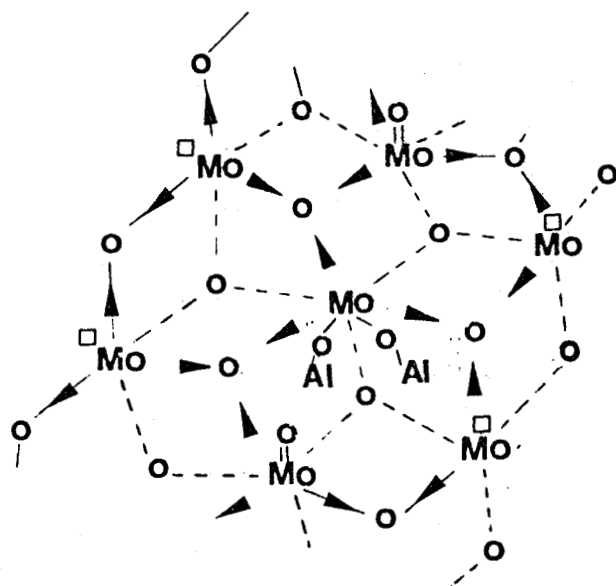
O Mo

• O

La modification de conformation lors de l'adsorption, caractérisée en spectrométrie Raman par la disparition du mode de vibration du groupement OMo_3 , peut s'expliquer par le caractère bidimensionnelle de la phase adsorbée, mais également par une polymérisation des différentes entités paramolybdates. Les résultats obtenus ne permettent cependant pas de préciser la nature exacte de l'interaction avec le support et le schéma de sous-couche présenté ne correspond, en fait, qu'à une des possibilités d'arrangement. Par contre, les groupements de la couche supérieure étant identiques, l'effet des différents traitements de calcination, d'activation sous vide et de réduction s'interprète de façon identique.

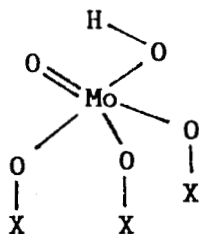


Après réduction à 500°C, ces catalyseurs comportent des groupements OMo_3 similaires à ceux présents dans l'ion paramolybdate. Il est possible de les réintroduire selon le schéma suivant :



I.C - Conclusion -

On peut donc décrire la structure des catalyseurs à partir d'une unité monomère :



aux faibles teneurs, X représentant un élément H et(ou) Al. Lorsque la teneur en molybdène croît, il y a polymérisation et au groupement X correspond également l'entité monomère. On a alors un polymère en bicouche constitué de chaînes que l'on peut décrire à partir de l'adsorption de l'ion molybdate ou paramolybdate.

Suivant les modèles envisagés, le nombre de groupements hydroxyles de l'alumine éliminés par atome de molybdène adsorbé est donc inférieur à 2 dès que la teneur en molybdène augmente, fait qui est en accord avec les données de HALL, à savoir : $\text{OH/Mo} = 1,7 \pm 0,6$ pour un catalyseur de teneur 8% en Mo sur une alumine de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ⁽⁶⁾. La taille de ces îlots molybdéniques dépend de la taille des cristallites d'alumine et des faces exposées. Ces modèles constitués de chaînes supposent implicitement une répartition en ligne des groupements hydroxyles de l'alumine en accord avec le modèle de KNÖZINGER⁽⁷⁾.

Enfin, si la teneur en molybdène dépasse le seuil de la monocouche définie par l'S.P.X., l'adsorption se continue en multicouche ou en îlots et conduit à la formation de l'oxyde orthorhombique après calcination.

II - EFFET DU PROMOTEUR -

II.A - Catalyseur NiMo/Al₂O₃ -

L'étude par spectrométrie Raman permet de considérer que le nickel ne modifie que faiblement la structure polymolybdate et BACHELIER⁽⁸⁾ démontre que le taux d'extraction par l'ammoniaque n'est pas modifié par l'introduction de ce promoteur. Aussi, doit-on conserver le modèle bicouche décrit ci-dessus et y introduire le nickel à raison de trois atomes de nickel par entité paramolybdate pour avoir un rapport Ni/Mo = 0,42, voisin du rapport optimum. On peut alors supposer, en accord avec l'I.S.S., que le promoteur s'adsorbe dans la couche supérieure, empêchant la formation des ponts O-Mo₃ lors de la réduction à 500°C. Cette localisation ne modifie pas les vibreurs de la phase polymolybdate entraînant ainsi une similitude des spectres Raman des précurseurs oxydes, calcinés, activés sous vide ou réduits à 320°C.

II.B - Catalyseur CoMo/Al₂O₃ -

On a alors formation d'une phase "CoMo" de nature particulière, caractérisée par un spectre Raman identique à celui du molybdate de cobalt [a], qui ne permet pas d'envisager un modèle basé sur la modification de la phase polymolybdate par l'introduction du promoteur. L'analogie avec le molybdate de cobalt permet de supposer que le molybdène est inclus dans

des tétraèdres MoO_x déformés (pseudo octaèdres) et que le cobalt est inséré dans cette structure molybdénique.

A ce stade, la discussion reste ouverte pour proposer un modèle définissant la localisation précise du promoteur.

--ooo0ooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) T. FRANSEN, O. VAN DER MEER et P. MARS
J. Catal. 42, 79 (1976).
- (2) W.K. HALL
"The Chemistry and Uses of Molybdenum", H.F. BARRY, P.C.H. MITCHELL,
Editor 1982, p. 224.
- (3) L. WANG et W.K. HALL
J. Catal. 66, 251 (1980).
- (4) M. DUFAUX, M. CHE et C. NACCACHE
J. Chim. Phys. 67, 527 (1970).
- (5) H.T. EVANS, G.M. GATEHOUSE et P. LEVERETT
J. Chem. Soc. Dalton 505 (1975).
- (6) W.S. MILLMAN, M. CRESPIAN, A.C. CIRRILLO, Jr. S. ABDO et W.K. HALL
J. Catal. 60, 404 (1979).
- (7) H. KNOZINGER et P. RATNASAMY
Catal. Reviews 17, 1, 31 (1978).
- (8) J. BACHELIER
Thèse de Doctorat, Caen (1981).

--=00000000==

TROISIEME PARTIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

SULFURATION ET ADSORPTION

CHAPITRE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

SULFURATION

CHAPITRE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

SULFURATION

I - BIBLIOGRAPHIE -

II - SPECTROSCOPIE RAMAN DE COMPOSES TEMOINS -

II.A - Sulfure de molybdène

II.A.1 - MoS₂
II.A.2 - MoS₃

II.B - Sulfure de cobalt et nickel

III - ETUDE DE LA SULFURATION DE CATALYSEURS Mo/Al₂O₃ -

III.A - Résultats Raman

III.A.1 - Catalyseurs MoII sulfurés par la méthode A
III.A.2 - Réoxydation
III.A.3 - Catalyseurs sulfurés selon les méthodes
B.C.D.

II.B - Discussion et modèle

IV - ETUDE DE LA SULFURATION DE CATALYSEURS CoMo/Al₂O₃ ET
NiMo/Al₂O₃ -

IV.A - Catalyseurs sulfurés par la méthode D

IV.A.1 - Sulfuration à 320°C
IV.A.2 - Sulfuration à 150°C
IV.A.3 - Conclusion

IV.B - Spectres Raman de catalyseurs réoxydés

IV.B.1 - HR 306 (S.C.)
IV.B.2 - HR 346
IV.B.3 - Conclusion

.../...

.../...

IV.C - Discussion

IV.C.1 - Modèle : effet du promoteur

IV.C.2 - Mécanisme de sulfuration

V - ETUDE DE LA SULFURATION D'UN CATALYSEUR NiW (HR 354) -

V.A - Résultats Raman

V.A.1 - Catalyseur sulfuré

V.A.2 - Catalyseur réoxydé

V.A.3 - Catalyseur réduit

V.B - Conclusion

BIBLIOGRAPHIE

SULFURATION

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Les précurseurs oxydes que nous avons étudiés, sont activés par sulfuration préalable ou par la charge elle-même pour être actifs en hydrotraitement. Différentes procédures de sulfuration, décrites en Annexe II, ont été envisagées.

I - BIBLIOGRAPHIE -

Dans la littérature, différents modèles ont été présentés pour définir la structure du catalyseur sulfuré à partir d'une même définition en monocouche du précurseur oxyde.

SCHUIT⁽¹⁾ considère que la monocouche est préservée alors que seuls les oxygènes de la "couche couvrante" sont substitués par des ions S^{2-} . Ce modèle, qui implique la présence d'atomes de molybdène de valence III, conduit à un rapport nS/nMo voisin de l'unité. MASSOTH considère que l'on a une substitution incomplète des oxygènes d'une structure oxyde constituée de chaînes unidimensionnelles $(MoO_4^{2-})_n$. Ce modèle permet alors d'atteindre une valeur de 1,75 pour le rapport S/Mo ^(2,3). Dans ces deux cas, l'interaction avec le support demeure inchangée. Si SCHUIT considère que le cobalt intervient pour augmenter la réduction du molybdène en stabilisant la monocouche, MASSOTH ne peut justifier l'effet du promoteur.

D'autres modèles furent alors développés pour les catalyseurs $CoMo/Al_2O_3$. Ces auteurs^(4,5,6) supposent une rupture de la monocouche pour former des cristallites de MoS_2 , celle-ci étant favorisée par le cobalt qui se situe en intercalation. Cependant, le taux d'incorporation théorique est faible et par la suite FARRAGHER et COSSEE^(7,8) développèrent un

modèle d'intercalation du cobalt sur les arêtes de ces cristallites. Dans ce cas, la teneur Promoteur/Mo dépend de leur structure. Des travaux récents de TOPSØE⁽⁹⁾, par spectroscopie Mossbauer en particulier, corroborent cette hypothèse. Il met en évidence une phase "CoSMoS" ($\text{Co}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{S}_2$) où le cobalt serait "adsorbé" à la surface d'une phase "MoS₂".

Par ailleurs, se basant sur une analogie entre les composés massiques et les catalyseurs supportés, DELMON propose un modèle de synergie⁽¹⁰⁾. La monocouche est rompue pour former des cristallites de MoS₂ et de Co₉S₈ dont les zones d'interaction constitueraient alors les phases actives du catalyseur. Cette description fut surtout développée à partir de mesures d'activité.

Enfin, un modèle reposant sur les propriétés semiconductrices des sulfures de certains métaux de transition a été proposée par WISE et Coll.⁽¹¹⁾.

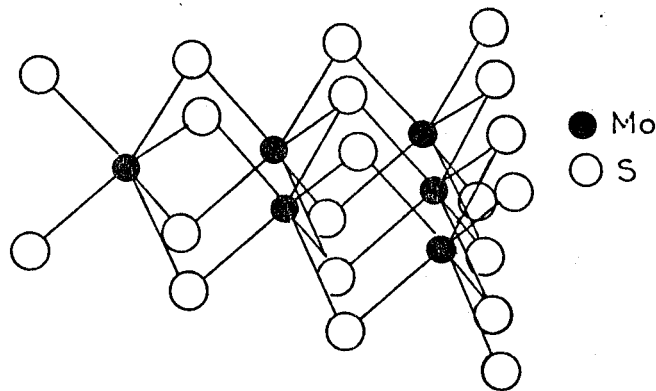
II - SPECTROSCOPIE RAMAN DE COMPOSES TEMOINS -

II.A - Sulfures de molybdène -

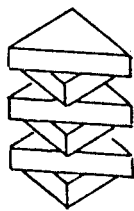
Plusieurs sulfures de molybdène ont été identifiés (MoS₄, Mo₂S₅, Mo₂S₃, MoS₃, MoS₂)^(12,13). Seuls ces deux derniers ont fait l'objet d'études physicochimiques à cause de leur stabilité et de leurs propriétés particulières.

II.A.1 - MoS₂ -

Les dichalcogénures des métaux de transition (MoS₂, WS₂) sont des composés lamellaires, semiconducteurs, qui existent sous deux formes : hexagonale et rhomboédrique, dont nous reproduisons les structures sur la figure III.1. (Voir page suivante).



Phase hexagonale



Phase hexagonale



Phase rhomboédrique

FIGURE III.1. : Structure de MoS₂

La phase hexagonale a fait l'objet de nombreux travaux tant en spectrométrie Raman qu'en Infrarouge⁽¹⁴⁾. Les modes observés en haut nombre d'onde (408, 383, 286 cm⁻¹) correspondent aux vibrations à l'intérieur d'un feuillet alors que le mode observé en bas nombre d'onde (32 cm⁻¹) est caractéristique des interactions type VAN DER VAALS, existant entre ces feuillets. Ces analyses ont par ailleurs fait apparaître un caractère fortement covalent des liaisons Mo-S. Lorsque ce disulfure est chauffé, on observe des glissements des raies à 406 et 380 cm⁻¹ sans modification de leur intensité relative et vers 650°C la réoxydation, sous le faisceau laser à l'air, conduit à l'oxyde MoO₃ (ν = 996 et 820 cm⁻¹)⁽¹⁵⁾. Par contre, les conditions de synthèse de la phase rhomboédrique sont difficiles et ne correspondent pas aux méthodes de sulfuration des catalyseurs. Aucune étude en spectroscopie de vibration de cette forme cristallographique n'est répertoriée dans la littérature.

Un désordre dans l'empilement des ions peut exister et VERBLE suppose que ces modifications dans l'empilement n'induisent pas de modifications du spectre dans le domaine des hauts nombres d'onde. Une phase amorphe existe également dont le spectre Raman, publié par LANNIN⁽¹⁶⁾, est mal défini (Figure III.2).

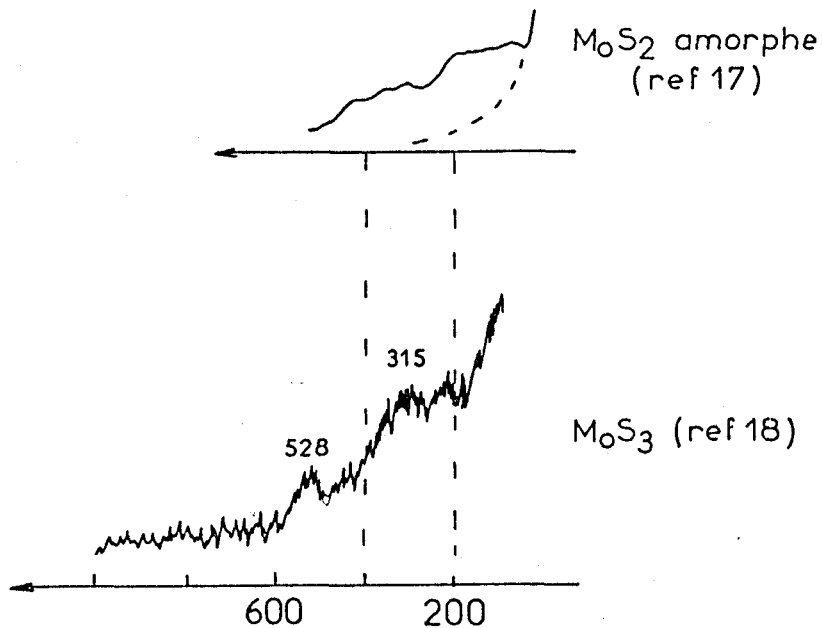


FIGURE III.2. : Spectres Raman de composés témoins

II.A.2 - MoS_3 -

Ce composé est instable ; cependant, sous forme amorphe, CHANG et CHAN⁽¹⁷⁾ en ont réalisé une étude par spectroscopie Raman démontrant ainsi que ce composé est défini et comporte des liaisons S-S dont les modes d'élongation s'observent à 528 cm^{-1} . A l'air, ce composé se transforme en MoS_2 et MoO_3 dès que la puissance laser atteint 12 mW.

II.B - Sulfure de cobalt et nickel -

La sulfuration (méthode S.A.) des oxydes de Co ou de Ni conduit à des composés opaques pour lesquels aucun spectre Raman n'a été observé. Dans le premier cas, la structure cubique faces centrées du sulfure Co_9S_8 implique la non activité du 1er ordre en spectrométrie Raman.

Dans le cas du nickel, la situation est plus compliquée et dans nos conditions de travail, sont possibles Ni_3S_2 , Ni_6S_5 ou des sulfures déficitaires NiS_{1+x} (18). Dans la littérature, seuls sont étudiés en spectroscopie de vibration, les sulfures de type pyrite ($\text{CoS}_2, \text{NiS}_2$) (19) dont les principaux résultats sont répertoriés ci-dessous :

CoS_2	389	412			
NiS_2	272	281	480	487	596

(20)

Ces différents sulfures n'ont pas été caractérisés sur les catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfuré car aucun spectre Raman n'a été observé.

III - ETUDE DE LA SULFURATION DE CATALYSEURS $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -

III.A - Résultats Raman -

III.A.1 - Catalyseurs MoII sulfurés par la méthode A -

Tous les échantillons de la série MoII ont été examinés en cellule sous atmosphère d'azote (Figure III.3) après une sulfuration douce (S.A.) réalisée à l'I.F.P.. Deux zones spectrales sont étudiées :

- région $800-1000 \text{ cm}^{-1}$, correspondant aux formes oxydes,
- région 400 cm^{-1} , correspondant aux formes sulfures.

Pour les teneurs élevées en Mo (Figure III.3) sont observés le doublet caractéristique de MoS_2 hexagonal et une bande large entre 500 et 300 cm^{-1} qui peut correspondre à une phase MoS_2 amorphe. Dans la zone des hauts nombres d'onde ($1000\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$), le spectre est similaire à celui du catalyseur activé ($1000\text{-}840 \text{ cm}^{-1}$).

les spectres Raman des catalyseurs de basse teneur en molybdène présentent le doublet caractéristique de MoS_2 massique, ainsi qu'une raie vers 980 cm^{-1} .

L'observation de ces raies dans le domaine spectral $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ peut être liée à une réoxydation ou à une sulfuration incomplète. D'ailleurs, DUFRESNE observe toujours du molybdène de valence VI par S.P.X. sur ces échantillons⁽²⁰⁾.

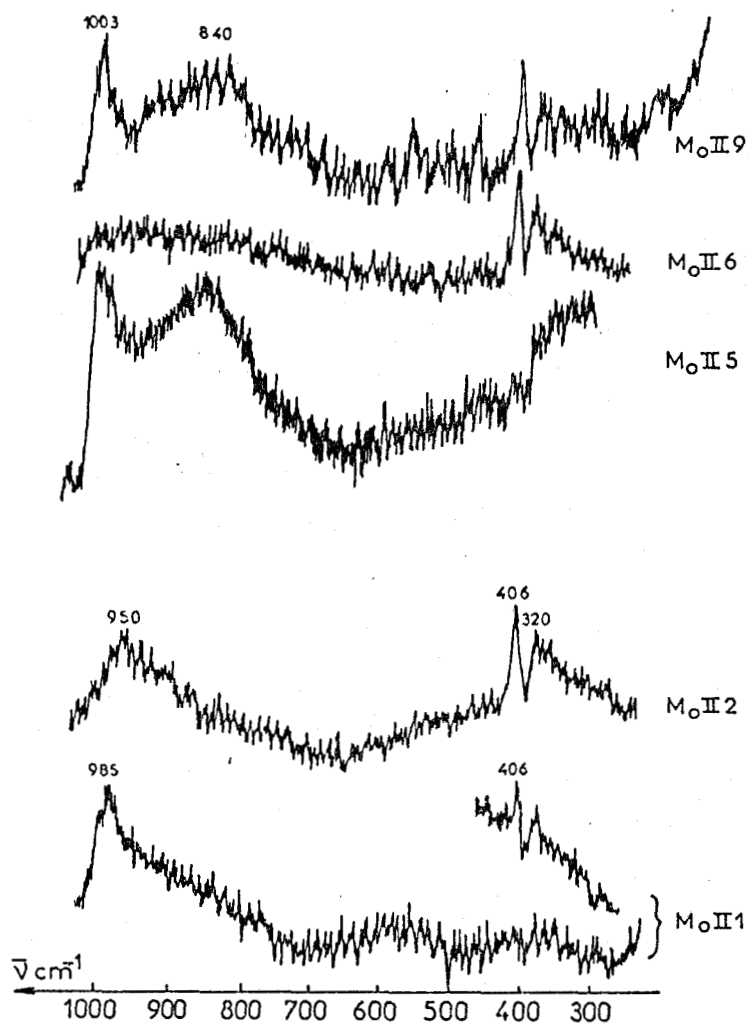


FIGURE III.3. : Spectres Raman des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ II sulfurés (S.A.) (Résolution spectrale 4 cm^{-1})

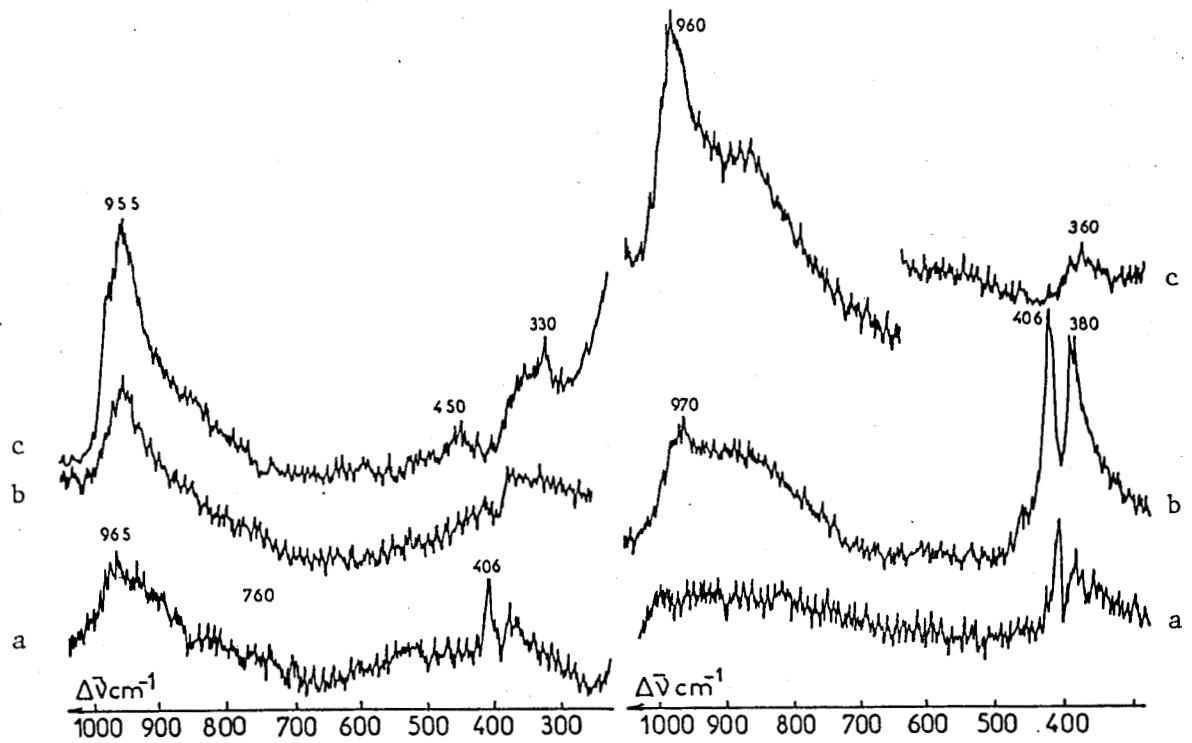


FIGURE III.4. : Spectres Raman des catalyseurs réoxydés après sulfuration (S.A.)



- a) Catalyseur sulfuré
- b) O_2 150°C
- c) O_2 500°C

III.A.2 - Réoxydation -

Certains échantillons ont alors été réoxydés sous oxygène à différentes températures. Les catalyseurs réoxydés à 300°C présentent une fluorescence importante qui empêche l'observation du spectre Raman.

Ni la raie à 406 cm^{-1} , ni celle caractéristique de l'oxyde MoO_3 ne sont observées pour l'échantillon MoII.2 réoxydé à 150°C et examiné sous atmosphère d'azote. Le spectre présente une raie à 965 cm^{-1} et une raie large à 370 cm^{-1} (Figure III.4). Cette dernière n'a jamais été observée sur les spectres des catalyseurs sulfurés, réduits ou dégazés. Par contre, le spectre Raman de ce même échantillon, réoxydé à 500°C et examiné à l'air, est caractéristique du précurseur polymolybdate ($\nu = 952 \text{ cm}^{-1}$).

Ces observations nous obligent à considérer qu'un cycle sulfuration-réoxydation provoque une restructuration et conduit à un système analogue au cas des catalyseurs de forte teneur. Ces considérations sont d'ailleurs en accord avec les résultats S.P.X., à savoir faible taux de sulfuration, mais également un rapport $\text{S}^{2-}/\text{MoIV}$ identique à ceux obtenus pour les fortes teneurs.

Le spectre Raman de l'échantillon MoII.6 réoxydé à 150°C comporte une raie large entre 800 et 1000 cm^{-1} , ainsi que le doublet du disulfure avec un épaulement vers 360 cm^{-1} . La réoxydation à 500°C fait alors apparaître la phase polymolybdate ($\nu = 960 \text{ cm}^{-1}$) (Figure III.4), sans MoO_3 , permettant de supposer que l'interaction molybdène-support n'est pas complètement détruite par les traitements de sulfuration et réoxydation.

Ces expériences ne permettent pas de conclure sur l'origine exacte des raies observées entre 800-1000 cm^{-1} lors de l'étude des catalyseurs sulfurés. Celle-ci peuvent correspondre à une sulfuration incomplète ou à une réoxydation par des espèces incluses dans le support. Si DUFRESNE observe par S.P.X.⁽²⁰⁾ une quantité plus importante de sulfates pour les échantillons de basse teneur en molybdène, ceux-ci n'ont pas été caractérisés par spectrométrie Raman⁽²¹⁾.

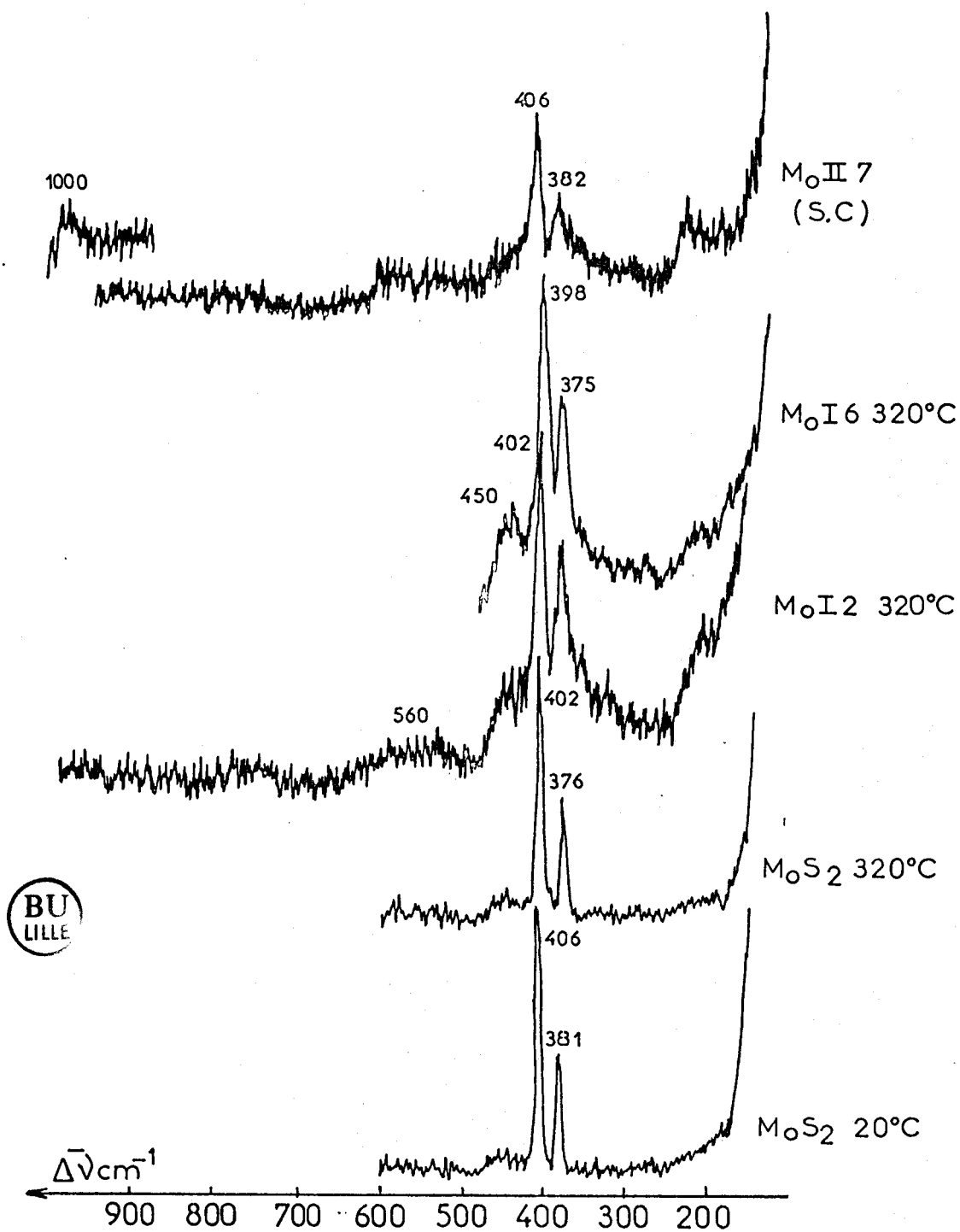


FIGURE III.5. : Spectres Raman des catalyseurs Mo/Al₂O₃ sulfurés (S.C. , S.D.)

III.A.3 - Catalyseurs sulfurés selon les méthodes B.C.D. -

Pour vérification, d'autres échantillons ont été sulfurés par des méthodes différentes (B.C.D.) (Figure III.5).

Les sulfurations C et B réalisées sur l'échantillon MoII.7 conduisent à observer des résultats similaires à ceux obtenus avec la sulfuration douce A, à savoir doublet caractéristique de MoS_2 et bande large corrélable à une phase amorphe. Une fluorescence importante est observée dans le cas de la méthode de sulfuration B. Celle-ci a probablement pour origine la décomposition des molécules organiques de la charge sulfurante, puisque les bandes larges du carbone sont détectées à 1350 et 1600 cm^{-1} (22).

Les spectres Raman des échantillons sulfurés selon la méthode D sont enregistrés alors que le catalyseur est maintenu à sa température de sulfuration. Deux échantillons de la première série (MoI.2 et MoI.6) ont ainsi été étudiés et la raie principale s'observe, dans ce cas, à des nombres d'onde différents (MoI.2 : 402 cm^{-1} , MoI.6 : 393 cm^{-1}) sur une bande large.

II.B - Discussion et modèle -

Aucune raie définie n'est observée dans la zone spectrale 470-530 cm^{-1} , aussi doit-on exclure, dans les limites de détectivité, la présence de MoS_3 , de polysulfures⁽²³⁾ ou d'oxysulfures de type $(\text{MoO}_m\text{S}_{4-m})^2$ ⁽²⁴⁾. En effet, dans ce même domaine spectral sont attendus les modes de vibration des liaisons $\text{MoVIS}_{(t)}$. De même, est exclue la formation d'entités discrètes du type $(\text{Mo}_3\text{S}_{13})^{2-}$, $(\text{Mo}_2\text{S}_{10})^{2-}$ ⁽²⁵⁾, contenant des molybdènes de valences diverses (V, IV, VI) associés à des ligands sulfides, tétrasulfides, persulfides dont les modes de vibration caractéristiques ne sont pas observés.

La spectrométrie S.P.X. met en évidence principalement du molybdène réduit de valence IV et le spectre Raman est caractéristique de MoS_2 . Cependant, nous ne pouvons conclure directement, sur son caractère tridimensionnelle, car il n'est pas possible d'analyser la zone spectrale proche de l'excitatrice du fait d'une diffusion Rayleigh intense. Mais

une structure MoS_2 bidimensionnelle est envisageable car la monocouche est conservée après un cycle sulfuration-réoxydation. Par référence à la littérature, les bandes larges à 440 et 340 cm^{-1} ne doivent pas être corrélées à des ponts disulfures $\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{Mo}$, mais à des ponts simples Mo-S-Mo ⁽²⁶⁾. De même, la raie observée à 360 cm^{-1} après réoxydation douce est attribuable au mode d'élongation d'une liaison Mo-S-X d'une entité où le molybdène est de valence V comme dans les composés du type $(\text{L-S})_2\text{-Mo(0) OMo(0)- (SL)}_2$ ⁽²⁶⁾.

Ces considérations permettent de formuler un modèle à partir de celui décrit pour les précurseurs oxydes. Si on substitue les oxygènes par des soufres et si on modifie la structure du modèle "P" de manière à former des ponts SMo_3 (Figure III.6), on obtient une entité de base correspondant à un rapport $\text{S/Mo}_{\text{total}} = 12/7$, valeur très voisine de celle obtenue par S.P.X.. La structure monocouche ainsi obtenue est semblable à un feuillet de MoS_2 où un soufre est lié à 3 Mo, justifiant ainsi les similitudes de spectres dans la zone spectrale caractéristiques des vibrations à l'intérieur d'une couche.

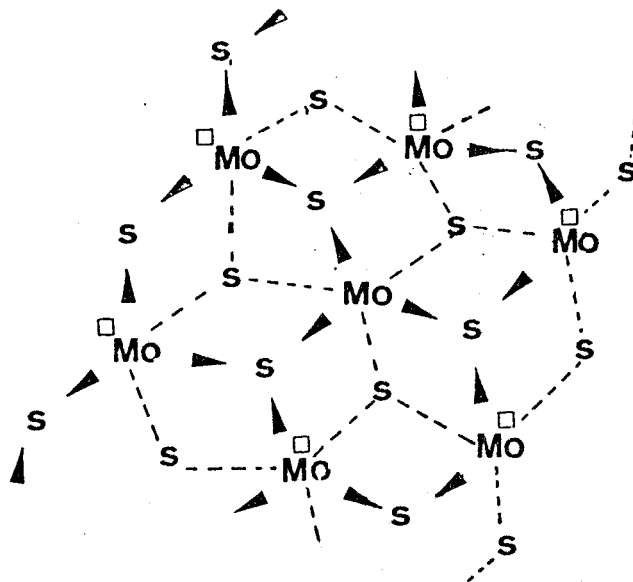


Fig. III.6

N'ayant pu mettre en évidence les liaisons avec le support, deux hypothèses demeurent :

- un modèle constitué de MoVI et MoIV, les premiers éléments permettant de laisser inchangées les liaisons avec le support
- un modèle constitué d'ilôts bidimensionnels de MoS_2 en interaction faible avec le support.

CONCLUSION

Ce modèle rejoint les conclusions obtenues par H. TOPSØE à partir d'études par spectrométrie Mossbauer, EXAFS, I.R. sur un catalyseur Mo/Al₂O₃ sulfuré, à savoir la formation de petits cristallites de MoS₂ (27).

IV - ETUDE DE LA SULFURATION DE CATALYSEURS CoMo/Al₂O₃ ET NiMo/Al₂O₃ -

IV.A - Catalyseurs sulfurés par la méthode D -

IV.A.1 - Sulfuration à 320°C : Résultats Raman -

Sulfuré à 320°C par un mélange à 10% en H₂S, le catalyseur CoMoI.1 présente les mêmes caractéristiques Raman que le catalyseur MoI.7 sulfuré dans les mêmes conditions (Figure III.7). Par contre, dans le cas des échantillons CoMoI.2, CoMoI.4 ou HR 306, on observe un glissement de la raie principale ($\nu = 393 \text{ cm}^{-1}$ à 320°C, 400 cm^{-1} à 20°C). Dans le même domaine spectral (Figure III.7) apparaissent les bandes larges à 440 et 365 cm^{-1} . En outre, les spectres Raman de ces échantillons présentent une raie faible et large entre 550 et 600 cm^{-1} , bande qui est intense en début de sulfuration (Figure III.7) et qui peut être corrélée à un intermédiaire polysulfure.

Dans le cas de l'échantillon NiMoII.3, les glissements de la raie principale sont moindres (398 cm^{-1} à 320°C, 403 cm^{-1} à 20°C).

IV.A.2 - Sulfuration à 150°C -

Pour maîtriser l'évolution de la sulfuration, des injections successives du mélange gazeux (H₂S/H₂) sur le catalyseur maintenu à 150°C ont été réalisées (Figure III.8).

Quel que soit l'échantillon analysé, on observe le spectre caractéristique de la phase sulfurée ($\bar{\nu} = 400 \text{ cm}^{-1}$), alors que les spectres d'intermédiaires différents apparaissent :

- forme réduite pour le catalyseur CoMoI.1
- forme activée sous vide pour le catalyseur HR 346.

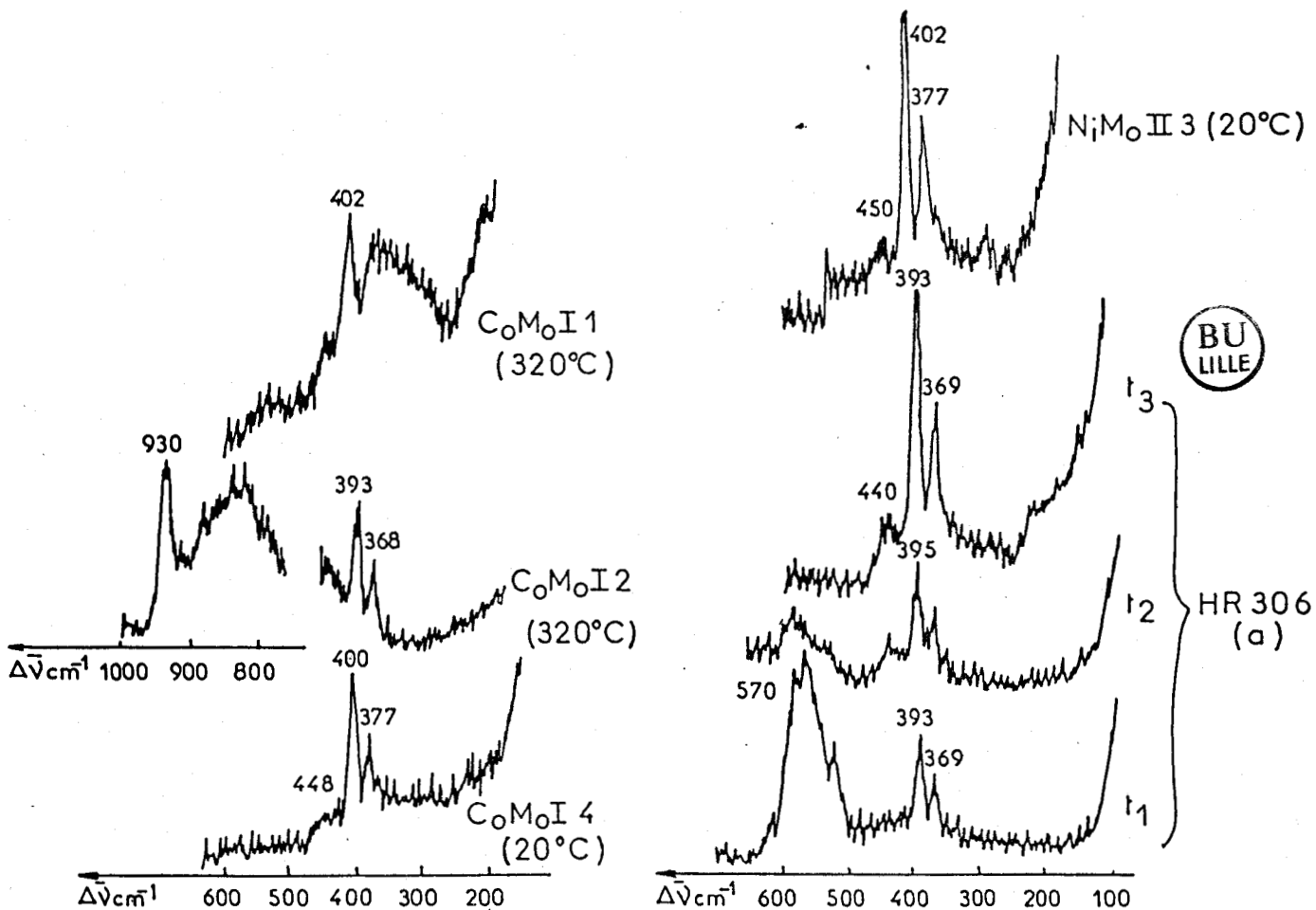


FIGURE III.7. : Spectres Raman de catalyseurs sulfurés (D) à 320°C
 (Résolution spectrale 5 cm^{-1})
 (a: évolution en fonction du temps de sulfuration $T_3 > t_2 > t_1$)
 (la température indiquée désigne la température de l'échantillon
 lors de l'enregistrement du spectre)

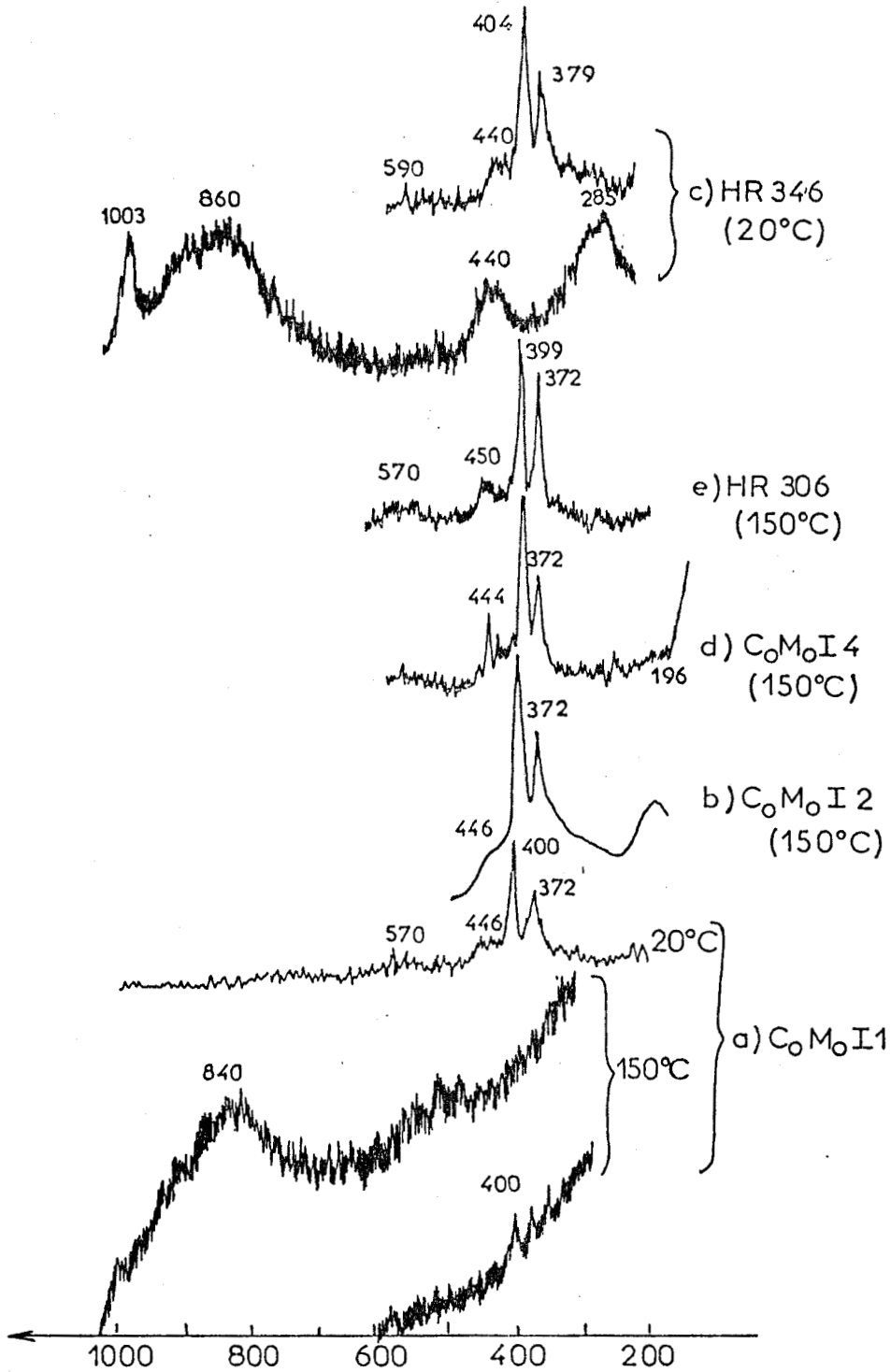


FIGURE III.8. : Spectres Raman de catalyseurs sulfurés (D à 150°C)
(Résolution spectrale 4 cm^{-1})

(La température indiquée désigne la température de l'échantillon lors de l'enregistrement du spectre)

Ces formes intermédiaires ne sont pas observées dans le cas des catalyseurs CoMoI.4 et HR 306, mais apparaît une raie à 444 cm^{-1} (Figure III.8d), raie qui disparaît lorsque la sulfuration se poursuit. Celle-ci est également observée dans le cas du catalyseur NiMoII.3. Ce dernier intermédiaire n'a jamais été mis en évidence lors des sulfurations à 320°C . Les données de la littérature sur des sulfures de molybdène VI ou V^(25,26) ne permettent pas une attribution de cette raie. Mais, par analogie avec d'autres systèmes du même type (M-O-H, M-O-M, M-S-H-, M-S-M), on peut supposer qu'elle correspond au mode d'élongation d'une liaison Mo-S-(H)*.

Il faut remarquer que C.P. CHENG⁽²⁷⁾ observe également une raie à 440 cm^{-1} après refroidissement d'un catalyseur sulfuré à 150°C durant quelques minutes, raies qu'il attribue alors à un intermédiaire oxy-sulfure. Nos expériences confirment donc que la technique de trempe employée par ce dernier est bien représentative du système en cours de sulfuration.

IV.A.3 - Conclusion -

Des sulfurations, conduites à 320°C avec des mélanges sulfurants de compositions variables, n'ont pas modifié les résultats Raman (spectre du sulfure et formes intermédiaires, réduite ou activée sous vide). De même, d'autres méthodes de sulfuration (A,B,C) n'ont pas permis de mettre en évidence des différences.

Il apparaît donc deux caractéristiques spectrales pour ces catalyseurs sulfurés :

- glissement de raies par rapport au spectre de MoS_2 ,
- bandes larges entre 450 et 300 cm^{-1} et raie faible vers 200 cm^{-1} .

* Un résultat similaire avait été obtenu par S.P.X. lors de l'étude des premières étapes de la sulfuration de MoO_3 monocristallin.

IV.B - Spectres Raman de catalyseurs réoxydés -

Certains catalyseurs ont été réoxydés à différentes températures. Les échantillons réoxydés à 300°C présentent une fluorescence trop importante pour une étude en spectrométrie Raman.

IV.B.1 - HR 306 (S.C.) -

L'étude S.P.X., après un traitement à 150°C, permet de conclure que le taux de soufre global n'a pas varié et qu'il y a formation de sulfates non détectés par spectrométrie Raman.

Le spectre Raman de ce catalyseur réoxydé à 150°C et maintenu sous atmosphère inerte présente le doublet caractéristique de la phase sulfure, élargi par un épaulement vers 360 cm^{-1} , ainsi qu'une raie faible et large vers 760 cm^{-1} (Figure III.9). La réoxydation à 500°C permet par contre d'observer, après transfert à l'air, le spectre caractéristique de la phase polymolybdate. Il n'est pas mis en évidence d'oxyde MoO_3 , ce qui amène à supposer la non existence de MoS_2 massique sur le catalyseur sulfuré, alors que l'étude S.P.X. montrait une diminution du signal du molybdène incitant à penser à la présence d'agrégats de MoS_2 .

IV.B.2 - HR 346 - (Figure III.10)

De la même façon, la réoxydation à 150°C de cet échantillon sulfuré par la méthode D permet d'observer un spectre Raman correspondant aux trois caractéristiques décrites pour l'échantillon précédent, à savoir :

- forme oxyde (région 700-1000 cm^{-1})
- doublet de MoS_2
- bande à 360 cm^{-1} .

Après réoxydation à 500°C, le spectre Raman est identique à celui du précurseur oxyde à l'air.

IV.B.3 - Conclusion -

Ces expériences de réoxydation permettent de conclure que l'interaction avec le support n'est pas totalement détruite par sulfuration et que la structure bidimensionnelle est conservée.

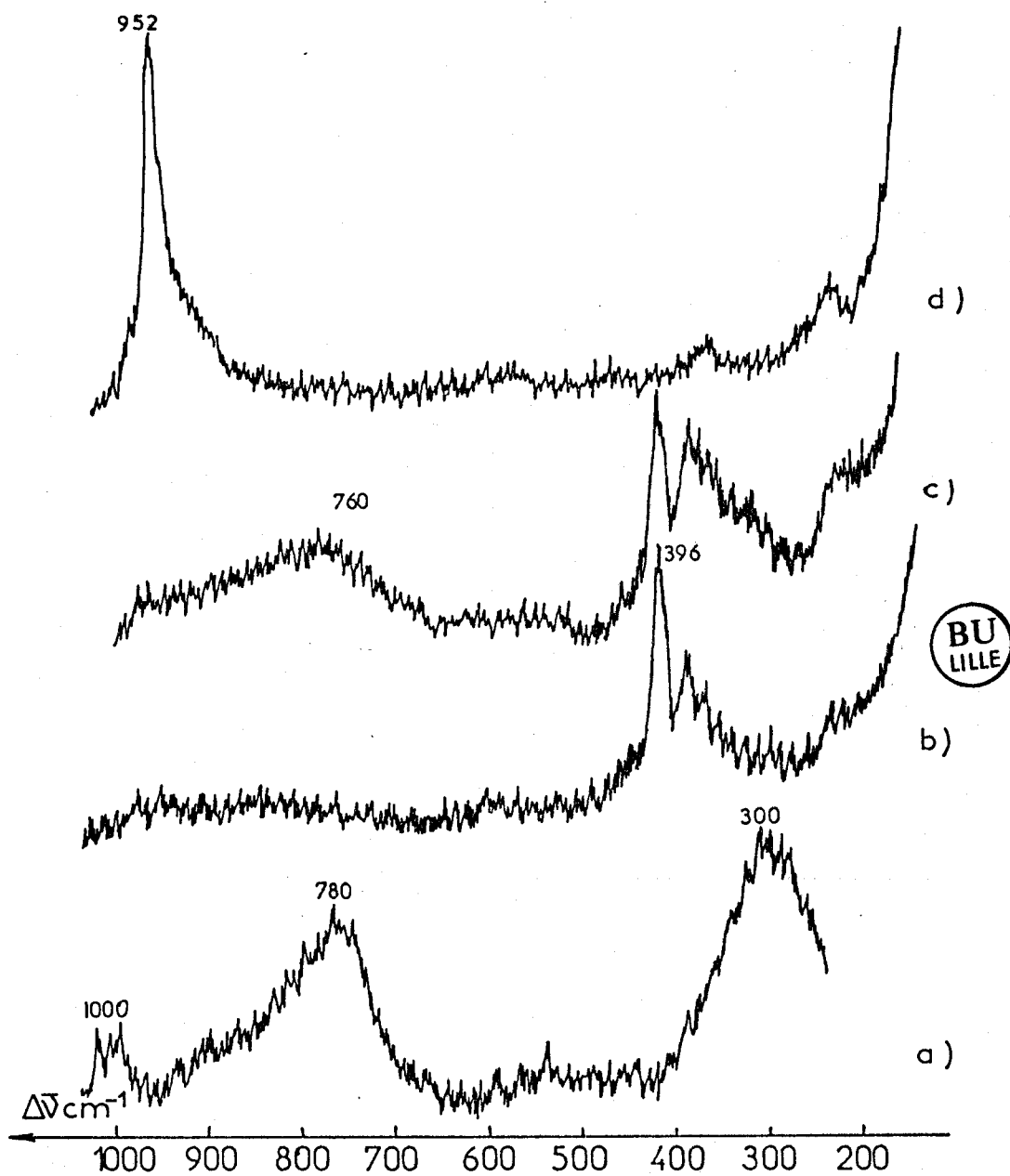
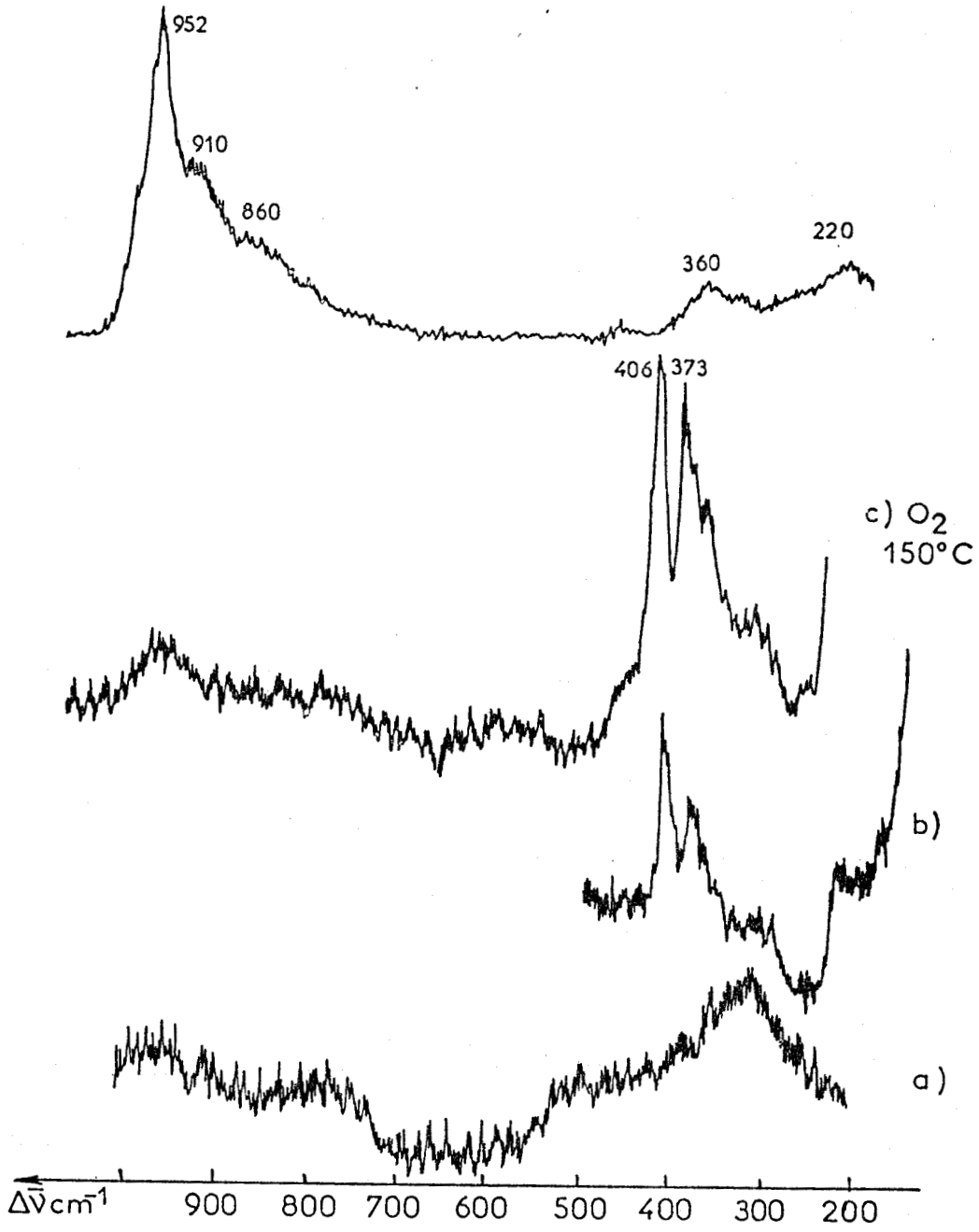


FIGURE III.9. : Spectres Raman du catalyseur HR 306 réoxydé après sulfuration C (Résolution spectrale 4 cm^{-1})

- | | | | |
|-------------------------|-------|-----------------|-------|
| a) HR 306, H_2 | 320°C | b) HR 306 S.C. | |
| c) O_2 | 150°C | d) O_2 | 500°C |



BU
LILLE

FIGURE III.10. : Spectres Raman du catalyseur HR 346 réoxydé après sulfuration A

a) HR 346 H_2 500°C

b) HR 346 S.A.

c) O_2 150°C

d) O_2 500°C

IV.C - Discussion -

IV.C.1 - Modèle : Effet du promoteur -

La structure bidimensionnelle MoS_2 en interaction avec le support est préservée puisque le doublet caractéristique de cette phase est observé. La comparaison des résultats obtenus sur catalyseurs sulfurés $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ permet de considérer que la phase polythiomolybdate demeure peu modifiée par l'introduction du nickel, comme il avait été remarqué lors de l'étude du précurseur oxyde. Ces résultats ne permettent cependant pas de rejeter l'hypothèse de la formation d'un hétéropolyanion formulée par BACHELIER⁽²⁸⁾, bien que les modes de vibration des liaisons Ni-S n'aient pas été caractérisés par spectrométrie Raman⁽²⁹⁾. Dans le cas des catalyseurs CoMo, l'interaction cobalt polymère thiomolybdate est plus forte et les glissements de la raie principale sont corrélables à la taille plus petite des cristallites⁽³⁰⁾. Le cobalt a donc un rôle sur la dispersion de MoS_2 .

A partir de ces études par spectrométrie Raman, il n'est pas possible de préciser la localisation du cobalt ou du nickel. L'étude S.P.X. a montré, après sulfuration, une diminution importante du signal ($I_{\text{Co}}/I_{\text{Mo}}$, $I_{\text{Ni}}/I_{\text{Mo}}$) qui est due soit à la migration du promoteur dans l'alumine, soit à la formation de cristallites de sulfures de cobalt ou nickel. Aussi, la formulation d'un modèle, précisant la localisation du promoteur, n'est pas possible.

IV.B.2 - Mécanisme de sulfuration -

Les expériences de sulfuration in situ ne permettent pas de conclure sur l'origine des divers intermédiaires. De plus, il n'est pas évident que le mécanisme de sulfuration soit identique à 150°C et à 320°C.

Deux voies peuvent être envisagées, à savoir :

- d'abord réduction, puis sulfuration justifiant ainsi l'observation dans certains cas du spectre Raman des formes activées sous vide ou réduites,
- sulfuration partielle avant réduction ; cette première étape peut alors se formuler par une substitution des groupements hydroxyles par des groupements S-H.

Ces expériences ont permis de faire des hypothèses sur la structure finale du catalyseur sulfuré, ainsi que sur le mécanisme de sulfuration, hypothèses qui devront être vérifiées par une étude de la sulfuration des catalyseurs dégazés.

V - ETUDE DE LA SULFURATION D'UN CATALYSEUR NiW (HR 354) -

V.A - Résultats Raman -

V.A.1 - Catalyseur sulfuré -

Après sulfuration par la méthode A, nous observons le spectre caractéristique de WS_2 ($\nu = 352, 423 \text{ cm}^{-1}$) sur une bande large dans la même zone spectrale (Figure III.11e), ainsi qu'une raie faible vers 170 cm^{-1} . Par analogie avec le catalyseur Mo/Al_2O_3 , ces bandes larges sont attribuées à des ponts W-S-W.

Par contre, après une sulfuration forte (10% H_2S/H_2 , $500^\circ C$), seul apparaît le spectre de WS_2 massif (premier ordre et second ordre) (Figure III.11c).

V.A.2 - Catalyseur réoxydé -

L'échantillon sulfuré selon la méthode A a été réoxydé et ici encore une fluorescence importante apparaît après un traitement sous oxygène à $300^\circ C$.

Après une réoxydation à $150^\circ C$, nous observons toujours le doublet de " WS_2 ", ainsi qu'une raie à 296 cm^{-1} (Figure III.11f), alors que le spectre Raman du catalyseur réoxydé à $500^\circ C$ caractérise la phase polytungstate par la raie à 980 cm^{-1} . Cependant, d'autres raies sont observées à 925 et 845 cm^{-1} (Figure III.11g).

Cette dernière correspond à la phase Ni/Al_2O_3 identifiée lors des études des catalyseurs Ni/Al_2O_3 (2ème Partie), aussi doit-on considérer qu'un cycle sulfuration-réoxydation provoque une migration du nickel, migration qui a déjà été mise en évidence par HERCULES⁽³¹⁾.

* On observe en Raman la réoxydation directe à l'air de WS_2 en WO_3 sous le faisceau Laser.

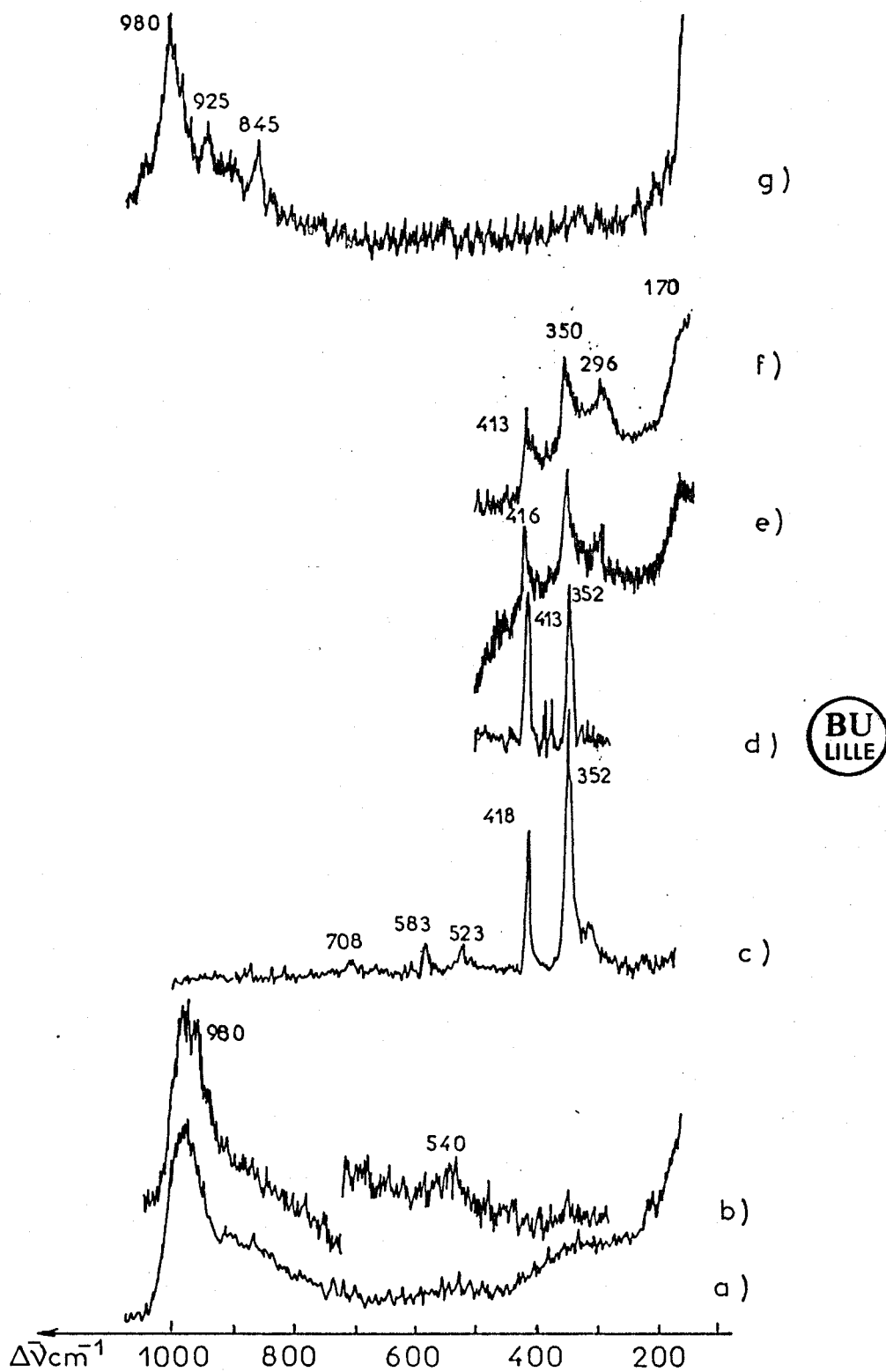


FIGURE III.11. : Spectres Raman à 20°C du catalyseur HR 354

après différents traitements

a : HR 354 ; b : HR 354, (H₂ 500°C), (O₂ 500°C) c : HR 354 (H₂S/H₂ 10% - 500°C)
 d : WS₂ ; e : HR 354, (S.A.) ; f : (HR 354, S.A), (O₂ 150°C) ; g : (HR 354 S.A)
 (O₂ 500°C).

V.A.3 - Catalyseur réduit -

Un traitement à 350°C durant six heures sous hydrogène est insuffisant pour réduire un tel catalyseur, car le spectre Raman du précurseur oxyde est toujours observé. Il est nécessaire d'employer des conditions plus sévères (6 heures à 600°C). Une réoxydation, conduite après ce traitement, fait réapparaître la raie à 980 cm⁻¹ alors que l'épaule à 900 cm⁻¹ est plus faible et qu'existe une raie faible vers 540 cm⁻¹.

Nous avons considéré (Chapitre II.3), pour ce catalyseur, une interaction Ni-W/Al₂O₃ analogue à celle rencontrée pour les catalyseurs NiMo/Al₂O₃. Mais dans ce cas le nickel migre au cours du traitement réduction-oxydation. Ces conclusions sont confirmées par des études S.P.X. réalisées au laboratoire qui montrent une réduction rapide du Ni²⁺ en Ni⁰ dont la réoxydation doit alors conduire à de l'oxyde de nickel difficilement observable en spectrométrie Raman Laser. La raie observée à 540 cm⁻¹ peut correspondre à la phase polytungstate mais également à cet oxyde de nickel (2ème Partie).

V.B - Conclusion -

Une étude plus systématique des catalyseurs NiW/Al₂O₃, similaire à celle menée sur les catalyseurs CoMo ou NiMo, est donc nécessaire pour mieux définir les conditions de migration du nickel.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) G.C.A. SCHUIT
A.I. Chem. J. 19, 417 (1973).
- (2) F.E. MASSOTH
J. Catal. 36, 164 (1975).
- (3) F.E. MASSOTH
J. Catal. 47, 316 (1977).
- (4) V.H.J. DE BEER, T.H.M. VAN SINT FIET, G.H.A.M. VAN DER STEEN, A.C.
ZWAGA et G.C.A. SCHUIT
J. Catal. 35, 297 (1974).
- (5) R.J.H. VOORHOEVE et J.C.M. STUIVER
J. Catal. 23, 228 (1971).
Ibid. 23, 243 (1971).
- (6) R.J.H. VOORHOEVE
J. Catal. 23, 236 (1971).
- (7) FARRAGHER et P. COSSEE
"Proceedings, Fifth International Congress on Catalysis, Palm Beach
1972" (L.W. HIGHTOWER Edt.), p. 1301, North-Holland, Amsterdam 1973.
- (8) A.L. FARRAGHER
"Symposium on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis New
Orleans". Amer. Chem. Soc. Univ. Petrol. Chem. Prepr. 22(2), 524
(1977).
- (9) H. TOPSØE
Bull. Soc. Chim. Belges 90, 1190 (1981).
- (10) G. HAGENBACH, P. COURTY et B. DELMON
J. Catal. 23, 295 (1971).

G. HAGENBACH et B. DELMON
C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. C, 273, 1489 (1971).

- G. HAGENBACH, P. COURTY et B. DELMON
J. Catal. 31, 264 (1973).
- P. GRANGE et B. DELMON
J. Less. Common. Metals 36, 353 (1974).
- B. DELMON
Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem. Prep. 22(2), 503 (1977).
- (11) P.R. WENTROCK et H. WISE
J. Catal. 51, 80 (1978).
- (12) J.C. VILDERWANCK et K.F. JELLINE
Z. Anorg. Allg. Chem. 328, 309 (1964).
- (13) G.A. TSIGIDINOS
Top. Curr. Chem. 76, 65 (1965).
- (14) J.L. VERBLE, T.J. WIETING et P.R. REED
Sol. Stat. Comm., 11, 941 (1972).
- T.J. WIETING et J.L. VERBLE
Phys. Rev. B, 3, 12, 4286 (1971).
- J.M. CHENG et C.S. WANG
Sol. Stat. Comm. 14, 857 (1974).
- (15) T.L. MELVIN, T.M. MEDVED et G.D. MOORE
A.S.L.E.Trans. 11, 44 (1968).
- (16) J.S. LANNIN
Proceeding 7th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors
(W.E. SPEAR Ed.), p. 110 (1977).
- (17) C.H. CHANG et S.S. CHAN
J. Catal. 72, 139 (1980).
- (18) J.B. MCKINLEY
Catalysis P.H. EMMET REINHOLD, N.Y., p. 405 (1957).
- (19) T. SUZUKI, K. UCHINOKURA, T. SEKINE et E. MATSUURA
Solid. State Comm., Vol. 23, 847 (1977).
- E. ANASTASSAKIS et C.H. PERRY
Proc. Int. Conf. Light Scatt. in Solids, Campinas 1975, p. 388.
- (20) J. GRIMBLOT, P. DUFRESNE, L. GENGEMBRE et J.P. BONNELLE
Bull. Soc. Chim. Belge 20, 12, 1261 (1980).

- (21) K. NAKAMOTO
I.R. Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". K. NAKAMOTO,
Wiley-Interscience N.Y..
P. TSAI et R.P. COONEY
J. Raman Spect. 9, 1, 39 (1980).
- (22) S.A. SOLIN et N. WADA
Inst. Phys. Conf. Ser. n° 43, 721 (1979).
J.J. BLAHA, G.J. ROSASCO et E. SETZ
Appl. Spectrosc. 82, 292 (1978).
- (23) M. GARDNER et A. ROGSTAD
J. Chem. Soc. 599 (1973).
R. STENDEL, J. STEIDEL, T. SANDOW et F. SCHUSTER
Z. Naturf. 33b, 1198 (1978).
- (24) A. MULLER, N. WEINSTOCK et H. SCHULZE
Sp. Acta 28A, 1075 (1972).
A. MULLER, B. KREBS, R. KEBABOGLU, M. STOCKBURGER et O. GLEMSE
Spectr. Acta 24A, 1831 (1968).
- (25) a) A. MULLER, R.G. BHATTACHARYYA et B. PFEFFERKORN
Chem. Ber. 112, 778 (1979).
b) A. MULLER, R. JOSTES, W. JAEGERMANN et R.G. BHATTACHARYYA
Inorg. Chim. Acta 41, 259 (1980).
c) M. DRAGANJAC, E. SIMHON, L.T. CHAN, M. KANATZIDIS, N.C. BAENZIGER,
et D. COUCOVANIS
Inorg. Chem. 21, 3321 (1982).
- (26) N. UEYAMA, H. NAKATA, T. ARAKI et A. NAKAMURA
Chem. Lett. 421 (1979).
N. UEYAMA, M. NAKATA, T. ARAKI, A. NAKAMURA, S. YAMASHITA et
T. YAMASHITA
Inorg. Chem. 20, 1934 (1981).
W.E. NEWTON, J.L. CORBIN, D.C. BRAVARD, J.E. SEARLES et
J.W. McDONALD
Inorg. Chem. 13, 5, 1100 (1974).

- V.R. OTT, D.S. SWIETER et F.A. SCHULTZ
Inorg. Chem. **16**, 10, 2538 (1977).
- (27) G.L. SCHRADER et C.P. CHENG
J. Catal. **80**, 369 (1983).
- (28) J. BACHELIER
Thèse Doctorat, Caen 1981.
- (29) O. SILMAN
Inorg. Chem. **19**, 2889 (1980).
- (30) S. VEPREK, Z. IQBAL, H.R. OSWALD et A.P. WEBB
J. Phys. C. Solid. State Phys. **14**, 295 (1981).
- (31) K.T. Ng et D.M. HERCULES
J. Phys. Chem. **80**, 19, 2094 (1976).

--ooo0ooo--

CHAPITRE II

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE LA CHIMISORPTION
DE MOLECULES MODELES

CHAPITRE II

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE LA CHIMISORPTION DE MOLECULES MODELES

- I - ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE L'ADSORPTION DU THIOPHENE -
 - I.A - Introduction - Bibliographie
 - I.B - Adsorption sur les catalyseurs : résultats Raman
 - I.B.1 - Adsorption sur alumine
 - I.B.2 - Adsorption sur catalyseur oxyde (HR 306)
 - I.B.3 - Adsorption à 300°C sur catalyseur réduit (HR 306)
 - I.B.4 - Adsorption sur catalyseur sulfuré (HR 346)
 - I.C - Discussion

- II - ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE L'ADSORPTION DE LA PYRIDINE -
 - II.A - Introduction - Bibliographie
 - II.B - Adsorption
 - II.B.1 - Adsorption sur alumine
 - II.B.2 - Adsorption sur catalyseur Mo/Al₂O₃
 - II.B.3 - Adsorption sur catalyseurs CoMo, NiMo, NiW
 - III.C - Conclusion

- III - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE L'ADSORPTION DE PORPHYRINE -
 - III.A - Introduction
 - III.B - Caractérisation par spectroscopie Raman des supports
 - III.C - Etude par spectroscopie Raman des porphyrines
 - III.D - Adsorption

BIBLIOGRAPHIE

Les travaux précédents ont été complétés par l'étude en spectrométrie Raman de l'adsorption de molécules modèles : thiophène pour l'HDS, pyridine pour l'HDN et vanadyléthioporphyrine pour l'HDM.

Au cours de nos expériences, l'adsorption du thiophène ou de la pyridine a lieu par entraînement à l'azote sous pression atmosphérique et température ambiante sur des catalyseurs non activés. L'adsorption de la vanadyléthioporphyrine est réalisée par imprégnation à partir de solution dans le cyclohexane.

ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE LA CHIMISORPTION
DE MOLECULES MODELES

--0000000--

I - ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE L'ADSORPTION DU THIOPHENE -

I.A - Introduction - Bibliographie -

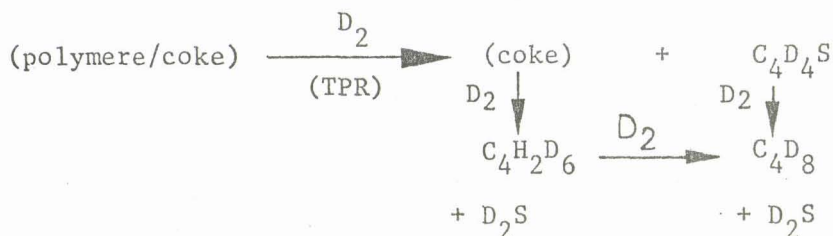
Les spectrométries Raman et principalement I.R. ont été employées pour caractériser les molécules chimisorbées. C'est ainsi que l'adsorption du thiophène sur silice a été étudiée par COONEY et all.⁽¹⁾ par spectrométrie Raman. Ils considèrent, à partir de variation d'intensité relative des raies du spectre du thiophène, que l'interaction a lieu par les électrons π . L'adsorption du thiophène a également été étudiée par d'autres auteurs. NICHOLSON⁽²⁾ a, par I.R., caractérisé l'adsorption sur MoS_2 pur ou dopé par le cobalt, postulant alors trois schémas d'adsorption :

- par l'hétéroatome
- par un atome
- par une liaison C=C

et rejetant la possibilité d'adsorption par le cycle. KIVIAT et PETRAKIS⁽³⁾ détectèrent, par R.M.N., une forme physisorbée sur un catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préréduit et par I.R. une forme chimisorbée caractérisée par des bandes dans le domaine spectral $1100-1700 \text{ cm}^{-1}$. Par désorption et réduction programmées en température⁽⁴⁾ du thiophène sur catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfuré, MASSOTH mit récemment en évidence une espèce physisorbée et deux espèces carbonées :

- un polymère du thiophène déficient en hydrogène qui redonne le thiophène par hydrogénation,
- un thiophène fortement chimisorbé, également déficient en hydrogène, et contenant du soufre.

MASSOTH résume son hypothèse par le schéma suivant :



(T.P.D. : Désorption programmée en température)

(T.P.R. : Réduction programmée en température)

P. DUFRESNE⁽⁵⁾ a étudié, par S.P.X., l'adsorption du thiophène sur le catalyseur HR 306. Il a observé trois types de soufre dont l'un correspond au thiophène chimisorbé, forme qui disparaît si on introduit simultanément le thiophène et l'hydrogène sur le catalyseur préréduit. Cette étude a été reprise en spectrométrie Raman.

I.B - Adsorption sur les catalyseurs : résultats Raman -

I.B.1 - Adsorption sur alumine -

Le spectre du thiophène physisorbé, identique à celui du thiophène liquide, est caractérisé sur un signal de fluorescence important. Cet état physisorbé est observé jusqu'à une température de 150°C, puis la fluorescence croît et masque le signal Raman (Figure III.12a).

I.B.2 - Adsorption sur catalyseur oxyde (HR 306)

A 20°C, les spectres de la forme physisorbée et du catalyseur sont observés (Figure III.12b) et, lorsque la puissance Laser croît, le spectre de la forme physisorbée disparaît alors qu'apparaît une bande vers 1550 cm⁻¹. Le même phénomène est observé si l'échantillon est chauffé à 320°C (Figure III.13b). Une décomposition due à l'irradiation Laser est possible cependant. L'emploi de différentes sources excitatrices (457,9 ; 488,0 ; 514,5 ; 647,1 nm) n'a pas permis l'observation de spectres différents. Bien qu'il ne soit pas possible d'éliminer définitivement l'hypothèse d'une décomposition, on peut supposer que ce spectre correspond à une entité à base de thiophène chimisorbé par le cycle ; des

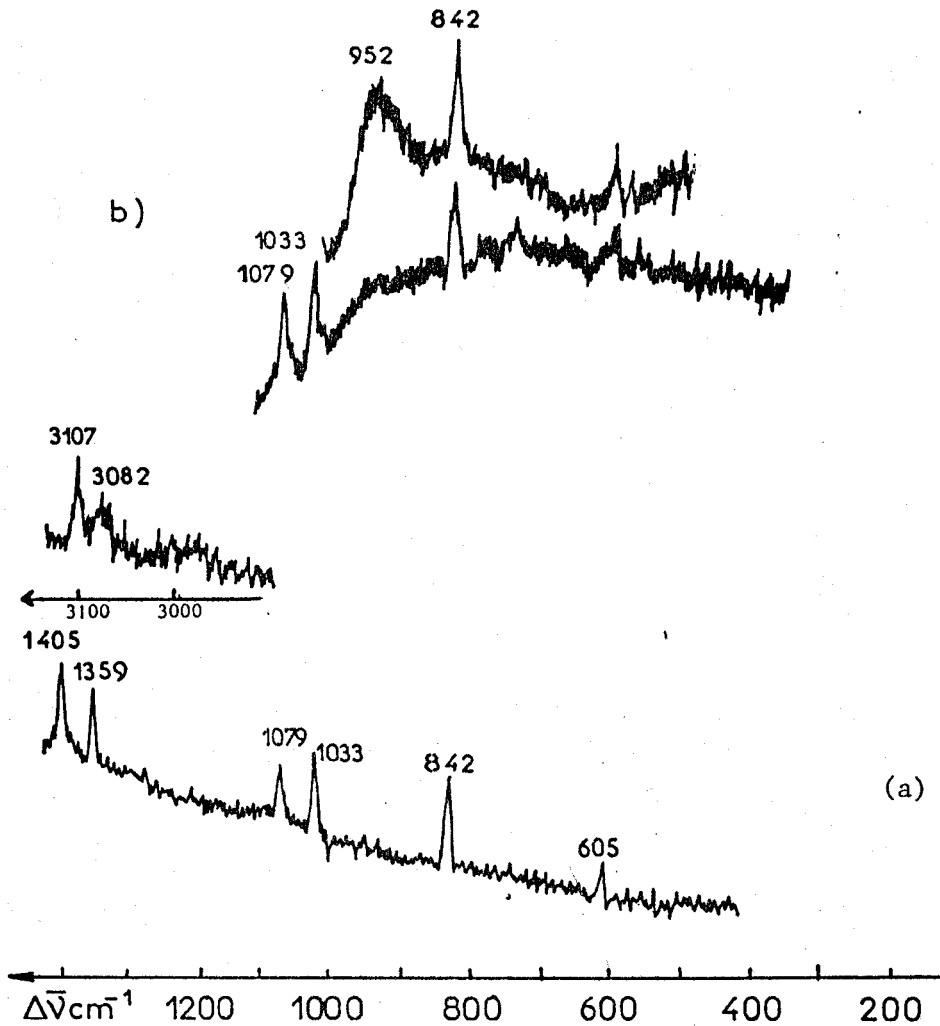


FIGURE III.12. : Spectres Raman du Thiophène physisorbé
(a) sur Alumine b) sur catalyseur HR 306

modifications de ces bandes sont d'ailleurs observées suivant la température de traitement. A 200°C, le spectre comporte une raie large à 1540 cm^{-1} avec un épaulement à 1420 cm^{-1} . A 300°C, cette raie comporte trois maxima à 1420, 1480 et 1560 cm^{-1} avec un épaulement à 1340 cm^{-1} .

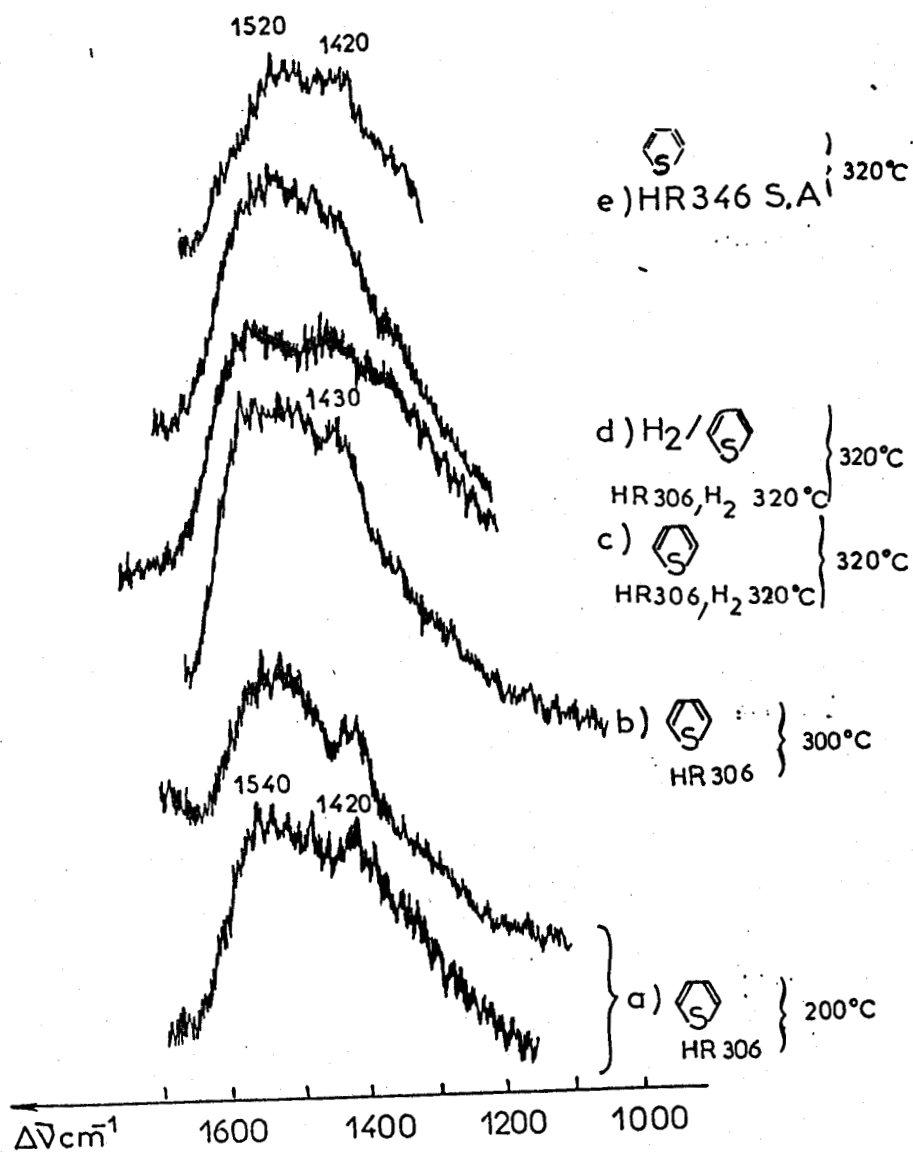


FIGURE III.13. : Spectres Raman de catalyseurs en interaction avec le thiophène

- a) Thiophène + HR 306 (200°C) b) a) à 300°C
 c) Thiophène + HR 306 (H₂/320°C) d) H₂/ Thiophène + HR 306
 (H₂/320°C)

e) Thiophène + HR 346 sulfuré (A)

(Les spectres sont enregistrés alors que l'échantillon est maintenu à sa température de traitement)

I.B.3 - Adsorption à 300°C sur catalyseur réduit
(HR 306) -

Si le catalyseur a été réduit préalablement à 300°C, nous observons, après admission du thiophène, un spectre semblable à celui du thiophène adsorbé sur le précurseur oxyde (Figure III.13c). Ce résultat n'est pas modifié si on a admission simultanée de thiophène et d'hydrogène sur le catalyseur préréduit à 300°C (Figure III.13d) ($P_{H_2}/P_{H_2S} = 1,2 \times 10^{-2}$).

Si cette admission simultanée de thiophène et d'hydrogène a lieu sur le catalyseur réduit à 500°C durant 12 heures, le spectre Raman met en évidence (Figure III.14) du coke (1600 et 1350 cm^{-1}) et la forme activée sous vide du catalyseur (1000 et 840 cm^{-1}), mais ne comporte pas, en accord avec des études S.P.X., les raies caractéristiques du thiophène chimisorbé.

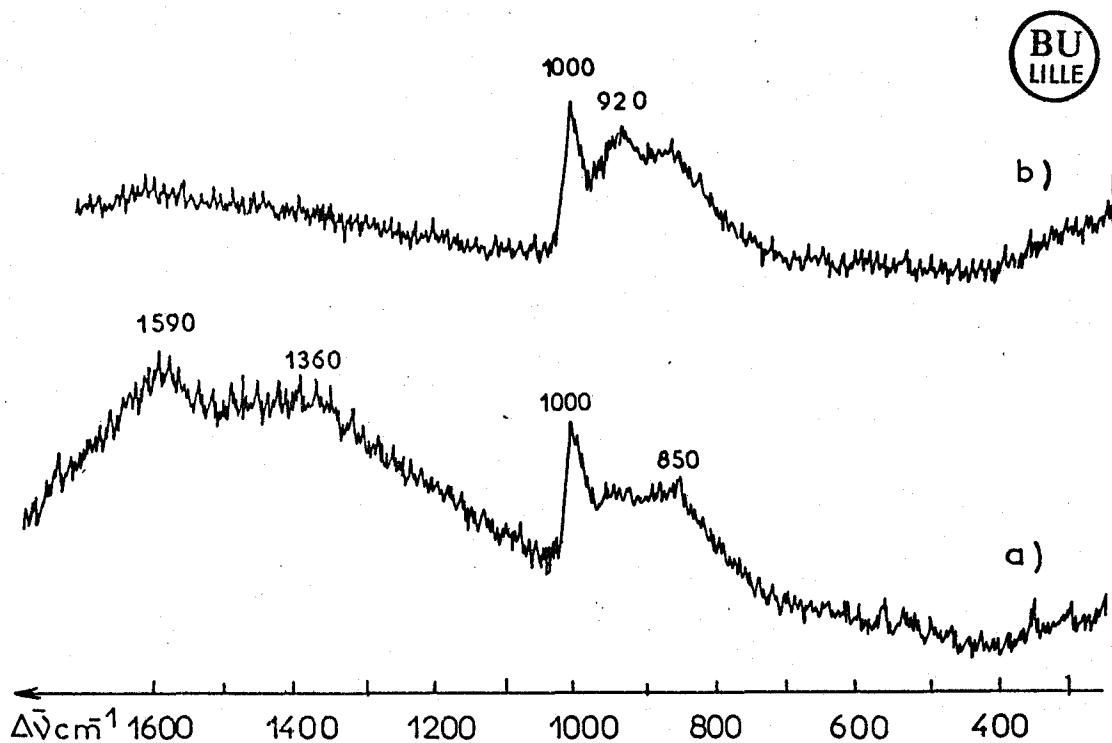


FIGURE III.14. : Spectres Raman du Thiophène adsorbé sur catalyseur préréduit à 500°C (résolution spectrale 5 cm^{-1})

a) NiMoII ,3

b) HR 306

Il est par contre impossible de caractériser, par spectrométrie Raman, la sulfuration du catalyseur qui se produit alors.

I.B.4 - Adsorption sur catalyseur sulfuré (HR 346) -

La même espèce chimisorbée est caractérisée, en spectrométrie Raman, si le thiophène est admis sur ce catalyseur sulfuré chauffé à 320°C, alors qu'elle ne l'est pas sur MoS₂ (Figure III.13e).

I.C - Discussion -

Il faut d'abord remarquer que les bandes larges observées vers 1500 cm⁻¹ correspondent précisément à une structure amorphe du carbone⁽⁶⁾. Les asphaltènes qui contiennent des hétéroatomes, en particulier du soufre, présentent un spectre Raman assez semblable à celui des graphites désorganisés avec une raie principale à 1590-1610 cm⁻¹ et une raie faible vers 1350 cm⁻¹ (Figure III.15). Aussi, les bandes larges observées peu-

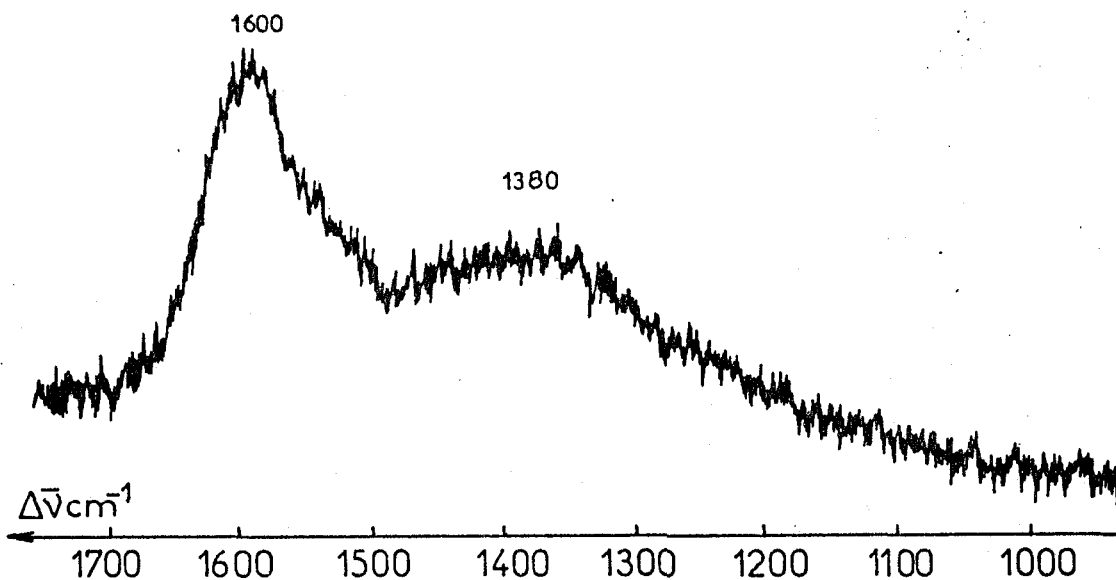


FIGURE III.15. : Spectre Raman de l'Asphaltène BOSCAN
(Résolution spectrale 5 cm⁻¹)

vent-elles correspondre à des entités polymériques type coke comportant des hétéroatomes et donc des entités similaires à celles préconisées par MASSOTH pour l'adsorption sur catalyseur sulfuré. Celles-ci existeraient donc également sur les précurseurs oxydes. Une analyse fine des bandes est difficile, cependant la comparaison des résultats obtenus après différents traitements permet de supposer l'existence d'au moins deux

espèces de ce type. Ce thiophène adsorbé par le cycle est fortement modifié, car les modes d'élongation des liaisons C-H ne sont pas observés. Une des espèces caractérisées ici peut correspondre alors à la forme chimisorbée détectée en S.P.X., où le soufre est fortement perturbé.

Conclusion :

Ces expériences mettent en évidence l'existence d'un polymère thiophénique dont le spectre Raman présente des similitudes avec celui du carbone amorphe.

II - ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE L'ADSORPTION DE LA PYRIDINE -

II.A - Introduction - Bibliographie -

La spectroscopie I.R. a été employée pour caractériser la pyridine adsorbée et donc l'acidité de la surface des catalyseurs. La pyridine peut s'adsorber sur un support par le doublet non-liant de l'azote sur les sites de LEWIS ou par interaction avec les groupements hydroxyles de surface. Les premières études^(7,8), par spectroscopie Raman, caractérisaient les différents modes d'adsorption sur zéolithes, silice ou alumine (Tableau III.1).

TABLEAU III.1

Pyridine liquide	991 cm ⁻¹	1033 cm ⁻¹	3060 cm ⁻¹
Pyridine liée par pont hydrogène	996-1005 cm ⁻¹	1032-1040cm ⁻¹	3064-3072 cm ⁻¹
Ion pyridinium	1007-1015 cm ⁻¹	1025-1035cm ⁻¹	3090-3105 cm ⁻¹
Pyridine adsorbée "type Lewis"	1018-1028 cm ⁻¹	1040-1050cm ⁻¹	3072-3087 cm ⁻¹

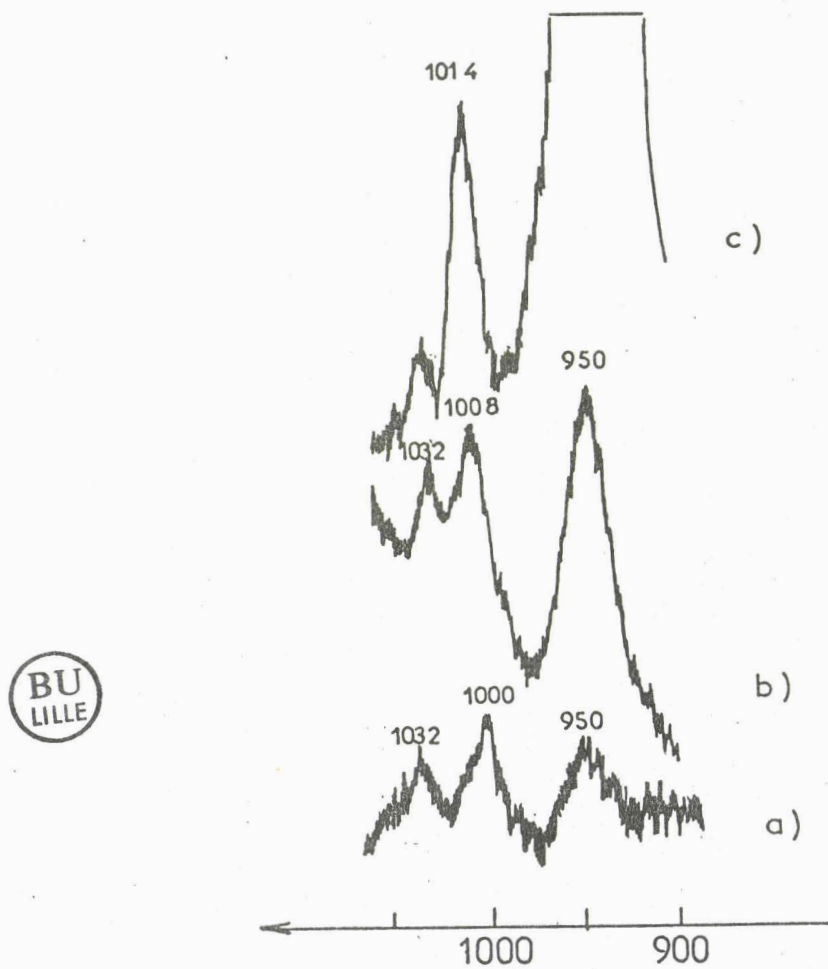


FIGURE III.16. : Spectres Raman de la pyridine chimisorbée
(résolution spectrale 6 cm^{-1})

a) sur catalyseur MoI,3

b) sur catalyseur MoI,7

c) sur catalyseur CoMoI,2

Les raies Raman de la pyridine chimisorbée sur alumine sont larges, élargissement qu'HENDRA⁽⁹⁾ explique par une distribution des sites d'acidité et (ou) par une relaxation. D'autres auteurs caractérisèrent, par spectrométrie Raman, l'adsorption sur NiO, en particulier :

- sur NiO monocristal activé à 20°C sous 10^{-5} Torr, par une raie à 1007 cm^{-1} ⁽¹⁰⁾,
- sur NiO déposé sur Vycor glass dégazé à 60°C, par une raie à 1010 cm^{-1} ⁽¹¹⁾.

Déposer du molybdène seul ou associé à un promoteur (cobalt ou nickel), modifie alors l'acidité de surface du support. Aucune étude par spectrométrie Raman de l'adsorption sur catalyseurs n'était publiée au départ de ces travaux. Les résultats obtenus ici seront confrontés aux études de CHENG parues en 1980⁽¹²⁾ et concernant la caractérisation par spectrométrie Raman de la chimisorption de la pyridine sur des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préalablement activés sous vide (10^{-5} Torr) à 25°C durant deux heures.

II.B - Adsorption -

II.B.1 - Adsorption sur alumine -

Cet échantillon n'a pas été activé avant l'adsorption et les sites de LEWIS sont bloqués par l'eau, aussi n'observe-t-on que la raie caractéristique de la pyridine chimisorbée par "pont hydrogène".

II.B.2 - Adsorption sur catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -

Résultats Raman :

Dans tous les cas, le spectre de la pyridine physisorbée, identique à celui de la phase liquide, est observé. Cette adsorption peut être éliminée par purge à l'azote. Aux faibles teneurs en molybdène sont mises en évidence la chimisorption sur alumine ($\bar{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$), ainsi qu'une raie faible à 1008 cm^{-1} (Figure III.16). Lorsque la teneur en molybdène croît (MoI.7), le spectre présente une raie dissymétrique à 1008 cm^{-1} , une raie faible à 1032 cm^{-1} , ainsi que la raie à 952 cm^{-1} du catalyseur, raies qui n'apparaissent pas si ce catalyseur est préalablement activé sous vide (4 heures à 20°C sous 4.10^{-5} Torr).

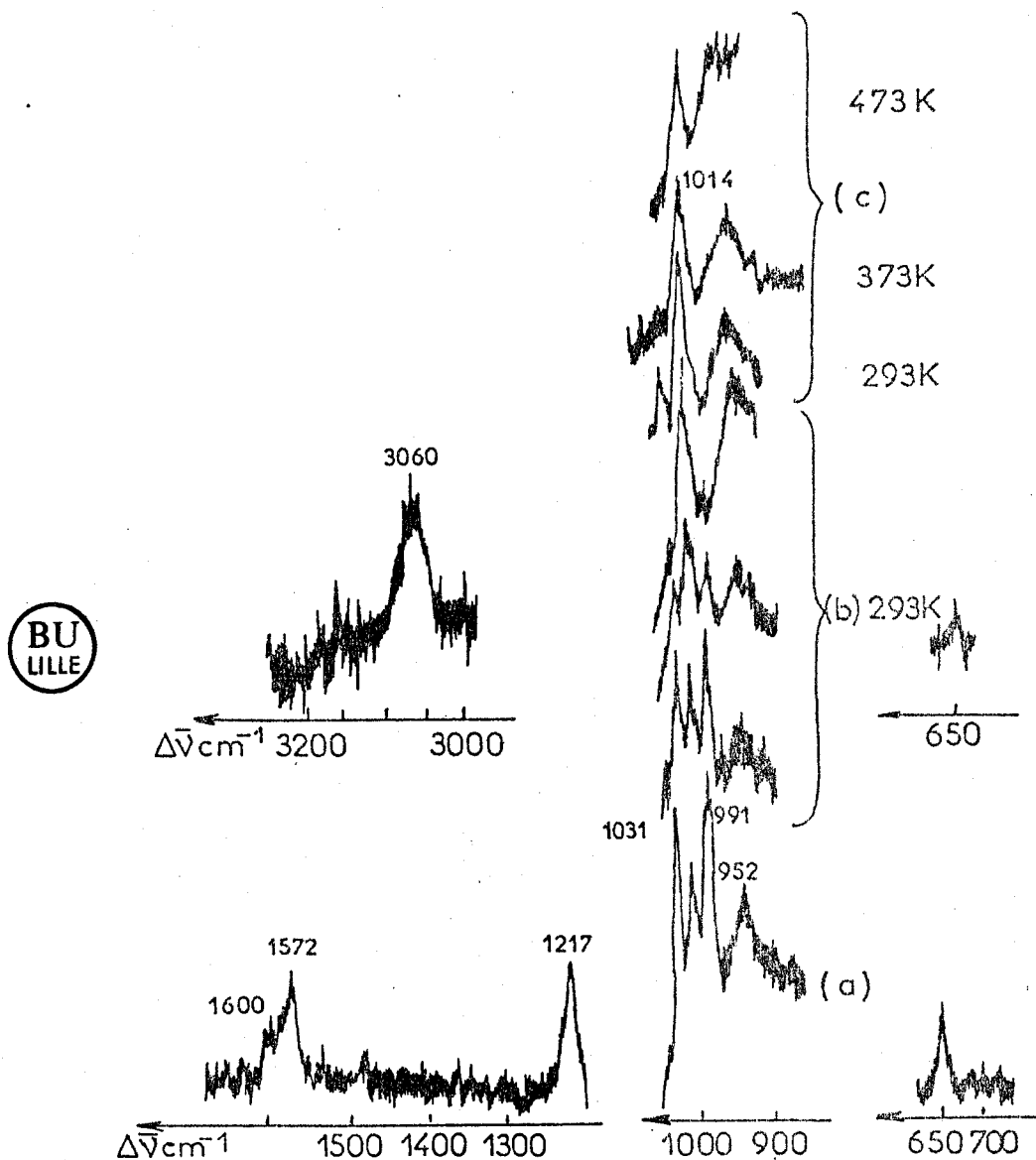


FIGURE III.17. : Spectres Raman de la pyridine adsorbée sur le catalyseur HR 346 (résolution spectrale 6 cm^{-1})

a) Adsorption à 20°C

b) Après purge à l'azote du système "a" en fonction du temps

c) Après chauffage

Discussion :

Par référence aux travaux de HENDRA, les raies à 1008 cm^{-1} et 1032 cm^{-1} sont corrélées au mode de vibration d'une espèce chimisorbée sur site de type Brönsted. Cette adsorption confirme ainsi l'existence des groupements ($\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OH}$) sur les précurseurs oxydes. Pour les teneurs élevées, le spectre de la pyridine chimisorbée sur alumine n'est plus observé, absence qui peut s'expliquer par la bonne répartition du molybdène à la surface de l'alumine. Par contre, CHENG et SCHRADER l'observent encore pour un échantillon aux caractéristiques semblables, ce qui correspond probablement à une mauvaise dispersion du molybdène, confirmée d'ailleurs par la présence de MoO_3 libre, non observé dans notre cas (820 cm^{-1}).

Les expériences d'activation sous vide ont permis de montrer que ce traitement consistait en une dehydroxylation de la surface et de ce fait justifie la non observation de la pyridine chimisorbée "type Brönsted". C'est d'ailleurs probablement à cause d'un dégazage insuffisant que CHENG peut encore caractériser ce type de chimisorption. Il met également en évidence la chimisorption de type Lewis par une raie à 1018 cm^{-1} , non identifiée ici du fait de la bonne dispersion du molybdène.

II.B.3 - Absorption sur catalyseurs CoMo, NiMo, NiW -

Résultats Raman :

La même raie à 1014 cm^{-1} caractérise la chimisorption de la pyridine sur ces trois catalyseurs (Figure III.16 et 17). Les étapes de l'adsorption peuvent être directement suivies en spectrométrie Raman. L'espèce chimisorbée ($\bar{\nu} = 1014 \text{ cm}^{-1}$) apparaît avant la physisorption ($\bar{\nu} = 991$ et $\bar{\nu} = 1031 \text{ cm}^{-1}$), physisorption éliminable par une purge à l'azote ou par une augmentation de l'énergie Laser. Cette chimisorption est encore détectée si l'échantillon est chauffé à 200°C , mais après chauffage à 300°C la fluorescence est trop importante pour la détecter. Aucune espèce chimisorbée n'est mise en évidence après activation à 500°C (10^{-2} torr) ou réduction à 300°C du catalyseur NiMoII.3.

Discussion :

La raie à 1014 cm^{-1} correspond à une chimisorption de type Brönsted sur les groupements $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OH}$. La valeur plus élevée, comparée au cas des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, permet de considérer que l'interaction est plus forte dans le cas des catalyseurs CoMo , NiMo , ce qui concorde avec leur facilité plus grande de calcination par irradiation Laser. On peut dès lors considérer que le promoteur augmente l'acidité de ces groupements $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OH}$.

Des raies de faible intensité sont également observées dans le cas des $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ vers $1000\text{-}1008 \text{ cm}^{-1}$. Deux interprétations sont possibles :

- Chimisorption de type pont hydrogène sur l'alumine non couverte par la phase polymolybdate ($\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$).
- Inhomogénéité de la phase $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}$ conduisant à observer une chimisorption analogue au cas des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1008 cm^{-1}). Cette inhomogénéité avait d'ailleurs été mise en évidence lors de l'étude Raman du catalyseur CoMoI.2 ($\nu = 938$ et $\nu = 952 \text{ cm}^{-1}$).

La non observation de la chimisorption de type Brönsted sur catalyseur réduit confirme les études I.R. de HALL⁽¹³⁾. Dans ce cas, les groupements $\text{Mo}^{\text{V}}\text{OH}$, supposés présents après une réduction dans des conditions douces, sont d'acidité trop faible pour permettre la chimisorption de la pyridine.

II.C - Conclusion -

L'ensemble de ces résultats confirme donc l'existence sur les précurseurs oxydes $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de groupements hydroxyles associés au molybdène dont la nature est modifiée par l'introduction du promoteur.

L'étude par spectroscopie Raman de la pyridine chimisorbée sur le catalyseur HR 354 permet de plus de supposer des groupements similaires pour ces catalyseurs au tungstène supporté sur alumine, à savoir : $\text{WO}(\text{OH})$ (Figure III.18).

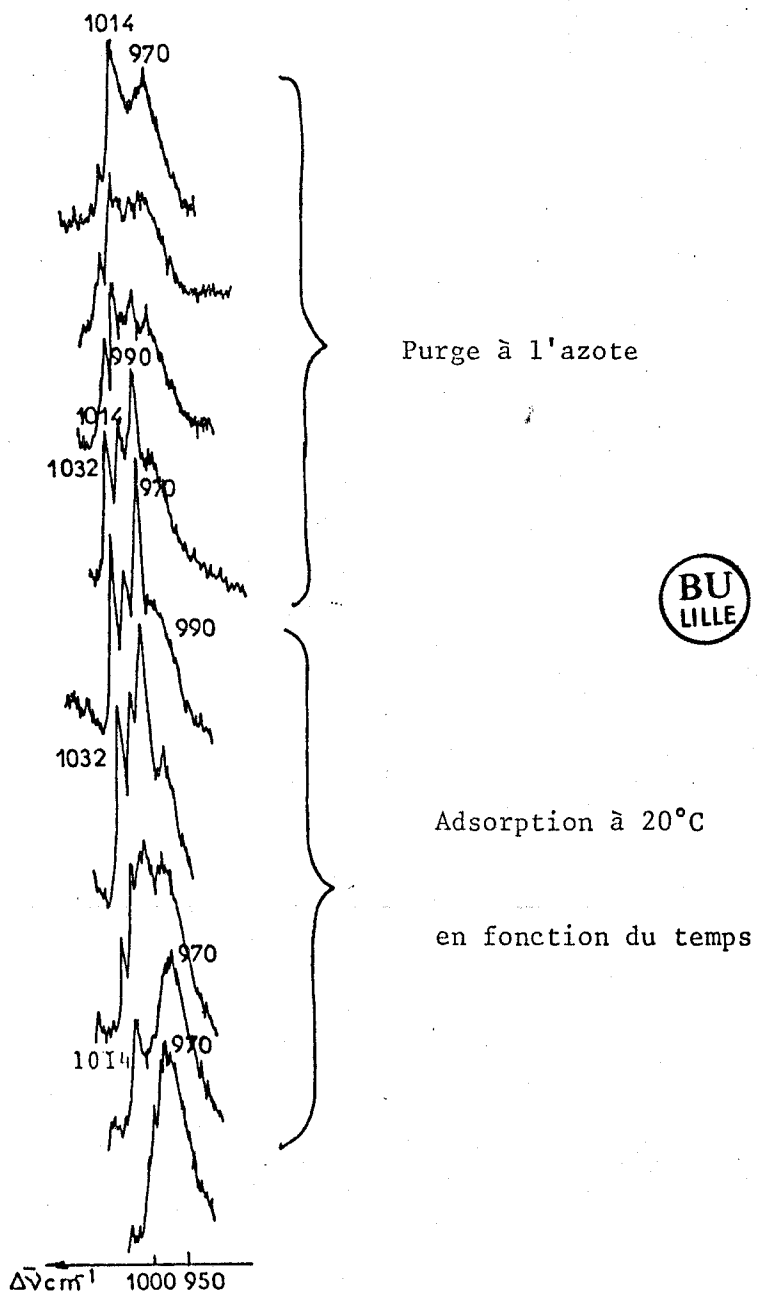


FIGURE III.18. : Spectres Raman de l'adsorption de la Pyridine sur le catalyseur HR 354 (Résolution spectrale 6 cm^{-1})

III - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE L'ADSORPTION DE PORPHYRINE -

III.A - Introduction -

Une opération de démétallisation est nécessaire pour traiter les bruts à haute teneur en vanadium et nickel. Ces métaux sont présents sous forme de composés organométalliques, en particulier des métalloporphyrines^(14,15) que l'on retrouve dans la fraction asphalténique. Lors de l'hydrorafinage, ils se déposent et désactivent le catalyseur^(16,17). Une des solutions consiste à disposer un réacteur de démétallisation en amont du réacteur d'HDS ; ce réacteur est chargé d'un catalyseur à faible prix et de configuration poreuse spécialement étudiée pour retenir les métaux. Plus simplement, celui-ci peut être placé dans les lits supérieurs du réacteur d'HDS pour en protéger le coeur ; en effet, KUBICKA⁽¹⁸⁾ et MOSBY⁽⁹⁾ ont montré que ces métaux se concentraient en tête de réacteur.

III.B - Caractérisation par spectroscopie Raman des supports -

L'adsorption de porphyrine a été réalisée sur deux catalyseurs :

- un catalyseur CoMo commercial (Filtrol SV 10368 B)
- un catalyseur Mo préparé sur un support de même origine (Filtrol SV 10368 A).

Le spectre du catalyseur commercial présente une raie principale à 943 cm^{-1} , aussi il n'est pas possible de préciser la nature exacte de l'interaction cobalt-molybdène. Dans le second cas, le spectre Raman établit l'existence de systèmes tétraédriques isolés ($\bar{\nu} = 920 \text{ cm}^{-1}$) en dépit de la teneur élevée en molybdène (10% MoO_3), alors que les caractéristiques de ce catalyseur sont identiques à celles des échantillons de la série II étudiés précédemment.

Ces différences peuvent alors s'interpréter de deux façons :

- en conservant le modèle de SCHUIT⁽²⁰⁾, mais dans ce cas l'alumine privilègue une couche, la couche D permettant alors une adsorption en entités tétraédriques isolées.

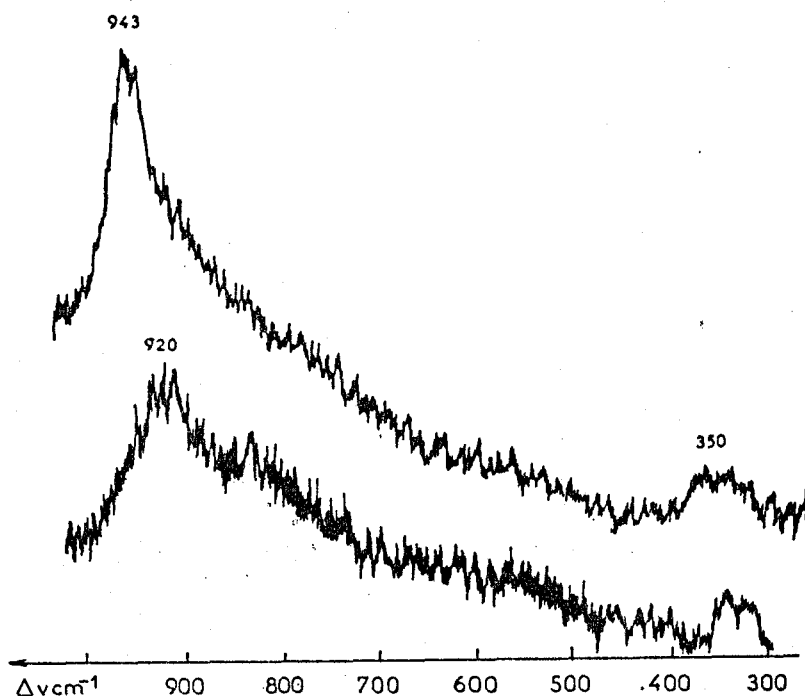


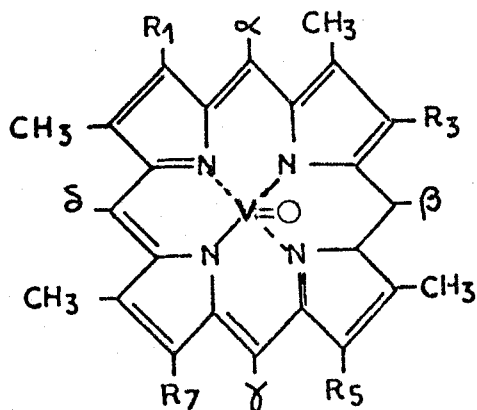
FIGURE III.19. : Spectres Raman des catalyseurs CoMo et Mo/ Al₂O₃ (Filtrol) (Résolution spectrale 5 cm⁻¹)

- en considérant la possibilité d'adsorption sur d'autres faces (110 par exemple).

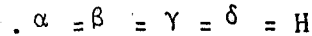
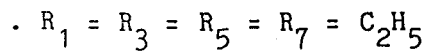
Cette seconde hypothèse est peu plausible car elle oblige à envisager une trop grande proportion de ces faces.

III.C - Etude par spectroscopie Raman des porphyrines -

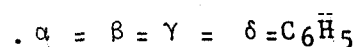
Pour une première étude, la vanadyléthioporphyrine^{*(24)} a été choisie comme molécule modèle :



vanadyléthioporphyrine



vanadyltétraphénylporphyrine



* fourni par le Dr. MORALES (origine : Steam Chemicals Inc.).

Cette molécule présente trois bandes d'adsorption :

- la bande de Soret à 407 nm
- les bandes α et β à 530 et 570 nm.

Si d'autres composés de la même famille (haeme, chlorophylle) ont fait l'objet de nombreux travaux en spectrométrie Raman, seules quelques publications rapportent les résultats obtenus en spectrométrie Raman, à partir de la raie 441 nm d'un Laser He-Cd, pour ces composés vanadylporphyrine. L'étude par spectrométrie Raman de la vanadyléthioporphyrine adsorbée sur catalyseur a été réalisée avec la raie 457,9 nm d'un Laser à argon ionisé. Ce choix a été guidé par l'examen des bandes d'absorption de ces échantillons⁽²²⁾. L'étude en spectrométrie Raman, par cette excitation Laser, du composé pur est alors nécessaire. En effet, il a été montré une dépendance de l'intensité des raies Raman et de leur taux de dépolarisation avec la longueur d'onde excitatrice. Cette étude a été ensuite étendue à la VOTPP.

L'emploi de la microsonde a permis de ne pas utiliser la technique de dilution dans KBr, couramment employée avec ce type de composé pour éviter leur dégradation sous irradiation Laser. A très forte énergie Laser, cette décomposition est d'ailleurs observée car le spectre Raman présente alors une bande large vers 1600 cm^{-1} , ainsi que la raie caractéristique de V_2O_5 (995 cm^{-1}).

Une porphyrine métallique appartient au groupe de symétrie D_{4h} et possède 35 vibrations normales dans le plan de symétrie (A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g}), mais la spectroscopie Raman de résonance permet d'observer de façon prédominante les vibrations du squelette porphyrinique. Une attribution de certaines raies caractéristiques des modes de vibration, des liaisons du squelette est possible à partir des données de la littérature. Les principales raies ont été classées par SPIRO⁽²⁵⁾ : (Figure III.20).

- Bande A : observée ici à 1370 cm^{-1} ; elle correspond à un mode de vibration de la liaison C-N.
- Bandes C et D : observées dans le domaine spectral vers 1570 cm^{-1} , dont le glissement indique une déformation du cycle tétrapyrrolique intervenant lorsque la position du métal par rapport au plan tétrapyrrolique est modifiée⁽²⁵⁾.

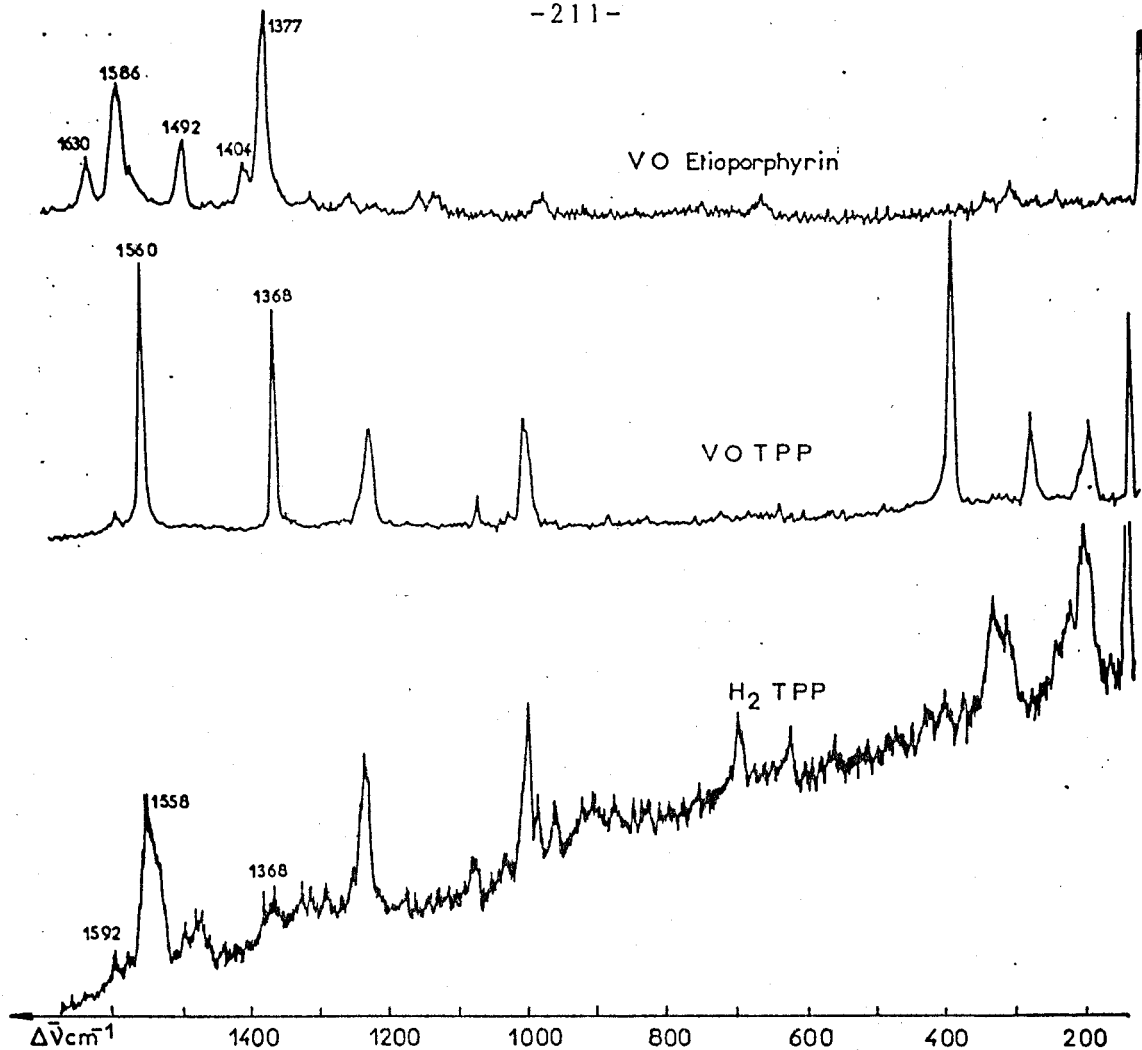


FIGURE III.20 : Spectres Raman des composés porphyriniques
(résolution spectrale 4 cm^{-1})

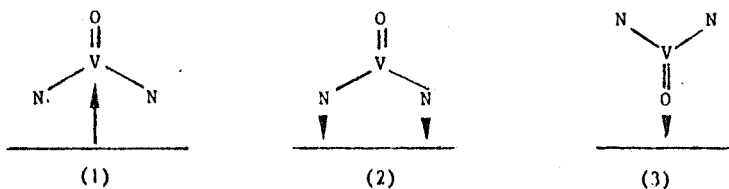
En spectroscopie I.R., le mode d'élongation de la liaison V=O s'observe à 995 cm^{-1} . Celui-ci n'est probablement pas mis en évidence en spectroscopie Raman de résonance et les raies observées dans ce domaine spectral correspondent plutôt aux vibrations du squelette porphyrinique.

III.D - Adsorption -

Les échantillons étudiés, dont la préparation est décrite dans la référence⁽²²⁾, ont été fournis par le Dr. MORALES de l'INTEVEP.

Plusieurs modes d'adsorption sont possibles :

Type Lewis



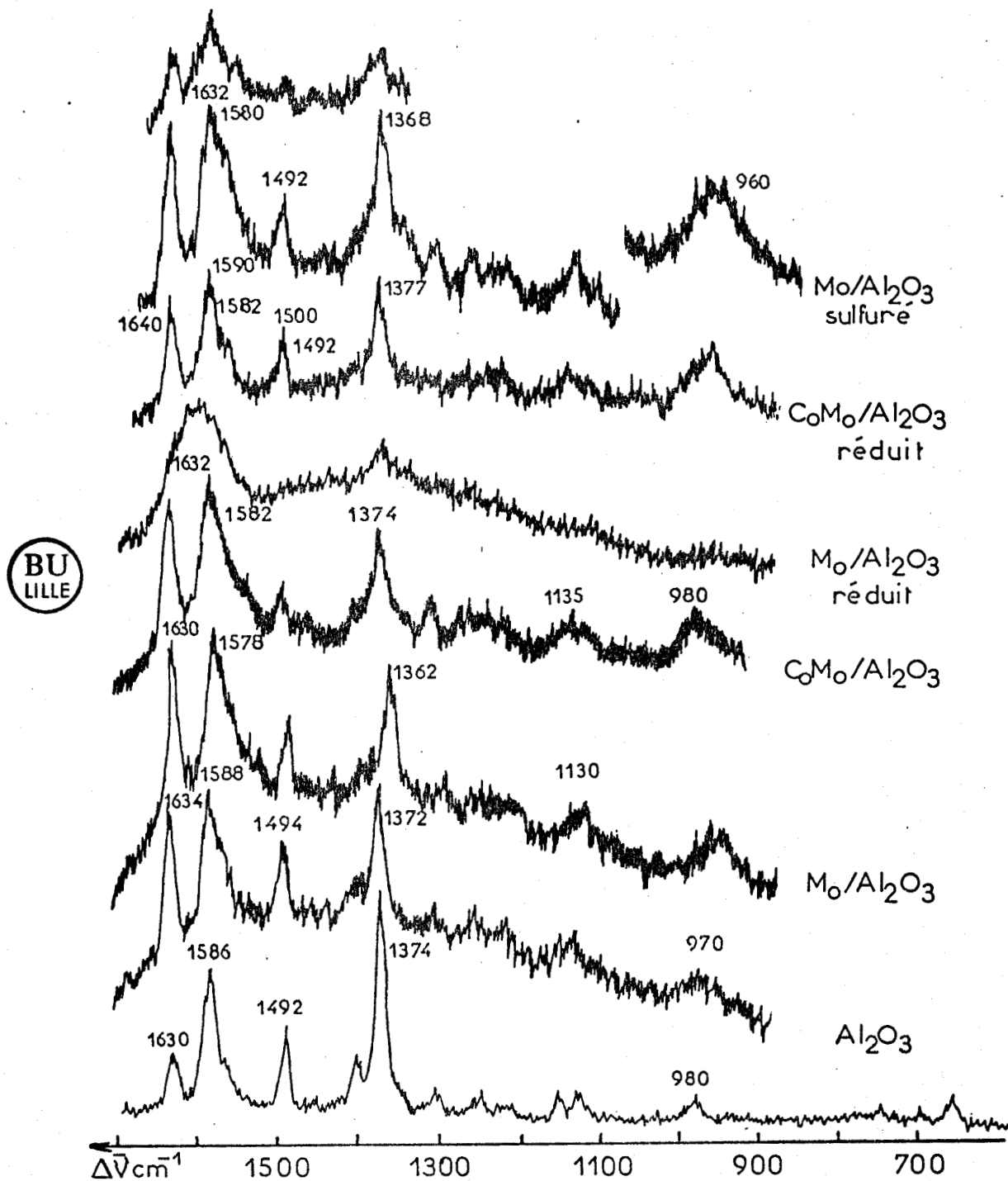
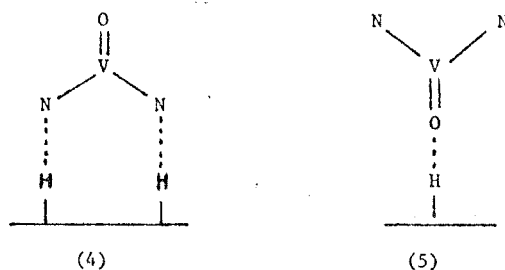


FIGURE III.21. : Spectres Raman de la VO Etiochlorophylline adsorbée (Résolution spectrale 4 cm⁻¹)

Type Brönsted



Après adsorption sur l'alumine (Figure III.21), des glissements de raies sont observés, ainsi que des variations d'intensité relative des raies à 1634, 1573 et 1372 cm^{-1} . Ces modifications peuvent s'interpréter de deux façons :

- par une interaction faible avec le support comme l'a supposé MORALES à partir d'une étude U.V.⁽²⁶⁾,
- par la nature bidimensionnelle du film, comme le suggère AROCA pour des films de vanadylphtalocyanine déposé sur verre⁽²⁷⁾.

Le spectre Raman de la porphyrine adsorbée sur le précurseur oxyde $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ montre un glissement de la bande D, caractéristique de la position du métal par rapport au plan (1578 cm^{-1}) permettant de supposer que l'interaction a lieu par le groupement vanadyl. Seules les formes 3 et 5 peuvent cependant être envisagées car MORALES⁽²⁶⁾ a montré que l'adsorbat pouvait encore former un complexe avec la pyridine. Le transfert électronique, intervenant lors de l'adsorption, modifie alors la liaison C-N induisant ainsi un léger glissement de la bande A. Nous pouvons, dès lors, supposer, sur les formes oxydes, une chimisorption de type Brönsted analogue à celle décrite pour la pyridine. L'effet du cobalt n'est pas observable ici car le spectre Raman de la porphyrine adsorbée sur catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est identique à celui observé pour l'adsorption sur catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Si l'adsorption a lieu sur un catalyseur réduit, le spectre présente des analogies avec celui du dication⁽²⁸⁾. L'observation d'une bande large vers 1600 cm^{-1} et d'une raie à 1374 cm^{-1} permet d'envisager une modification du cycle porphyrinique par adsorption. Si nous supposons que seule une chimisorption de type Lewis est possible sur un catalyseur

réduit, le schéma 2 semble compatible avec ces observations par spectrométrie Raman. Dans le cas de l'adsorption sur catalyseur CoMo réduit, on doit envisager une réoxydation du catalyseur car les spectres obtenus sont identiques à ceux obtenus dans le cas de la chimisorption sur le précurseur oxyde.

Lorsque l'adsorption a lieu sur des supports sulfurés, on observe principalement une exaltation et un glissement d'une bande à 960 cm^{-1} pour laquelle différentes attributions sont possibles :

- mode de vibration du cycle porphyrinique
- mode d'élongation d'une liaison V=O
- mode de vibration de la liaison Mo=O du catalyseur réoxydé.

Conclusion :

Cette étude préliminaire démontre la possibilité d'application de la spectrométrie Raman pour la caractérisation des porphyrines adsorbées. Une étude comparative menée avec d'autres porphyrines est maintenant nécessaire.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) N.T. TAM, R.P. COONEY, G. CURTHOYS et J. COLLOID
Interf. Sci. **51**, 340 (1975).
- (2) D.E. NICHOLSON
Anal. Chem. **34**, 371 (1962).
- (3) L. PETRAKIS et F.E. KIVIAT
J. Phys. Chem. **80**, 606 (1976).
- (4) F.E. MASSOTH et R. RAMANCHANDRAN
Can. J. Chem. Eng. **60**, 17 (1982).
- (5) P. DUFRESNE
Thèse de Docteur-Ingénieur, LILLE (1981).
- (6) S.A. SOLIN et N. WADA
Inst. Phys. Conf. Ser. **43**, Chapter 21, p. 721 (1979).
- (7) P.J. HENDRA, J.R. HORDER et E.J. LOADER
J. Chem. Comm. 563 (1970).
- (8) P.J. HENDRA, I.D.N. TURNER, E.J. LOADER et M. STACEY
J. Chem. Phys. **78**, 300 (1974).
- (9) J. HEAVISIDE, P.J. HENDRA, S.O. PAUL, J.J. FREEMAN et R.M. FRIEDMAN
Appl. Spect. **35**, 2, 220 (1981).
- (10) D.M. ADAMS, I.R. GARDNER et N.D. PARKYNS
J. Catal. **45**, 145 (1976).
- (11) H. YAMADA et Y. YAMAMOTO
VIII Conférence Internationale en Spectroscopie Raman

- (12) C.P. CHENG et G.L. SCHRADER
Spect. Lett. 12, 857 (1979).
- (13) K.I. SEGAWA et W.K. HALL
J. Catal. 76, 133 (1982).
- (14) O.A. LARSON et H. BEUTHER
Prep. Am. Chem. Soc. Div. Petr. II, 2, B. 95 (1966).
- (15) J.P. DICKIE et T.F. YEN
Anal. Chem. 39, 1847 (1967).
- (16) T. OHTSUKA
Catal. Rev. Sci. Eng. 16, 2, 291 (1977).
- (17) M. HOUALLA, N.K. NAG, A.V. SAPRE, D.H. BRODERICK et B.C. GATES
Aich. E. J. 24, 6, 1015 (1978).
- (18) R.J. CIR KUBIKA, V. NOVAK et J. VEPREK
Brennst. Chem. 49 (10), 308 (1968).
- (19) J.F. MOSBY, G.B. HOCKSTRA, T.A. KLEINHANZ et J.M. SROKA
Hydrocarbon Process 52, 5, 93 (1973).
- (20) G.C.A. SCHUIT et B.C. GATES
A.I. Che. J. 19, 417 (1973).
- (21) K.N. SOLOVYA, N.M. KSENOFONTOVA, S.F. SHKIRMAN et T.K. KACHURA
Spect. Lett. 6 (8), 455 (1973).
- (22) A. MORALES et R. GALIASSO
Fuel. 3142 (1981).
- (23) D.W. COLLINS, P.M. CHAMPION et D.B. FITCHEN
Chem. Phys. Lett[. 40, 416 (1976).
- (24) J.G. SPIRO et T.C. STRECHAS
J.A.C.S. 96, 338 (1974).
- (25) R. FELTON, N.T. YU, D.C. O'SHEA et J.A. SHELNUK
J.A.C.S. 96, 3675 (1974).
- (26) A. MORALES
soumis à J. Catal.
- (27) R. AROCA et R.O. LOUFTY
"International Conference on Raman Spectroscopy", Bordeaux, p. 139
(1980).

(28) N.M. KSENOFONTOVA, V.G. MASLOV, A.N. SIDOROV et YA S. BOBOVICH
Opt. Spect. 40, 5, 462 (1976).

I.V. ALEKSENDROV, N.P. YELETSKI et A.N. SIDOROV
Biofizika 25, 3, 379 (1980).

--oooOooo--

CONCLUSION GENERALE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

L'apport de la spectrométrie Raman à une meilleure connaissance des catalyseurs d'hydrotraitement était à l'origine de ce travail. Pour cela, nous avons d'abord mené une étude systématique des précurseurs oxydes à l'air suivant les teneurs en éléments déposés.

Nous avons précisé l'adsorption du promoteur sur alumine et mis en évidence l'adsorption différente du nickel et du cobalt, celui-ci se localisant dans les sites tétraédriques de la dernière couche de l'alumine, alors que le nickel se situe en position octaédrique et tétraédrique en croissance épitaxiale.

Dans le cas des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, nous observons, suivant les teneurs croissantes en Mo, trois stades d'adsorption : formation de tétraèdres isolés, puis formation d'une phase polymolybdate bidimensionnelle avant l'apparition de MoO_3 libre.

Quelle que soit la teneur, nous avons mis en évidence une transformation réversible par activation sous vide ou calcination permettant de supposer l'existence sur les précurseurs à l'air de groupements $\text{Mo}(\text{O})-\text{OH}$, qui ont été caractérisés par chimisorption de pyridine. Une faible réduction préserve alors la phase bidimensionnelle et introduit des groupements $\text{MoV}-\text{OH}$. L'acidité est dans ce cas faible puisque nous n'avons pu y caractériser la chimisorption de type Brønsted de la pyridine. Ce polymère est également préservé par la sulfuration, qui conduit à la formation d'une monocouche de MoS_2 .

Lorsque le promoteur est introduit, nous caractérisons une interaction forte avec le Mo dans le cas des catalyseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, conduisant à la formation d'une phase de stoechiométrie particulière, dont le spectre est caractéristique de la phase "[a]" CoMoO_4 . Pour les catalyseurs $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, préparés par voie successive, nous devons considérer que le promoteur modifie peu la phase polymolybdate définie pour les catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cependant, nous montrons dans les deux cas, à partir des spectres des échantillons calcinés ou dégazés, que le promoteur modifie le vibrateur $\text{Mo}=\text{O}(\text{OH})$, mais nous ne pouvons pas définir la localisation exacte du promoteur. L'interprétation des résultats obtenus après sulfuration permet d'envisager la formation de petits cristallites bidimensionnels dont la division serait favorisée par le promoteur.

Si la sulfuration par le thiophène n'a pu être mise en évidence par spectrométrie Raman, nous avons pu caractériser l'adsorption du thiophène sur les catalyseurs, adsorption qui conduit à la formation d'un polymère thiophénique condensé.

Ces résultats démontrent que la spectrométrie Raman, technique d'analyse moléculaire, a permis une nouvelle définition moléculaire de ces catalyseurs supportés. Ces études ont été rendues possibles grâce au développement des techniques Raman réalisées au L.A.S.I.R..

La spectrométrie Raman n'est cependant pas une technique de surface ; de plus elle ne permet pas une analyse quantitative aisée, aussi est-il nécessaire d'y associer, pour l'étude des catalyseurs, d'autres techniques, telles les spectroscopies de photoélectrons induits par R.X. (S.P.X.) et d'ions rétrodiffusés (I.S.S.).

Au terme de ce travail, de nombreuses questions restent posées :

- rôle exact du promoteur
- nature des liaisons avec le support, en particulier pour les catalyseurs sulfurés.

Deux grandes directions, pour poursuivre ce travail, se présentent:

- La première concerne des études complémentaires en spectrométrie Raman des catalyseurs étudiés. En particulier, les études de réduction et de sulfuration doivent être poursuivies pour tenter d'en définir le mécanisme. Il faut également envisager l'extension à d'autres catalyseurs, notamment ceux à base d'oxyde de tungstène supporté. De façon plus prospective, on peut penser que la méthode gagnerait si une étude plus fondamentale de la vibration des monocouches et des microcristallites était réalisée.
- Enfin, la seconde direction concerne les études d'adsorption de porphyrines dont nous n'avons abordé que la faisabilité dans ce mémoire.

A ce jour, ce travail a conduit aux publications suivantes :

E. PAYEN, J. BARBILLAT, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE

X-Ray photoelectron and Raman spectroscopies comparative studies of supported molybdenum cobalt and cobalt molybdenum catalysts

Spectrosc. Lett. 11, 12, 997 (1978).

E. PAYEN, J. BARBILLAT

Etude de catalyseurs d'hydrodésulfuration par microsonde Raman "MOLE"

Actualité Chimique 5, 60 (1980).

P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE

Study of NiMo/ γ Al₂O₃ catalysts by X-Ray photoelectron and Raman spectroscopy. Comparison with CoMo/ γ Al₂O₃ catalysts

J. Phys. Chem. 85, 2344 (1981).

E. PAYEN, M.C. DHAMELINCOURT, P. DHAMELINCOURT, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE

Study of Co(or Ni)-Mo oxide phase transformation and hydrodesulfuration catalysts by Raman microprobe equipped with new cells.

Appl. Spectrosc. 36, 1, 30 (1982).

J. GRIMBLOT, E. PAYEN et J.P. BONNELLE

Investigation of coprecipitated NiO-MoO₃ catalysts by X-Ray diffraction, XPS, Laser Raman and IR spectroscopy

Proceedings of the IV Intern. Congress on Molybdenum Golden, U.S.A., H.F. BARRY and P.C.H. MITCHELL Ed., p. 261, (1982).

J. GRIMBLOT et E. PAYEN

An example of complementarity of two techniques XPS and Laser Raman spectroscopy to characterize hydrotreating catalysts.

Surface and Properties Catalysis by non Metals. J.P. BONNELLE, D. DELMON, E. DEROUANE Eds., Reidel Publishing Company, p. 189 (1983).

A. MORALES, N.P. MARTINEZ, J. LAINE, E. PAYEN et J. GRIMBLOT

Correlation between HDS or HDV activity with spectroscopic characterization of molybdenum-alumina and cobalt-molybdenum alumina catalysts modified by extraction

Applied Catalysis 6, 329 (1983).

S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE, E. PAYEN, H. TOULHOAT et Y. JACQUIN

Preparation of CoMo and NiMo/ γ Al₂O₃ catalysts by pH regulation of molybdenum solution. Characterization of supported species and hydrogenation activities.

Applied Catalysis 7, 91 (1983).

--oooOooo--

ANNEXES

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Le but de ces annexes est de rappeler brièvement les méthodes expérimentales utilisées pour établir les résultats exposés dans ce mémoire.

ANNEXES

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

ANNEXE I : PARTIE EXPERIMENTALE

I - SPECTROMETRIE CLASSIQUE

II - MICROSONDE

II.A - Description

II.A.1 - Eclairage

II.A.2 - Monochromateur

II.A.3 - Système de détection

II.B - Modes d'utilisation

II.B.1 - Modes spectre

II.B.2 - Mode image

II.C - Application à l'analyse des catalyseurs

III - CELLULES -

III.A - Adaptation de cellules commerciales

III.B - Cellule catalytique

III.B.1 - Caractéristiques techniques

III.B.2 - Caractéristiques optiques

III.B.3 - Traitement du signal

IV - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR R.X. -

BIBLIOGRAPHIE

.../...

ANNEXE II : PREPARATION DES ECHANTILLONS

I - COMPOSES TEMOINS

I.A - Oxydes de cobalt

I.B - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4 - ZnCo_2O_4

II - PREPARATION ET CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS -

II.A - Série I

II.A.1 - Support

II.A.2 - Imprégnation

II.B - Série II

II.B.1 - Support

II.B.2 - Imprégnation

II.B.3 - Catalyseur industriel

II.C - Catalyseur CoMo/SiO_2

III - SULFURATION -

III.A - Les différentes méthodes de sulfuration

III.A.1 - Sulfuration A

III.A.2 - Sulfuration B

III.A.3 - Sulfuration C

III.A.4 - Sulfuration D

III.A.5 - Résumé des différentes méthodes de sulfuration

III.B - Sulfure de cobalt

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

--0000000--

Deux techniques ont été employées au cours de ce travail pour l'obtention des spectres Raman :

- la spectrométrie classique
- la microsonde moléculaire "MOLE".

I - SPECTROMETRIE CONVENTIONNELLE -

Les spectres Raman ont été enregistrés avec le spectromètre Raman Ramanor HG 2 (JOBIN YVON) dont l'optique de transfert a été remplacée par une optique collectrice à grande ouverture et fort grossissement (f : 25 mm, O : 0,95). CHAPPUT et ROUSSEL⁽¹⁾ ont montré que cette modification permet de collecter davantage de lumière diffusée et ainsi de diminuer l'énergie Laser au niveau de l'échantillon. La précision des nombres d'onde relevés est au mieux de 3 cm^{-1} .

II - MICROSONDE -

II.A - Description -

La microsonde moléculaire à effet Raman⁽²⁾ est un instrument dont les principaux éléments constitutifs sont les suivants : (Figure 1)

- un microscope optique
- une optique de transfert
- un double monochromateur à réseaux holographiques concaves
- un système de détection monocanal ou multicanal.

Monochromateur double à réseaux holographiques concaves

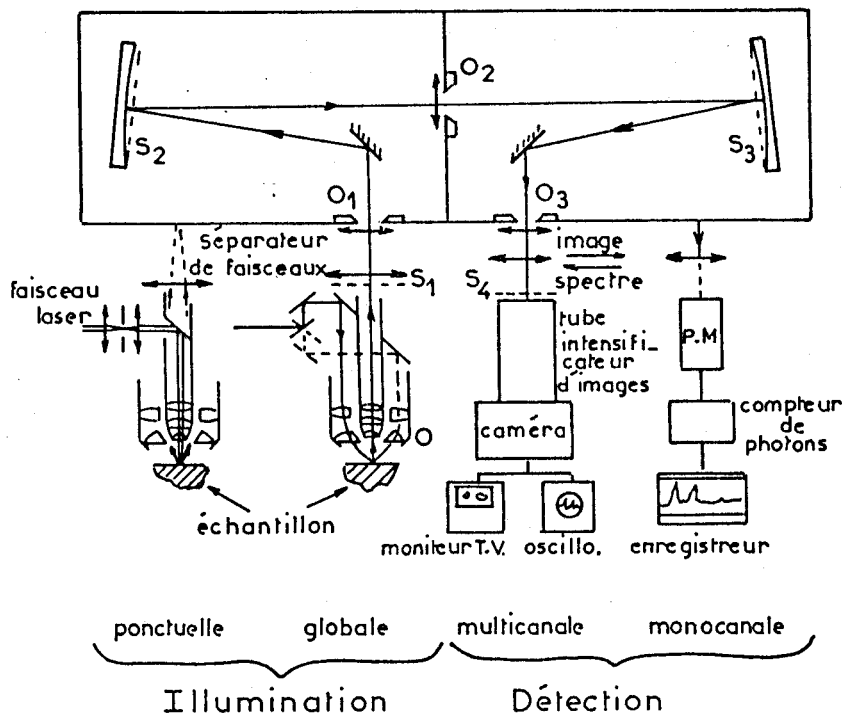


FIGURE 1 : Schéma optique simplifié rappelant le principe des principaux modes de fonctionnement

II.A.1 - Eclairage -

L'éclairage de l'échantillon se fait par l'objectif du microscope (Figure 1). Deux modes sont alors possibles :

- éclairage global de la surface
- éclairage ponctuel.

- ECLAIREMENT GLOBAL -

La focalisation du faisceau Laser s'effectue à l'aide d'un objectif à condenseur annulaire pour l'éclairage en fond noir. Le condenseur focalise le faisceau qui décrit un manchon conique grâce à un système de déviation. On analyse ainsi une zone de plusieurs centaines de microns et la lumière diffusée est collectée par l'objectif. Ce mode d'éclairage n'est pas utilisable si une lame est interposée entre l'objectif et l'échantillon.

- ECLAIREMENT PONCTUEL -

Le faisceau Laser est focalisé sur l'échantillon par l'objectif du microscope qui sert également à collecter la lumière diffusée.

Les dimensions de la tache de focalisation dépendent du grandissement des objectifs employés.

Suivant ce mode "microspectromètre", il est nécessaire de définir la résolution axiale et latérale.

- Résolution latérale -

La limite de résolution d'un objectif est fixée par les phénomènes de diffraction par la relation :

$$r = \frac{2}{u} = \frac{0,66}{O_n}$$

où O_n est l'ouverture numérique.

Ces valeurs ont été calculées pour les objectifs utilisés au cours de cette étude et pour la raie 488 nm.

OBJECTIF	GRANDISSEMENT	TYPE (LEITZ)	O_n	FRONTALE (mm)	r (µm)
Plan Achromats	20 X	PL	0,35	1	0,9
	100 X	NPL	0,90	0,1	0,3
	160 X	PL	0,95	0,08	0,3
	32 X	UTK 50	0,63	5,1	0,5
	32 X	H32X	0,60	5,7	0,5
Fond noir	42	U012	0,55	0,92	0,6

Lors d'études de microstructures supportées, des diffusions multiples du substrat sur les particules peuvent intervenir. Des expériences réalisées⁽³⁾ pour des particules de ZrO_2 , isolées sur alumine, ont montré la validité des estimations théoriques notées dans le tableau précédent.

- Résolution axiale -

Un IRIS, placé dans le plan image, permet de diminuer la lumière ne provenant pas du point focal (support et fluorescence). De plus, celui-ci permet de définir la résolution axiale en jouant le rôle de diaphragme de champ. DHAMELINCOURT a montré qu'une ouverture de l'iris, égale au diamètre de l'image du point, limite la profondeur analysée à 5 μm dans le cas d'un échantillon transparent.

II.A.2 - Monochromateur -

La lumière diffusée est ensuite analysée par un double monochromateur de type Littrow à réseaux holographiques concaves qui peut être utilisé en mode image ou en mode spectre. La dispersion est de 8,7 cm^{-1}/mm pour une longueur d'onde de 500 nm.

II.A.3 - Système de détection -

Deux systèmes de détection sont possibles pour chacun des modes d'éclairement :

- *Détection multicanale* : par un tube intensificateur d'image à trois étages type R.C.A. 4233 PI suivi d'une caméra électronique à bas niveau type S.E.C..

- *Détection monocanale* : par photomultiplicateur à photocathode refroidie par effet Peltier (R.C.A. 31034-S20R), suivi d'un compteur de photons (P.A.R.-1109).

II.B - Modes d'utilisation -

Deux principaux modes de fonctionnement sont utilisés.

II.B.1 - Mode de spectre -

Il y a alors illumination ponctuelle de l'échantillon et détection monocanale ou multicanale. Ce mode permet d'obtenir le spectre Raman de l'échantillon au point de focalisation du Laser. L'iris, placé dans le plan image, élimine la lumière qui ne provient pas du point analysé.

II.B.2 - Mode image -

On a illumination globale de l'échantillon et en sélectionnant grâce au monochromateur une raie raman caractéristique d'un composant de l'échantillon, nous obtenons une image donnant la distribution de ce composant dans l'aire irradiée.

D'autres possibilités de fonctionnement sont également possibles, par exemple la combinaison "éclairage global, mode image, détection monocanale" permet d'obtenir le spectre de l'échantillon sur l'ensemble de la zone irradiée.

II.C - Application à l'analyse des catalyseurs -

Les catalyseurs étudiés ont une diffusion Raman très faible, aussi doit-on choisir la combinaison permettant d'obtenir le maximum de sensibilité, c'est-à-dire le mode spectre avec une détection monocanale. L'emploi d'un objectif de grande ouverture numérique (Leitz N.P.L. achromat pour lumière réfléchie de grandissement X 160) augmente ainsi la sensibilité. L'impact Laser est, dans ce cas, de 1 μm de diamètre. Les spectres Raman des catalyseurs ont été obtenus avec une puissance Laser de l'ordre du milliwatt au niveau de l'échantillon et la précision des nombres d'onde relevés est au mieux de 2 cm^{-1} .

Les grandeurs optiques des monocouches que nous devons étudier ne sont pas connues. Aussi n'est-il pas possible de définir la profondeur réelle de pénétration du faisceau Laser.

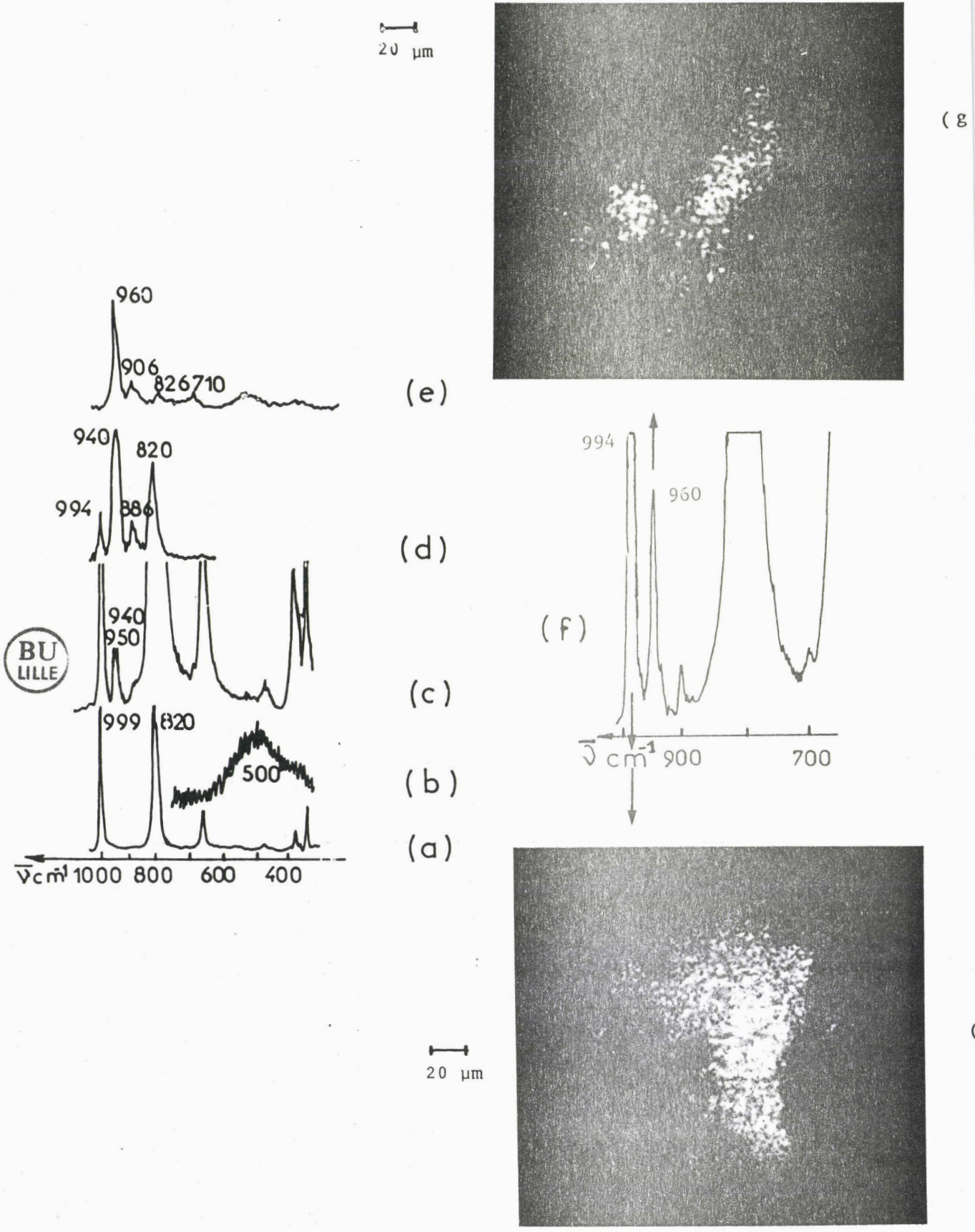


FIG.2 : ETUDE DE LA REACTION EN PHASE SOLIDE NiO- MoO₃

a) MoO₃ b) NiO c,d) 550°C, 1h

e) Après refroidissement à 20°C f) Spectre de l'interface MoO₃-NiO

g) Micrographie Raman ($\bar{\nu}$ 960 cm⁻¹: (b) NiMoO₄)

h) Micrographie Raman ($\bar{\nu}$ 994 cm⁻¹: MoO₃)

III - CELLULES

Lorsque le but du travail est l'étude de la réactivité du solide, l'utilisation de cellules travaillant en atmosphère et température contrôlées est indispensable.

III.A - Adaptation de cellules commerciales -

Des cellules chauffantes directement adaptables sur la platine du microscope sont commercialisées et utilisées en microscopie optique. Elles permettent des études en température sous air ou atmosphère inerte. Leur adaptation en microscopie Raman ne modifie pas les configurations optiques de travail. Cependant, la nécessité d'utiliser des objectifs de longue frontale lors des études en température (U.M.K. 50 Leitz) diminue la sensibilité. Un tel ensemble a été utilisé pour suivre les transitions de phase, à l'air, des molybdates de nickel et de cobalt (Partie II, § I) ainsi que les réactions en phases solides entre les oxydes MoO_3 et Co_3O_4 ou NiO .

Un mélange des oxydes Co_3O_4 et MoO_3 , dont la taille des cristallites est de l'ordre de $50 \mu\text{m}$, est rapidement chauffé à 550°C sous air. Les spectres Raman permettent d'identifier la formation de la phase [a] CoMoO_4 selon la réaction proposée par J. HABER⁽⁶⁾ :



Une expérience similaire a été réalisée avec l'oxyde de nickel. Un grain de NiO est inclus dans une matrice de MoO_3 qui est chauffé à 550°C . On observe ainsi la formation, à l'interface, de la phase [a] NiMoO_4 qui, par refroidissement, se transforme en [b] NiMoO_4 . L'utilisation du mode image permet de donner la répartition des phases NiMoO_4 et MoO_3 .

III.B - Cellule catalytique -

Pour des études en atmosphère corrosive, un montage utilisable avec un spectromètre Raman classique avait été proposé par BROWN et MAKOVSKI⁽⁷⁾. Ce montage n'était pas transférable pour une étude à la microsonde, aussi avons nous procédé à la mise en oeuvre d'une cellule en acier inoxydable, directement adaptable sur la platine du microscope (Figure 3).

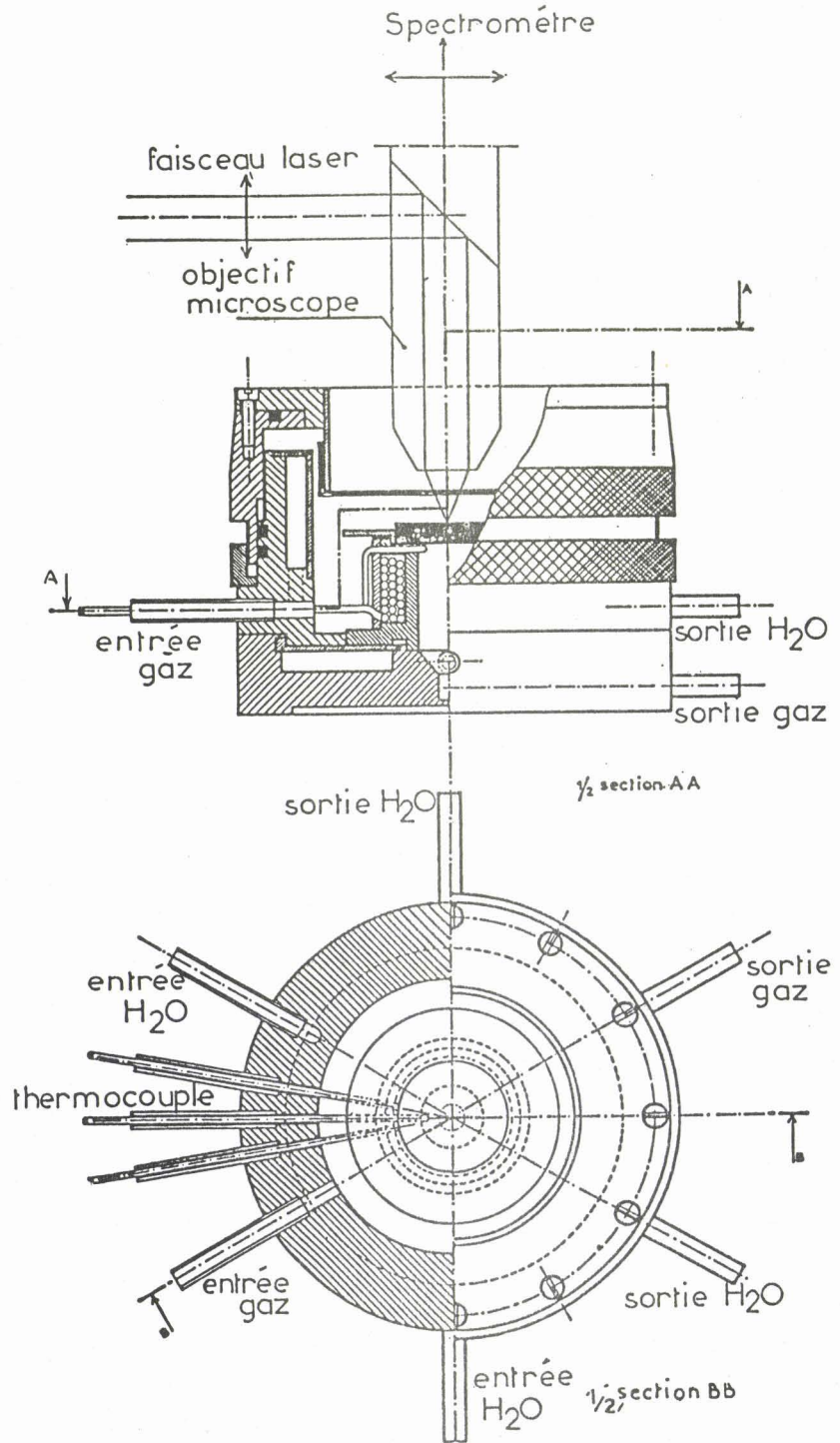


FIGURE 3 : Schéma de la cellule de traitement

III.B.1 - Caractéristique technique -

L'échantillon broyé, pour diminuer la diffusion des gaz, est déposé sur une plaque frittée chauffée par une résistance électrique entourant le porte-échantillon. La température est contrôlée par un thermocouple (Cr/Al) placé sous la plaque porte-échantillon. Les gaz préchauffés, ayant balayé l'échantillon, sont évacués au travers du support.

La fenêtre optiquement polie est en pyrex, soudée sur bague de Kovar, pour des températures inférieures à 400°C ou en quartz montée sur joints d'or pour des températures supérieures.

III.B.2 - Caractéristique optique -

L'illumination et la collection de la lumière diffusée se font selon la procédure habituelle avec un objectif de longue frontale (U.M.K. 50).

Un ajustement de la cellule est possible pour permettre de placer la fenêtre parallèlement à la frontale de l'objectif.

L'emploi d'objectif corrigé permet d'éliminer les aberrations sphériques pouvant apparaître du fait de l'interposition d'une fenêtre couvre-objet. Celle-ci ne modifie pas l'intensité du signal car nous collectons la lumière à des angles inférieurs à celui de la réflexion totale. Cependant, cette face ne permet pas l'illumination globale pour l'obtention d'une image Raman.

Celle-ci peut être réalisée grâce à l'éclairement global obtenu par défocalisation du faisceau Laser, mais dans ce cas la densité d'énergie est généralement trop faible. Ce mode d'éclairement, qui diminue la densité d'énergie au niveau de l'échantillon, est nécessaire pour l'étude d'espèces peu stables et plus particulièrement lors d'étude de chimisorption ou physisorption (mode défocalisé, mode image, détection monocanale).

Néanmoins, une autre possibilité d'obtention d'image Raman est le balayage ligne par ligne de la surface de l'échantillon par un faisceau Laser focalisé et l'utilisation du monochromateur en fente étroite⁽⁸⁾, système actuellement en développement au laboratoire.

III.B.3 - Traitement du signal -

Les contraintes techniques dues au travail sous atmosphère contrôlée diminuent la détectivité et il est parfois nécessaire de procéder à un traitement du signal pour améliorer le rapport signal/-bruit. Le système d'acquisition et de traitement a été mis au point au laboratoire par A. MITERITE⁽⁹⁾.

Il permet l'acquisition et l'accumulation en temps réel, ainsi que d'autres traitements complémentaires telle la soustraction de ligne de base.

IV - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR R.X. -

L'appareil, de type A.E.I. ES 200 B, non équipé d'un monochromateur a été employé pour les mesures E.S.C.A..

L'application de cette technique à l'étude des catalyseurs d'HDS étudiés dans ce mémoire a été décrite dans les thèses de J. GRIMBLOT⁽¹⁰⁾ et P. DUFRESNE⁽¹¹⁾.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) A. CHAPPUT, B. ROUSSEL et J. MONTASTIER
J. Raman Spect. 9, 3, 180 (1980).
- (2) P. DHAMELINCOURT
Thèse de Doctorat, Lille (1979).
- (3) F. ADAR et D.R. CLARKE
Microbeam. Analysis 307 (1982).
- (4) T. BAK, L. DJEMBAJ, J. HABER et J. ZIOKOLSKY
Zesz. Nauk. I.C.S.O. 20, 35 (1972).
- (7) F.R. BROWN, L.E. MAKOWSKY et K.H. RHEE
Appl. Spectrosc. 31, 563 (1977).
- (8) M. DELHAYE et P. DHAMELINCOURT
J. Raman Spectr. 3, 33 (1975).
- (9) A. MITERMITE
D.E.A., Lille (1982).
- (10) J. GRIMBLOT
Thèse Doctorat, Lille (1977).
- (11) P. DUFRESNE
These Docteur-Ingénieur, Lille (1981).

--=00000000=-

ANNEXE II

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

PREPARATION DES ECHANTILLONS

PREPARATION DES ECHANTILLONS

--0000000--

I - COMPOSES TEMOINS -

I.A - Oxydes de cobalt -

L'oxyde Co_3O_4 a été obtenu par calcination sous O_2 d'un précipité issu de solution de nitrate de Co et de carbonate d'ammonium⁽¹⁾. La calcination sous O_2 à 900°C durant 16 heures fournit l'oxyde CoO .

I.B - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4 - ZnCo_2O_4 -

L'aluminate de nickel a été préparé par précipitation d'une solution de nitrate de nickel et d'aluminium par l'ammoniaque à 20°C . Le coprecipité est séché à 80°C , puis calciné sous air⁽²⁾.

L'aluminate de cobalt et le cobaltite de zinc, dont les préparations sont décrites dans les références⁽³⁾, nous ont été fournis respectivement par le Pr. B. DELMON et M. L.R. LE COUSTOMER.

II - PREPARATION ET CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS -

Les catalyseurs d'HDS sont préparés, puis stockés sous la forme oxyde. Ils sont ainsi disponibles sur le marché. C'est au moment de l'utilisation qu'a lieu la phase d'activation.

II.A - Série I -

Il s'agit ici de la série étudiée en S.P.X. par J. GRIMBLLOT, dont nous rappellerons ici brièvement la synthèse.

II.A.1 - Support -

Il s'agit d'une alumine précalcinée industriellement à 450°C (Péchiney n° 12071), broyée, tamisée ($40 < \phi < 80 \mu\text{m}$), puis calcinée à 800°C sous O_2 . Cette alumine γ présente une grande hétérogénéité de grains en taille toujours supérieure à 200 Å.

II.A.2 - Imprégnation -

Elle est effectuée par voie humide avec des solutions de paramolybdate d'ammonium ou de nitrate de cobalt durant 4 heures pour les catalyseurs $\text{Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

La synthèse des catalyseurs $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ se fait selon la même procédure à partir d'une solution de nitrate de cobalt et de paramolybdate d'ammonium en quantité préétablie.

Ces échantillons sont ensuite séchés 12 heures à 70°C, puis après broyage ils sont calcinés à 500°C durant 8 heures.

II.B - Série II -

Leur préparation a été centralisée à l'Institut Français du Pétrole dans les services de Mr. Y. JACQUIN.

II.B.1 - Support -

L'alumine, dont les caractéristiques sont répertoriées dans le tableau ci-dessous, est broyée et la granulométrie retenue est de 125 à 500 μm .

Caractéristiques du support sur alumine (Al_2O_3 II)

Présentation	Extrudés ϕ 1,2 mm
Densité vraie (g/cm^3)	3,40
Densité apparente (g/cm^3)	1,11
Volume poreux total ($\text{cm}^3/100\text{g}$)	60,7
Aire spécifique (m^2/g)	238

	Na_2O	<	50 ppm
	CaO	<	100 ppm
	MgO	<	50 ppm
Impuretés	TiO_2	<	2500 ppm
	Fe_2O_3	<	150 ppm
	SiO_2	<	300 ppm

II.B.2 - Imprégnation -

Ces catalyseurs sont préparés suivant la méthode d'imprégnation à sec sur alumine prébroyé par :

- du nitrate de nickel ou de cobalt pour les catalyseurs Ni/ γ Al₂O₃ ou Co/ γ Al₂O₃
- de l'heptamolybdate d'ammonium pour la série Mo/ γ Al₂O₃
- de l'heptamolybdate d'ammonium, puis du nitrate de nickel pour la série NiMo/ Al₂O₃.

Après imprégnation, la poudre est séchée à 110°C pendant 12 heures sous courant d'air, avant une calcination sous air à 500°C durant 2 heures. Un séchage et une calcination intermédiaire à 350°C sont opérés pour les catalyseurs NiMo/ γ Al₂O₃ afin de libérer l'ammoniaque et d'éviter une redissolution du molybdène lors de la seconde imprégnation.

II.B.3 - Catalyseur industriel -

Les échantillons "HR 306", "HR 346" et "HR 354" sont des catalyseurs industriels fabriqués par PROCATALYSE avec le support Al₂O₃ II. Le catalyseur HR 306 est préparé par co-imprégnation de l'alumine sous forme extrudée, avec une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, suivie de séchage et calcination à 500°C. Les catalyseurs HR 346 et HR 354 sont préparés par imprégnation successive des extrudés d'alumine II selon la procédure décrite ci-dessus.

II.C - Catalyseur CoMo/SiO₂ -

L'imprégnation a lieu, après traitement de la silice pour éliminer Na₂O, jusqu'à une teneur de 350gNa/g. Le support est alors calciné 1 heure à 500°C avant l'imprégnation à sec par une solution d'heptamolybdate d'ammonium, puis a lieu l'imprégnation par la solution de nitrate de cobalt. Après chaque étape, l'échantillon est calciné à 500°C durant 2 heures.

III - SULFURATION -

III.A - Les différentes méthodes de sulfuration -

Plusieurs méthodes de sulfuration ont été utilisées :

III.A.1 - Sulfuration A -

Elle a été réalisée sur les échantillons HR 306, HR 346, HR 354 et sur la série MoI à MoIV à l'I.F.P.. Les échantillons sont introduits dans l'unité après broyage. La procédure de sulfuration est reproduite ci-dessous :

PROCEDURE DE SULFURATION STANDARD DES CATALYSEURS

- Opération à pression atmosphérique (sous pression dans le cas d'unités industrielles)
 - Purge de l'unité par H_2
 - Montée en température sous H_2 jusqu'à $150^\circ C$
 - Injection du mélange H_2/H_2S à un débit de 100 l/h pour 80g de catalyseur (composition du mélange : 3% vol. H_2S)
 - Montée en température jusqu'à $280^\circ C$
 - Palier à $280^\circ C$ pendant 2 heures
 - Montée en température jusqu'à $320^\circ C$
 - Palier à $320^\circ C$ pendant 2 heures
 - Montée en température jusqu'à $350^\circ C$
 - Palier à $350^\circ C$ pendant 3 heures
-

III.A.2 - Sulfuration B -

Celle-ci s'effectue en phase liquide. Cette méthode, mise au point et testée à l'I.F.P., est détaillée ci-dessous :

-
- Purge de l'unité par H_2
 - Pressurisation à 60 bars
 - Injection à 200°C et VVH = 2 de la charge :
 - . toluène 20% poids
 - . cyclohexane 78% poids
 - . diméthylsulfure 2% poids
 - Débit d' H_2 : 350 l TPN/l de charge
 - Montée en température jusqu'à 280°C à 20°C/heure
 - Palier 1 heure à 280°C
 - Montée en température à 320°C à 20°C/heure
 - Palier 2 heures à 320°C
 - Montée en température à 350°C à 20°C/heure
 - Palier 3 heures à 350°C
-

Pour ces deux méthodes, les transferts ont lieu sous carbo-glace et les échantillons sont conditionnés sous Argon pour éviter une réoxydation.

III.A.3 - Sulfuration C -

Elle a été réalisée sur les catalyseurs HR 306 et MoII.3 à l'Institut du Génie Chimique de Toulouse dans le laboratoire du Professeur GILOT : les extrudés sont broyés, tamisés et placés dans un four en lit fluidisé. La poudre est chauffée à 100°C, puis soumise au mélange sulfurant H_2-H_2S (85-15), portée de 100 à 400°C en 24 heures, maintenue à 400°C pendant 24 heures, puis refroidie sous ce même mélange.

III.A.4 - Sulfuration D -

Celle-ci est réalisée au laboratoire dans la cellule décrite en Annexe I, par un mélange H_2S/H_2 et a permis les études de sulfuration *in situ*. L'échantillon est porté à la température désirée sous atmosphère d'azote, puis le mélange sulfurant, en proportion définie, est introduit.

III.A.5 - Résumé des différentes méthodes de sulfuration -

	SULFURATION C	SULFURATION A	SULFURATION D	SULFURATION B
Agent sulfurant	H_2-H_2S (85-15)	H_2-H_2S (97-3)	H_2-H_2S variable	DMDS (2) cyclohexane (20) toluène (78)
Pression (bars)	1	1	1	60
Température (°C)	400	350	variable	350

III.B - Sulfure de cobalt -

Le sulfure de cobalt Co_9S_8 , dont la synthèse a été vérifiée par R.X., a été obtenu par sulfuration de l'oxyde Co_3O_4 par un mélange H_2S/H_2 (10% H_2S à 350°C).

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) J.F. BAILLY-LACRESSE, M. GUILBERT, A. D'HUYSSER, F. MORIAMEZ et J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. France **4**, 1073 (1969).
- (2) V.M. AKIMOV, A.A. SLINKIN, L.D. KRETALOVA et A.M. RUBINSHTEIN
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. **4**, 624 (1960).
- (3) L.R. LE COUSTUMER
Thèse de Doctorat, Lille (1983).

--=0000000=-

	(a)	Co	Ni	Mo	W
Mo I 1					
Mo I 2	Al ₂ O ₃ I			1,6	
Mo I 3				3,2	
Mo I 4				6,4	
Mo I 5				3	
Mo I 6				9,6	
Mo I 7				12	
Mo I 8				16	
Mo I 9				30	
Mo I 10					
Mo II 1	Al ₂ O ₃ II			3	
Mo II 2				4,5	
Mo II 3				6	
Mo II 4				7	
Mo II 5				8	
Mo II 6				14	
Mo II 7				15	
Mo II 8				16,9	
Mo II 9				21,7	
Mo II 10				30	
Mo III	Al ₂ O ₃ III			5	
W III				5	
Co I 1	Al ₂ O ₃ I	0,64			
Co I 2		1,3			
Co I 3		2,5			
Co I 4		7,7			
Co II 1	Al ₂ O ₃ II			3,6	
Co II 2				3,6	H ₂ O ₂
Ni-II 1	Al ₂ O ₃ II		0,5		
Ni-II 2			1		
Ni-II 3			3,6		
Ni-II 4			7,2		
Ni-II 5			15		
Ni-II 6			22		
Co Mo I 1	Al ₂ O ₃ I	0,64		12,8	
Co Mo I 2		1,55			
Co Mo I 3		2,5			
Co Mo I 4		3,8			
Co Mo I 5		1,27		10,4	
Co Mo I 6		0,77		8	
Co Mo I 7		1			
Co Mo I 8		1,27			
Co Mo I 9		0,3		16	
NiMo-II 1	Al ₂ O ₃ II		0,5	14	
NiMo-II 2			1		
NiMo-II 3			3,6		
NiMo-II 4			7,2		
NiMo-II 5			3		Imprégnation successive
NiMo-II 6			3		Imprégnation simultanée
HR 306 (C)	Al ₂ O ₃ (II)	3		14	
HR 346 (C)			3	14	
HR 354 (C)			3,3	25,7	
Co Mo	SiO ₂	3		14	
Ni Mo	d		3	14	
Ni Mo	e		3	14	
Co Mo II	f	3,3		13,5	Imprégnation successive

a) Aire spécifique Al₂O₃I : 100 m² g⁻¹
 Al₂O₃II : 230 m² g⁻¹
 Al₂O₃III : 80 m² g⁻¹
 SiO₂ : 270 m² g⁻¹

b) Composition centesimale exprimée en poids des oxydes : CoO, NiO, MoO₃ ou WO₃

c) Catalyseur industriel (Procatalyse)

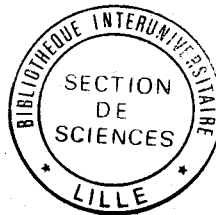
d) 25 % SiO₂ ; 75 % Al₂O₃II

e) 75 % SiO₂ ; 25 % Al₂O₃II

f) Applied Catalysis 7, 91 (1983).

Résumé des différentes méthodes de sulfuration

	Sulfuration C	Sulfuration A	Sulfuration D	Sulfuration B
Agent sulfurant	H ₂ -H ₂ S (85-15)	H ₂ -H ₂ S (97-3)	H ₂ -H ₂ S variable	PMDS (2) Cyclohexane (20)
Pression (bars)	1	1	1	60
Température (°C)	400	350	variable	350



RESUME

L'objet de ce travail est l'analyse par spectrométrie Raman de catalyseurs d'hydrotraitement, composés d'oxydes de molybdène ou de tungstène associés à un promoteur nickel ou cobalt, déposés sur alumine.

Pour les échantillons $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, suivant la teneur en molybdène déposé, nous mettons en évidence 3 états d'adsorption différents : molybdène en sites tétraédriques isolés, une phase polymolybdate bidimensionnelle et l'oxyde MoO_3 massique aux fortes teneurs en molybdène. Quelle que soit la composition en molybdène, une transformation réversible obtenue par "activation" sous vide ou par calcination sous oxygène, permet de proposer l'existence de groupements Mo(VI)(O)O-H sur les échantillons oxydés laissés à l'air. Par une réduction douce des groupements Mo(V)OH se forment tout en préservant la phase bidimensionnelle. L'ensemble des observations et interprétations des spectres en terme de vibrateurs, considérés comme isolés, a permis l'élaboration d'un modèle représentant la structure du molybdène déposé.

La sulfuration, étape qui transforme les catalyseurs en leur forme réelle de travail, conduit à la formation de MoS_2 bien réparti et le modèle préalablement exposé sur la structure des catalyseurs oxydes peut s'étendre à la structure des sulfures supportés.

Nous caractérisons une interaction forte entre le promoteur cobalt et le système $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ alors que la présence de nickel modifie beaucoup moins la phase polymolybdate. Néanmoins, dans tous les cas, la présence du promoteur influence le vibrateur Mo(VI)(O)OH . Après sulfuration, il apparaît que la présence du promoteur favorise la dispersion de la phase MoS_2 .

La dernière partie de ce travail analyse les résultats de la réaction du thiophène avec la surface des catalyseurs et la chimisorption de pyridine qui permet de détecter l'existence, sur les catalyseurs oxydes, de sites acides de BRÖNSTED dont la force est exaltée par l'introduction des promoteurs.

MOTS CLEFS

- Catalyseurs. Hydrotraitement
- Raman