50376 1987 171 Nº d'ordre : 148

50376 1987

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention Spectrochimie

par

Anne WAMBEKE

DESCRIPTION ET PERFORMANCES EN HYDROGENATION ET ISOMERISATION DES SITES DE MoS₂/YAL₂O₃ MODIFIES OU NON PAR DES METAUX DE LA PREMIERESERIE DE TRANSITION.



Soutenue le 10 septembre 1987 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J.P. BONNELLE J. GRIMBLOT P.C.H. MITCHELL H. TOULHOAT J. BOUSQUET M. BRIDOUX Président Rapporteur Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.A. C.N.R.S. n° 402, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois.

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée et pour les discussions fructueuses qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Monsieur J. GRIMBLOT, Professeur à l'E.N.S.C. de Lille a suivi cette étude avec une compétence et une disponibilité constantes. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur P.C.H. MITCHELL, Professeur à l'Université de Reading (Grande Bretagne),

à Monsieur H. TOULHOAT, Ingénieur de Recherche à l'Institut Français du Pétrole,

à Monsieur J. BOUSQUET, Directeur adjoint des Recherches ELF-AQUITAINE,

à Monsieur M. BRIDOUX, Professeur à l'I.U.T. de Béthune,

pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse.

également la Direction Mes remerciements vont à et aux Personnels de la Division "Cinétique et Catalyse" de l'I.F.P. pour l'accueil qu'ils m'ont réservé, lors de mon stage, dans leur Qu'il me soit permis de remercier, en particulier, laboratoire. TOULHOAT, Ingénieur de Recherche à l'I.F.P. Monsieur H. pour la constante disponibilité dont il a fait preuve à mon égard.

J'adresse tous mes remerciements à l'équipe "Hydrotraitement" du laboratoire pour les discussions fructueuses que nous avons eues.

Je ne saurai oublier le personnel technique pour toute l'aide qu'il m'a apportée.

J'ai beaucoup apprécié le travail de Mesdames C. DESBONNET et N. BREMARD pour la dactylographie et de Madame L. SAINLEGER pour le tirage de cette thèse ; qu'elles en soient remerciées.

Enfin, à tous les membres du laboratoire pour leurs conseils, leur amitié et leur sympathie, un très grand merci.

INTRODUCTION GENERALE

.

-=00000=-

Afin d'éliminer les héréroatomes (azote, soufre, oxygène et métaux) et éventuellement d'hydrogéner les molécules insaturées qu'elles contiennent, les coupes pétrolières, notamment les plus lourdes et les résidus sous vide, doivent subir des réactions d'hydrotraitement catalytiques. Des bruts de plus en plus lourds étant fournis aux raffineries, cette étape indispensable a vu son importance s'accroître au cours de ces dernières années.

Les catalyseurs utilisés dans l'hydroraffinage sont des sulfures de molybdène ou de tungstène associés à des métaux du groupe VIII (cobalt et nickel) et déposés sur un support d'aire spécifique importante. De nombreux articles de revue ont été consacrés à l'étude des réactions intervenant dans l'hydroraffinage (HDN, HDS, HDO, HDM et HDA) et à la caractérisation des différents catalyseurs susceptibles d'être utilisés (1-9).

été proposés afin d'élucider Différents modêles ont le fonctionnement des catalyseurs d'hydrotraitement : modèle de monocouche proposé par LISPCH et SCHUIT (10,11), modèle d'intercalation et de pseudo-intercalation développé par VOORHOEVE, STUIVER et COSSEE (12-14), modèle de synergie de contact formulé par DELMON et coll (15-17), modèle de sulfures mixtes élaboré par l'équipe TOPSØE (18-19), modèle géométrique développé par S. KASZTELAN (20). Bien que ceux-ci éclairent de manière satisfaisante certains aspects du problème, de nombreuses questions concernant la nature de la phase active, l'identification des sites actifs et le rôle joué par les ions promoteurs restent encore sujet à discussion.

Le but de ce travail est d'apporter une contribution à

-1-

la description de la phase active des sulfures de molybène déposés sur alumine.

Dans la première partie, nous intéresserons à la préparation puis à la caractérisation physico-chimique (S.P.X., chimisorption d'oxygène...) et à l'activité catalytique en hydrogénation du toluène du catalyseur $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ après addition de métaux de la première série de transition. La confrontation de nos résultats à ceux de la littérature et aux modélisations existantes, nous permettra de proposer une origine au phénomène de promotion observé et de cerner la localisation du second métal déposé.

La seconde partie de ce travail est consacrée à la caractérisation des sites actifs responsables de l'hydrogénation et de l'isomérisation des diènes. La détermination de la quantité de H_2S dégagée lors de la réduction sous hydrogène du catalyseur $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ à différentes températures, permet de déduire le nombre de vacances anioniques crées et de calculer la stoechiométrie S/Mo du solide. En accord avec le concept développé par SIEGEL (21,22) qui relie un type de réaction (hydrogénation, isomérisation) à une structure de site ou plus exactement au nombre d'insaturations de coordination, l'activité observée en hydrogénation du 2 méthyl -1,3 butadiène (isoprène) et en isomérisation du cis-1,3 pentadiène à 323 K dépend du nombre d'ions molybdène présentant de 2 à 4 insaturations.

Le modèle proposé, en accord avec le modèle géométrique existant pour les catalyseurs d'hydrotraitement (20,21), nous permet de localiser le type de soufre touché lors de la réduction et d'identifier les sites actifs en hydrogénation et en isomérisation.

Les quelques résultats expérimentaux obtenus pour le catalyseur $MoS_2-\gamma Al_2O_3$ promu par le nickel tentent à prouver que la méthode d'approche développée précédemment est prometteuse dans l'élucidation du phénomène complexe de l'effet "promoteur".

BIBLIOGRAPHIE

000

- P.C.H. MITCHELL, "The Chemistry of some Hydrodesulphurisation Catalysts containing Molybdenum", Climax Molybdenum Co, London (1967).
- (2) G.C.A. SCHUIT et B.C. GATESA. I. Ch. E. Journal, 19, 417, (1973).
- (3) F.E. MASSOTHAdv. Catal., 27, 265, (1978).
- (4) J.R. KATZER et R. SIVASUBRAMANIAN Catal. Rev., 20, 155, (1979).
- (5) P. GRANGECatal. Rev., 21, 135, (1980).
- (6) J.F. LEPAGE "Catalyse de Contact", Edit. Technip., Paris (1978).
- (7) B.C. GATES, J.R. KATZER et G.C.A. SCHUIT, "Chemistry of Catalytic Processes", Mc. GRAW-HILL, New-York, (1979).
- (8) Y.T. SHAH et D.C. CRONAUER
 Catal. Rev., <u>20</u>, 209, (1979).
- (9) P. RATNASAMY et S. SINASANKER Catal. Rev., 22 (3), 401, (1980).
- (10) J.M.J.C. LIPSCH, D.C.A. SCHUIT J. Catal., 15, 179, (1969).
- (11) G.C.A. SCHUIT, B.C. GATESA.I. Ch. E. J., 19, 417, (1973).

- (12) R.J.H. VOORHOEVE, J.C.M. STUIVERJ. Catal., 23, 228, (1971).
- (13) R.J.H. VOORHOEVE
 J. Catal., 23, 236, (1971) et 23, 243, (1971).
- (14) A.L. FARRAGHER, P. COSSEE Proc. 5th, Int. Cong. Catal. (J.W. HIGHTOWER Eds.), 1301, (1972).
- (15) G. HAGENBACH, P. COURTY, B. DELMON
 J. Catal., <u>23</u>, 295, (1971) et J. Catal., <u>31</u>, 264, (1973).
- (16) B. DELMON, 3rd Int. Conf. Chem. Uses of Mo (1979).
- (17) R. PRADA SILVY, P. GRANGE, F. DELANNAY, B. DELMON5th Int. Conf. Chem. Uses of Mo, Newcastle (1985).
- (18) H. TOPSØE, B.S. CLAUSEN, R. CANDIA, C. WIREL and S. MØRUP
 J. Catal., 68, 433-452, (1981).
- (19) C. WIREL, R. CANDIA, B.S. CLAUSEN, S. MØRUP and H. TOPSØEJ. Catal., 68, 453-463, (1981).
- (20) S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE Appl. Catal., 13, 127, (1984) et Bull. Soc. Chim. Belg., 93, 807, (1984).
- (21) S. SIEGEL J. Catal., 30, 139, (1973).
- (22) S. SIEGEL, J. OUTLAW, N. GARTI J Catal., 52, 102, (1978).

PREMIERE PARTIE

EVOLUTION DES PROPRIETES CATALYTIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DE MoS₂-YAL₂O₃ ASSOCIES A DES METAUX DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION.

-=00000=-

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET PREPARATION DES CATALYSEURS

-=00000=-

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET PREPARATION DES CATALYSEURS

-=00000=-

I - LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (SPX)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X consiste à irradier un matériau par un faisceau de rayons X et à mesurer l'énergie cinétique des électrons photoémis. Conformément au principe de conservation de l'énergie, l'énergie cinétique d'un photoélectron provenant d'un niveau i d'un élément x, satisfait en première approximation à la relation :

$$E_{c,i} = hv - E_{l,i}$$
(I)

οù

E_{c,i} désigne l'énergie cinétique des électrons provenant du niveau i de l'élément x donné.

- hv l'énergie des photons X incidents.
- El,i l'énergie de liaison du niveau électronique i pour l'élément x donné.

1 - ANALYSE QUALITATIVE

1.1. Généralités

Les énergies de liaison des niveaux électroniques de coeur

-5-

sont caractéristiques d'un élément, de sorte que la spectroscopie SPX permet de détecter tous les éléments, constitutifs du matériau analysé (exceptés H et He).

Le spectre SPX d'un catalyseur NiMo/rAl $_2$ O $_3$ est reporté figure I.l.

Les pics peuvent se présenter sous la forme de singulet $(O_{1S}, C_{1S}, AI_{2S})$ ou de doublets $(Ni_{2pl/2,3/2}, Mo_{3d5/2,7/2})$, ces derniers provenant d'une levée de dégénérescence des niveaux par couplage L.S. Certaines raies sont accompagnées d'un pic satellite situé du côté des basses énergies cinétiques du pic principal $(Ni_{2pl/2}, Ni_{2p3/2})$. En outre, chaque pic est accompagné d'un fond continu croissant vers les énergies cinétiques plus faibles, et dû aux électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique par chocs inélastiques lors du parcours dans le solide. Enfin, il existe des structures qui ont pour origine le phénomène de désexcitation Auger et dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie des photons incidents.

1.2. Déplacements chimiques

La spectroscopie SPX permet de préciser le degré d'oxydation et,dans une certaine mesure,l'environnement chimique immédiat des éléments par influence de ces paramètres sur les énergies de liaison des niveaux électroniques de l'atome.

Dans le cas du molybdène par exemple, on différencie facilement le métal de son état oxyde (Mo^{6+} dans MoO_3) ou de son état sulfure (Mo^{4+} dans MoS_2). Il en est de même pour les métaux de la première série de transition, les cations dans les sulfures, sulfates ou hydroxydes présentent des déplacements chimiques notables par rapport au métal.

1.3. Détermination de l'énergie de liaison - choix d'une référence

D'après la formule (I), on peut déterminer l'énergie de liaison $E_{l,i}$ en connaissant l'énergie cinétique $E_{c,i}$ et $h \vee$ l'énergie des photons incidents. Cependant pour que la formulation soit complète, il faut faire intervenir un facteur tenant compte de la réponse de l'appareil : \emptyset_{SP} .



$$E_{l,i} = hv - E_{c,i} - \emptyset_{SP}$$
(II)

D'autre part, le processus de photoéjection des électrons induit un appauvrissement de la région de surface en porteur libre et crée, au niveau des premières couches de l'échantillon semi-conducteur ou isolant, un potentiel positif qui ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. C'est l'effet de charge.

Il existe plusieurs méthodes paliant à ces difficultés :

- dépôt d'or utilisé comme référence, sous forme d'ilôts métalliques à la surface de l'échantillon.

- utilisation du carbone de contamination, si il ne subit pas de modification chimique durant l'analyse.

- utilisation d'un étalon interne en contact intime avec les éléments du matériau à analyser.

Pour les catalyseurs supportés sur alumine, nous avons choisi la troisième méthode en utilisant comme référence le niveau Al_{2p} à 74,8 eV. La détermination des énergies de liaison des éléments étudiés à partir du niveau Al_{2p} s'effectue de la manière suivante :

d'après la relation (II)

$$E_{c,A1_{2P}} + 74,8 = hv - Ø_{SP}$$

pour tout élément i

$$E_{c,i} + E_{l,i} = hv - \emptyset_{SP}$$

et donc :

$$E_{1,i} = E_{c,Al_{2P}} = 74,8 - E_{c,i}$$

Pour que cette expression reste correcte, on détermine fréquemment l'énergie cinétique du niveau Al_{2p} pour tenir compte de toute variation de l'effet de charge durant le temps d'analyse.

-8-

1.4. Analyse de surface

Le libre parcours moyen d'un photoélectron, distance moyenne parcourue dans le solide avant un choc inélastique, est fonction de l'énergie cinétique de l'électron et de la nature du solide (1). Pour des électrons dont l'énergie est comprise entre 0 et 1500 eV, le libre parcours moyen varie entre 5 et 50 Å (2). Ce qui signifie que les électrons analysés proviennent des premières couches atomiques du solide, la spectroscopie SPX est donc essentiellement une technique d'analyse de surface.

2 - ANALYSE QUANTITATIVE

2.1. Aspect général

Il existe une relation entre le nombre de centre émetteur d'électrons et l'intensité du signal SPX correspondant à ce niveau électronique. Dans le cas d'un photoélectron provenant d'une couche d'épaisseur dz et de profondeur z, la formule s'écrit :

dI =
$$\emptyset.\sigma_{n,1}.N.T \exp(\frac{-z}{\lambda}) dz$$

où :

Ø désigne le flux de photons X incidents.

- N la concentration des centres émetteurs par unité de volume.
- T le facteur de transmission du spectromètre.
- > le libre parcours moyen de l'électron dans le solide.

En faisant varier z de zéro à l'infini, on obtient :

$$I = \emptyset.\sigma_{n-1}.N.T.\lambda \qquad (III)$$

on admet que le libre parcours moyen λ varie avec l'énergie cinétique

-9-

-10-

selon la relation :

$$\lambda$$
 (E) = a Eⁿ

avec $0,50 \le n \le 0,77$ suivant les auteurs (3-4). Les valeurs des sections efficaces ont été calculées par Scofield (5). Elles peuvent être corrigées d'un facteur d'asymétrie calculé par Rielman et coll (6).

D'autre part, pour le spectromètre A.E.I. ES 200B, le facteur de transmission est proportionnel à E :

$$T(E) = b(E)$$
 (7)

Il s'en suit :

$$I = K.\emptyset.\sigma_{n,1}.N.E_{c}^{(1+n)}$$

2.2. Analyse semi-quantitative

Dans l'absolu, il est difficile d'évaluer le facteur Ø et la constante K. Cependant, pour un même matériau, le facteur de proportionnalité est identique pour deux signaux différents, de sorte que l'on peut écrire :

$$\frac{I_{\chi}}{I_{\gamma}} = \frac{\sigma_{\chi}}{\sigma_{\gamma}} \cdot \frac{N_{\chi}}{N_{\gamma}} \cdot (\frac{E_{c,\chi}}{E_{c,\gamma}})^{1+n}$$
(IV)

Pour les solides étudiés, on peut calculer la valeur numérique du facteur reliant le rapport des intensités SPX à celui des concentrations superficielles. Par exemple, pour le système Mo-S, le rapport d'intensité des deux éléments s'exprime par :

$$\left(\frac{I(S_{2P})}{I(MO_{3d3/2,5/2})}\right) = k \left(\frac{n_s}{n_{MO}}\right)$$

SPX surface

avec 0,191 < k < 0,194 selon les valeurs de l'exposant n. De même pour chaque couple d'éléments nous aurons :

$$\begin{pmatrix} I_{\chi} \\ I_{\gamma} \end{pmatrix} = k' \quad (\frac{n_{\chi}}{n_{\gamma}})$$
SPX surface

avec k' une constante calculée spécifique du couple (X,Y).

2.3. Détermination du taux de sulfuration du molybdène

Lorsque le molybdène est incomplètement sulfuré, le massif ^{Mo}3d3/2,5/2 est complexe et la décomposition spectrale précise est difficile (figure I.2).

Néanmoins, en considérant que la partie de plus grande énergie cinétique est due uniquement à la contribution de la phase sulfure et en approximant la contribution du pic S_{2s} , une bonne estimation du signal Mo_{3d3/2,5/2} du molybdène sulfuré peut-être obtenue. En utilisant les différentes sections de capture, on peut en déduire le taux de sulfuration du molybdène : τ_s (Mo).

En effet, du rapport d'intensité :

$$\frac{I (MO_{3d5/2})}{I (MO_{3d3/2})} = \frac{\sigma_{3d5/2}}{\sigma_{3d3/2}} = \frac{5,62}{3,88} \simeq 1,5$$

on en déduit pour la phase sulfure :

I $(Mo_{3d5/2,3/2}) = I (Mo_{3d5/2}) \cdot (1 + 0,667)$ phase sulfure phase sulfure

le taux de sulfuration : τ_{s} (Mo)

$$\tau_{S} (Mo) = \frac{Mo_{IV} - S}{Mo_{Total}} = \frac{1,67.1 (Mo_{3d5/2} - sulfure)}{I (Mo_{Total})}$$





Décomposition du spectre Mo $_{3d3/2,5/2}$ pour l'évalutation du taux de sulfuration du molybdène : τ_{s} (Mo).

3 - DESCRIPTION DU SPECTROMETRE

Le spectromètre utilisé est une A.E.I. ES 200. Il se compose d'une source de radiation (raie Al $K_{\alpha 1,2}$, d'énergie 1486,6 eV), d'un système de détection et d'un groupe de pompage (figure I.3). Les caractéristiques des différents éléments du spectromètre : source, analyseur, système de détection et d'acquisition, ont déjà été développées dans les thèses de J. GRIMBLOT (8), P. DUFRESNE (9) et A. D'HUYSSER (10).

II - LA CHIMISORPTION D'OXYGENE

Afin de relier l'activité catalytique à la structure superficielle des catalyseurs, la chimisorption de molécules sondes telles que l'oxygène, le monoxyde de carbone, la pyridine etc... a été étudiée par de nombreux auteurs (11,12,26,27).

Compte tenu de la forte réactivité des catalyseurs sulfurés vis-à-vis de l'air, il est possible de mesurer la quantité d'oxygène

-12-



consommée à une température donnée par ces solides en utilisant une méthode dynamique. Le principe de la méthode et les conditions opératoires ont été mis au point par BACHELIER (13).

1 - PRINCIPE DE MESURE

1.1. Activation du solide

Une masse connue de catalyseur est introduite dans le réacteur et activée sous courant d'hydrogène à une température de 300° C durant 30 mn.

1.2. Chimisorption d'oxygène

On observe sur la courbe de prise en oxygène en fonction de la température, établie par BACHELIER (13), un palier pour une température de l'ordre de 60° C. Ce sera la température choisie, une légère variation de température n'affectant pas le résultat obtenu dans ce cas.

Un schéma de principe du montage est présenté figure I.4, il comprend :

- un circuit gazeux : réacteur en verre ; four muni d'une régulation ; boucle d'injection d'oxygène (0,5 ml) ; système de purification du gaz vecteur en oxygène.

- un système de détection : catharomètre à filament Gow-Mac ; enregistreur et intégrateur du signal.

La température du four étant stabilisée à 60° C, on introduit dans le circuit du gaz vecteur (argon) un volume connu d'oxygène par la boucle d'injection. Le signal catharométrique donne un pic de hauteur h_1 . Au pulse suivant, la quantité d'oxygène chimisorbée est moindre, la hauteur du pic est h_2 : $h_2 > h_1$. On procède ainsi jusqu'à saturation du catalyseur en oxygène ce qui correspond à des pics de hauteur constante.

2 - METHODE DE CALCUL

Soit V_{C} le volume d'oxygène chimisorbé :

$$V_{C} = n_{t} \cdot V \cdot (1 - \frac{i_{h_{i}}}{n_{t}h_{t}})$$

le nombre de mole d'oxygène chimisorbée par gramme de solide devient :

$$N_{(0_2)} = V_C \frac{P}{T.R.m}$$
 mole.g⁻¹

οù

n_t nombre total de pulse

V volume de la boucle d'échantillonage

h_i,h_t hauteur du pic i, des pics à saturation

P Pression atmosphérique

T Température ambiante

m masse de solide

III - TEST D'HYDROGENATION DU TOLUENE

Afin d'évaluer l'efficacité des solides préparés, nous les avons testés en hydrogénation catalytique du toluène sous pression.

1 - TEST CATALYTIQUE - MODE OPERATOIRE

Le test est mis en oeuvre dans une unité catatest de Géomécanique. Cet appareillage, fonctionnant sous haute pression, comprend en lit fixe dans lequel une charge composée de cyclohexane, toluène et thiophène est injectée grâce à une pompe haute pression. Les effluents liquides sont recueillis dans un pot de recette après passage dans un séparateur haute pression.

La figure I-5 présente le schéma de principe de l'unité catatest. Les conditions opératoires de sulfuration et de test sont résumées dans le tableau I.6.

2 - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE - DETERMINATION DE L'ACTIVITE

L'analyse par chromatographie gazeuse des produits de recette, permet de déterminer une activité d'hydrogénation du toluêne et une



Figure I.5

Test d'hydrogénation du toluène, schéma de principe.



Figure I.4

Test de chimisorption d'oxygène, schéma de principe.

-16-

activité isomérisante liée à la transformation du cyclohexane (solvant) en méthylcyclohexane.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- . colonne SE 30, quart de pouce;
- . gaz vecteur : hélium.
- . température : isotherme 50° C.
- . détection : ionisation de flamme.

Le schéma réactionnel des différents réactants est présenté dans la figure I.7.

Le taux de conversion du toluène, calculé à partir des fractions pondérales, est défini par le rapport :

$$X_{To1} = \frac{(mCC_6 + eCC_5 + 1, 2dmCC_5 + 1, 3dmCC_5 + 1, 1dmCC_5)}{To1 + (mCC_6 + eCC_5 + 1, 2dmCC_5 + 1, 3dmCC_5 + 1, 1dmCC_5)}$$

on peut de même définir un taux d'isomérisation du solvant :

 $X_{Isom} = \frac{mCC_5}{mCC_5 + CC_6}$, on se limitera cependant à l'étude de l'activité

hydrogénante.

Etant donné que le test a lieu en présence de thiophène et d'hydrogène sulfuré (provenant de l'hydrogénolyse pratiquement totale du thiophène dans ces conditions) et que les composés soufrés sont très inhibiteurs, on peut considérer que l'ordre apparent de la réaction d'hydrogénation du toluène est de](14).Ceci est un comportement classique des catalyseurs industriels supportés. On peut dès lors définir l'activité hydrogénante du toluène par :

$$A_{Tol} = Ln (1/1 - X_{Tol})$$

et une constante cinétique d'ordre apparent 1 par rapport au toluène :

Test d'hydrogénation du toluène : conditions opératoires.

TABLEAU I.6.

COMPOSITION DE LA CHARGE	cyclohexane 78% toluène 20% diméthyldisulfure 2%	Absence de charge	cyclohexane 78% toluène 20% thiophène 2%
CONDITIONS DE TRAVAIL	60 bars 280-320-350° C 2 350 40 cm ³	60 bars 150° C 2 heures ique de sulfuration ulfurés".	60 bars 350° C 2 450
	Pression d'Hydrogène : Palier de température : VVH : H ₂ /H _C : Volume catalyseur	Pression d'hydrogène : Température : Durée : * Remplace l'étape class pour les solides "prés	Pression d'Hydrogène : Température : VVH : H ₂ /H _C :
	Sulfuration "classique"	Activation	Test catalytique

1) Désulfuration du thiophène

2) Isomérisation du cyclohexane



3) Hydrogénation du toluène





Test d'hydrogénation du toluène, schéma réactionnel (14).

IV - PREPARATION DES CATALYSEURS

La phase active des catalyseurs d'hydrotraitement est constituée de petits cristallites de MoS_2 généralement bien dispersés sous forme de feuillets déposés sur un support alumine. L'hydrogénolyse des liaisons C-S ou C-N et l'hydrogénation des hydrocarbures, réactions impliquées les hydrotraitements, sont fortement favorisées par l'addition d'un second métal du groupe VIII à la phase MoS_2 .

De nombreux modèles ont été proposés pour justifier la synergie existant entre les deux métaux sous forme de sulfures déposés sur alumine.

Jusqu'à présent, la description la plus convainquante est celle présentée par le groupe Topsøe qui suppose l'existence d'une phase Co-Mo-S présente sur les catalyseurs massiques et supportés, phase dans laquelle l'ion cobalt est localisé en tant qu'espèce individuelle autour des feuillets de MoS₂ (15,16). Des phases similaires ont été caractérisées lorsque le cobalt est remplacé par un autre promoteur : Nickel ou Fer par exemple.

La modélisation géométrique d'un système composé de feuillets de MoS₂ non empilés déposés sur alumine permet de mettre en évidence le rôle capital des bords des feuillets sur lesquels se localisent les ions promoteurs (17-18). Enfin, une approche théorique montre que le second métal joue le rôle de promoteur dans la mesure où il existe un transfert électronique de ce métal vers le molybdène via une liaison Promoteur-Soufre (19-20).

Généralement, l'ion promoteur (Co,Ni...) est déposé sur le solide par imprégnation d'une solution de nitrate du cation choisi, ceci simultanément ou après l'imprégnation du molybdate sur le support. Les étapes de séchage et de calcination conduisent à la forme oxyde du catalyseur. La forme "active" est obtenue par sulfuration des oxydes supportés.

Une alternative à cette procédure très classique de préparation serait de tirer partie de la grande réactivité des bords des feuillets de MoS₂ supportés en les "décorant" avec le promoteur choisi par utilisation d'un sel ou d'un composé organométallique susceptible de se décomposer lors des étapes ultérieures d'activation.

1 - PRINCIPE

La procédure de préparation choisie comporte deux étapes indépendantes. La première étape conduit à l'obtention du précurseur oxyde MoO₃ (14% en poids) déposé sur alumine. La seconde étape, partant du précurseur oxyde, consiste à ajouter par imprégnation à sec l'agent sulfurant et le second métal choisi.

2 - OBTENTION DU PRECURSEUR OXYDE

La procédure de type industriel est classique. L'agencement des différentes sous-étapes se présente de la manière suivante :

- calcination de l'alumine 2 heures à 350° C.

- imprégnation à sec par une solution aqueuse de $Mo_7 O_{24}$ (NH₄)₆, 4H₂O.

- maturation une nuit, sous atmospère humide.

- séchage à 110° C

- calcination sous air, 4 heures à 500° C.

et conduit au précurseur oxyde : MoO_3 (14% pds) - γAl_2O_3 .

Les caractéristiques du support sont les suivantes :

- Alumine γ

- présentation : extrudé de 1,2 mm de diamètre

- volume poreux : $0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$
- Aire spécifique : 246 m^2/g
- densité apparente : 1,11 g/cm³
- densité vraie : $3,40 \text{ g/cm}^3$
- impuretés : $Na_20 < 50 \text{ ppm}$; Ca0 < 100 ppm ; Mgo < 50 ppm

; $Fe_{20_{3}} < 150 \text{ ppm}$; $Si0_{2} < 300 \text{ ppm}$

le sel de Molybdène : Heptamolybdate d'ammonium

 $(NH_4)_6 M_{07}^{0}_{24}$, $4H_2^{0}$ (Merck)

3 - ADDITION DU SECOND METAL ET SULFURATION

L'agencement des différentes sous-étapes est la suivante :

- solide de départ : MoO_3 (14%) - YAI₂O₃

- Ajout de l'agent sulfurant et du sel du promoteur par imprégnation à sec en solvant organique.

- Maturation une nuit.

- Séchage à 80° C.
- Préactivation sous azote à 150° C, puis traitement sous vide.

- Activation du solide "in situ" sous hydrogène.

La sulfuration est assurée par l'ajout d'une molécule organique contenant des groupements polysulfures suivant la procédure décrite référence (21), brevet correspondant au procédé SULFICAT (R) de la Société EURECAT. Le solide est activé in situ dans le réacteur sous hydrogène à 300° C. Ce traitement décompose les sels du promoteur et l'agent sulfurant et conduit à la sulfuration du molybdène.

4 - CHOIX DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES UTILISES

Lors de la préparation des différents catalyseurs, nous avons fait varier les paramètres suivants :

- Pour un promoteur donné, nous avons utilisé différents sels et ligands organiques de ce métal afin d'évaluer leur influence sur la qualité du catalyseur final.

- Nous avons testé différents métaux appartenant à la première série des éléments de transition afin de déterminer leur influence lors des tests catalytiques : effet de promotion (Co,Ni...) ou d'empoisonnement.

Enfin, dans un certain nombre de cas, nous avons fait varier le rapport atomique P/P+Mo (P = Promoteur) permettant ainsi de redéterminer le rapport pour lequel la synergie maximale est atteinte. Il est généralement de l'ordre de 0,3 pour les promoteurs Ni et Co dans des préparations "classiques".

Le critère de solubilité des sels et complexes organométal-

liques a également guidé notre choix. Il faut souligner que la technique d'imprégnation à sec qui consiste à "mouiller" le support avec un volume de solution égal au volume poreux, impose des concentrations relativement élevées. Par conséquent, la solubilisation des sels est l'élément le plus limitatif.

Il a été résolu :

- en utilisant différents solvants : toluène, benzène, eau.

- en lyophilisant préalablement le composé, c'est le cas des acétylacétonates dont la solubilité en milieu organique est fortement limitée par la présence de deux molécules d'eau jouant le rôle de ligand faible.

- en effectuant des imprégnations à sec successives avec élimination du solvant par évaporation sous vide.

Les différents métaux de la première série des éléments de transition testés sont : V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn et sont déposés sous différentes formes :

pour les sels :

- Nitrate

- acétate : sel de l'acide acétique

- octoate : sel de l'acide éthyl 2 hexanoïque

- stérate : sel de l'acide octadécanoïque

pour les complexes organiques :

- acétylacétonate ou 2,4 pentadionate

- métallocènes ou biscyclopentadienyl

5 - DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

La détermination de la teneur en métaux (molybdène et promoteur) est effectuée par fluorescence X.

Le pourcentage pondéral en carbone et en soufre est obtenu par analyse élémentaire.

Ces analyses sont effectuées après la phase de préactivation

et dans certains cas après test catalytique. Le résidu de charge (cyclohexane, toluène et thiophène) est dans ce cas éliminé à l'évaporateur rotatif.

٢

CHAPITRE II

SULFURE DE MOLYBDENE ASSOCIE A DES METAUX DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION : HYDROGENATION DU TOLUENE ET CHIMISORPTION D'OXYGENE.

-=00000=-

SULFURE DE MOLYBDENE ASSOCIE A DES METAUX DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION :

HYDROGENATION DU TOLUENE ET CHIMISORPTION D'OXYGENE

-=00000=-

Les préparations classiques des catalyseurs d'hydrotraitement du type Ni-MoS₂, Co-MoS₂, Ni-WS₂ supportés sur alumine passent généralement par une étape de calcination conduisant à des précurseurs oxydes de formule globale $P_x 0_y$. MoO₃ - $\gamma Al_2 0_3$ (P = promoteur). Ce précurseur est ensuite sulfuré avant utilisation dans le réacteur.

La procédure de préparation, décrite au chapitre précédent, permet de nous affranchir de l'étape intermédiaire et d'éviter en partie les problèmes liés aux phénomènes complexes de réarrangement de structure lors des phases de calcination et de sulfuration (formation d'aluminate de nickel, ségrégation de phases...).

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux performances en hydrogénation des différents solides préparés afin de discerner l'effet promoteur des métaux de la lère série de transition et l'influence des sels et ligands associés à ces métaux lors de la préparation. La caractérisation de certains de ces catalyseurs par un test de chimisorption d'oxygène complètera cette étude.

Dans le chapitre suivant, les solides après test catalytique, seront caractérisés en terme d'environnements chimiques et de répartition de surface.

I - TEST CATALYTIQUE EN HYDROGENATION DU TOLUENE

1 - EVOLUTION DES TENEURS EN METAUX, SOUFRE ET CARBONE

En comparant les résultats d'analyse des solides avant et après test catalytique, on note dans certains cas (cf Tableau II.1) une diminution de la teneur en métal promoteur. Ceci peut s'expliquer par un phénomène d'élution par la charge du composé organométallique non totalement détruit durant la période de préactivation. Cet inconvénient peut sans problème être palié, soit par un choix judicieux du ligand ou de l'anion, soit par un traitement thermique en absence de charge à une température suffisante (H₂, T > 300° C) pour détruire le complexe ou le sel.

Il est à noter que l'utilisation de composés carbonés ne pose visiblement pas de problème particulier de cokage de surface. Les teneurs en carbone des solides après test restent de l'ordre de 1%.

On observe une légère augmentation de la teneur en soufre de l'ensemble des solides après test catalytique. Ce réajustement s'effectue en cours de test grâce à la présence de thiophène totalement dissocié en H_2S dans les conditions de travail. Ceci n'est probablement pas étranger au phénomène d'activation observé parallèlement.

2 - MISE EN REGIME DES SOLIDES

Les figures (II.2) et (II.3) présentent l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps de travail pour quelques solides. On note, de façon générale que :

- les solides d'activité faible ne présentent pas de phase d'activation.

- les solides ayant une activité importante atteignent une activité stationnaire après approximativement huit heures de travail.

- aucune perte d'activité n'est observée en cours de test. Il est à noter le comportement particulier du solide Ni-MoS₂- Al₂O₃ (ex ni-ckelocene) qui présente un gain d'activité important pour une période

Promoteur - Anion		Teneur (% en poids)			
i i ono ceut		Ava	nt test	Aprē	es test
	octoate	Ni	1,27%	Ni	1,4
Nickel		C	9 ,65%	С	1,15
		S	4,30%	S	6,30
		Со	2,01%	Со	1,65
Cobalt	octoate	С	6, 55%	С	1,70
		S	4,15%	S	6,50
		Cu	0,14%	Cu	0,16
Cuivre	octoate	С	6,55%	С	1,70
		S	3,95%	S	5,6
		Со	1,57%	Со	0,38
Cobalt	stéarate	С	13,40%	С	1,00
		S	4,55%	S	5,75
		Mo	 8,36%	Mo	8,30
solide i	с	4,2%	с	0,90	
MoS ₂ /	S	4,8%	S	5,75	
solide			 Mo	8.78	
MoS_/			C C	1.00	
sulfuration "			s	5,20	
				- ,	

TABLEAU II.1.



Evolution des teneurs en promoteur, carbone et en soufre de différents solides $P-MoS_2/rAl_2O_3$ avant et après test catalytique.

% 50. 40 Ni-Octoate 30 Ni-ACAC 20 Co-Octoate 10 Co-Stéarate Cu-Octoate 15 10 heures 5 0 Figure II.2 Test d'hydrogénation du toluène. Evolution du taux de

conversion (%) en fonction du temps de travail.



Test d'hydrogénation du toluène. Evolution du taux de conversion (%) en fonction du temps de travail.

-29-
d'activation très longue.

Ce comportement nous permet de visualiser dans le temps la formation et la stabilisation de la phase active du catalyseur en cours de test catalytique, ceci par destruction des composés organométalliques et ajustement du taux de sulfuration du solide.

3 - EVOLUTION DE L'ACTIVITE HYDROGENANTE EN FONCTION DU RAPPORT ATOMI-QUE $\alpha = P/Mo$

La figure (II.4) présente l'évolution de l'activité en hydrogénation du toluène A en fonction du rapport atomique α = P/Mo pour différentes séries d'échantillons.

Par comparaison, nous avons reporté les résultats concernant : un précurseur oxyde MoO_3 (14%) - γAl_2O_3 , des catalyseurs industriels HR 346 (NiO-MoO_3- γAl_2O_3) et HR 306 (CoO-MoO_3- γAl_2O_3) provenant de Procatalyse et préparés par une méthode classique. Ces solides sont sulfurés "in situ" avant test par le D.M.D.S. (diméthyldisulfure).

Par comparaison avec le catalyseur non promu, l'activité en hydrogénation croît linéairement, exception faite du cobalt ex-octoate, en fonction du rapport atomique P/Mo jusqu'à une valeur limite $\alpha = \alpha_{M}$ proche de 0,45 pour la série des échantillons promus par le nickel. Cette valeur de α_{M} est comparable aux valeurs déterminées pour des catalyseurs industriels optimisés du type Co-Mo ou Ni-Mo.

La modélisation de catalyseur à base de sulfure de molybdène supporté (17,18) suggère que l'addition du promoteur à la phase active MoS_2 sera optimisée lorsque l'ensemble des sites de bord présents sur les feuillets de MoS_2 seront occupés par les ions promoteurs : "décoration des bords des feuillets". Le nombre de sites de bords lié au nombre total d'atomes de molybdène par feuillet, est fonction dans ce cas de deux paramètres qui sont la taille et la forme du cristallite de MoS_2 .

Dans le cadre de cette étude, les échantillons ont été obtenus à partir du même précurseur présulfuré puis activé dans les mêmes conditions. Il est donc raisonnable de penser que les feuillets



de MoS_2 ont une taille et une forme moyenne identique pour l'ensemble des échantillons et sont susceptibles de fixer 0,45 ion promoteur par atome de molybdène présent. Cette limite de saturation α_M correspond à un rapport atomique r = P/P+Mo = 0,31 qui est la valeur généralement admise comme présentant une synergie maximale en activité catalytique pour ce type de solide (22-25). La modélisation conduit à r = 0,28 si on suppose les feuillets hexagonaux et comportant 61 Mo par feuillet.

Ainsi la croissance linéaire de l'activité lorsque $\alpha < \alpha_{M}$ est due à une décoration progressive des feuillets de MoS₂ par les ions promoteurs. Il apparaît clairement que la procédure utilisée lors de la préparation des échantillons est adéquate et permet de déposer sélectivement les ions promoteurs sur les bords des feuillets de MoS₂.

Font cependant exception à la règle les complexes du nickel que sont le nickelocène, le nickel-acétylacétonate ainsi que l'octoate de cobalt. On observe dans ce cas une pente inférieure à celle obtenue pour la série des sels de nickel. Ceci laisse à supposer qu'une partie du promoteur s'est fixée sous forme de sulfures massiques inactifs au détriment de la "décoration" des feuillets de molybdène. Différentes raisons telles qu'une décomposition incomplète du complexe ou du sel, un effet stérique important des ligands entourant le nickel et limitant la formation des liaisons Ni-S-Mo lors des étapes de préparation, peuvent justifier un tel comportement.

Pour un rapport α supérieur à $\alpha_M = 0,45$, on observe pour la série des acétates de nickel, une variation faible d'activité puis une diminution nette pour des valeurs élevées de α . Dans la mesure où, pour $\alpha = \alpha_M$, les feuillets sont totalement décorés par le promoteur, le nickel excédentaire se dépose sous forme de sulfure massique peu actif qui ne modifie plus l'activité globale du solide. Pour des teneurs en promoteur plus élevées, le nickel en position de décoration se trouve perturbé par la quantité croissante de sulfure de nickel massif formé, ce qui se traduit par une perte d'activité décrite par de nombreux auteurs (17,18).

Enfin, on peut observer (figure II.4) que l'activité en hydrogénation croît linéairement en fonction du rapport α = P/Mo et ceci reste vrai même pour les faibles valeurs de α . Celà implique que

l'ensemble des ions promoteurs déposés interagissent avec les feuillets de MoS₂ et que la perte d'une partie de ces ions, lors de l'étape de calcination par interaction avec le support est évitée, contrairement aux méthodes classiques de préparation, (formation souvent évoquée d'aluminate de nickel et de cobalt inactifs dans les réactions d'hydrogé-nation).

4 - EVOLUTION DE L'ACTIVITE EN HYDROGENATION EN FONCTION DU"PROMOTEUR" DEPOSE

Pour les différentes séries d'échantillon, on peut définir un facteur de promotion Q_p comme étant le rapport entre l'activité optimale du catalyseur promu et l'activité du catalyseur non promu.

$$Q_{\mathbf{P}} = \frac{A_{\alpha} = \alpha_{\mathbf{M}}}{A_{\alpha} = 0}$$

Les valeurs Q_p , reportées dans le tableau (II.5), confirment que le nickel est le meilleur promoteur dans les réactions d'hydrogénation. On peut tenter d'établir une comparaison entre le facteur de promotion Q_p déduit de nos résultats avec ceux obtenus par R. CHIANELLI et S. HARRIS (19) pour l'hydrodésulfuration (HDS) du dibenzothiophène pour différents MoS₂ promus. Ces résultats, reportés figure (II.6) sont également comparés à un paramètre d'activité établi d'après une approche théorique (20). Cette approche prédit en effet qu'un métal P joue effectivement le rôle de promoteur dans la mesure où il existe un transfert électronique du promoteur vers le molybdène via un pont soufre : P - S - Mo.

La similitude existant entre les résultats expérimentaux et les valeurs du paramètre théorique d'activité semble montrer que l'origine du phénomène de promotion est essentiellement électronique pour les réactions d'hydrodésulfuration comme pour celle d'hydrogénation. On notera simplement que si R. CHIANELLI et S. HARRIS suggèrent que le cuivre doit présenter un léger effet poison sur l'activité en H.D.S., cet effet n'est pas détectable en hydrogénation.

Р	۷	Cr	Mn	Fe	Co
Qp	1,7	4,1	2,6	3,1	17,2
Р	Ni ^(a)	Ni ^(b)	Cu	Zn	
Q _P	20,8	13,2	≃ 1	1,6	

TABLEAU II.5.

Facteur de promotion Q_p (déduit de la figure II.4) Pour les différents "promoteurs"

(a) : sel de nickel ; (b) complexe du nickel



Figure II.7

Activité en hydrogénation du toluène A en fonction de la quantité d'oxygène chimisorbée. (Les symboles sont ceux de la figure II.4).



-35-

II - CARACTERISATION DES CATALYSEURS PAR CHIMISORPTION D'OXYGENE

Dans la littérature, un nombre relativement important d'articles sont parus sur l'utilisation de différentes molécules sondes afin de mieux définir la nature et le nombre de sites catalytiques présents dans la phase active des catalyseurs sulfurés.

L'oxygène, molécule sonde largement utilisée, est réactif vis à vis de la phase MoS_2 même aux basses températures et se fixe essentiellement sur les insaturations de coordination présentes sur les bords des feuillets de MoS_2 . Cependant, l'interprétation des résultats concernant la corrélation entre l'activité catalytique (H.D.S., H.Y.D.) et la quantité d'oxygène chimisorbée reste pour le moment sujet à discussion (12,26,27,28).

Le problème devient plus délicat lorsque l'on s'intéresse à la caractérisation de différents solides promus $P-MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ dans la mesure où la stoechiométrie de chimisorption pourrait être modifiée. Malgré ces difficultés, nous avons effectué des mesures de chimisorption d'oxygène sur deux séries différentes d'échantillons promus, l'une des séries est promue par le nickel, l'autre par le fer.

La figure (II.7) présente pour chaque échantillon la quantité d'oxygène chimisorbée en fonction de son activité en hydrogénation. Pour chaque série, on observe une bonne corrélation entre l'activité catalytique et la chimisorption d'oxygène pour les différents rapports P/Mo. Par contre, les deux droites présentent des pentes totalement différentes. Deux échantillons promus par le nickel n'appartiennent pas au domaine linéaire. C'est le cas du composé obtenu à partir du nickelocène dont nous avions déjà mentionné l'activité catalytique anormalement basse. L'obtention d'une relation linéaire suggère que le nombre de moles d'oxygène chimsorbé est directement lié au nombre de sites actifs du solide.

Pour l'échantillon promu par le nickel, de rapport $\alpha = 0,41$, nous pouvons supposer que tous les sites de bord des feuillets de MoS₂ sont décorés par le nickel, la quantité d'oxygène chimisorbé dans ce cas est de 1,5 10⁻⁴ mole 0₂ par gramme de solide. En comparant cette valeur à celle obtenue pour le MoS₂ non promu : 1,0 10⁻⁴ mole 0₂/g, il est possible d'en déduire la stoechiométrie (O/Ni)_{bord} qui est légèrement supérieure à 1,5. Ce résultat est proche de la valeur calculée par S. KASZTELAN (17). Un calcul analogue donne, pour la série d'échantillons promus par le fer, une stoechiométrie (O/Fe)_{bord} de l'ordre de 2,4. La série d'échantillons promus par le fer chimisorbe des quantités importantes d'oxygène pour une faible variation d'activité catalytique.

En conséquence, il semble que le test de chimisorption d'oxygène ne soit pas sensible au phénomène de transfert de charge existant entre le promoteur et le molybdène et responsable du phénomène de promotion. Dans la mesure où la chimisorption d'oxygène est directement liée au nombre de sites présentants des insaturations de coordination, ce test devient représentatif du nombre de sites actifs mais non de la qualité de ceux-ci.

III - CONCLUSION

La méthode de préparation qui consiste à imprégner par différentes solutions de sels ou de complexes un précurseur présulfuré $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$, et activé dans le réacteur avant test, conduit à des cataly-seurs dont les performances en hydrogénation du toluène sont identiques à celles des catalyseurs industriels de référence.

La valeur du facteur de promotion Q_p , décroît dans la série Ni > Co >> Cr > Fe > Cu. Aucun effet d'empoisonnement n'est cependant observé, le nickel reste le meilleur promoteur parmi les métaux de la première série de transition pour les réactions d'hydrogénation.

On observe une augmentation linéaire d'activité en fonction du rapport P/Mo jusqu'à une valeur limite de 0,45. Ceci suppose que la préparation conduise à une décoration progressive des bords des feuillets de MoS_2 par le promoteur. Ce résultat conforte la modélisation géométrique précédemment évoquée et semble impliquer que la phase P-Mo-S existe quelque soit P appartenant à la première série des métaux de transition.

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES CATALYSEURS PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS.

-=00000=-

CARACTERISATION DES CATALYSEURS PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS

-=00000=-

Les catalyseurs d'hydrotraitement à base de molybdène ou de tungstène promus par le nickel ou le cobalt sont sujets à de nombreuses études tant au point de vue de leur activité catalytique que de leur caractérisation physico-chimique.

La phase active de ces solides est constituée de feuillets de MoS₂ promus par le nickel ou le cobalt : modèle d'intercalation et de décoration (15-18) que le catalyseur soit ou non supporté.

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence une bonne corrélation entre l'effet promoteur, pour l'hydrogénation du toluène comme pour l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène, des différents métaux de transition et le modèle théorique proposé par S. HARRIS (20) qui suppose une origine électronique au phénomène de promotion observé.

Il s'avère donc intéressant de caractériser l'état, l'environnement chimique et la répartition des espèces en surface, et ceci dans le cas où le catalyseur est maintenu dans des conditions telles qu'il n'a pas (ou peu) évolué par rapport à son état "de travail". D'autre part, afin de mieux cerner l'état de sulfuration et la stabilité de la phase MoS₂, nous avons également suivi son évolution lors de différents traitements (sulfuration et réduction).

I - ETUDE DES CATALYSEURS"PROMUS"

1 - CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

Afin d'éviter toute oxydation en présence d'air, à l'issue du test catalytique, les solides sont déchargés sous heptane, conditionnés sous argon et stockés à basse température.

Lors de l'analyse S.P.X., le transfert dans le spectromètre s'effectue en boîte à gants préalablement purgé sous azote sec.

2 - RESULTATS S.P.X. - NATURE DES ESPECES DEPOSEES

2.1. Le soufre

La figure (III.1) présente les spectres S.P.X. du doublet S_{2p1/2,3/2} des différents solides.

On observe un premier pic intense dont le maximum se situe à 162,0 eV. Certains échantillons présentent de plus, un pic large, fort peu intense, dont l'énergie de liaison est de l'ordre de 168 ± 1 eV. Le pic à 162 eV est caractéristique d'un soufre de type sulfure S⁼, le second est attribuable à la présence d'une faible quantité de soufre sous forme sulfate $SO_4^{=}$ (les références sont présentées fig. III.4).

La largeur à mi-hauteur du photopic ne varie pas pour les différents solides analysés, il n'y a donc pas d'évolution des espèces de soufre présentes en surface des échantillons. Le pourcentage de soufre sous forme sulfate varie de O à 8% pour l'ensemble des solides. Tous les échantillons ayant été préparés à partir du même précurseur $MoS_2-rAl_2O_3$ et ayant été traités de manière identique, la faible sulfatation observée résulte vraisemblablement d'une contamination partielle lors du conditionnement ou du transfert de l'échantillon.

2.2. Le molybdène

Les spectres S.P.X. du niveau Mo_{3d3/2,5/2} pour les différents solides sont présentés figure III.2.

Les résultats de la littérature permettent d'évaluer le









déplacement chimique du niveau 3d5/2 du molybdène en fonction de son environnement chimique (figure III.4). Cependant on observe dans tous les cas un massif complexe où il est difficile d'effectuer des mesures quantitatives des espèces de surface. En effet, le molybdène sous forme oxyde présente essentiellement deux états d'oxydation Mo^{VI} et Mo^V (29,32,33). Par réduction et sulfuration, on peut obtenir un degré d'oxydation IV correspondant à un molybdène dans un environnement oxyde de type MoO₂ et/ou sous forme sulfure de type MoS₂. Ceci revient à décomposer le massif Mo_{3d3/2,5/2} en au moins quatre doublets. De plus, une raie du soufre S_{2s} est intégrée au massif, son énergie de liaison est de l'ordre de 226 eV (espèce S⁼).

Dans ce travail, nous avons seulement tenté d'évaluer la composante Mo^{IV} - sulfure présentant une énergie de liaison apparente de l'ordre de 229 eV. Ce qui nous permet de déterminer la fraction $(\frac{Mo^{IV}-S}{Mo_{Total}})_{SPX}$ correspondant à τ_{S} (Mo) : taux de sulfuration du molybdène.

. Energie de liaison du molybdène

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence une modification de l'énergie de liaison du molybdène en fonction des différents métaux promoteurs déposés.

Or, si on se reporte au modèle théorique proposé par S.HARRIS, l'effet promoteur serait directement lié à un transfert électronique de l'ion promoteur vers le molybdène via un pont soufre. Ce transfert implique une diminution du degré d'oxydation moyen du molybdène et devrait se traduire par un déplacement chimique du photopic Mo^{IV} -S vers les faibles énergies de liaison, pour les solides présentant un bon facteur de promotion que sont le Ni-MoS₂-rAl₂O₃ et le Co-MoS₂-rAl₂O₃. Ce phénomène ne devrait pas être observé pour le catalyseur "promu" par le cuivre.

L'absence de modification observable peut trouver une justification partielle en considérant à nouveau le modèle géométrique (17) qui postule que pour un feuillet de MoS₂, seuls les molybdènes de bord sont susceptibles de présenter une interaction avec le promoteur présent. Or, le nombre de Mo de bord ramené au nombre total d'atomes de Mo par feuillet reste peu élevé même pour des feuillets de taille moyenne (61 Mo dans notre cas). La réponse S.P.X. nous donne une évolution globale de l'environnement du molybdène, si bien qu'une modification d'environnement d'une faible partie de ceux-ci, peut rester indétectable dans le massif complexe du niveau Mo_{3d}.

Un tel phénomène a été mis en évidence pour des sulfures de molybdène et de tungstène supportés sur SiO₂ (40). YERMAKOV et coll. observent en effet un déplacement chimique de l'ordre de 0,3 eV vers les faibles énergies de liaison pour les niveaux $W_{4f7/2}$ et $Mo_{3d5/2}$ des so-lides promus pour le nickel.

Dans le cas de composés mixtes Ni-W massiques et supportés sur alumine, L. BLANCHARD (39) a montré que le nickel en interaction avec la phase WS₂ est modifié mais aucune indication au niveau du tungstène n'est décelable. Il semble que dans nos conditions, des variations aussi faibles soient difficilement détectables et sensibles à certains facteurs que sont la taille, le mode d'empilement des feuillets ainsi que les forces d'interactions existant entre le support et les cristallites.

. Taux de sulfuration du molybdène : ${\rm T}_{\rm S}$ (Mo)

La figure III.3 présente la variation de T_S (Mo) en fonction de l'ion promoteur présent.

Les valeurs varient de 62 à 89% et semblent faibles pour des solides présulfurés et dont le taux de sulfuration est maintenu lors du test catalytique par la présence de 2% de thiophène dans la charge, (350° C, 60 bars H_2).

Elles peuvent cependant être comparées au taux de sulfuration de 80% obtenu pour le catalyseur HR 346 (3% NiO, 14% MoO_3) sulfuré à 350° C, sous 60 bars d'hydrogène par une charge composée de 2% diméthyl-disulfure, 20% toluène et 78% cyclohexane (9).

Ces valeurs peu élevées peuvent-être à priori attribuées à deux facteurs :

- soit à une réoxydation partielle du solide lors du transfert dans le spectromètre. Dans ce cas, elles devraient être corrélées à











Energies de liaison du niveau 2p du soufre (réf. 29,30,31), 3d5/2 du molybdène (réf. 29,34) et 2p3/2 du cobalt (réf. 29,35-37) en fonction de leur environnement chimique.



Energies de liaison du niveau 2p3/2 du vanadium (réf. 41), du chrome (réf. 10,42,43), du manganèse (réf. 42,44,45), du fer (réf. 42,44,46,47) et du nickel (réf. 29,38,39) en fonction de leur environnement chimique. un pourcentage notable de soufre présent sous forme sulfate, ce qui n'est pas observé : Ni-MoS₂-rAl₂O₃ $S^{=}/S_{Total} \approx 98\%$ et T_S(Mo) = 72,5%. Ceci à condition que le soufre réoxydé reste adsorbé sur le solide :

$$s = \frac{\text{Air}}{\text{SO}_2} \xrightarrow{\text{(désorption)}} so_4 =$$

- soit à une sulfuration imparfaite du molybdène lors du test catalytique. Cette hypothèse est déjà proposée par P. DUFRESNE (9) qui suppose l'existence d'une espèce Mo^{IV} en site tétraédrique de l'alumine peu accessible et difficilement sulfurable.

2.3. Les métaux "promoteurs"

Toutes les références disponibles pour les composés plus ou moins définis, oxydes et sulfures, sont présentés dans la figure III.5.

. Le vanadium

Le vanadium présent dans l'échantillon est caractérisé au niveau $V_{2p3/2}$ par un pic large dont l'énergie de liaison se situe vers 516,3 eV.

D'après les références établies par B. MOCAER (41), cette valeur est caractéristique d'une espèce vanadium de degré d'oxydation V^{5+} correspondant à un composé partiellement oxydé de type $VS_x O_y$. Par réaction du sulfure de vanadium à l'air, l'énergie de liaison du niveau 2p3/2 se déplace vers 517 eV, parallèlement le soufre se retrouve essentiellement sous forme sulfate $SO_4^{=}$. Dans notre cas, le pourcentage de sulfate est très faible. Ce qui nous permet de proposer que l'espèce $VS_x O_y$, d'énergie de liaison intermédiaire entre $V_2 S_3$ et $V_2 O_5$, peut-étre identifiable à un vanadium de "décoration", lié au feuillet de MoS_2 via un pont soufre et ayant chimisorbé de l'oxygène de contamination. (Une sulfuration incomplète du vanadium par décomposition imparfaite du sel de départ lors du test catalytique ne peut cependant pas être rejetée).

. Le chrome

Le chrome présent dans l'échantillon se caractérise par

un photopic $Cr_{2p3/2}$ large dont l'énergie de liaison se situe vers 577,4 eV, et un épaulement d'énergie de liaison proche de 575,4 eV. La largeur à mi-hauteur est de 5,5 eV.

Faute de référence concernant les composés sulfurés du chrome, il nous est difficile de tirer des conclusions précises. Cependant, l'énergie de liaison de 577,4 eV est probablement liée à des atomes de chrome en environnement oxyde. la largeur à mi-hauteur du photopic indique l'existence de plusieurs espèces différentiées par leur environnement.

Comme le caractère ionique de la liaison métal-anion décroît lorsqu'on passe des composés de type oxyde à ceux de type sulfure, une diminution de l'énergie de liaison du niveau étudié est à envisager. L'épaulement observé à 575,4 eV a une énergie de liaison comprise entre celle du métal et celles des formes oxydes, de sorte qu'il correspond probablement à un chrome en environnement sulfure.

. Le manganèse

Le photopic correspondant au niveau 2p3/2 du manganèse se situe à une énergie de liaison de 642,0 eV. La largeur à mi-hauteur est de 5 eV.

Etant donnée l'importante dispersion des valeurs de référence dont nous disposons (formes oxydes uniquement), il nous est impossible de présenter une hypothèse quelconque quant à l'environnement chimique et au degré d'oxydation du manganèse. La largeur du photopic implique cependant que l'on s'adresse à un mélange complexe d'espèces différentes.

. Le fer

Le photopic correspondant au niveau 2p3/2 du fer présente un maximum apparent vers 709,8 eV.

Cette valeur est intermédiaire entre celles admises pour les composés sulfurés et celles donnés pour les composés de type oxyde. Le photopic étant large et mal défini, il est vraisemblable que l'on soit en présence d'un mélange de différentes espèces oxydes $\operatorname{Fe}_{x} \operatorname{O}_{y}$, oxy-sulfures Fe O S et (ou) sulfures Fe S. Il est en effet toujours possible qu'une faible fraction du sel de départ ne soit pas totalement décomposé.

. Le nickel

Le nickel présent dans l'échantillon est caractérisé au niveau Ni $_{2p3/2}$ par deux raies. La première située à 853,3 eV est attribuable à un nickel en environnement sulfure. Une seconde raie peu intense, se situant à 856,5 eV correspond à une phase oxyde du nickel subsistant après sulfuration.

L'analyse S.P.X. de cet échantillon ne nous permet pas de détecter d'espèce particulière de nickel, mise en évidence par L. BLANCHARD (39), d'énergie de liaison égale à 854,4 eV et attribuée à un nickel de décoration dans des catalyseurs massiques Ni-WS₂.

. Le cobalt

Le cobalt présente au niveau du photopic Co $_{2p3/2}$ un massif ayant deux maxima apparents. Le premier se situe à une énergie de liaison égale à 778,9 eV, qui caractérise un cobalt en environnement sulfure, le second pic d'intensité moindre, à 781,6 eV correspond à un cobalt en environnement oxyde.

L'absence d'un pic satellite shake-up (vers 787 eV) exclut la présence de Co²⁺ espèce paramagnétique en environnement oxyde. De plus la présence d'une phase Co₃0₄ correspondant à des ions Co^{III} (E_L < 780eV) est peu probable.

L'énergie de liaison du cobalt en environnement sulfure (778,9 eV) est identique à celle de la phase définie Co_9S_8 , ce résultat ne nous permet pas de déterminer si le cobalt est en réelle interaction avec la phase MoS_2 . L'hypothèse du cobalt métallique présent sur le solide après sulfuration en atmosphérique réductrice, soulevée par certains auteurs et déjà discutée par P. DUFRESNE (9) se révèle peu vraisemblable, dans la mesure où, dans notre étude seul le zinc présente un spectre dont une composante est identifiable à une espèce métallique.

. Le cuivre

Le cuivre présent dans l'échantillon est caractérisé au



Energies de liaison du niveau Cu $_{2p3/2}$ en fonction des énergies cinétiques du niveau L $_3M_{45}M_{45}$ pour différents composés du cuivre (réf. 42,44,48-51).





niveau 2p3/2 par un massif dont les deux maxima apparents se situent à 931,1 eV et 932,4 eV.

Le spectre Auger du cuivre pour le niveau $L_3M_{45}M_{45}$ présente également un pic double dont les énergies cinétiques sont respectivement 916,15 eV et 917,75 eV.

La comparaison des données bibliographiques relatives au niveau 2p3/2 de différents composés du cuivre, ne permet pas d'identifier aisément son degré d'oxydation et la nature des anions de son proche environnement, ainsi Cu°, Cu₂S, CuS et Cu₂O ont une énergie de liaison comprise entre 932,4 et 933,6 eV (42,44,48-51). Pour palier à cet inconvénient, nous avons porté dans la figure III.6 l'énergie de liaison du niveau 2p3/2 du cuivre en fonction de l'énergie cinétique du pic Auger L₃M₄₅M₄₅ pour un certain nombre de composés de référence. L'appartenance de nos points expérimentaux à une des diagonales permet d'identifier l'environnement chimique du cuivre.

L'espèce caractérisée par les coordonnées $(L_3M_{45}M_{45} : 917,7 \text{ eV}; Cu_{2p3/2} : 931,1 \text{ eV})$ correspond à un cuivre en environnement sulfure, il est cependant difficile de trancher entre une espèce proche de CuS ou de Cu₂S.

L'espèce de coordonnées ($L_3^{M}_{45}M_{45}$: 916,1 eV ; $Cu_{2p3/2}$: 932,4 eV) peut être identifiée à un cuivre en environnement oxyde proche de l'espèce Cu_2^{0} .

Enfin l'absence de structure satellite ($E_L \approx 942$ eV) confirme l'absence d'espèces paramagnétiques du cuivre (10) telles que CuO et CuS.

. Le zinc

Le zinc est caractérisé au niveau 2p3/2 par un photopic d'énergie de liaison égale à 1021,85 eV et dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 3 eV.

Le spectre Auger pour le niveau $L_3M_{45}M_{45}$ du zinc présente un pic principal d'énergie cinétique égale à 989,3 eV et un pic de faible intensité à 992,3 eV.

Dans la figure III.7, les énergies cinétiques du pic Auger

 $L_3^{M}_{45}^{M}_{45}$ sont portées en fonction des énergies de liaison du niveau 2p3/2 pour différents composés du zinc. En plaçant nos valeurs expérimentales sur ce graphe, il apparaît clairement que l'espèce majoritaire est constituée d'ions Zn en environnement sulfure. L'espèce minoritaire, détectée par analyse Auger, est identifiable à une espèce de degré d'oxydation proche du zinc métal.

3 - EVOLUTION DE LA STOECHIOMETRIE

3.1 "Stoechiométrie" (Mo/A1) S.P.X. de surface

Les valeurs de stoechiométrie de surface (Mo/Al) obtenues par analyse S.P.X. pour les différents solides promus sont présentées figure III.8.

Ces valeurs sont à comparer à la stoechiométrie $(Mo/Al)_{SPX} = 0,060$ obtenues pour le précurseur MoS_2/YAl_2O_3 préactivé ou après traitement à 350° C sous H₂/H₂S.

Nous observons une répartition aléatoire autour d'une valeur moyenne $(Mo/Al)_{SPX} = 0,064$, légèrement supérieure à la stoechiométrie du précurseur non promu $(Mo/Al)_{SPX} = 0,06$. Ceci implique que l'addition du promoteur semble améliorer légèrement la dispersion du molybdène (sauf quand P = Cu) qui n'est pas modifiée lors du test catalytique.

3.2 <u>Stoechiométrie_(P/Mo</u>)_{SPX}

Dans la figure III.9 nous avons comparé la stoechiométrie de surface (P/Mo) obtenue par analyse S.P.X., à la stoechiométrie massique déterminée par absorption atomique. Les segments de droite représentent les domaines d'incertitude obtenus lorsque l'on fait varier dans l'expression analytique du rapport stoechiométrique (P/Mo)_{SPX} la valeur de l'exposant n de 0,5 à 0,8 (cf partie expérimentale).

Le rapport (P/Mo)_{SPX} /(P/Mo)_{STO} varie de manière aléatoire autour d'une valeur moyenne légèrement supérieure à l. Ceci est en faveur d'une bonne répartition du promoteur en surface et serait donc contraire à l'hypothèse de la formation de composés sulfurés massiques.



4 - CONCLUSION

L'analyse S.P.X. des différents catalyseurs P-MoS $_2$ -YA1 $_2$ O $_3$ après test catalytique nous a permis de mettre en évidence :

- une bonne répartition des promoteurs et du molybdène en surface de l'alumine.

- l'existence d'une espèce soufre essentiellement sous forme sulfure, alors que l'état de sulfuration du molybdène et des promoteurs reste incomplète.

D'autre part, nous n'observons aucune modification des spectres du molydène, du soufre ou du promoteur, susceptible d'illustrer un transfert de charge entre le promoteur et le molybdène.

II - <u>ETUDE DU PRECURSEUR Mos₂-YAl₂O₃ : INFLUENCE DU TRAITEMENT</u> REDUCTEUR

Le solide $MoS_2 - rAl_2O_3$ préactivité nous a servi de précurseur lors de la préparation de différents sulfures de molybdène promus et étudiés précédemment. Cette préparation repose sur un procédé nouveau de sulfuration à basse température qui conduit lors des tests catalytiques haute pression à des solides dont les performances sont identiques à celle des catalyseurs industriels.

Dans cette partie, nous nous intéresserons particulièrement à l'état physicochimique de ce précurseur lors de traitements classiques de sulfuration et réduction à pression atmosphérique, stabilité des phases oxydes et sulfures, évolution de la stoechiométrie en soufre...

1 - TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON

L'échantillon $MoS_2 - rAl_2 O_3$ "préactivé" est sulfuré sous un mélange H_2-H_2S (90-10) à 350° C durant quatre heures. Après retour à température ambiante, il est transféré sous atmosphère inerte dans le spectromètre. A l'issue de l'analyse S.P.X., ce même échantillon est soumis à un traitement réducteur sous hydrogène durant l2 heures aux températures de 200° C et 500° C. Le transfert de l'échantillon s'effectue dans tous les cas sous azote sec. de plus, afin de limiter les probabilités de contamination par l'oxygène, à l'issue de chaque réduction, la surface du solide est balayée, durant une heure, par un flux d'hydrogène saturé en hydrocarbure (Isoprène) à température ambiante, avant transfert en boîte à gants.

2 - EVOLUTION DE LA NATURE DES ESPECES DEPOSEES

2.1 Le soufre

L'évolution du spectre S.P.X. du niveau $S_{2p3/2}$ en fonction des différents traitements est présentée dans la figure III.10. Pour le solide préactivé, on observe au niveau $S_{2p3/2}$ un photopic à 169,6 eV, représentatif d'un soufre sous forme sulfate $SO_4^{=}$ et un second photopic d'énergie de liaison égale à 163,5 eV. Cette valeur, qui se situe entre celle d'un soufre de type sulfure ($E_L = 162 \pm 0,2$ eV) et celle d'un soufre de type polysulfure S_8 ($E_L = 164,2$ eV) est attribuable à la présence d'un résidu non totalement décomposé de l'agent sulfurant utilisé.

Après sulfuration sous le mélange H_2/H_2S , l'espèce intermédiaire à 163,5 eV disparaît, au profit d'un espèce à 162,2 eV caractéristique d'un soufre de type sulfure S⁼.

Au cours des traitement réducteurs à 200 et 500° C, on observe une disparition progressive, et totale à 500° C, de l'espèce sulfate au profit d'un soufre de type sulfure. Ce phénomène a déjà été relaté de nombreuses fois lors de traitements thermiques sous hydrogène ou sous azote (9,57).

2.2 Le molybdène

Les spectres du molybdène au niveau ($Mo_{3d3/2,5/2}$) du solide soumis à différents traitements sont présentés figure(III.11). La sulfuration sous H_2/H_2S modifie de façon notable le spectre du molybdène avec une augmentation nette du pic à 229 ± 0,1 eV correspondant au niveau 3d3/2 d'un molybdène en environnement sulfure, au détriment de la phase oxyde



IOFigure III.10IOUL.L.IEVEchantillon "MoS2-γAl203". Evolution du photopic S2p1/2,3/2 en fonction dedifférents traitements : (a) solide "préactivé", (b) après sulfuration à 350° C,(c) après sulfuration puis réduction à 200° C, (d) après réduction à 500° C.





Echantillon $MoS_2-\gamma Al_2O_3$ ". Evolution du spectre S.P.X. du molybdène $(Mo_{3d3/2,5/2})$ en fonction des différents traitements. (a) solide "préactivé", (b) après sulfuration à 350° C, (c) après sulfuration puis réduction à 200° C, (d) après réduction à 500° C.



Courbe (2) $(S^{=}/M_{O})_{SPX} = f (S/M_{O})_{STO}$

-58-

On n'observe pas de modification du spectre du molybdène lors des traitements réducteurs à 200 et 500° C. La phase MoS_2 est stable sous flux d'hydrogène jusqu'à 500° C (29).

3 - EVOLUTION DE LA STOECHIOMETRIE (S/Mo) SPX EN FONCTION DU TRAITEMENT

L'analyse S.P.X. de l'échantillon après sulfuration et réduction nous permet de déterminer sa stoechiométrie de surface (S/Mo)_{SPX} à chaque stade du traitement.

La réduction de la phase MoS_2 par l'hydrogène, doit s'accompagner d'un départ de soufre sous forme H_2S avec création simultanée de vacances anioniques dans la phase sulfure. La création de ces lacunes de soufre correspond à une diminution de la stoechiométrie (S/Mo) proportionnelle à la température de réduction choisie. Dans ce chapitre, nous nous contenterons de comparer les stoechiométries (S/Mo) obtenues par analyse S.P.X. à celles déterminées par dosage chimique et amplement décrites dans la partie II de ce travail.

La figure III.12, représente la stoechiométrie $(S/MO)_{SPX}$ en fonction de celle obtenue lors du dosage du soufre par iodométrie. Une première courbe prend en compte le rapport $(S_{Total} \ /MO)_{SPX}$, la second ne comptabilise que le soufre détecté sous forme sulfure S⁼.

Dans les deux cas, on observe une corrélation linéaire entre l'analyse de surface et la stoechiométrie "réelle" de la phase MoS_2 supportée. Cependant, la pente de la droite relative à la stoechiométrie (S⁼/Mo)_{SPX} est proche de la première diagonale et donc plus représentative de la stoechiométrie de la phase MoS_2 . Ceci tend à prouver que le soufre sous forme sulfate n'est pas associé à la phase MoS_2 mais vraisemblablement à la surface de l'alumine, une réduction à 500° C l'élimine dans sa totalité.

4 - CONCLUSION

L'étude S.P.X. de l'évolution du précurseur $MoS_2^{-\gamma}Al_2O_3$ préactivé, en fonction de différents traitements nous a permis de préciser

que :

- Dans l'état "préactivé", le solide se présente dans un état mal résolu intermédiaire entre une phase oxyde et une phase sulfure.

- Une sulfuration classique sous H₂/H₂S ne modifie pas la stoechiométrie initiale (S/Mo) mais conduit à un sulfure de molybdène classique déposé sur alumine. Le taux de sulfuration du molybdène passe de 45 à 91%.

- Les traitements réducteurs ne modifient pas de façon notable les espèces présentes en surface, mais il est possible de mettre en évidence le départ de soufre labile lors de la réduction et de trouver une bonne corrélation entre la stoechiométrie MoS_{χ} de surface et la stoechiométrie réelle de la phase active qui sera établie ultérieurement dans ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

-=00000=-

BIBLIOGRAPHIE

000

- (1) I. LINDAU et W.E. SPICERJ. Electr. Spectr., <u>3</u>, 409, (1974).
- (2) M. REYNAUD, Thèse de 3è cycle, Lyon, (1979).
- (3) D. BRIGGS, in Handbook of X-Ray and U.V. photoelectron spectroscopyD. BRIGGS (Ed.), Heyden, London, 153, (1977).
- M.F. EBEL,
 Surf. Interface Anal., 2, 173, (1980).
- (5) J.H. SCOFIELD
 J. Electr. Spectr., 8, 129, (1976).
- (6) R.F. RIELMAN, A. MSEDANE, S.T. MASONJ. Electr. Spectr., 8, 389, (1978).
- (7) J. MENDIALDUA, Thèse d'Etat, n° 599, Lille (1983).
- (8) J. GRIMBLOT, Thèse d'Etat, n°367, Lille (1977).
- (9) P. DUFRESNE, Thèse de Docteur-Ingénieur, n° 260, Lille (1981).
- (10) A. D'HUYSSER, Thèse d'Etat, n° 534, Lille (1982).
- (11) N.Y. TOPSØE and H. TOPSØE
 J. Catal., 84, 346 (1983).
- (12) S. TAUTER, T.A. PECARARO and R.R. CHIANELLI J. Catal., 63, 155, (1980).

- (13) BACHELIER, Thèse d'Etat, Caen (1982).
- (14) F. GARREAU, Thèse de Docteur-Ingénieur, Paris VI, (1985).
- (15) H. TOPSØE, B.S. CLAUSEN, R. CANDIA, C. WIVEL and S. MØRUPJ. Catal., 68, 433-452 (1981).
- (16) C. WIVEL, R. CANDIA, B.S. CLAUSEN, S. MØRUP and H. TOPSØE J. Catal., 68, 453-463 (1981).
- (17) S.KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE Appl. Catal., 13, 127-159, (1984).
- (18) S.KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE Bull. Soc. Chim. Belg., 93, 807-811, (1984).
- (19) S. HARRIS and R.R. CHIANELLI
 J. Catal., <u>86</u>, 400-412, (1984).
- (20) S. HARRIS and R.R. CHIANELLI
 J. Catal., <u>98</u>, 17-31, (1986).
- (21) French Patent F84-16540 assigned to EURECAT
- (22) P. RATNASAMY and S. SINASANKER Catal. Rev. Sci. Eng., 22, 401-429 (1980).
- (23) P. GRANGE Catal. Rev. Sci. Eng., 21, 135, (1980).

(24) B. DELMON

Proceeding "climax Third International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum", H.F. HARRY and P.C.H. MITCHELL Eds., Climax Molybdenum Compagny, Ann Arbor, Michigan, (1979), pp 73-84

- (25) J.F. LE PAGE et coll "Catalyse de Contact" Editions Technip, Paris, 1978, p 236.
- (26) J. BACHELIER, M.J. TILLIETTE, J.C. DUCHET et D. CORNET J. Catal., 76, 300-315, (1982).
- (27) J. BACHELIER, J.C. DUCHET et D. CORNET J. Catal., 87, 283-291, (1984).
- (28) R. BURCH and A. COLLINS Proceedings "Climax Fourth International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum" H.F. BARY and P.C.H. MITCHELL Eds., Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan, (1982), pp 379-283.
- (29) P. DUFRESNE, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE, Bull. Soc. Chem. de France 1980, n° 3-4.
- (30) T.A. PATTERSON, J.C. CARVER, D.E. LEYDEN et D.M. HERCULESJ. Phys. Chem., 80, 1700, (1976).
- (31) B.J. LINDBERG, K. HAMRIN, G. JOHASSON, V. GELIUS, A. FOHLMAN,
 C. NORDLING et K. SIEGBAHN
 Phys. Scripta., 1, 286 (1970).
- (32) A. LYCOURGHIOTIS, C. DEFOSSE, F. DELANNOY et B. DELMON J.C.S. Faraday I, 79, 2052 (1980).
- (33) F.E. MASSOTH
 Adv. Catal., <u>27</u>, 265, (1978).
- (34) K.S. KIM, W.E. BAITINGER, J.W. AMY et N. WINOGRAD J. Electron. Spectr., 5, 351 (1974)
 - C. TENRET-NOEL, J. VERBIST et Y. GOBILLONJ. Microsc. Spectr. Electron., 1, 255, (1976).
W.E. SWARTZ Jr. et D.M. HERCULES Anal. Chem. 43, 1774 (1971). E.L. APTEKAR, M.G. CHUDINOV, A.M. ALEKSEEV et V. KRYLOV React. Kin. Catal. Lett., 1, 493 (1974). A. CIMINO et B.A. DE ANGELIS J. Catal., 36, 11, (1975). F. LEPAGE, P. BAILLIF et J. BARDOLLE Le Vide 30, A 100 (1975) C.R. Acad. Sci. C 280, 1089, (1975). S.O. GRIM et L.J. MATIENZO Inorg. Chem., 14, 1014, (1975). J. HABER, W. MARCZEWSKI, J. STOCH et L. UNGIER Berl. Bunsengesellscht Phys. Chem., 79, 970, (1975). G.C. STEVENS et T. EDMONDS J. Catal., 44, 488, (1976). G.C. STEVENS et T. EDMONDS

J. Catal., 37, 544, (1975).

T.A. PATTERSON, J.C. CARVER, D.E. LEYDEN et D.M. HERCULES J. Phys. Chem., 80, 1700, (1976).

- (35) J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILSJ. Electron. Spectrosc., <u>8</u>, 437, (1976).
- (36) T.J. CHUANG, C.R. BRUNDLE et D.W. RICE Surf. Sci., 59, 413, (1976).
- (37) R.I. DECLERCK-GRIMEE, P. CANESSON, R.M. FRIEDMAN et J.J. FRIPIAT J. Phys. Chem., 82, 889, (1978).

(38) J.C. VEDRINE, G. HOLLINGER et T.M. DUC J. Phys. Chem., 82, 1515 (1978).

> KS. KIM et N. WINOGRAD Surf. Sci., 43, 625 (1974).

N.S. Mc INTYRE et M.G. COOK Anal. Chem., 47, 2208, (1975).

K.T. NE, et D.M. HERCULES J. Phys. Chem., 80, 2094, (1976).

H. VINEK et M. EBELZ. Phys. Chem. Neue Folge., 99, 145, (1976).

P. LORENZ, J. FINSTER, G. WENDT, J.V. SALYN, E.K. ZUMADILOV et V.I. NEFEDOV J. Electron. Spectrosc., 16, 267, (1979).

T. DICKINSON, A.F. POVEY et P.M.A. SHERWOOD J. Chem. Soc. F.I., 73, 327, (1977).

G.E. CONNER J. Vac. Sci. Technol., 15, 2, (1978).

J.K. GIMZEWSKY, B.D. PADALIA et S. AFROSSMAN J. Catal., 55, 250, (1978).

T.L. BARR J. Phys. Chem., 82, 1801, (1978).

R.B. SHALVOY, P.J. REUCROFT et B.H. DAVIS J. Catal., 56, 336, (1979).

(39) L. BLANCHARD, Thèse 3ème cycle, Lille, (1984).

- (40) A.P. SHEPELIN, P.A. ZHDAN, V.A. BURMISTROV, A.N. STARTSEV and Yu.I. YERMAKOV Appl. Catal., 11, 29-34, (1984).
- (41) B. MOCAER, Thèse de Docteur Ingénieur, Lille (1985).
- (42) "Practical surface analysis by Auger ans X Ray Photoelectron Spectroscopy". D. BRIGGS ans M.P. SEACH (Ed.) Wiley and Sons (1983).
- (43) C.D. WAGNER, W.M. RIGGS, L.E. DAVIS, J.F. MOULDER and G.E. MUILENBERG Handbook or X Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer corporation, Physical Electronics division, Eden Prairie, Minnesota (1979).
- (44) C.D. WAGNER, L.H. GATE and R.H. RAYMOND Anal. Chem., 51, 466, (1979).
- (45) H. BORGES-SOARES, F. MENES, R. FONTAINE et R. CAILLATC.R. Acad. Sc. Paris, t.294, II-549, (1982).
- (46) A.N. BUCKLEY, R. WOOD Appl. Surf. Sci., 20, 472-480 (1985).
- (47) G. PANZNER and B. EGERT Surf. Sci., 144, 651-664, (1984).
- (48) N.S. Mc INTYRE, S. SUNDER, D.W. SHOESMITH and F.W. STANDELL J. Vac. Sci., 4369, (1981).
- (49) J.C. FUGGLE, E. KALLNE, L.M. WATSON and D.J. FABIAN Phys. Rev., 816, 750, (1977).
- (50) R. ROMAN, M. ROUBIN and J.P. DELOUME J. Electr. Spect., 13, 229, (1978).
- (51) W.I. NEFEDOV, A.K. ZHUMADILOV and T.Y. KONITOVAJ. Struct. Chem., 18, 692, (1977).

- (52) J.M. MARIOT and G. DUFOURChem. Phys. Lett., <u>50</u>, 219, (1977).
- (53) G. SCHON
 J. Electr. Spectr., <u>2</u>, 75, (1973).
- (54) S.W. GAARENSTROOM and N. WINOGRADJ. Chem. Phys., <u>67</u>, 3500, (1977).
- (55) R. HOOGEWIJS, L. FIEMANS and J. VENNIK J. Microsc. Spectr. Electr., <u>1</u>, 109, (1977).
- (56) S.P. KOWALCZYK, L. LEY, F.R. Mc FEELY, R.A. POLLAK and D.A. SHIRLEY Phys. Rev., <u>89</u>, 381, (1974).
- (57) M. HOUARI, Thèse 3ème cycle, (1986).

SECONDE PARTIE

SITES ACTIFS EN HYDROGENATION ET ISOMERISATION DES DIENES.

-=00000=-

L'identification des sites actifs sur les catalyseurs d'hydrotraitement est un objectif important tant au plan fondamental qu'au niveau des implications industrielles. Seule une bonne description de la structure de la phase active complétée par une réaction test bien connue, peuvent permettre d'atteindre ce but.

Il est établi que les catalyseurs $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ sont constitués de feuillets de MoS_2 dispersés à la surface de l'alumine.La réactivité des bords des feuillets est tout à fait particulière : chimisorption de molécules sondes, localisation des promoteurs, des sites d'hydrogénation et d'hydrodésulfuration (1-5). Cependant la structure de ces sites et la nature des espèces actives restent encore mal définies.

Pour de nombreux catalyseurs oxydes et sulfures (5-9), les réactions d'hydrogénation et/ou d'isomérisation de mono et dioléfines apparaissent comme réactions tests permettant d'identifier les sites présentant des insaturations de coordination (C.U.S) selon le modèle développé par SIEGEL (10,11) en catalyse homogène.

Le catalyseur utilisé pour cette étude, a été préalablement caractérisé seul et après addition du nickel comme promoteur dans la partie I de ce travail. Une bonne dispersion de la phase sulfure a été mise en évidence. D'autre part, les performances catalytiques en hydrogénation du toluène (350° C, 60 atm.) du catalyseur promu et non promu sont identiques à celles des catalyseurs industriels. Ce catalyseur $MoS_2-\gamma Al_2 O_3$ apparaît donc comme un catalyseur classique d'hydrotraitement pour l'étude qui nous intéresse.

Une première partie de ce travail tentera de préciser l'évolution de la stoechiométrie S/Mo et la localisation des insaturations de coordination créés lors du traitement réducteur du catalyseur $MoS_2-\gamma A1_2O_3$.

L'activité en hydrogénation de l'isoprène et en isomérisation du cis - 1,3 pentadiène à 50° C, dépendent du nombre d'ions molybdène comportant de 2 à 4 insaturations créées lors de la réduction sous hydrogène à différentes températures. En accord avec le modèle géométrique existant (12), nous proposerons, en seconde partie, une identification des sites hydrogénants et isomérisants.

La dernière partie de ce travail tentera d'apporter quelques informations quant à l'influence du promoteur (nickel) sur le comportement de ces sites.

CHAPITRE I

-

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

-=00000=-

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

-=00000=-

I - HYDROGENATION DES DIENES A PRESSION ATMOSPHERIQUE

1 - MONTAGE EXPERIMENTAL

Les prétraitements et les tests catalytiques sont effectués dans un système à flux, à pression atmosphérique utilisant un microréacteur en quartz, exempt de toute graisse. Le montage utilisé, présenté figure (I.l), comprend :

- Un système d'introduction et de purification des gaz qui comporte des vannes de régulation de débit, des débimètres de mesure. L'hydrogène est purifié par passage sur Pt/zéolithe afin d'éliminer l'oxygène puis dans un piège à -80° C afin d'éliminer l'eau.

- Le microréacteur : il contient les grains de catalyseur, non tassés, au dessus d'un verre fritté qui augmente la turbulence du flux gazeux.

- Le système d'injection:isolable du reste du circuit sans rupture de flux, il permet de piéger une quantité choisie d'hydrocarbure qui sera purifié avant introduction par distillation sous vide.

- Un piège à distillation : il permet de fixer une pression constante d'hydrocarbure (20 torrs) par distillation à basse température (-30° à -50° C). Celle-ci est obtenue par un mélange réfrigérant éthanolazote liquide. - Un catharomètre : il détecte la variation de conductivité thermique de l'hydrogène (gaz vecteur) et par conséquent la variation de concentration au passage de l'hydrocarbure. Le signal observé au cours d'une injection est rectangulaire, sa hauteur est proportionnelle à la pression d'hydrocarbure, la surface est proportionnelle à la quantité d'hydrocarbure injectée.

G : gaz vecteur Hydrogène Hc : Hydrocarbure



Ce palier permet le contrôle et la correction de la pression d'hydrocarbure dans le círcuit.

- Un septum : placé en sortie de réacteur, il permet de prélever les produits formés en cours de test catalytique, par seringues à gaz,ceci en vue d'une analyse chromatographique.

2 - ANALYSE DES PRODUITS

2.1. Appareillage

Les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. la colonne est une squalane capillaire de 100 mètres maintenue à 42° C. La détection utilisée est l'ionisation de flamme. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont fixées à 100° C. L'azote U est utilisé comme gaz vecteur.

2.2. Expression des résultats

Conversion

La composition du mélange à la sortie du réacteur est déterminée par le dépouillement des chromatogrammes.

Sachant que la surface d'un pic (S), représentatif d'une espèce i est proportionnelle à sa concentration, la conversion de i est :

$$\alpha_{i} = \frac{S_{i}}{\sum_{i} S_{i}} \times 100$$



Test d'hydrogénation des diènes : schéma de principe.

-72-

La conversion des produits hydrogénés est :

$$\alpha_{\rm H} = \frac{\sum_{j=1}^{\Sigma} S_{j}}{\sum_{i=1}^{\Sigma} S_{i}} \times 100 \qquad \text{j représentant les produits hydrogénés}$$

on définit de même $\boldsymbol{\alpha}_{I}$ la conversion pour l'isomérisation :

 $\alpha_{I} = \frac{\sum_{K}^{\Sigma} S_{K}}{\sum_{i}^{\Sigma} S_{i}} \times 100$ K représentant les produits isomérisés

. Activité

L'activité du catalyseur définie, comme le nombre de moles converties par unité de temps, ramenée à la masse m du catalyseur, est présentée sous la forme :

$$A = \frac{V}{m}$$

où V est la vitesse de réaction d'hydrogénation pour l'activité en hydrogénation ou d'isomérisation pour l'activité en isomérisation.

$$V_{H} = \frac{\alpha_{H}}{100} \cdot \frac{P_{Hc}}{P_{H_{2}}} \cdot \frac{\alpha_{H_{2}}}{V_{M}}$$

où d_{H2} : débit d'hydrogène. p_{H2} : pression d'hydrogène (peu différente de la pression atmosphérique). P_{Hc} : pression d'hydrocarbure.

 V_M : volume molaire à pression atmosphérique et température ambiante. Le débit d'hydrogène ainsi que la pression d'hydrocarbure sont fixés, la vitesse d'hydrogénation est par conséquent proportionnelle à α_H .

 $V_{\rm H} = K \cdot \alpha_{\rm H}$ où K est une constante

-73-

Le même raisonnement est valable pour l'activité en isomérisation.

3 - PRODUITS UTILISES

- Les hydrocarbures utilisés, cis -1,3 Pentadiène et isoprène sont des produits FLUKA de pureté supérieure à 99%.

- Les gaz proviennent de l'Air Liquide, l'hydrogène est de pureté supérieure à 99,95% ; le mélange sulfurant H_2/H_2S est de composition (90-10).

4 - CONDITIONS OPRERATOIRES

4.1. Prétraitement

Une masse de solide comprise entre 50 et 100 mg est introduite dans le réacteur. Afin d'obtenir une phase sulfure bien définie de type MoS_2 , le catalyseur est traité sous un mélange $H_2 - H_2S$ (90-10), durant 4 heures à 350° C. A l'issue de la sulfuration, le solide est réduit sous hydrogène durant une nuit à la température choisie.

4.2. Test catalytique

Les conditions sont les suivantes :

- Température:50° C

- débit H₂ : 2,7 l.h⁻¹
- pression partielle d'hydrocarbure : 20 torr

L'ajustement de la masse de solide testé nous permet de maintenir les taux de conversion inférieurs à 30%.

II - THERMOGRAVIMETRIE ET DETERMINATION DE L'AIRE SPECIFIQUE

La thermogravimétrie et les mesures d'aire spécifique sont effectuées sur une balance différentielle Sartorius. La détermination des aires spécifiques utilise la méthode B.E.T., la molécule sonde choisie est l'argon à la température de l'azote liquide.

Les masses de solide généralement utilisées sont de l'ordre de 50 à 100 mg. Les gaz sont desséchés par passage dans des pièges carboglace-acétone (-80° C), l'hydrogène est de qualité U et purifié grâce à un piège contenant du platine sur alumine.

III - DOSAGE DU SOUFRE

Le but de ce travail est de déterminer de manière quantitative l'évolution de la teneur en soufre de l'échantillon soumis à un traitement réducteur à différentes températures lors de la réaction :

 $"MoS_2" + x H_2 \longrightarrow "MoS_{2-x}" + x H_2S^{-t}$

La méthode choisie est un dosage par iodométrie de la quantité de H₂S dégagée lors de la réduction. La procédure expérimentale est la suivante :

1 - TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON

1.1. Sulfuration

4 à 5 g de catalyseur préactivé sont chargés dans le réacteur afin d'être sulfurés dans les conditions suivantes :

- Mélange H₂/H₂S (90-10), débit 10 l.h⁻¹.

- Montée en température 720° C.h⁻¹.

- palier de 4 heures à 350° C.

La redescente en température s'effectue sous le mélange H_p/H_pS jusqu'à l'ambiante.

Le schéma de principe du montage est présenté (13).

1.2. Purge du circuit

A l'issue de la sulfuration, le solide est soumis à un

balayage sous hydrogène (purifié par passage sur Pt/zéolithe puis dans un piège carboglace-acétone) à température ambiante durant 16 heures, ceci afin de purger le circuit et la surface du solide de toute trace de soufre excédentaire susceptible de perturber le dosage.

1.3. Traitement réducteur

En sortie de réacteur, deux vases de Duran sont placés en série. Ils contiennent 150 cm³ d'une solution titrée d'Iode (0,050 N). Le débit d'hydrogène étant maintenu à 3 $1.h^{-1}$, le solide est soumis à réduction durant 16 heures à la température choisie.

Après réduction à la température T_l, les solutions d'iode sont dosées. Les pièges sont remplacés et on effectue une réduction à température supérieure.

2 - DOSAGE DU SOUFRE DEGAGE

Le principe de dosage repose sur une fixation quantitative de l'hydrogène sulfuré dans la solution d'Iode (14) suivant la réaction

$$I_2 + H_2S \longrightarrow 2 I^- + S + 2 H^+$$

L'iode excédentaire est titrée en retour par une solution de thiosulfate

$$I_2 + 2 S_2 O_3^{=} \longrightarrow 2 I^{-} + S_4 O_6^{=}$$

L'indicateur de fin de réaction est l'amidon en solution, (la limite de détection étant de l'ordre de 5.10^{-5} mole/litre).

Le titre exact de la solution de thiosulfate est obtenu par dosage, utilisant l'iodate de potassium comme étalon primaire. La réaction de dosage est la suivante :

$$IO_{3}^{-} + 5 I^{-} + 6 H^{+} \longrightarrow 3 H^{+} + 3 H_{2}0 + 3 I_{2}$$

$$\frac{3(I_{2} + 2 S_{2}O_{3}^{-} \longrightarrow 2 I^{-} + S_{4}O_{6}^{-})}{IO_{3}^{-} + 6 S_{2}O_{3}^{-} + 6 H^{+} \longrightarrow I^{-} + 3 S_{4}O_{6}^{-} + 3 H_{2}O_{6}^{-}$$

-77-

Pour une température de réduction donnée, le nombre de mole d'H₂S dégagée est obtenu par la relation :

$$n_{H_2S} = \frac{1}{2} \frac{150}{1000} (\Delta N_1 + \Delta N_2)$$

où \triangle N est la variation de la normalité de la solution d'iode, relative au piège (1) et (2).

La faible quantité d'H₂S retenue dans le second piège (0 à 0,5%) prouve que la fixation d'H₂S est pratiquement totale dans le premier.

Afin de ramener la quantité de soufre dégagé au gramme de solide, le catalyseur est pesé après réduction.

IV - ANALYSE ELEMENTAIRE

La détermination de la teneur en métaux (alumine, molybdène, promoteur) et en soufre des échantillons à l'issue des traitements est obtenue par absorption atomique. Ces analyses sont réalisées au service central d'analyse du CNRS. Elles nous permettront de calculer les stoechiométries (S/Mo) indispensables comme valeurs de référence.

<u>CHAPITRE II</u>

DETERMINATION DE LA STOECHIOMETRIE EN SOUFRE DU CATALYSEUR MoS₂-YA1₂0₃.

-=00000=-

DETERMINATION DE LA STOECHIOMETRIE EN SOUFRE DU CATALYSEUR MoS₂-YA1₂0₃

-=00000=-

Afin d'étudier la labilité du soufre de la phase MoS_2 supportée sur alumine et de la comparer ultérieurement aux performances catalytiques en hydrogénation, nous avons procédé au dosage de la quantité d'H₂S dégagée lors de différents traitements réducteur sous H₂ du catalyseur $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ préalablement resulfuré.

En effet, il est établi dans la littérature que les catalyseurs d'hydrotraitement supportés sont constitués de petits cristallites de MoS_2 (15,16) formés de l à 5 feuillets empilés selon une structure lamellaire (17). Les bords des feuillets y jouent un rôle tout à fait particulier : localisation probable des sites actifs et fixation des ions promoteurs (15,16,18,19).

D'autre part, il apparaît que les lacunes de soufre sont identifiables aux sites actifs en HDS (2-21). KONINGS et coll (22) identifient les centres actifs en HDS aux ions Mo $^{3+}$ (W $^{3+}$) de surface associés aux vacances anioniques.

L'ensemble des tests de chimisorption de molécules sondes $(0_2, No, Co)$ tendent à établir une corrélation entre l'activité catalytique en HDS et en HYD et la quantité de molécules chimisorbées (23-25). Par là même, il apparait clairement que les vacances anioniques responsables de la chimisorption sont également impliquées dans la formation des sites catalytiquement actifs.

Enfin, les tests d'adsorption d'hydrogène montre que la quantité d'hydrogène chimisorbée irréversiblement sur des catalyseurs réduits ou sulfurés est proportionnelle au nombre de vacances anioniques (26) dont la concentration augmente avec la température de réduction (27).

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - EVOLUTION DE LA STOECHIOMETRIE EN SOUFRE

Le nombre de vacances anioniques générées lors de la réduction de la phase active MoS_2 est déterminé en mesurant la quantité de soufre dégagée sous forme H_2S à différentes températures.

Les valeurs expérimentales des quantités de H_2S et des quantités cumulées de H_2S dégagées en fonction de la température de réduction sont reportées respectivement figures II.1 et II.2. De la figure II.1, trois domaines de température peuvent être distingués :

Pour des températures inférieures à 200° C (473 K), on observe le dégagement d'une quantité importante d' H_2S (3,5 10^{-4} mole.g⁻¹). La moitié de cette quantité (1,8 10^{-4} mole.g⁻¹) est obtenue par traitement sous argon à la même température et ne peut donc pas être attribuée à la réduction sous hydrogène.

Pour une gamme de température comprise entre 473 K et 973 K les quantités de H_2S dégagées varient de 0,5 à 1,5 10^{-4} mole.g⁻¹, avec cependant, un pic plus marqué à 623 K. Enfin, pour les températures supérieures à 1073 K, une augmentation importante du dégagement de soufre est observée.

La stoechiométrie de l'échantillon à chaque température de réduction peut être déduite de la figure II.2 et des résultats d'analyse quantitative du solide réduit à deux températures respectivement 473 K : (S/Mo = 1,91) et 1038 K (S/Mo = 0,97).

En partant de la stoechiométrie S/Mo = 0,97 (1038 K) la stoechiométrie recalculée pour l'échantillon réduit à 473 K est de S/Mo = 2,00. Elle peut être comparée à la valeur de 1,91 obtenue par



Evolution de la quantité de H_2S dégagée en fonction de la température de réduction (•) ou après purge sous argon à 473 K (°) pour l'échantillon MoS_2 -YAl₂O₃.



Evolution de la quantité cumulée de H_2S dégagée et de la stoechiométrie S/Mo en fonction de la température de réduction pour l'échantillon $MoS_2-\gamma Al_2O_3$.

analyse. La faible différence observée correspond vraisemblablement aux incertitudes cumulées sur la quantité de soufre dégagée à chaque température. Nous utiliserons comme valeur de référence la valeur moyenne S/Mo = 1,96 pour l'échantillon réduit à 473 K. Dans ce cas, l'échantillon totalement sulfuré possède une stoechiométrie S/Mo = 2,36, pour l'échantillon traité sous argon à 473 K : S/Mo = 2,16. La variation de la stoechiométrie en fonction de la température de réduction est reportée sur l'échelle de droite de la figure II.2.

2 - DOMAINES DE TEMPERATURE

La quantité d'hydrogène sulfuré dégagée a été mesurée après un traitement réducteur de 16 heures. Nous avons vérifié qu'un temps de réduction compris entre 12 et 24 heures ne modifie pas de façon sensible les résultats. Nous pouvons de ce fait considérer qu'un état stationnaire est atteint.

La figure (II.3) présente la variation de LnY en fonction de l/T, Y étant la quantité cumulée de H_2S . On y distingue deux domaines de variation linéaire de 473 K à 973 K et de 973 K à 1033 K. Un troisième domaine de réduction existe pour des températures inférieures à 473 K. Ces trois domaines correspondent au départ de trois types différents de soufre : S(I), S(II) et S(III).

Les variations d'enthalpie de réaction ΔH_r correspondant au départ des soufres S(II) et S(III) sont obtenues en traçant Ln (S_t-S_I) et Ln $(S_t-S_I-S_{II})$ en fontion de 1/T, S_t représente la quantité totale de soufre enlevé. Une valeur de 11,4 KJ.mole⁻¹ est obtenue pour les soufres S(II) tandis que les soufres de type S(III) donnent une valeur $\Delta H_r = 160$ KJ.mole⁻¹. Cette dernière est à comparer à la chaleur de réduction de MoS₂ par l'hydrogène qui est de 190 KJ.mole⁻¹ (28). L'ordre de grandeur est respecté, cependant la valeur est plus faible et résulte probablement de la faible taille des feuillets ainsi que des interactions des feuillets avec le support alumine.

Il apparait que les soufres S(II) correspondent aux soufres appartenant au plan de base, tandis que les soufres de type I et II, très faiblement liés, se localisent en position périphérique sur les bords et les coins des feuillets.



Log de la quantité cumulée de H₂S dégagée en fonction de 1/T. T température de réduction.



Figure II.6.

Variation du degré d'oxydation moyen du Mo, pour un feuillet hexagonal de 61 Mo en fonction de sa stoechiométrie. Hypothèse (a) : la réduction touche tous les ions Mo ; (b) seuls les Mo périphériques sont affectés par la réduction.

II - STOECHIOMETRIE EN SOUFRE DU FEUILLET DE MoS₂ : MODELISATION

1 - MODELISATION DE LA PHASE ACTIVE

Avant de discuter des résultats expérimentaux, il apparaît indispensable de rappeler de façon succincte la modélisation géométrique proposée par S. KAZSTELAN, présentant une bonne description de la structure des catalyseurs $MoS_2-\gamma Al_2O_3$ (12).

Cette modélisation décrit la structure des catalyseurs $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ sous la forme de feuillets de sulfure de molybdène de forme et de taille identique, dispersés à la surface de l'alumine.

Pour un feuillet de MoS_2 donné, on peut identifier différentes localisations possibles des ions molybdènes : M_{χ} , suivant leur appartenance au plan de base, aux bords ("edge") ou aux coins ("corner") des feuillets. X = b,e,c, respectivement, telles que l'illustre la figure (II.4) qui présente un feuillet hexagonal régulier de 37 ions molybdène.

Pour un système de particules isolées de taille et de forme identique, on peut montrer que l'activité spécifique nominale A, pour une réaction donnée et pour un feuillet de MoS₂, peut s'écrire :

$$A = (M_x/M) a_x$$
(1)

où

M est le nombre moyen de molybdène par feuillet.

M est le nombre moyen de molybdène, site actif de localisation x donnée.

a_x est le nombre de rotation d'un site pour la réaction considérée. Un tel formalisme implique que l'activité nominale du catalyseur devient équivalente à celle d'un feuillet.

Pour un feuillet de MoS_2 , on peut distinguer différents ions soufre suivant leur localisation dans le feuillet : S_b , S_e , S_c . Les ions (S_b) appartenant au plan de base (0001) sont liés à 3 ions molybdène, les soufres de bord (S_e) sont soit des soufres terminaux S_e (I) s'ils appartiennent au plan (1010), soit doublement liés S_e (II) lorqu'ils appartiennent au plan (1010). Les soufres de coin sont toujours terminaux : S_{c} (I). Le départ de ces ions soufre vont générer, soit des vacances terminales : V(I), soit des vacances pontées: V(II) et ceci dans la mesure où il n'existe pas de restructuration des bords du feuillet. Enfin, le départ des soufres de base S(III) va créer des vacances de type V(III).

De même, différents types de molybdène de bord peuvent être différenciés sur les feuillets de MoS_2 (1,12). Les molybdènes du plan (1010) sont liés à deux soufres terminaux S_e (I) et seront notés M_e (I), ceux du plan (1010) sont liés à quatre soufres de type S_e (II) et seront notés M_e (II). Les molybdènes de coin sont liés à deux ions soufres terminaux et à deux soufres pontés. Ainsi, les molybdènes M_e (I) peuvent présenter jusqu'à 2 vacances V_I , les molybdènes M_e (II) et M_c peuvent posséder jusqu'à 4 vacances: V(II) et (2 V(I) + 2 V(II)) pour les ions M_c .

Il s'en suit que l'évolution du nombre des différents types d'ions Mo, S et des vacances V en fonction des paramêtres que sont la taille et la forme des feuillets peut être établie (12). De ces calculs, on peut en déduire aisément les variations de stoechiométrie et de degré d'oxydation.

Il est évident que l'activité catalytique dépend également de la localisation des sites actifs impliqués. L'analogie existant entre la variation de l'activité catalytique (hydrogénation du propène et l'HDS du thiophène) en fonction de la teneur en molybdène reportée par BACHELIER (29) et la courbe modèle donnant l'activité des sites de bord en fonction de la taille d'un feuillet de MoS₂ hexagonal régulier, suggère que les sites de bord sont effectivement les sites actifs. Toutes les autres possibilités envisagées, entre autre la participation des sites de coin par exemple, conduisent à des courbes différentes.

En calant la courbe expérimentale et la courbe modélisée (calculée pour une forme hexagonale la plus probable) par rapport au maximum d'activité, on trouve que la taille optimale est celle d'un, feuillet de 27 Mo, ce qui correspond à un catalyseur contenant 9% en poids de MoO_3 . Cette comparaison conduit à proposer que le catalyseur à 14% en poids de MoO_3 que nous étudions correspond à des feuillets



Vue de dessus : plan basal(0001)



Figure II.4.

Vues de dessus et de côté d'un feuillet hexagonal de MoS₂ à 37 atomes de molybdène. Il permet de visualiser les différents types de molybdène et de soufre ainsi que les vacances anioniques.

	Feuillet saturé	Feuillet insaturé bord (1010)	Feuillet insaturé bords (1010)+(1010)
S/Mo calculée (a)	2,46	1,97	1,57
S/Mo expérimentale	(b) 2,39	(c) 1,96	(d) 1,30

(a) pour un feuillet de MoS_2 hexagonal à 61 Mo.

(b) après sulfuration ; (c) après réduction à 473 K ; (d) après réduction à 973 K.

TABLEAU II.5.

Stoechiometries calculées et expérimentales du catalyseur MoS₂-γAl₂O₃.

hexagonaux de 61 Mo en moyenne.

Enfin, il faut souligner que la description précédemment proposée, qui apparaît satisfaisante, correspond à une structure idéale du solide. Une description plus complète du catalyseur "réel" impose la prise en compte des distributions statistiques de tailles et de formes des cristallites déposés en surface de l'alumine.

2 - IDENTIFICATION DES DIFFERENTS TYPES DE SOUFRE

Lors de la réduction, nous avons observé le départ de différents types d'ions soufre, en grande quantité, des feuillets de MoS₂.

Afin d'identifier la localisation de ces ions, nous avons effectuer une comparaison entre la stoechiométrie calculée et la stoechiométrie expérimentale.

La stoechiométrie d'un feuillet de MoS_2 peut-être aisément déterminée par calcul. Dans le cas qui nous intéresse, un hexagone régulier formé de 61 ions Mo contient, lorsqu'il est totalement saturé, 150 ions soufre, ce qui conduit à une stoechiométrie S/Mo = 2,46. Le départ des 30 soufres de type S_e (I) conduit à un rapport S/Mo = 1,97 et le départ des 54 soufres périphériques (S_e (I) + S_e (II)) donne une stoechiométrie S/Mo = 1,57. Ces valeurs sont reportées dans le tableau (II.5) et comparées aux rapports S/Mo expérimentaux obtenus après sulfuration et réduction à 493 et 973 K. Ces résultats montrent que des variations importantes du rapport S/Mo peuvent être obtenues en laissant intact le coeur du feuillet.

Après sulfuration, la stoechiométrie expérimentale est proche de la valeur calculée correspondant à une saturation totale du feuillet en soufre. Pour un traitement réducteur inférieur à 973 K, on observe un départ de soufre correspondant aux ions de type $S_e(I)$ et $S_e(II)$ faiblement liés, comme le prouve la faible valeur de l'énergie d'activation observée. Les valeurs des stoechiométries S/Mo calculées et expérimentales sont suffisamment proches pour proposer que les soufres ~ enlevés à une température inférieure à 473 K correspondent majoritairement aux soufres de type $S_e(I)$ alors que le départ des soufres de type $S_e(II)$ (doublement liés) s'échelonne entre 473 et 973 K. Ainsi, on peut en conclure qu'en partant d'un feuillet de MoS_2 totalement saturé, les traitements réducteurs génèrent des ions molybdène présentant des insaturations. Sont touchés en premier les Mo du plan (1010), en second ceux du plan (1010). Enfin, pour des températures supérieures à 973 K, ce sont les molybdènes du plan de base (0001) qui sont affectés, ce qui conduit à la destruction du feuillet et, à la limite, à la formation d'agrégats métalliques.

3 - DETERMINATION DU DEGRE D'OXYDATION MOYEN DU MOLYBDENE

Le degré d'oxydation des ions molybdènes est lié à la stoechiométrie S/Mo et peut-être calculé en supposant que les bords et les coins des feuillets sont saturés par des groupements -SH. Dans ce cas le feuillet est électriquement neutre (12). Au départ des groupements -SH lors de la réduction, doit correspondre l'introduction d'électrons dans le feuillet qui peut-être schématisé par la relation :

 $n SH^{-} + n/2 H_2 \longrightarrow n V + n H_2 S + n e^{-}$ (II)

où V représente une vacance anionique.

La figure (II.6) reporte la variation du degré d'oxydation moyen du molybdène en fonction de la stoechiométrie pour un feuillet hexagonal de 61 Mo. A priori, deux cas peuvent être considérés :

(i) L'ensemble des molybdènes du feuillet présentent le même degré moyen d'oxydation.

(ii) Les molybdènes de coeur gardent le degré +4, et seuls les ions Mo périphériques voient leur degré d'oxydation affecté lors de la réduction.

Dans le premier cas, on obtient une variation de degré d'oxydation moyen de +4,04 pour le feuillet saturé \bar{a} +3,1 pour le feuillet insaturé. Dans le second cas, si on considère que les électrons se distribuent essentiellement sur les Mo de bord, le degré d'oxydation moyen s'échelonne de +4,1 \bar{a} +1,8.

Cette évaluation montre que des feuillets possédant des insaturations de coordination présentent des degrés d'oxydation inférieurs

à +4. Une mise en évidence expérimentale a été obtenue par des études de chimisorption de CO sur un catalyseur $MoS_2 - \gamma Al_2O_3$, suivie par spectroscopie I.R. (25b,29). Les auteurs proposent la présence d'ions Mo fortement réduits et en particulier de degré d'oxydation proche de +2. La détection de degrés d'oxydation aussi faibles suggère que la réduction se limite essentiellement aux molybdènes périphériques comme le proposait l'hypothèse (ii).

III - CONCLUSION

L'étude de la réduction du catalyseur $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ met en évidence la grande réactivité des soufres périphériques du feuillet de MoS_2 . En accord avec la description géométrique proposée par S. KASZTELAN (12), la modélisation du solide permet d'identifier le type d'ions sulfure affectés lors de la réduction. Ainsi, dans la gamme de température comprise entre 293 et 973 K, les ions soufre des plans (1010) et (1010) sont touchés par la réduction, à une température supérieure à 973 K, les soufres du plan de base (0001) sont réduits, ce qui conduit à la destructuration totale du feuillet.

Le départ des soufres lors de la réduction conduit à la création d'ions molybdène présentant des insaturations de coordination en périphérie du feuillet de MoS₂. La caractérisation de ces molybdènes et leur réactivité lors des tests catalytiques feront l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

IDENTIFICATION DES SITES ACTIFS D'HYDROGENATION ET D'ISOMERISATION DES DIENES SUR LE CATALYSEUR MoS₂-YA1₂0₃.

-=00000=-

IDENTIFICATION DES SITES ACTIFS D'HYDROGENATION ET D'ISOMERISATION DES DIENES SUR LE CATALYSEUR MoS₂-YA1₂0₃

-=00000=-

La réduction du solide $MoS_2 - YAI_2O_3$ par l'hydrogène dans une gamme de température comprise entre 293 et 973 K conduit à la création de vacances anioniques localisées en périphérie du feuillet de MoS₂.

D'après un concept développé par SIEGEL (10,11), les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation des diènes permettent l'identification des sites présentant des insaturations de coordination, en reliant une type de réaction à une struture donnée de site.

En utilisant les réactions d'hydrogénation du 2 méthyl -1,3 butadiène (isoprène) et d'isomérisation du cis-1,3 pentadiène à 323 K, nous tenterons de caractériser l'environnement des ions molybdène périphériques en fonction de la stoechiométrie en soufre du feuillet de MoS₂, d'identifier et de localiser les sites responsables de l'hydrogénation et de l'isomérisation de la phase active MoS₂.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour l'ensemble des tests en hydrogénation de l'isoprène et en isomérisation du cis-1,3 pentadiène, la température de travail a été fixée à 50° C. Le choix de cette température résulte d'un compromis entre deux impératifs : l'obligation de travailler à basse température afin de ne pas modifier l'état de surface du catalyseur imposé par un traitement préalable, d'autre part travailler à une température suffisante pour obtenir un taux de transformation acceptable.

1 - MISE EN REGIME DU SOLIDE

La figure (III.1.) présente l'évolution de l'activité du catalyseur $MoS_2 - YAI_2 O_3$ en fonction du temps de travail. Quelque soit la température préalable de réduction du solide, on observe une légère désactivation, suivie d'un état stationnaire obtenu pour un temps de travail supérieur à 20 mn. Un comportement analogue est observé pour l'isomérisation du cis-1,3 pentadiène. Cette activité sera considérée comme représentative dans l'étude qui suit.

2 - EVOLUTION DE L'ACTIVITE EN FONCTION DU TRAITEMENT

On observe dans la figure (III.2) l'évolution de l'activité stationnaire (en mole d'hydrocarbure par heure et par mole de Mo) du catalyseur $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ soumis à différents cycles de réduction et de sulfuration.

A l'issue de la sulfuration, l'activité en hydrogénation de l'isoprène est infime et correspond à un état proche de la saturation complète pour les feuillets de MoS₂.

L'activité en hydrogénation croit avec la température de réduction du solide et correspond à la création des vacances anioniques sur les bords des feuillets, elle s'annule à l'issue d'un second traitement sulfurant. Une nouvelle réduction à la même température restaure l'activité initiale. La réversibilité du traitement tente à prouver que la restructuration des bords des feuillets, lors de la réduction, est peu probable.

Enfin, les traitements sulfuration à 450° et 550° C respectivement affectent peu l'activité du solide réduit à 350° C et, de ce fait, modifient peu la taille des feuillets déposés sur alumine.



Test d'hydrogénation de l'isoprène à 323 K sur MoS₂-γAl₂O₃ réduit à différentes températures. Evolution de l'activité (mole Hc/H/mole Mo) en fonction du temps de travail.

BL



Figure III.2.



Test d'hydrogénation de l'isoprène à 323 K. Evolution de l'activité à l'état stationnaire en fonction du prétraitement du catalyseur $MoS_2-\gamma Al_2O_3$.

3 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION

3.1. Hydrogénation de l'isoprène

L'évolution de l'activité en hydrogénation de l'isoprène du catalyseur $MoS_2 - \Upsilon Al_2 O_3$ est présentée figure (III.3). On observe une courbe dont le maximum prononcé se situe pour une température de réduction comprise entre 773 K et 823 K, et qui ne présente pas d'activité détectable pour des températures inférieures à 298 K ou supérieures à 1073 K.

Les produits de réaction sont l'isopentane, le méthyl-2 butène-l, le méthyl-3 butène-l et le méthyl-2 butène-2. Leur distribution présentée figure (III.4) est également fonction de la température de réduction du solide et sera plus amplement abordée dans le chapitre suivant.

3.2. Isomérisation et hydrogénation du cis-1,3 pentadiène

Le test utilisant le cis -1,3 pentadiène comme molécule réactive nous permet d'obtenir des informations complémentaires concernant le comportement catalytique du solide. En effet, les produits de réaction obtenus sont le trans-1,3 pentadiène, le pentène-1, le pentène-2-cis, le pentène-2 trans et le n-pentane.

La transformation cis-1,3 pentadiène en trans-1,3 pentadiène est représentative de l'activité en isomérisation du solide. Les produits hydrogénés obtenus permettent de déterminer l'activité en hydrogénation.

La distribution des produits en fonction de la température de réduction est présentée figure (III.6). Cette distribution est naturellement fonction de l'état de réduction du solide.

On observe dans la figure (III.5) l'évolution de l'activité en hydrogénation du cis-l,3 pentadiène en fonction de la température de réduction du catalyseur. L'analyse chromatographique ne nous permet pas de séparer le n-pentane (correspondant à une dihydrogènation) du pentène 2-trans (monohydrogénation). Nous avons choisi de présenter une valeur légèrement sous évaluée de l'activité en hydrogénation en




considérant que la réponse chromatographique correspond au pentène 2-trans uniquement. Cependant ceci n'affecte pas le comportement global en hydrogénation du catalyseur et confirme les résultats obtenus pour l'hydrogénation de l'isoprène dans des conditions analogues.

A titre de comparaison, l'évolution de l'activité en isomérisation est présentée dans la même figure. L'activité en isomérisation se détecte pour une température plus faible que l'hydrogénation. On observe un palier dans le domaine de température de 523K à 723 K suivi d'une croissante très nette pour une température de réduction supérieure à 823 K.

La différence de forme entre les deux courbes prouve que les sites impliqués dans les réactions d'isomérisation et d'hydrogénation sont de nature différente et que leur nombre est lié à la stoechiométrie en soufre du solide.

4 - REACTIVITE DU SUPPORT ALUMINE

Pour compléter cette investigation, il s'avère nécessaire d'évaluer la contribution du support : $\gamma Al_2 O_3$ à l'activité catalytique du solide MoS₂ - $\gamma Al_2 O_3$. Nous avons testé l'alumine γ en hydrogénation et en isomérisation du cis-l,3 pentadiène. Les conditions de test et de prétraitement (sulfuration puis réduction sous hydrogène) sont rigoureusement respectées.

En premier lieu, il est important de souligner que l'activité en hydrogénation de l'alumine est nulle quelque soit la température de réduction du solide.

La figure (III.7) présente l'évolution de l'activité en isomérisation de l'alumine en fonction du traitement réducteur. Une activité faible est détectable dès une réduction à 373 K. Un gain important d'activité est obtenu dans une gamme de température de 673 K à 873 K; enfin l'activité se stabilise entre 873 K et 973 K.

La transition de phase $\gamma A1_2 0_3 \xrightarrow{\delta} A1_2 0_3$ se situe vers 1023 K (34). Il s'en suit que pour toutes températures supérieures à 973 K, les résultats expérimentaux deviennent sujets à caution. Ceci affecte cependant peu notre étude dans la mesure où l'activité en hydrogénation de la phase sulfure s'annule vers 1073 K.

L'étude thermogravimétrique de l'alumine, figure (III.8), traitée sous hydrogène présente une évolution monotone avec un accident dans la zone de température 573 K-623 K. Ces températures correspondent au départ de groupements hydroxyles localisés en surface du solide, à une augmentation de la charge nette des ions Al $^{3+}$ et à la création de sites acides. Des résultats de la littérature suggèrent que l'acidité totale de l'alumine est essentiellement de type LEWIS (30,31). De plus, des résultats de chimisorption de NH_3 (13) montrent que la sulfuration augmente globalement l'acidité des catalyseurs de type W-Al₂O₃. RATNASAMY et coll (32) mettent également en évidence une augmentation de la proportion d'acidité forte sur une alumine "sulfurée". Enfin, pour LAINE et coll (33) qui attribuent l'acivité en HDS aux sites forts (LEWIS et BRONSTED), les sites acides forts sont essentiellement de type LEWIS pour les catalyseurs sulfurés. Il semble donc que l'activité isomérisante de l'alumine soit liée aux sites acides forts de type LEWIS générés sur l'alumine sulfurée puis réduite sous hydrogène.

Le tableau III.9 présente les valeurs des aires spécifiques du support $\gamma Al_2 O_3$ et du catalyseur $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ obtenues après sulfuration et réduction. Ces résultats montrent que le dépôt de la phase active et les traitements réducteurs jusqu'à 873 K n'affectent pratiquement pas l'aire totale du solide. Les variations d'activité observées sont donc relatives au gramme de support.

La figure (III.7) permet de comparer l'activité isomérisante de l'alumine et du solide $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$. De l'allure générale des courbes, on déduit que :

- Pour des températures de réduction inférieures à 573 K, l'activité isomérisante du catalyseur est attribuable essentiellement à la phase MoS₂.

- Pour des températures supérieures à 623 K, l'activité globale du solide $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ reste toujours inférieure à celle du support $\gamma Al_2 O_3$. Ceci implique que certains sites actifs de l'alumine sont "empoisonnés" par la phase sulfure déposée. Il est cependant difficile





 γ Α1 ₂ 0 ₃	MoS ₂ -YA1 ₂ 03 ^(a)	Mo ₂ -YA1203 ^(b)				
150 m ² /g	163 m ² /g	148 m ² /g				

Tableau III.9

Aire spécifique (m²/g) déterminée par physisorption d'argon.

(a) Après sulfuration à 350° C puis réduction H_2 , 350° C, 12 heures. (b) Après sulfuration à 350° C puis réduction H_2 , 600° C, 12 heures. de quantifier le pourcentage de sites du support affecté, l'activité intrinsèque d'un site de l'alumine et de la phase MoS₂ étant vraisemblablement différente.

Une étude complémentaire de catalyseurs à teneur variable en molybdène permettrait de quantifier le phénomène et devrait apporter plus amples informations quant aux liens existants entre les sites acides de LEWIS en surface de l'alumine et les sites d'ancrage des feuillets de MoS₂.

II - SITES ACTIFS EN HYDROGENATION ET EN ISOMERISATION DES DIENES

1 - IDENTIFICATION ET LOCALISATION DES SITES HYDROGENANTS

Des travaux menés au laboratoire sur l'hydrogénation de diènes par des catalyseurs à base de cuivre, ont mis en évidence que des ions ${}^{3}Cu^{+}$ (à 3 insaturations de coordination) conduisent à la formation d'une paire Cu^{+} -H⁻ site actif pour l'hydrogénation des diènes (35-38).

Par analogie aux études précédentes, et dans la mesure où la molécule d'isoprène nécessite deux vacances pour s'adsorber totalement sur le site, la troisième insaturation fixe une espèce hydrogène H^* pour former un groupement de type Mo-H^{*}. Dans l'hypothèse d'une dissociation hétérolytique de la molécule d'hydrogène, la configuration du site se complète par la formation d'un groupement SH adjacent au molybdène.

L'évolution de l'activité en hydrogénation de l'isoprène en fonction de la stoechiométrie de la phase active, ou de la température de réduction, présentées figures (III.3 et III.10), est en relation directe avec la variation du nombre de sites actifs générés lors de la réduction. Le maximum d'activité, obtenu pour une stoechiométrie inférieure à celle d'un feuillet dont la périphérie serait totalement insaturée en soufre, indique que les sites actifs présentent trois insaturations et vraisemblablement pas quatre ou plus puisque aucune activité n'est détectable à un niveau élevé d'insaturation. Un tel résultat ne serait pas justifiable dans le cas où les sites à 4 insaturations ou les agrégats métalliques seraient hydrogénants et exclut l'hypothèse d'une dissociation homolytique. Ces considérations permettent de déterminer sans ambiguité la localisation des sites actifs en hydrogénation de l'isoprène. En effet, seuls les ions molybdène localisés sur le plan ($\overline{1}010$) du feuillet de MoS₂ peuvent posséder trois insaturations de coordination. Les ions molybdène ³Me(II), seuls sites actifs pour la réaction d'hydrogénation, sont schématisés dans la figure (III.11).

2 - IDENTIFICATION ET LOCALISATION DES SITES ISOMERISANTS

L'étude menée sur des catalyseurs à base de cuivre (chromite et aluminate) a permis l'identification des sites actifs pour l'hydrogénation des diènes mais également des sites responsables de l'isomérisation. Ces sites sont identifiables à des ions Cr^{3+} ou Al³⁺ présentant deux insaturations de coordination et qui conduisent à la formation d'une paire $Cr^{3+}-H^-$ (Al³⁺-H⁻) (39-40).

L'activité en isomérisation du cis-1,3 pentadiène en fonction de la température de réduction ou de la stoechiométrie de la phase active est présentée figures (III.7 et III.12) et varie en fonction du nombre de sites actifs générés lors de la réduction. La forme de la courbe suggère que deux types de sites sont impliqués. Le premier type de site correspond à un nombre d'insaturation faible, probablement égal à deux, le second type se situe à un niveau élevé d'insaturation, vraisemblablement quatre. Le palier observé pour des températures de réduction comprises entre 573 K et 873 K implique que les sites à trois insaturations ne sont pas actifs en isomérisation.

La gamme de température considérée (373 K-973 K) correspond au départ des soufres périphériques S(I) et S(II). Les sites actifs en isomérisation apparaissent donc comme identifiables aux ions molybdène appartenant aux plans ($\overline{1010}$) et ($10\overline{10}$) possédant deux ou quatre insaturations de coordination. Les ions molybdène de type ²Me(I) et ²Me(II) sont les sites potentiels correspondant aux faibles températures de réduction, et identifiables aux sites de type B et BH symbolisés par SIEGEL (10,11). Seuls les ions de type Me(II) peuvent présenter jusqu'à quatre insaturations; il s'en suit que le site responsable de l'isomérisation, correspondant à un niveau élevé d'insaturation, est indentifiable aux ions ⁴Me(II) et se situe sur les plans ($\overline{1010}$) du feuillet de MoS₂. Ces



sites sont schématisés figure (III.11).

3 - MODELISATION DES SITES HYDROGENANTS

Afin de confirmer la localisation des sites, on peut tenter d'évaluer statistiquement le nombre de sites ${}^{3}Me(II)$ présents en fonction de la stoechiométrie du feuillet. Ce calcul est possible dans la mesure où d'une part la taille moyenne du feuillet est connue (61 Mo) et de ce fait la répartition des différents types d'ions S et Mo, d'autre part nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent que la gamme de température de 473 à 973 K correspond au départ des soufres de type S(II).

La probabilité et donc le nombre de sites de type ³Me(II) peuvent être calculés en fonction de la variation de stoechiométrie du feuillet lors du traitement réducteur.

La probabilité d'obtenir trois vacances simultanées portées par un ion molybdène de bord : Me(II) s'obtient par la relation

 $P(3) = 4.q^3.(1 - q)$

avec q = V(II)/S(II) représentant la fraction de vacances créées sur le bord de type (Ī010).

Le nombre de site devient :

 ${}^{3}M_{e}(II) = M_{e}(II) . P (3)$

La stoechiometrie se calcule par la relation :

 $S/Mo = (S_{t} - S(I) - S(II))/M$

La variation du rapport ${}^{3}Me(II)/M$ qui est proportionnelle à l'activité spécifique A définie précédemment, en fonction de la stoechiométrie est reportée dans la figure (III.13) pour différentes tailles de feuillets hexagonaux. Les courbes ont des formes proches de la courbe expérimentale. Il apparaît que la taille du feuillet fait varier fortement la largeur, la hauteur et la position correspondant à la



Evolution des activités (mole Hc/H/mole Mo) en isomérisation et en hydrogénation du cis-1,3 pentadiène à 323 K, en fonction de la stoechiométrie S/Mo du catalyseur MoS₂-γAl₂O₃. Evolution statistique de la fraction d'ions Mo de type II de 2 à 4 insaturations, en fonction de la stoechiométrie S/Mo pour un feuillet hexagonal de 61 Mo.

-104-



Activité relative en hydrogénation de l'isoprène en fonction de N_r nombre relatif de sites de type Me(II) pour des feuillets hexagonaux de taille différente : (0) feuillet de 37 Mo, (•) feuillet de 61 Mo, (□) feuillet de 91 Mo.

stoechiométrie optimale. La courbe obtenue pour une taille de 61 Mo apparaît cependant comme étant la courbe la plus appropriée bien qu'il existe une différence entre la stoechiométrie calculée et la stoechiométrie expérimentale.

La dépendance existant entre la taille du feuillet et l'activité en hydrogénation se trouve illustrée dans la figure (III.14), où on observe une bonne corrélation entre l'activité expérimentale relative et les valeurs d'activité relative obtenues par modélisation pour les sites ${}^{3}Me(II)$, dans le cas où on s'adresse à des feuillets de 61 Mo.

4 - EVALUATION DU DEGRE D'OXYDATION DES MOLYBDENES ³M_e(II)

Afin de compléter la description du site, le degré d'oxydation moyen d'un ion molybdène ${}^{3}M_{e}(II)$ peut être évalué par la courbe modèle de la figure (II.13), établie pour une taille de 61 Mo, en utilisant la valeur de la stoechiométrie conduisant au nombre maximal d'ions ${}^{3}Me(II)$ soit S/Mo = 1,675. Comme nous avons établi précédemment que la réduction des ions périphériques est préférentielle, un degré d'oxydation de +2,04 peut leur être attribué. Cette hypothèse est confirmée par les résultats d'une étude d'adsorption de CO suivie par I.R. (29), qui propose l'existence de degré d'oxydation faible du molybdène. Un degré d'oxydation de l'ordre de +2 semble bien être celui des sites actifs en hydrogénation de l'isoprène: ${}^{3}Me(II)$.

5 - MODELISATION DES SITES ISOMERISANTS

En utilisant un raisonnement analogue au précédent, on peut évaluer statistiquement le nombre de sites à 2 et 4 insaturations présents en fonction de la stoechiométrie d'un feuillet de taille moyenne égale à 61 Mo.

La probabilité d'obtenir 2 vacances simultanées portées par un molybdène M_e(II) s'obtient par la relation :

$$P(2) = 6 \cdot q^2 (1 - q)^2$$

de même pour quatre vacances simultanées:

$$P(4) = 1 \cdot q^4$$

avec q = V(II)/S(II) représentant la fraction de vacances crées sur les bords de type II.

Le nombre de site s'exprime:

$$^{2}Me(II) = M_{o}(II) \cdot P(2)$$
 et $^{4}Me(II) = Me(II) \cdot P(4)$

La stoechiométrie se calcule par la relation:

 $S/Mo = (S_{+} - S(I) - S(II)/M$

Le rapport $\binom{2}{Me(I)} + \binom{2}{Me(II)}/M$ est proportionnel à l'activité spécifique en isomérisation, précédemment définie. La variation de ce rapport en fonction de la stoechiométrie S/Mo pour une taille de feuillet égale à 61 Mo est reportée figure (III.15). On observe une bonne corrélation entre cette courbe modèle et la courbe expérimentale de la figure (III.12). Là, également, il faut noter l'existence d'une légère différence entre la stoechiométrie expérimentale et la stoechiométrie calculée.

Il faut souligner que le calcul statistique précédent ne fait pas intervenir les sites isomérisants potentiels: ${}^{2}Me(I)$, appartenant au plan (1010). Or d'un point de vue structural, ces sites présentent tous les critères nécessaires à une activité isomérisante. Dans l'hypothèse où les soufres terminaux sont touchés préférentiellement lors de la réduction, la totalité des sites ${}^{2}Me(I)$ sont générés dès la température de 473 K correspondant à la stoechiométrie (S/Mo) = 1,96, alors que les bords de type II restent peu affectés. L'activité isomérisante détectable dès la réduction à 373 K, milite en faveur d'une participation des sites ${}^{2}Me(I)$ à l'isomérisation du cis-1,3 pentadiène. Néanmoins, il est probable que l'activité intrinsèque de ces sites soit inférieure à celle des sites ${}^{2}Me(II)$. Il s'en suit que pour toute température de traitement supérieure à 473 K, la contribution des sites ${}^{2}Me(I)$ à l'activité isomérisante du feuillet de MoS₂, revient à utiliser une constante d'activité additionnelle.

Dans le paragraphe précédent, la comparaison de l'activité isomérisante du catalyseur $MoS_2 - \gamma Al_2O_3$ à celle du support alumine met en évidence l'existence d'un empoisonnement d'une partie des sites de l'alumine par la phase MoS_2 déposée. La bonne corrélation obtenue entre la courbe d'activité expérimentale du solide $MoS_2 - \gamma Al_2O_3$ et la courbe d'activité modèle, qui ne prend en compte que la phase MoS_2 , nous permet de conclure que la contribution du support alumine à l'activité globale du solide reste très faible quelque soit la température de réduction choisie, ce qui suppose un blocage quasi-total des sites de l'alumine par la phase sulfure déposée.

6 - CONFIGURATION MINIMALE DE SITES - DISTRIBUTION DES PRODUITS

Des résultats précédents, il apparaît que la présence d'ions molybdène de type ${}^{3}Me(II)$ appartenant au plan (1010) est indispensable à la formation des sites actifs en hydrogénation de l'isoprène; la présence des ions de type ${}^{2}Me(I)$, ${}^{2}Me(II)$ et ${}^{4}Me(II)$ est nécessaire à la formation des sites actifs en isomérisation du cis-l,3 pentadiène. De plus, un ion soufre insaturé, adjacent aux trois vacances, semble nécessaire à l'hydrogénation. En effet, les sites à quatre insaturations de coordination sont inactifs en hydrogénation bien qu'ils aient des soufres, situés sur le plan basal, donc saturés liés au molybdène. Par conséquent, la présence d'ionssoufre insaturé apparaît comme nécessaire à l'existence de site actif, vraisemblablement pour permettre la dissociation hétérolytique de l'hydrogène et la formation de groupement -SH.

Il est évident que les configurations de site sont les configurations minimales requises pour observer une monohydrogénation ou une isomérisation des diènes.

Une hydrogénation double peut également intervenir si d'autres vacances proches du site et portées par les ions Mo voisins existent. Ceci est en effet possible, dans la mesure où chaque vacance présente sur les bords ($\overline{1}010$) du feuillet de MoS₂ est commune à deux ions Mo. Les courbes de distribution de produits en fonction de la température de réduction du solide figure (III.4 et III.6) montrent l'existence d'une double hydrogénation des diènes. Cette double hydrogénation est vraisemblablement simultanée, dans la mesure où les monoènes sont bien moins actifs à cette température (20). Ce résultat implique que d'autres contraintes sont à prendre en considération quant à l'environnement du site, pour justifier la distribution de produits obtenue. Ainsi, le nombre de vacances présentes dans le voisinage immédiat du site d'hydrogénation ${}^{3}Me$ (II) doit conduire, suivant la configuration à une monohydrogénation seule (🙏 M2B1 et 🦾 M3B1), à une monohydrogénation suivie d'une isomérisation (\checkmark M2B2) ou à une dihydrogénation (\checkmark isopentane). Ce point important, reliant la structure du catalyseur à la sélectivité de la réaction ne peut cependant être précisé plus avant qu'en travaillant à des taux de conversion inférieurs à 10%. Dans ce cas, la notion de sélectivité de produit peut réellement être introduite. D'autre part, une modélisation plus poussée faisant intervenir dans l'approche statistique l'environnement immédiat des sites actifs est nécessaire. Dans tous les cas, ces considérations ne modifient en rien les conclusions obtenues quant à l'identification des sites actifs en hydrogénation et en hydrogénation des diènes.

III - CONCLUSION

Les résultats de cette étude, utilisant le concept développé par SIEGEL qui relie le nombre de vacances d'un site au type de réactions qu'il induit, nous permettent d'identifier sans ambiguité les sites responsables de l'hydrogénation et de l'isomérisation pour le catalyseur $MoS_2-YAl_2O_3$.

Ainsi la présence d'ions molybdène de type ${}^{3}M_{e}$ (II) qui possède 3 insaturations de coordination et un soufre insaturé adjacent, et appartenant au plan (1010) du feuillet de MoS₂, est indispensable à la formation du site actif en hydrogénation des diènes.

Les ions molybdène du type ${}^{2}Me(I)$ appartenant au plan (10 $\overline{10}$) et ${}^{2}Me(II)$ appartenant au plan ($\overline{1010}$) qui possèdent deux insaturations de coordination ainsi que les ions molybdènes ${}^{4}Me(II)$ à 4 insaturations de coordination et appartenant au plan ($\overline{1010}$) sont responsables de l'activité isomérisante de la phase active MoS₂.

L'étude de la réactivité du support alumine a montré que son activité isomérisante était fortement affectée par la présence

de la phase sulfure (feuillets de MoS₂) déposée en surface se traduisant par un blocage des sites (acides de LEWIS) de l'alumine.

<u>CHAPITRE IV</u>

MoS₂-YA1₂O₃ PROMU PAR LE NICKEL : STOECHIOMETRIE EN SOUFRE -ACTIVITE EN HYDROGENATION DES DIENES.

-=00000=-

 $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ PROMU PAR LE NICKEL : STOECHIOMETRIE EN SOUFRE, ACTIVITE EN HYDROGENATION DES DIENES.

-=00000=-

Dans l'étude de l'architecture et de la réactivité des catalyseurs d'hydrotraitement, les problèmes liés à l'identification, à la localisation et au rôle des métaux promoteurs ne sont plus à souligner.

Les modèles les plus satisfaisants localisent les ions promoteurs (P), sur les bords des feuillets de MoS en interaction avec ceux-ci par l'intermédiaire de liaisons Mo $^{-S}$ -P : phase Co-Mo-S proposée par le groupe TOPSØE (19,20), description géométrique développée par S. KAZSTELAN (12), modèle théorique formulé par S. HARRIS et R. CHIANELLI (I.19,I.20).

Les conclusions des chapitres précédents nous ont permis d'identifier les sites responsables de l'hydrogénation et de l'isomérisation des diènes et de les localiser sur les Mo de bords appartenant au plan ($\overline{1}010$) et ($10\overline{1}0$) des feuillets de MoS₂.

Le catalyseur Ni-MoS₂- γ Al₂O₃ de rapport atomique r = Ni/Ni+Mo = 0,31, valeur admise comme celle présentant une synergie maximale, caractérisé en hydrogénation du toluène et par S.P.X. dans la première partie de ce travail, se présente comme un catalyseur classique d'hydrotraitement. Dans ce chapitre, la comparaison du comportement de ce solide (réductibilité sous hydrogène, activité en hydrogénation des diènes) à celui du catalyseur non promu, permettra d'approcher le problème de la localisation et du rôle du métal promoteur.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - ETUDE DE LA REDUCTION DE LA PHASE SULFURE

1.1. Evolution de la stoechiométrie en soufre

Par analogie à l'étude précédente, effectuée sur le catalyseur non promu, nous avons suivi l'évolution de la stoechiométrie en soufre du solide en fonction de la température de réduction. La procédure expérimentale est rigoureusement la même que précédemment. Les valeurs expérimentales des quantités de H_2S formé à une certaine température et des quantités cumulées en fonction de la température de réduction sous hydrogène sont respectivement reportées figures (IV.1 et IV.2).

De la figure (IV.1), on peut distinguer trois domaines de températures. Pour une température inférieure à 473 K, on observe le départ d'une quantité importante de H_2S (3,62 10^{-4} mole.g⁻¹). Pour la gamme de température comprise entre 473 K et 973 K, les quantités de H_2S formées varient de 0,8 à 1,8 10^{-4} mole.g⁻¹, avec un pic plus marqué vers 573 K. Enfin, pour des températures supérieures à 973 K, une forte augmentation de la quantité de soufre dégagée est observée.

La stoechiométrie de l'échantillon à chaque température est déduite de la figure (IV.2) et des résultats d'analyse quantitative du solide après réduction à 1143 K (S/Ni+Mo = 0,289). La variation de la stoechiométrie en fonction de la température de réduction est reportée sur l'échelle de droite de la figure (IV.2).

1.2. Domaines de températures

La figure (IV.3) présente la variation de Ln Y en fonction de 1/T, Y étant la quantité cumulée de H_2S dégagée par gramme de solide lors de la réduction. On y distingue deux domaines de variation linéaire de 473 K à 973 K et de 973 K à 1143 K, un troisième domaine correspond aux températures inférieures à 473 K.





Log de la quantité cumulée de H_2S dégagée en fonction de 1/T. T température de réduction.

	Mos ₂	-YA1203	Ni-MoS2-YA1203			
S(I) + S(II)	11,4	kJ/mole	9,3	kJ/mole		
S(III)	160	kJ/mole	130	kJ/mole		

Tableau IV.4.

Variation d'enthalpie correspondant au départ des différents types de soufre lors de la réduction du catalyseur promu et non promu. Par analogie, à l'étude du catalyseur non promu, ces trois domaines correspondent au départ de trois types de soufre différents : S(I), S(II) et S(III). Les valeurs de variation d'enthalpie de réduction ΔH_r correspondant au départ des différents soufres sont présentées dans le tableau (IV.4) et comparées à celles obtenues pour MoS₂- γ Al₂O₃.

En comparant ces résultats à ceux obtenus pour le catalyseur non promu (partie II, chap. II), il apparaît que la présence du nickel n'affecte pas le processus global de réduction de la phase sulfure. Les trois domaines de température et leurs limites respectives de 473 K et 973 K sont, en effet, identiques. Ceci est confirmé par les valeurs très proches obtenues pour la variation d'enthalpie correspondant au départ des soufres périphériques S(I) et S(II). La valeur de 130 kJ.mole⁻¹ correspondant au départ des soufres S(III) du plan de base, est légèrement inférieure à celle obtenue pour le solide non promu (160 kJ/mole). La variation d'enthalpie de réduction de NiS étant de 53 kJ.mole⁻¹, celle de MoS_2 de 190 kJ.mole⁻¹ (28), il est probable que la valeur observée résulte d'une moyenne, correspondant à la rupture des liaisons S(III)-Mo, S(III)-Ni.

2 - ACTIVITE EN HYDROGENATION DE L'ISOPRENE

2.1. <u>Evolution de l'activité en fonction du traitement sous</u> hydrogène

La figure (IV.5), nous permet de comparer l'évolution de l'activité en hydrogénation de l'isoprène, en fonction de la température du traitement du catalyseur non promu et promu par le nickel.

Dans les deux cas, la courbe présente un maximum prononcé correspondant à une température de réduction de l'ordre de 773 K. Aucune activité n'est détectable pour une température inférieure à 298 K, elle décroît fortement pour toute température supérieure à 873 K. L'évolution observée, va à priori, à l'encontre même de la notion de promotion. En effet, pour une température de réduction inférieure à 623 K, la présence du nickel n'affecte en rien l'activité de la phase sulfure.



A la température correspondant à l'activité maximale, on peut définir un facteur de "blocage" des sites d'hyrogénation :

$$Q_{\rm H} = ({}^{\rm A}{\rm Ni} - {\rm MoS}_2 / {}^{\rm A}{\rm MoS}_2) \simeq 0,63.$$

Ceci implique que le nombre maximal, ou la qualité des sites actifs accessibles et responsables de l'hydrogénation des diènes, identifiables sur le solide non promu aux ions molybdène ³Mo(II), sont affectés par la présence du nickel de "décoration".

Un facteur de "blocage" identique :

$$Q_{I} = (^{A}Ni - MoS_{2}/^{A}MoS_{2}) \simeq 0,61$$

est également obtenu pour les sites isomérisants générés à basse température, pour les tests d'isomérisation du cis-1,3 pentadiène.

2.2. Distribution des produits

La figure (IV.6) présente la distribution des produits en fonction de la température de réduction de solide. Les produits de réaction : isopentane, méthyl-2 butène-1, méthyl-3 butène-1 et méthyl-2 butène-2 sont identiques à ceux obtenus pour le catalyseur non promu, leur distribution dépend également de la température de réduction du solide.

La comparaison de cette distribution à celle obtenue pour le catalyseur $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ et présentée figure (III.4), met cependant en évidence des différences notables. Les produits de monohydrogénation : M2Bl, M2B2 deviennent les produits majoritaires quelque soit la température de traitement du solide (et ceci au détriment de l'isopentane : produit de dihydrogénation), l'obtention du M3Bl, étant thermodynamiquement défavorisé, son pourcentage reste faible. Il s'en suit que la perte globale d'activité hydrogénante observée en présence de nickel, semble en grande partie liée à une modification de l'activité en hydrogénation totale de l'isoprène.

II - DISCUSSION ET CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus pour le catalyseur Ni-MoS₂- γ Al₂O₃, sans modifier de façon radicale la description de la phase "active" MoS₂, ne nous permet pour l'instant qu'une approche très imparfaite du site "promu".

. Stoechiométrie en soufre

La labilité des soufres périphériques n'est que peu affectée par la présence de nickel. Il est de même pour la température à laquelle commence la destruction du feuillet. Cependant, l'énergie mise en oeuvre est légèrement inférieure (130 kJ.mol⁻¹) quand le nickel est présent comparativement à l'échantillon non promu (160 kJ.mol⁻¹). Compte tenu de la localisation du nickel sur les bords des feuillets de MoS₂, il apparaît, vraisemblablement, que des ponts de type Ni-S(III)-Mo existent ainsi que des liaisons Ni-S(I ou II).

L'hypothèse selon laquelle le nickel de "décoration" occupe la position d'un ion Mo correspondant à la formation d'un feuillet de taille supérieure (61 Mo \longrightarrow 91 Mo) implique, dans notre cas, les stoechiométries suivantes :

Ni/Ni + Mo = 0,33; S/Ni + Mo = 2,37

dans le cas d'un feuillet saturé en soufre. Ceci est comparable aux valeurs expérimentales :

Ni/Ni + Mo = 0,31; S/Ni + Mo = 2,26

obtenues après sulfuration du solide.

Cependant, les essais de modélisation permettant d'identifier sans ambiguité le départ des différents types de soufre est délicate, et indique l'existence d'un processus de réduction plus complexe.

. Activité en hydrogénation

L'activité en hydrogénation de l'isoprène sur le catalyseur non promu est en relation directe avec le nombre de sites à trois insaturations de coordination.

La comparaison de la distribution des produits entre les

deux solides fait apparaître une forte décroissante de l'hydrogénation totale, compensée par la formation de M2B2.

Dans la mesure où nous avons considéré que la double hydrogénation s'effectue de manière "simultanée", c'est-à-dire consécutif à la monohydrogénation mais sans désorption intermédiaire, sur les vacances portées par deux molybdènes voisins, on peut supposer que l'obtention du M2B2 est la conséquence d'une hydrogénation immédiatement suivie d'une isomérisation sur l'atome voisin.

L'ensemble de ces considérations impose que la notion de site hydrogénant ou isomérisant localisé sur un ion molybdène, sans être remise en question, doit se compléter par une approche prenant en compte le comportement d'ensemble d'un bord du feuillet de MoS₂. Sous cette forme, une modélisation statistique du comportement d'un bord du feuillet permettra de justifier la distribution des produits. Pour le catalyseur promu par le nickel, nous avons mis en évidence que le nickel perturbe l'activité de la phase MoS₂ par "blocage" d'un certain nombre de soufres périphériques, et limite ainsi le nombre de "sites", responsable de l'isomérisation, de l'hydrogénation ou de la double hydrogénation, localisés sur le bord des feuillets. Cette observation est à rapprocher des mesures d'acidité par NH₃, du catalyseur promu par le cobalt, qui mettent en évidence une diminution de l'acidité forte corrélable à une diminution du nombre de vacances anioniques (32). Cependant, seule, une étude détaillée menée sur des solides à teneur variable en nickel permettra d'élucider ce problème.

Enfin, cette étude permet de souligner l'existence des différents facteurs (géométrique, chimique et électronique) impliqués dans les réactions d'hydrotraitement.

La première partie de ce travail a souligné l'importance de l'effet électronique responsable du phénomène de synergie observée en présence de métaux de la première série de transition. L'étude de l'activité en hydrogénation des diènes pour le catalyseur non promu, nous a permis de relier la structure et la stoechiométrie en soufre de la phase sulfure à l'activité du solide.

De plus les résultats reportés, dans ce chapitre, suggère

-119-

que le nickel n'a pas d'effet détectable sur la réduction de la phase sulfure (à basse température) mais modifie l'arrangement spatial des ions soufres et des vacances localisés sur les bords des feuillets de MoS₂. Ceci illustre parfaitement l'influence des facteurs géométriques et chimiques dans la réactivité de la phase sulfure.

BIBLIOGRAPHIE

-=00000=-

.

BIBLIOGRAPHIE

000

- (1) P. RATNASAMY and S. SIVASANKER Catal. Rev. Sci. Eng., 22, 401, (1980).
- R. CHIANELLI, Surface Properties and Catalysis by non-metals, J.P. BONNELLE et al, Eds, Dordrecht, Amsterdam, 361, (1983).
- (3) H. TOPSØE, R. CANDIA, N.Y. TOPSØE and B.S. CLAUSEN Bull. Soc. Chim. Belg., 93, 793, (1984).
- (4) G. MURALIDHAR, F.E. MASSOTH and J. SHABTAIJ. Catal., 85, 44 (1984) et 85, 53, (1984).
- (5) K.I. TANAKA and T. OKUHARACatal. Rev. Sci. Eng., 15, 249, (1977).
- (6) K.I. TANAKAAdv. Catal., 33, 99, (1985).
- (7) U. IMIZU, K. SATO, H. HATTORIJ. Catal., 76, 65, (1982).
- (8) H. HATTORI, Y. TANAKA, K. TANABEJ. A. C. S., 98, 4652, (1976).
- (9) E.A. LOMBARDO, M. HOUALLA, W.K. HALLJ. Catal., 51, 256, (1978).
- (10) S. SIEGEL J. Catal., <u>30</u>, 139, (1973).
- (11) S. SIEGEL, J. OUTLAW and N. GARTI
 J. Catal., 52, 102, (1978).

- (12) S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE Appl. Catal., 13, 127, (1984) et Bull. Soc. Chim. Belg., 93, 807, (1984).
- (13) M. HOUARI, Thèse 3ème cycle, Lille (1986).
- (14) G. CHARLOT "Les Méthodes de la Chimie Analytique, Analyse quantitative minérale". 5ème Ed, Masson et Cie (1966).
- (15) H. TOPSØE, Surface Properties and Catalysis by Non-Metals, J.P. BONNELLE and al, Eds, Dordrecht, Amsterdam, 329, (1983).
- (16) F.E. MASSOTH and G. MURALIDHAR, Proc. of The Climax 4th Int. Conf. on Chemistry and Uses of Molybdenum", H.F. BARRY and P.C.H MITCHELL Eds, Climax Molybd. Compagny, Ann Arbor, Michigan, 343, (1982).
- (17) R.J.H. VOORHOEVE, J.C.M. STUIVER
 J. Catal., 23, 243, (1971).
- (18) K. TANAKA, T. OKUHARA
 J. Catal., 78, 155, (1982).
- (19) H. TOPSØE, B.S. CLAUSEN, R. CANDIA, C. WIVEL and S. MØRUPJ; Catal., 68, 433, (1981).
- (20) C. WIVEL, R. CANDIA, B.S. CLAUSEN, S. MØRUP and H. TOPSØEJ. Catal., 68, 453, (1981).
- (21) O. WEISSER and S. LANDA, "Sulfide Catalysts : their properties and Applications", Pergamon Press, Oxford, (1973).
- (22) A.J.A. KONINGS, W.L. BRENTJENS, D.C. KONINGSBERGER and W.H.J. DE BEER J. Catal., 67, 145, (1981).
- (23) J. BACHELIER, Thèse d'Etat, Caen, (1982).
- (24) S. TAUSTER, T.A. PECARARO and R.R. CHIANELLI J. Catal., 68, 515, (1980).

- (25) (a) J. VALYON, R.L. SCHNEIDER and W.K. HALL J. Catal., 85, 277, (198).
 - (b) J. VALYON and W.K. HALLJ. Catal., 84, 216, (1983).
- (26) F.E. MASSOTH J. Catal., <u>36</u>, 164, (1985).
- (27) M. LOJACONO and W.K. HALLJ. Colloīd. Interface Sci., 58, 76, (1977).
- (28) C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics, 59, (1978) $MoS_2 : \Delta H_f = -232 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $H_2S : \Delta H_f = -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$, de sorte que la variation d'enthalpie de réduction de MoS₂ par H₂ est de 190 kJ.mol⁻¹.
- (29) J. BACHELIER, M.J. TILLIETTE, J.C. DUCHET and D. CORNET J. Catal., 79, 300, (1982).
- (30) F.E. KIVIAT and L. PETRAKISJ. Phys. Chem., 77, 1232, (1973).
- (31) D. OUAFI, Thèse de Doctorat de l'Université de Caen, Caen, (1986).
- (32) (a) P. RATNASAMY et S. SIVASANKER Catal. Rev. Sci. Eng., 22 (3), 401, (1980).
 - (b) S. SIVASANKER, A.V. RAMASAMY and P. RATNASAMY Climax 3th Int. Conf. on Chem. and Uses of Molybdenum, H.F. BARRY and P.C.H. MITCHELL Eds., Michigan, 111 (1979).
- (33) J. LAINE, J. BRITO and S. YUNES
 Climax 3th Int. Conf. on Chem. and Uses of Molybdenum, H.F. BARRY and
 P.C.H. MITCHELL Eds., Michigan, 111 (1979).
- (34) D.L. COCKE, E.D. JOHNSON and R.P. MERRIL Catal. Rev. Sci. Eng., 26 (2), 163, (1984).

- (35) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE and A. TCHEN Appl. Catal., 16, 1, (1985).
- (36) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE and J.P. BONNELLE Appl. Catal., 16, 15, (1985).
- (37) M. DAAGE and J.P. BONNELLE
 Appl. Catal., <u>16</u>, 355, (1985).
- (38) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE and J.P. BONNELLE J. Catal. (soumis).
- (39) L. JALOWIECKI, Thèse de 3ème cylce, Lille (1984).
- (40) R. HUBAUT, Thèse d'Etat, Lille (1984).

CONCLUSION GENERALE

-=00000=-

L'ensemble de ce travail nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

* La méthode de préparation des catalyseurs $P-MoS_2-\gamma Al_2O_3$ (P : métal de transition de la première série) développée dans le chapitre I, conduit à des solides dont les performances en hydrogénation du toluène varient selon la nature et la quantité de métal P déposé. Pour les meilleurs systèmes obtenus, l'activité est comparable à celle des catalyseurs industriels de référence.

* La valeur du facteur de promotion Q_P décroît dans la série Ni > Co >> Cr > Fe > Cu. Aucun phénomène d'empoisonnementn'est observé, le nickel reste le meilleur promoteur parmi les métaux de la première série de transition.

* La similitude existante entre nos résultats expérimentaux et les valeurs du paramètre théorique d'activité calculé par S. HARRIS (I.20) montre que l'origine du phénomène de promotion est essentiellement électronique pour la réaction d'hydrodésulfuration comme pour celle d'hydrogénation.

* L'augmentation linéaire d'activité observée en fonction du rapport P/Mo est en faveur d'une décoration progressive du bord des feuillets de MoS₂ par le "promoteur". Ce résultat conforte la modélisation géométrique proposée par S. KASZTELAN (I.17,18) et semble impliquer que la phase P-Mo-S existe quelque soit P appartenant à la première série des métaux de transition. * Cependant si l'étude S.P.X. de ces solides après test catalytique, confirme une bonne répartition des "promoteurs" et du molybdène en surface de l'alumine, et détecte une espèce de soufre essentiellement sous forme sulfure, aucune modification des spectres du soufre, du molybdène ou des "promoteurs" susceptible d'illustrer un transfert de charge entre le promoteur et le molybdène n'est décelable.

* Dans la seconde partie de ce travail, la réduction sous hydrogène du catalyseur $MoS_2 - \gamma Al_2 O_3$ à différentes températures met en évidence la réactivité particulière des soufres localisés en périphérie des feuillets de MoS_2 et permet de calculer leur stoechiométrie S/Mo. Le nombre de vacances anioniques ainsi créées en est déduit.

* L'étude de l'activité en hydrogénation de l'isoprène et en isomérisation du cis-1,3 pentadiène, en accord avec la description géométrique proposée par S. KASZTELAN, nous permet de montrer que :

- l'hydrogénation des diènes s'effectue sur les ions molybdène de bord appartenant au plan ($\overline{1}010$) du feuillet de MoS₂, et possédant 3 insaturations de coordination et un soufre adjacent insaturé.

- l'isomérisation du cis-1,3 pentadiène s'effectue sur :

. Les ions molybdènes de bord appartenant aux plans (1010) et (1010), possédant deux insaturations de coordination.

. Les ions molybdènes de bord appartenant au plan (1010) possédant quatre insaturations et générés à des températures de réduction supérieures.

* Les quelques résultats expérimentaux obtenus pour le catalyseur $MoS_2 - YAI_2 O_3$ promu par le nickel mettent en évidence une modification de l'environnement local des sites hydrogénants et isomérisants.

* Enfin, l'ensemble de ces résultats tend à montrer que l'utilisation d'une molécule modèle appropriée est un outil puissant dans l'identification de la structure et de la localisation des sites actifs pour différentes réactions telles que l'hydrogénation, l'hydrodésulfuration et l'hydrodéazotation impliquées dans l'hydrotraitement.

TABLE DES MATIERES

IN	TRODUCT	ION GE	N E R A L E	1
	Bibliographie			3

PREMIERE PARTIE

EVOLUTION DES PROPRIETES CATALYTIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DE $MoS_2 - \gamma AL_2O_3$ ASSOCIES A DES METAUX DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION.

СН	Α	Ρ	I	TRE	<u> </u>	TECHI	VIQUE	S EXP	ERIME	NTAL	ES E	Т	
					i and in	PREP	ARATI	ON DE	S CAT	ALYS	EURS		5
	I		LA	SPEC	TROCOPI	E DE	PHOT	OELEC	TRONS	(s.	P.X.)	- 5
			1 -	ANAL	YSE QUAL	TATIV	'E			•••••			5
				1.1.	Général	ités							5
				1.2.	Déplacer	nents	chimic	ques					6
				1.3.	Détermin	nation	de 1'	énerg	ie de	liaiso	on -		
					choix d	une r	éférer	nce		•••••	•••••	•••	6
				1.4.	Analyse	de su	irface.					•••	9
			2 -	- ANAL	YSE QUAN	TITATI	VE						9
				2.1.	Aspect	généra	1	•••••			•••••		9
				2.2.	Analyse	semi-	quanti	itativ	e				10
				2.3.	Détermin	nation	du ta	aux de	sulfu	ratio	n du		11
					morybae	10							

3 - DESCRIPTION DU SPECTROMETRE	12
II - LA CHIMISORPTION D'OXYGENE	12
1 - PRINCIPE DE MESURE	14
1.1. Activation du solide	14
1.2. Chimisorption d'oxygène	14
2 - METHODE DE CALCUL	14
III - TEST D'HYDROGENATION DU TOLUENE	15
1 - TEST CATALYTIQUE - MODE OPERATOIRE	15
2 - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE - DETERMINATION DE	15
	15
IV - PREPARATION DES CATALYSEURS	20
1 - PRINCIPE	21
2 - OBTENTION DU PRECURSEUR OXYDE	21
3 - ADDITION DU SECOND METAL ET SULFURATION	22
4 - CHOIX DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES UTILISES	· 22
5 - DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	23
<u>A P I T R E I I</u> : SULFURE DE MOLYBDENE ASSOCIE A DES METAUX DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION : HYDROGENATION	
D'OXYGENE	25

I - TEST CATALYTIQUE EN HYDROGENATION DU TOLUENE.... 26

<u>C:::</u>
1 - EVOLUTION DES TENEURS EN METAUX, SOUFRE ET CARBONE	26
2 - MISE EN REGIME DES SOLIDES	26
3 - EVOLUTION DE L'ACTIVITE HYDROGENANTE EN FONCTION DU	
RAPPORT ATOMIQUE $\alpha = P/Mo$	30
4 - EVOLUTION DE L'ACTIVITE HYDROGENANTE EN FONCTION DU "PROMOTEUR" DEPOSE	33
<pre>II - CARACTERISATION DES CATALYSEURS PAR CHIMISORP- TION D'OXYGENE</pre>	36
III - CONCLUSION	37
<u>CHAPITRE III</u> : CARACTERISATION DES CATALYSEURS PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELEC-	
TRONS	38
I - ETUDE DES CATALYSEURS "PROMUS"	39
1 - CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS	39
2 - RESULTATS S.P.X NATURE DES ESPECES DEPOSEES	39
2.1. Le soufre	39
2.2. Le molybdène	39
. Energie de liaison du molybdène	42
. laux de sulfuration du molybdene : ¹ S ^(Mo)	43
2.3. Les métaux "promoteurs"	46
. Le vanadium	46
	40
. Le fer	47
. Le nickel	48
. Le cobalt	48
. Le cuivre	48
. Le zinc	51

-

3 - EVOLUTION DE LA STOECHIOMETRIE	52
3.1. "Stoechiométrie" (Mo/A1) S.P.X. de surface	52
3.2. Stoechiométrie (P/Mo) S.P.X	52
4 - CONCLUSION	54
II - ETUDE DU PRECURSEUR MoS2-YA1203 : INFLUENCE	
DU TRAITEMENT REDUCTEUR	54
1 - TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON	54
2 - EVOLUTION DE LA NATURE DES ESPECES DEPOSEES	55
2.1. Le soufre	55
2.2. Le molybdène	55
3 - EVOLUTION DE LA STOECHIOMETRIE (S/Mo) _{SPX} EN FONCTION	
DU TRAITEMENT	59
4 - CONCLUSION	59
BIBLIOGRAPHIE	61

SECONDEPARTIE

SITES ACTIFS EN HYDROGENATION ET ISOMERISATION DES DIENES

	INTRODUCTION	68
<u>c</u> 1	<u>H A P I T R E I</u> : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	70
	I - HYDROGENATION DES DIENES A PRESSION ATMOSPHERIQUE	70
	1 - MONTAGE EXPERIMENTAL	70

	2 - ANALYSE DES PRODUITS	71
	2.1. Appareillage	71
	2.2. Expression des résultats	71
	3 - PRODUITS UTILISES	74
	4 - CONDITIONS OPERATOIRES	74
	4.1. Prétraitement	74
	4.2. Test catalytique	74
	II - THERMOGRAVIMETRIE ET DETERMINATION DE L'AIRE	
	SPECIFIQUE	74
	III - DOSAGE DU SOUFRE	75
	1 - TRAITEMENTS DE L'ECHANTILLON	75
	1.1. Sulfuration	75
	1.2. Purge du circuit	75
	1.3. Traitement réductéur	76
	2 - DOSAGE DU SOUFRE DEGAGE	76
	IV - ANALYSE ELEMENTAIRE	77
: н	<u>A P I T R E I I</u> : DETERMINATION DE LA STOECHIOMETRIE	
	EN SOUFRE DU CATALYSEUR Mos2-YA1203	78
	I - RESULTATS EXPERIMENTAUX	79
	1 - EVOLUTION DE LA STOECHIOMETRIE EN SOUFRE	79
	2 - DOMAINES DE TEMPERATURE	81
	II - STOECHIOMETRIE EN SOUFRE D'UN FEUILLET DE MoS ₂ :	
	MODELISATION	83

1 - MODELISATION DE LA PHASE ACTIVE	83
2 - IDENTIFICATION DES DIFFERENTS TYPES DE SOUFRE	86
3 - DETERMINATION DU DEGRE D'OXYDATION MOYEN DU	
MOLYBDENE	87
III - CONCLUSION	88
CHAPITRE III: IDENTIFICATION DES SITES ACTIFS	
D'HYDROGENATION ET D'ISOMERISATION	
MoSa-YA1a0a	89
2 2 3	
I - RESULTATS EXPERIMENTAUX	89
I - MISE EN REGIME DU SOLIDE	90
2 - EVOLUTION DE L'ACTIVITE EN FONCTION DU TRAITEMENT	9 0
3 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION	93
3.1. Hydrogénation de l'isoprène	93
3.2. Hydrogénation et isomérisation du cis-1,3 pen-	
tadiène	93
4 - REACTIVITE DU SUPPORT ALUMINE	96
II - SITES ACTIFS EN HYDROGENATION ET ISOMERISATION	
DES DIENES	100
1 - IDENTIFICATION ET LOCALISAITON DES SITES HYDROGENANTS	100
2 - IDENTIFICATION ET LOCALISATION DES SITES ISOMERISANTS	101
3 - MODELISATION DES SITES HYDROGENANTS	103
4 - EVALUATION DU DEGRE D'OXYDATION DES MOLYBDENES ³ Me(II)	106
5 - MODELISATION DES SITES ISOMERISANTS	106
6 - CONFIGURATION MINIMALE DE SITE - DISTRIBUTION DES	
PRODUITS	108

	III - CONCLUSION	109
<u>с н</u>	<u>APITRE IV</u> : MoS ₂ -YA1 ₂ O ₃ PROMU PAR LE NICKEL : STOECHIOMETRIE EN SOUFRE, ACTIVITE EN HYDROGENATION DES DIENES	111
	I - RESULTATS EXPERIMENTAUX	112
	1 - ETUDE DE LA REDUCTION DE LA PHASE SULFURE	112
	1.1. Evolution de la stoechiométrie en soufre	112
	1.2. Domaines de température	112
	2 - ACTIVITE EN HYDROGENATION DE L'ISOPRENE	115
	2.1. Evolution de l'activité en fonction du traite-	115
	2.2. Distribution des produits	115
	II - DISCUSSION ET CONCLUSION	118
BI	BLIOGRAPHIE	121
со	NCLUSION GENERALE	125

RESUME

Dans la première partie, nous nous intéressons à la préparation, à la caractérisation physico-chimique (S.P.X., chimisorption d'oxygène...) et à l'activité en hydrogénation du toluène sous pression de différents solides $P-MoS_2 - AI_2O_3$ obtenus par l'addition de métaux de la première série de transition (P) au catalyseur classique à base de sulfure de molybdène supporté. La confrontation de nos résultats aux descriptions et modélisations existantes, permet de proposer une origine électronique au phénomène de promotion observé et de localiser le second métal (P) sur les bords des feuillets de MoS₂.

La seconde partie est consacrée à la caractérisation des sites actifs responsables de l'hydrogénation et de l'isomérisation des diènes.

La détermination de la quantité de H_2S dégagée lors de la réduction sous hydrogène à différentes températures du catalyseur $MoS_2 - Al_2O_3$, complétée par des résultats d'analyse élémentaire, permet de déduire le nombre de vacances anioniques créees et de calculer la stoechiométrie S/Mo du solide.

En accord avec le concept développé, en catalyse homogène, par Siegel, qui relie un type de réaction à une structure de site définie par le nombre d'insaturations de coordination, l'activité en hydrogénation de l'isoprène et en isomérisation du cis -1,3 pentadiène à 323K dépend du nombre d'ions molybdène comportant de 2 à 4 insaturations.

Le modèle proposé, en accord avec la description géométrique existant pour les catalyseurs d'hydrotraitement, nous permet :

- de localiser le type de soufre touché lors de la réduction
- d'identifier les sites_hydrogénants aux molybdènes de bord appartenant au plan (1010) du feuillet de MoS₂, possédant trois insaturations de coordination et un soufre insaturé adjacent
- d'identifier les sites isomérisants aux molybdènes de bord appartenant au plan (TOIO) et (10TO) possédant deux insaturations, aux molybdènes de bord du plan (TOIO) possédant quatre insaturations de coordination.

Les premiers résultats expérimentaux obtenus pour le catalyseur $Ni-MoS_2-Al_2O_3$ permettent de visualiser l'influence du promoteur sur l'activité de ces sites.

MOTS CLES :

Sulfure de Molybdène Promoteur Hydrogénation catalytique Isomérisation Sites actifs Lacunes anioniques