

50376  
1989  
273

N° d'ordre : 364

50376  
1989  
273

# THÈSE

PRESENTEE  
A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE FLANDRES ARTOIS  
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR  
Mention : SPECTROCHIMIE  
PAR

**Patrick SARRAZIN**  
Ingénieur H.E.I et E.N.S.P.M.

*Sujet de la thèse :*

**CHIMIE DE L'INTERACTION DE MOLYBDATES  
AVEC L'ALUMINE  $\gamma_c$  PURE  
ET MODIFIEE PAR LE SILICIUM**



*Soutenue le 7 juin 1989 devant la Commission d'Examen :*

<i>MM. J.P. BONNELLE</i>	}	<i>Président</i>
<i>M. CHE</i>		}
<i>B. DELMON</i>	<i>Examineurs</i>	
<i>J. GRIMBLLOT</i>		
<i>S.KASZTELAN</i>		
<i>H. TOULHOAT</i>		



030 024149 6

*A la mémoire de mes parents,*

*A Françoise et Marine,*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Ce travail a été réalisé en partie dans le laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène U.A. CNRS 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 profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée pendant le déroulement de ce travail. Je ne saurais oublier l'enrichissement scientifique et humain que je lui dois.*

*Plusieurs parties de ce travail ont été réalisées à l'Institut Français du Pétrole que je remercie en la personne de son Directeur Général Monsieur P. JACQUARD.*

*Je veux remercier chaleureusement Monsieur D. DECROOQ, Adjoint au Directeur Scientifique de l'I.F.P. pour m'avoir fourni les moyens de préparer cette thèse dans les meilleures conditions.*

*J'exprime aussi mes remerciements à Monsieur G. MARTINO, Directeur de la Direction de Recherche Cinétique et Catalyse de l'I.F.P. pour m'avoir fourni les moyens techniques nécessaires à la réalisation de certains travaux.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur M. CHE de l'Université de Paris VI et à Monsieur le Professeur B. DELMON de l'Université de Louvain-la-Neuve (Belgique), pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer au jury de cette thèse.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur J. GRIMBLLOT pour ses précieux conseils, son soutien, sa disponibilité pendant la durée de cette étude et sa participation au jury.*

*Je tiens à remercier Monsieur H. TOULHOAT, Ingénieur de Recherche à l'I.F.P. de m'avoir fait confiance pour cette thèse qu'il a initiée, et de participer au jury de celle-ci.*

*Je suis très heureux de remercier ici Monsieur S. KASZTELAN, Ingénieur de Recherche de l'I.F.P. pour son enthousiasme dans le suivi de ce travail, pour sa compétence scientifique et sa disponibilité permanente. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude et de mon amitié.*

*J'adresse mes remerciements à Madame N. SZYDLOWSKI, Ingénieur de Recherche à l'I.F.P. pour sa disponibilité et le grand intérêt qu'elle a manifesté pour l'étude par spectroscopie Infra-Rouge. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.*

*Pour l'aide technique concernant les spectromètres S.P.X., R.M.N. et I.R., je remercie vivement Messieurs L. GENGEMBRE, Ingénieur de Recherche C.N.R.S., B. MOUCHEL, Ingénieur d'Etude à l'U.S.T.L.F.A. et B. MOISSON, Technicien à l'I.F.P. Je ne saurais oublier leur fructueuse et amicale collaboration.*

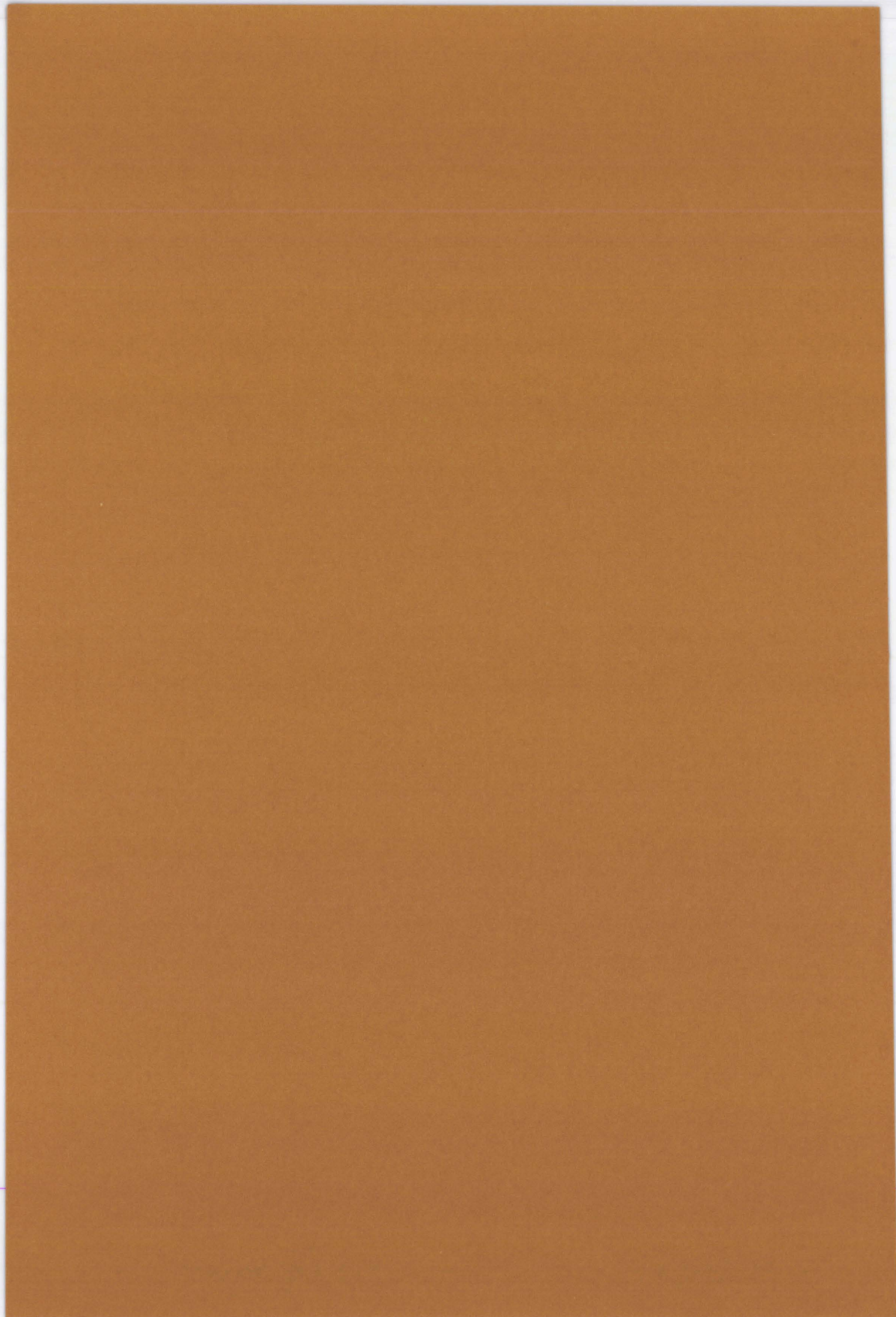
*Je suis très reconnaissant envers Messieurs J.P. BOUTROIS et N. HUYNH, Techniciens à l'I.F.P. pour leur accueil et leur collaboration ainsi qu'envers les personnes des Services d'Analyses et de Mesures Physiques de l'I.F.P.*

*Je remercie Monsieur M. GUELTON, Maître de Conférences pour les conseils qu'il m'a donnés dans l'interprétation des expériences de Résonance Magnétique Nucléaire, et Monsieur E. PAYEN, Maître de Conférences pour son aide dans l'obtention des résultats de spectroscopie Raman.*

*J'ai beaucoup apprécié l'aide et l'intérêt qu'ont manifesté Madame F. REZE pour la réalisation dactylographique de ce mémoire et Madame N. BREMARD pour l'organisation de la soutenance, qu'elles soient toutes deux remerciées.*

*Enfin, mes remerciements vont à mes amis du laboratoire de Catalyse pour les bons moments passés ensemble, pour leur sympathie et pour leur amitié.*

SOMMAIRE



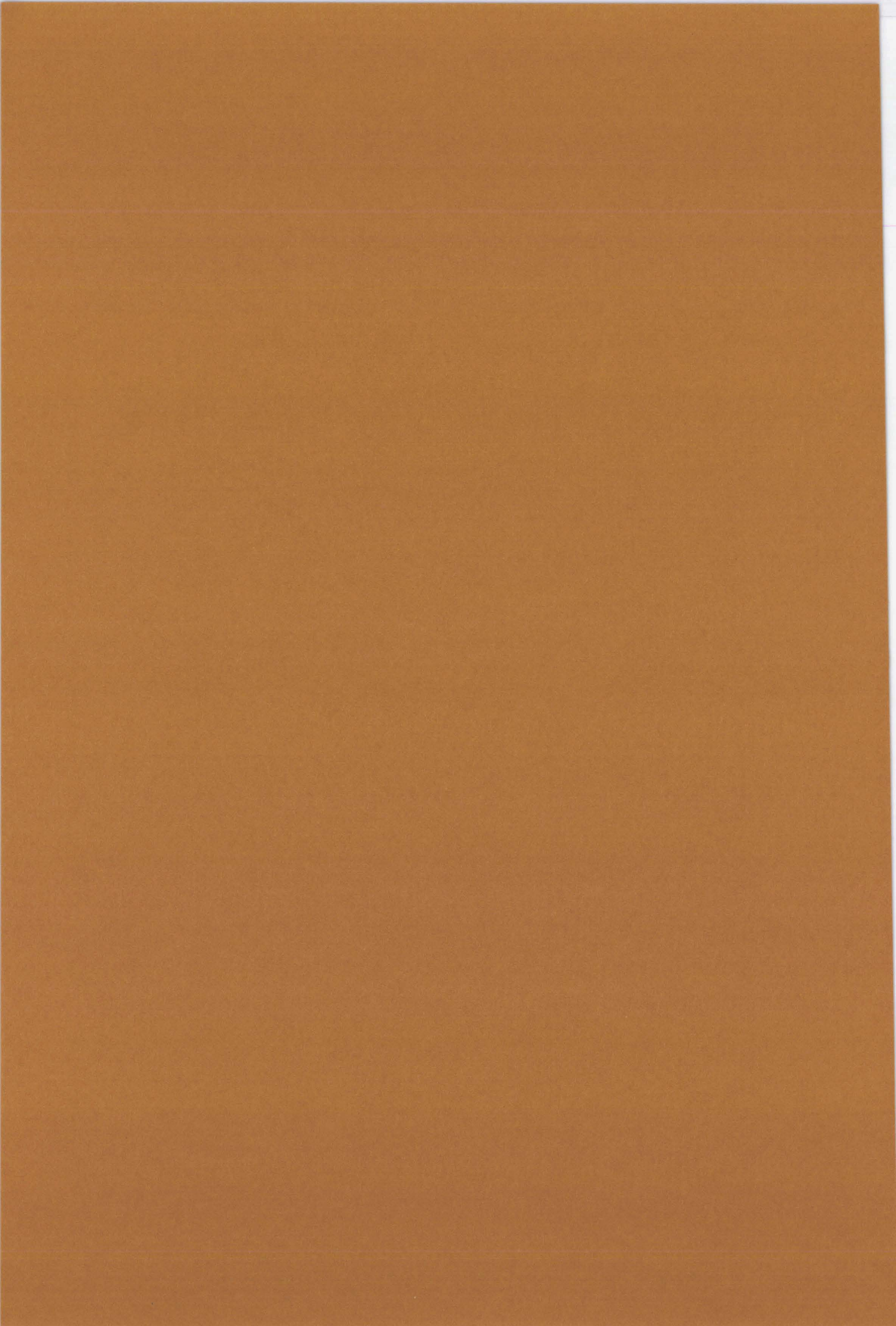
## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>7</b>
INTRODUCTION.....	15
I.1 - PREPARATION DES PRECURSEURS OXYDES.....	17
I.2 - CHIMIE DU MOLYBDENE EN SOLUTION.....	22
I.3 - L'ALUMINE $\gamma_c$ .....	30
I.4 - INTERACTION ALUMINE $\gamma_c$ - SOLUTION DE MOLYBDENE.....	39
I.5 - LE PRECURSEUR OXYDE $MoO_3/Al_2O_3$ .....	45
I.6 - DENOMBREMENT DES SITES PARTICULIERS DE L'ALUMINE $\gamma_c$ .....	52
CONCLUSION.....	55
<b>CHAPITRE II : PREPARATION ET CARACTERISATION DES PRECURSEURS OXYDES</b> <b><math>MoO_3/Al_2O_3</math> .....</b>	<b>57</b>
INTRODUCTION.....	63
II.1 - METHODE DE PREPARATION.....	65
II.2 - ETUDE DE L'ETAPE D'IMPREGNATION.....	67
II.3 - ETUDE DU SECHAGE.....	108
II.4 - CARACTERISATION DES PRECURSEURS OXYDES $MoO_3/Al_2O_3$ .....	110
CONCLUSION.....	127
<b>CHAPITRE III : CARACTERISATION DES SILICE-ALUMINES PREPAREES PAR GREFFAGE.</b>	<b>131</b>
INTRODUCTION.....	135
III.1 - MODIFICATION DE LA SURFACE DE L'ALUMINE PAR GREFFAGE DE SILICIUM.....	137
III.2 - CARACTERISTIQUES TEXTURALES.....	139
III.3 - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE.....	150
III.4 - DOSAGE DES SITES BASIQUES FORTS RESIDUELS.....	156
III.5 - DOSAGE DE L'ACIDITE PAR THERMODESORPTION D'AMMONIAC.....	159

III.6 - ETUDE DE LA DISPERSION DU SILICIUM PAR SPECTROSCOPIE SPX....	161
CONCLUSION.....	165
<b>CHAPITRE IV : PREPARATION ET CARACTERISATION DES PRECURSEURS OXYDES</b>	
<b>MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	167
INTRODUCTION.....	171
IV.1 - ETUDE DE L'ETAPE D'IMPREGNATION DU MOLYBDENE SUR LES SUPPORTS	
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ET SiO <sub>2</sub> PAR R.M.N. du <sup>95</sup> Mo.....	173
IV.2 - CARACTERISATION DES PRECURSEURS OXYDES MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	191
CONCLUSION.....	203
<b>CHAPITRE V : ESPECES ADSORBEES, SITES D'INTERACTION ET STRUCTURE DES</b>	
<b>PHASES SUPPORTEES.....</b>	205
INTRODUCTION.....	209
V.1 - ADSORPTION DES ESPECES EN SOLUTION SUR L'ALUMINE $\gamma_c$ .....	211
V.2 - SITES D'ADSORPTION.....	217
V.3 - DESCRIPTION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE DES PRECURSEURS	
OXYDES.....	223
CONCLUSION.....	227
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	229
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	235
<b>ANNEXES.....</b>	245



INTRODUCTION GENERALE



## INTRODUCTION GENERALE

---

Les catalyseurs d'hydrotraitement de fractions pétrolières sont utilisés dans toutes les raffineries du monde dans le but d'éliminer les hétéroatomes tels que S, O, N et métaux contenus dans ces fractions. Par ailleurs, l'évolution de la consommation des produits pétroliers vers les coupes légères et moyennes au détriment des coupes lourdes, oblige les raffineurs à demander à ces catalyseurs une fonction convertissante même partielle afin de casser les molécules les plus lourdes.

Les catalyseurs utilisés pour réaliser ces opérations appartiennent à une même famille de composition très voisine, celle des sulfures de molybdène ou de tungstène promus par l'ajout de cobalt ou de nickel (1). On obtient ainsi les trois formulations couramment employées et symbolisées par catalyseurs NiMo, CoMo et NiW. Ces phases sulfurées sont dispersées sur un support de grande aire spécifique, en général à base d'alumine  $\gamma_c$ , pure ou modifiée et de silice-alumine dans le cas de catalyseurs à vocation convertissante.

Ces catalyseurs sont commercialisés sous la forme de précurseurs oxydes calcinés, le catalyseur réel étant obtenu après sulfuration in-situ dans le réacteur de l'unité d'hydrotraitement. La préparation du précurseur oxyde est d'une très grande importance quant à l'obtention des bonnes performances finales du catalyseur. Il est donc important de maîtriser toute la chaîne de préparation et de bien connaître toutes les modifications qui s'y opèrent. Il est maintenant reconnu que le précurseur oxyde des catalyseurs classiques d'hydrotraitement CoMo, NiMo, et NiW sur alumine  $\gamma_c$  est constitué par un ensemble de petits agrégats de type polyoxométallique fixés sur certains sites spécifiques de la surface de l'alumine. Le Nickel ou le Cobalt sont quant à eux en général accaparés par les trous tétraédriques et/ou octaédriques de l'alumine pour former un aluminate de surface ou peuvent être partiellement fixés aux agrégats polyoxométalliques. La présence d'autres phases oxydes tels que  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiMoO}_4$  est néfaste car conduisant à la formation de gros cristallites de sulfures après sulfuration.



L'utilisation de support modifié ou l'ajout d'additifs aux catalyseurs d'hydrotraitement nécessite souvent une mise au point longue et fastidieuse en l'absence d'une compréhension des effets provoqués par ces supports modifiés et additifs. En effet, ces modifications sont susceptibles d'influencer les caractéristiques de la phase oxyde du précurseur et de se révéler bénéfiques ou néfastes pour le catalyseur final.

L'objectif de ce travail est ainsi de mieux définir les modifications apportées à la phase oxyde par un support modifié par le silicium et si possible de décrire le système ternaire : molybdène, silicium et alumine. Le silicium a été introduit dans le but d'apporter une certaine acidité à l'alumine dont on espère un effet promoteur de la fonction convertissante. L'expérience catalytique a montré que de tels supports contenant peu de silicium ont des propriétés catalytiques très médiocres. Il est donc apparu que ce type de catalyseur était propice à une étude des causes ayant provoqué cette perte d'activité.

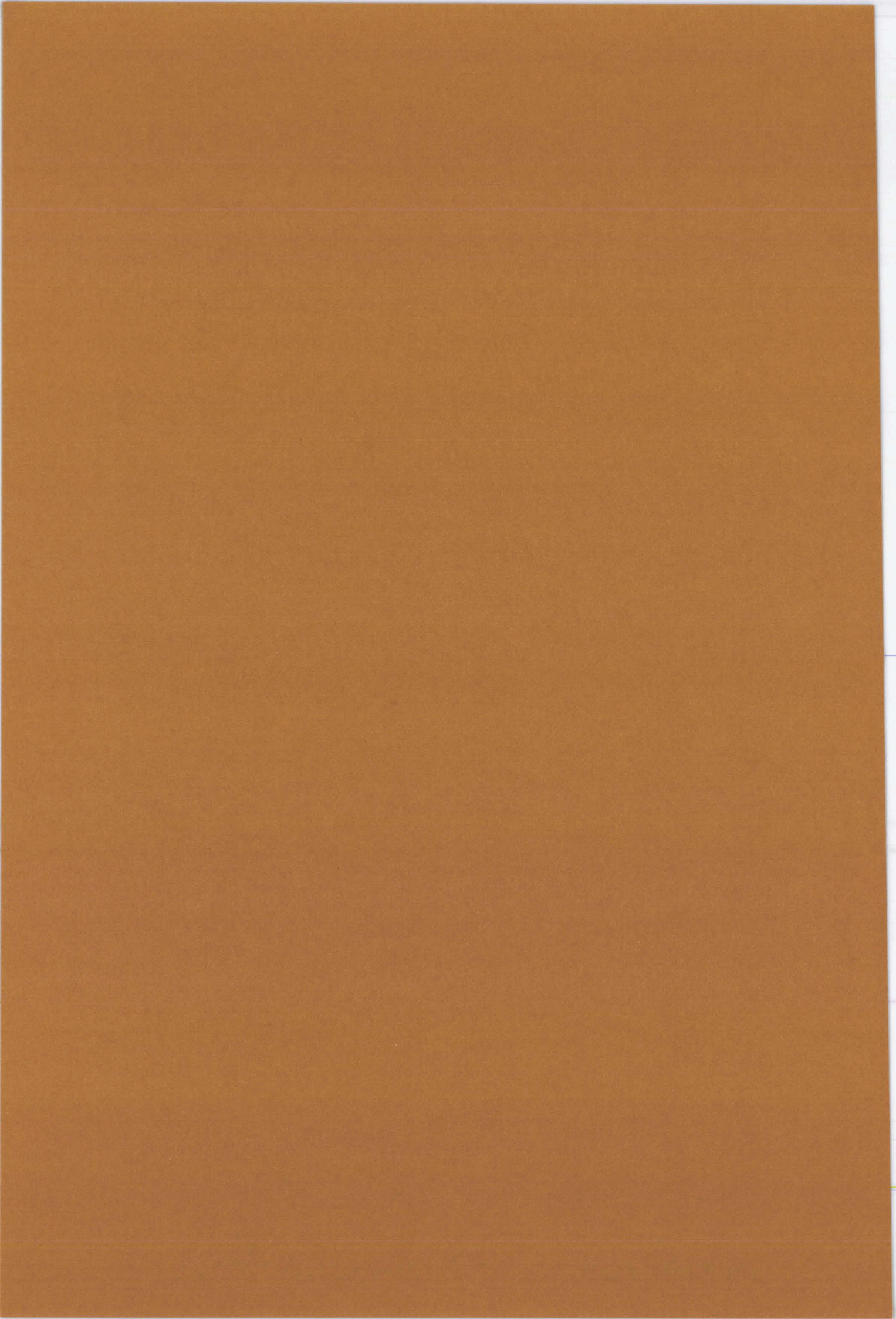
Nous nous sommes donc attachés dans ce travail à utiliser diverses techniques de caractérisation afin d'essayer d'identifier les modifications apportées par ces nouveaux supports aux phénomènes mis-en-jeu lors de la préparation des précurseurs oxydes. Après avoir rappelé un certain nombre d'éléments bibliographiques dans un premier chapitre, nous avons reporté dans un premier temps les résultats obtenus sur le système  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  avec en particulier l'utilisation de la technique de la résonance magnétique nucléaire du  $^{95}\text{Mo}$  des solutions in-situ après imprégnation du support. Nous abordons dans un troisième chapitre la caractérisation des supports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  puis dans le chapitre IV les résultats obtenus sur les précurseurs préparés à base des supports modifiés par le silicium. Enfin, nous tenterons dans le dernier chapitre de préciser la description structurale des précurseurs qui peut être déduite des résultats expérimentaux.



CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

.....





## CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

### INTRODUCTION

---

#### I.1 - PREPARATION DES PRECURSEURS OXYDES

- I.1.1 - Les étapes de la préparation des précurseurs oxydes
- I.1.2 - L'imprégnation à sec (I.A.S.) du support
- I.1.3 - L'imprégnation avec excès (I.A.E.) du support
- I.1.4 - Paramètres caractéristiques de la préparation des précurseurs oxydes

#### I.2 - CHIMIE DU MOLYBDENE EN SOLUTION

- I.2.1 - Les différentes espèces molybdiques existantes en solution aqueuse
- I.2.2 - Influence des paramètres caractéristiques de la solution sur l'équilibre monomère-heptamère
- I.2.3 - Conditions d'existence de l'acide silicomolybdique en solution aqueuse
- I.2.4 - Structure des polyanions du molybdène



### I.3 - L'ALUMINE $\gamma_c$

I.3.1 - Nature et texture de l'alumine  $\gamma_c$

I.3.2 - Structure de l'alumine  $\gamma_c$

I.3.3 - Description de la surface de l'alumine  $\gamma_c$

I.3.4 - Etude infra-rouge des groupements hydroxyles

I.3.5 - Propriétés de surface de l'alumine  $\gamma_c$  lors de l'interaction avec une solution

I.3.6 - Modifications des propriétés de l'alumine  $\gamma_c$  par ajouts contrôlés

### I.4 - INTERACTION ALUMINE $\gamma_c$ - SOLUTION DE MOLYBDENE

I.4.1 - Modèles d'interaction anion-surface

I.4.2 - Effet de la température de la solution

I.4.3 - Effet du pH de la solution

### I.5 - LE PRECURSEUR OXYDE $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

I.5.1 - Nature des espèces supportées en fonction de la teneur en molybdène



I.5.2 - Dispersion des espèces sur le support

I.5.3 - Modèles de structure des espèces supportées

## I.6 - DENOMBREMENT DES SITES PARTICULIERS DE L'ALUMINE $\gamma_c$

**CONCLUSION**

---



## INTRODUCTION

---

Ce chapitre a pour but de dresser un bilan non exhaustif sur les connaissances actuelles dans les domaines abordés dans ce travail.

Nous présentons tout d'abord les méthodes d'obtention des précurseurs oxydes des catalyseurs d'hydrotraitement et les principaux paramètres qui les régissent. La description de la chimie du molybdène en solution ainsi que la description du support seront ensuite abordés.

La troisième partie de ce chapitre fera l'état des connaissances portant sur l'interaction de la solution de molybdène avec l'alumine  $\gamma_c$ , étape initiale et donc déterminante de l'obtention des précurseurs oxydes. Une description de ces derniers, quant à la nature et à la dispersion des phases actives supportées, sera ensuite proposée.

Enfin, une place particulière sera laissée à l'analyse des données portant sur l'évaluation et le dénombrement des sites réactifs de l'alumine  $\gamma_c$ .





## **I.1 - PREPARATION DES PRECURSEURS OXYDES**

---

### **I.1.1 - Les étapes de la préparation des précurseurs oxydes**

La procédure de préparation des précurseurs oxydes utilisée dans ce travail est celle employée industriellement et commençant par l'imprégnation d'un support préformé, suivie d'une maturation, d'un séchage et d'une calcination. La suite de ces étapes est présentée dans l'organigramme de la **figure I.1**

Dans notre travail, le terme de précurseur oxyde sera donné aux solides obtenus après calcination intermédiaire et donc monométalliques, puisque nous ne traiterons pas de leur caractérisation en présence du métal promoteur.

L'étape d'imprégnation consiste à mouiller le support par la solution contenant le sel du métal à déposer. On distingue deux types d'imprégnation qui seront décrits ci-après : l'imprégnation à sec et l'imprégnation avec excès. La maturation a pour but de permettre la diffusion de la solution dans le réseau poreux du support et de laisser s'instaurer l'équilibre entre la solution et la surface du solide. Le séchage a pour objet d'éliminer le solvant alors que la calcination décompose le sel du métal afin d'obtenir l'oxyde supporté. Le précurseur obtenu est alors stable, transportable et peut être stocké pendant de longues périodes.

### **I.1.2 - L'imprégnation à sec (I.A.S.) du support**

Cette méthode est utilisée industriellement et au laboratoire. Elle consiste en l'imprégnation du support préformé par un volume de solution égal à son volume poreux. Il suffit ainsi de choisir la concentration du sel en solution pour contrôler la quantité de métal déposé. En effet, l'évaporation de

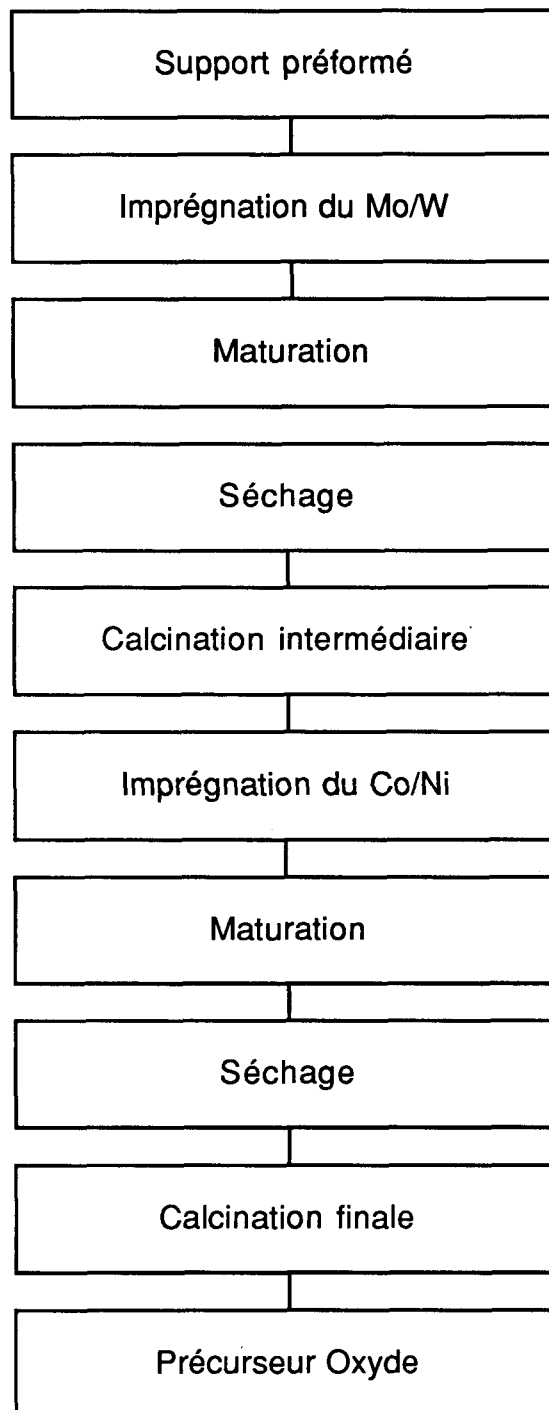


Figure I.1

l'eau lors du séchage entraîne le dépôt de tout le métal présent dans la solution. Le sel de métal utilisé doit être facilement décomposable en oxyde (ou métal) d'une part et en composés gazeux d'autre part lors de l'étape de calcination. Les nitrates, les oxalates et les sels d'ammonium sont ainsi les plus souvent utilisés. L'intérêt évident de cette technique est de contrôler la quantité de sel déposé de façon simple. Celle-ci pose cependant un problème pour l'étude approfondie de l'étape d'imprégnation de par l'absence d'excès de solution à analyser. Une telle étude nécessite donc des techniques d'analyses in-situ qui sont peu nombreuses. Nous verrons au chapitre II comment nous sommes attachés à améliorer les connaissances dans ce domaine.

### **I.1.3 - L'imprégnation avec excès (I.A.E.) du support**

Il s'agit d'une technique utilisée industriellement pour l'imprégnation de métaux en faibles concentrations. Le support préformé est immergé dans un grand volume de solution du sel de métal à déposer. Une forte agitation permet d'améliorer les échanges solution-surface du support. Au cours du temps, un équilibre s'établit entre la quantité de sel à la surface du support et celle dans la solution contenue dans les pores, puis entre celle-ci et la quantité restante dans la solution extérieure au grain de catalyseur. Ceci explique que l'on dénomme parfois cette technique imprégnation à l'équilibre. Ces avantages sont les suivants :

- la quantité adsorbée sur le support ne l'est que par interaction libre entre celui-ci et la solution de sel. Il n'y a donc pas de risque de sursaturation de la surface du support en espèces déposées.
- la solution en excès permet de faire des analyses donnant des informations sur l'interaction, ou d'agir sur certains paramètres au cours de l'imprégnation tels que concentration en sel, température et pH.

Le principal défaut de cette méthode est de ne pouvoir connaître à priori la quantité de métal déposée sans connaître la capacité d'adsorption du support. Nous n'étudierons pas ou peu cette technique dans la suite de notre travail car il nous a semblé prépondérant de porter nos efforts sur la connaissance de l'I.A.S. qui reste la voie industrielle d'obtention du précurseur oxyde.

#### **I.1.4 - Paramètres caractéristiques de la préparation des précurseurs oxydes**

Les paramètres liés aux étapes élémentaires ainsi qu'au support et aux solutions de sels sont présentés dans le tableau I.1 issu de (2).

Dans ce travail, les paramètres qui nous concernent le plus seront la nature du support, la teneur en sel (concentration) ainsi que le pH de la solution. Les autres paramètres seront identiques à ceux utilisés couramment industriellement et au laboratoire.

		PARAMETRES
Matières  Premières	Support	Nature, structure, texture, acidité (point isoélectrique) impuretés
	Solution	Nature du sel, solubilité, pH, concentration, solvant, nature du ligand
Etapés  élémentaires	Imprégnation	Type d'imprégnation (IAS, IAE) + paramètres liés au support et à la solution
	Maturation	Temps, atmosphère (humidité)
	Séchage	Température, temps, atmosphère
	Calcination	Température, temps, atmosphère (oxydante, réductrice)
	Conservation	Atmosphère

TABLEAU I.1

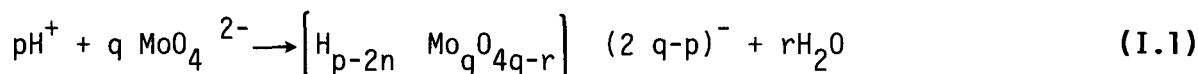
Paramètres généraux à considérer lors d'une préparation  
par imprégnation d'un support préformé

## I.2 - CHIMIE DU MOLYBDENE EN SOLUTION AQUEUSE

---

### I.2.1 - Les différentes espèces molybdiques existantes en solution aqueuse

En solution aqueuse, le molybdène forme des ions oxygénés avec un état d'oxydation  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ . La particularité essentielle de cet élément est de pouvoir former facilement des polyanions appelés : isopolyanions lorsqu'il est seul présent et hétéropolyanions lorsqu'un autre élément intervient. Ces derniers se développent par une réaction de poly-condensation qui dépend des caractéristiques de la solution (3, 4). Les paramètres déterminants sont le pH, la concentration et la température (figure I.2). La réaction globale de formation des isopolymolybdates s'écrit d'une façon générale (5) :

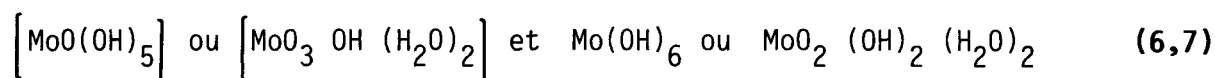


Si l'influence des trois paramètres semble admise, il n'en est pas de même de la nature des espèces formées en solution.

Dans le cas des faibles concentrations en molybdène ( $10^{-4}$ ,  $10^{-5}\text{M}$ ) et à pH basique, les espèces monomères et monomères protonées obtenues selon les réactions suivantes sont identifiées par de nombreux auteurs :



On retrouve ces différentes espèces parfois écrites sous une forme hydratée telle que :

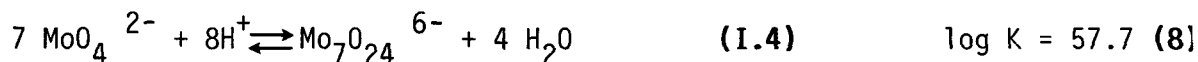


Anions	$\text{MoO}_4^{2-}$ $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$ $\text{MoO}_2^{2+}$
pH	<p style="text-align: center;">7                      6                                      1</p>
T°	
Concentration	<p style="text-align: left;"><math>10^{-4}\text{M}</math></p>

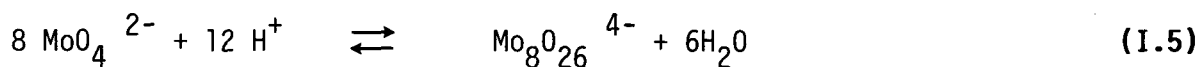
Effet du pH, de la température, de la concentration sur le type d'anions du molybdène en solution

FIGURE I.2

Lorsque la concentration augmente, l'effet de celle-ci et du pH devient prépondérant. On aboutit alors à la première étape de polymérisation généralement admise par tous :



qui marque le passage de l'environnement tétraédrique du Mo dans l'ion  $\text{MoO}_4^{2-}$  à l'environnement octaédrique dans l'ion  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  en milieu légèrement acide ( $\text{pH} \approx 6$ ). (3,4). Par polymérisation, le nombre possible d'espèces formées peut être très important et de nombreuses structures ont été proposées (5). Cependant, peu d'espèces ont été identifiées telle que  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  obtenue par l'étape suivante :



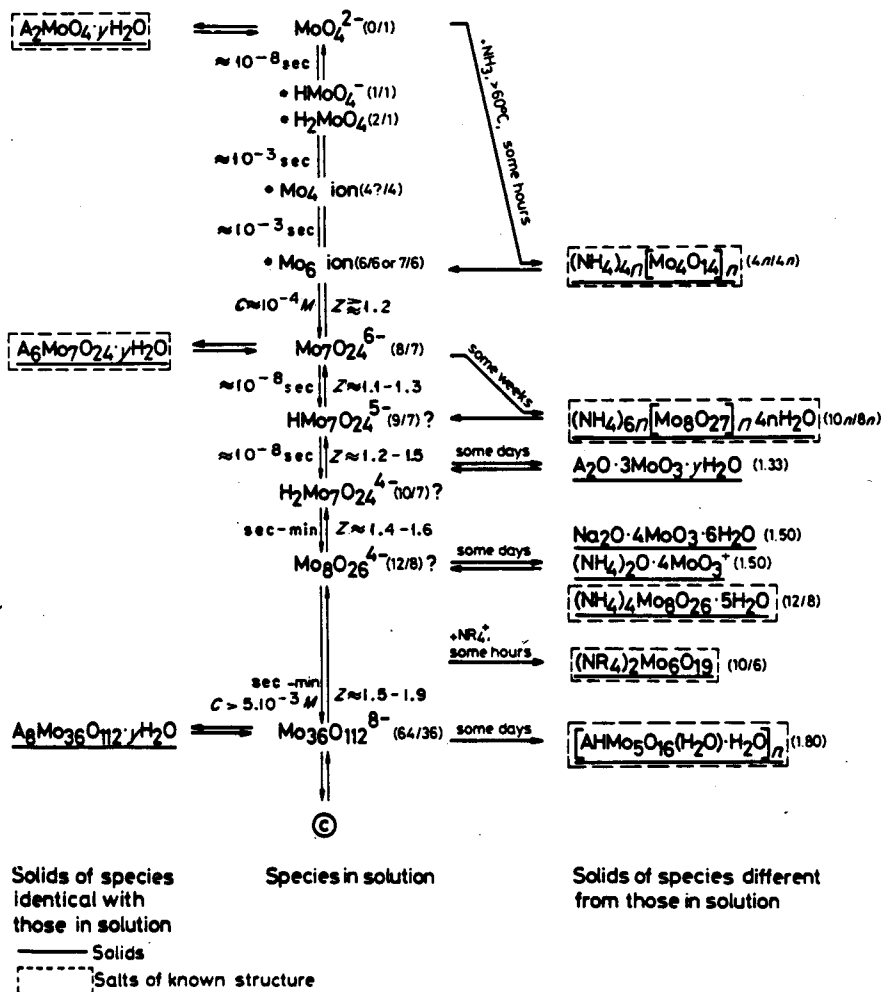
et  $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ . Néanmoins la formulation de  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ , bien que longtemps admise a été remise en question par Tytko et Glemser (5) qui proposent un schéma (figure I.3) dans lequel seules  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  et  $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$  sont les structures réellement prouvées.

Aux valeurs de pH très acides ( $\text{pH} < 1$ ) on observe une dépolymérisation qui conduirait principalement au cation  $\text{MoO}_2^{2+}$  (9, 10).

### I.2.2 - Influence des paramètres caractéristiques de la solution sur l'équilibre monomère-heptamère

Dans nos conditions de travail nous aurons surtout à bien cerner l'influence des paramètres de la solution sur l'équilibre heptamère-monomère équation (I.4).





Filiation des espèces du molybdène en solution aqueuse, en fonction du pH.

Avec : C = espèce cationique ( $\text{MoO}_2^{2+}$ ),  
 Z = rapport nombre d' $\text{H}^+$ /nombre de  $\text{MoO}_4^{2-}$  consommés,  
 \* = espèce apparaissant en faible quantité,  
 ? = espèces inconnues

FIGURE I.3

Afin de mieux évaluer l'amplitude de l'effet des variations de pH et de concentration, nous présentons la figure I.4 issue de (11) et calculée à partir de l'équation I.4. Elle représente l'influence combinée de la concentration et du pH sur le rapport X défini comme la fraction molaire en heptamère dans la solution :

$$X = \frac{[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}] + [\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]} \quad (\text{I.6})$$

Nous remarquons que cette grandeur est sensible dans la zone de pH comprise en 5,5 et 7,5 quelle que soit la valeur de la concentration. Cette dernière agit de manière importante sur la valeur de X principalement dans la zone allant de 0 à 1 mole. l<sup>-1</sup> en molybdène pour les valeurs de pH < 7.

Les paramètres pH et concentration, sont facilement contrôlables dans la solution d'imprégnation initiale et permettent de déterminer le rapport X<sub>c</sub> défini comme la fraction molaire initiale en heptamère.

La température agit également sur l'équilibre (I.5). Elle n'est généralement pas prise en compte puisque la solution d'imprégnation est utilisée à température ambiante et constante. Cependant, nous verrons plus loin que, lors de l'imprégnation à sec, ces trois paramètres varient simultanément, augmentant ainsi la difficulté d'appréhension des phénomènes.

### I.2.3 - Conditions d'existence de l'acide silicomolybdique

Etant donné que nous étudions dans ce travail l'imprégnation de l'alumine  $\gamma_c$  mais aussi celle de la silice et de silice-alumine, il est utile de connaître quels sont les hétéropolyanions susceptibles de se former entre le silicium et le molybdène.

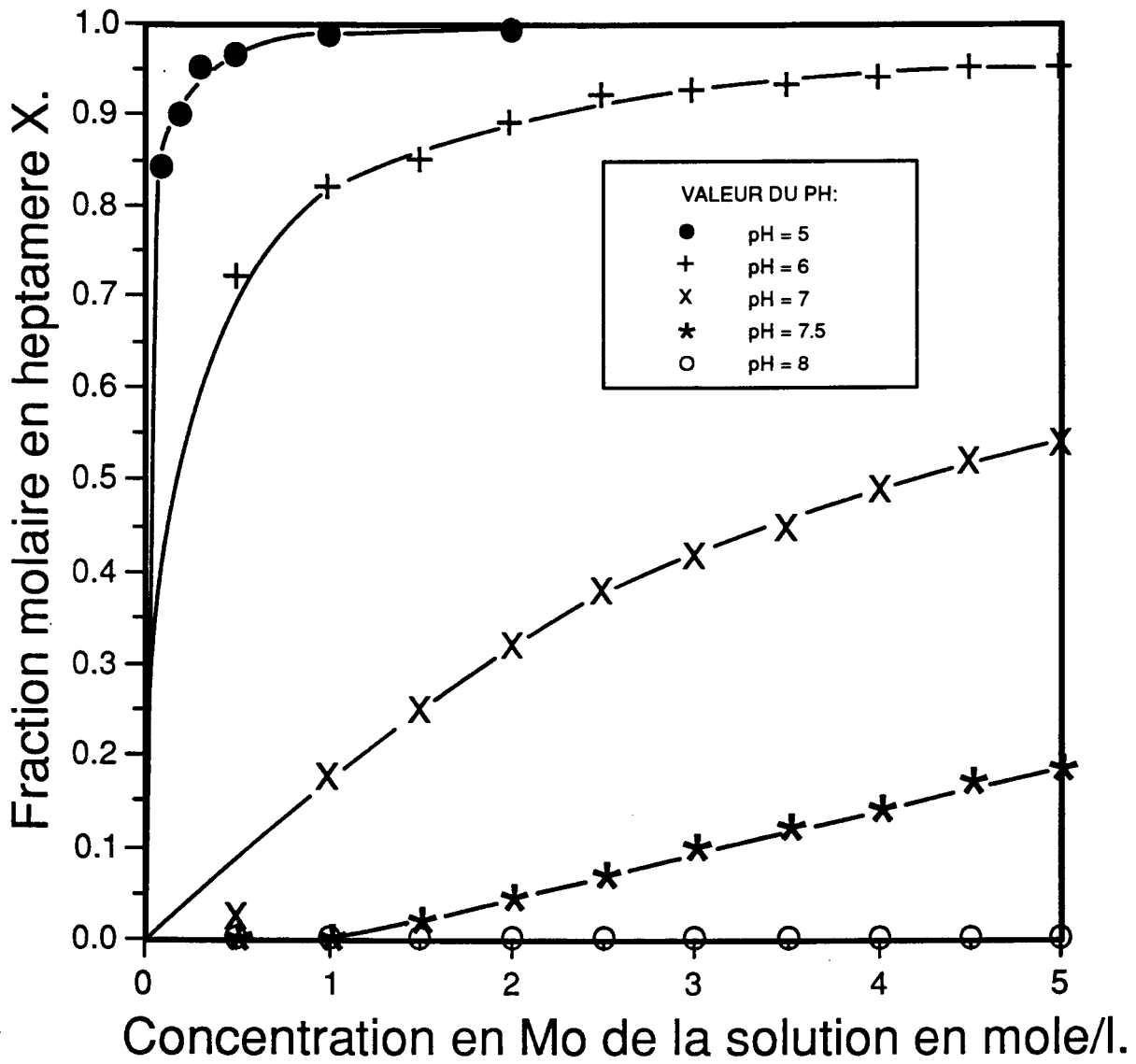


Figure 1.4

Le silicium donne facilement avec le molybdène un anion silicomolybdate de formule  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ .

Ce composé est connu depuis très longtemps et sa synthèse a été décrite par Dreschel (12) en 1886. Il faut noter que son existence nécessite une valeur de pH inférieure à 4 (13). Sa présence se détecte facilement lors de la préparation d'un échantillon puisqu'elle entraîne une coloration jaune caractéristique de celui-ci. Certains auteurs (14) ont proposé que sa structure se conserve même après calcination dans le cas du système  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ .

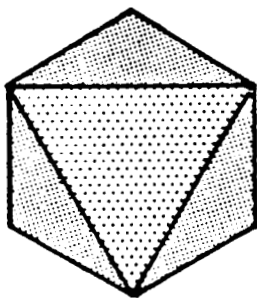
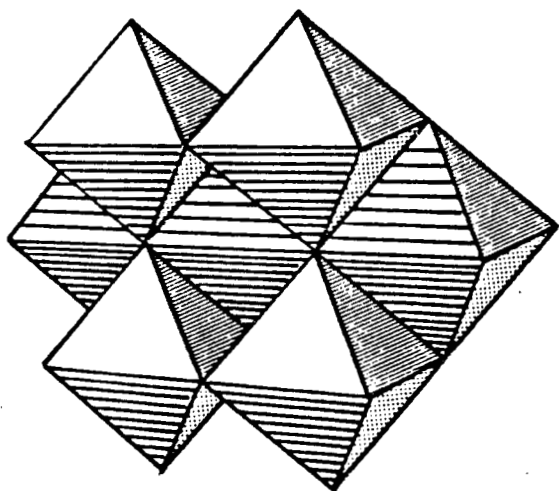
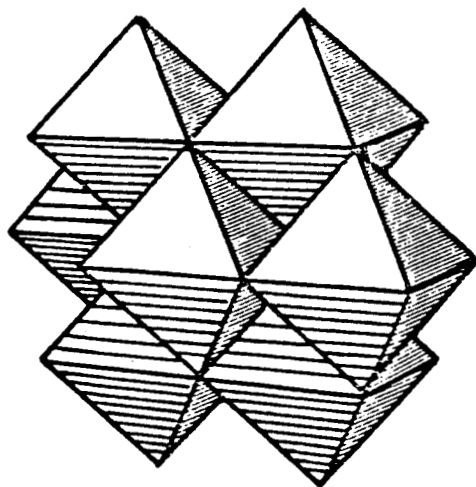
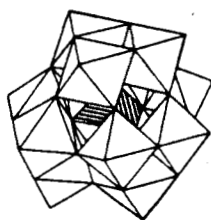
#### **1.2.4 - Structure des polyanions du molybdène**

Le monomère  $\text{MoO}_4^{2-}$  est un tétraèdre régulier. Les autres anions sont formés de l'assemblage d'octaèdres comprenant en leur centre l'atome de molybdène et dont les sommets représentent les atomes d'oxygène (figure I.5).

L'heptamolybdate, encore appelé paramolybdate, se compose de l'association de sept octaèdres répartis dans la proportion 4/3 dans deux plans différents.

L'octamolybdate ou métamolybdate est composé de huit octaèdres assemblés dans la proportion 2/4/2 dans trois plans différents.

Quant à l'anion silicomolybdate, il est représenté sous la forme d'une structure de Keggin, c'est-à-dire d'un assemblage parfaitement symétrique de 12 octaèdres autour du tétraèdre ayant pour centre l'atome de silicium (13).

Schéma d'un octaèdre de  $\text{MoO}_6$ Structure de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ Structure de  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ Structure de Keggin:  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ Figure 1.5

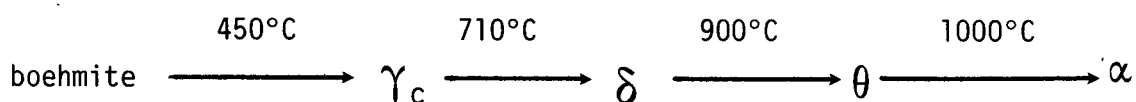
Structure schématique des différents anions du molybdène

### I.3 - L'ALUMINE $\gamma_c$

#### I.3.1 - Nature et texture

L'alumine  $\gamma_c$  est une alumine de transition obtenue par déshydratation de la boehmite à une température d'environ 400°C.

La filiation en fonction de la température de déshydratation est la suivante :



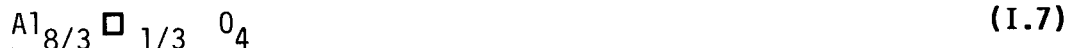
La variation des paramètres de préparation permet d'obtenir des textures variant dans une large proportion avec des aires spécifiques de 40 à 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et des diamètres de pores inférieurs ou égaux à 100 Å.

#### I.3.2 - Structure

La déshydratation de la boehmite s'effectue par condensation interne d'un proton et d'un groupement hydroxyle entraînant un effondrement de la structure et la formation d'un réseau cubique à faces centrées d'anions stable mais lacunaire. L'alumine  $\gamma_c$  a donc une structure spinelle lacunaire et déformée tétraгонаlement.

La répartition des cations Al<sup>3+</sup> se fait au hasard mais semble être initialement plus favorable aux sites octaédriques (15). La distortion tétraгонаle pourrait être la cause de ce phénomène (16). Il y aurait même une réorganisation pour l'obtention de la structure spinelle qui impliquerait le remplissage progressif des sites tétraédriques par les cations. Ce phénomène augmenterait avec la température.

La formule de la structure spinelle est (17, 18) :



La disparition des lacunes tétraédriques lorsque la température augmente, amène deux formules extrêmes selon que les lacunes sont octaédriques ou tétraédriques (17, 19) : (les cations octaédriques sont entre crochets)

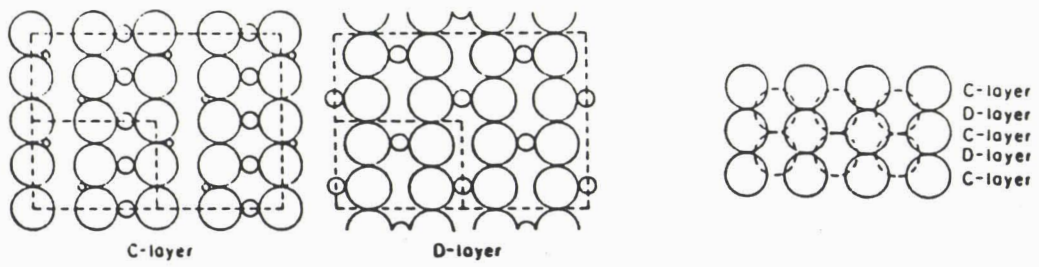


L'inconvénient de ces formules est de ne pas tenir compte du fait que l'alumine contient des OH, ceux-ci étant essentiellement à la surface des cristallites. Ainsi un modèle plus récent les prenant en compte propose la formule suivante (20) :



Lippens (21, 22) a montré que l'alumine  $\gamma_c$  exposait principalement deux faces cristallographiques : (110) et (100). La face (110) est décrite par deux empilements successifs de couches C et D suivant la séquence CD CD figure I.6. La couche D ne contient que des cations octaédriques alors que la couche C contient 50 % de chaque. Des travaux de Beaufils et Barbaux (26) ont confirmé, par diffraction différentielle de neutrons, que pour une alumine de  $48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , la face (110) occupe 80 % de la surface, le reste étant principalement occupé par la face (100).

L'estimation du nombre possible de lacunes en surface, en considérant la face (110) comme majoritaire et en supposant une répartition entre les couches C et D de 50 %, donne pour une aire de  $100 \text{ \AA}^2$  environ : 12 O, 6  $Al_O$  et 3  $Al_T$  (2). Si la répartition des lacunes est uniforme entre l'intérieur du réseau et la surface, on dénombre de l'ordre de 1 à 1,5 lacunes par  $\text{nm}^2$  en fonction de la formule utilisée.



Structure de la face (110) de l'alumine  $\gamma$ c

Figure I.6



### I.3.3 - Description de la surface

La surface de l'alumine  $\gamma_c$  est principalement recouverte de groupements hydroxyles. Peri (23) fut le premier à décrire par un modèle statistique la surface de l'alumine en considérant la face (100). Plus récemment Knözinger et al. (24) ont traité la modélisation structurale de la surface en s'appuyant sur le fait que les faces préférentiellement exposées sont les faces (100) et (110). Ils ont tenu compte dans ce modèle des différentes distributions cationiques dans les plans parallèles aux faces, donnant ainsi des couches A, B, C et D.

La déshydroxylation serait fonction de la basicité des OH voisins, sauf pour les faces (100) et (110) D où tous les OH sont identiques. Ainsi, un groupement OH basique se combinerait avec le proton d'un groupement OH plus acide pour former une molécule d'eau.

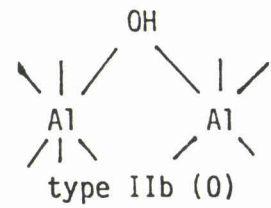
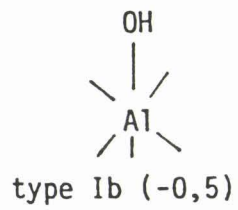
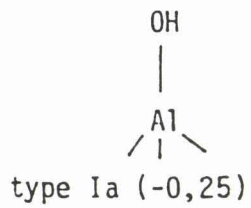
Knözinger et al. (24) différencient cinq types de groupement OH. Etant donné que deux faces cristallographiques sont principalement exposées, on devrait trouver trois types particuliers de groupement OH (figure I.7).

La concentration superficielle totale de ces groupements varie avec la température de calcination. Millman et al. (25) dénombrent entre 4 et 5 OH par  $\text{nm}^2$  pour une température de traitement de  $500^\circ\text{C}$ . Une surface complètement hydroxylée aurait une densité de 10 à 12 OH par  $\text{nm}^2$ . En considérant la face (110) on trouve d'après (24) pour  $100 \text{ \AA}^2$  : 2,3 OH de type Ia, 2,3 OH de type Iib et 4,7 OH de type Ib (2).

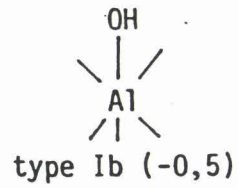
### I.3.4 - Etude Infra-Rouge des hydroxyles de l'alumine $\gamma_c$

L'étude des hydroxyles de l'alumine  $\gamma_c$  par Infra-rouge s'effectue dans la zone  $3600\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre présente cinq bandes mieux résolues aux hautes fréquences.

- face (110) :



- face (100) :

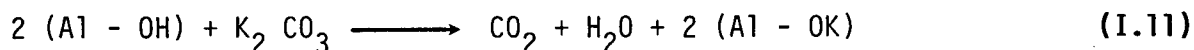


Différents types de groupement hydroxyles à la surface des cristallites de  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Les charges électroniques portées par les OH sont écrites entre parenthèses)

Figure I.7

Rappelons que Knözinger et al. (24) sur la base de la charge nette portée par le groupement hydroxyle, ont attribué un nombre d'onde correspondant à chaque hydroxyle et une échelle de basicité relative qui suggère que les bandes de fort nombre d'onde représentent les groupements les plus basiques. Montagne (27) en étudiant l'effet de la température sur le spectre Infra-rouge des hydroxyles confirma cette attribution, tout en remettant en cause cette échelle de basicité (28).

En effet, en neutralisant l'acidité de l'alumine par le potassium, il voit disparaître les bandes OH de fort nombre d'onde, observation aussi rapportée par Krupay et al. (29). La réaction étant d'après Stork (30) :



on pouvait effectivement s'attendre à voir disparaître les bandes de faible nombre d'onde (+ acides). Très récemment, Zaki et Knözinger (31) ont confirmé, par adsorption de CO à basse température sur  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  suivie par infra-rouge, le caractère basique des hydroxyles représentés par les bandes hautes fréquences.

Des calculs quantiques sur des clusters simulant les sites de type Ia et Ib vont dans le même sens, c'est-à-dire un caractère basique de ces derniers (32). Une étude par résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) du proton de Mastikin et al. (91) confirme cette interprétation.

Si l'on revient au nombre de ces bandes, il y a un paradoxe évident entre les trois types d'hydroxyles prévus et les cinq bandes trouvées dans le spectre de l'alumine  $\gamma_c$ . Ceci peut s'expliquer par le fait que la spectroscopie Infra-rouge est une technique "massique" et que l'on détecte en plus des hydroxyles de surface, les hydroxyles internes à la structure.

Une deuxième interprétation possible est que la face (111), largement minoritaire, peut néanmoins exister pour des alumines de grande aire spécifique et apporter deux bandes supplémentaires au spectre. Montagne (33), quant à lui, propose que de l'eau résiduelle entrant en interaction par liaison hydrogène avec les hydroxyles basiques (types Ib et Ia) déplacerait leurs bandes

de vibration vers les faibles nombres d'ondes, faisant passer le nombre de bandes de trois à cinq. Nous voyons que la surface de l'alumine  $\gamma_c$  est complexe et que certaines caractérisations restent sujets à débat.

### I.3.5 - Propriétés de surface de l'alumine $\gamma_c$ lors de l'interaction avec une solution

Les hydroxyles de surface confèrent à l'alumine  $\gamma_c$  un caractère amphotère connu également pour beaucoup d'oxydes (34). Le paramètre important le caractérisant est le point isoélectrique (P.I.). Il est défini comme étant la valeur du pH de l'électrolyte dans lequel le solide immergé présente une surface électriquement neutre. Expérimentalement la valeur du P.I. peut être mesurée par électrophorèse. Le caractère amphotère se traduit par un comportement différent de la surface selon que la solution au contact a une valeur de pH supérieure ou inférieure à la valeur du P.I.

Pour un pH de solution inférieur au P.I. l'alumine se comporte comme une base et sa surface se charge positivement. La réaction s'écrit :



ou



l'adsorption d'espèces chargées négativement devient possible.

Inversement, lorsque le pH de la solution est supérieur au P.I., le comportement de l'alumine devient celui d'un acide selon le schéma :



l'adsorption d'espèces chargées positivement est réalisable.

Healy et White (35) comparent le comportement de plusieurs oxydes aux résultats d'un modèle théorique (figure I.8). Il apparaît qu'en milieu acide la surface de l'alumine peut développer une charge maximale de  $10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  soit environ 0.6 charges positives par  $\text{nm}^2$ .

### I.3.6 - Modifications des propriétés de l'alumine $\gamma_c$ par ajouts contrôlés

Le P.I. de l'alumine  $\gamma_c$  est de l'ordre de 8. Cependant il peut varier avec la structure cristallographique, la quantité et la nature des ions étrangers retenus pendant la préparation (36). Cette influence des impuretés sur les propriétés de l'alumine peut être utilisée pour étudier les effets de l'ajout de différents cations ou anions. Ainsi, l'étude d'alumines fluorées (37), usitées pour les catalyseurs de reformage, montre que cet anion a la propriété d'abaisser le P.I. de l'alumine et donc d'acidifier ce support. De manière plus générale, Lycourghiotis et al. (38, 42) s'appuient sur les travaux de Davies et al. (43, 44) qui décrivent l'interface solide-solution à l'aide d'un modèle pour étudier l'influence de l'ajout de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  et  $\text{F}^-$  à l'alumine. Il apparaît clairement que les cations augmentent la valeur du P.I. et par conséquent augmentent la quantité de charges positives développées par le support, alors que les anions diminuent la valeur du P.I. et augmentent la quantité de charges négatives développées par le support à valeur de pH équivalente.

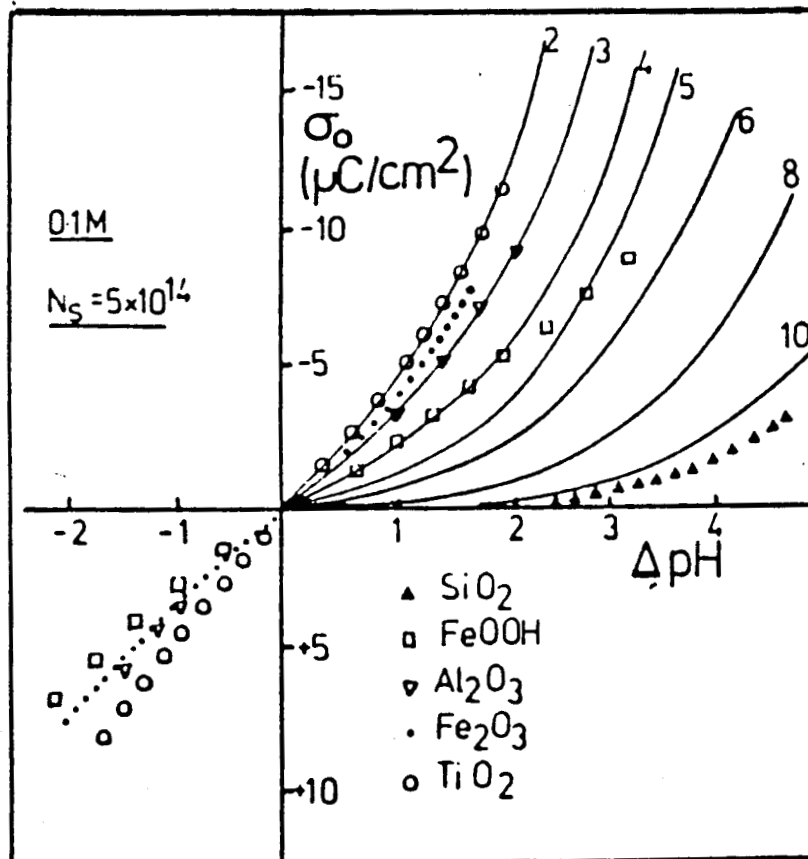


Figure I.8

Comparaison des isothermes expérimentales charge de surface/pH pour différents oxydes avec les courbes théoriques basées sur un modèle de dissociation simple.

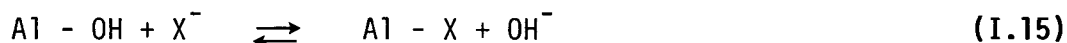
Les valeurs de 2 à 10 indiquent les valeurs de  $\Delta\text{pK}$

utilisées pour calculer les courbes

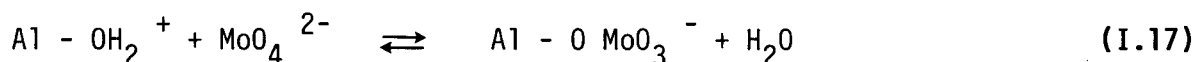
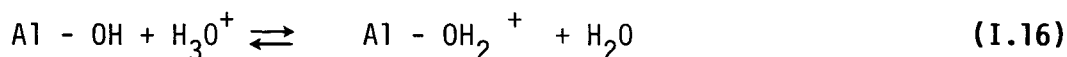
## I.4 - INTERACTION ALUMINE $\gamma_c$ - SOLUTION DE MOLYBDENE

### I.4.1 - Modèles d'interaction anion-surface

L'ensemble des modèles d'interaction proposés met en jeu un échange anionique du type (6, 45, 46) :



Le schéma détaillé fait intervenir un proton :



si l'on considère l'échange de  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

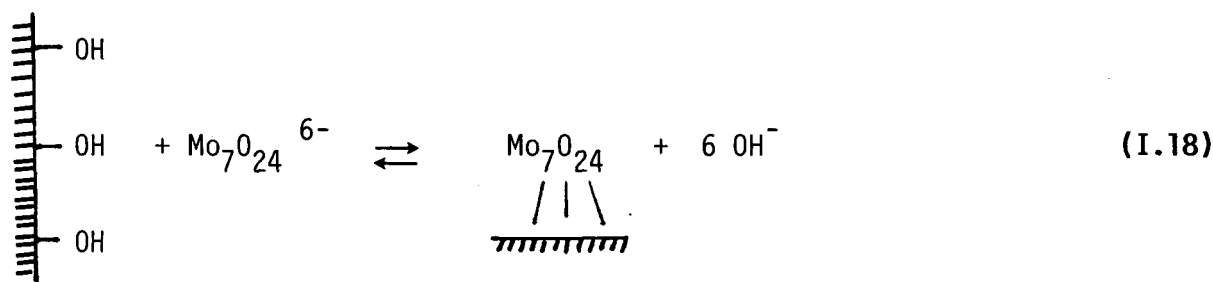
Plusieurs arguments vont dans le sens de ce type de mécanisme. L'interaction forte entre le molybdène et l'alumine ne peut être obtenue que par ce type d'échange (6). La disparition des bandes Infra-rouge des hydroxyles de surface après dépôt de molybdène implique leur intervention dans le mécanisme (47, 48). Enfin, lors de l'imprégnation de l'alumine en lit fixe et en continu, on observe une croissance importante du pH au début de l'imprégnation (6).

Le premier modèle d'interaction propose l'échange anionique de  $\text{MoO}_4^{2-}$  (49). Celui-ci serait favorisé par le déplacement de l'équilibre (I.4) vers la formation de  $\text{MoO}_4^{2-}$  dû à la fois au dégagement d' $\text{OH}^-$  qui font disparaître les  $\text{H}^+$  et aussi à la diminution de la concentration des  $\text{MoO}_4^{2-}$  qui se fixent. Il faut cependant envisager les possibilités de formation de structures de type polymolybdate. Ces possibilités sont au nombre de trois :

- Construction d'une structure octaédrique à partir des  $\text{MoO}_4$  fixés qui s'étend au cours de l'imprégnation (50).

- liaison des espèces entre elles et avec l'alumine pendant le séchage, acidification du milieu par départ de  $\text{NH}_4^+$  et donc polycondensation même si tout se fixe sous forme de  $\text{MoO}_4^{2-}$  au départ (49).
- dépôt, lors de l'évaporation de l'eau, du molybdène restant sous forme heptamolybdate dans la solution (2).

Le second modèle d'interaction propose l'échange anionique de l'ion heptamolybdate selon le schéma (51) :



celui-ci s'argumente par le fait que la solution de départ contient essentiellement  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  et que l'équilibre (I.4) pourrait être difficile à déplacer. L'étude par Spectroscopie Raman Laser (S.R.L.) de Kasztelan (2) montre qu'il ne peut s'agir d'un échange de  $\text{MoO}_4^{2-}$  uniquement ou de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  uniquement mais qu'il faut considérer les deux simultanément.

L'aspect quantitatif de l'interaction peut être déterminé à l'aide des isothermes d'adsorption du molybdène (52). Il y a un bon accord entre la valeur numérique de la teneur de saturation de la monocouche obtenue et la valeur de monocouche déterminée par Spectroscopie de Photoélectron induits par rayon X (S.P.X.) par Dufresne et Grimblot (53, 54, 55), ainsi qu'avec les mesures d'adsorption de Sonnemans et Mars (56) qui trouvent la valeur de  $25 \text{ \AA}^2$  de surface occupée par un ion molybdène.



La capacité d'adsorption du support semble donc être à l'origine de la limite de monocouche obtenue. Bien que la nature des espèces adsorbées ne soit pas clairement établie, une modification des paramètres d'échange devrait influencer cette capacité d'adsorption, ce que nous discuterons plus loin.

#### **I.4.1 - Effet de la température de la solution**

L'action de la température sur les espèces molybdène en solution est bien connue. Comme le montre la figure I.2, l'élévation de la température favorise la polymérisation du monomère en heptamère. Ceci a pu être clairement montré par R.M.N du  $^{95}\text{Mo}$  par Wedd (57)

Par contre, l'influence de ce paramètre sur les propriétés de surface de l'alumine  $\gamma_c$  en interaction avec une solution n'est connue que depuis peu (42). Il s'avère que l'augmentation de la température de la suspension augmente la valeur du P.I. (figure I.9) et donc la quantité de charge positive développée par la surface de l'alumine  $\gamma_c$ . Ces remarques sont importantes puisque, lors de l'imprégnation, il y a une forte exothermicité due à la chaleur de mouillage qui augmente de manière importante la température du milieu. S'il n'est pas aisé de quantifier ces effets, il semble néanmoins qu'ils vont dans le sens d'une augmentation de la quantité de molybdène déposée par site (heptamère au lieu de monomère) avec une meilleure dispersion (plus de sites d'interaction).

#### **I.4.2 - Effet du pH de la solution**

Le pH de la solution agit lui aussi à la fois sur le type d'espèces présentes en solution ainsi que sur la quantité et la charge des sites ionisables à la surface de l'alumine.

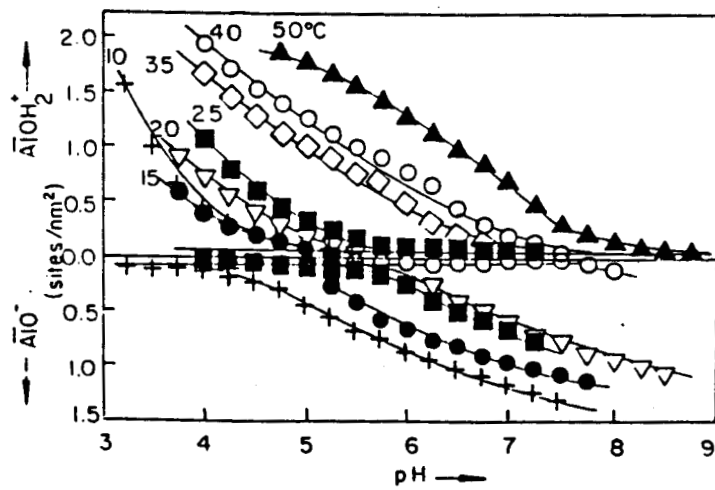


Figure I.9

Influence de la température de la suspension d'alumine  $\gamma$   
sur la variation des charges de surface avec le pH

Des expériences d'imprégnation à l'équilibre (I.A.E.) avec contrôle du pH permettent de mieux comprendre le phénomène, en supposant comme D'Aniello (58) une fixation électrostatique des anions. Les travaux de Kasztelan et al. (59) montrent qu'aux valeurs de pH acides, l'espèce en solution étant  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , la surface de l'alumine adsorbe les anions et la quantité adsorbée augmente lorsque le pH diminue. Au-delà de la valeur du P.I. de l'alumine (pH basiques), l'espèce en solution étant  $\text{MoO}_4^{2-}$ , l'alumine n'adsorbe plus les anions et la quantité retenue sur le support diminue fortement. Hall et al. (60,61) ont généralisé ceci à d'autres anions métalliques déposés par I.A.E. Kasztelan (2) compare dans le **tableau I.2** ces résultats à ceux de Hall. Le nombre de sites de fixation est obtenu en considérant un anion par site et en divisant la teneur en métal fixé par le nombre d'ions dans le polyanion déposé.

Ce tableau amène une première remarque. A pH = 4 le nombre de sites de fixation est pratiquement constant et égal en moyenne à  $0.3 \text{ nm}^{-2}$ , ce qui implique que pour un pH donné la limite à l'adsorption est bien la capacité de l'alumine  $\gamma_c$  à fournir un nombre de sites de fixation.

La deuxième remarque est que pour une valeur de pH égale à 11 l'alumine retient quand même une quantité d'anions sensiblement égale au nombre de sites obtenus à pH acide. Il faut ajouter que lorsque Kasztelan (2) lave un tel échantillon après imprégnation, il fait chuter la quantité de métal retenue de 0.2 à 0.03 at.  $\text{Mo} \cdot \text{nm}^{-2}$ . Ce qui ne se produit pas sur un échantillon préparé à pH acide. Il est donc clair que dans cette zone de pH basique l'interaction n'est pas aussi forte et ne relève pas du même mécanisme qu'à pH acide.

Notons que la densité de site obtenue à pH acide ( $0.3 \text{ sites} \cdot \text{nm}^{-2}$ ) implique qu'il existe en moyenne un anion pour une surface de  $3.3 \text{ nm}^2$  ce qui rend peu probable l'agrégation.

pH de la solution	métal	quantité fixée at.métal.nm <sup>-2</sup>	anion dominant en solution	nb de sites de fixation
pH = 4	D'après HALL et Coll. (52-53)			
	Mo	2.22	Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup>	0.317
	W	3.52	W <sub>12</sub> O <sub>39</sub> <sup>6-</sup>	0.293
	V	3.29	V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> <sup>6-</sup>	0.329
	Cr	0.68	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0.34
	Nos résultats (figure 2.4) :			
	Mo	2.5	Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup>	0.36
pH = 10 à 11	D'après HALL et Coll. (52-53)			
	Mo	0.20	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.20
	W	0.26	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.26
	V	1.06	[VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> V <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>3-</sup> ]	1.06 0.33
	Cr	0.157	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.157
	Nos résultats (figure 2.4)			
	Mo	0.3	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.3


Quantité d'ions métalliques fixées sur  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  par imprégnation avec excès, nature des anions dominant en solution et nombre calculé de sites de fixation électrostatique pour différents éléments aux pH = 4 et 10 à 11.

TABLEAU I.2

## I.5 - LE PRECURSEUR OXYDE MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### I.5.1 - Nature des espèces supportées en fonction de la teneur en molybdène

Le paramètre important agissant sur la nature de la phase oxyde supportée à l'état précurseur oxyde est la teneur en molybdène. La spectroscopie Raman Laser (S.R.L.) permet de distinguer quatre types d'espèces (49, 50, 62-68) :

- A faible teneur : de 0 à 0.6 at.Mo.nm<sup>-2</sup> (3 % pds MoO<sub>3</sub>) une espèce monomère d'environnement tétraédrique déformé est observée (bande Raman caractéristique à 920-930 cm<sup>-1</sup>).
- De 0.6 à 5.5 at.Mo.nm<sup>-2</sup> (20 % pds MoO<sub>3</sub>) une espèce de type polymolybdate est mise en évidence (bande à 950 cm<sup>-1</sup> et à 220 cm<sup>-1</sup> caractéristique des ponts Mo  Mo).
- Parallèlement, à partir d'environ 3 at.Mo.nm<sup>-2</sup> mais surtout après 4,5 at.Mo.nm<sup>-2</sup> des cristallites de MoO<sub>3</sub> "libres" sont identifiées (bandes intenses à 820 et 1000 cm<sup>-1</sup>).
- L'espèce Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> est parfois observée à forte teneur (4 à 5 at.Mo.nm<sup>-2</sup>) pour des calcinations longues ou à des températures plus élevées (68, 69). La présence de cette espèce est subordonnée à un début de transformation du support.

Récemment Van Veen et al. (70) ont soupçonné la présence d'une cinquième espèce non définie qu'ils supposent être une phase précipitée détectable à partir de 12 % MoO<sub>3</sub>.

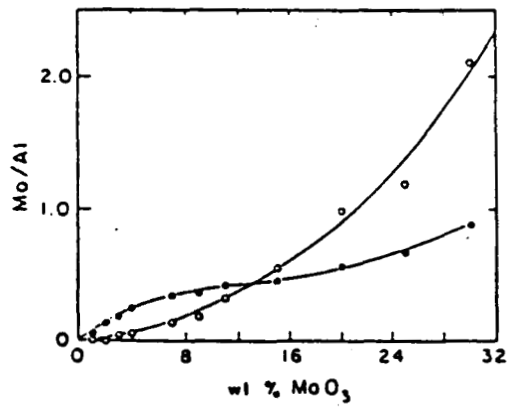
La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (S.P.X.) encore appelée E.S.C.A., a clairement établi que le degré d'oxydation du molybdène dans les précurseurs oxydes est principalement +6. Néanmoins, le doublet Mo3d est plus large que celui du Mo<sup>6+</sup> dans MoO<sub>3</sub>. L'interprétation donnée à ce fait est

qu'il y a quelques ions  $\text{Mo}^{5+}$  ou qu'il y a divers environnements (octaédrique et tétraédrique) de l'ion  $\text{Mo}^{6+}$  (63, 68, 53, 54). Cet élargissement du pic est pour le moins, significatif de l'interaction des espèces molybdène avec le support. Ainsi, Hercules et al. (68) observent un rétrécissement des pics  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{Al}_{2p}$  lorsque le  $\text{MoO}_3$  "libre" se forme, traduisant le fait qu'à partir d'une certaine teneur la formation du  $\text{MoO}_3$  est préférentielle à celle de la phase supportée de type molybdate.

La répartition entre ions tétraédriques et octaédriques n'est pas clairement établie. Si à faible teneur le  $\text{Mo}_T^{6+}$  domine, dans la zone de la phase polymolybdate les deux environnements semblent coexister. Ceci est mis en évidence par des études de réflexion diffuse (71, 72) ou par des études de réduction. Par cette voie Hercules et al. (68) ont établi que  $\text{Mo}_T^{6+}$  ne se réduit qu'en  $\text{Mo}^{5+}$  et  $\text{Mo}_O^{6+}$  qu'en  $\text{Mo}^{4+}$  montrant ainsi qu'il est possible de suivre par S.P.X. la variation de chaque espèce après réduction par  $\text{H}_2$ . La distribution obtenue est illustrée **figure I.10** pour une série d'échantillons  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $196 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) à teneur croissante en molybdène, préparée par imprégnation à sec. Si l'on rapproche ces résultats de ceux obtenus par S.R.L., il semble que l'on puisse assimiler l'espèce tétraédrique à l'espèce monomère et l'espèce octaédrique à l'espèce polymère. En fonction de la teneur du précurseur oxyde ces deux espèces coexisteraient avec des proportions variables.

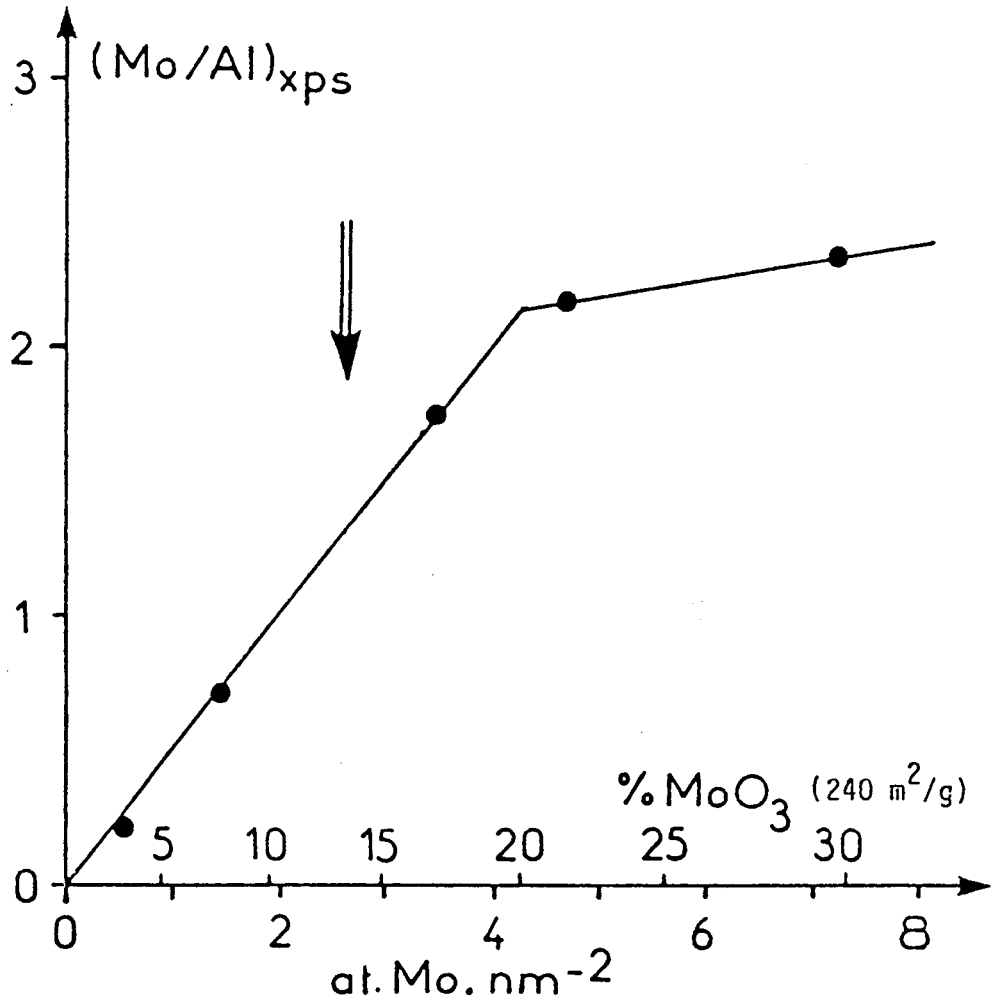
### I.5.2 - Dispersion des phases oxydes sur le support

La spectroscopie S.P.X. permet l'étude de la dispersion des espèces oxydes à la surface du support en fonction de la teneur en molybdène. La **figure I.11** représente la variation de la réponse photoélectronique du molybdène ( $\text{Mo}_{3d}/\text{Al}_{2p}$ ) en fonction de la teneur, obtenue pour une série d'échantillons préparée sur un support de  $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  d'aire spécifique et étudiée par Dufresne (63, 54).



Distribution des degrés d'oxydation du molybdène Mo<sup>5+</sup> (●)  
 Mo<sup>4+</sup> (○) déterminée par SPX après réduction par H<sub>2</sub>,  
 500° C pendant 12 heures,

Figure I.10



Variation de la réponse photoélectronique du molybdène en fonction de la teneur (en  $at.Mo.nm^{-2}$  ou % pds de  $MoO_3$  pour  $240 m^2/g$ )

FIGURE I.11



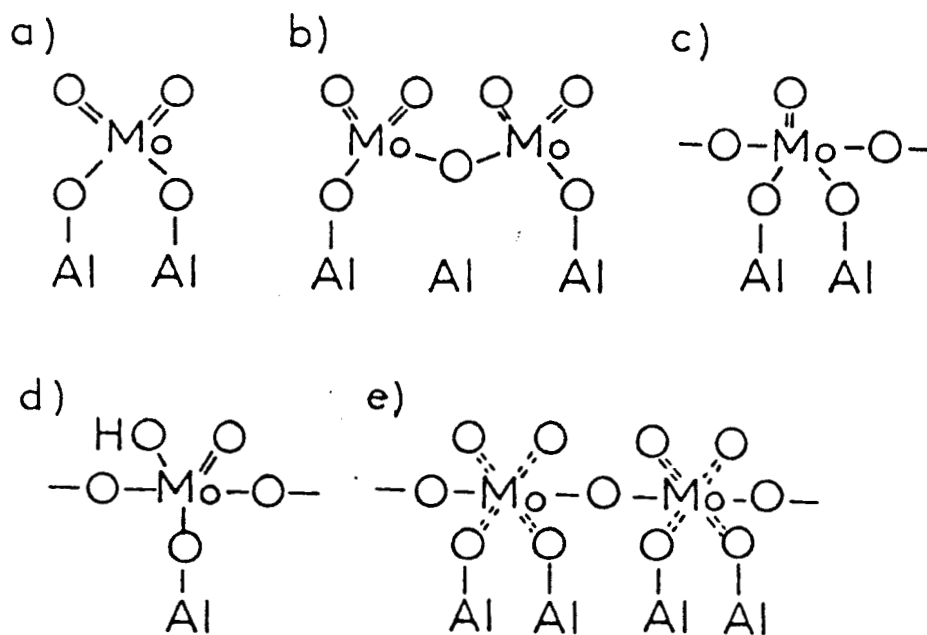
La courbe est constituée d'une partie linéaire suivie d'une rupture de pente dans la zone de teneur 4,5-5,5 at.Mo.nm<sup>-2</sup>. L'auteur interprète ce résultat par un recouvrement uniforme de la surface du support jusqu'au point de saturation de la monocouche d'adsorption correspondant à une aire occupée de 20 à 25 Å<sup>2</sup> par ion molybdène. La rupture de pente correspond à la formation de petits cristallites. Ce qui est parfaitement en accord avec les résultats S.R.L. qui montrent la présence de MoO<sub>3</sub> "libre" dans cette zone de teneur. Cette répartition correspond à la monocouche postulée initialement par Lipsch et Schuit (73) et suppose le caractère bidimensionnel de la phase polymolybdate. Des courbes similaires ont été obtenues pour d'autres couples métal-support, notamment Mo/SiO<sub>2</sub>, W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et W/SiO<sub>2</sub>. Notons qu'il existe une grande similitude entre les systèmes Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour lesquels existe une espèce isolée du type polytungstate et une saturation de la monocouche à environ 5,5-6 at.W.nm<sup>-2</sup> (28 - 29 % pds WO<sub>3</sub> sur 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) d'après Hercules (74).

D'autre part, Freund et al. (75) observent de petits agrégats (quelques atomes) par microscopie électronique pour le système W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La figure I.11 comprend une flèche qui marque la teneur habituelle des catalyseurs CoMo et NiMo standards. Celle-ci correspond environ à la demi-monocouche et donc à la zone de présence de la phase polymolybdate avec parfois un peu de MoO<sub>3</sub> "libre" et peut être une certaine quantité d'espèces monomères (68). Signalons de plus que cela correspond au seuil de teneur à partir duquel Van Veen et al. (70) observent une phase "précipitée".

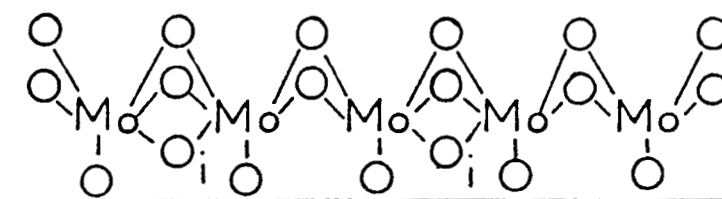
### I.5.3 - Modèles de structure des espèces supportées

Le concept de monocouche a été développé par Lipsch et Schuit (73) et a donné naissance aux modèles de répartition épitaxiaux du molybdène à la surface du support (19, 76, 77). Kasztelan (2) a recensé les différentes espèces proposées dans la littérature (figure I.12) et remarque qu'il est reconnu que l'architecture de la phase supportée à l'état précurseur oxyde (calcinée) peut



Différentes espèces de molybdène fixées à la surface de l'alumine :

a) monomère ; b) dimère ; c,d,e) polymère,



Modèle oligomère de WEIGOLD

FIGURE I.12

dépendre de la nature de l'anion du molybdène fixé à partir de la solution. Il propose de classer schématiquement les modèles de la phase polymolybdate en deux types de modèles : le modèle de pavés (51, 60, 61) et le modèle en chaîne (67, 78).

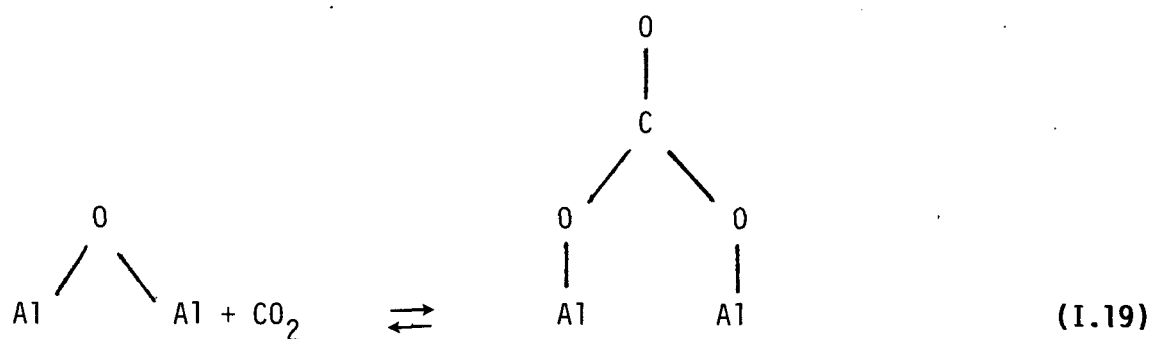
En conclusion de son travail en S.R.L., il se détermine en faveur du modèle pavés qui suggère la fixation d'ions heptamolybdates et la conservation, l'agrégation ou la désagrégation partielle de ceux-ci pendant le séchage et la calcination. Ceci semble être maintenant confirmé par Van Veen et al. (70) par S.R.L. et par Vogdt et al. (79).

## I.6 - DENOMBREMENT DES SITES PARTICULIERS DE L'ALUMINE $\gamma_c$

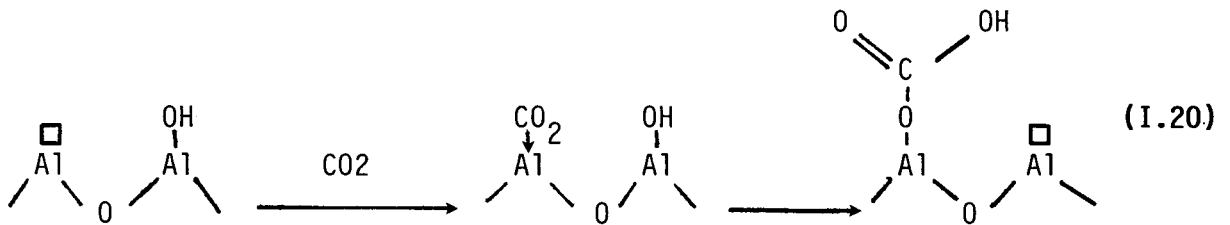
La densité de sites d'interaction apparait comme une constante de l'alumine  $\gamma_c$ , c'est pourquoi nous avons, au travers de la littérature, cherché à regrouper les résultats obtenus pour le dénombrement des sites de surface de l'alumine par diverses méthodes expérimentales. Rappelons que le recensement de sites spécifiques sur une surface aussi complexe que celle de l'alumine n'est pas chose facile, surtout que les techniques d'empoisonnement souvent utilisées ne permettent d'accéder qu'à la limite supérieure du nombre de sites et que la valeur trouvée peut regrouper plusieurs familles de sites différents.

D'après Knözinger (80), l'ordre de grandeur des sites obtenu par les techniques de chimisorption est de  $10^{12}$ - $10^{13}$  sites.cm<sup>-2</sup>, ce qui représente de 1 à 10 % des oxygènes d'une couche dense du plan (100) sur  $\gamma_c$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est à noter que plus précisément une catégorie de sites serait d'un ordre de grandeur de 0.01 sites.nm<sup>-2</sup> et qu'une autre serait de l'ordre de 0.1 sites.nm<sup>-2</sup>.

Sans trop s'attacher à la description géométrique précise de ces sites, il est intéressant de regarder quels sont les résultats numériques trouvés. Péri (81, 82) recense de 0.05 à 0.08 "α-sites" par nm<sup>2</sup>, sites capables de chimisorber le CO<sub>2</sub> selon le schéma :



Fink (83, 84) a montré que la formation de bicarbonates lors de l'adsorption de  $\text{CO}_2$  se ferait sur des sites paires acide-base, appelés "X-sites", selon :



Ces derniers sont au nombre de 0.12 à 0.18 sites.nm<sup>-2</sup>.

Récemment, Okamoto et al. (85) par empoisonnement de l'activité isomérisante de l'alumine sur le butène-1 par  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{CH}_3\text{-SH}$ , dénombrent 0.55 sites.nm<sup>-2</sup> qui seraient des sites paires  $\text{Al}_{\text{tet}}^{3+}$  - base forte.

Ajoutons que ces auteurs remarquent une quantité d' $\text{H}_2\text{S}$  adsorbée irréversiblement de l'ordre de 0.03 molécules.nm<sup>-2</sup>.

Les valeurs obtenues ayant un ordre de grandeur de 0.1 sites.nm<sup>-2</sup> sont à rapprocher de la valeur de 0.3 sites.nm<sup>-2</sup> qui semble être une constante de l'alumine  $\gamma_c$  pour l'adsorption à l'équilibre d'anions. Nous avons résumé dans le tableau I.3 un certain nombre de résultats de la littérature qui donnent un nombre de sites ou de molécules dans la même gamme d'ordre de grandeur. Il faut noter que les densités trouvées sont quasiment identiques, qu'il s'agisse de sondes acides et de cations, ou de sondes basiques et d'anions. Cette remarque nous amène à penser à une certaine ambivalence du site et donc à une paire acide-base. La méthode de fabrication de l'alumine  $\gamma_c$  ne semble pas jouer un rôle très important sur cette densité de sites puisque notre comparaison s'effectue sur des supports d'origines variées.

METHODE	REFERENCE	VALEUR.nm <sup>-2</sup>
Adsorption CO <sub>2</sub>	(83, 84)	0.12 - 0.18
Chimisorption H <sub>2</sub> S (dissociative)	(85)	0.55
Empoisonnement de l'activité isomérisante sur le butène -1 SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> SH H <sub>2</sub> S	(85)	0.5 0.5 0.5
Nombre de charges positives développées en surface de l'alumine en solution à pH=5	(35)	0.6
Nombre de Na <sup>+</sup> nécessaires à une augmentation importante du point de charge nulle de l'alumine	(40)	0.4
Nombre de F <sup>-</sup> nécessaires à une diminution importante du point de charge nulle de l'alumine	(41)	0.6
Adsorption de CO (CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> à pH = 4 - 5	(58)	0.37
Adsorption de l'EDTA à 3<pH<5	(86)	0.33
Adsorption de chlore	(87)	0.35
Adsorption de la pyridine	(88)	0.78
Adsorption d'acide benzoïque	(89)	0.3
Chimisorption d'ammoniac	(90)	0.61

TABLEAU I.3

## CONCLUSION

---

Après ce tour d'horizon rapide des connaissances bibliographiques nous pouvons dresser un bilan.

Nous disposons de deux techniques d'imprégnation, une correspondant à la technique industrielle (I.A.S.), l'autre utilisée au laboratoire pour mieux cerner l'influence de certains paramètres opératoires (I.A.E.).

Le mécanisme de l'étape initiale d'imprégnation apparait comme complexe et semble mal connu surtout dans le cas de l'I.A.S. Nous verrons au Chapitre II comment, par l'utilisation d'une technique originale, nous tenterons d'amener une description plus précise de cette étape initiale et déterminante de la préparation du précurseur.

Nous disposons aussi d'une image assez précise du comportement des solutions de molybdène qui nous sera utile, pour discuter les modèles d'interaction entre les espèces contenues dans cette solution et l'alumine  $\gamma_c$ .

Les bases théoriques de la description de la surface de l'alumine sont maintenant connues, mais les techniques d'ajouts contrôlés peuvent encore apporter des renseignements. La spectroscopie Infra-rouge reste la technique la mieux adaptée à l'étude des groupements hydroxyles de surface.

Un effort particulier a été fait ces dernières années afin de mieux connaître la nature des phases oxydes supportées du précurseur, et il ressort que le modèle "pavé" soit maintenant admis. La mesure de la dispersion de ces espèces supportées se fait facilement à l'aide de la technique S.P.X.

Enfin, il sera intéressant de comparer nos résultats à ceux de la littérature dans le domaine du dénombrement des sites particuliers de surface, dont la densité semble être constante quelle que soit l'origine de l'alumine  $\gamma_c$ .





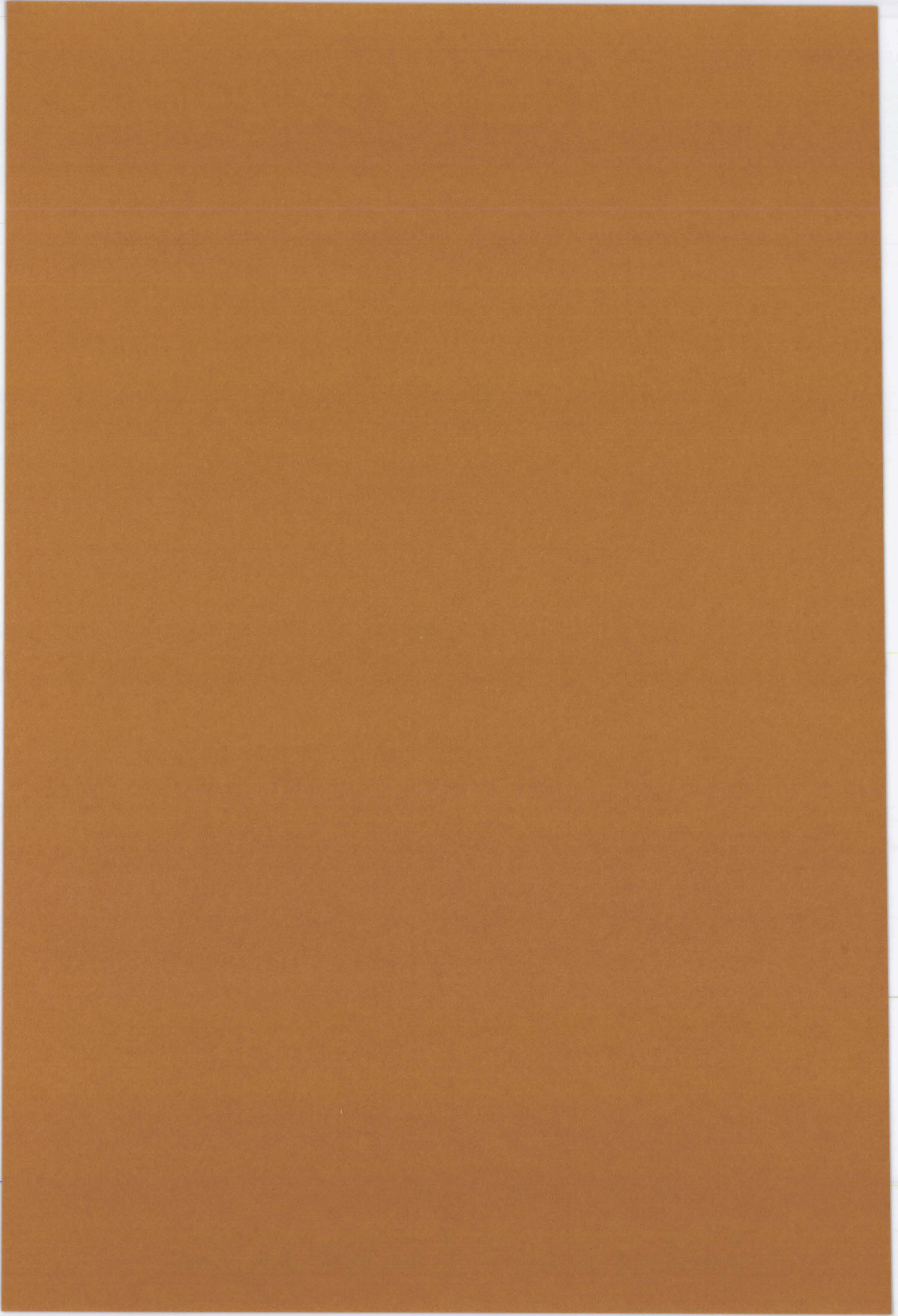
CHAPITRE II

PREPARATION ET CARACTERISATION

.....

DES PRECURSEURS OXYDES  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

.....



## CHAPITRE II

### PREPARATION ET CARACTERISATION

### DES PRECURSEURS OXYDES $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

#### INTRODUCTION

#### II.1 - METHODE DE PREPARATION

II.1.1 - Imprégnation

II.1.2 - Maturation

II.1.3 - Séchage

II.1.4 - Calcination

II.1.5 - Stockage

#### II.2 - ETUDE DE L'ETAPE D'IMPREGNATION

II.2.1 - Description de la méthode

II.2.2 - La RMN du  $^{95}\text{Mo}$  en solution

II.2.3 - Conditions expérimentales

II.2.4 - Différenciation des espèces molybdène en solution

II.2.5 - Approche quantitative



II.2.6 - Effet de la concentration de la solution de molybdène

II.2.7 - Effet du pH de la solution d'imprégnation

II.2.8 - Ajout d'alumine à une solution d'heptamolybdate d'ammonium

### II.3 - ETUDE DU SECHAGE

### II.4 - CARACTERISATION DES PRECURSEURS OXYDES $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

II.4.1 - Echantillons préparés

II.4.2 - Etude de la dispersion du molybdène par SPX

II.4.3 - Etude par Infra-Rouge de l'interaction molybdène-alumine  $\gamma_c$

II.4.4 - Dosage des sites basiques forts résiduels

II.4.5 - Etude par RMN du molybdène du précurseur oxyde remouillé

### CONCLUSION



## INTRODUCTION

---

L'objectif de ce chapitre est d'améliorer nos connaissances dans le domaine de la préparation et de la caractérisation des précurseurs oxydes à base de molybdène sur alumine  $\gamma_c$ .

La méthode de préparation utilisée est proche de la méthode industrielle puisqu'il s'agit d'une imprégnation à sec. Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre précédent, il existe peu d'informations directes sur cette étape initiale. Pour cette étude, nous avons développé une technique originale ; la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) du molybdène-95 qui permet de suivre l'évolution des espèces en solution dans les pores du support.

La caractérisation des précurseurs oxydes sera ensuite présentée sur la base d'observations faites à l'aide de plusieurs méthodes expérimentales, telles que la spectroscopie de photoélectrons (S.P.X.), la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F.) et le dosage chimique des sites basiques de surface.





## II.1 - METHODE DE PREPARATION

---

Elle s'effectue par imprégnation à sec (I.A.S.) d'une alumine  $\gamma_c$  commerciale, servant à la fabrication des catalyseurs industriels, par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium. L'alumine  $\gamma_c$  possède les caractéristiques suivantes :

- aire spécifique :  $252 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
- volume poreux :  $0.565 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$
- densité vraie (ou structurale) :  $3.2 \text{ g.cm}^{-3}$
- densité apparente (ou de grain) :  $1.14 \text{ g.cm}^{-3}$
- préformée en extrudés de diamètre : 1.2 mm
- teneur en silicium : 50 ppm

Une description de chacune des étapes de la préparation est donnée ci-dessous.

### II.1.1 - Imprégnation

Le support est placé dans un bol tournant, puis la solution d'heptamolybdate est versée goutte à goutte. Le volume de la solution correspond exactement au volume poreux de la masse de support utilisée.

Dans certains cas le pH de cette solution d'imprégnation peut devenir un paramètre expérimental important. Il est alors fixé, avant cette étape d'imprégnation, à l'aide d'acide nitrique ou d'ammoniaque selon la valeur désirée.

### II.1.2 - Maturation

Le support imprégné est placé une nuit dans un saturateur à eau afin de permettre une meilleure diffusion de la solution dans le réseau poreux du solide.

### **II.1.3 - Séchage**

Il se fait à l'étuve pendant 4 heures à 110°C.

### **II.1.4 - Calcination**

Elle est menée dans un four à moufle pendant 2 heures à 350°C.

### **II.1.5 - Stockage**

Les échantillons sont stockés sous air sans précautions particulières.

## II.2 - ETUDE DE L'ETAPE D'IMPREGNATION

---

La connaissance de cette étape est d'un grand intérêt puisqu'il est connu qu'elle a une grande influence sur les caractéristiques du solide final obtenu.

Jusqu'à présent l'étude de catalyseurs humides a été faite principalement à l'aide de deux techniques expérimentales : la spectroscopie Raman Laser (S.R.L.) et la spectroscopie UV par réflectance diffuse (S.R.D.). La spectroscopie Raman, plus largement utilisée, est celle qui apporta le plus de renseignements sur le type d'espèces fixées (Chapitre I). Dans ce cas précis, ces techniques sont qualitatives et détectent à la fois les espèces molybdates fixées et les espèces molybdates en solution dans le volume poreux du solide.

L'inconvénient majeur de la spectroscopie Raman vient de l'effet thermique de l'excitation Laser qui, même utilisée à faible puissance et défocalisée, ne garantit pas le non séchage de l'échantillon pendant le temps d'acquisition du spectre. Ce séchage peut devenir important lors de l'étude d'échantillons à faible teneur en molybdène.

L'originalité de la méthode développée ici vient de l'utilisation d'un appareil de R.M.N. haute résolution, donc destiné à l'analyse de solutions, pour étudier un solide imprégné. L'antériorité de cette méthode ne nous revient pas puisque Luthra et Cheng (92) l'ont publiée alors que nous la développons. Elle permet d'avoir un renseignement direct sur les espèces en solution dans le volume poreux du solide, sans risque de dégrader cette solution puisque la R.M.N. est une spectroscopie peu énergétique, non destructrice. Il est à noter que nous n'avons aucun renseignement direct sur les espèces adsorbées (dans les cas où elles existent) à la surface du solide. C'est pourquoi la spectroscopie Raman sera un outil complémentaire utile dans certains cas.

En outre, par rapport aux spectroscopies de vibrations, la R.M.N. du molybdène-95 est quantitative, sous réserve de prendre quelques précautions que nous expliciterons.

### II.2.1 - Description de la méthode

L'alumine est imprégnée par la solution d'heptamolybdate d'ammonium, puis est placée dans un saturateur à eau pendant une nuit. Elle est ensuite transférée dans un tube R.M.N. Entre l'imprégnation initiale et l'analyse, il s'écoule un temps suffisant ( $> 18$  heures) pour atteindre l'équilibre entre la solution et le solide. Ce phénomène de mise à l'équilibre a été étudié par Luthra et Cheng (92) (figure II.1).

La teneur en molybdène des échantillons sera indiquée au cours de la présentation des résultats.

### II.2.2 - La R.M.N. du $^{95}\text{Mo}$ en solution

Le molybdène 95 est un noyau de spin nucléaire  $5/2$  dont l'abondance naturelle est de 15.72 %. Sa sensibilité absolue (qui est le produit de la sensibilité relative au proton et de l'abondance naturelle) est égale à  $5.0 \cdot 10^{-4}$  ce qui ne le place pas parmi les noyaux très sensibles en R.M.N. Cependant, il est possible en utilisant un spectromètre haute résolution d'obtenir des spectres exploitables sans enrichir l'échantillon.

Comme pour tous les noyaux quadrupolaires, les spectres sont fortement dégradés par des distortions de ligne de base (93). Les effets de ce "pulse breakthrough" peuvent être minimisés par l'utilisation de séquences d'acquisition de spectres appropriés telles que PAPS ou CYCLOPS et par l'insertion d'un retard DE entre la fin du pulse et le début de l'acquisition des données. Un autre problème vient de la réponse transitoire des filtres audio-fréquences du spectromètre (94). Cependant, l'origine la plus importante des artéfacts de ligne de base vient de la réponse transitoire de la sonde R.M.N., phénomène connu sous le nom d'"acoustic ringing". Les caractéristiques de ce signal parasite demandent le recours à des séquences de pulse particulières permettant de ramener sa détection dans des limites raisonnables (96-101). La séquence de Belton (101) donnant des résultats satisfaisants, nous l'avons utilisée pour l'ensemble de notre étude.

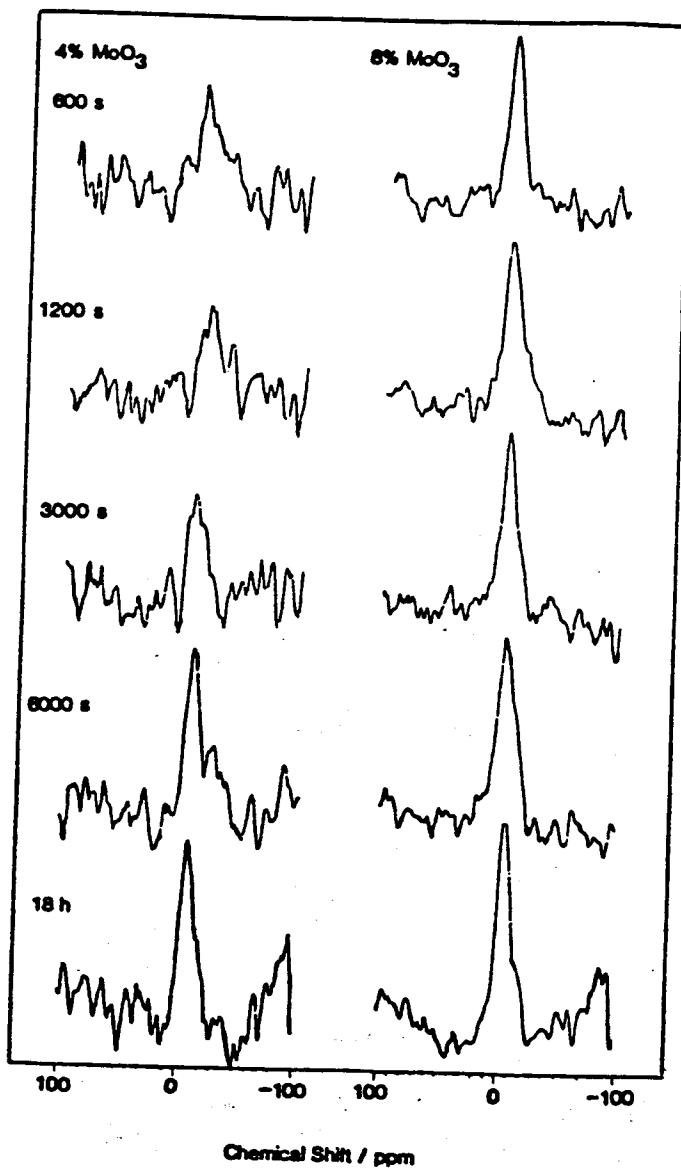


Figure II.1

### II.2.3 - Conditions expérimentales

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à Transformé de Fourier du type Bruker A.M. 400 à 26,1 MHz et à température ambiante dans des tubes de 10 mm de diamètre. Tous les déplacements chimiques ont été mesurés par rapport au signal d'une solution de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  de concentration 2M, qui est la référence couramment utilisée dans la littérature relative à l'étude de ce noyau.

Les paramètres d'acquisition des données sont les suivants :

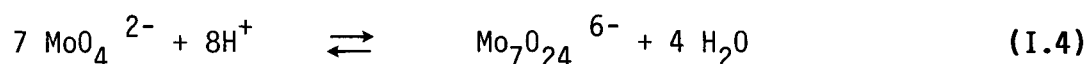
- fenêtre spectrale : 15625 Hz
- nombre de points d'acquisition : 4 K
- largeur de pulse : 36  $\mu\text{s}$  (angle 90°)
- taux de répétition de pulse : 0.23 s.

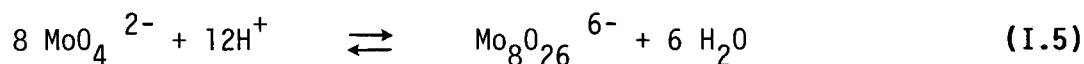
Un retard de 40  $\mu\text{s}$  a été introduit entre chaque pulse radio-fréquence et le début d'enregistrement du signal. Chaque spectre est la résultante d'une accumulation de 8000 pulses, ce qui représente une durée d'environ 45 minutes par spectre. Selon les cas un facteur de correction de ligne de base de 20, 50 et 120 Hz a été introduit afin d'améliorer le rapport signal sur bruit lors de la Transformée de Fourier.

### II.2.4 - Différenciation des espèces molybdène en solution

L'utilisation d'une telle technique d'analyse implique de pouvoir différencier facilement les différentes espèces présentes ou pouvant apparaître dans la solution d'imprégnation.

La solution d'heptamolybdate est, comme nous l'avons rappelé au Chapitre I § I.2.1, sensible aux variations de pH et de concentration. Les équilibres régissant son comportement sont les suivants :





Le comportement général en fonction du pH peut être résumé de la façon suivante. L'anion  $\text{MoO}_4^{2-}$  est stable pour un  $\text{pH} > 6.5$ , bien que sa protonation intervienne en dessous de  $\text{pH} = 8$ . L'acidification de la solution entraîne la formation de la première espèce polymérisée,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , régie par l'équation I.4 qui est presque complète à  $\text{pH} = 4.5$ . Aux pH plus faibles (2,9 à 1,5) l'octa-molybdate se forme.

Afin de connaître les signaux R.M.N. de ces différentes espèces nous avons entrepris l'étude de la solution de molybdate en fonction du pH. Les spectres obtenus sont présentés sur la **figure II.2** et leurs caractéristiques dans le **tableau II.1** par référence au molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  qui donne une raie fine centrée arbitrairement sur 0 ppm.

Dans la zone de pH supérieure à 6,5, nous observons une espèce vers - 2 ppm. Cette raie est attribuée à l'anion  $\text{MoO}_4^{2-}$ . La légère différence de déplacement chimique par rapport à la référence peut être expliquée par la différence de contre ion,  $\text{Na}^+$  pour la référence et  $\text{NH}_4^+$  pour les solutions analysées. A  $\text{pH} = 6$ , en plus de la bande du monomère, le signal de l'heptamère apparaît avec deux nouvelles bandes, l'une intense et large vers 35 ppm et l'autre peu intense et large vers 218 ppm.

La largeur à mi-hauteur de la raie du monomère est plus importante à  $\text{pH} = 6$  qu'à  $\text{pH} > 8$ . Luthra et Cheng ont étudié l'élargissement des signaux R.M.N. de  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (**tableau II.2**). Il apparaît que pour le monomère l'élargissement de la raie intervient dès que le pH devient inférieur à 8. Cette constatation s'explique par le début de la protonation du monomère qui entraîne une dissymétrie de l'anion et induit un accroissement du gradient de champ électrique. Cet accroissement serait la cause de l'élargissement de la raie (102).

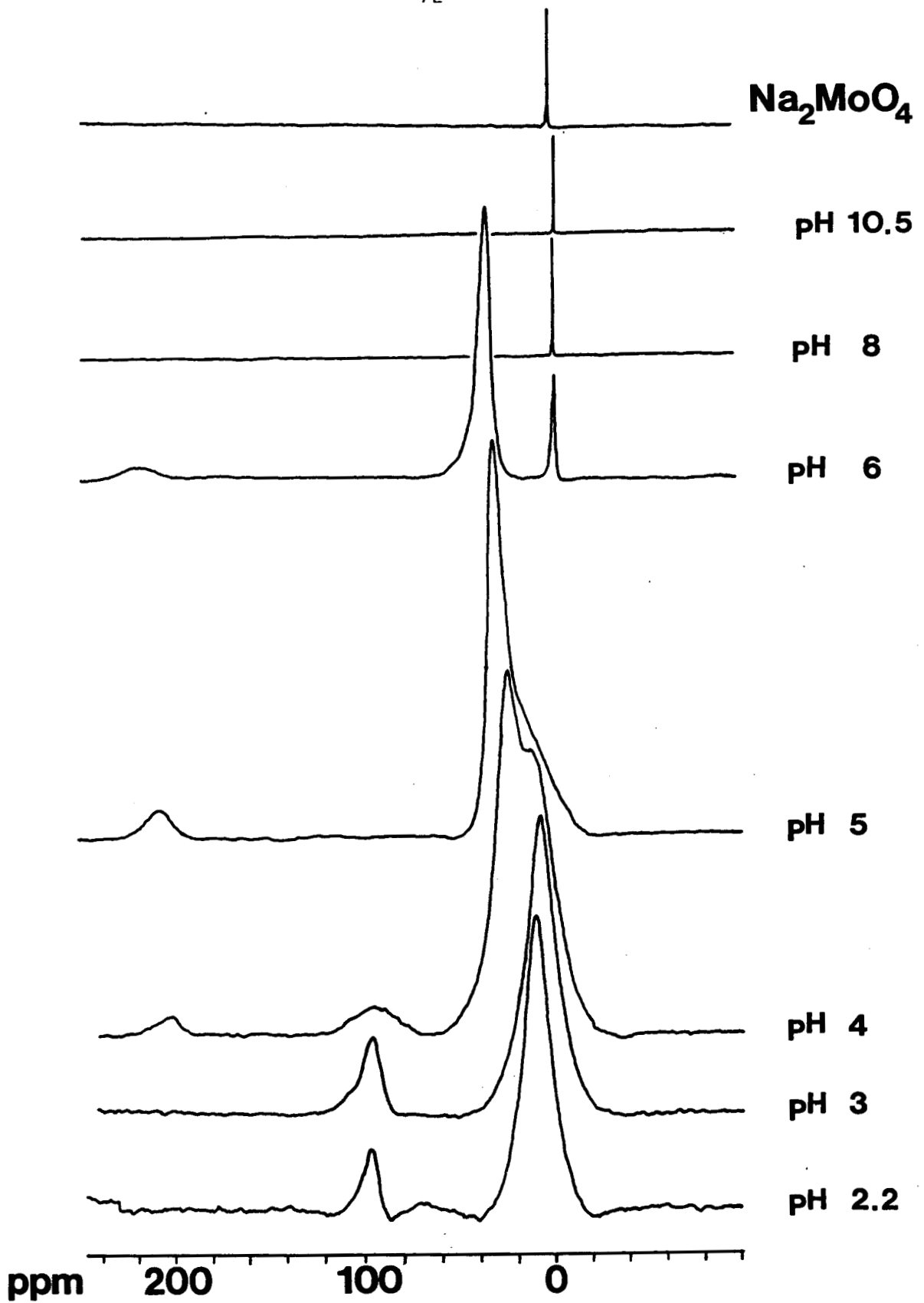


Figure II.2

Spectres R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  de solutions d'heptamolybdate  
en fonction du pH



COMPOSE	ANIONS	CONCENTRATION (M)	pH	$\delta$ (ppm)	LARGEUR (Hz)
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MoO}_4^{2-}$	2	11	0	1.2
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MoO}_4^{2-}$	1	10.5	-2.9	1.6
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	1	6	-2.1 35.1 218.0	46.0 196.0
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	0.2	2.2	9.4 97.8	$\approx 540.0$
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	1	$\approx 2$	18.3	$\approx 510.0$

TABLEAU II.1

Déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteur des signaux R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  d'espèces oxymolybdates en solution aqueuse

pH	Largeur de $\text{MoO}_4^{2-}$ (Hz)	Largeur de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Hz)
5.45	150	185
5.76	60	160
6.00	27	150
6.20	15	150
6.46	13	150
6.70	7	140±5
8.90	3	--

*D'après référence (92)*

TABLEAU II.2

Largeur à mi-hauteur des espèces molybdates  
en fonction du pH

Dans le cas de l'heptamère, ils n'observent pas d'accroissement important de la largeur de raie pour des pH > 6. Pour les pH inférieurs un léger accroissement est observé. La protonation de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  en  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$  ayant un  $\text{pK}_a = 4,3$  (103), l'observation d'un élargissement de raie dû à la forme protonée ne leur a pas été permise dans la zone de pH étudiée (>5,45). Nous avons quant à nous exploré des zones de pH inférieures.

A pH = 4, nous observons une nouvelle espèce associée à l'heptamère. Cette espèce se différencie par deux bandes, une intense et large vers 10 ppm et une autre peu intense et large vers 100 ppm. Compte tenu de la valeur du pH nous pensons qu'il s'agit de l'octamère. Aux valeurs de pH inférieures nous observons cet octamère seul.

Gheller et al. (57) rapportent les spectres de  $\alpha\text{-(Bu}_4\text{N)}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$  et de  $\beta\text{-(Bu}_4\text{N)}_3\text{KMo}_8\text{O}_{26}$  dans le cyanure de méthyle (figure II.3). Nos enregistrements sont en accord avec celui de l'ion  $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  bien que les valeurs des déplacements chimiques soient légèrement différentes : 19 et 109 ppm au lieu de 10 et 100 ppm, ce qui peut s'expliquer par la différence de solvant. Par contre, l'écart entre les deux raies est bien le même (90 ppm).

Puisque nous étudierons au chapitre IV l'imprégnation de la silice et de silice-alumine, il est nécessaire de connaître le spectre de l'hétéropolyanion  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  susceptible de se former en solution. La synthèse de l'acide silicomolybdique a été faite au laboratoire par la méthode usuelle proposée par Tsigdinos (13). Le spectre se compose d'une seule bande large centrée à 18 ppm (figure II.4).

Là encore, nous sommes en accord avec Gheller et al. (57) qui rapportent pour  $\alpha\text{-(Bu}_4\text{N)}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  dans MeCN un spectre comprenant une seule bande large à 27 ppm. Notons que l'écart entre notre valeur de déplacement chimique et la leur est encore égal à 9 ppm comme pour  $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ .

Il apparaît donc que la R.M.N. du molybdène 95 permet de différencier assez finement les différentes espèces du molybdène présentes en solution.

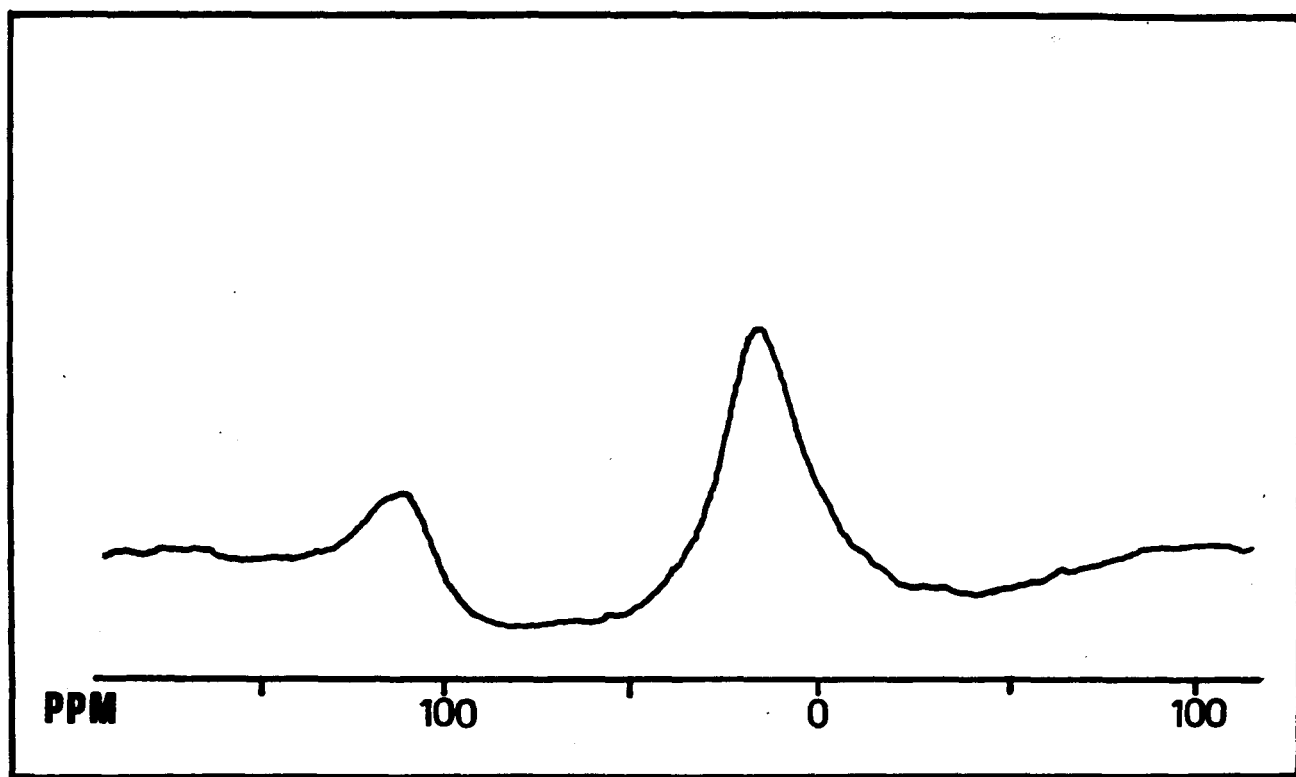


Figure II.3

Spectre R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  de  $\beta\text{-(Bu}_4\text{N)}_3\text{K [Mo}_8\text{O}_{26}]$

dans MeCN d'après réf. (57)

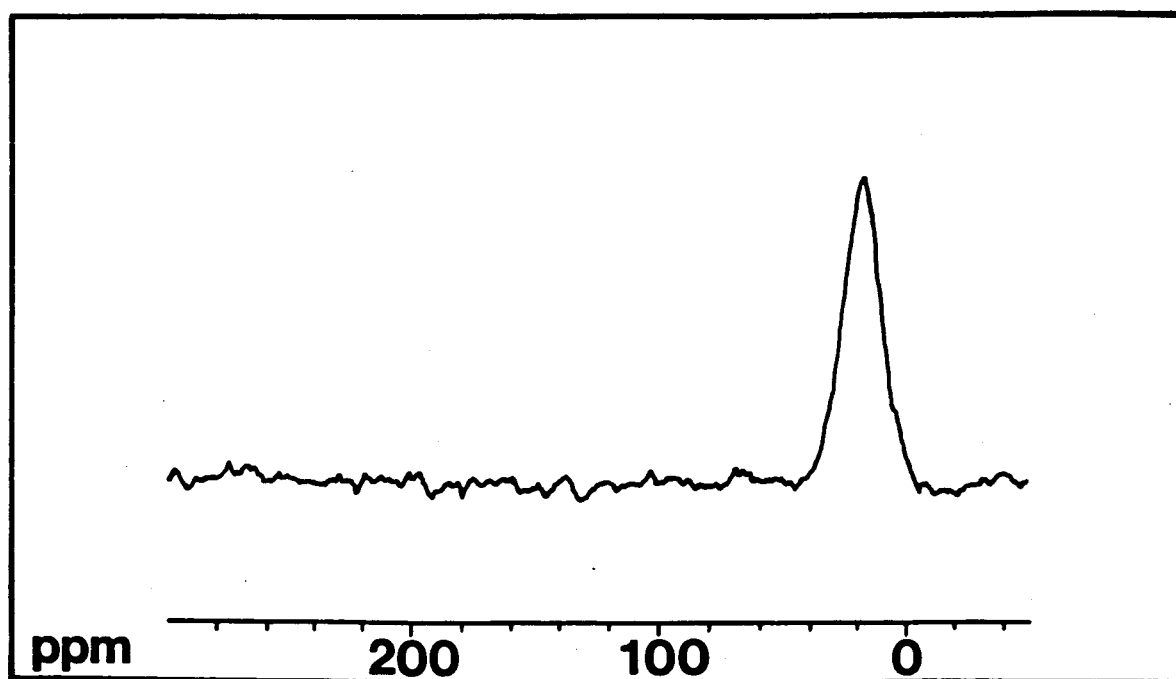


Figure II.4

Spectre R.M.N du  $^{95}\text{Mo}$  de  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  dans l'eau

### II.2.5 - Approche quantitative

Afin d'aller au-delà de l'étude qualitative des espèces en solution, il faut vérifier que l'analyse quantitative est possible. Pour cela, il est nécessaire de faire l'étude de solutions étalons de  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Les paramètres d'acquisition de spectre en R.M.N. étant nombreux, il se peut que lors du traitement informatique par Transformée de Fourier leur influence les uns sur les autres se révèle complexe. Il est donc souhaitable de faire ces acquisitions avec des réglages strictement identiques.

Ces précautions étant prises, les fichiers d'acquisition sont tous normalisés par rapport au fichier d'une solution étalon à  $2 \text{ mole.l}^{-1}$  contenant  $\text{MoO}_4^{2-}$  seul. Ceci rend l'ensemble des intensités comparables entre elles. Les deux séries de solutions étalon nous donnent une relation linéaire avec la surface du signal R.M.N. (**figure II.5**), montrant ainsi la proportionnalité directe entre la concentration en noyaux émetteurs et l'intensité du signal.

Le molybdène étant un noyau assez peu sensible, il faut s'assurer d'avoir une quantité maximale de solide dans le volume analysé par le spectromètre ( $1.9 \text{ cm}^3$ ) pour améliorer la résolution globale du spectre. Pour cela, chacun des tubes R.M.N. contenant les solides imprégnés a subi un traitement de 5 minutes dans une cuve à ultrasons. L'effet de ce traitement est de réorienter les extrudés afin d'obtenir une compacité maximale du lit de solide. La vérification de son efficacité a été montrée expérimentalement puisqu'un tel traitement aboutit à une densité "remplie tassée" de  $0.63 \text{ g.cm}^{-3}$  qui est celle fournie par le fabricant de notre alumine. L'autre avantage de cette étape est d'avoir sensiblement la même quantité de solide analysée ce qui évite une trop grande disparité des intensités de spectres et donc rend plus fiable leur normalisation.

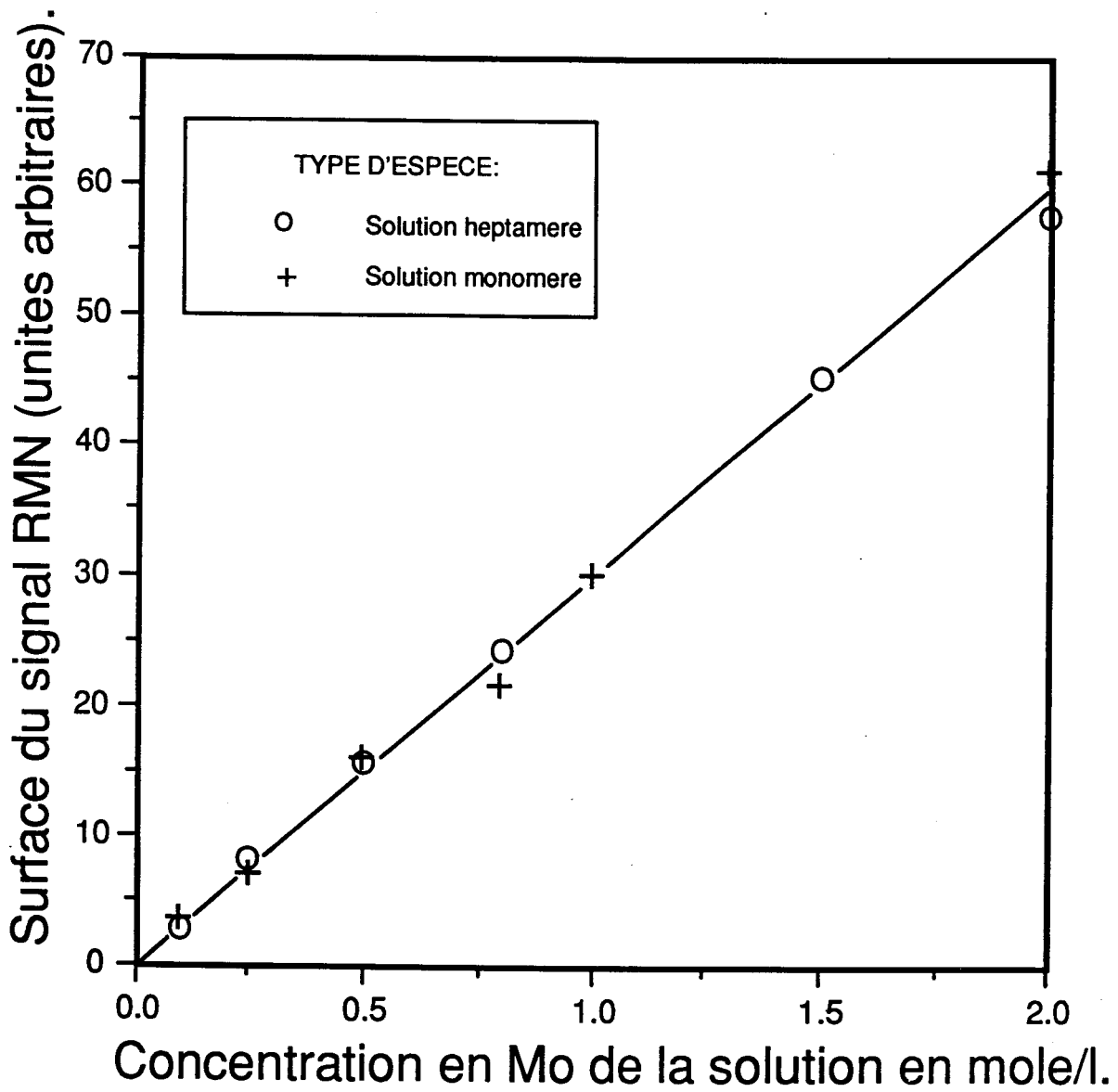


Figure II.5

Variation de la surface du signal R.M.N du  $^{95}\text{Mo}$  avec la concentration en molybdène de la solution

### II.2.6 - Effet de la concentration en molybdène

L'étude porte sur une gamme très large de concentrations allant de 0.22 à 8.2 mole.l<sup>-1</sup> pour la solution initiale d'imprégnation, ce qui correspond à des teneurs de 1.8 à 40 % poids MoO<sub>3</sub> pour le solide final.

Afin de connaître les caractéristiques de la solution d'imprégnation dans cette gamme de concentration, nous avons mesuré son pH d'équilibre, ce qui permet, connaissant la concentration et la constante d'équilibre de l'équation I.4, de déduire la valeur de la fraction molaire en heptamère X définie comme suit :

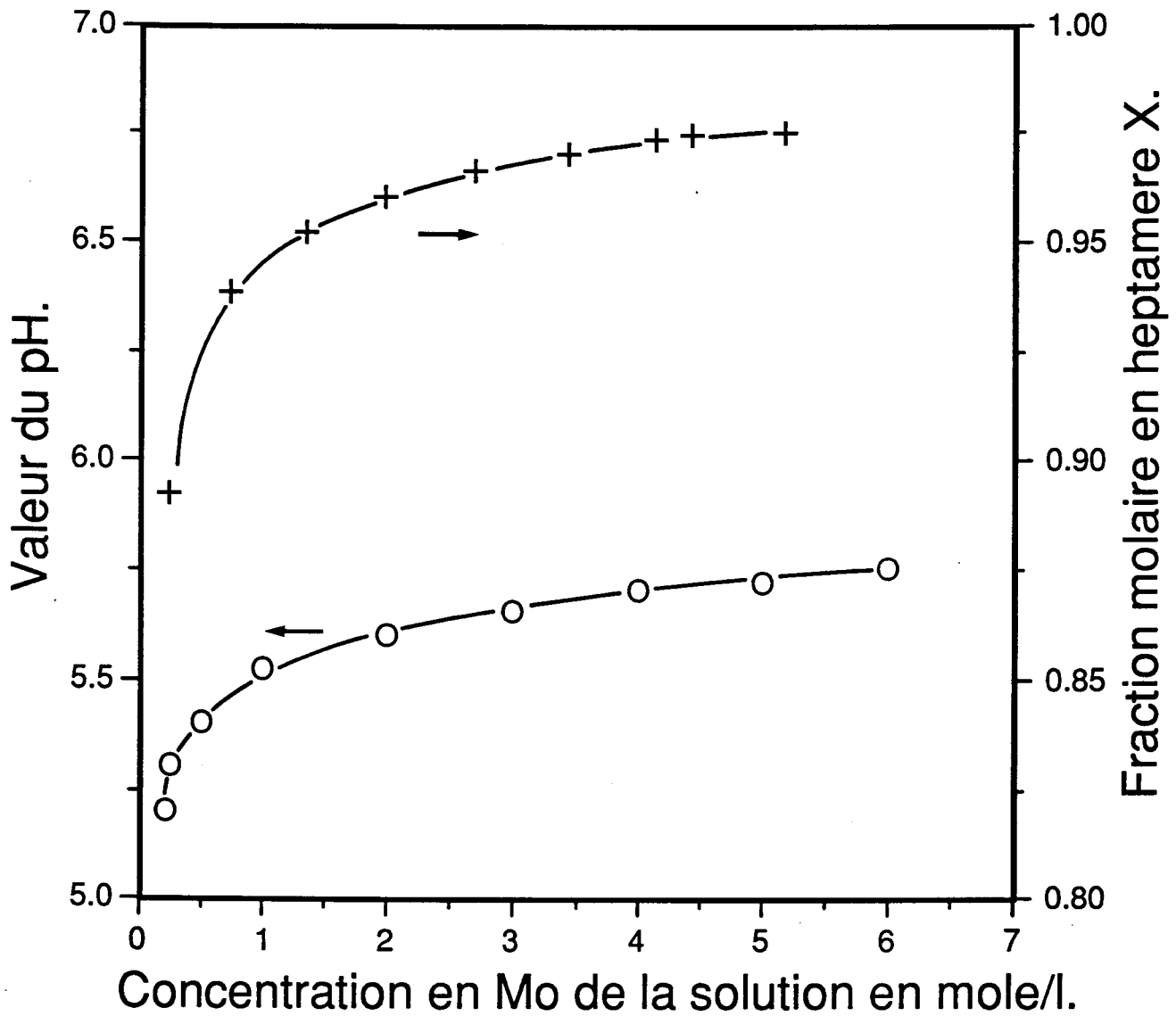
$$X = \frac{[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}] + [\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]} \quad (\text{II.1})$$

La figure II.6 présente l'évolution expérimentale du pH ainsi que la courbe calculée de l'évolution de X. Il apparaît clairement que l'espèce heptamère est majoritaire dans la solution d'imprégnation, même à faible concentration.

L'analyse R.M.N. de cette série d'échantillons imprégnés révèle que seul le signal du MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est détecté dans la solution contenue dans les pores jusqu'à une teneur de 30 % poids MoO<sub>3</sub>. Au delà de 30 % poids MoO<sub>3</sub> un épaulement vers 35 ppm apparaît, indiquant la présence de Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> dans la solution (figure II.7).

L'ensemble des résultats expérimentaux est résumé dans le tableau II.3. La colonne intitulée concentration résiduelle C<sub>r</sub>, correspond à la concentration en molybdate mesurée par R.M.N. et déterminée à l'aide de la droite d'étalonnage. La colonne 2 ΔC<sub>r</sub> donne la valeur de l'erreur totale sur la mesure de C<sub>r</sub>, les détails de ce calcul d'erreur se trouvent dans l'annexe A. La concentration initiale C<sub>i</sub> est celle de la solution d'imprégnation du solide.





[SARRAZIN|FIGHESE|FIG126.LSD

Figure II.6

Variation du pH (mesuré) et de la fraction molaire en heptamère (calculée) avec la concentration en molybdène de la solution

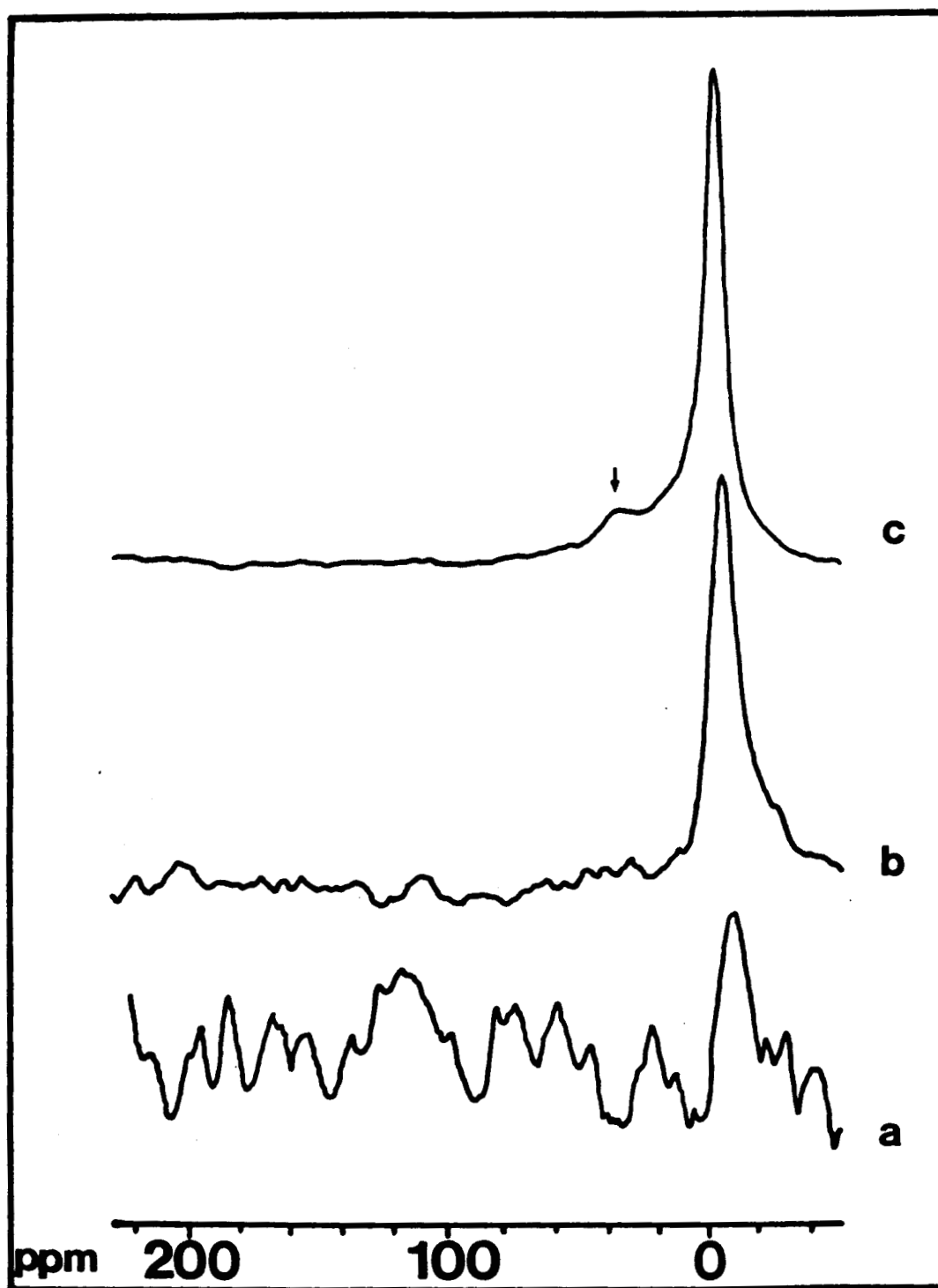


Figure II.7

Signal R.M.N du  $^{95}\text{Mo}$  dans la solution contenue dans les pores de l'alumine  $\gamma$  c

- (a) 1.8 %  $\text{MoO}_3$  ou  $0.22 \text{ mole.l}^{-1}$
- (b) 14 %  $\text{MoO}_3$  ou  $2 \text{ mole.l}^{-1}$
- (c) 40 %  $\text{MoO}_3$  ou  $8.2 \text{ mole.l}^{-1}$

A partir de ces données, il est possible de déterminer des densités superficielles en atomes de molybdène par  $\text{nm}^2$  d'alumine de la manière suivante :

- densité théorique : c'est la densité obtenue si l'ensemble du molybdène introduit dans le système se fixe à la surface.

$$d_{\text{théorique}} = \frac{C_i \cdot N \cdot VP}{S} \quad \text{en at Mo.nm}^{-2} \quad (\text{II.2})$$

où  $C_i$  = concentration en molybdène de la solution d'imprégnation en  $\text{mole.l}^{-1}$

VP = volume poreux de l'alumine  $\gamma_c$  en  $\text{litre.g}^{-1}$

N = nombre d'Avogadro

S = aire spécifique de l'alumine  $\gamma_c$  en  $\text{nm}^2 .\text{g}^{-1}$

- densité calculée : par bilan entre la concentration initiale et la concentration résiduelle nous pouvons déterminer la densité de molybdène à la surface de l'alumine déduite de l'expérience.

$$d_{\text{calculée}} = \frac{(C_i - C_r) \cdot N \cdot VP}{S} \quad \text{en at Mo.nm}^{-2} \quad (\text{II.3})$$

où  $C_r$  = concentration résiduelle en molybdène détectée par R.M.N. en  $\text{mole.l}^{-1}$  .

Cette densité calculée n'a de signification que dans la mesure où les espèces non dosées de la solution sont adsorbées sur le support.

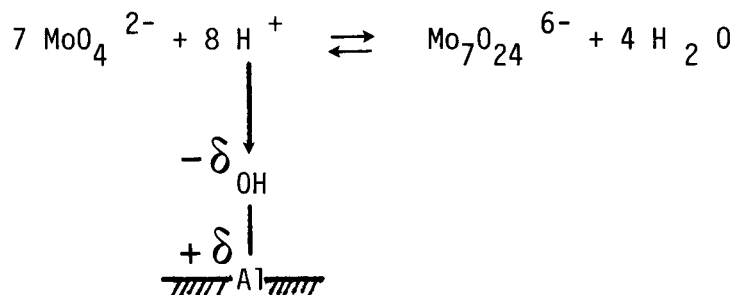
L'observation des résultats du **tableau II.3** nous montre que 97 % du molybdène contenu dans la solution d'imprégnation est adsorbé lors de cette étape.

TENEUR (%pdsMoO <sub>3</sub> )	$\delta$ (ppm)	LARGEUR (Hz)	C <sub>i</sub> (mole.l <sup>-1</sup> )	DENSITE THEORIQUE (atMo.nm <sup>-2</sup> )	C <sub>r</sub> (mole.l <sup>-1</sup> )	DENSITE CALCULEE (atMo.nm <sup>-2</sup> )	2 $\Delta$ Cr
1.8	-10.1	245	0.22	0.3	0.0034	0.29	7.10 <sup>-4</sup>
4.0	-7.5	245	0.51	0.69	0.0102	0.67	0.002
6.0	-9.9	250	0.78	1.05	0.018	1.03	0.0036
10.0	-5.5	245	1.37	1.85	0.027	1.81	0.0054
14.0	-3.9	245	2.00	2.70	0.036	2.65	0.0072
15.0	-2.9	200	2.17	2.93	0.064	2.84	0.013
16.0	-2.7	230	2.34	3.16	0.059	3.08	0.012
17.0	-3.1	214	2.52	3.40	0.062	3.32	0.012
18.0	-2.8	214	2.71	3.66	0.066	3.57	0.013
25.0	-2.5	169	4.10	5.53	0.12	5.37	0.024
30.0	-2.4	153	5.27	7.11	0.164	6.89	0.033
35.0	-2.0	138	6.63	8.94	0.206	8.67	0.041
40.0	-1.8	153	8.19	11.05	0.183	10.81	0.037

TABLEAU II.3

Puisque la quasi totalité du molybdène se trouve déjà en interaction avec la surface de l'alumine  $\gamma_c$ , il reste très peu de molybdène en solution.

Dans ces conditions, l'alumine  $\gamma_c$  peut facilement, par son effet tampon, déplacer l'équilibre heptamère-monomère vers ce dernier dans la solution résiduelle selon le schéma :

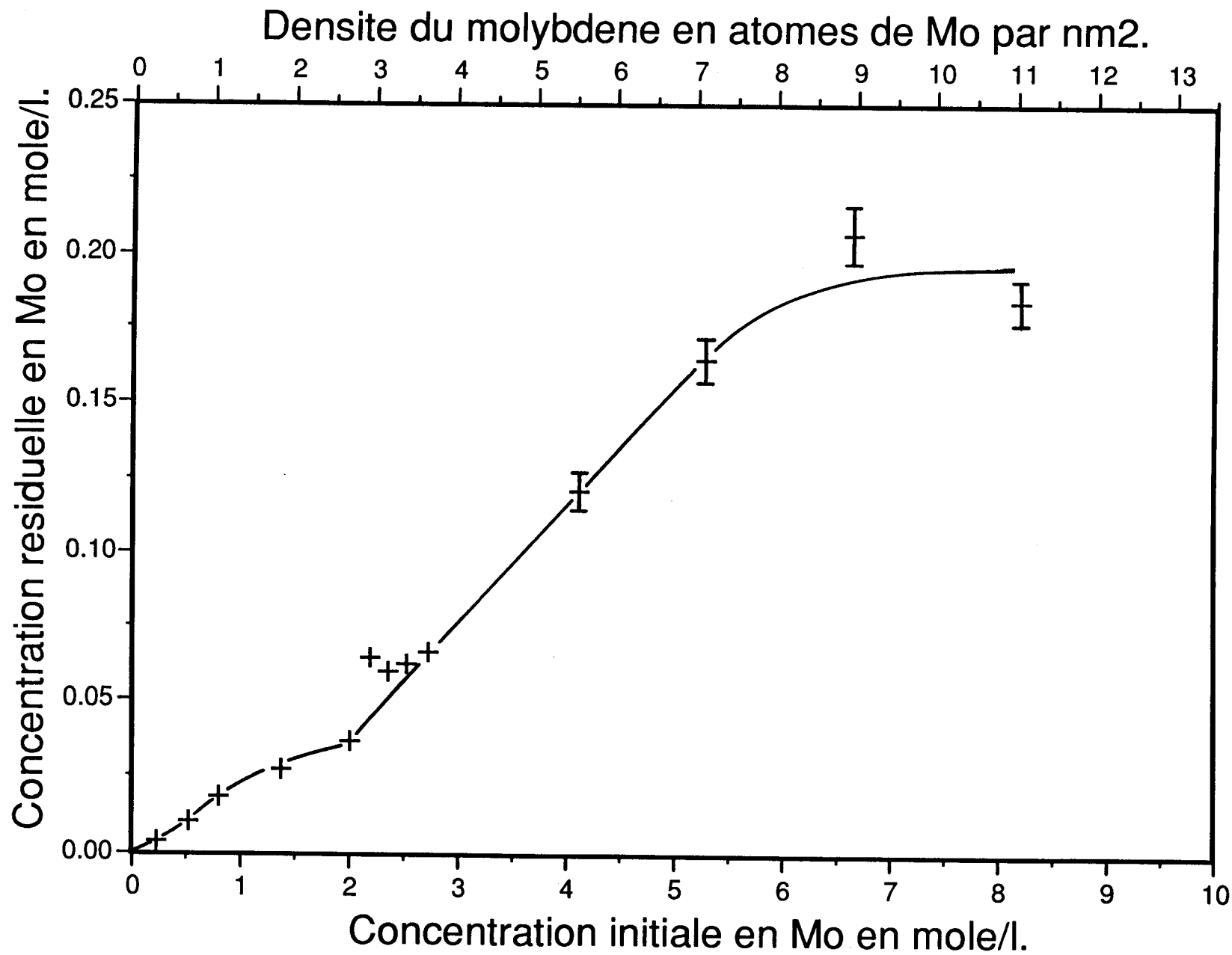


C'est pourquoi nous observons par R.M.N. uniquement le signal du monomère dans la solution résiduelle jusqu'à une teneur d'environ 30 % poids  $\text{MoO}_3$ .

La **figure II.8** présente l'évolution de la concentration résiduelle en molybdène dans les pores en fonction de la concentration initiale de la solution d'imprégnation. Cette évolution comporte trois parties distinctes. Une première, jusqu'à  $2 \text{ mole.l}^{-1}$  où la concentration résiduelle tend vers un plateau, une deuxième où la concentration résiduelle augmente de manière plus importante et enfin une troisième (au-delà de  $6 \text{ mole.l}^{-1}$ ) où elle semble se stabiliser. Cette dernière zone marque en R.M.N. le début de l'apparition du signal de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . La transition entre la première et la deuxième partie se situe dans une zone de concentration de l'ordre de  $2$  à  $3 \text{ mole.l}^{-1}$  qui correspond à une zone de densité de  $2,7$  à  $4 \text{ at Mo.nm}^{-2}$ . Nous verrons plus loin que le seuil de monocouche de cette alumine, déterminé par S.P.X., se trouve précisément dans cette zone. Nous discuterons donc ces résultats en les comparant aux résultats S.P.X.

Simultanément, nous avons étudié quelques échantillons imprégnés de cette série par spectroscopie Raman (**figure II.9**). Rappelons que le molybdate  $\text{MoO}_4^{2-}$  en solution a une raie caractéristique à  $900 \text{ cm}^{-1}$ , que le monomère adsorbé en a une à  $920 \text{ cm}^{-1}$  et que l'heptamolybdate adsorbé en possède une à  $940 \text{ cm}^{-1}$ .

Figure II.8



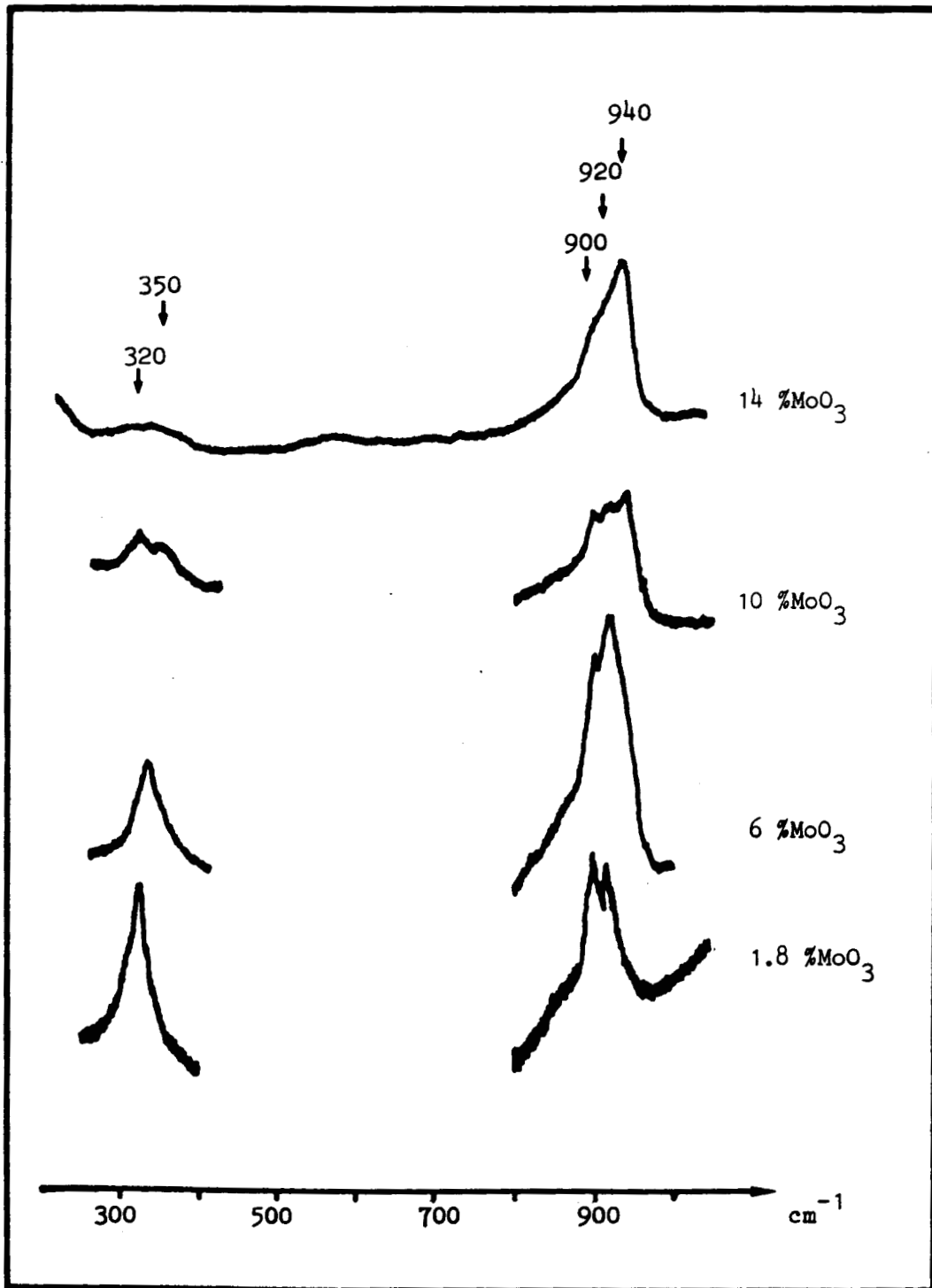


Figure II.9

Spectres Raman d'échantillons imprégnés à différentes teneurs en molybdène

A 1.8 % MoO<sub>3</sub> ( $C_i = 0.22 \text{ mole. l}^{-1}$ ), on observe le molybdate en solution et le molybdate adsorbé, à 6 % MoO<sub>3</sub> ( $C_i = 0.78 \text{ mole. l}^{-1}$ ) une composante haute fréquence élargit la bande à 920 cm<sup>-1</sup>, puis au-delà (>10 % MoO<sub>3</sub>) cette bande à 940 cm<sup>-1</sup> devient visible indiquant ainsi la présence d'heptamère adsorbé.

Le couplage des deux techniques permet de mettre à jour le problème de l'aspect quantitatif en spectroscopie Raman. En effet, si nous prenons l'échantillon à 1.8 % MoO<sub>3</sub> son spectre Raman pourrait laisser croire, sur la base de l'intensité relative des raies à 900 et 920 cm<sup>-1</sup> que le molybdate se répartit pour moitié dans la solution résiduelle dans les pores et pour moitié sur l'alumine  $\gamma_c$ . Or la quantité de molybdène résiduelle dans les pores obtenue par R.M.N. sur cet échantillon, représente 1,6 % du molybdène total introduit. Il y a donc une différence très importante entre les valeurs des sections de diffusion des espèces libres et des espèces adsorbées, dans le cas de la spectroscopie Raman. Ces résultats confirment bien que cette technique ne doit être utilisée que de manière qualitative.

Dans le cas de la R.M.N. nous pouvons aller plus loin en analysant les paramètres des spectres ; c'est-à-dire déplacement chimique et largeur de raie.

La **figure II.10** représente l'évolution du déplacement chimique du signal du molybdate en fonction de la concentration initiale de la solution. Cette évolution est en deux parties : une première, avec un important déplacement chimique vers les hauts champs (effet "up-field") et une deuxième avec une position stabilisée. La rupture se fait là encore dans la même zone de concentration que pour la figure II.8. La valeur vers laquelle tend le déplacement chimique ( $\approx - 2,5 \text{ ppm}$ ) dans cette deuxième partie correspond à celle observée pour une solution de molybdate (voir annexe B), montrant ainsi que la solution dans les pores de l'alumine  $\gamma_c$  ressemble de plus en plus à une solution "libre" de molybdate. Les déplacements chimiques importants de la première partie montrent plutôt une perturbation de la solution en interaction avec l'alumine  $\gamma_c$  (annexe B).



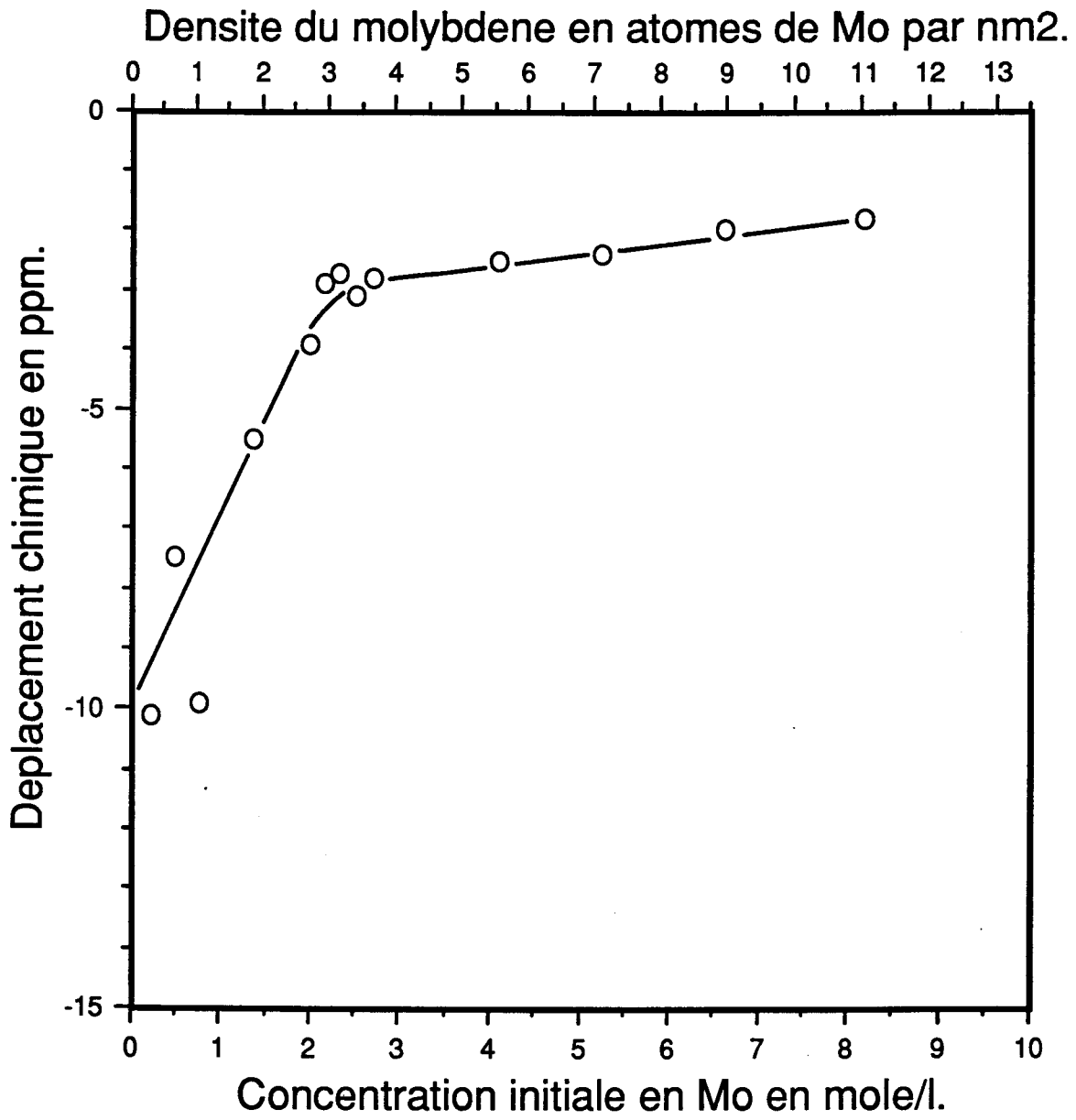


Figure II.10

L'augmentation de la largeur de raie en présence d'alumine (**figure II.11**) peut être attribuée à l'échange existant entre le molybdate en solution et le molybdate adsorbé (104) et à la mobilité réduite des molybdates dans les pores de l'alumine (60) qui entraîne une augmentation du temps de corrélation de réorientation et une diminution du temps de relaxation transversal (102). En effet, pour une concentration inférieure à  $2 \text{ mole.l}^{-1}$  la largeur de raie importante et constante, est le signe d'une interaction intense entre le molybdate en solution et la surface de l'alumine  $\gamma_c$ . Ensuite, elle décroît vers une limite de l'ordre de 150 Hz. L'intensité de l'interaction avec la surface diminue donc dans cette deuxième zone. Notons que la valeur limite (150 Hz) reste supérieure à la valeur de la largeur de raie d'une solution de molybdate qui ne serait pas en contact avec l'alumine (46 Hz à pH = 6, voir tableau II.1), et qu'elle est donc représentative de la réduction de mobilité des espèces due au solide.

### II.2.7 - Effet du pH de la solution d'imprégnation

Comme l'ont montré Wang et Hall (60) et Kasztelan et al. (2) le pH de la solution d'imprégnation est un paramètre important dans la préparation de ces catalyseurs. Les auteurs précités utilisaient des méthodes d'imprégnation dites à l'équilibre, c'est-à-dire, mettant en oeuvre un grand volume de solution pour une petite quantité de support. La R.M.N. du molybdène 95 nous offre la possibilité d'étudier cet effet du pH lors d'une imprégnation classique (I.A.S.) utilisée industriellement.

Pour cela nous avons utilisé trois valeurs de pH (2,7 et 11) avec une concentration constante de la solution d'imprégnation égale à  $2 \text{ mole.l}^{-1}$  (correspondant à 14 %  $\text{MoO}_3$ ). Les spectres (**figure II.12**) montrent clairement l'augmentation de la concentration résiduelle dans les pores de l'alumine  $\gamma_c$  avec l'augmentation de la valeur du pH. Notons que même pour une solution à pH = 2, l'effet tampon de l'alumine est suffisant pour déplacer l'équilibre octamère-monomère, puisque le signal faible résiduel est celui du monomère. Les résultats sont détaillés dans le **tableau II.4**.

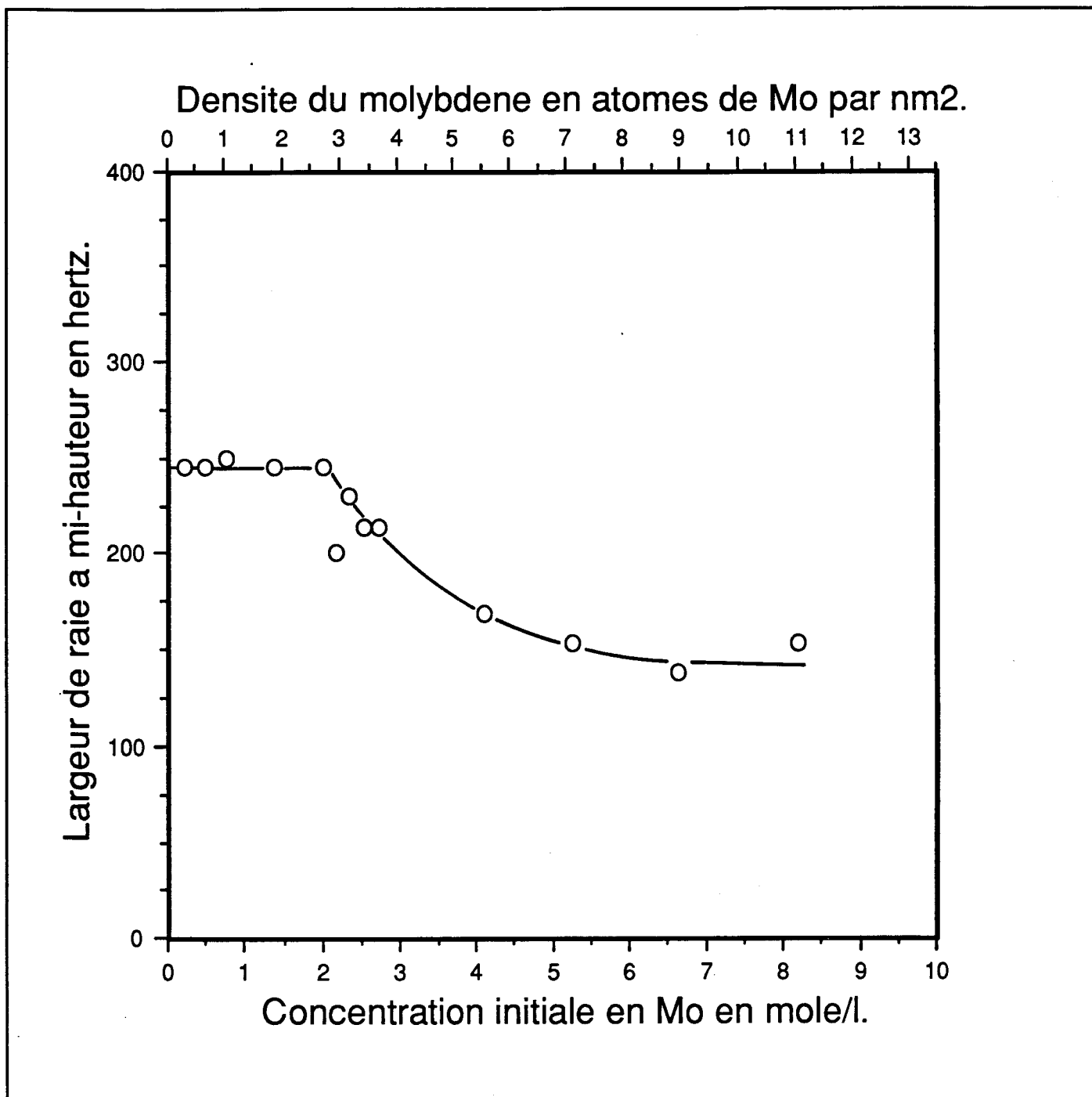


Figure II.11

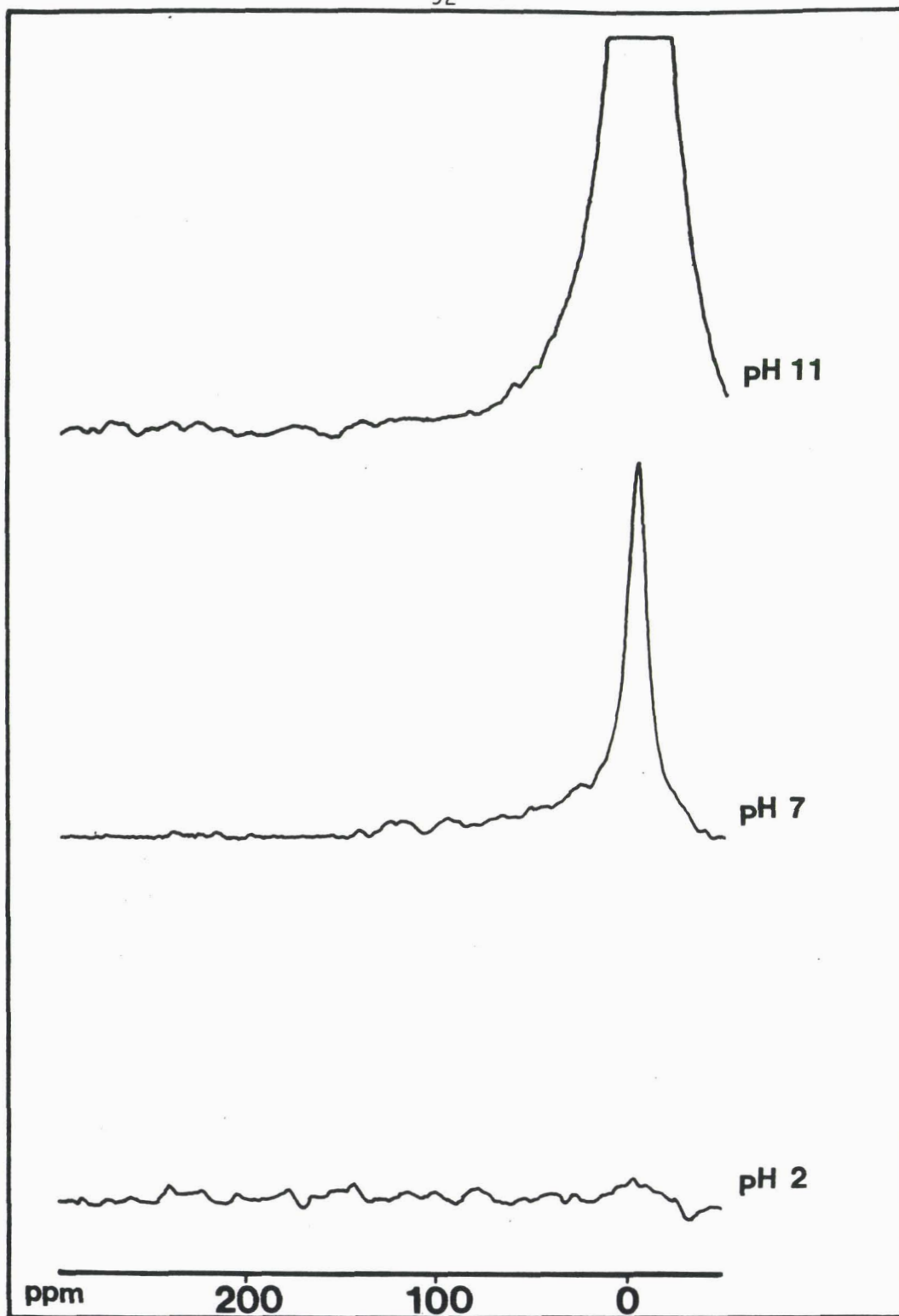


Figure II.12

Variation de l'intensité du signal R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  dans la solution contenue dans les pores de l'alumine  $\gamma_c$  pour trois valeurs du pH de la solution d'imprégnation et une concentration égale à  $2 \text{ mole.l}^{-1}$

PH	$\delta$ (ppm)	Largeur (Hz)	$C_i$ (mole.l <sup>-1</sup> )	Densité théorique (atMo.nm <sup>-2</sup> )	$C_f$ (mole.l <sup>-1</sup> )	Densité calculée (atMo.nm <sup>-2</sup> )	Densité mesurée* (atMo.nm <sup>-2</sup> )
2	-	≈ 410	2.00	2.7	0.011	2.68	2.50
7	-3.3	200	2.00	2.7	0.068	2.61	1.40
11	-2.7	130	2.00	2.7	1.34	0.89	0.2 - 0.3

\* D'après références (60) et (2)

TABIEAU II.4

Bien que nous ne soyons pas dans le cas d'une adsorption à l'équilibre, il est intéressant de comparer nos valeurs de densité à celles des auteurs précités (deux dernières colonnes du tableau II.4). Dans les trois cas, nos valeurs sont supérieures montrant ainsi que, lors d'une adsorption hors conditions d'équilibre, une partie du molybdène peut être en interaction faible avec le support (physisorption). Ce phénomène expliquerait notamment la faible différence de densité que nous obtenons entre la mesure à pH = 2 et à pH = 7. Notons que la densité calculée pour l'échantillon 14 % MoO<sub>3</sub> de la série précédente,  $d = 2.65 \text{ at Mo.nm}^{-2}$  vient s'intercaler entre les valeurs obtenues à pH = 2 et pH = 7. Ceci est logique puisque le pH naturel de la solution à  $2 \text{ mole.l}^{-1}$  est égale à 5,6.

Brunelle (34) décrit la charge de surface d'un oxyde comme étant positive lorsque le pH de la solution à son contact est inférieur à la valeur de son point isoélectrique (I.E.P.) et négative dans le cas contraire. Healy et White (35) ainsi que D'Aniello (58) ajoutent que plus l'écart entre la valeur du pH et celle de l'I.E.P. est grand, plus le nombre de charge par unité de surface augmente. Le point isoélectrique de l'alumine  $\gamma_c$  se situe entre 7 et 8.

Les valeurs 2 et 7 du pH sont inférieures à la valeur de l'I.E.P., la surface de l'alumine est donc chargée positivement et l'adsorption d'anions est favorisée. La largeur de la raie est double à pH = 2, montrant ainsi que l'interaction entre le molybdène et la surface est plus forte qu'à pH = 7.

A pH = 11, la surface de l'alumine est chargée négativement ce qui est défavorable à l'adsorption d'anions. La valeur de la largeur de raie observée (130 Hz) est proche de la valeur limite obtenue pour des teneurs élevées en molybdène au paragraphe précédent (figure II.11). L'intensité de l'interaction est donc faible.

Ceci est d'ailleurs en accord avec les conclusions de Kasztelan (2), qui, pour un échantillon préparé à l'équilibre et à pH = 11, faisait chuter la densité de molybdène de  $0.3 \text{ at Mo.nm}^{-2}$  à quasiment 0 après une élution à l'eau.

### II.2.8 - Ajout d'alumine $\gamma_C$ à la solution d'heptamolybdate

Lors de l'étape d'imprégnation à sec il n'est pas possible de suivre l'effet du pouvoir tampon de l'alumine  $\gamma_C$  sur la solution de molybdène car nous avons accès uniquement à l'état final du système. Aussi, nous avons procédé à l'ajout de quantités finies d'alumine  $\gamma_C$  à des solutions d'heptamolybdate en suivant qualitativement et quantitativement l'évolution des espèces en solution.

Ceci a été réalisé pour trois concentrations de la solution d'heptamolybdate (0.78, 2 et 3.1 mole.l<sup>-1</sup>). Comme le montrent les figures II.13, II.14 et II.15, l'action de l'alumine sur l'équilibre monomère-heptamère est indéniable. Il y a disparition de l'heptamère au profit du monomère. Notre méthode étant quantitative, nous pouvons connaître la concentration et la composition de chaque solution.

Cette dernière s'obtient facilement par décomposition des spectres R.M.N.. A l'aide de ces deux paramètres (concentration C et fraction molaire X) nous pouvons déduire la concentration de chacune des espèces ainsi que le pH de la solution à l'aide des relations suivantes :

$$C = \left[ \text{MoO}_4^{2-} \right] + 7 \left[ \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \right] \quad (1)$$

$$X = \frac{\left[ \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \right]}{\left[ \text{MoO}_4^{2-} \right] + \left[ \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \right]} \quad (2)$$

$$\left[ \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \right] = X \left[ \text{MoO}_4^{2-} \right] + X \left[ \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \right]$$

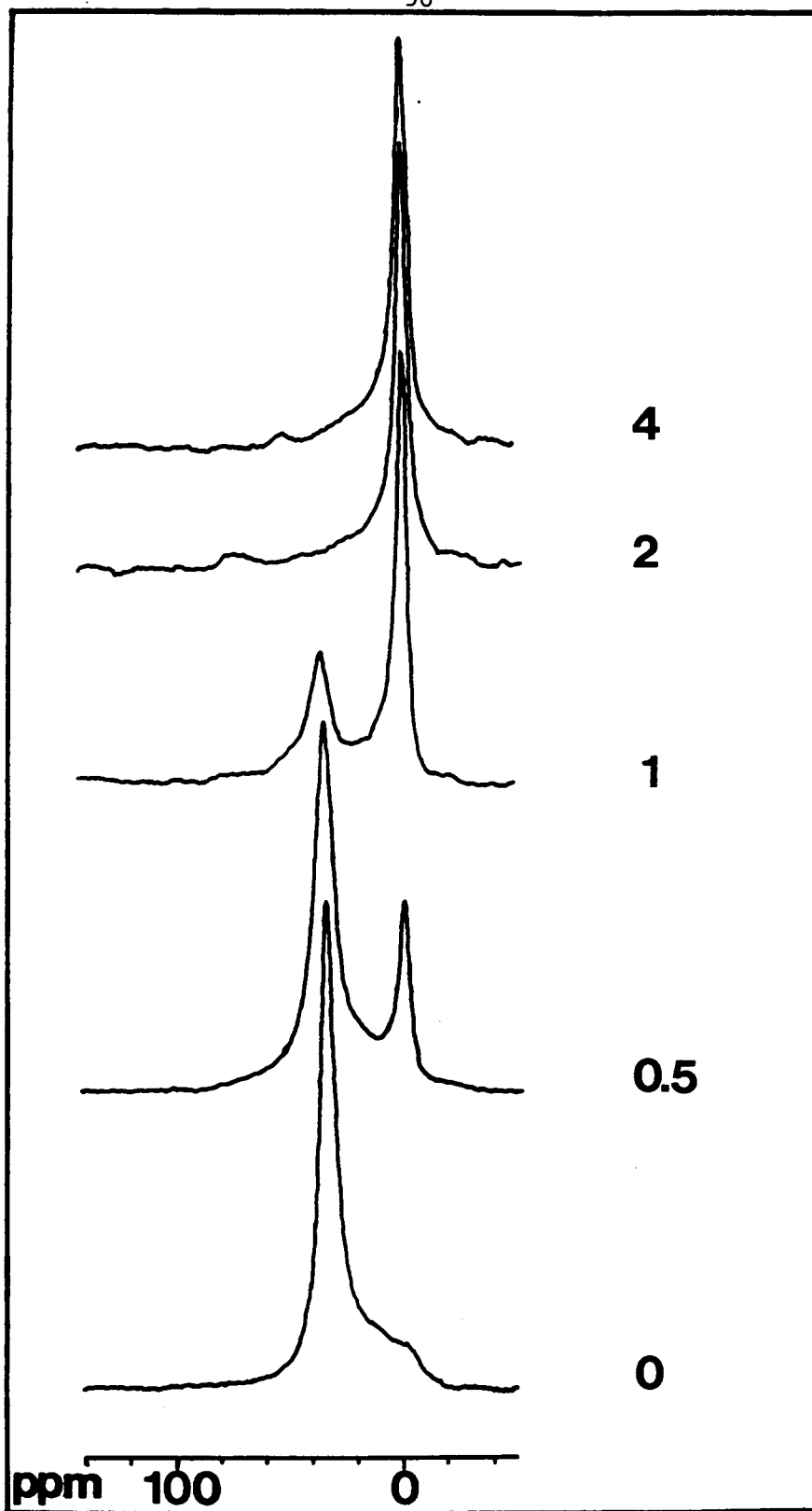


Figure II.13

Evolution du signal R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  d'une solution d'heptamolybdate de concentration  $0.78 \text{ mole.l}^{-1}$  en fonction de la quantité en grammes d'alumine  $\gamma_c$  ajoutés à cette solution



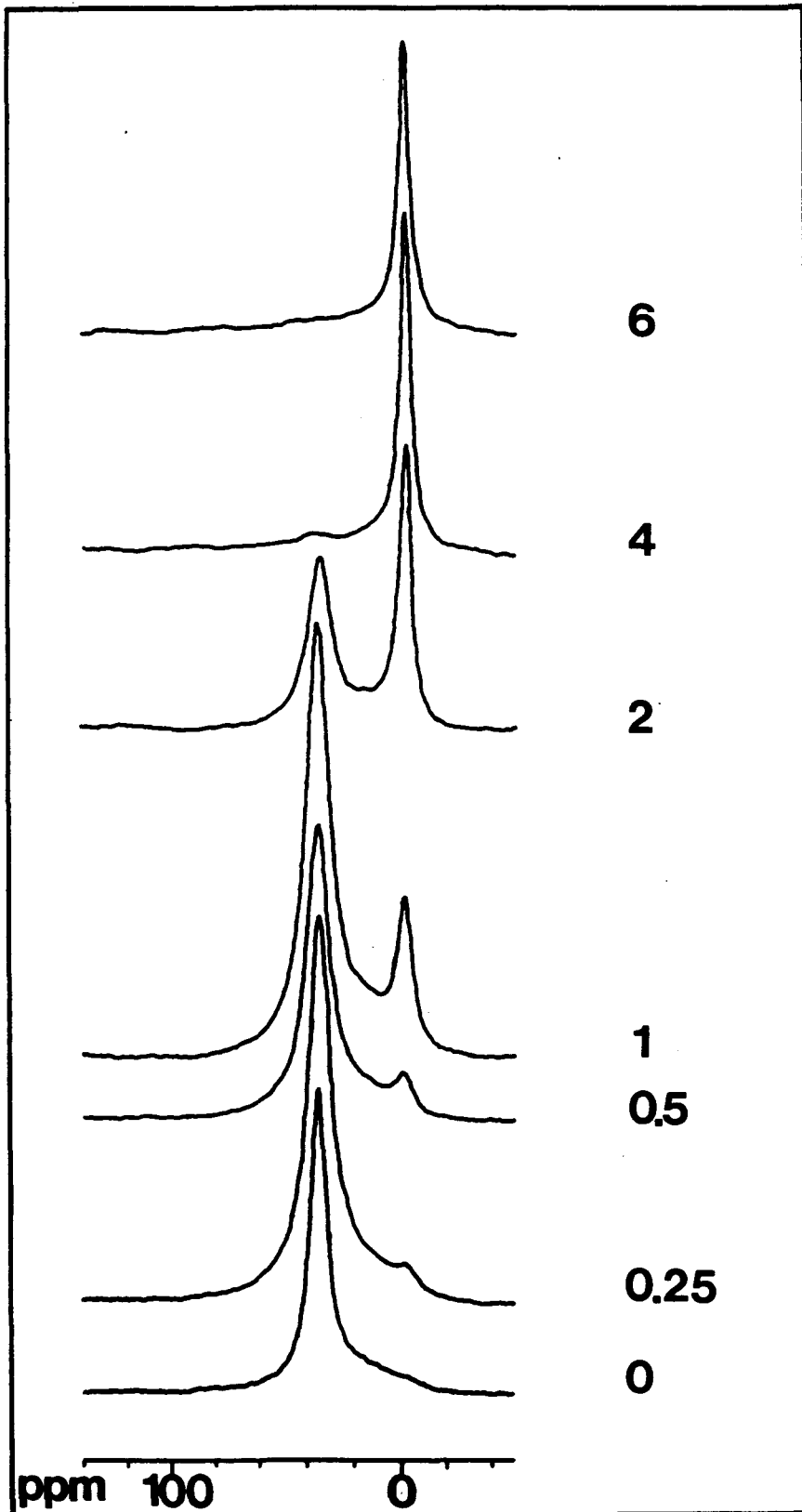


Figure II.14

Evolution du signal R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  d'une solution d'heptamolybdate de concentration 2 mole.l $^{-1}$  en fonction de la quantité en grammes d'alumine  $\gamma_c$  ajoutés à cette solution

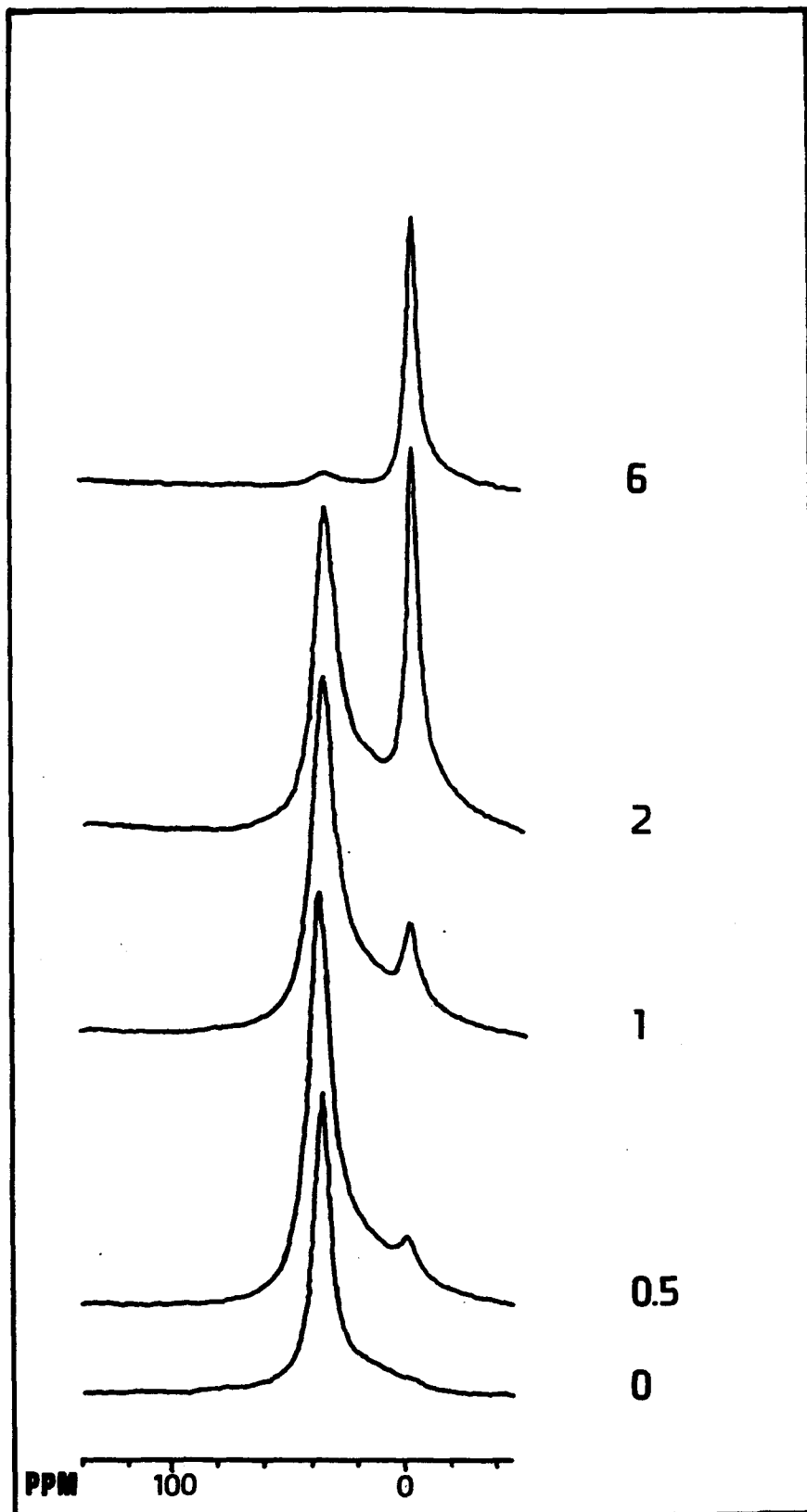


Figure II.15

Evolution du signal R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  d'une solution d'heptamolybdate de concentration 3.1 mole.l<sup>-1</sup> en fonction de la quantité en grammes d'alumine  $\gamma_c$  ajoutés à cette solution



on remplace  $\text{MoO}_4^{2-}$  par son expression issue de (1) on obtient :

$$\left[ \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \right] = \frac{CX}{(1 + 6 X)} \quad (\text{II.4})$$

de même :

$$\left[ \text{MoO}_4^{2-} \right] = \frac{C(1 - X)}{(1 + 6 X)} \quad (\text{II.5})$$

de plus, la constante de l'équilibre suivant :



s'exprime sous la forme :

$$K = 10^{57.7} = \frac{\left[ \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \right]}{\left[ \text{H}^+ \right]^8 \left[ \text{MoO}_4^{2-} \right]^7}$$

il vient donc :

$$\text{pH} = - \log \left[ \text{H}^+ \right] = - \log \left[ \left( \frac{X(1 + 6 X)^6}{10^{57.7} X C^6 (1 - X)^7} \right)^{1/8} \right] \quad (\text{II.6})$$

La **figure II.16** représente l'évolution du pH calculé pour les trois concentrations étudiées en fonction de la quantité d'alumine ajoutée. Il apparaît que la valeur de pH obtenue au voisinage de l'I.A.S. est d'autant plus élevée que la concentration initiale de la solution est élevée.

Nous avons tracé sur les **figures II.17, II.18 et II.19**, l'évolution de la concentration des deux espèces molybdène ainsi que la quantité de molybdène fixée après chaque ajout d'alumine. Dans les trois cas, nous observons des variations respectives identiques c'est-à-dire ; une diminution importante de la concentration en heptamère, l'apparition rapide de monomère dans la solution puis sa stagnation avec simultanément une augmentation de la quantité de molybdène déposée sur l'alumine. L'extrapolation de ces courbes à 8.8 g d'alumine ajoutée nous replacerait dans le cas de l'I.A.S.

L'adsorption du molybdène sur l'alumine fait chuter la concentration totale de celui-ci dans la solution. Cette concentration totale en molybdène est un paramètre important qui influence la répartition entre les deux espèces monomère et heptamère en solution. Nous pouvons ainsi comparer la répartition constatée expérimentalement en présence de l'alumine  $\gamma_c$  à celle calculée pour une solution à l'équilibre ayant la même concentration. Si nous trouvons une différence, elle sera forcément attribuée à l'effet tampon de l'alumine  $\gamma_c$ . En traçant la concentration en heptamère mesurée expérimentalement en fonction de la concentration en heptamère calculée (**figure II.20**), nous obtenons des courbes parallèles à la première bissectrice et très peu éloignées de celle-ci. La bissectrice est le lieu des points où l'effet tampon de l'alumine  $\gamma_c$  serait nul, puisque n'influençant pas l'équilibre des espèces en solution. Nous pouvons déduire de cette figure que, d'une part l'alumine  $\gamma_c$  a un effet tampon sur la solution restant dans ses pores et d'autre part que cet effet tampon est loin d'être prépondérant par rapport à l'effet induit par la diminution de la concentration du molybdène total en solution due à son adsorption.

L'effet tampon de l'alumine  $\gamma_c$  est plus faible que ce que nous pouvions imaginer mais existe tout de même et donc implique qu'une partie de l'heptamère se transforme en monomère dans la solution.

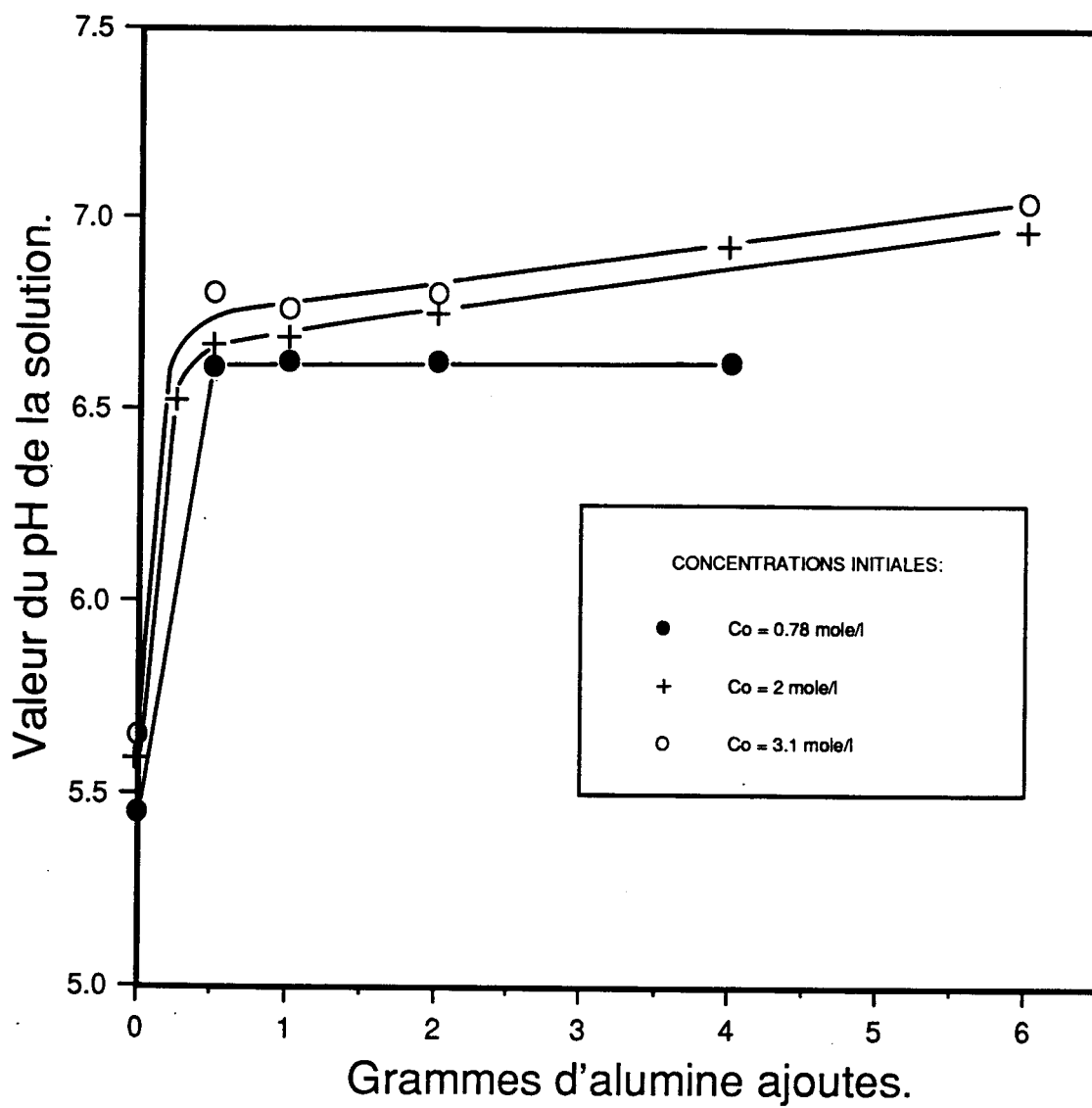


Figure II.16

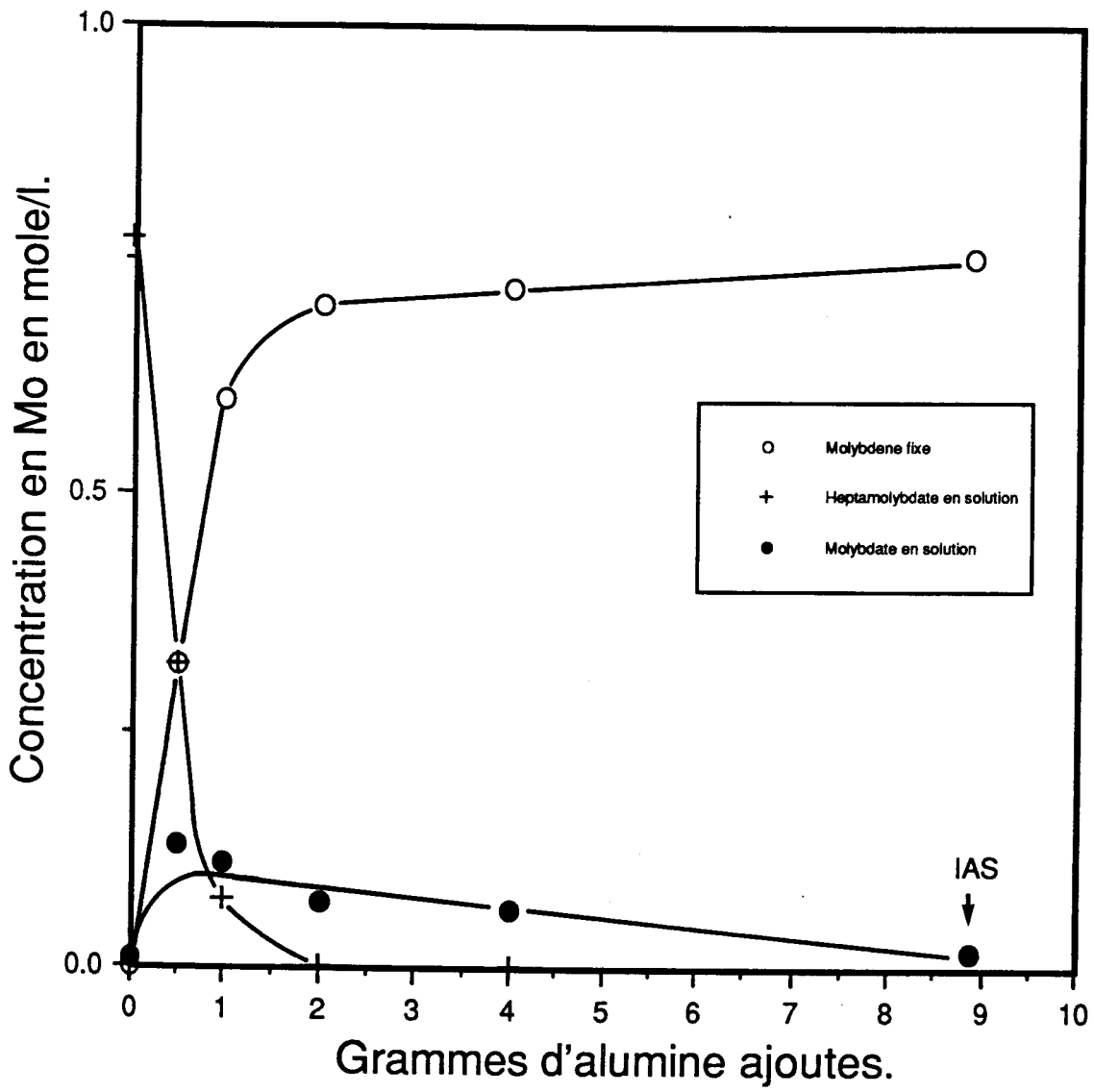


Figure II.17

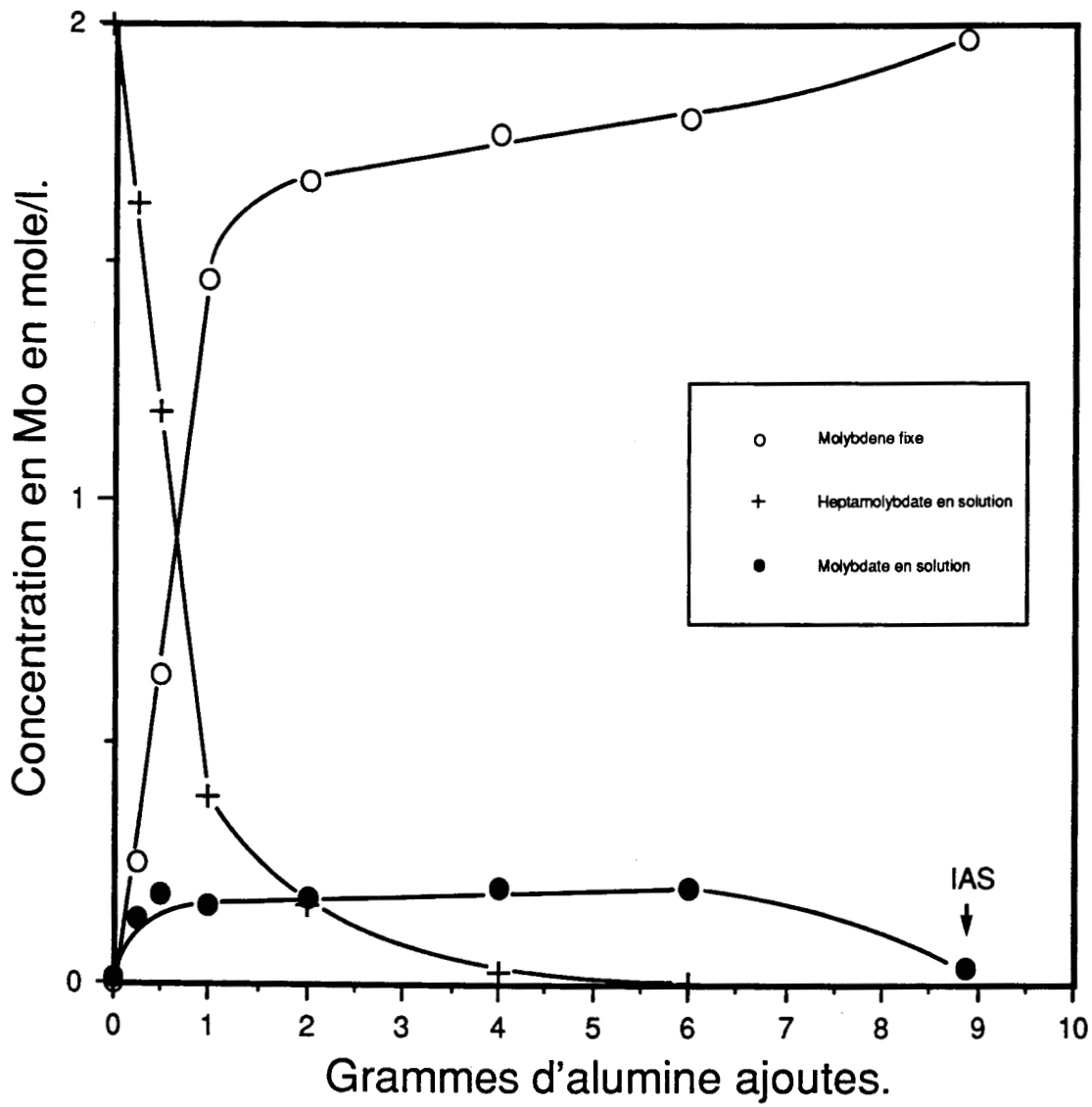


Figure II.18

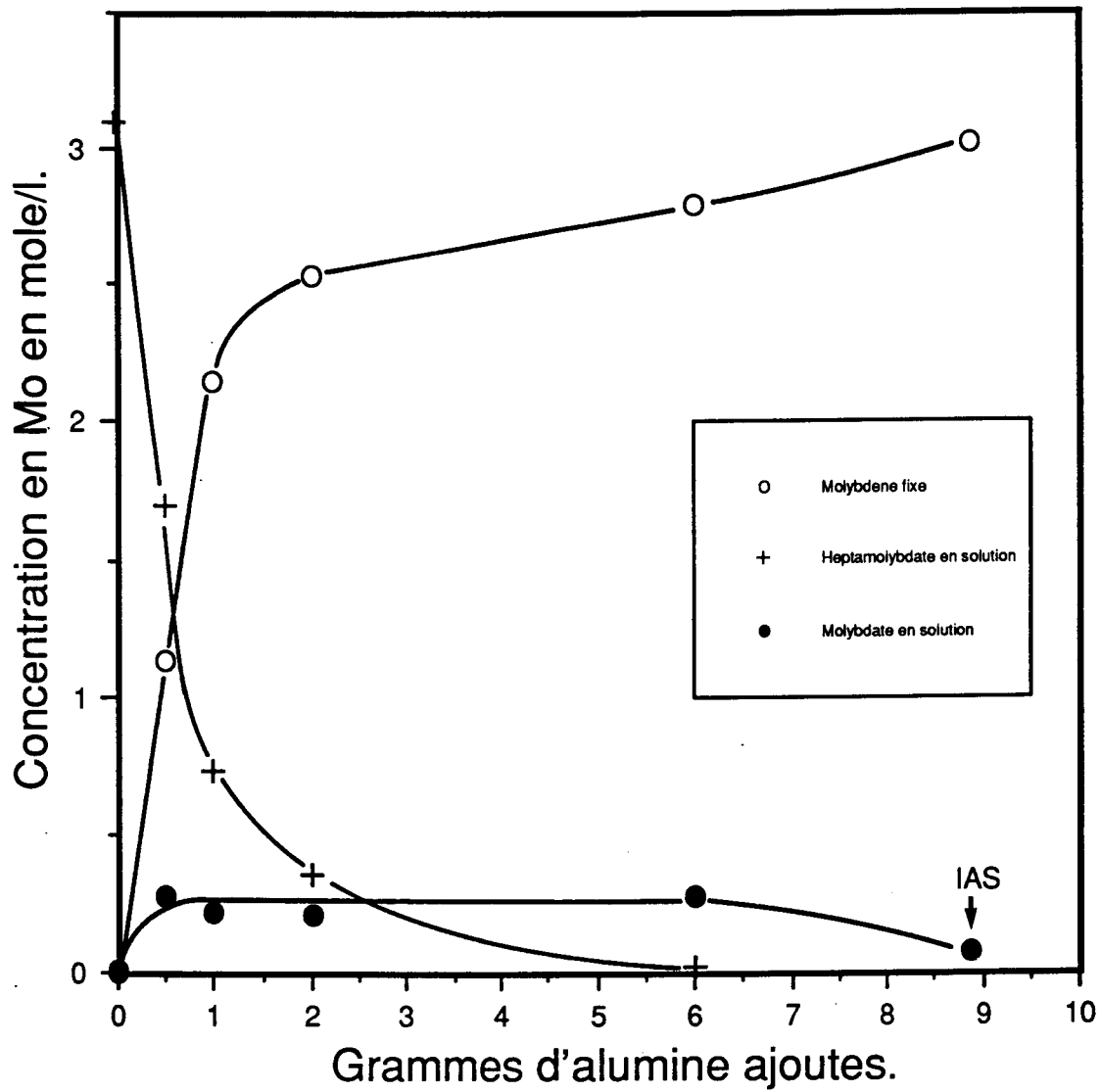


Figure II.19



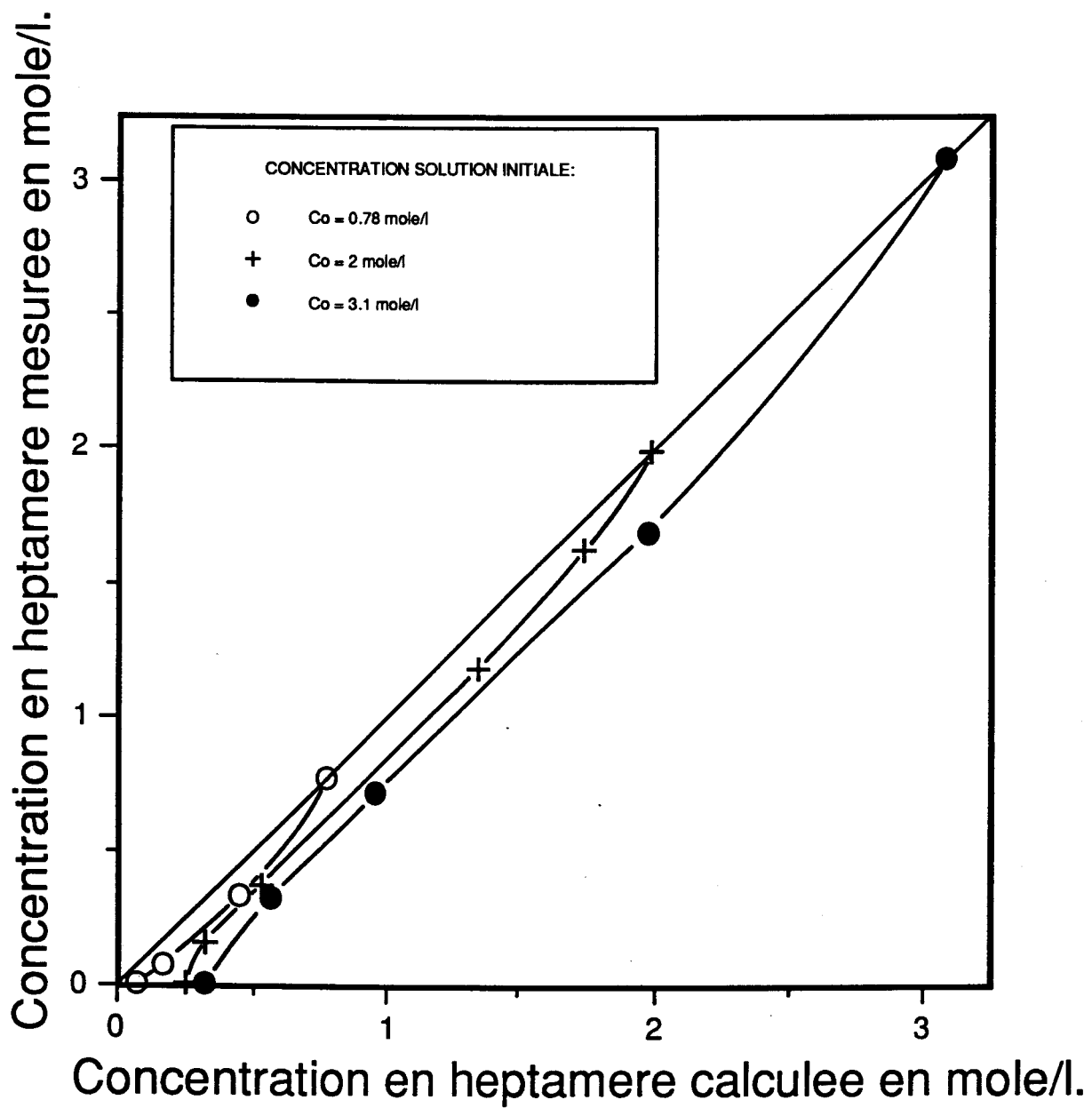
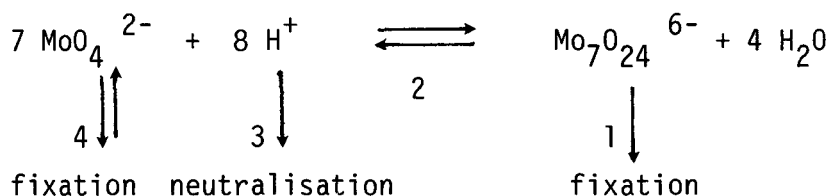


Figure II.20

Nous pouvons schématiser le phénomène de la manière suivante :



La diminution de la concentration en heptamolybdate peut se faire selon la voie 1 ou la voie 2 . La voie 1 correspond à l'adsorption directe de l'espèce heptamolybdate, la voie 2 au déplacement de l'équilibre vers la formation de l'espèce monomère. Cette dernière voie implique la neutralisation de l'acidité de la solution par l'alumine (effet tampon) et/ou l'adsorption de l'espèce monomère. Nos résultats expérimentaux ne nous permettent pas à priori de choisir entre la voie 1 et la voie 4 pour l'adsorption du molybdène. Cependant, la caractérisation des échantillons humides après I.A.S. par spectroscopie Raman montre la présence d'un mélange d'espèces monomères et heptamères adsorbées, donc la coexistence des deux voies. De plus, l'adsorption préférentielle de l'anion le plus chargé négativement est un fait établi (58). Nous pouvons supposer que l'adsorption du molybdène se fait principalement par la voie 1 , et regarder l'importance relative de la dépolymérisation (voie 2 ) dans les trois cas. Nous présentons pour cela sur la **figure II.21** l'évolution du rapport :

$$\gamma = \frac{[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]_{\text{éq.}} - [\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]_{\text{exp.}}}{[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]_{\text{éq.}}}$$

où l'indice exp. correspond à la concentration mesurée expérimentalement et l'indice éq. correspond à la concentration calculée pour une solution à l'équilibre en fonction de la quantité d'alumine ajoutée qui représente la proportion d'heptamère disparu par effet tampon. Celle-ci montre clairement que la dépolymérisation de l'heptamère (voie 2 ) intervient pour une quantité d'alumine ajoutée d'autant plus faible que la concentration initiale de la solution est faible. Le passage par la voie 2 implique une fixation du molybdène sous forme de monomère. Ainsi plus la concentration initiale de la solution augmente plus la proportion de molybdène fixée à l'état d'heptamère augmente. Ceci confirme les interprétations faites dans la littérature à ce sujet (2), (68).

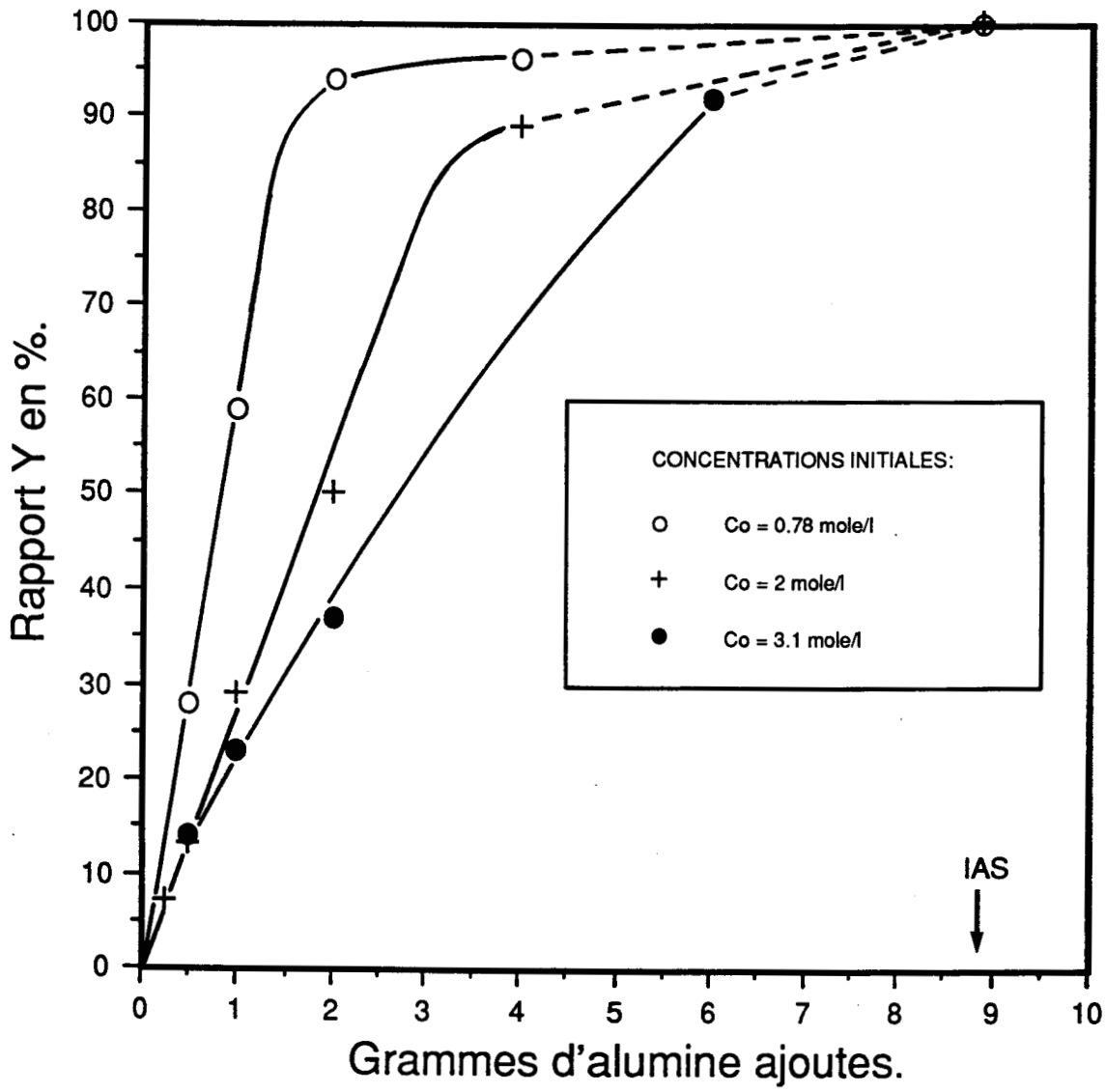


Figure II.21

### II.3 - ETUDE DU SECHAGE

---

Nous avons suivi le séchage à l'étuve ( $T = 110^{\circ}\text{C}$ ) de deux échantillons préparés par I.A.S. à l'aide de la spectroscopie R.M.N. On ne remarque rien de particulier si ce n'est la diminution du signal du monomère présent dans la solution qui se dépose sur le solide (**figure II.22**). Ces 2 % de molybdène restant dans la solution se retrouvent à la surface de l'alumine  $\gamma_c$  dans un temps relativement court de l'ordre de 20 minutes.

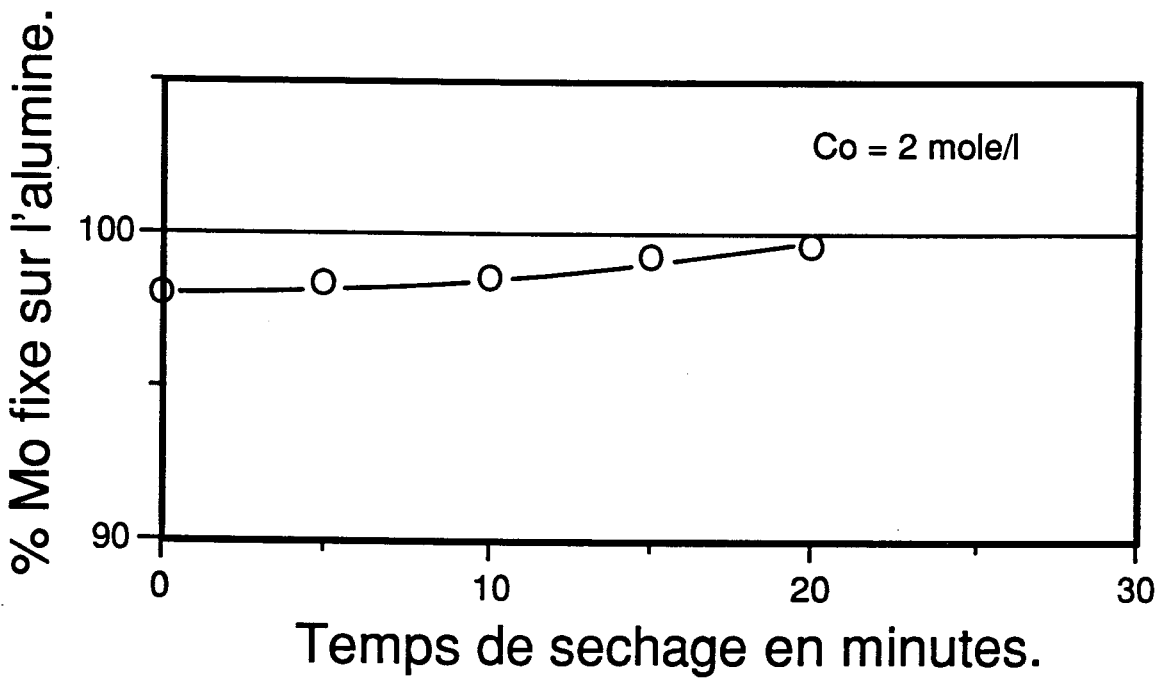
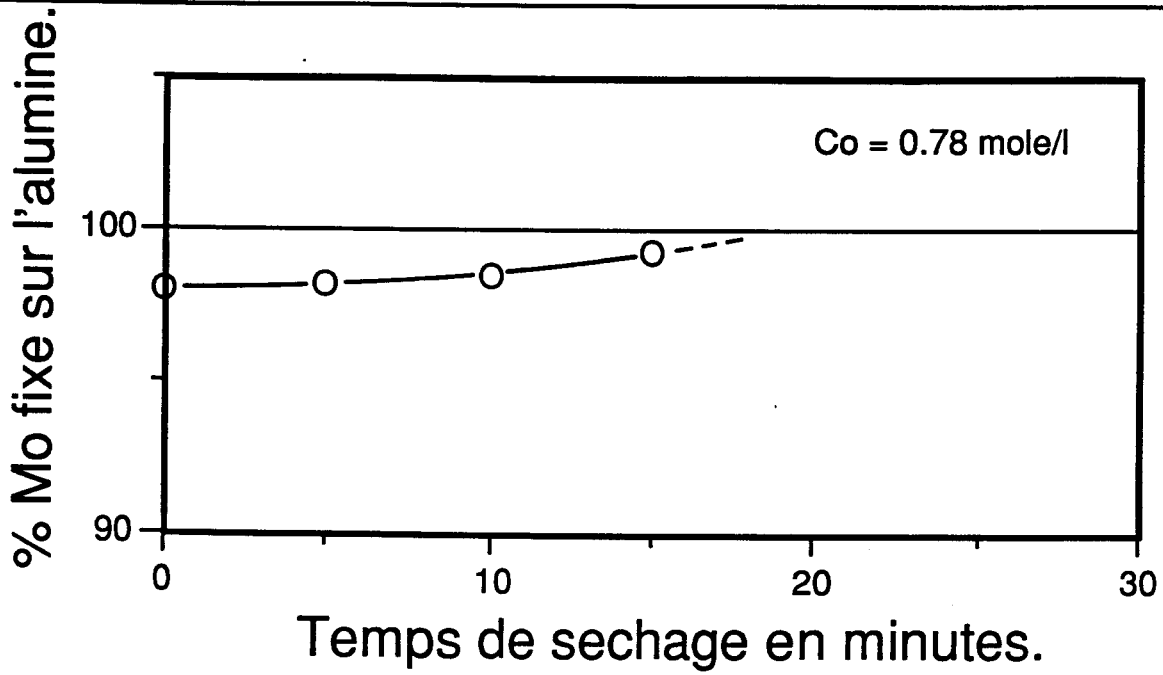


Figure II.22

## II.4 - CARACTERISATION DES PRECURSEURS OXYDES $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

### II.4.1 - Echantillons préparés

Pour cette étude nous avons préparé une série d'échantillons à teneur croissante en molybdène. Volontairement nous avons exploré la zone des teneurs assez élevées en vue de la caractérisation par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.)

La nomenclature utilisée donne directement la teneur en atomes de molybdène par  $\text{nm}^2$  de surface d'alumine. Ainsi l'échantillon noté 1Mo correspond à une teneur de 1 atome de molybdène. $\text{nm}^{-2}$  sur alumine  $\gamma_c$ . Le tableau ci-dessous donne la correspondance entre cette échelle de teneur pour une surface de  $250\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et celle en % poids  $\text{MoO}_3$  plus classiquement utilisée.

Echantillon	Teneur % pds $\text{MoO}_3$
0.5 Mo	2.9
1 Mo	5.7
2 Mo	10.7
2.6 Mo	13.5
2.9 Mo	14.9
3.5 Mo	17.4
4.6 Mo	21.7
4.9 Mo	22.8
6.8 Mo	29.1
7.4 Mo	30.8
8.8 Mo	34.6

#### II.4.2 - Etude de la dispersion du molybdène par S.P.X.

Les aspects techniques et théoriques de cette méthode d'analyse sont développés dans l'annexe C.

L'étude a été faite sur une large gamme de teneur en molybdène. Le calcul des énergies de liaison a été effectué en prenant le niveau 2p de l'aluminium comme référence à 74.8 eV. Les valeurs d'énergie ainsi trouvées et les rapports d'intensités obtenus se trouvent dans le **tableau II.11**. Les valeurs d'énergie de liaison sont en accord avec celles observées par différents auteurs (53), (54) sur des précurseurs oxydes comparables.

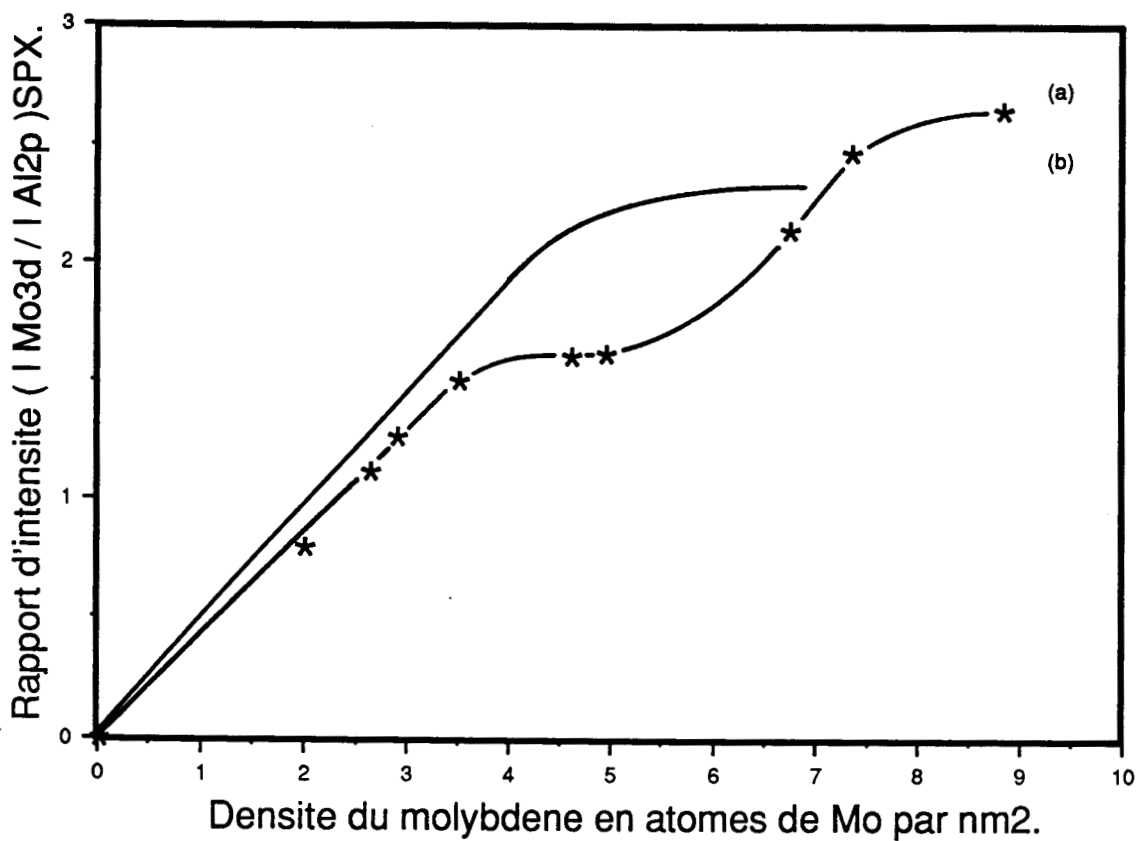
La représentation de la valeur du rapport  $(I_{Mo}/I_{Al})_{SPX}$  en fonction de la teneur en molybdène (**Figure II.23(a)**) montre une évolution en quatre parties. Afin d'interpréter qualitativement cette évolution globale du rapport d'intensité, nous avons tracé aussi l'évolution de l'intensité brute des niveaux 3d du molybdène et 2p de l'aluminium dont la signification n'est qu'indicative. En effet, cette mesure est soumise aux variations de la réponse du spectromètre au cours du temps et de la quantité d'échantillon irradiée, dont on s'affranchit lors de l'utilisation des rapports d'intensités. Ce risque a été toutefois minimisé en faisant les analyses sur une période courte où la source de rayons X et le détecteur d'électrons peuvent être considérés comme stables. De plus, le matériau de base étant toujours le même ( $\gamma_c Al_2O_3$ ), la quantité irradiée reste sensiblement la même.

L'intensité du niveau 3d du molybdène croît linéairement jusqu'au seuil de monocouche. Ceci montre que le molybdène ajouté est détecté et donc que sa dispersion à la surface de l'alumine est correcte. Simultanément, l'intensité du niveau 2p de l'aluminium reste constante puisque le molybdène bien dispersé ne masque pas ou peu la surface de l'alumine. Après le seuil de monocouche l'intensité du molybdène croît moins vite ce qui correspond au début de la formation d'agrégats de  $MoO_3$  mis en évidence par spectroscopie Raman.

Echantillon	C1s	O1s	Mo3d 5/2	(I Mo3d/I Al2p)SPX	(I O1s/I Al2p)SPX
2 Mo	284.9	531.7	233.1	0.79	4.98
2.6 Mo	284.9	531.6	233.0	1.12	5.45
2.9 Mo	284.9	531.7	233.1	1.13	5.70
3.5 Mo	284.6	531.5	233	1.45	5.53
4.6 Mo	284.9	531.6	233.1	1.58	5.39
4.9 Mo	284.9	531.8	233.3	1.62	5.24
6.8 Mo	284.9	531.5	233.1	2.16	6.02
7.4 Mo	284.9	531.8	233.1	2.46	5.94
8.8 Mo	284.8	531.9	233	2.64	6.17

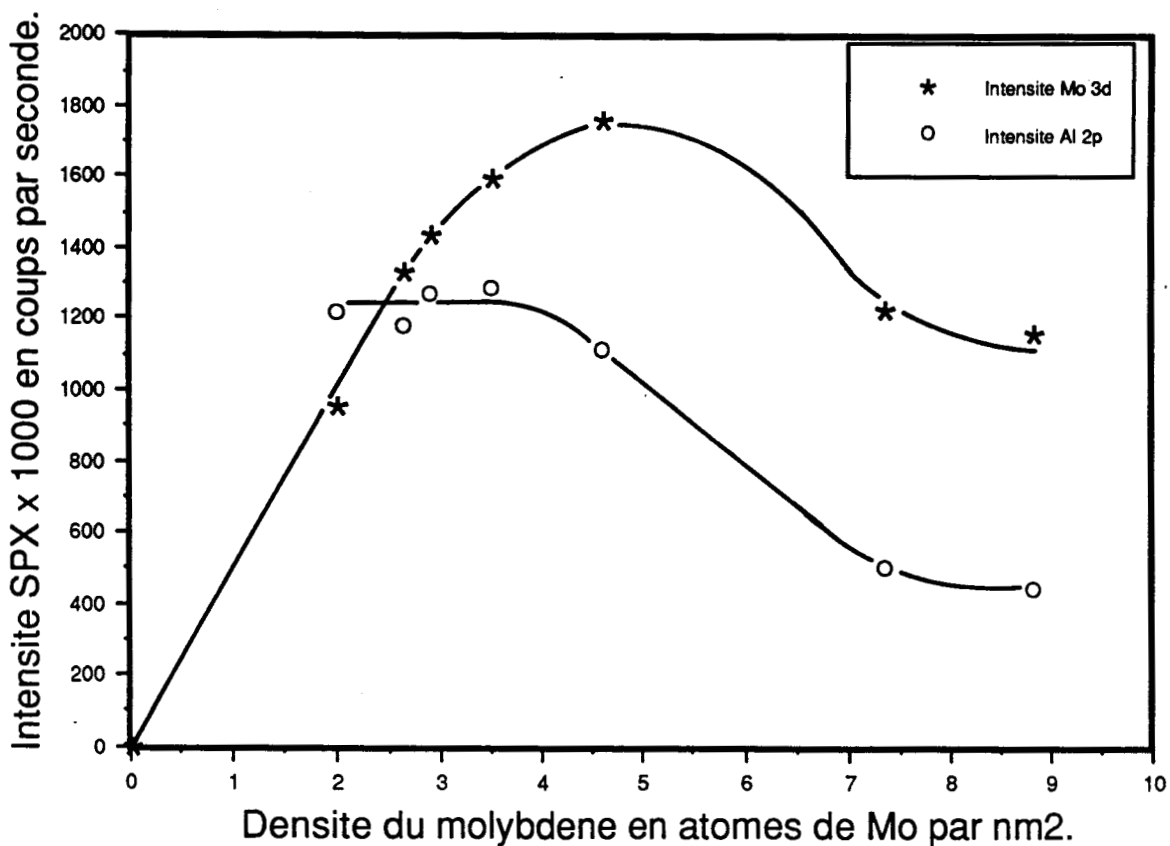
TABLEAU II.11





[SARRAZIN,FIGTHESE] FIGI123.LSD

Figure II.23



[SARRAZIN,FIGTHESE] FIGI123BIS.LSD

La relative stabilité du signal du molybdène s'explique par le fait que la spectroscopie S.P.X. est une technique de surface, et que lorsque la taille de l'agrégat devient supérieure au libre parcours moyen des électrons 3d du molybdène, certains atomes de coeur de la particule ne sont plus détectés. Cette teneur, l'intensité de l'aluminium diminue légèrement à cause de ces agrégats qui commencent à masquer la surface de l'alumine. La décroissance brutale des deux intensités que l'on observe ensuite, peut s'interpréter par un enrobage du grain par le  $\text{MoO}_3$  ou par la présence d'une phase précipitée non identifiée comme le proposent Van Veen et al. (70). Cet enrobage masque alors une grande partie de la surface de l'alumine ainsi qu'une partie du molybdène ayant réussi à diffuser dans le grain. Enfin, aux très fortes teneurs en molybdène l'intensité des deux signaux semble se stabiliser. Le  $\text{MoO}_3$  supplémentaire formé n'adhère plus à la surface du support, le signal de molybdène reste constant ainsi que le signal résiduel du niveau 2p de l'aluminium.

Ainsi l'évolution du rapport de ces deux intensités en fonction de la teneur en molybdène conduit à la courbe (a) de la figure II.23 dont les quatre domaines peuvent être décrits de la manière suivante :

- 0 à  $3.65 \text{ atMo.nm}^{-2}$  : bonne dispersion du molybdène
- $3.65$  à  $5.5 \text{ atMo.nm}^{-2}$  : début d'agrégation du  $\text{MoO}_3$
- $5.5$  à  $7.5 \text{ atMo.nm}^{-2}$  : enrobage des grains d'alumine par  $\text{MoO}_3$
- $7.5 \text{ atMo.nm}^{-2}$  et plus : saturation maximale absence d'interaction entre  $\text{MoO}_3$  et le support.

Il faut noter que le seuil de monocouche de notre alumine apparaît dans la zone de teneur où l'on observe par R.M.N. un accroissement de la quantité de molybdate résiduel dans la solution d'imprégnation. Celui-ci serait donc le précurseur du  $\text{MoO}_3$  n'interagissant plus avec le support.

La courbe (b) de la figure II.23, présente à titre de comparaison les résultats de Dufresne (54) sur le même type d'échantillons. Nous ne distinguons que deux zones puisque la gamme de teneur est plus restreinte. De plus, il existe une différence très nette entre les deux seuils de monocouche mesurés.

Cette remarque met l'accent sur les variations de qualité de fabrication des alumines industrielles, puisque ces deux supports diffèrent uniquement par leur numéro de lot de fabrication. La teneur en molybdène du catalyseur industriel étant inférieure aux seuils de monocouche mesurés, il n'y a pas eu de différence de performance notable entre les deux catalyseurs finis. Bien que longue à mettre en oeuvre, la mesure du seuil de monocouche par S.P.X peut s'avérer utile dans le cadre du diagnostic de la qualité d'un lot d'alumine.

#### II.4.3 - Etude par Infra-Rouge de l'interaction molybdène-alumine $\gamma_c$

Comme nous l'avons rappelé au Chapitre I la spectroscopie Infra-Rouge est un outil bien adapté à l'étude des groupements hydroxyles de surface de l'alumine  $\gamma_c$ . Nous espérons, par leur observation, connaître de manière quantitative leur interaction avec le molybdène déposé. Ainsi, un programme de décomposition de spectre a été utilisé afin de rendre la méthode quantitative. L'étude du choix des conditions opératoires d'enregistrement, ainsi que la méthode de décomposition des spectres sont présentées dans l'annexe D. Celles-ci nous amènent à traiter nos échantillons à 450°C sous vide pendant 1 nuit avant l'enregistrement du spectre.

Dans ces conditions nous obtenons pour l'alumine  $\gamma_c$  le spectre de la **figure II.24**. Ce dernier laisse apparaître cinq bandes ce qui est en accord avec les spectres présentés dans la littérature (27) (105) (106). Plus précisément, il est composé d'une bande double et intense à 3695  $\text{cm}^{-1}$ , d'une bande intense à 3730  $\text{cm}^{-1}$ , d'une bande peu intense à 3770  $\text{cm}^{-1}$  et d'un épaulement à 3795  $\text{cm}^{-1}$ . Dans ce qui suit nous utiliserons la terminologie de Knözinger (24), issue de l'échelle de basicité relative qu'il a associé à la valeur du nombre d'onde :

- 3795 $\text{cm}^{-1}$	} hydroxyles basiques ( $I_b, I_a$ )
- 3770 $\text{cm}^{-1}$	
- 3730 $\text{cm}^{-1}$	hydroxyles neutres ( $II_b$ )
- 3695 $\text{cm}^{-1}$	hydroxyles acides ( $II_a, III$ )

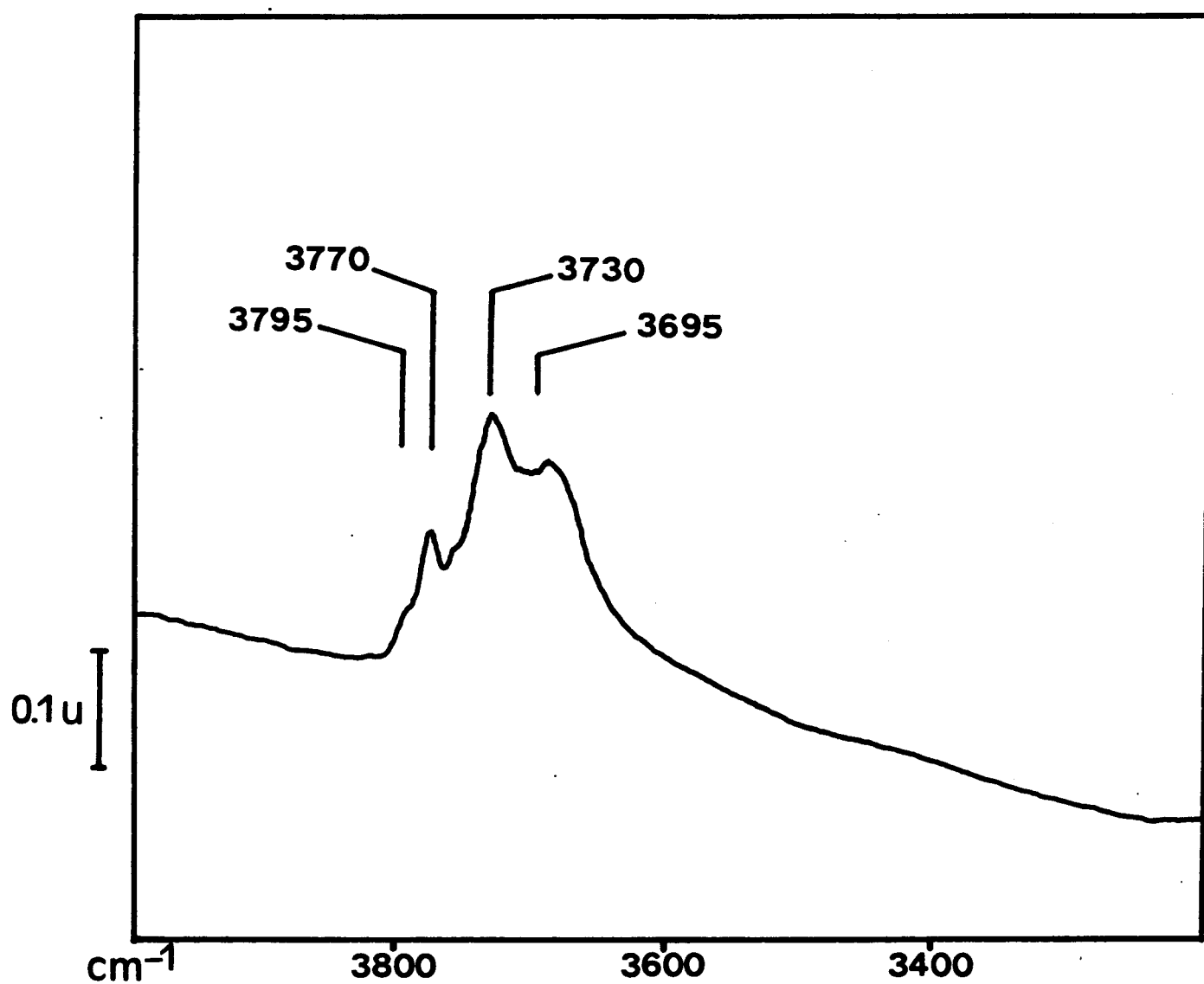


Figure II.24

Spectre Infra-Rouge de l'alumine  $\gamma$  c

Afin de caractériser l'interaction du molybdène avec ces hydroxyles de surface, nous avons étudié une série à teneur en molybdène croissante préparée par I.A.S.

La gamme de teneur s'étend de 0.05 à 2 atomes de molybdène par  $\text{nm}^2$ . Au delà, la pastille d'échantillon devient opaque au rayonnement Infra-rouge, et il devient impossible d'enregistrer le spectre. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure II.25**.

La diminution très marquée de l'intensité globale du spectre s'explique par le phénomène d'opacification de la pastille avec la teneur croissante en molybdène. On remarque très clairement qu'il y a une diminution préférentielle de l'intensité des bandes des hydroxyles basiques. Afin de détailler l'évolution bande par bande les spectres ont été décomposés. Les valeurs des surfaces de raies obtenues sont indiqués dans le **tableau II.12**. Il faut noter que l'accès à ces valeurs pour la bande à  $3795 \text{ cm}^{-1}$  montre les limites de la technique puisque les erreurs relatives peuvent atteindre plus de 50 %. En fait, il sera souhaitable de considérer sous le terme : hydroxyles basiques, la somme des deux surfaces ( $S_{3795} + S_{3770}$ ) sans chercher à les différencier. Afin de nous dégager des coefficients de réponse spécifiques de chacun des hydroxyles nous présentons les résultats sous la forme de la proportion d'une bande  $i$  donnée par rapport au signal total, exprimée en pourcent :

$$I_{\text{bande } i} = \frac{S_{\text{bande } i}}{\sum_i S_{\text{bande } i}} \quad (\text{II.7})$$

Ceci nous permet de tracer l'évolution de chacune des bandes ou d'un groupe de bandes en fonction de la teneur en molybdène (**figure II.26**).

La proportion du groupe de bandes haute-fréquences ( $3795, 3770 \text{ cm}^{-1}$ ) diminue avec l'ajout de molybdène. Ceci montre que les hydroxyles basiques sont impliqués dans l'interaction existante entre les espèces molybdiques et la surface de l'alumine  $\gamma_c$ . La proportion des hydroxyles neutres reste constante jusqu'à une teneur de  $1 \text{ at.Mo.nm}^{-2}$  puis décroît pour des teneurs supérieures.

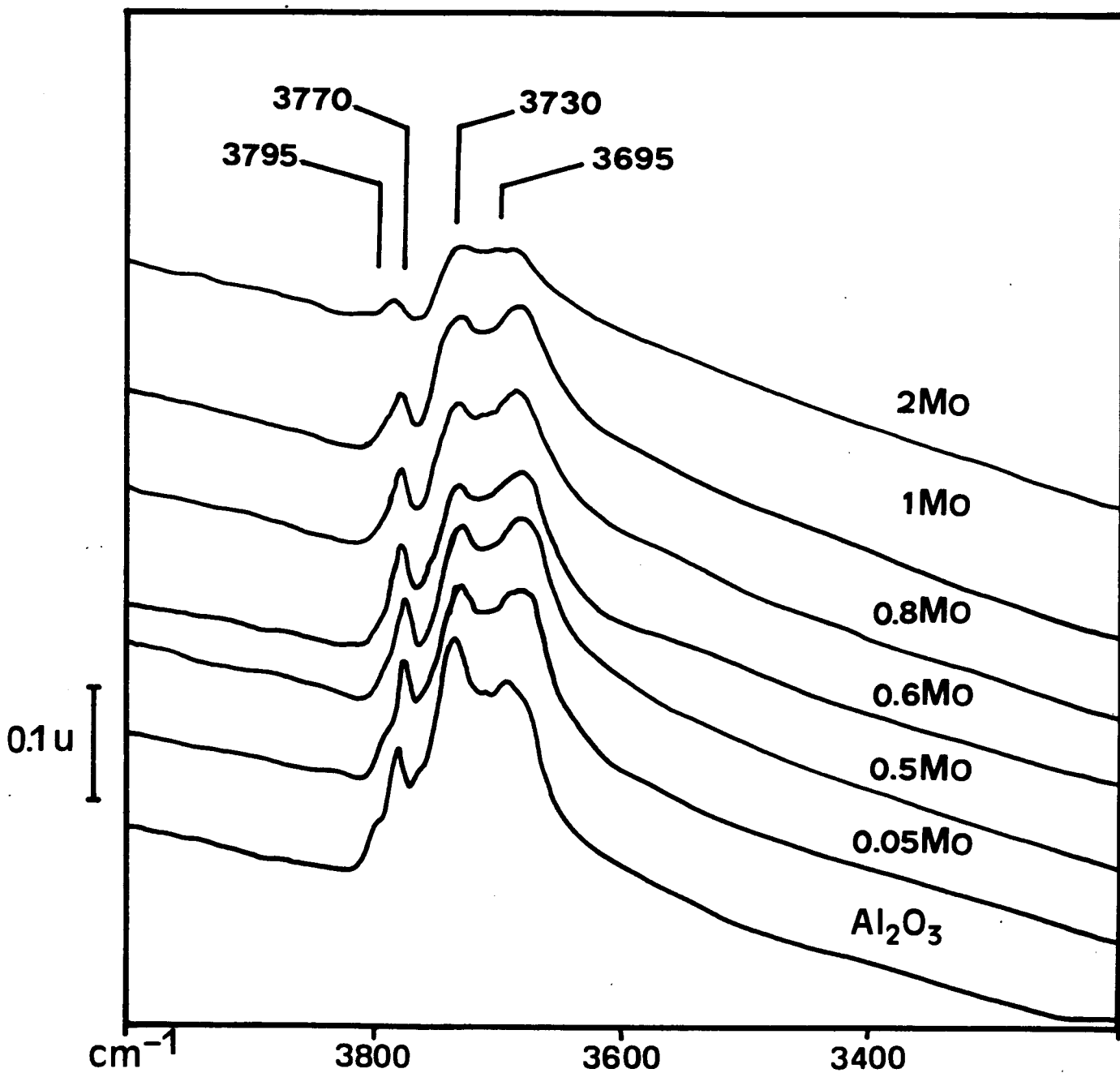


Figure II.25

Evolution du spectre IR de l'alumine  $\gamma_c$  avec la  
teneur en molybdène

Echantillon	S*3795	S*3770	S*3730	S*3695
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ <sub>c</sub>	26±5	285±29	619±16	944±80
0.05 Mo	24±5	211±18	502±24	899±39
0.5 Mo	14±4	149±8	428±10	794±32
0.6 Mo	5.8±2	153±9	397±7	819±31
0.8 Mo	5.6±2	115±6	319±6	788±30
1.0 Mo	6.7±3	65±14	345±14	683±48
2.0 Mo	0.0	28±3	98±10	525±70

\* Unité = (cm<sup>-1</sup> X DO) pour 20 mg d'échantillon

TABLEAU II.12

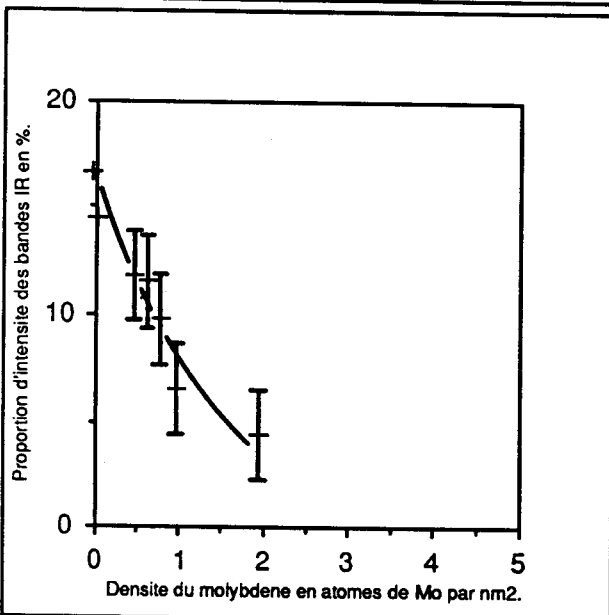
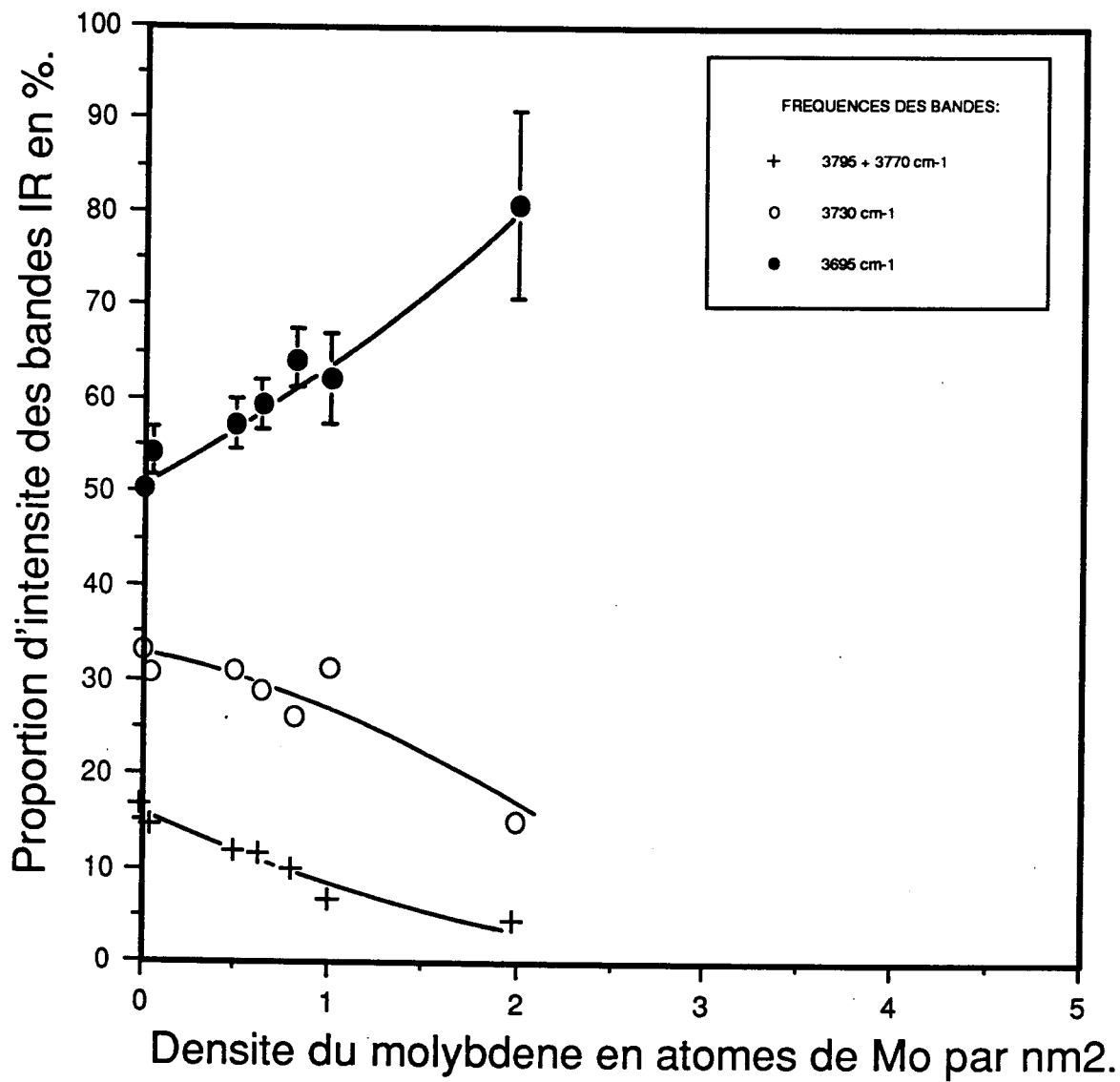


Figure II.26

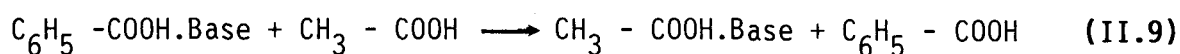
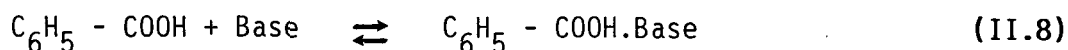


Il semble donc que ces hydroxyles neutres (voisins des hydroxyles basiques sur les faces (110) de l'alumine  $\gamma_c$ ) soient légèrement impliqués dans l'interaction au-delà d'une teneur de 1 at.Mo.nm<sup>-2</sup>. Les hydroxyles acides, quant à eux, voient leur proportion augmenter de manière importante. Il est possible que des hydroxyles liés aux espèces molybdène déposées présentent une fréquence de vibration analogue aux hydroxyles acides de l'alumine  $\gamma_c$ . Cependant, il convient de souligner que l'erreur commise lors du calcul de la surface de cette bande est la plus importante, puisqu'il s'agit d'une bande large qui, de plus, est proche de la bande caractéristique des OH de l'eau résiduelle qui interfère lors de la décomposition (voir annexe D). Il semble donc difficile de tirer des conclusions sur l'évolution de l'intensité de cette bande dans de telles conditions. Malheureusement, on ne peut observer des échantillons de teneur supérieure en molybdène car nous voyons qu'à une teneur de 2 at.Mo.nm<sup>-2</sup> tous les sites basiques ne sont pas occupés et il aurait été intéressant de savoir si leur disparition complète coïncidait avec la valeur du seuil de monocouche déterminée par S.P.X. Nous verrons un peu plus loin comment, par une autre technique, nous obtenons finalement cette information.

#### II.4.4 - Dosage chimique des sites basiques forts résiduels

La mise en évidence de l'importance des sites basiques de l'alumine  $\gamma_c$  pour la fixation des espèces molybdiques, nous a amené à mettre en oeuvre une technique chimique de dosage de la basicité d'un solide. Cette dernière doit être complémentaire de l'étude Infra-Rouge puisqu'elle nous donnera la mesure absolue de la densité des sites basiques.

La méthode utilisée est issue des travaux de Vit et al. (89). Elle consiste à faire réagir un acide faible (acide benzoïque) en solution dans le méthanol avec la surface du solide puis, à l'aide d'un acide plus fort (acide acétique), à déplacer l'acide benzoïque fixé pour le doser par spectrophotométrie U.V. Le schéma global peut se résumer de la manière suivante :

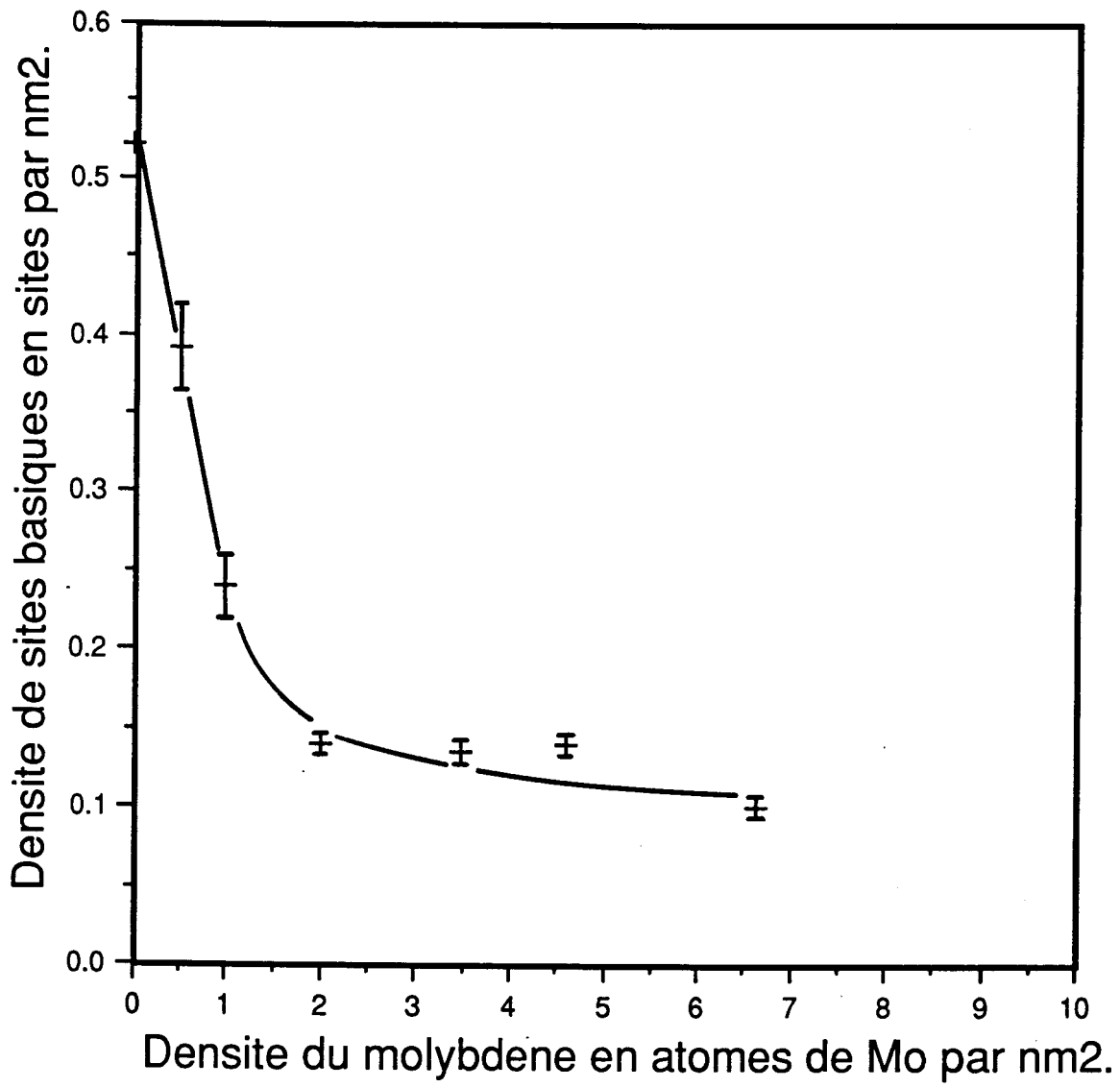


Le dosage de la quantité d'acide benzoïque désorbé dans l'équation II.9 permet de calculer la densité de sites basiques par unité de surface de solide. Une présentation plus détaillée de la mise en pratique de cette méthode est donnée en annexe E. L'étude d'une série d'échantillons à teneur croissante en molybdène nous a permis de connaître l'évolution de la densité de sites basiques restant après adsorption du molybdène (**figure II.27**).

Ces sites basiques disparaissent rapidement lorsque la teneur en molybdène croît, puis ils se stabilisent pour des teneurs supérieures à 2 at.Mo.nm<sup>-2</sup>. 20 % de ces sites ne sont donc pas affectés par le recouvrement en molybdène même pour des teneurs supérieures à la monocouche.

La valeur de 0.52 sites basiques.nm<sup>-2</sup> obtenue pour l'alumine  $\gamma_c$  est à rapprocher de la valeur de 0.3 sites nm<sup>-2</sup> trouvée par différents auteurs lors de l'imprégnation de molybdène à l'équilibre (I.A.E.) (voir chapitre I § I.4.2). Il apparaît donc que seule une partie des sites basiques intervient dans le cas d'une imprégnation à l'équilibre. D'autre part, cette valeur de 0.52 sites basiques.nm<sup>-2</sup> est en accord avec le nombre de charges positives que l'alumine  $\gamma_c$  peut développer à sa surface en milieu aqueux et à pH acide soit : 0.6 charges positives.nm<sup>-2</sup>.

La courbe obtenue sur la **figure II.27** est tout à fait similaire à celle représentant l'évolution de l'intensité relative du groupe de bandes infra-rouge haute fréquence des hydroxyles basiques de la figure II.26. La **figure II.28** illustre en effet la proportionnalité entre les résultats des deux types de mesure : dosage chimique et dosage I.R. Ceci confirme donc que la densité des hydroxyles de type basique correspond à la densité des charges positives de surface susceptibles d'interagir avec les anions du molybdène en solution. Seuls 20 % de ces sites n'interagiraient pas.



[SARRAZIN.FIGTHESE] FIG127.LSD

Figure II.27

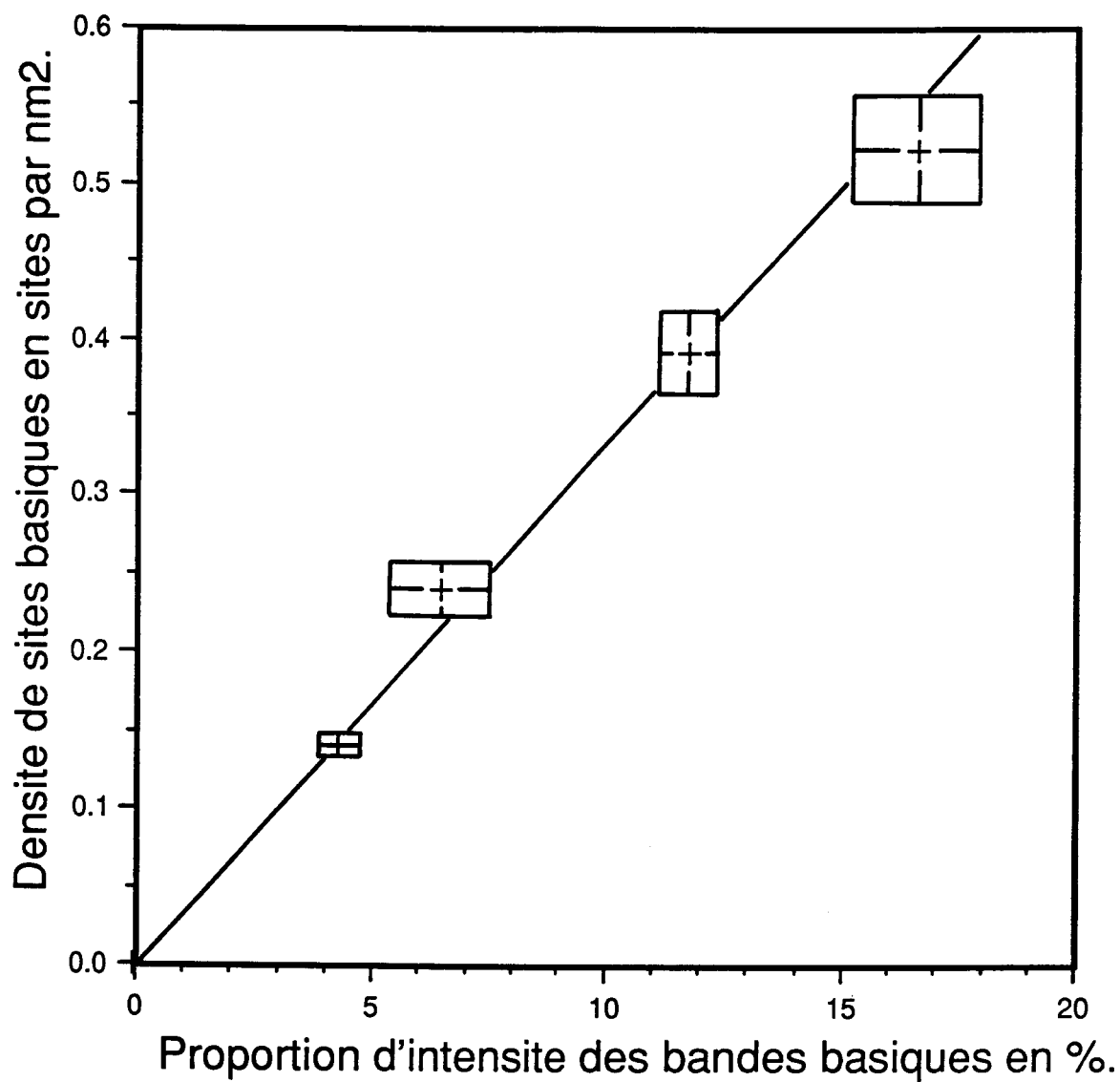


Figure II.28

Corrélation entre l'intensité des bandes IR des hydroxyles  
basiques et la densité de sites basiques dosés

#### II.4.5 - Etude par R.M.N. du molybdène du précurseur oxyde remouillé

Nous avons étudié l'influence du remouillage de précurseurs oxydes calcinés à 350°C par la technique utilisée au paragraphe II.2.1. L'objectif de cette expérience était de savoir qualitativement s'il est possible sur un précurseur d'extraire le molybdène déposé par hydrolyse des liaisons formées au cours de la calcination entre les anions molybdates et l'alumine  $\gamma_c$ .

Afin de cerner l'influence du pH de l'eau de remouillage, nous avons doublé l'expérience en effectuant un remouillage à l'eau distillée (pH = 6,5) et un autre avec une eau ammoniacale (pH = 11).

Les résultats obtenus sont les suivants :

Echantillon	pH eau	Espèce en solution
2.7 Mo	6.5	non détectée
2.0 Mo	11	$\text{MoO}_4^{2-}$

Le point isoélectrique de l'alumine  $\gamma_c$  se trouve entre les deux valeurs de pH utilisées. Les résultats observés sont très différents selon que le pH est supérieur ou inférieur au point isoélectrique. Il apparaît que lors du remouillage avec une eau ayant un pH inférieur au point isoélectrique de l'alumine  $\gamma_c$ , nous ne détectons pas de molybdène dans la solution.

A l'inverse une eau de remouillage basique permet l'obtention d'un signal R.M.N. caractéristique de l'espèce  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Ces observations s'interprètent

facilement si l'on suppose une interaction électrostatique entre les anions extraits de la surface et l'alumine  $\gamma_c$ . A pH acide la surface de l'alumine  $\gamma_c$  se charge positivement, les anions sont donc retenus et la spectroscopie R.M.N. ne détecte aucun signal dans la solution. A pH basique la charge de surface est négative et les anions extraits non retenus migrent vers la solution, d'où l'apparition d'un signal R.M.N..

## CONCLUSION

---

La Résonance Magnétique Nucléaire du molybdène-95 est un outil adapté à l'étude de l'étape d'imprégnation d'un support tel que l'alumine  $\gamma_c$ .

Ainsi nous avons mis en évidence que 97 % du molybdène introduit par la solution d'imprégnation est déposé sur la surface au cours de cette étape initiale.

La solution restant dans les pores de l'alumine  $\gamma_c$  contient exclusivement l'espèce monomère  $\text{MoO}_4^{2-}$  jusqu'à une teneur globale de l'échantillon proche de 30 % poids  $\text{MoO}_3$ . Cet effet est essentiellement dû à l'adsorption importante du molybdène qui diminue la concentration de celui-ci dans la solution et favorise la formation de l'espèce monomère. Le caractère amphotère de l'alumine  $\gamma_c$  (effet tampon sur la solution) n'intervient qu'en second lieu et ceci d'autant moins que la solution d'imprégnation est concentrée en molybdène. L'observation de l'étape de séchage n'a pas mis en évidence de modification de l'espèce molybdène dans la solution contenue dans les pores.

L'analyse des paramètres du signal R.M.N. du monomère restant dans la solution montre que son interaction avec la surface de l'alumine  $\gamma_c$  est forte jusqu'à une teneur de l'échantillon de 14 % poids  $\text{MoO}_3$  et qu'elle devient négligeable pour des teneurs supérieures.

L'influence de la valeur du pH de la solution d'imprégnation déterminée dans le cas de l'imprégnation à sec est en accord avec les résultats de la littérature obtenus dans le cas de l'imprégnation à l'équilibre. Pour les deux techniques d'imprégnation, il y a augmentation de la quantité de molybdène adsorbée lorsque la valeur du pH de la solution diminue. De plus, à pH basique, l'interaction entre le monomère en solution et la surface de l'alumine  $\gamma_c$  est faible. Ceci confirme le caractère électrostatique de l'interaction.





L'étude simultanée de nos échantillons humides par spectroscopie Raman montre qu'il convient d'être prudent lors de l'interprétation quantitative de tels résultats.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X permet une mesure assez fine de la capacité du support à disperser le molybdène. Nous avons ainsi mis en évidence une différence notable entre deux lots de fabrication différents de l'alumine  $\gamma_c$ . La valeur de seuil de monocouche de notre alumine correspond à la valeur de teneur en molybdène où la force de l'interaction entre la solution d'imprégnation et celle-ci devient faible. Ainsi le molybdate résiduel serait le précurseur du  $\text{MoO}_3$ .

Nous avons montré de manière semi-quantitative par spectroscopie Infra-Rouge que les hydroxyles basiques de la surface de l'alumine  $\gamma_c$  interagissaient préférentiellement. Cependant, il semble difficile de les faire disparaître totalement même aux teneurs élevées en molybdène. L'utilisation d'une méthode de dosage chimique des sites basiques forts nous a permis de les dénombrer. Les valeurs trouvées sont de l'ordre de grandeur attendu. Là encore, nous constatons que le molybdène déposé ne sature pas tous les sites. Le dosage chimique et la technique Infra-rouge identifient le même type de sites comme le montre le bon accord entre leurs résultats.

Les quelques essais de remouillage d'échantillons calcinés, étudiés par R.M.N. confortent le modèle d'interaction électrostatique en solution.



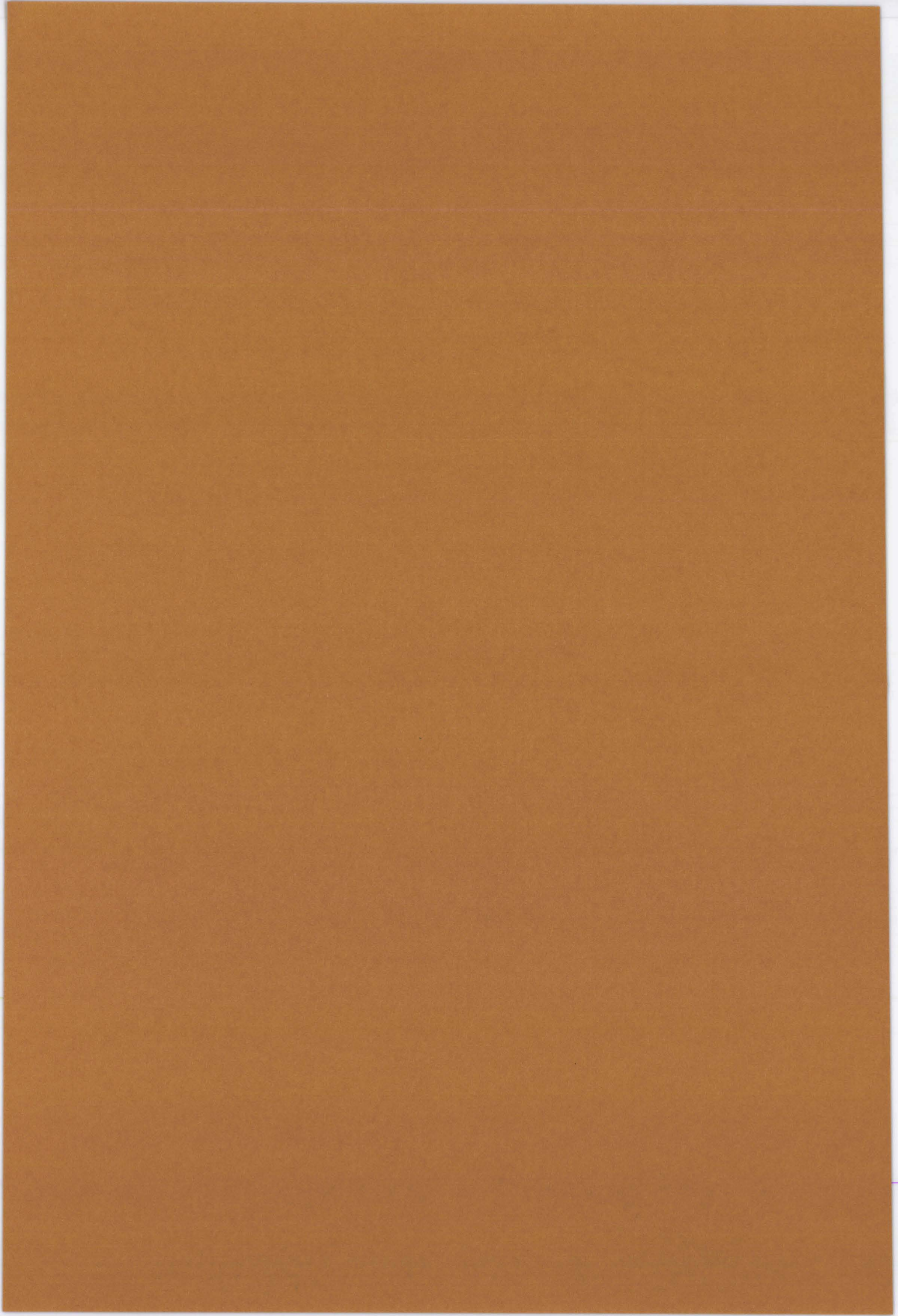
CHAPITRE III

CARACTERISATION DES SILICE-ALUMINES

.....

PREPAREES PAR GREFFAGE

.....



## CHAPITRE III

## CARACTERISATION DES SILICE-ALUMINES PREPAREES PAR GREFFAGE

INTRODUCTION

---

III.1 - MODIFICATION DE LA SURFACE DE L'ALUMINE PAR GREFFAGE DE SILICIUMIII.2 - CARACTERISTIQUES TEXTURALES

III.2.1 - Echantillons étudiés

III.2.2 - Aire spécifique

III.2.3 - Volume poreux

III.2.4 - Répartition poreuse

III.2.5 - Répartition du silicium dans le grain d'alumine

III.3 - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGEIII.4 - DOSAGE DES SITES BASIQUES FORTS RESIDUELSIII.5 - DOSAGE DE L'ACIDITE PAR THERMODESORPTION D'AMMONIACIII.6 - ETUDE DE LA DISPERSION DU SILICIUM PAR SPECTROSCOPIE SPXCONCLUSION

---



## INTRODUCTION

---

Le but de ce chapitre est de caractériser une série de silice-alumines "greffées". Il s'agit d'échantillons d'alumine  $\gamma_c$  modifiés en surface par du silicium. La voie d'obtention de ces solides est la voie organique à partir du tétraéthoxysilane qui réagit avec les hydroxyles de surface de l'alumine. Cette dernière propriété est celle qui nous intéresse en premier lieu, puisqu'elle doit nous permettre de mieux connaître la nature des sites de surface de l'alumine et leur nombre que l'on peut contrôler.

Après avoir présenté les échantillons, nous étudierons leurs caractéristiques texturales afin de cerner l'influence du greffage sur celles-ci.

Nous passerons ensuite à l'étude de l'effet de l'interaction du silicium avec les hydroxyles de surface de l'alumine vue par spectroscopie Infra-Rouge, puis au dosage chimique du caractère acido-basique de ces solides.

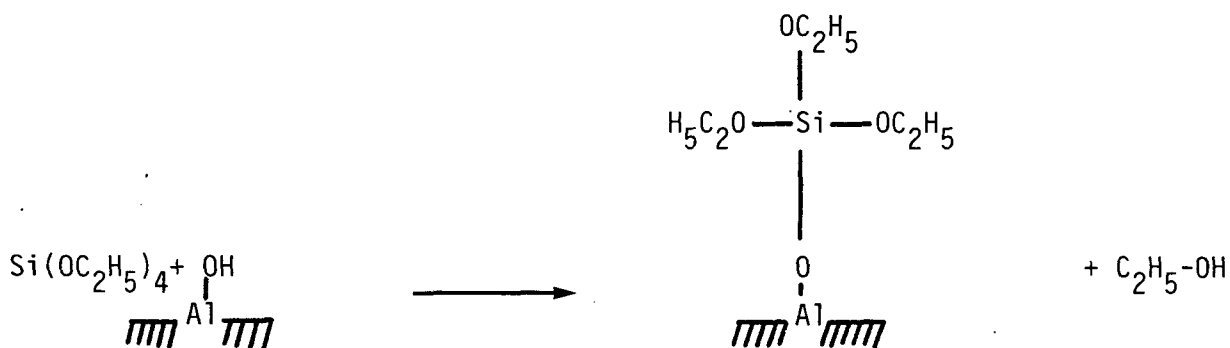
Enfin, nous terminerons par la caractérisation de la dispersion du silicium à la surface de l'alumine  $\gamma_c$  observée par spectroscopie SPX.



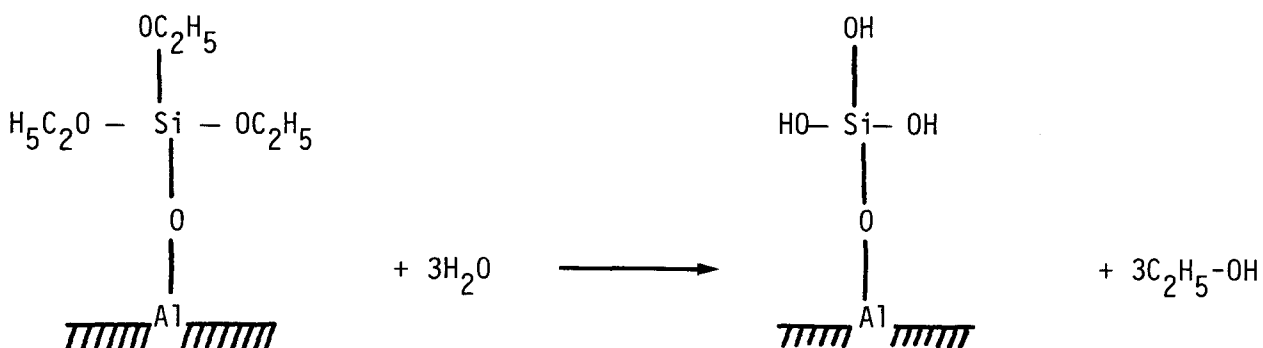


### III.1 - MODIFICATION DE LA SURFACE DE L'ALUMINE PAR GREFFAGE DE SILICIUM

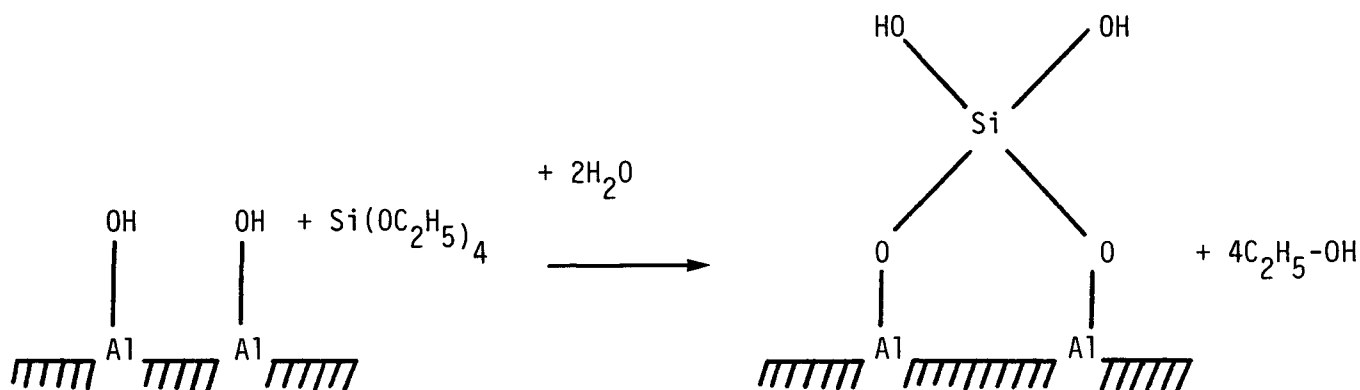
Afin de faire varier le nombre des sites d'interaction présents à la surface de l'alumine  $\gamma_c$ , nous avons utilisé au cours de ce travail une méthode qui consiste à greffer du silicium pour empoisonner ces sites. Ainsi, nous pouvons espérer mieux connaître leur nature et leur nombre. De plus, nous pourrions caractériser ces silice-alumines greffées et les comparer à l'alumine  $\gamma_c$  de départ. Le dépôt du silicium se fait grâce à du tétraéthoxysilane qui réagit avec les hydroxyles de surface de l'alumine par la réaction de condensation suivante (107) :



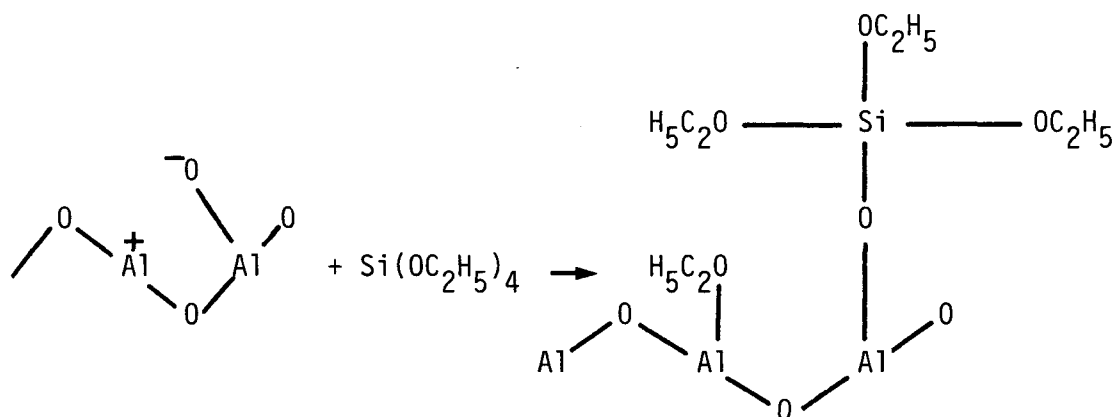
qui par hydrolyse donnera :



Cependant la stoechiométrie du dépôt n'est pas forcément de un silicium pour un OH. Gates propose aussi (108), (109) :



Il propose de même que les sites acides de Lewis pourraient être impliqués selon le schéma :



qui mène aussi à une stoechiométrie Si/OH de 1.

De plus Alexander et al. (107) avancent que les liaisons formées entre l'alkoxysilane et la surface par condensation sont probablement stabilisées par oligomérisation d'autres molécules d'alkoxysilane sur celles déjà adsorbées. Ceci permet d'apprécier la complexité de la détermination de la stoechiométrie globale de la réaction. Néanmoins cette réaction reste intéressante pour nous puisqu'elle met en jeu les hydroxyles de surface de l'alumine  $\gamma_c$  qui sont impliqués dans l'interaction avec le molybdène lors de la préparation du précurseur oxyde et dont nous pouvons faire ainsi varier le nombre.

## III.2 - CARACTERISTIQUES TEXTURALES

---

### III.2.1 - Echantillons étudiés

La teneur en silicium de chacun des solides a été dosée par fluorescence X ou absorption atomique selon la gamme de concentration. La teneur initiale en silicium de l'alumine  $\gamma_c$  utilisée est de 50 ppm. La nomenclature utilisée est la même que pour les précurseurs oxydes du chapitre précédent. Par exemple l'échantillon 0.5 Si correspond à un échantillon dont la densité de surface en silicium est égale à 0.5 atome de silicium par  $\text{nm}^2$  d'alumine  $\gamma_c$

Cette densité est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$d = \frac{x/100}{(1 - x/100)} \cdot \frac{N}{S \cdot M} \quad (\text{III.1})$$

- où
- x = teneur en  $\text{SiO}_2$  (% poids)
  - N = nombre d'Avogadro
  - S = aire spécifique de l'alumine  $\gamma_c$  ( $252 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
  - M = masse molaire de  $\text{SiO}_2$  (60 g)

Le tableau suivant donne la liste des solides préparés :

Echantillon	SiO <sub>2</sub> (% poids)
0.05 Si	0.12
0.20 Si	0.49
0.36 Si	0.90
0.45 Si	1.11
0.60 Si	1.50
0.80 Si	1.98
0.86 Si	2.12
2.70 Si	6.40
5.00 Si	11.20
5.70 Si	12.50
6.40 Si	13.80
9.00 Si	18.40
12.40 Si	23.70

L'ensemble des caractéristiques physiques mesurées sur ces solides se trouve résumé dans le **tableau III.1**

### III.2.2 - Aire spécifique (figure III.1)

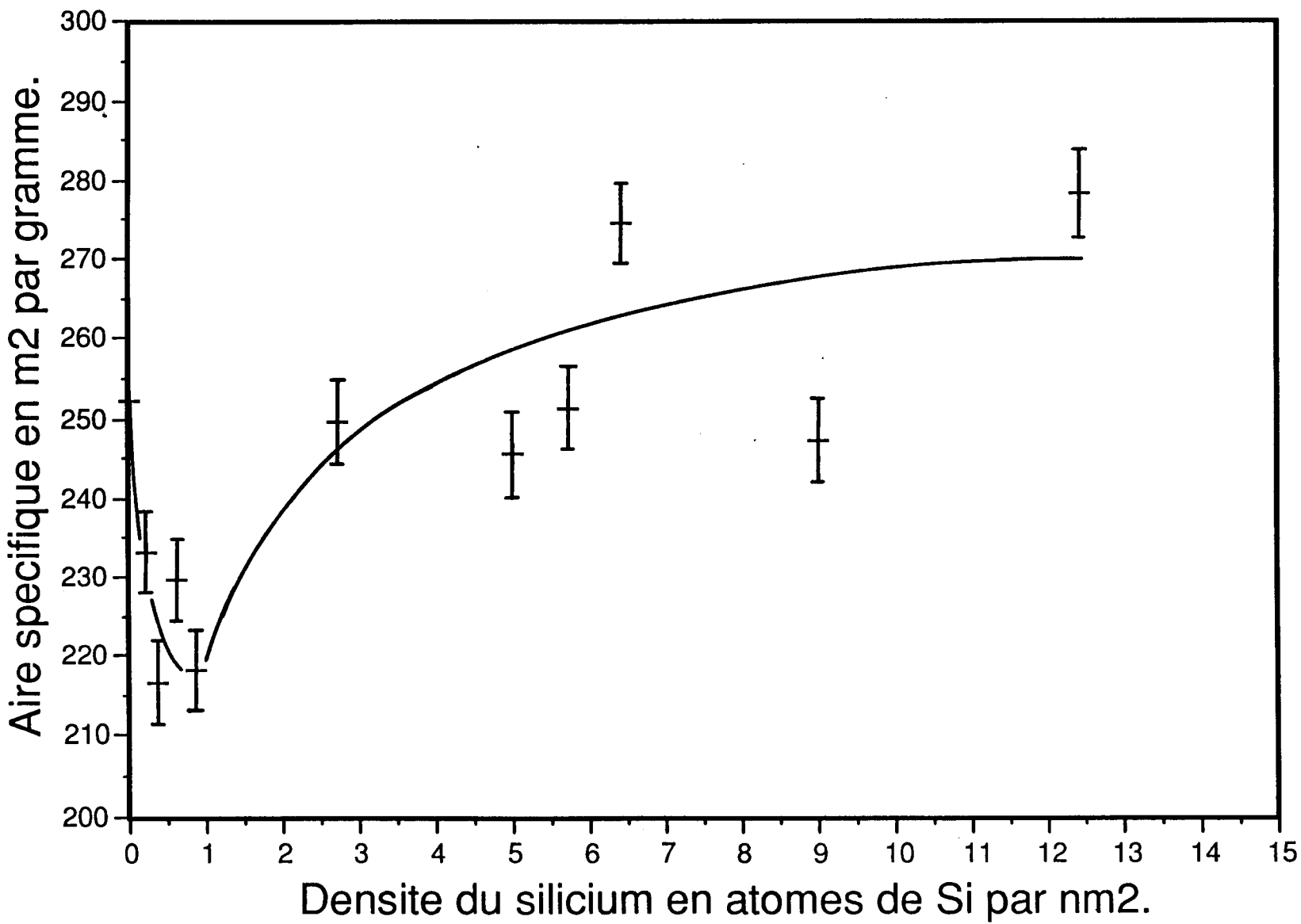
Celle-ci diminue fortement et passe par un minimum pour une teneur de 1 atome de silicium par nm<sup>2</sup>. Elle augmente ensuite pour retrouver la valeur de l'alumine  $\gamma_c$  de départ pour une teneur d'environ 3 à 5 atomes de silicium par nm<sup>2</sup>. Au-delà, sa valeur se stabilise à environ 270 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup>.

ECHANTILLON	AIRE SPECIFIQUE ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	VOLUME POREUX ( $cm^3/100g$ )	DENSITE STRUCTURALE ( $g \cdot cm^{-3}$ )	DENSITE GRAIN ( $g \cdot cm^{-3}$ )	DIAMETRE DE PORE moyen (A)
0.20 Si	233	61	3.3	1.09	96
0.36 Si	216.5	54	3.3	1.18	94
0.60 Si	229.5	54	3.27	1.18	94
0.86 Si	218	55	3.26	1.17	88
2.70 Si	249.5	53	3.28	1.20	90
5.00 Si	245.5	49.8	3.24	1.24	85
5.70 Si	251	49.5	3.21	1.24	87
6.40 Si	274.5	47.6	3.21	1.27	78
9.00 Si	247	37	3.07	1.47	68
12.40 Si	278	31	2.99	1.54	59

TABLEAU III.1

FIGURE III.1

Variation de l'aire spécifique avec la teneur en silicium



### III.2.3 - Volume poreux total (figure III.2)

L'ajout du silicium provoque une nette décroissance du volume poreux total qui semble encore plus marquée au-delà d'une teneur de 5 atomes de silicium par  $\text{nm}^2$ . Cette constatation est normale puisque le silicium introduit par greffage occupe un certain volume au sein du réseau poreux et en réduit son volume utilisable.

### III.2.4 - Répartition poreuse et diamètre de pore moyen

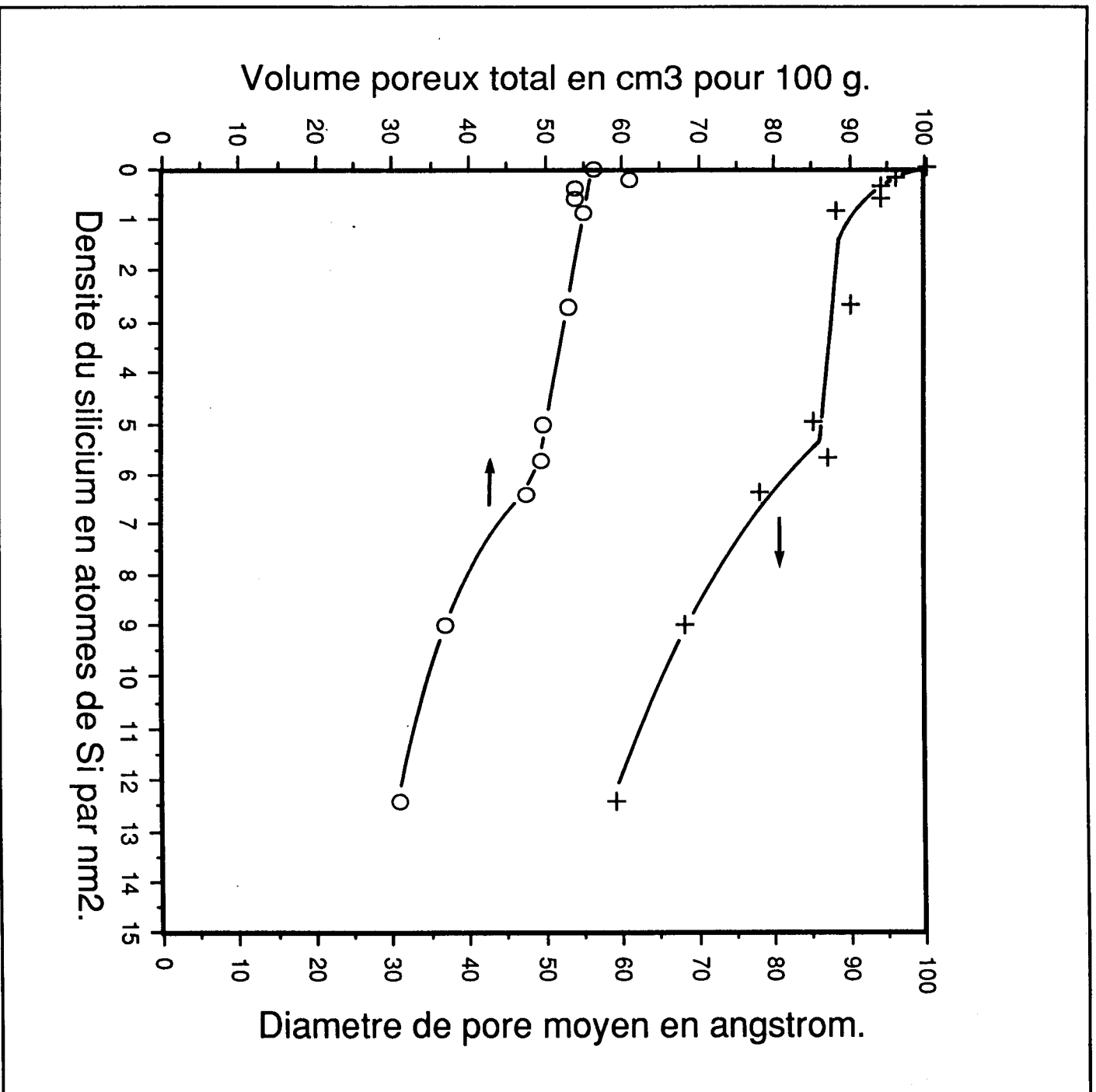
L'évolution du diamètre de pore moyen en fonction de la teneur en silicium (figure III.2) montre que celui-ci décroît de manière importante entre 0 et 1 atome de silicium par  $\text{nm}^2$ . Il reste constant jusqu'à  $5 \text{ at.Si.nm}^{-2}$ , puis décroît de nouveau pour les teneurs supérieures en silicium. Cette évolution est à rapprocher de celle de l'aire spécifique qui diminue aussi fortement entre 0 et  $1 \text{ at.Si.nm}^{-2}$ .

Par ailleurs, l'évolution de la répartition poreuse (figure III.3) indique l'apparition nette d'une microporosité pour des teneurs en silicium supérieures à 5 atomes de silicium par  $\text{nm}^2$ , probablement due à la formation de silice massique.

### III.2.5 - Répartition du silicium dans le grain d'alumine

La qualité de cette répartition a pu être déterminée grâce à l'analyse par microsonde de Castaing, qui permet d'obtenir le profil de concentration d'un élément chimique donné en fonction du diamètre du grain.

Pour cela, six extrudés de support sont cassés à des longueurs différentes puis figés en position verticale dans une matrice en résine.



[SARRAZIN.FIGTHESE] FIGIIIz2.LSD

FIGURE III.2

Variation du volume poreux total et du diamètre de pore moyen  
avec la teneur en silicium



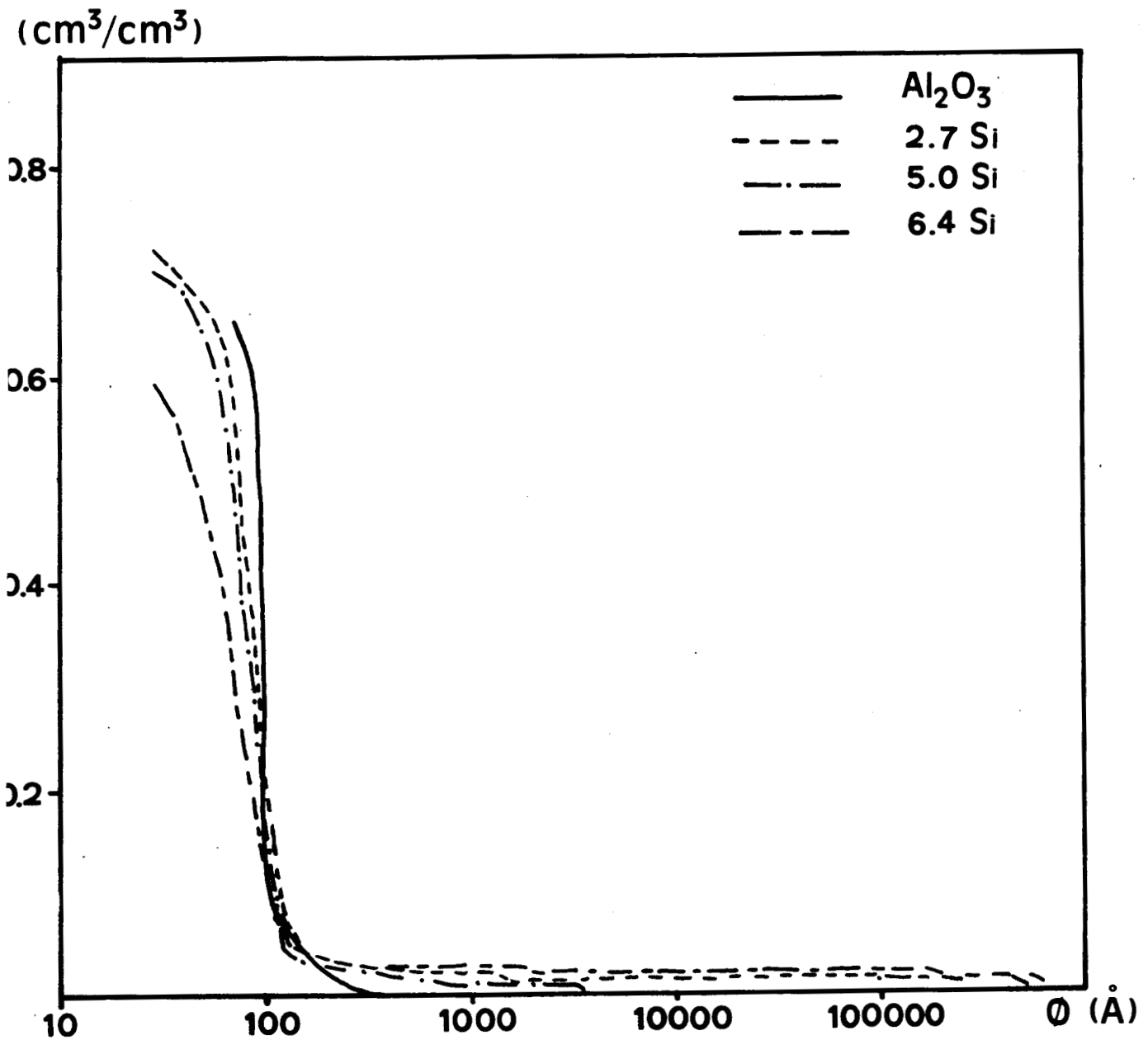


FIGURE III.3

Variation de la répartition poreuse avec la teneur en silicium

Les six profils de concentration du silicium sont enregistrés, puis moyennés. Les figures III.4 à III.6 montrent les profils moyens pour six échantillons de la série.

On remarque que l'échantillon à  $0.2 \text{ at.Si.nm}^{-2}$  présente une hétérogénéité de répartition du silicium entre le bord et l'intérieur du grain, ce qui peut s'expliquer par la faible teneur de silicium déposée. Cependant, pour l'échantillon dont la teneur en silicium est immédiatement supérieure ainsi que pour le reste de la série ce phénomène n'apparaît plus. Nous pouvons conclure que globalement la répartition du silicium est homogène dans le grain d'alumine  $\gamma_c$ .

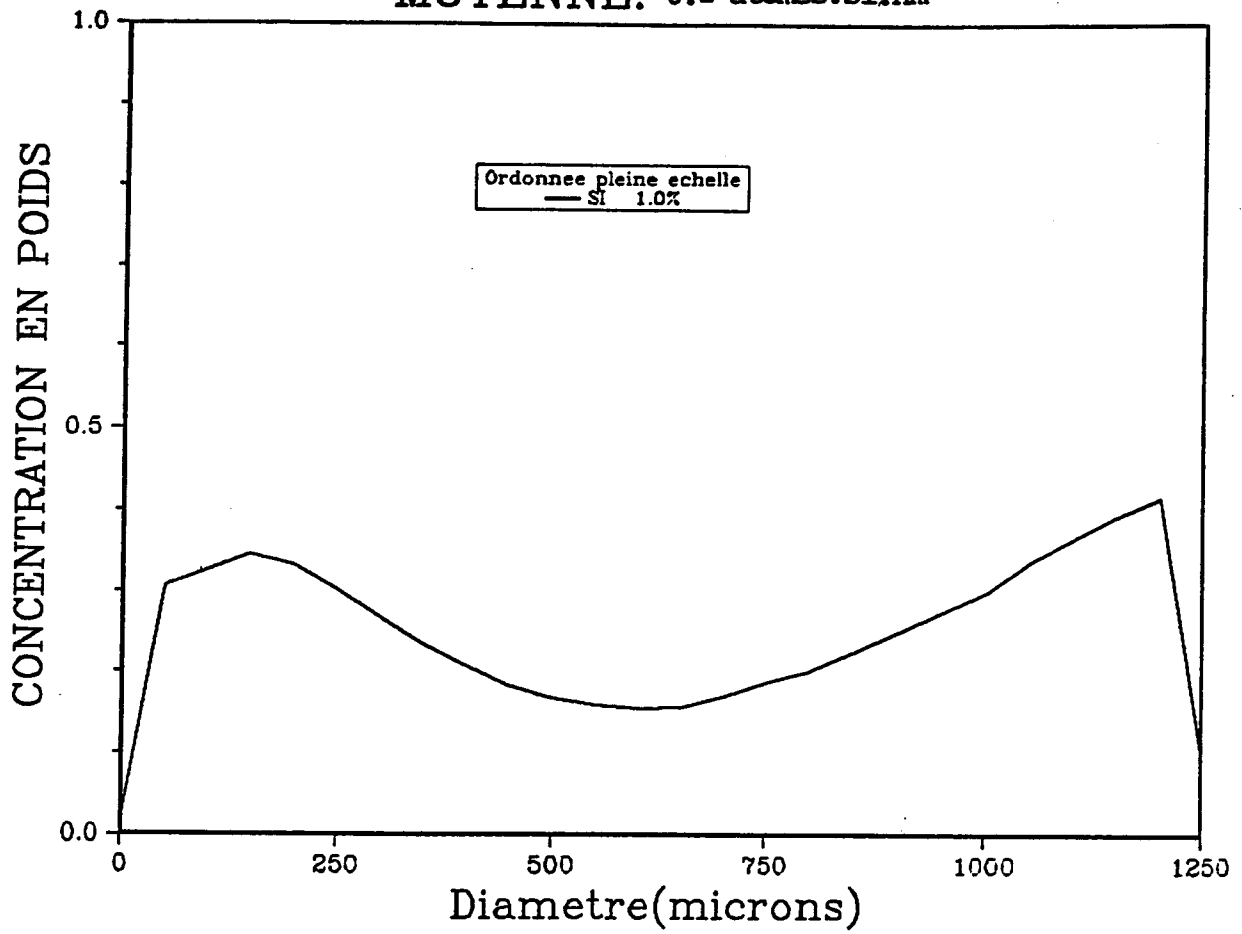
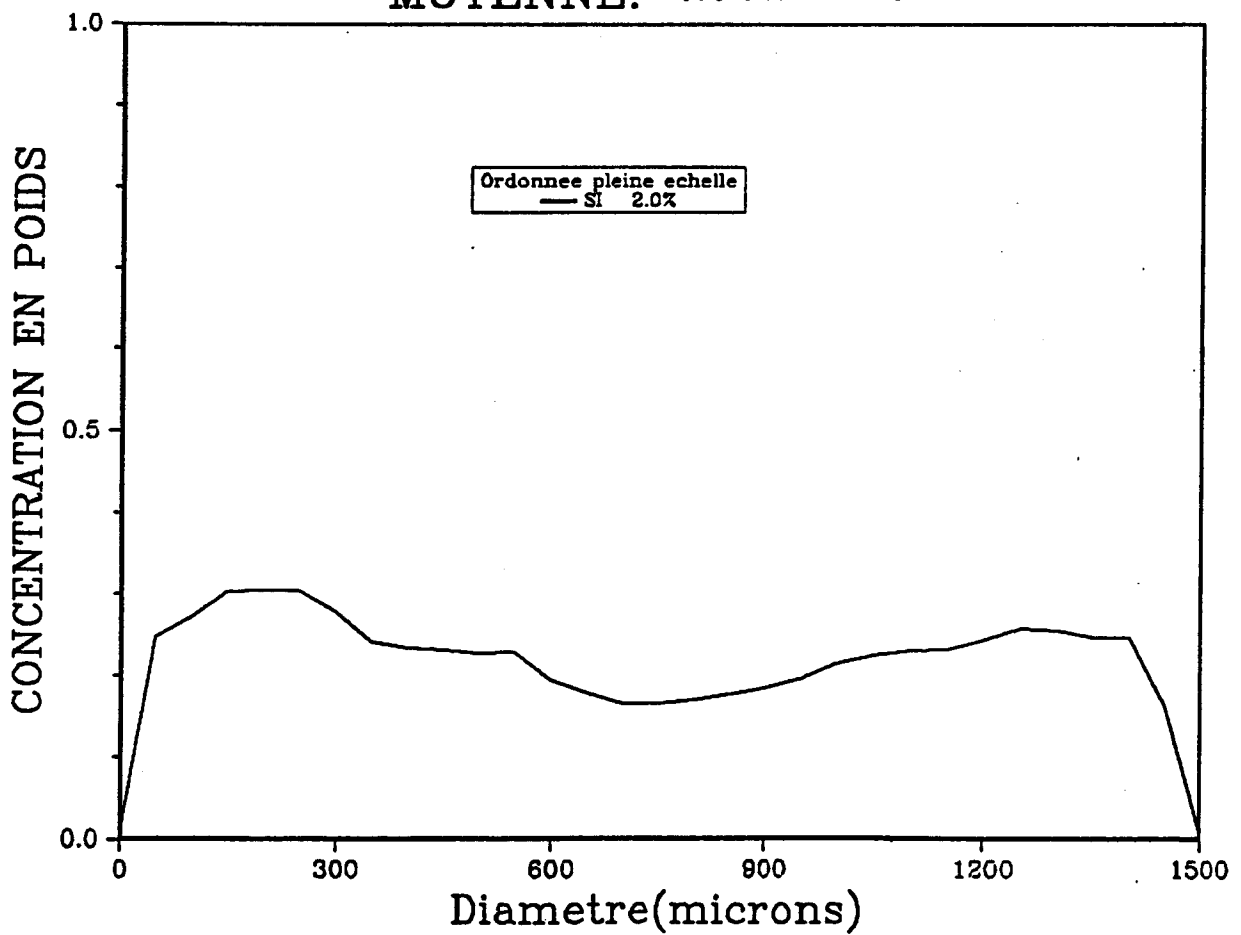
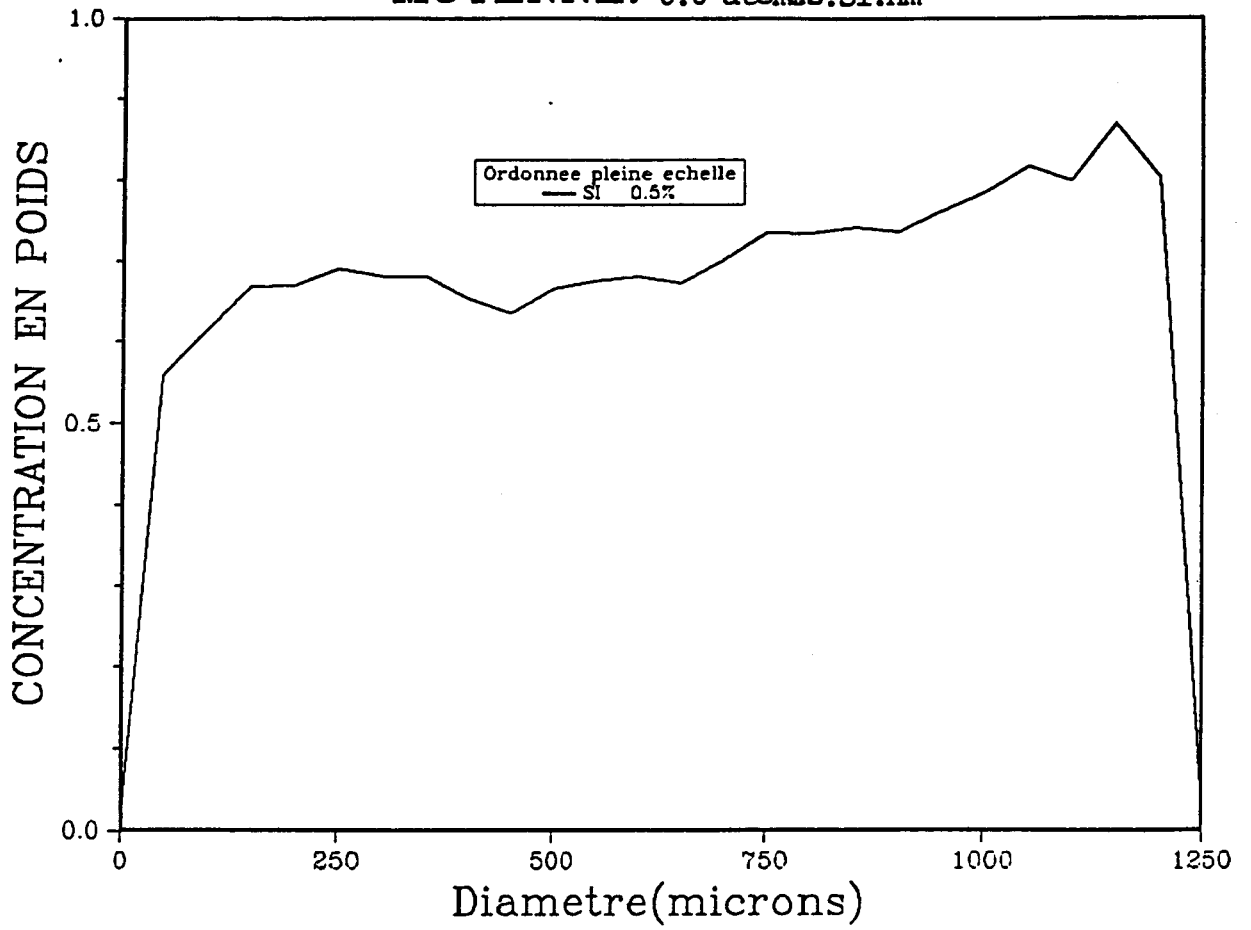
MOYENNE: 0.2 atomes.Si.nm<sup>-2</sup>MOYENNE: 0.36 atomes.Si.nm<sup>-2</sup>

FIGURE III.4

MOYENNE: 0.6 atomes.Si.nm<sup>-2</sup>



MOYENNE: 0.86 atomes.Si.nm<sup>-2</sup>

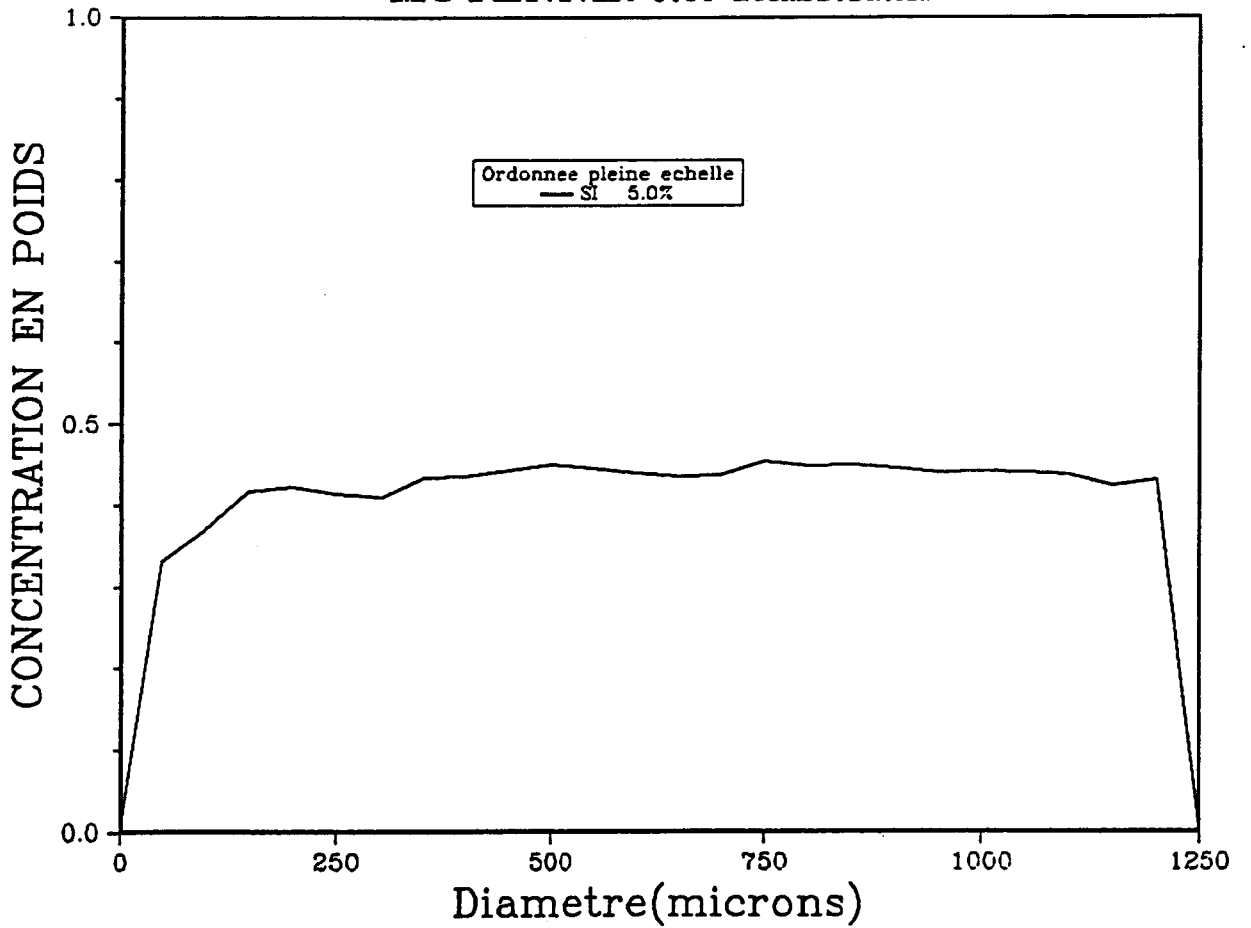
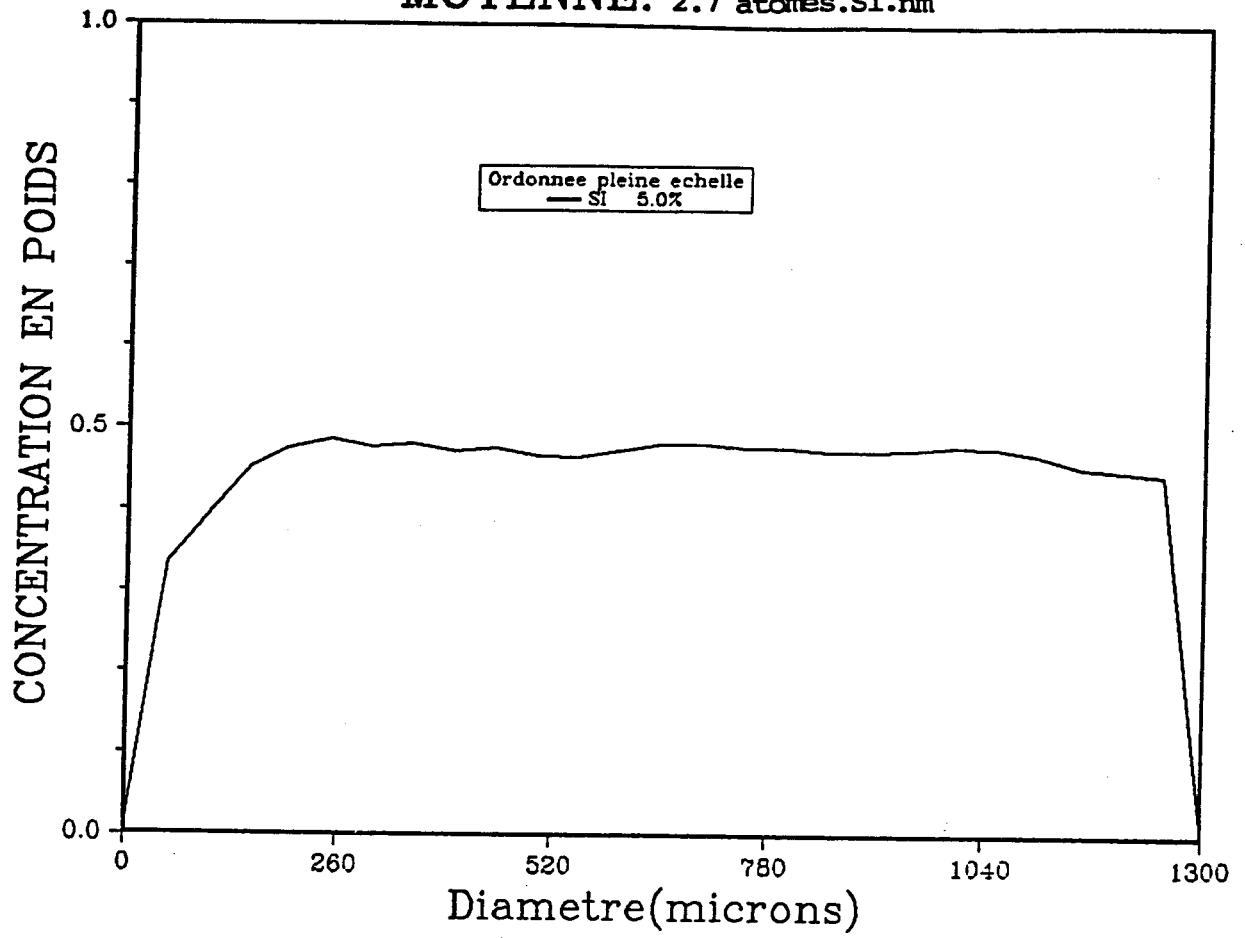


FIGURE III.5

149  
MOYENNE: 2.7 atomes.Si.nm<sup>-2</sup>



MOYENNE: 5 atomes.Si.nm<sup>-2</sup>

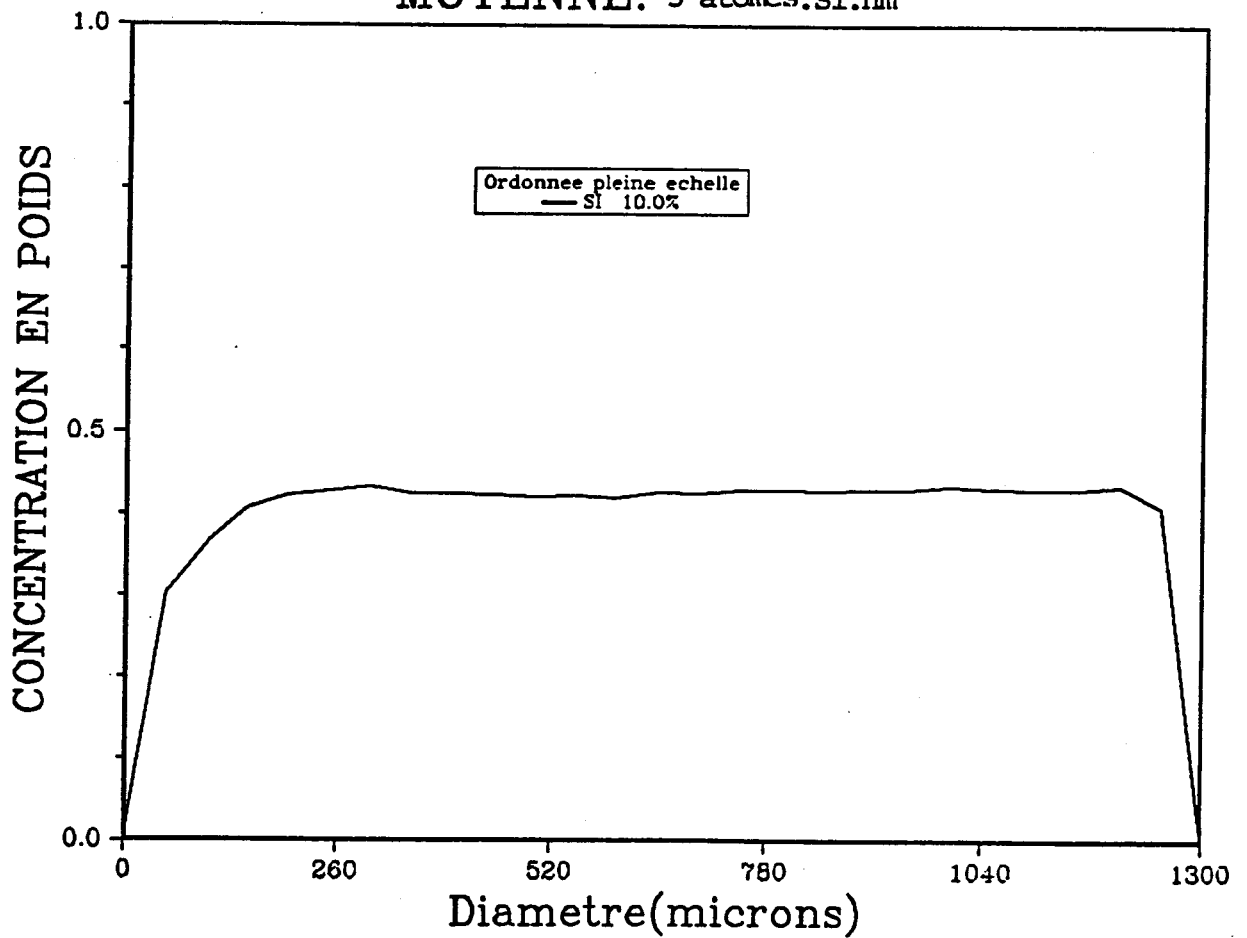


FIGURE III.6

### III.3 - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DE L'INTERACTION SILICIUM-ALUMINE

Comme dans le cas du précurseur oxyde (chapitre II) cette technique permet de connaître quels sont les groupements hydroxyles de surface de l'alumine  $\gamma_c$  qui sont touchés par l'interaction. Rappelons que l'annexe D regroupe les données expérimentales de la technique utilisée.

Contrairement à ce qui a pu être observé dans le cas du précurseur oxyde,  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , il est possible d'analyser des échantillons ayant des teneurs élevées en silicium sans être gêné par une opacification de la pastille.

La figure III.7 présente l'ensemble des spectres enregistrés pour les différentes silice-alumines. Nous remarquons tout d'abord que l'ajout du silicium en surface diminue fortement l'intensité des bandes des hydroxyles basiques, comme pour le molybdène. Ceci sous entend une compétition entre le molybdène et le silicium dans le cas de la préparation de précurseurs oxydes sur silice-alumine, problème qui sera traité lors du prochain chapitre.

D'autre part, il apparait pour des teneurs supérieures à  $0.8 \text{ at.Si.nm}^{-2}$ , une bande supplémentaire à  $3742 \text{ cm}^{-2}$ , que l'on attribue aux groupements silanols (106). Il est probable qu'elle existe aux teneurs plus faibles en silicium mais la détection est impossible à cause de la présence de la bande intense des hydroxyles neutres de l'alumine  $\gamma_c$  à  $3730 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons appliqué à cette série de spectres le même traitement informatique de décomposition que dans le cas des précurseurs oxydes.

Le tableau III.2 présente l'évolution des aires des différentes bandes observées.

Comme dans le cas du molybdène, il sera plus prudent de considérer sous le terme hydroxyles basiques les deux bandes haute fréquences sans chercher à les différencier.

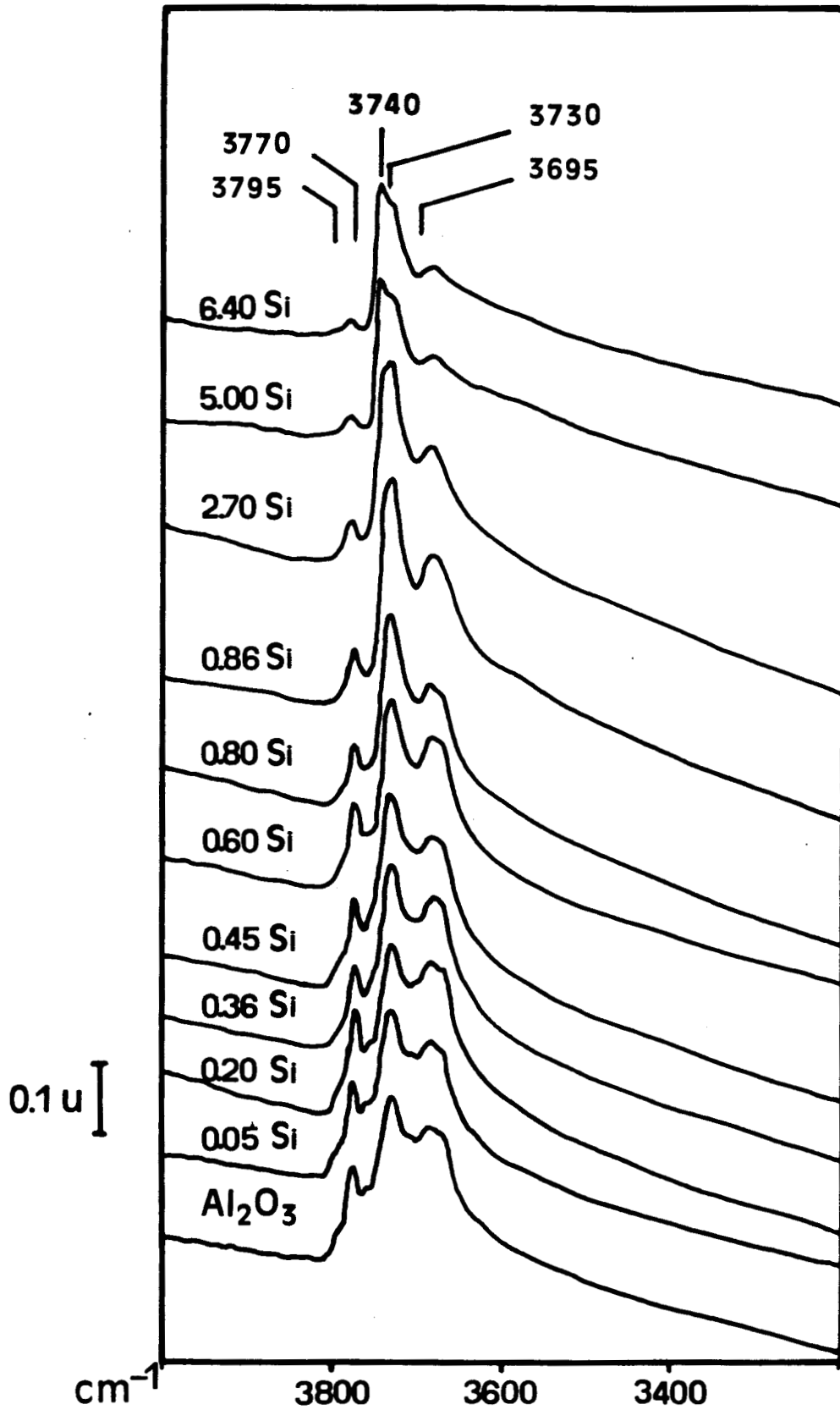


FIGURE III.7

Variation du spectre IR de l'alumine  $\gamma_c$   
avec la teneur en silicium

Echantillon	S*3795	S*3770	S*3740	S*3730	S*3695
$\gamma\text{cAl}_2\text{O}_3$	26±5	285±29	--	619±16	944±80
0.05 Si	15±7	276±10	--	585±14	858±17
0.20 Si	11.5±3	255±22	--	545±6	922±45
0.36 Si	15±5	198±14	--	638±16	934±47
0.45 Si	11±3	223±18	--	687±9	975±38
0.60 Si	15±5	193±19	--	607±13	857±52
0.80 Si	3.5±3	152±9	--	629±7	861±24
0.86 Si	4.5±4	86±17	82±10	667±23	800±59
2.70 Si	2.5±1.5	78±6	73±14	628±40	790±40
5.00 Si	6.5±7	32±14	127±6	400±3	508±33
6.40 Si	--	27±5	125±14	392±27	498±38

\* Unité = (DO X cm<sup>-1</sup>) pour 20 mg d'échantillon

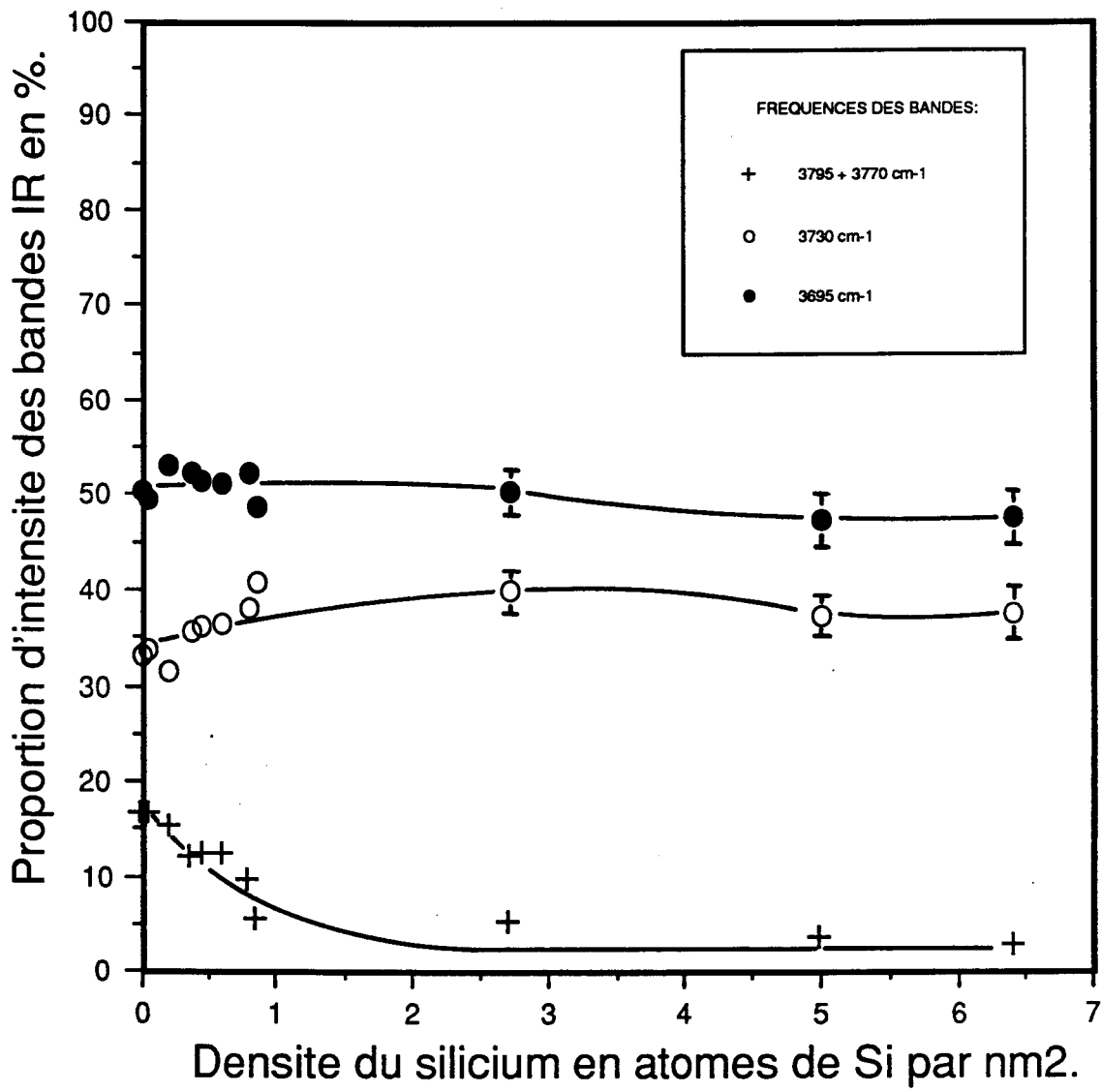
TABLERAU III.2



La **figure III.8** retrace l'évolution des bandes Infra-Rouge avec le même formalisme que celui utilisé au chapitre précédent. La bande représentative des hydroxyles basiques voit son intensité diminuer fortement jusqu'à une teneur de l'ordre de  $1 \text{ at.Si.nm}^{-2}$ . Il apparait clairement que les hydroxyles basiques interagissent avec le silicium. Les intensités des bandes des hydroxyles acides ( $3695 \text{ cm}^{-1}$ ) et des hydroxyles neutres ( $3730 \text{ cm}^{-1}$ ) sont constantes quelle que soit la teneur en silicium. Ces deux catégories de groupements ne participent donc pas à l'interaction.

La **figure III.9** nous montre que l'intensité de la bande des groupes silanols augmente de manière quasi linéaire avec la teneur en silicium du solide. Si nous comparons ces résultats Infra-Rouge à ceux obtenus pour le précurseur oxyde,  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , il ressort que :

- le silicium interagit avec les hydroxyles basiques de surface de l'alumine  $\gamma_c$ , comme le molybdène.
- la saturation totale de ces sites n'est pas atteinte même aux fortes teneurs en silicium, comme pour le molybdène.
- Cette saturation non totale est obtenue pour une teneur atomique de surface deux fois plus faible dans le cas du silicium.
- le silicium présente une bande OH spécifique.



[SARRAZIN.FIGTHESE] FIG11008.LSD

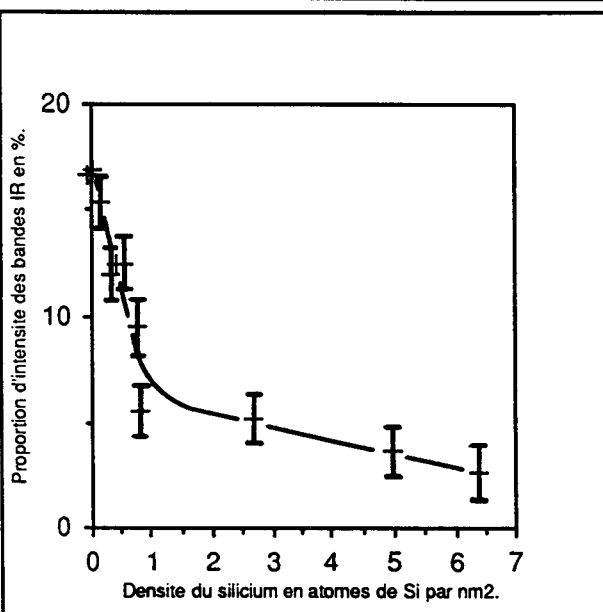


FIGURE III.8

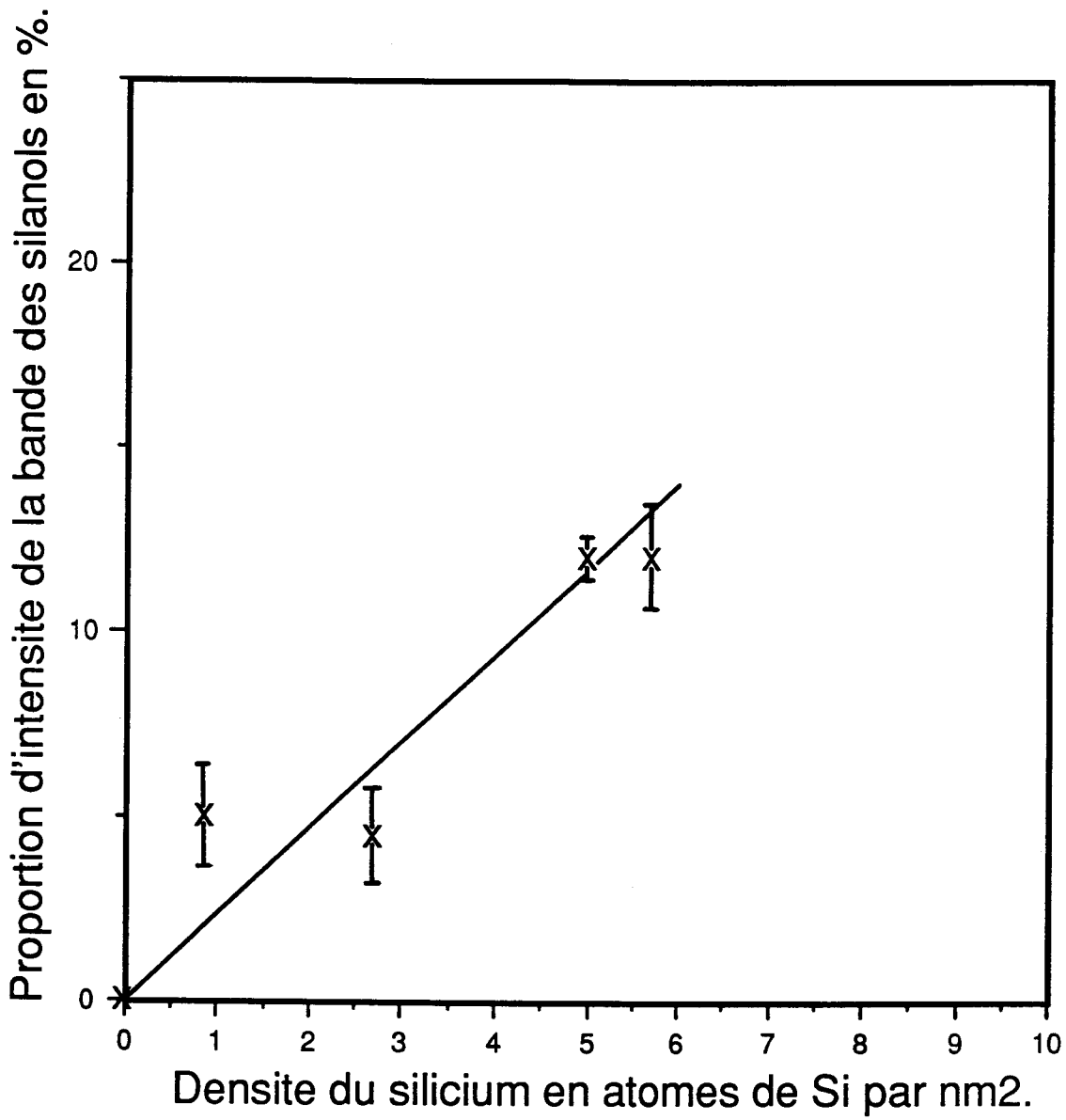


FIGURE III.9

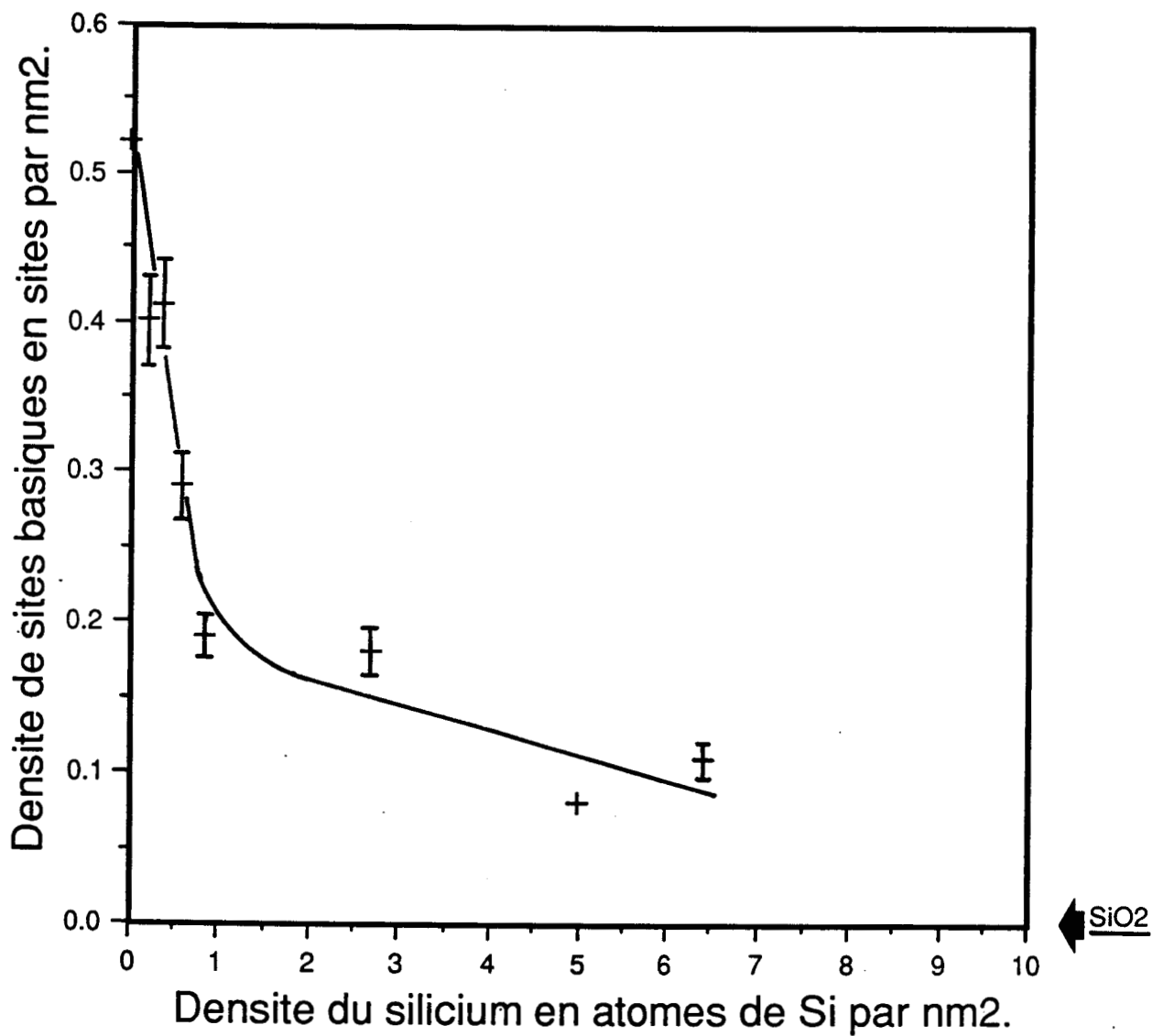
### III.4 - DOSAGE DES SITES BASIQUES FORTS RESIDUELS

Puisque le caractère basique du site d'interaction a été mis en évidence par la spectroscopie Infra-Rouge, nous avons appliqué à cette série de silice-alumine la méthode de dosage de sites basiques forts présentée au chapitre précédent et en annexe E.

Comme dans le cas du précurseur oxyde  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  on obtient une courbe d'empoisonnement des sites basiques forts de l'alumine  $\gamma_c$  (**figure III.10**). Il y a une forte décroissance du nombre de sites jusqu'à une teneur de  $1 \text{ at.Si.nm}^{-2}$ , puis un plateau correspondant à une valeur d'environ  $0.1 \text{ site.nm}^{-2}$  comme pour le système  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'ajout de silicium ne sature donc que 80 % des sites basiques disponibles à la surface de l'alumine  $\gamma_c$ .

Cette courbe se rapproche par son allure de la courbe de variation de l'intensité des bandes des hydroxyles basiques obtenue, par spectroscopie Infra-Rouge (**figure III.8**). Comme dans le cas du molybdène les deux types de mesure, Infra-Rouge et chimique, sont en parfait accord (**figure III.11**).

Afin de compléter l'étude, la densité de sites basiques d'une silice a été mesurée. Celle-ci est égale à zéro. Ce résultat est en accord avec le spectre Infra-Rouge de la silice qui ne présente pas de bande hydroxyle haute-fréquence (**106**).



[SARRAZIN, FIGTHESE] FIGIII.10.LSD

FIGURE III.10

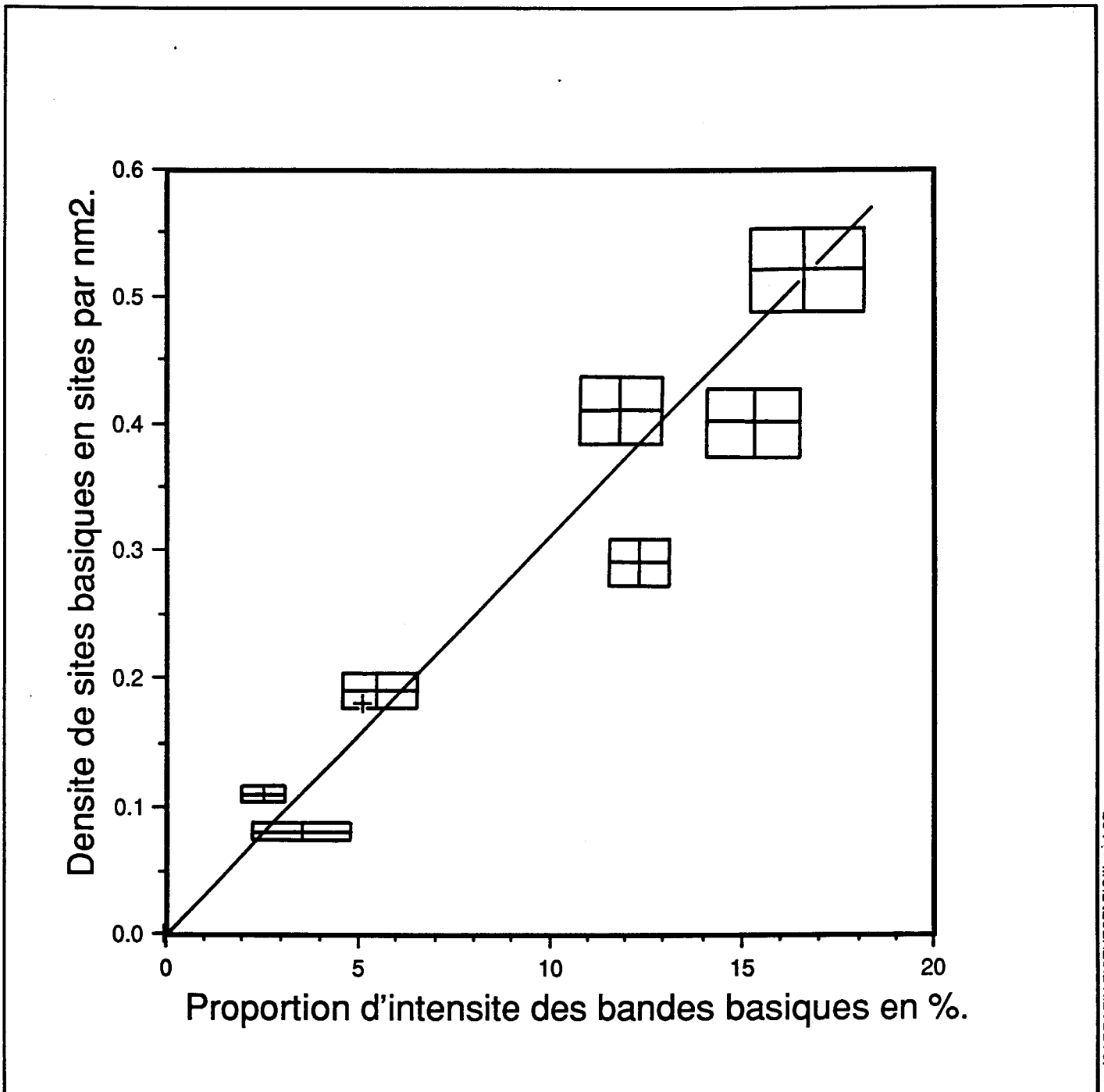


FIGURE III.11

Corrélation entre l'intensité des bandes IR des hydroxyles  
basiques et la densité de sites basiques dosés

### III.5 - DOSAGE DE L'ACIDITE PAR THERMODESORPTION D'AMMONIAC

L'acidité de surface de l'alumine  $\gamma_c$  modifiée par l'ajout de silicium a été contrôlée par l'utilisation d'une molécule sonde basique : l'ammoniac.

Le matériel et les conditions opératoires sont décrits en détail dans l'annexe F. La thermodésorption est entreprise à partir de 150°C et le volume d'ammoniac est mesuré par chromatographie en phase gaz. On obtient ainsi des spectres de désorption (**figure III.12**) dont on déduit le volume total dégagé par intégration, ainsi que la température du maximum et de la fin de désorption.

Echantillon	$n_{\text{NH}_3}$ (mole.10 <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>fin</sub> (°C)
$\gamma_c \text{ Al}_2\text{O}_3$	0.38	280	600
2.7 Si	0.39	340	614
5.0 Si	0.37	340	610
6.4 Si	0.36	340	630

Ces résultats permettent de conclure que l'acidité globale de l'alumine de départ ne varie pas avec la teneur en silicium greffé, puisque la quantité totale d'ammoniac désorbée est constante. Ceci est cohérent avec la stabilité de l'intensité relative de la bande Infra-Rouge des hydroxyles acides (figure III.8).

Néanmoins, il apparait une augmentation de la température du maximum et de la fin de désorption, qui implique une "force" de l'acidité plus importante pour les silice-alumines que pour l'alumine  $\gamma_c$ .

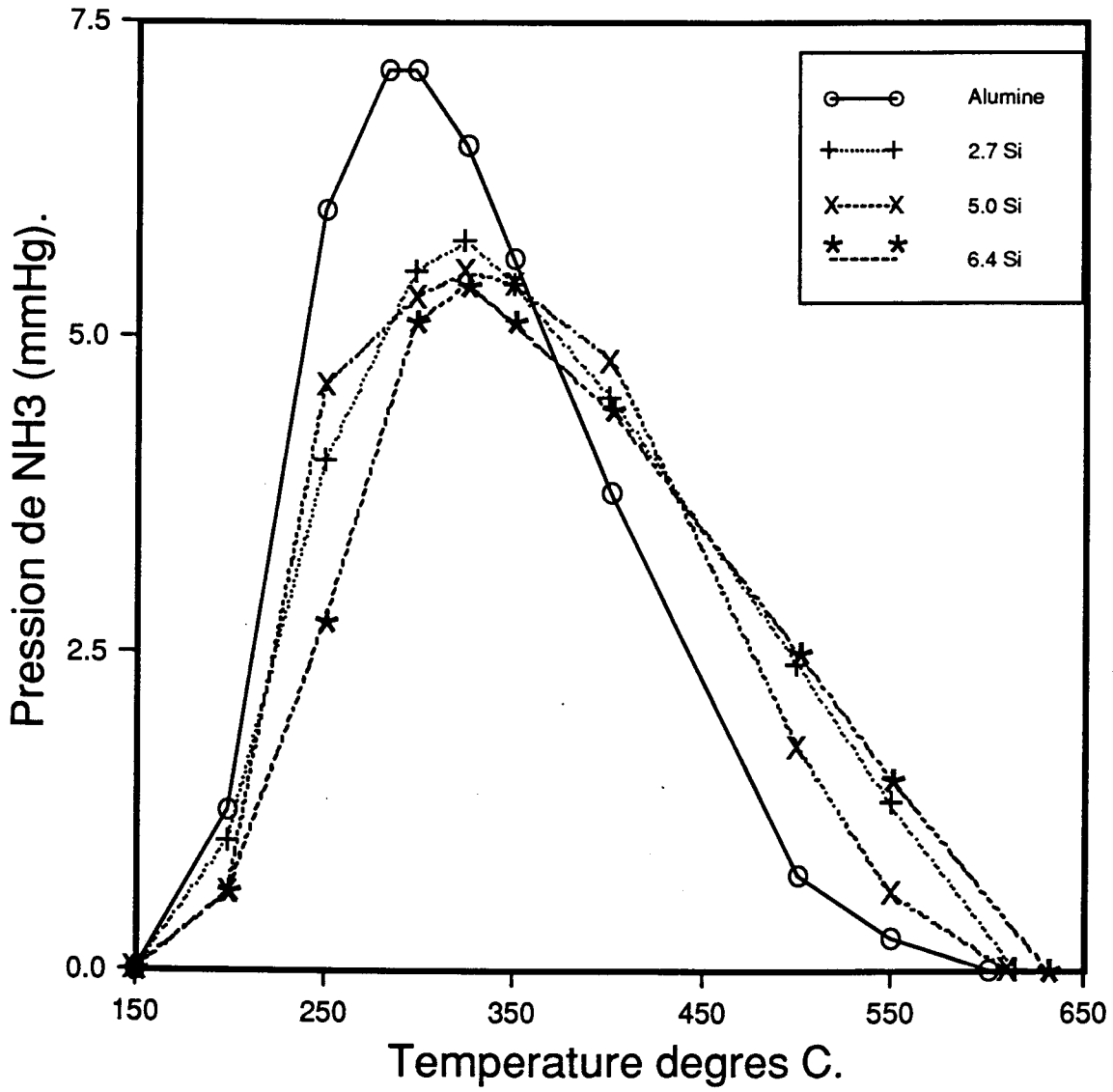


FIGURE III.12

Spectres de thermodésorption d'ammoniac



### III.6 - ETUDE DE LA DISPERSION DU SILICIUM PAR SPECTROSCOPIE SPX

Comme dans le cas du système  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Chapitre II) nous avons utilisé le niveau 2p de l'aluminium a été utilisé pour référencer les énergies de liaison des autres niveaux (**Tableau III.3**). Ce choix de référence est préférable à celui du niveau 1s du carbone qui présente un pic d'émission mal résolu.

On remarquera dans ce même tableau que le niveau énergétique étudié pour le silicium est le niveau 2s, alors que généralement en spectroscopie SPX c'est le niveau 2p qui est utilisé. En effet, ce dernier est plus intense et mieux résolu. Le choix du niveau 2s est dû au fait que pour les silice-alumines à faible teneur en silicium, le niveau d'énergie d'une émission d'électrons Auger de l'aluminium vient perturber le signal du niveau 2p du silicium.

Ceci étant précisé, il apparaît que l'énergie de liaison des électrons de ce niveau 2s du silicium varie de manière importante avec la teneur en silicium du solide (**figure III.13**). Entre 0 et 1  $\text{at.Si.nm}^{-2}$ . On observe une croissance rapide de l'énergie de liaison qui atteint un plateau pour des teneurs comprises entre 1 et 5  $\text{at.Si.nm}^{-2}$ . Au-delà, la valeur d'énergie se rapproche de celle observée expérimentalement sur une silice.

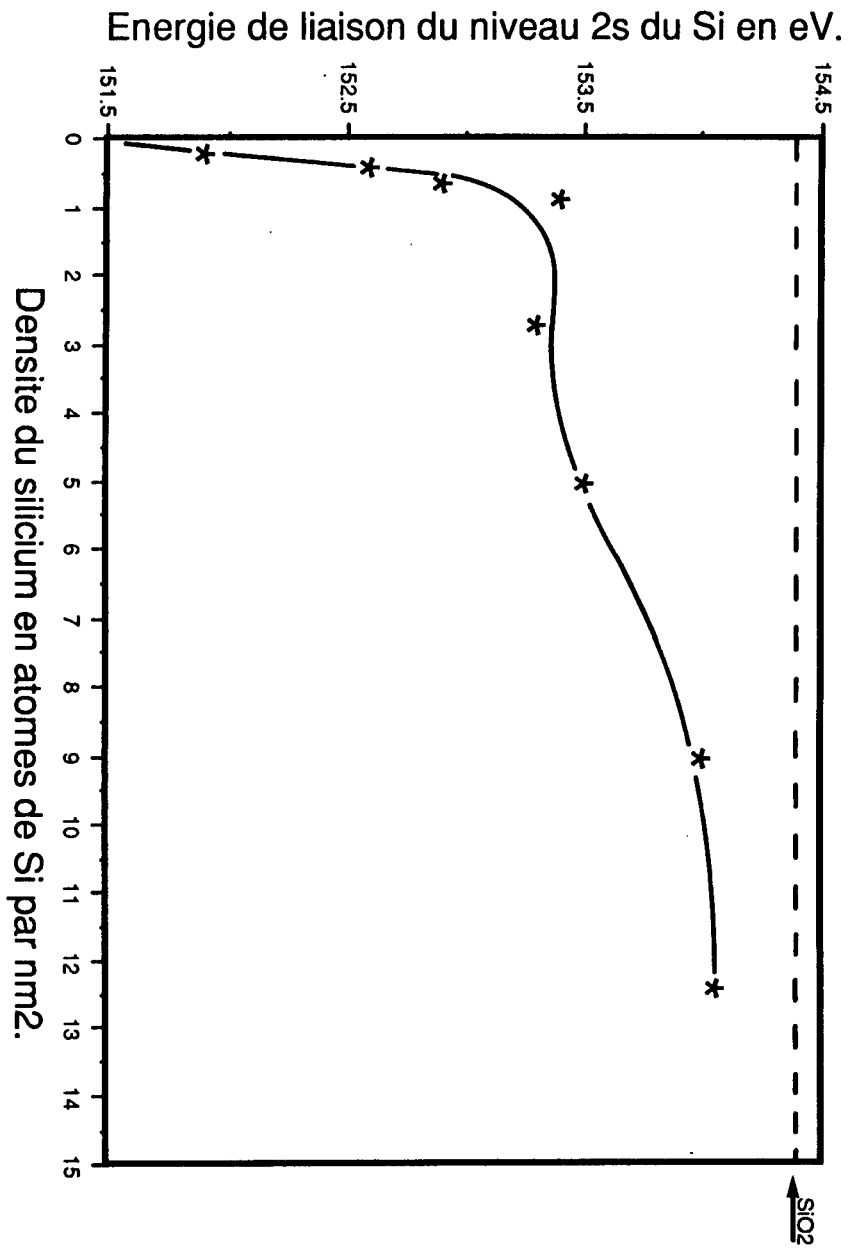
Il y a donc une forte diminution de l'énergie de liaison des électrons du niveau 2s des premiers ions silicium en contact avec l'alumine qui peut s'interpréter comme une diminution de sa charge positive réelle. La variation de ce paramètre est importante dans la zone de teneur où l'interaction avec les groupes hydroxyles basiques de l'alumine est prépondérante, comme nous l'avons observé dans ce chapitre par spectroscopie Infra-Rouge et dosage chimique. Aux très faibles teneurs en silicium la charge effective de ce dernier est donc très faible et suppose un transfert électronique important de l'alumine vers le silicium.

L'énergie de liaison minimale enregistrée, ici, c'est-à-dire 151.9 eV correspond à celle observée dans la littérature pour une zéolithe échangée au calcium (110) ou au sodium (111).

Echantillon	C 1s	O 1s	Si2s	(I Si2s/I Al2p)SPX	(I O1s/I Al2p)SPX
0.20 Si	284.9	531.8	151.9	$2.8 \cdot 10^{-2}$	4.38
0.36 Si	284.9	531.5	152.6	$5.5 \cdot 10^{-2}$	4.60
0.60 Si	285.3	532.3	152.9	$5.1 \cdot 10^{-2}$	5.04
0.86 Si	284.9	532	153.4	$10.2 \cdot 10^{-2}$	5.41
2.70 Si	284.9	531.9	153.3	$7.9 \cdot 10^{-2}$	4.84
5.00 Si	284.9	531.9	153.5	$18 \cdot 10^{-2}$	5.37
9.00 Si	284.4	532.2	154	$50 \cdot 10^{-2}$	6.90
12.40 Si	284.6	532.4	154.05	$68 \cdot 10^{-2}$	7.50
SiO <sub>2</sub>	284.9	532.7	154.4	--	--

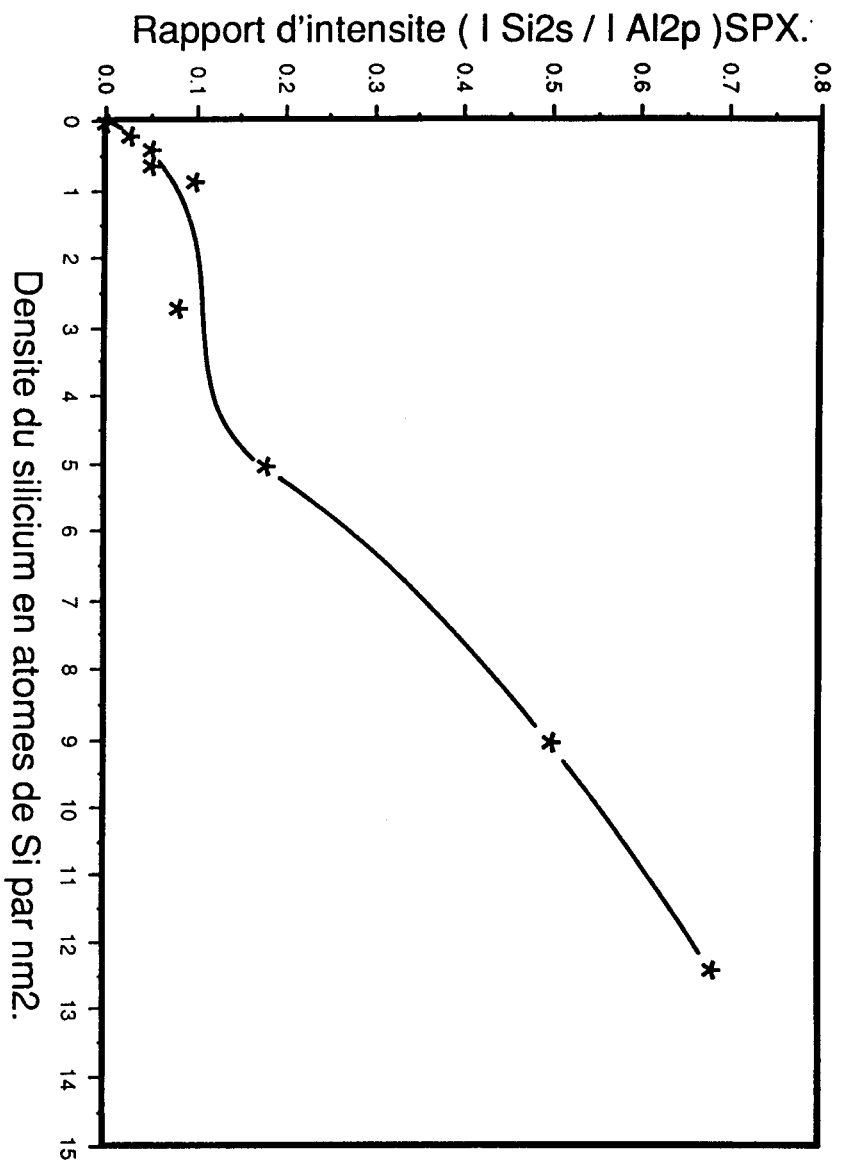
TABLEAU III.3

FIGURE III.13



[SARRAZIN,FIGTHESE] FIGIIIz14 LSD

FIGURE III.14



[SARRAZIN,FIGTHESE] FIGIIIz15.LSD

L'évolution du rapport d'intensité  $ISi_{2s}/IAl_{2p}$  (**figure III.14**) est comparable à celle observée pour le système  $MoO_3/Al_2O_3$  au chapitre précédent. On remarque une dispersion correcte du silicium en monocouche jusqu'à une teneur de  $1 \text{ at.Si.nm}^{-2}$ . Entre 1 et  $3 \text{ at.Si.nm}^{-2}$  le rapport d'intensité reste constant indiquant ainsi le début d'une agrégation du silicium. Au-delà de 3 à  $5 \text{ at.Si.nm}^{-2}$ , la taille des agrégats augmente, la surface de l'alumine est de plus en plus masquée et le rapport d'intensité croît de manière importante.

Nous remarquons que l'apparition du seuil de monocouche correspond à la valeur de densité atomique en silicium pour laquelle il devient difficile de saturer les sites d'interaction de l'alumine  $\gamma_c$ , comme nous l'avons constaté par spectroscopie Infra-Rouge et par dosage chimique.

Il semble donc qu'il y ait compétition entre l'interaction des sites de l'alumine  $\gamma_c$  avec les atomes de silicium et l'agrégation de ceux-ci.

Cette compétition tournerait donc à l'avantage de l'agrégation dès que l'on atteint une teneur de  $1 \text{ at.Si.nm}^{-2}$ . Ce qui est en accord avec la tendance à la polymérisation du tétraéthoxysilane utilisé pour la préparation de ces solides.

## CONCLUSION

---

Au travers de ce chapitre, nous avons constaté que les modifications des propriétés de surface de l'alumine  $\gamma_c$  apportées par le greffage de la silice sont importantes pour des teneurs en silicium inférieures à 1 atome.nm<sup>-2</sup>. Le silicium interagit avec les hydroxyles basiques de l'alumine  $\gamma_c$  dans cette zone de teneur, sans toutefois saturer l'ensemble des sites aux teneurs plus élevées.

Le molybdène réagissant avec le même type de sites, on peut prévoir une compétition entre les deux éléments lors de la préparation des systèmes molybdène sur silice-alumine.

Le dépôt de silicium à la surface de l'alumine ne semble pas modifier l'acidité de surface de celle-ci du point de vue de la chimisorption de l'ammoniac.

Par contre, la spectroscopie SPX met en évidence un état électronique de silicium très perturbé surtout aux faibles teneurs en silicium.

En conclusion, il apparait très nettement trois zones distinctes en fonction de la teneur en silicium que l'on peut décrire ainsi :

- 0 à 1 at.Si.nm<sup>-2</sup> : greffage du silicium, interaction forte silicium-alumine.
- 1 à 5 at.Si.nm<sup>-2</sup> : début d'agrégation, interaction faible silicium-alumine.
- 5 at.Si.nm<sup>-2</sup> et plus : croissance des grains de silice, absence d'interaction silicium-alumine.

La transition entre la deuxième zone et la troisième zone n'est pas toujours très nette et seule la spectroscopie SPX permet de les distinguer.



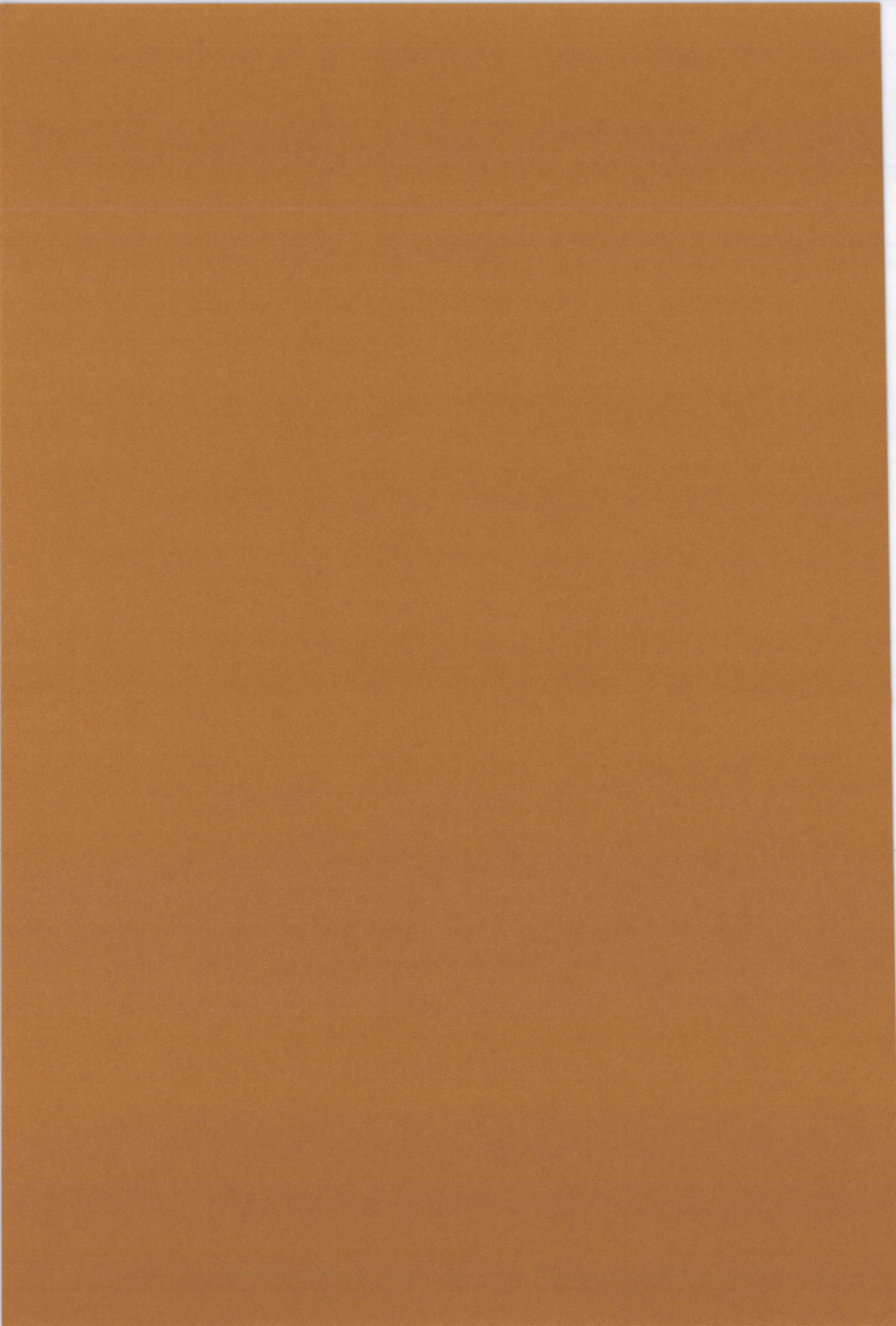
CHAPITRE IV

PREPARATION ET CARACTERISATION DES

.....

PRECURSEURS OXYDES  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

.....





## CHAPITRE IV

## PREPARATION ET CARACTERISATION DES PRECURSEURS

OXYDES  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ INTRODUCTION

---

**IV.1 - ETUDE DE L'ETAPE D'IMPREGNATION DU MOLYBDENE SUR LES SUPPORTS  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  PAR R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  :**

IV.1.1 - Effet de la concentration de la solution de molybdène

IV.1.1.1. - Silice-alumine 0.2 Si

IV.1.1.2. - Silice-alumine 5 Si

IV.1.1.3 - Silice pure

IV.1.2 - Effet du pH de la solution d'imprégnation dans le cas de la silice.

**IV.2 - CARACTERISATION DES PRECURSEURS OXYDES  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$** 

IV.2.1 - Etude de la dispersion du molybdène par SPX

IV.2.2 - Etude par Infra-Rouge de l'interaction molybdène/silice-alumine

IV.2.3 - Etude par R.M.N. de précurseurs oxydes remouillés.

**CONCLUSION**

---



## INTRODUCTION

---

Au cours de ce chapitre, on traitera de la préparation et de la caractérisation des précurseurs oxydes mis au point à partir des supports silice-alumines présentés au Chapitre III.

Comme dans le cas de la préparation du précurseur oxyde sur alumine  $\gamma_c$ , l'accent sera mis plus particulièrement sur l'étape d'imprégnation étudiée grâce à la R.M.N. du molybdène-95.

La caractérisation du précurseur oxyde calciné, sera faite à l'aide des techniques de spectroscopie SPX et Infra-Rouge, et celle du précurseur oxyde calciné et remouillé par spectroscopie R.M.N.

Dans tous les cas, on a inclu un ou plusieurs échantillons préparés sur silice pour permettre de compléter les résultats obtenus sur des solides à teneur croissante en silicium.



## IV.1 - ETUDE DE L'ETAPE D'IMPREGNATION PAR R.M.N.

---

La méthode de préparation des précurseurs oxydes sur silice-alumine et sur la silice est en tous points semblable à celle utilisée pour les précurseurs oxydes sur alumine  $\gamma_c$  (chapitre II, § II.1). Ainsi, l'impregnation est l'étape initiale de cette préparation.

Les aspects techniques de cette étude ont déjà été présentés au Chapitre II et en annexe B.

### IV.1.1 - Effet de la concentration de la solution de molybdène

Nous avons étudié deux silice-alumines, l'une à faible teneur en silicium (0.2 Si), l'autre à teneur plus élevée (5 Si) pour juger de l'influence de la teneur en silicium. Une silice a aussi été étudiée pour comparer son comportement à ceux de l'alumine  $\gamma_c$  et des silice-alumines.

#### IV.1.1.1 - Silice-alumine 0.2 Si

L'ensemble des résultats de la série à teneur croissante en molybdène sur le support 0.2 Si est reporté dans le **Tableau IV.1**. Les valeurs des densités du molybdène ont été établies à l'aide des formules du paragraphe II.2.6 en utilisant les valeurs de volume poreux et d'aire spécifique de la silice-alumine 0.2 Si.

Comme pour l'alumine  $\gamma_c$  on observe un seul signal R.M.N., celui du molybdate sur une large gamme de teneur. La teneur pour laquelle un épaulement vers 35 ppm (caractéristique de l'heptamère) apparaît est différente de celle observée pour l'alumine  $\gamma_c$ . Ce phénomène a été remarqué pour une concentration correspondant à 35 % poids  $\text{MoO}_3$  sur l'alumine  $\gamma_c$  alors qu'il intervient à 18 % poids  $\text{MoO}_3$  sur cette silice-alumine.

Teneur (% pds MoO <sub>3</sub> )	$\delta$ (ppm)	Largeur (Hz)	$C_i$ (mole.l <sup>-1</sup> )	Densité théorique (atMo.nm <sup>-2</sup> )	$C_r$ (mole.l <sup>-1</sup> )	Densité calculée (atMo.nm <sup>-2</sup> )	$2\Delta C_r$
1.8	- 7.47	360	0.21	0.33	0.0051	0.32	0.001
4.0	- 8.33	336	0.47	0.75	0.015	0.72	0.003
6.0	- 8.22	336	0.73	1.14	0.018	1.07	0.0036
8.0	- 6.02	340	0.99	1.56	0.018	1.53	0.0036
10.0	- 4.68	260	1.26	1.99	0.029	1.94	0.0058
14.0	- 2.57	200	1.85	2.92	0.048	2.84	0.0096
16.0	- 2.72	200	2.17	3.41	0.059	3.33	0.012
18.0	- 3.16	214	2.50	3.94	0.075	3.82	0.015
30.0	- 2.32	184	4.88	7.69	0.14	7.47	0.028

TABLEAU IV.1

Il apparait donc que celle-ci agit de manière similaire à l'alumine  $\gamma_c$  sur l'équilibre heptamère-monomère dans la solution résiduelle contenue dans les pores, mais pour des concentrations plus faibles. On note que là aussi plus de 90 % du molybdène est en interaction avec la surface dès cette étape d'imprégnation.

Lorsque l'on trace l'évolution de la concentration résiduelle en molybdène mesurée par R.M.N. en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation (**figure IV.1**), nous trouvons une évolution similaire à celle obtenue dans le cas de l'alumine.

On note toutefois une différence au niveau de la valeur de la concentration de la solution d'imprégnation à partir de laquelle la concentration résiduelle croît de manière importante. Cette rupture de pente se situe vers  $1 \text{ mole.l}^{-1}$  contre  $2 \text{ mole.l}^{-1}$  dans le cas de l'alumine. Ceci semble montrer que les sites basiques en partie occupés par le silicium fixent moins le molybdène.

L'analyse des paramètres des signaux R.M.N. apportent quelques renseignements supplémentaires. La **figure IV.2** représente la valeur du déplacement chimique en fonction de la concentration initiale de la solution d'imprégnation. L'évolution de ce paramètre est du même type que dans le cas de l'alumine et les valeurs sont du même ordre de grandeur. Quant à la variation de la largeur à mi-hauteur du signal (**figure IV.3**) elle est aussi similaire à celle obtenue pour l'alumine avec cependant deux différences.

La première est que le point de rupture, où cette largeur à mi-hauteur diminue fortement, se trouve vers  $1 \text{ mole.l}^{-1}$  au lieu de  $2 \text{ mole.l}^{-1}$  pour l'alumine  $\gamma_c$ .

La deuxième est que les valeurs des largeurs à mi-hauteur sont supérieures à celles enregistrées pour l'alumine dans la première partie de la courbe. En effet, pour cette silice-alumine le plateau initial se situe vers 350 Hz alors que pour l'alumine, il se situe vers 250 Hz. Par contre, dans la deuxième partie de ces courbes les valeurs observées tendent vers la même limite d'environ 150 à 175 Hz.

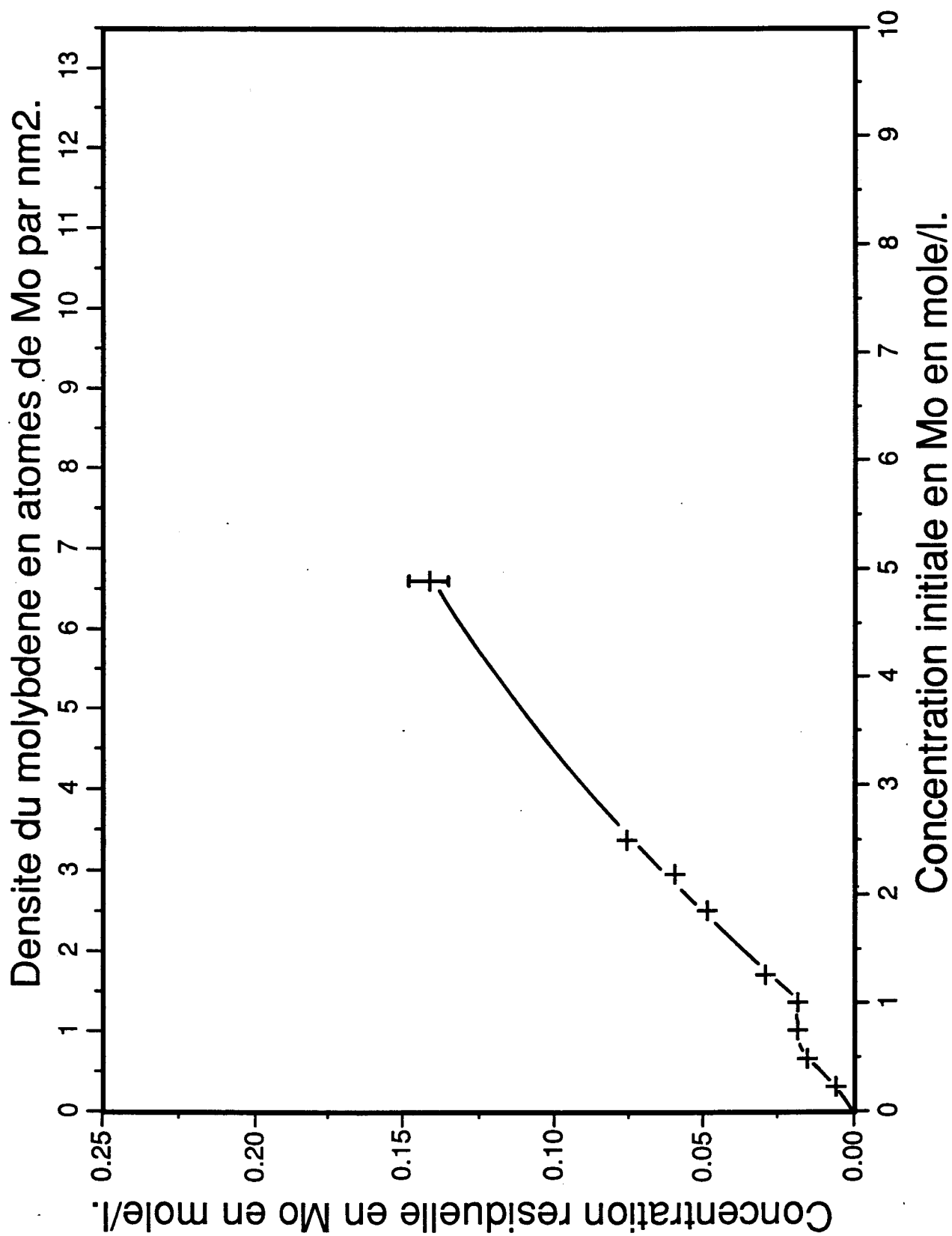
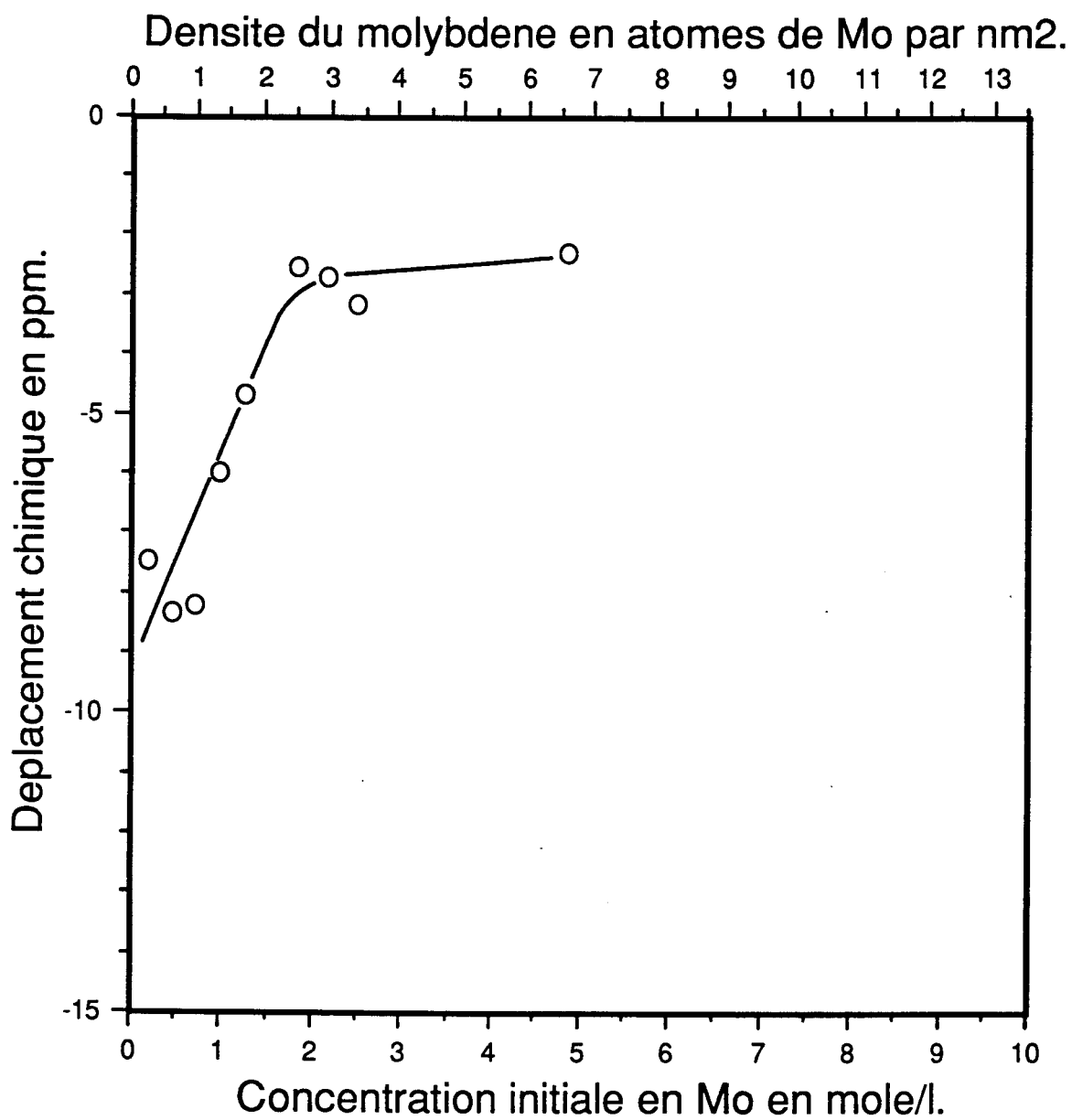


FIGURE IV.1





[SARAZIN, FIGTHESE] FIGIV22.LSD

FIGURE IV.2

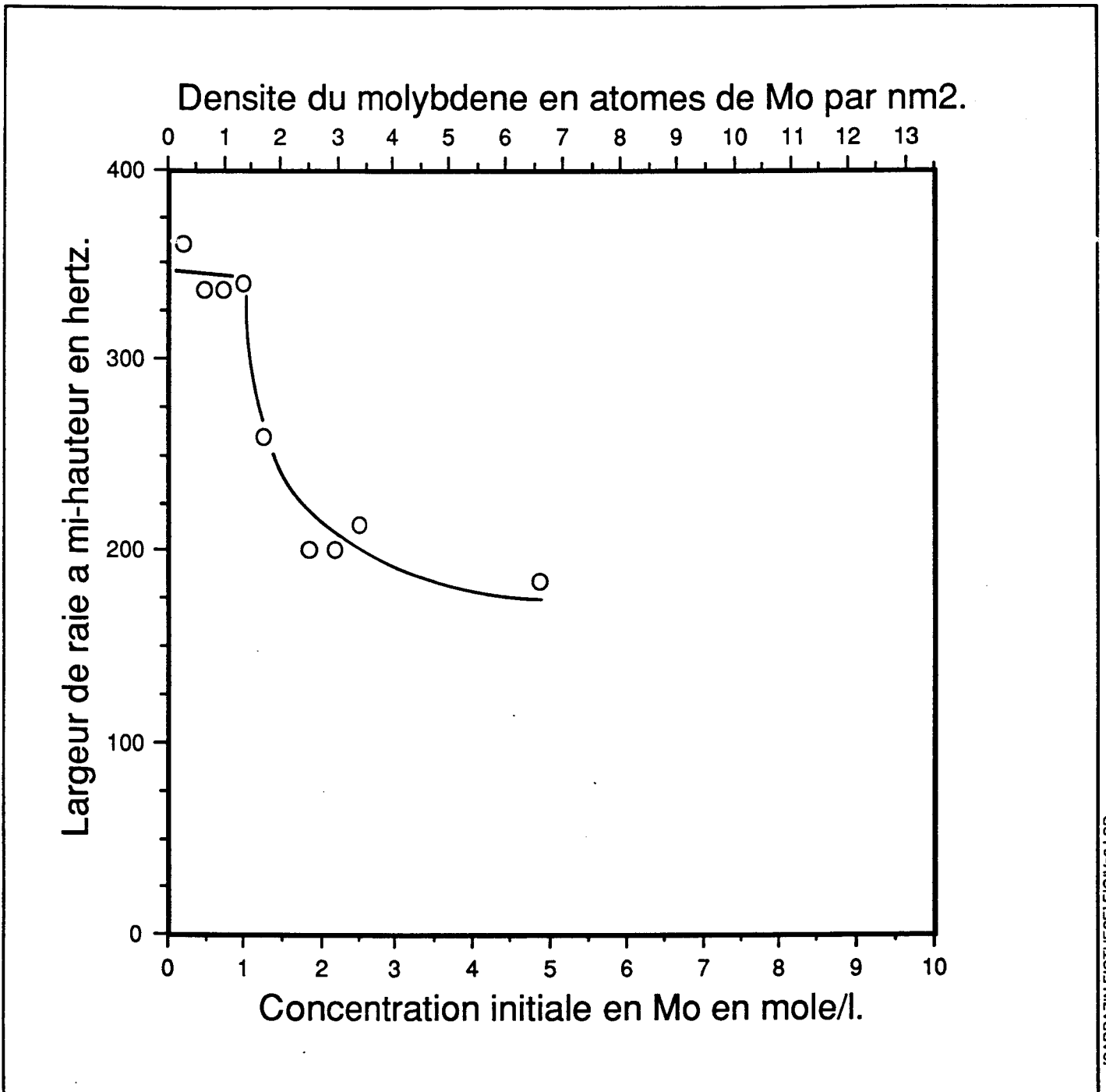


FIGURE IV.3

Ceci montre une deuxième différence importante entre le comportement de cette silice-alumine et celui de l'alumine : l'intensité de l'interaction entre les espèces du molybdène en solution et la surface des solides. En effet, l'élargissement de la raie peut être dû à l'échange entre les espèces adsorbées et les espèces libres, ainsi qu'à la réduction de la mobilité des espèces en solution dans les pores du solide. La mobilité des espèces en solution dans les pores de cette silice-alumine doit être la même que dans les pores de l'alumine car ces deux supports ont des propriétés texturales voisines. La preuve en est que dans leur deuxième partie les courbes d'évolution de largeur de raie sont identiques. Il est donc clair que dans la première partie des courbes où les deux phénomènes coexistent, la différence résulte de l'échange espèces adsorbées-espèces libres plus important pour la silice-alumine que pour l'alumine, ainsi l'interaction espèce molybdène-site d'adsorption est plus forte dans le cas de cette silice-alumine.

#### IV.1.1.2 - Silice-alumine 5 Si

Nous passons maintenant à l'étude d'une silice-alumine beaucoup plus concentrée en silicium de surface :  $5 \text{ at.Si.nm}^{-2}$ . Les densités en molybdène du **Tableau IV.2** ont été calculées à l'aide de caractéristiques morphologiques mesurées de ce support.

Aucun signal R.M.N. n'a pu être détecté dans la solution résiduelle pour les teneurs en molybdène les plus faibles.

Il y a donc dans ce cas adsorption complète du molybdène. Pour les teneurs équivalentes à 10 et 14 % poids  $\text{MoO}_3$  nous observons uniquement le signal du monomère. A 30 % poids  $\text{MoO}_3$  apparait dans le spectre un épaulement important vers 35 ppm, signe de la présence de l'ion heptamère. Ce signal de l'heptamolybdate doit apparaitre pour une teneur plus faible que pour les autres supports, probablement entre 14 et 16 % poids  $\text{MoO}_3$ . L'absence d'échantillons dans cette zone de teneur ne nous permet pas de l'affirmer. Par contre, le spectre R.M.N. de l'échantillon à 30 % poids  $\text{MoO}_3$ , comparable à ceux obtenus sur les autres supports, présente le pic le plus important à 35 ppm que nous ayons observé, signe que l'action potentielle du support sur la solution résiduelle diminue avec la teneur en silicium.

Teneur (% pds MoO <sub>3</sub> )	$\delta$ (ppm)	Largeur (Hz)	Ci (mole.l-1)	Densité théorique (atMo.nm <sup>-2</sup> )	Cr (mole.l-1)	Densité calculée (atMo.nm <sup>-2</sup> )	2 $\Delta$ Cr
1.8	--	--	0.25	0.31	--	0.31	--
4.0	--	--	0.58	0.71	--	0.71	--
6.0	--	--	0.89	1.08	--	1.08	--
10.0	- 5.31	290	1.54	1.88	0.012	1.86	0.0024
14.0	- 3.76	275	2.26	2.76	0.026	2.73	0.0052
30.0	- 2.23	130	5.95	7.26	0.142	7.09	0.028

TABLEAU IV.2

L'évolution de la concentration de la solution résiduelle dans les pores de cette silice-alumine en fonction de la concentration initiale (**figure IV.4**) comporte deux parties. Une première où la concentration résiduelle est nulle, et une deuxième où elle augmente rapidement. La concentration pour laquelle l'évolution change, se situe vers  $1 \text{ mole.l}^{-1}$  de concentration initiale comme dans le cas de la silice-alumine 0.2 Si étudiée au paragraphe précédent. Dans la première partie, à concentration initiale équivalente la quantité de molybdène en interaction avec la surface de la silice-alumine 5 Si est plus importante que pour la silice-alumine 0.2 Si.

Il apparait donc que si le silicium diminue le nombre de sites d'interaction à la surface de l'alumine, il modifie probablement le type d'adsorption ce qui entraîne un échange différent entre la solution et le solide.

Nous ne nous attarderons pas sur l'évolution des paramètres R.M.N. des signaux puisque dans cette série, nous n'avons que trois points expérimentaux utilisables.

#### IV.1.1.3 - Silice pure

Deux silices différentes ont été utilisées pour les études R.M.N.. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

- Silice Rhône-Poulenc (RP)  
 aire spécifique :  $90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$   
 volume poreux :  $0.77 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$
- Silice Davison-Grace (DG)  
 aire spécifique :  $740 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$   
 volume poreux :  $0.50 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$

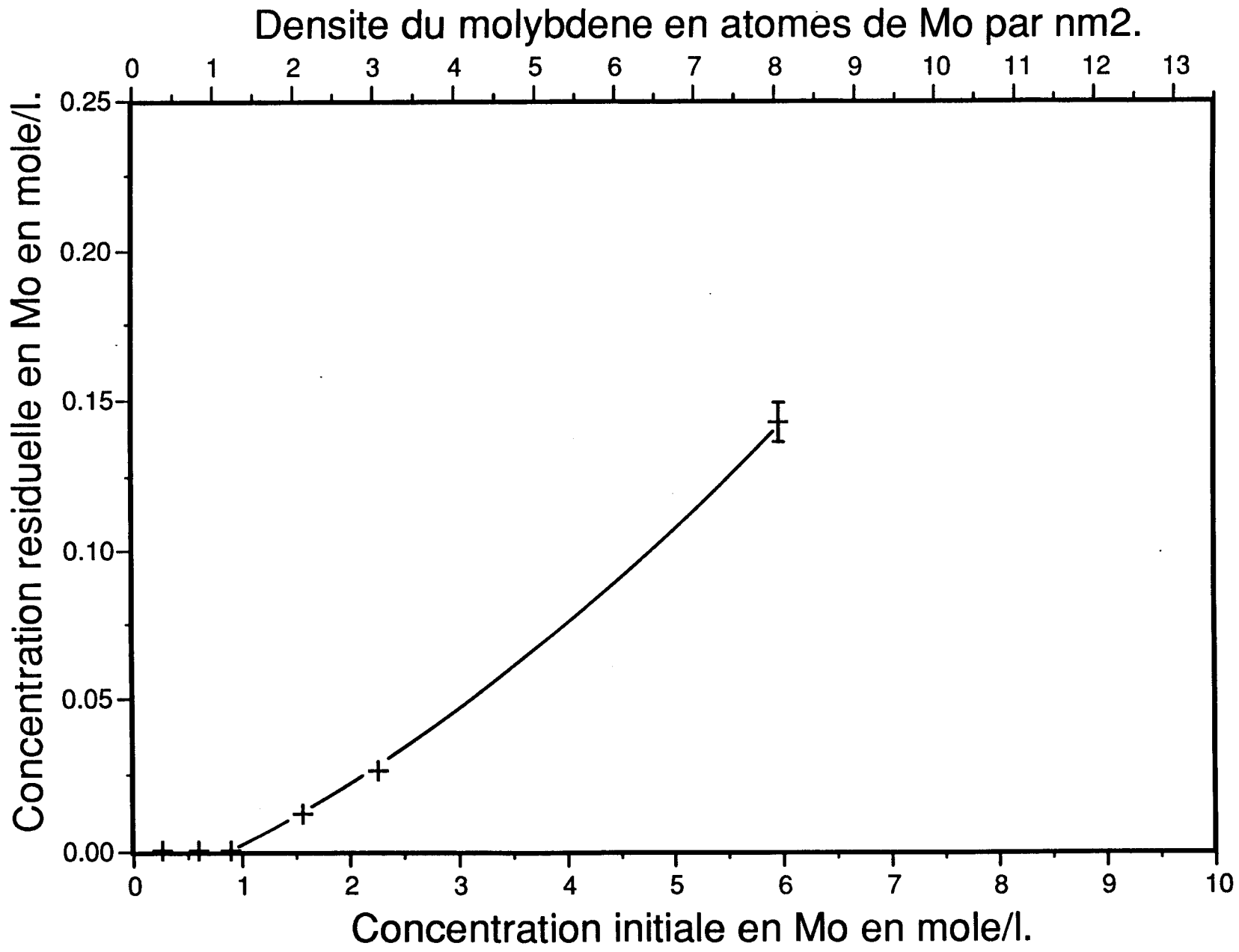


FIGURE IV.4

Cette étude de l'influence de la teneur en molybdène de la solution d'imprégnation a été effectuée de manière à comparer qualitativement le comportement de la silice DG à celui de l'alumine et des silice-alumines.

Les spectres des solutions d'imprégnation aux concentrations suivantes : 0.07, 0.3 et 0.7 mole.l<sup>-1</sup>, correspondants aux teneurs 0.5, 2 et 5 % poids MoO<sub>3</sub> sur la silice, sont présentés sur la **figure IV.5**. Il est clair sur cette figure que la proportion d'heptamère augmente avec la concentration.

Après imprégnation de la silice DG (**figure IV.6**), peu de changements sont observés. Pour l'échantillon à faible teneur nous notons la disparition de l'espèce monomère au profit d'un mélange de Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> et de SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> puisque le signal R.M.N. a un déplacement chimique de 22 ppm qui est intermédiaire entre les 26 ppm de la solution d'imprégnation et les 18 ppm de notre solution de référence en SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup>. La présence de cette espèce silicomolybdate est confortée par une nette coloration jaune de l'échantillon. Nous montrons ici que lors de l'imprégnation à sec de la silice par une solution d'heptamolybdate d'ammonium l'espèce silicomolybdate peut se former comme l'avancent Van Veen et al. (70).

L'espèce principale est le Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> pour les échantillons à 2 et 5 % poids MoO<sub>3</sub> bien qu'ils soient aussi colorés en jaune. Il est probable que la raie de l'anion SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> est masquée par celle de l'anion Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> qui devient plus intense.

La silice déplace donc l'équilibre monomère-heptamère vers la formation de l'heptamère à l'opposé de l'action engendrée par l'alumine et les silice-alumines greffées. Cette différence de comportement s'explique par la différence entre les valeurs des points isoélectriques de la silice et de l'alumine qui sont respectivement acide (2 à 3) et basique (7 à 8).

#### IV.1.2 - Effet du pH de la solution d'imprégnation dans le cas de la silice

Nous avons utilisé les mêmes valeurs de pH de la solution d'imprégnation que pour l'étude sur alumine  $\gamma_c$  : c'est-à-dire 2,7 et 11. Nous avons aussi comparé entre elles les deux silices dont nous disposons (**figure IV.7 et tableau IV.3**).

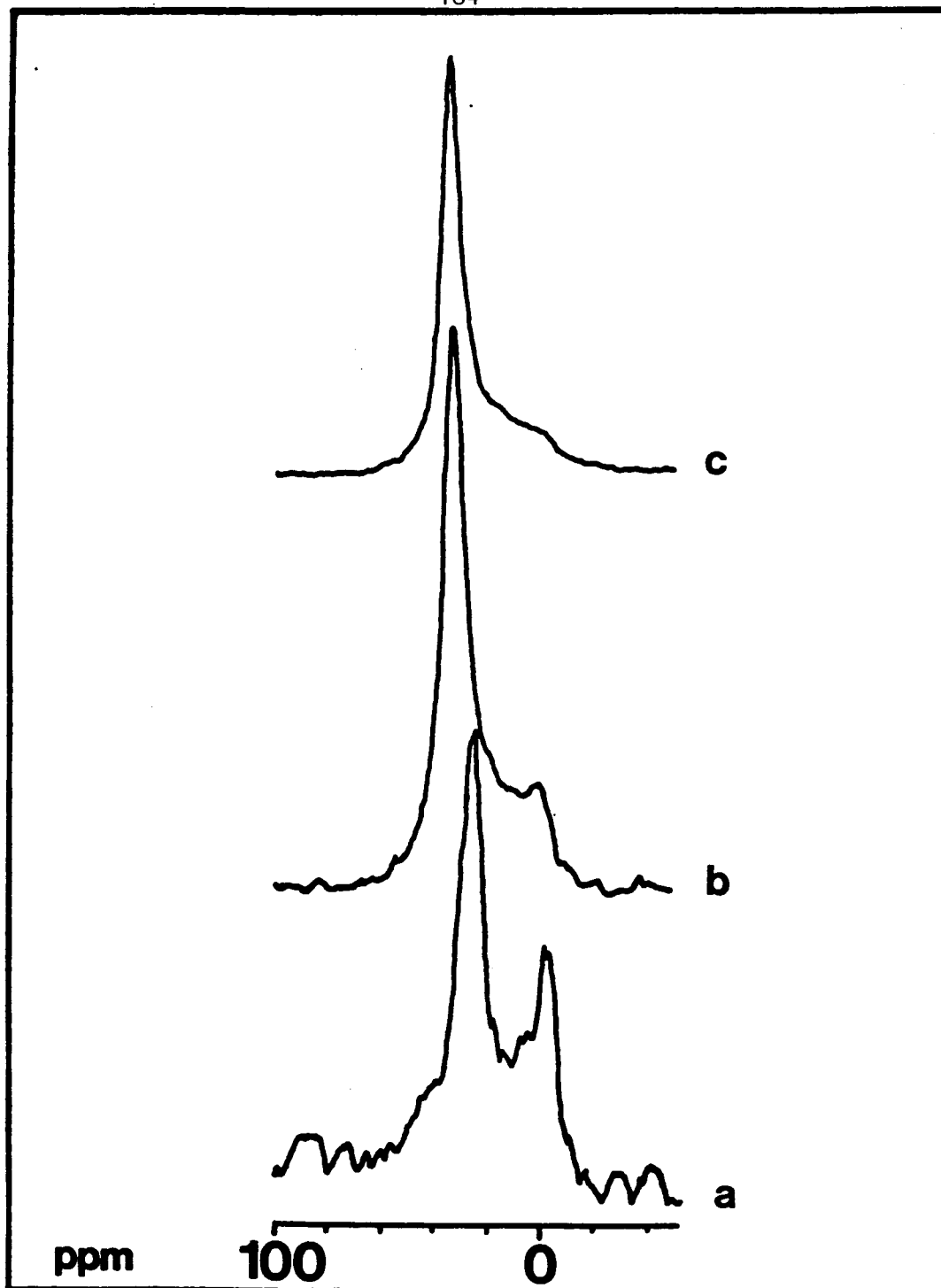


FIGURE IV.5

Spectres R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  de solutions d'heptamolybdate

à différentes concentrations :

(a) 0.07, (b) 0.3 et (c) 0.7 mole.l<sup>-1</sup>



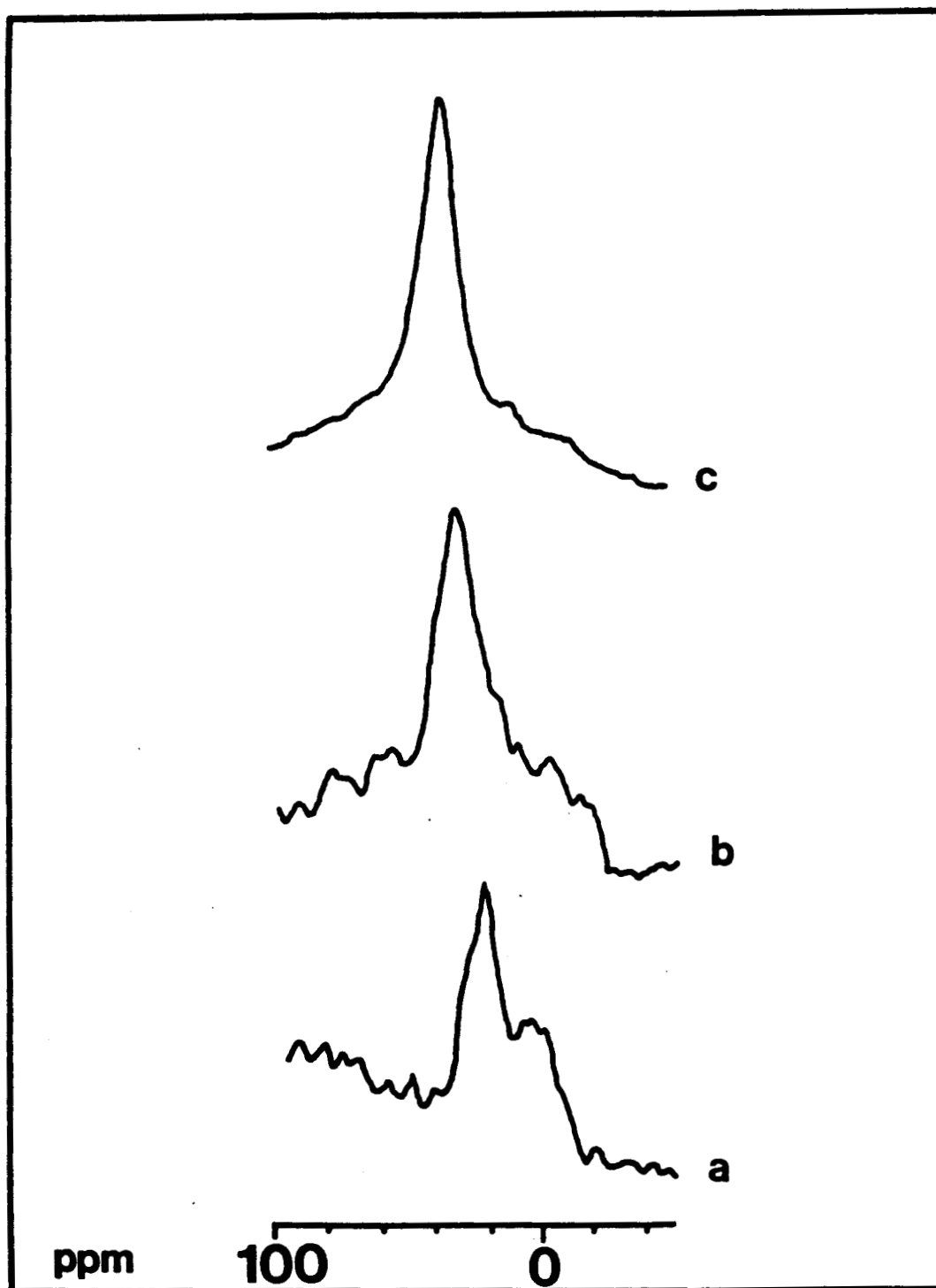


FIGURE IV.6

Spectres R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  de solution d'heptamolybdate  
dans les pores de la silice DG. Concentration initiale :

(a) 0.07, (b) 0.3 et (c) 0.7 mole.l<sup>-1</sup>

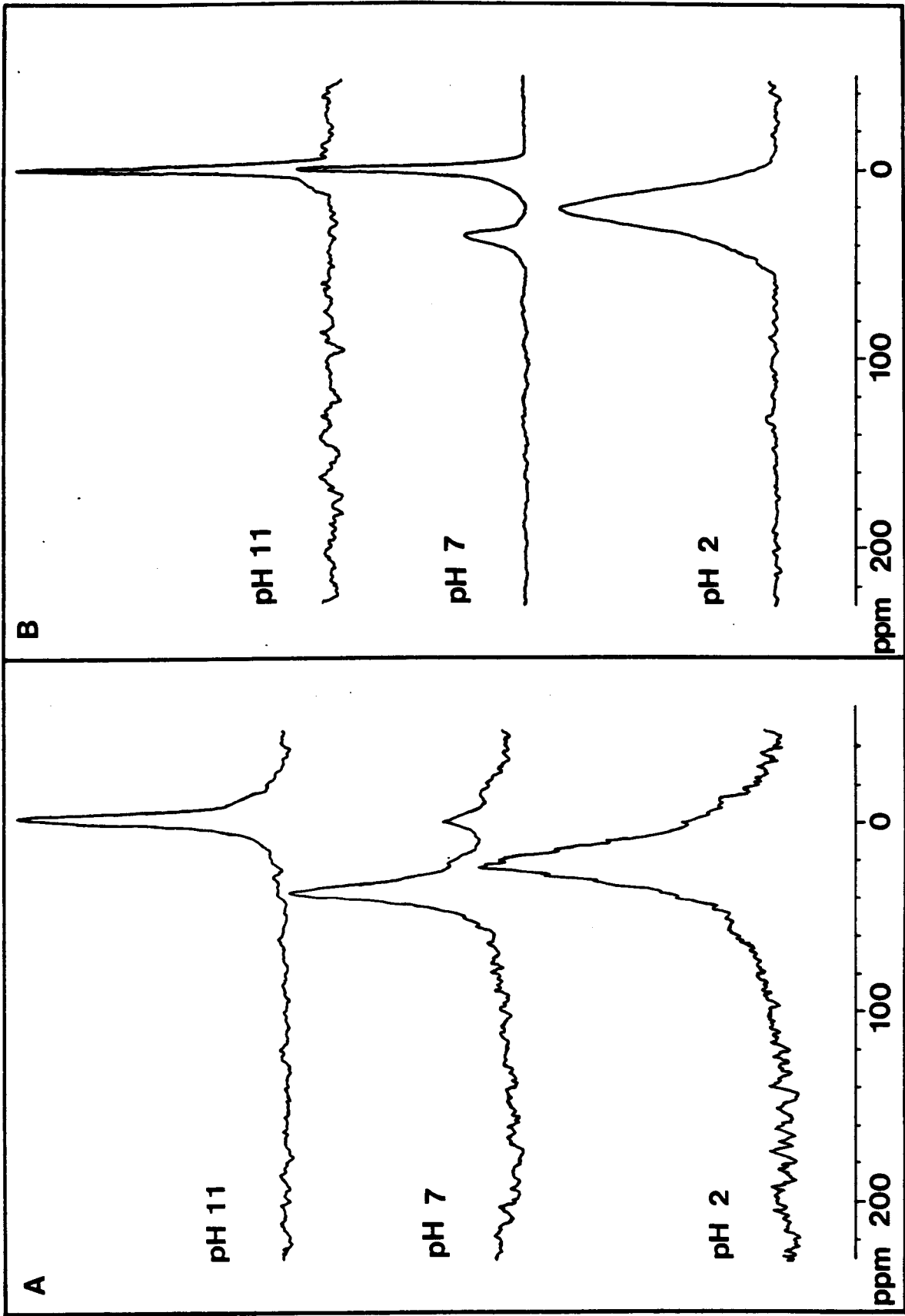


FIGURE IV.7  
 Spectres R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  de solution d'heptamolybdate  
 dans les pores de la silice DG (A) et RP (B) pour différents pH  
 de la solution initiale d'imprégnation ( $C = 0.5 \text{ mole l}^{-1}$ )

Support	pH	$\delta$ (ppm)	Largeur (Hz)	Intensité (Unités arbitraires)
Silice DG	2	21.7	600	87
	7	-1.15 35.7	264 249	96
	11	-2.7	142	100
Silice RP	2	19.8	530	
	7	-0.7 34.7	62 160	
	11	-0.7	41	

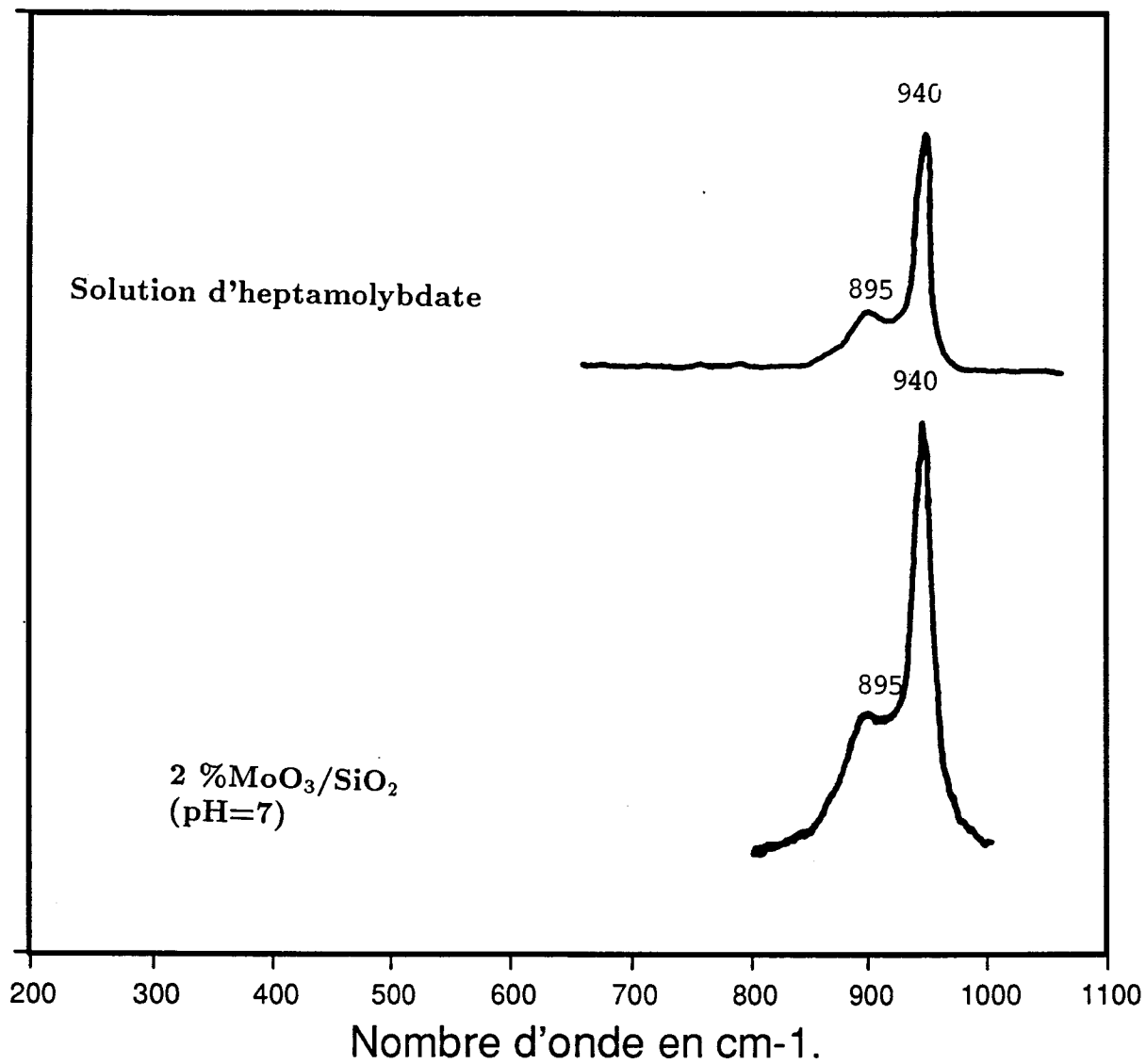
TABLEAU IV.3

A pH = 11, nous observons l'espèce  $\text{MoO}_4^{2-}$  seule pour les deux silices. Notons que la largeur de raie est supérieure dans le cas de la silice DG. Ceci semble montrer que l'interaction entre sa surface et le monomère est plus forte qu'avec la surface de la silice RP, ou que son action sur le pH de la solution résiduelle est plus importante.

A pH = 7, nous voyons à l'évidence que l'influence sur l'équilibre de la solution de molybdène est très différente selon la silice utilisée. Nous pouvons, pour juger de cette différence, comparer dans chacun des cas la variation de la fraction molaire en heptamolybdate X de la solution d'imprégnation.

	Solution d'imprégnation	Solution résiduelle
Silice DG	$C = 0.42 \text{ mole.l}^{-1}$ $X = 0.10$ pH = 7	$X' = 0.36$
Silice RP	$C = 0.18 \text{ mole.l}^{-1}$ $X = 0.038$ pH = 7	$X' = 0.052$

Pour la silice RP, il n'y a que peu de différences entre la solution dans les pores et la solution d'imprégnation. Ceci se confirme par la similitude du spectre Raman de cet échantillon imprégné avec le spectre Raman d'une solution d'heptamolybdate (**figure IV.8**). Par contre, la silice DG accroît sensiblement la valeur du paramètre X. Il est donc clair que l'effet tampon engendré par cette dernière est plus intense que pour la silice RP, et que la technique R.M.N. utilisée permet de le mettre en évidence. Le spectre de la silice DG contient un léger épaulement vers 18 ppm que l'on peut attribuer à la présence d'une faible quantité d'acide silico-molybdique, signe supplémentaire de la diminution du pH de la solution.



[SARRAZIN.FIGTHESE] FIGIV089.LSD

FIGURE IV.8

Spectre Raman d'une solution d'heptamolybdate dans les pores de la silice RP comparé à celui d'une solution d'heptamolybdate

A pH = 2, nous observons la formation de l'acide silico-molybdique pour les deux silices, ce qui confirme la possibilité de sa synthèse in-situ dans des conditions de pH acide. A cette valeur de pH, les largeurs de raie du signal R.M.N. sont très proches pour les deux silices (530 Hz et 600 Hz) ce qui laisse supposer que l'intensité de l'interaction y est comparable.

La comparaison de l'intensité globale des signaux R.M.N. aux trois valeurs de pH pour la silice DG (**tableau IV.3**) montre que, contrairement à l'alumine  $\gamma_c$ , les concentrations en molybdène résiduel ne sont pas très différentes. Seule la valeur obtenue à pH = 2, c'est-à-dire sous la valeur du point isoélectrique supposé de la silice, paraît un peu plus faible. Ceci semble montrer une adsorption préférentielle des anions du molybdène dans cette zone qui va jusqu'à une réaction de surface avec formation de l'acide silico-molybdique. Au-dessus de la valeur du point isoélectrique de la silice (pH = 7 et 11) l'augmentation de pH n'engendre pas de changement sur la quantité résiduelle de molybdène dans les pores donc sur la quantité d'espèces en interaction avec la surface. Il n'y a pas d'adsorption préférentielle des anions dans cette zone de pH puisque la surface de la silice est chargée négativement. Ce résultat est tout à fait en accord avec les travaux de Wang et Hall (60) obtenus sur gel de silice.

## IV.2 - CARACTERISATION DES PRECURSEURS OXYDES $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ :

---

Comme nous l'avons rappelé au début de ce chapitre, la méthode de préparation de ces précurseurs oxydes sur silice-alumine et sur silice est semblable à celle utilisée pour les précurseurs oxydes sur alumine  $\gamma_c$ . En ce qui concerne la nomenclature, nous indiquerons pour chaque échantillon la teneur en atomes de molybdène par  $\text{nm}^2$  ainsi que la teneur en atomes de silicium par  $\text{nm}^2$ . Ainsi, un échantillon ayant 2 atomes de molybdène par  $\text{nm}^2$  sur la silice-alumine de teneur 0.2 atomes de silicium par  $\text{nm}^2$  sera noté : 2Mo 0.2Si.

### IV.2.1 - Etude de la dispersion du molybdène par SPX

Nous avons étudié pour différentes silice-alumines des séries à teneur croissante en molybdène pour comparer les résultats obtenus à ceux présentés au Chapitre II dans le cas de l'alumine  $\gamma_c$ .

La modification de la surface de cette dernière par le silicium n'entraîne pas de changement sur l'énergie de liaison du niveau 3d5/2 du molybdène déposé, comme le montre la **figure IV.9** pour trois silice-alumines.

De même, le dépôt de molybdène ne modifie pas l'énergie de liaison du niveau 2s du silicium par rapport à celle mesurée sur la silice-alumine (**figure IV.10**).

Ces observations permettent d'avancer que le molybdène déposé sur les silice-alumines se trouve dans un environnement proche ou semblable à celui observé sur l'alumine  $\gamma_c$  et que l'adsorption de molybdène ne semble pas perturber l'environnement du silicium.

L'évolution du rapport d'intensités SPX :

$$\frac{I_{\text{Mo3d}}}{I_{\text{Al2p}}}$$

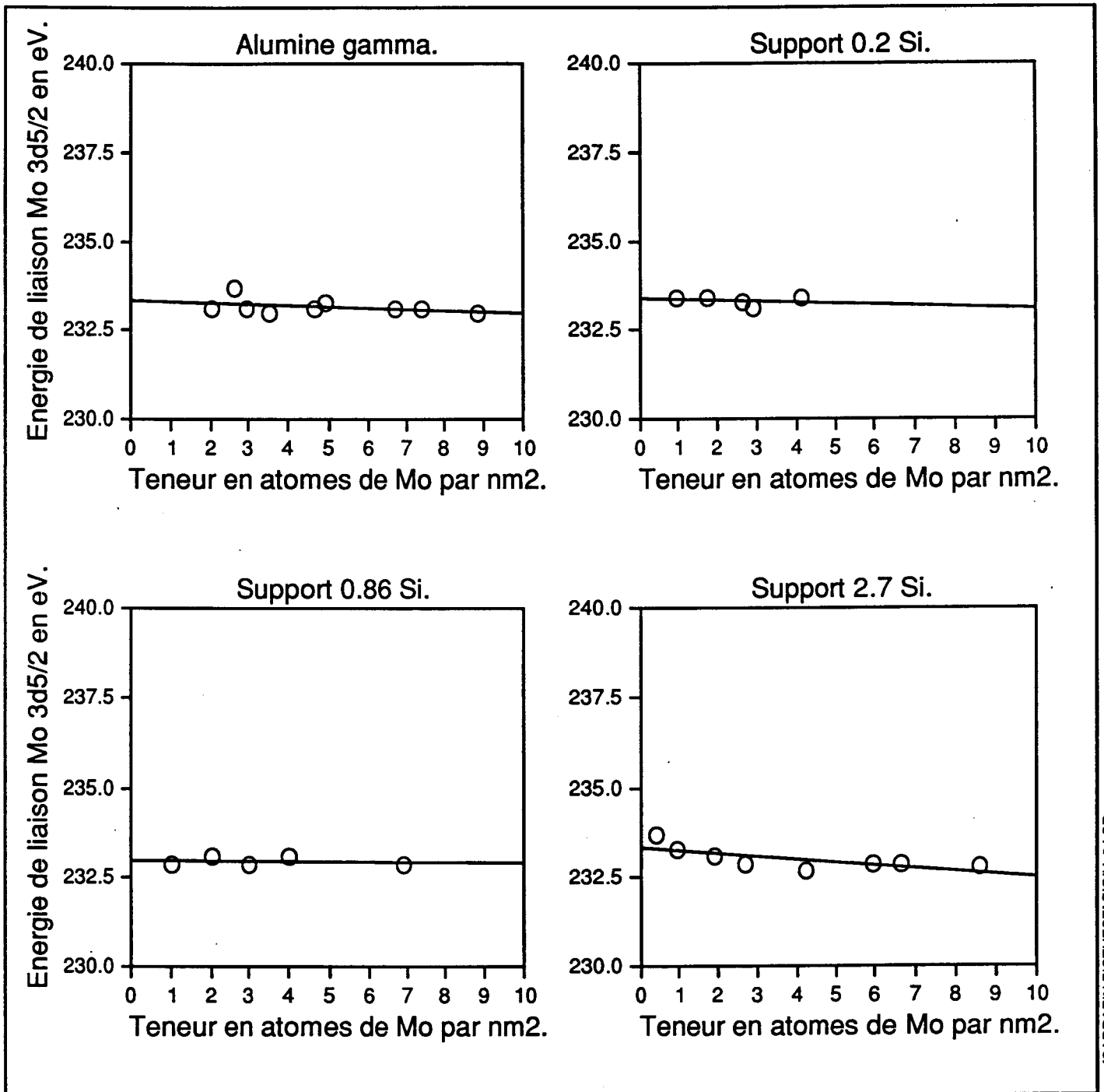
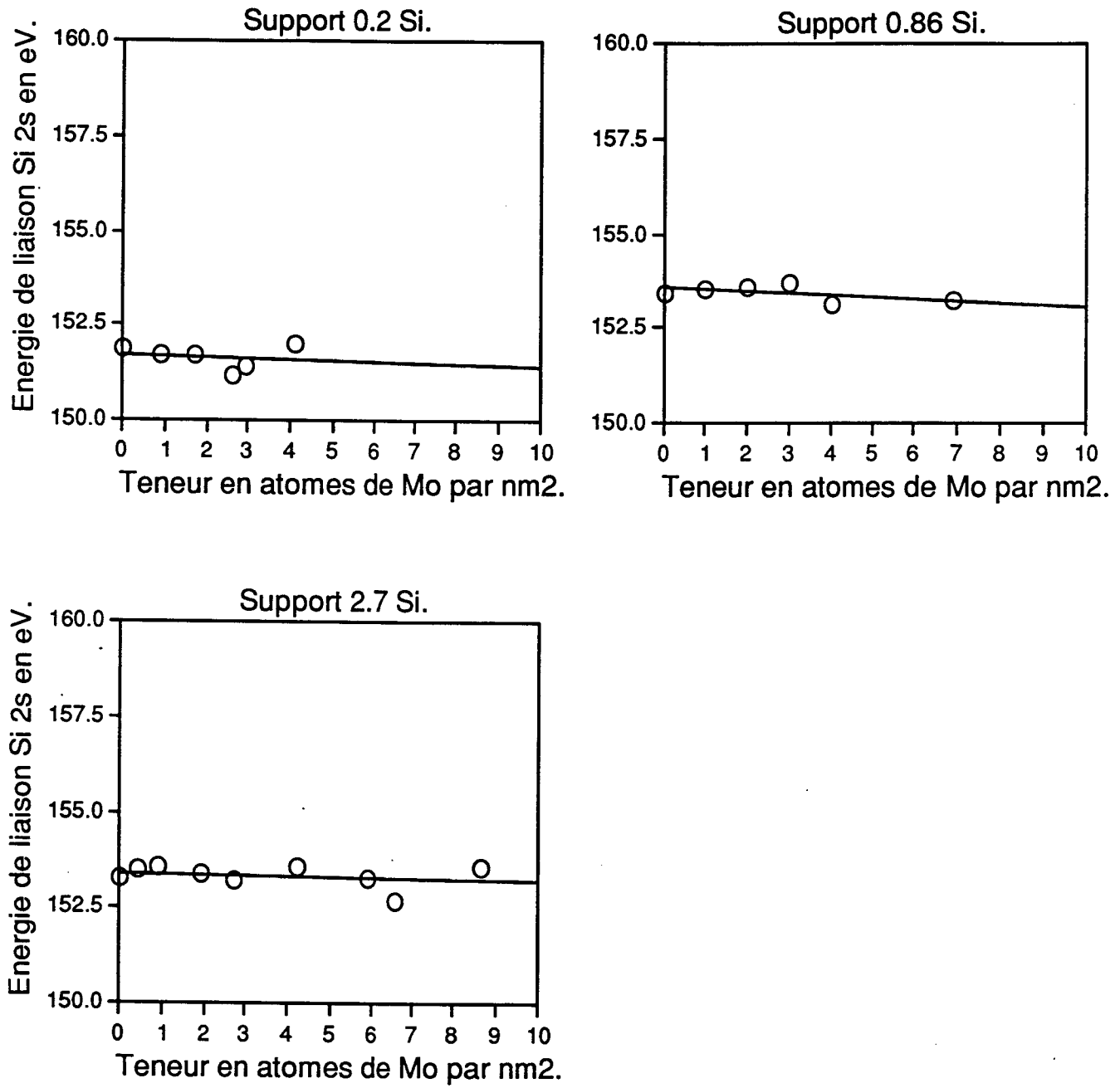


FIGURE IV.9





[SARRAZIN, FIGTHESE] FIGIVz10.LSD

FIGURE IV.10

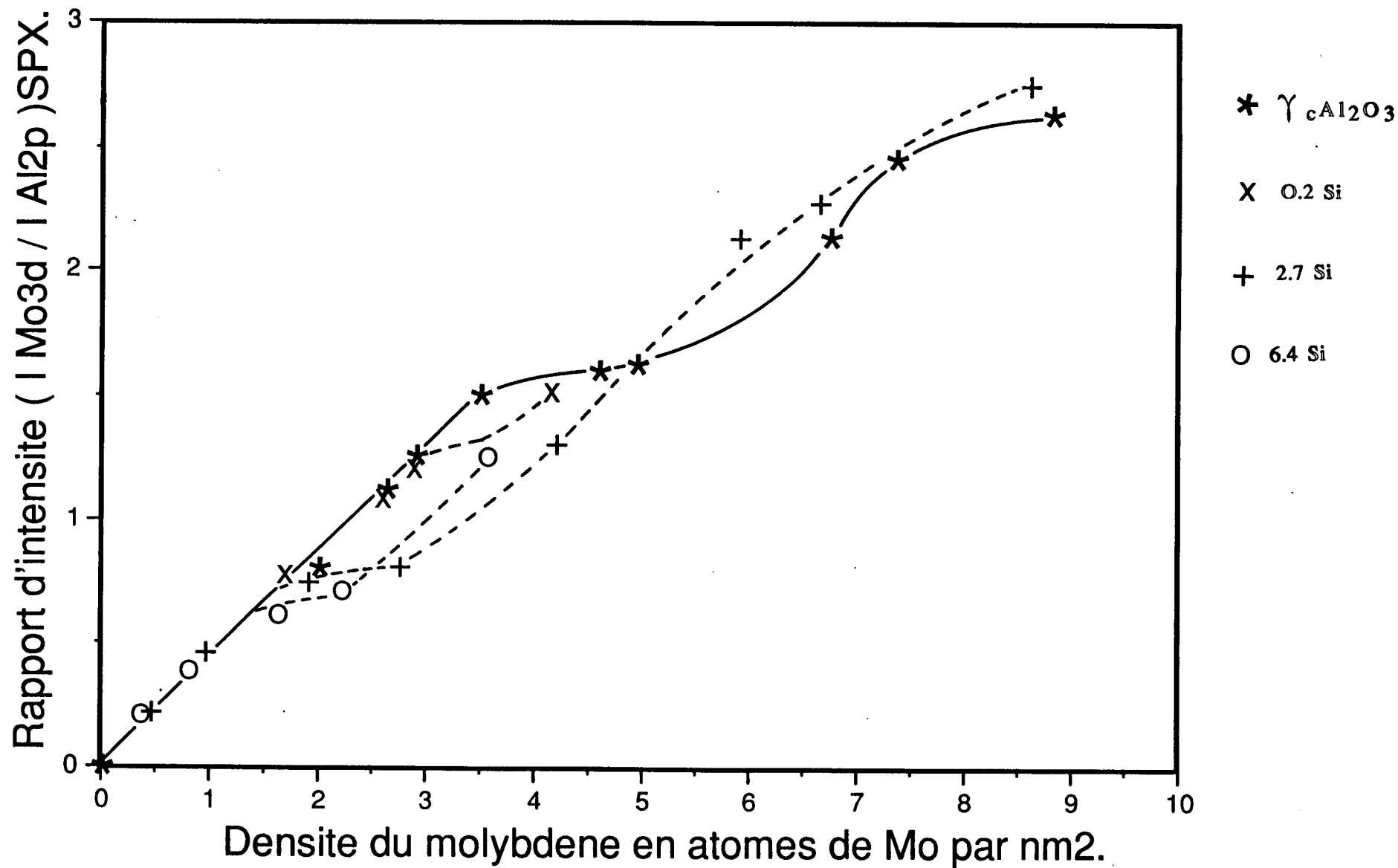
en fonction de la teneur en molybdène déposé aboutit à un faisceau de courbes équivalentes à celle obtenue sur alumine  $\gamma_c$ , et dont le paramètre est la teneur en silicium de chaque silice-alumine (**figure IV.11**). On remarque que, plus la teneur en silicium du support est élevée plus le premier palier est atteint pour une faible teneur en molybdène. Il convient de vérifier si l'allure de ces courbes représente les mêmes phénomènes que ceux connus sur l'alumine  $\gamma_c$ , c'est-à-dire apparition d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ . Pour cela, nous avons étudié par spectroscopie Raman la série d'échantillons préparés sur le support 2.7Si (**figure IV.12**). De manière comparable à ce qui est observé pour l'alumine  $\gamma_c$ , nous remarquons que dès l'apparition du palier du rapport d'intensités SPX (échantillon 1.9Mo 2.7Si) le spectre Raman présente deux bandes très intenses à 820 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de la présence de  $\text{MoO}_3$ . Il semble donc que chacun des paliers définit le seuil de monocouche mesuré de la silice-alumine étudiée.

Nous pouvons ainsi représenter l'évolution de cette grandeur ; seuil de monocouche en molybdène en fonction de la densité superficielle en silicium (**figure IV.13**) qui montre clairement la compétition qui existe entre le silicium et le molybdène vis à vis des sites de fixation de l'alumine  $\gamma_c$ . Il y a une forte décroissance de la valeur du seuil dans la zone de 0 à 1  $\text{at.Si. nm}^{-2}$  qui correspond au domaine où le silicium empoisonne le plus de sites basiques de l'alumine comme nous l'avons observé au chapitre précédent. Pour les teneurs plus élevées en silicium, la valeur du seuil se stabilise et tend vers celle obtenue par SPX pour la série d'échantillons préparée sur la silice RP (**figure IV.14**).

#### IV.2.2 - Etude par Infra-Rouge de l'interaction molybdène-silice-alumine

De la même manière que pour l'alumine  $\gamma_c$  il est intéressant d'observer l'effet de l'adsorption du molybdène sur les bandes hydroxyles d'une silice-alumine (2.7 Si). Là encore, pour des raisons d'opacité des pastilles, la teneur maximale en molybdène de l'échantillon qui puisse être étudiée est de 2  $\text{at.Mo.nm}^{-2}$  (**figure IV.15**).

FIGURE IV.11



Par souci de clarté seules quatre séries ont été représentées

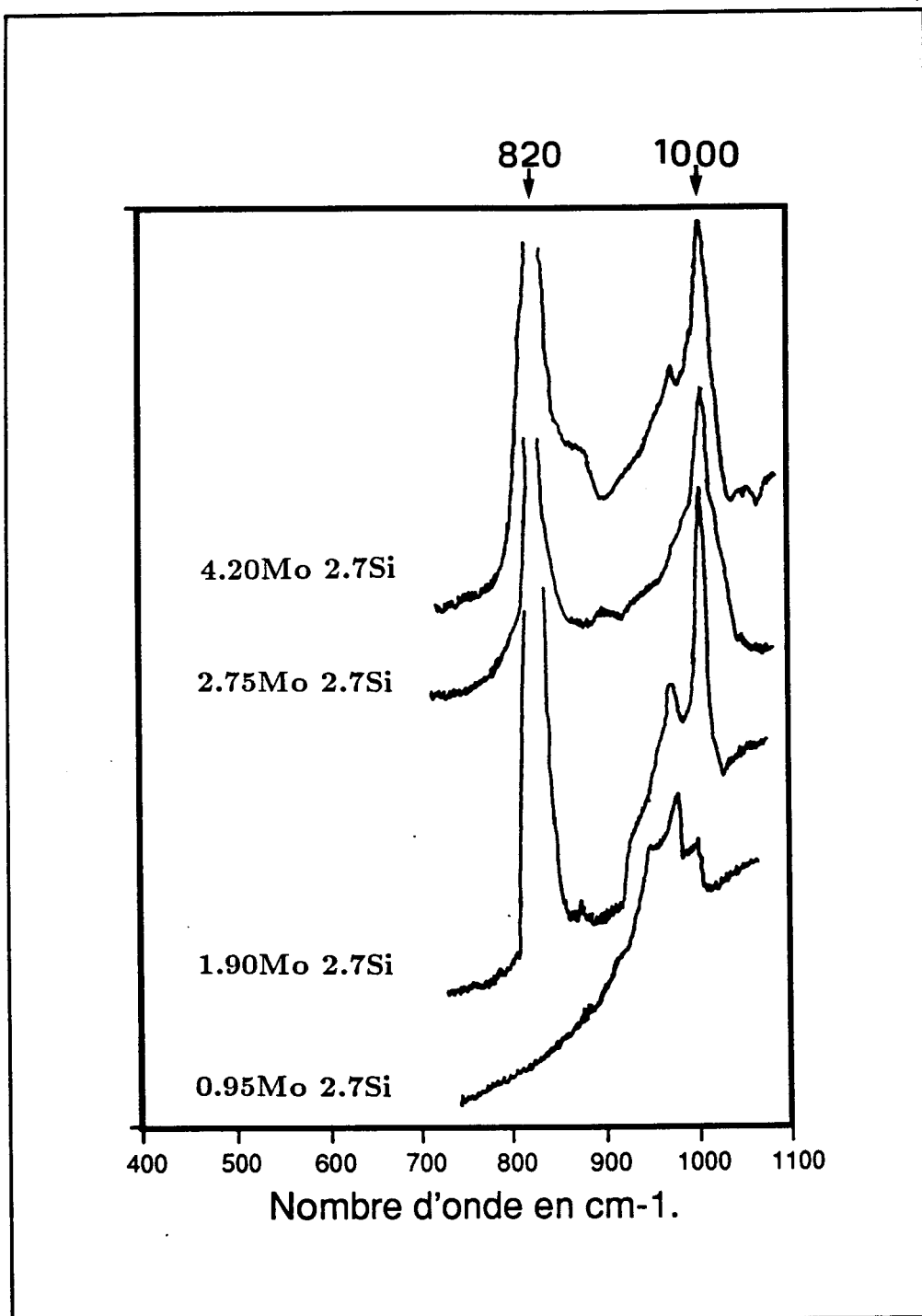
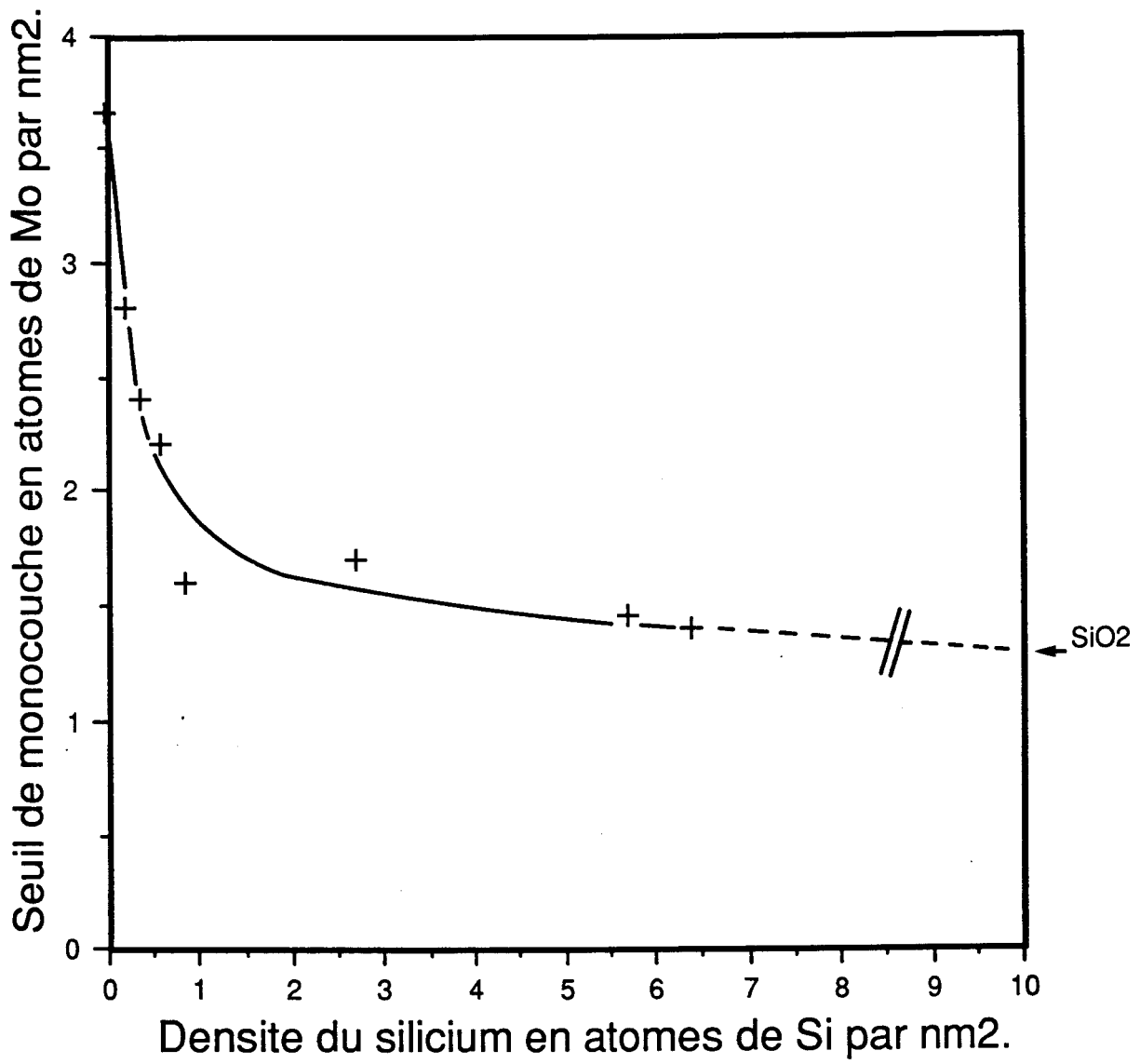


FIGURE IV.12

Spectres Raman de précurseurs oxydes préparés

sur support 2.7 Si



[SARRAZIN.FIGTHESE] FIGIVz13.LSD

FIGURE IV.13

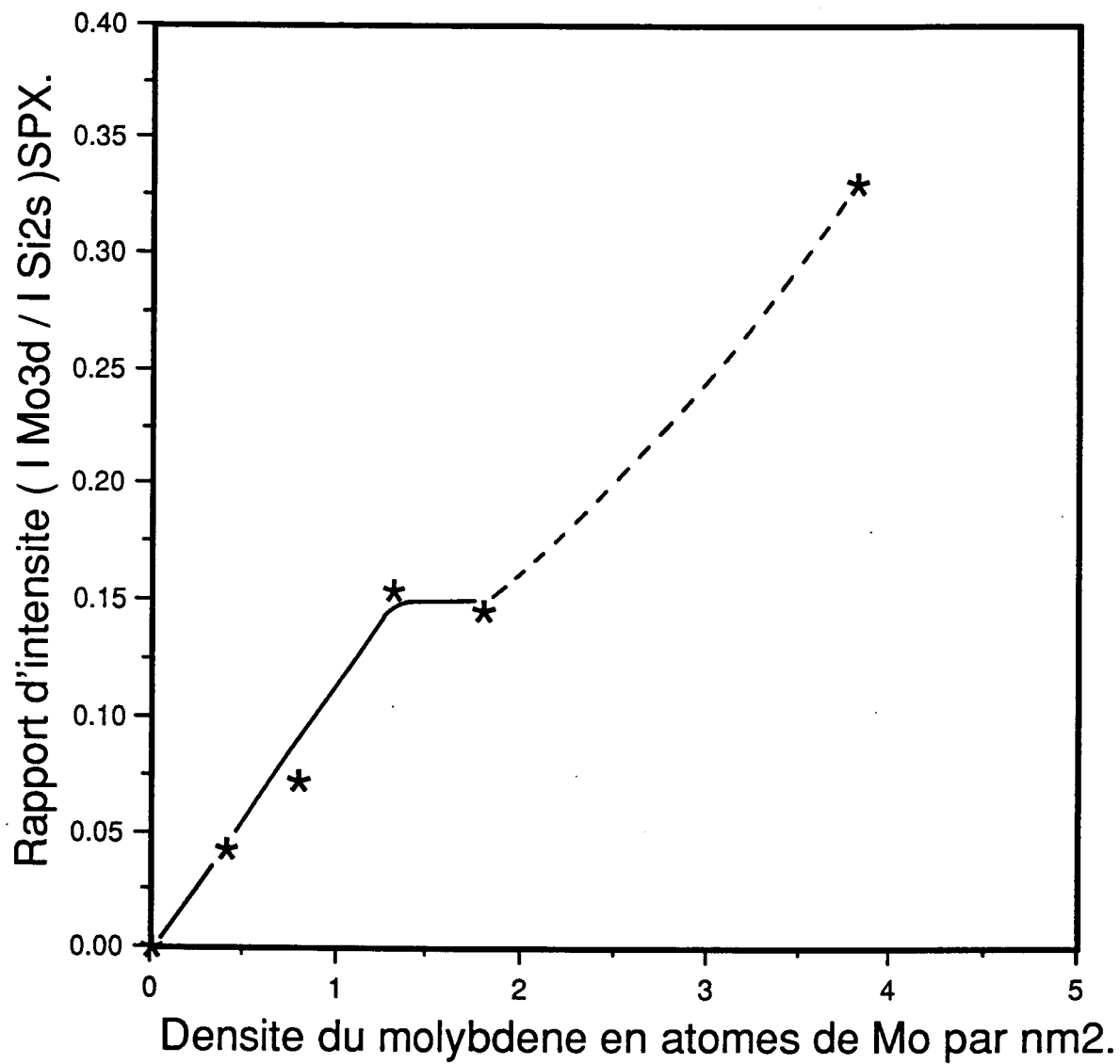
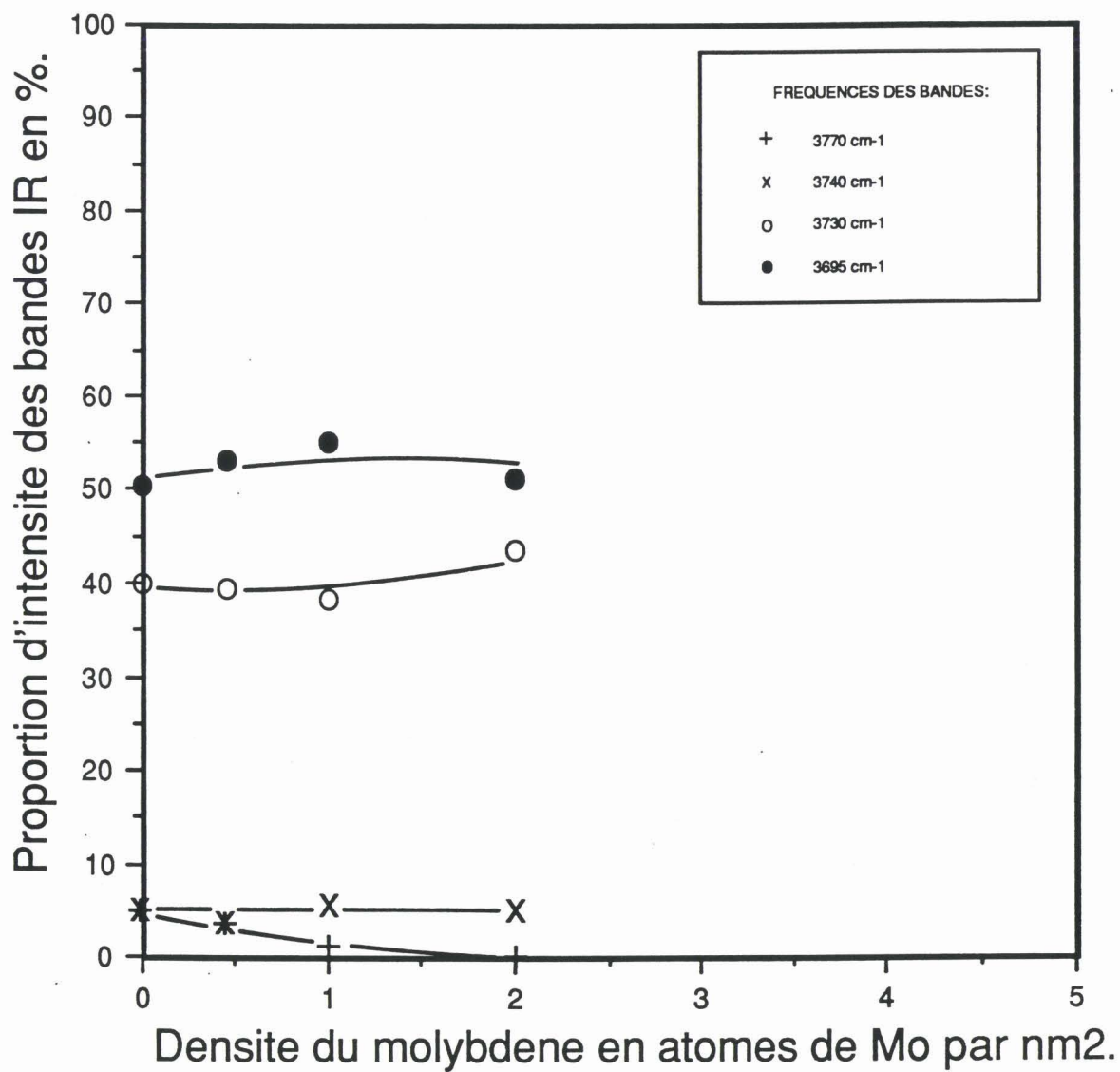
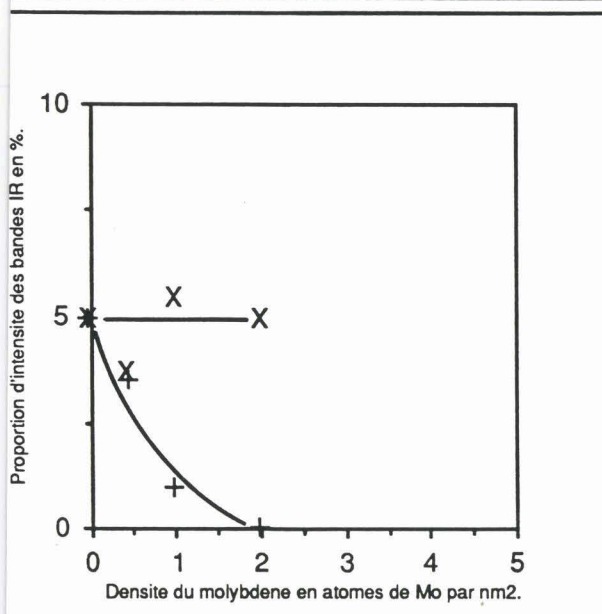


FIGURE IV.14



[SARRAZIN,FIGTHESE] FIGIV17.LSD

FIGURE IV.15



L'évolution des hydroxyles résiduels de cette silice-alumine montre que seuls les hydroxyles basiques restants (bande à  $3770\text{ cm}^{-1}$ ) diminuent avec la teneur en molybdène. Ceci met une fois de plus en évidence la compétition d'adsorption du molybdène et du silicium vis à vis des hydroxyles basiques de l'alumine  $\gamma_c$ . Par contre, la bande des silanols ( $3740\text{ cm}^{-1}$ ) ne semble pas perturbée par le molybdène tout au moins dans cette gamme de teneur.

En effet, pour des teneurs plus élevées en molybdène et en l'absence de groupes hydroxyles basiques disponibles, il est possible qu'il y ait une interaction, avec les agrégats de silice formés, du type de celle rencontrée dans le cas du système  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ . Le seuil monocouche mesuré pour cette silice-alumine correspond à  $1.7\text{ at.Mo.nm}^{-2}$ , c'est-à-dire une teneur pour laquelle il n'y a plus d'hydroxyles basiques libres sur le support. Or au-delà de ce seuil de monocouche le molybdène forme des agrégats et évolue vers la phase  $\text{MoO}_3$ , preuve qu'il n'interagit plus fortement avec le support.

#### IV.2.3 - Etude par R.M.N. du $^{95}\text{Mo}$ de précurseurs oxydes remouillés

Rappelons que l'objectif de cette étude succincte est de tenter de caractériser l'espèce molybdène déposée en l'extrayant et de juger de la force de l'interaction entre cette espèce et le support.

Nous avons étudié le remouillage d'un précurseur oxyde préparé sur une silice-alumine avec une eau distillée, puis avec une eau ammoniacale. Les résultats obtenus sont les suivants :

Echantillon	pH eau	Espèce en solution
1Mo 2.7Si	6.5	non détectée
2Mo 2.7Si	11	$\text{MoO}_4^{2-}$



Le comportement est en tous points semblable à celui observé au chapitre II pour des précurseurs oxyde  $\text{MoO}_3$  sur alumine, (2.7Mo et 2.0Mo) ce que laissait supposer l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre. Le modèle d'interaction électrostatique après remouillage de l'échantillon s'applique ici comme dans le cas de l'alumine, impliquant que cette silice-alumine possède un point isoélectrique peu différent de celui de l'alumine dont elle est issue.

Nous avons aussi observé le comportement de précurseurs calcinés préparés sur de la silice DG, après remouillage à l'eau distillée (pH = 6.5). Cette expérience a été faite sur trois échantillons ayant une teneur en molybdène de 0.17 atomes par  $\text{nm}^2$  (3 %  $\text{MoO}_3$ ) qui diffèrent par la valeur du pH de leur solution d'imprégnation lors de la préparation (respectivement 2.7 et 11). La figure IV.16 montre clairement que nous détectons dans les trois cas le signal de l'acide silico-molybdique.

Nous remarquons donc que lors d'un remouillage avec une eau à pH = 6.5 (valeur comprise entre les valeurs des points isoélectriques de la silice et de l'alumine) la silice et l'alumine ont un comportement opposé. Les espèces fixées à la surface de la silice sont labiles alors que celles fixées à la surface de l'alumine ne le sont pas. Ceci est en parfait accord avec un modèle d'interaction électrostatique, et renforce le fait que la silice-alumine se comporte plutôt comme une alumine de ce point de vue. De plus, dans le cas de la silice, quel que soit le pH, donc l'espèce molybdique présente, au moment de l'imprégnation la seule espèce extractible après calcination est l'acide silico-molybdique. Cette constatation ne prouve en rien sa présence à l'état adsorbé mais n'exclut pas sa participation lors de la préparation.

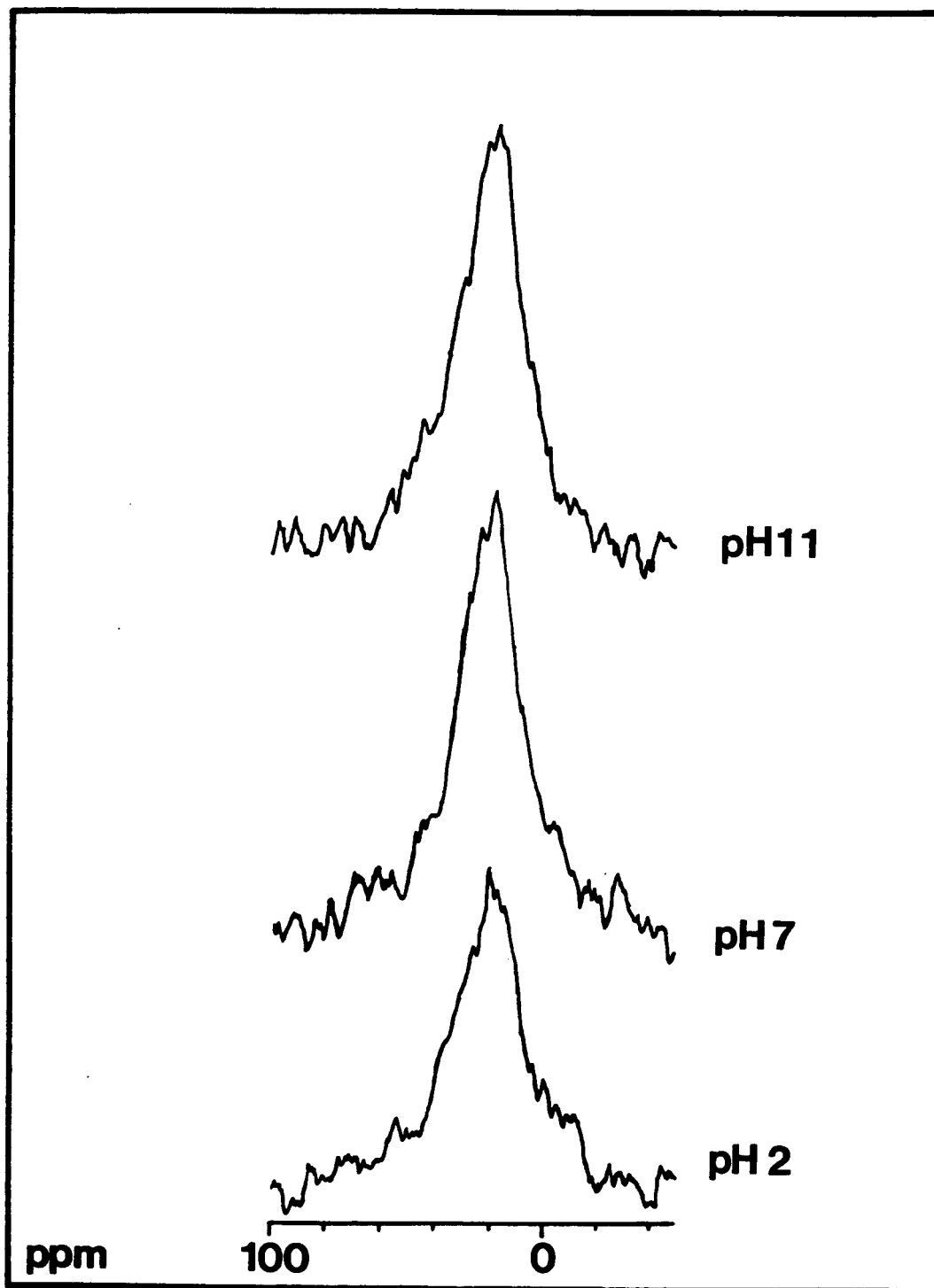


FIGURE IV.16

Spectres R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  de précurseurs oxydes préparés  
sur silice DG avec des solutions d'imprégnation à différents pH  
puis remouillés

## CONCLUSION

---

L'étude de l'étape d'imprégnation par R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  a permis de montrer que les silice-alumines avaient un comportement qualitatif proche de celui observé sur l'alumine, notamment avec plus de 90 % du molybdène en interaction avec la surface dès cette étape d'imprégnation.

L'addition du silicium à la surface de l'alumine  $\gamma_c$  par greffage a un double effet. D'une part, il décroît le nombre de sites d'interaction disponibles pour le molybdène (chapitre III) et d'autre part, modifie l'interaction entre le molybdène et le support.

Par comparaison aux silice-alumines et à l'alumine, la silice présente un comportement qualitativement opposé, avec une action inverse sur la solution d'heptamolybdate due à la valeur acide de son point isoélectrique et une force d'interaction beaucoup plus faible. La possibilité de former l'acide silico-molybdique lors de l'imprégnation de ce support a été envisagée.

La spectroscopie SPX met clairement en évidence l'effet négatif du silicium sur la capacité de l'alumine  $\gamma_c$  à disperser le molybdène que nous avons pressenti au chapitre III à l'aide des différents résultats de caractérisation des silice-alumines. Par contre, l'environnement chimique du molybdène déposé ne semble pas perturbé par la présence du silicium.

Les résultats Infra-Rouge confirment le fait que les hydroxyles basiques de l'alumine  $\gamma_c$  sont un élément essentiel du site en interaction avec les espèces silicium et molybdène.

L'étude par R.M.N. de précurseurs oxydes remouillés confirme que les silice-alumines sont plus proches dans leur comportement de l'alumine que de la silice, car les espèces molybdène y sont fortement fixées.



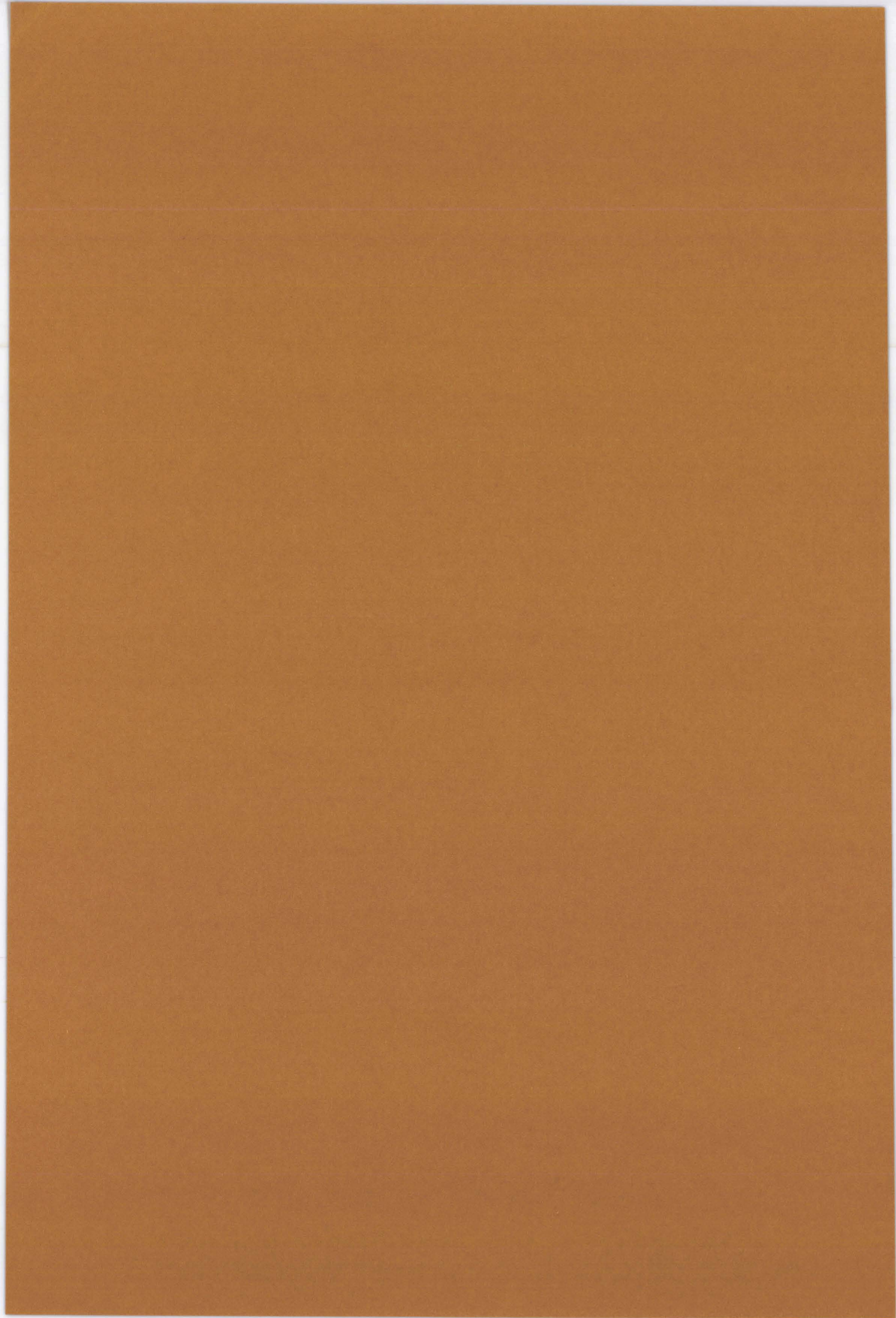
CHAPITRE V

ESPECES ADSORBÉES, SITES D'INTERACTION ET

.....

STRUCTURE DES PHASES SUPPORTÉES

.....



**CHAPITRE V****ESPECES ADSORBEES, SITES D'INTERACTION ET****STRUCTURE DES PHASES SUPPORTEES****INTRODUCTION**

---

**V.1 - ADSORPTION DES ESPECES EN SOLUTION SUR L'ALUMINE  $\gamma_c$  :**

V.1.1 - Espèces en solution - Espèces adsorbées

V.1.2 - Effet de la teneur en molybdène

V.1.3 - Effet de la présence en silicium

V.1.4 - Nature de l'interaction anion-site

**V.2 - SITES D'ADSORPTION**

V.2.1 - Nombre de sites de fixation

V.2.2 - Modèle de site de fixation

V.2.3 - Interaction avec le silicium

**V.3 - DESCRIPTION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE DES PRECURSEURS OXYDES****CONCLUSION**

---





## INTRODUCTION

---

Dans ce travail, on a utilisé des supports composés d'alumine  $\gamma_c$  modifiée en surface par du silicium. Les résultats obtenus montrent que celui-ci interagit avec l'alumine de manière similaire au molybdène qui, par conséquent, se disperse moins bien. L'étude de ces catalyseurs permet de plus d'apporter des informations sur les processus conduisant aux précurseurs oxydes finaux.

Ceci serait donc la cause de l'effet néfaste du silicium sur les propriétés catalytiques finales de ces catalyseurs. Dans ce chapitre, on se propose de dégager des résultats expérimentaux, les éléments principaux et les hypothèses les plus probables concernant, la nature des sites de fixation des espèces en solution.

Finalement nous proposons une description schématique de la structure du catalyseur ternaire en fonction des paramètres : teneurs en molybdène et silicium.



## V.1 - ADSORPTION DES ESPECES EN SOLUTION SUR L'ALUMINE $\gamma_c$

---

### V.1.1 - Espèces en solution - Espèces adsorbées

L'essentiel de nos résultats concernant la nature des espèces présentes en solution repose sur les expériences faites à l'aide de la sonde  $^{95}\text{Mo}$  détectée par R.M.N. L'apport de cette technique est important puisqu'il nous permet de montrer que l'espèce résiduelle en solution dans les pores de l'alumine est l'ion monomère  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans une très large gamme de concentration et de pH de la solution d'imprégnation. Cette constatation expérimentale pourrait nous amener à déduire que l'effet tampon de l'alumine  $\gamma_c$  a une grande influence sur la solution d'imprégnation qui contient essentiellement l'heptamère en conduisant à une dépolymérisation de cette espèce en monomère. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé une technique qui consiste à ajouter de l'alumine à une solution d'heptamère et à observer ainsi un système qui tend, ajout après ajout, vers un état comparable à l'état final de l'imprégnation à sec. L'aspect quantitatif de la technique R.M.N. permet dans ce cas de séparer dans le phénomène de disparition de l'ion heptamère, la part due à l'effet tampon de l'alumine de celle due à l'adsorption de l'ion sur la surface de celle-ci. Les résultats obtenus au chapitre II montrent que si l'effet tampon de l'alumine agit bien sur l'équilibre heptamère-monomère, son rôle n'est pas prépondérant. En effet, c'est l'adsorption importante de l'heptamère sur la surface de l'alumine  $\gamma_c$  qui est la cause principale de sa disparition de la solution. Ces constatations vont dans le sens d'une adsorption préférentielle de l'ion heptamère par rapport à l'ion monomère ce qui avait été déjà proposé dans la littérature (59). De plus l'application quantitative montre clairement que plus de 90 % du molybdène engagé dans la solution d'imprégnation se trouve en interaction avec la surface.

L'un des avantages de la technique R.M.N. est de donner une information directe sur les espèces présentes en solution. Cette information est importante puisqu'elle apporte un éclairage différent sur les interprétations des résultats d'expériences Raman qui permettent l'étude qualitative des espèces en solution et des espèces en interaction avec la surface simultanément.

Ces spectres présentent une bande caractéristique d'une espèce polymère identifiée comme étant l'heptamère adsorbé et une bande caractéristique de l'espèce monomère résiduelle présente en solution, celle détectée par R.M.N. Qualitativement l'accord entre les deux techniques est excellent, mais quantitativement la spectroscopie Raman donne une image déformée (intensité de bande du même ordre de grandeur pour le monomère en solution et pour l'heptamère fixé) due probablement à une différence très importante entre la section de diffusion des photons de l'espèce en solution et de celle de l'espèce adsorbée. Une telle hypothèse a déjà été avancée par Wachs (112) lors d'une étude Raman du système  $WO_3/Al_2O_3$ .

#### V.1.2 - Effet de la concentration en molybdène

Sur la base des expériences réalisées, la nature de l'espèce déposée varie avec la concentration de la solution d'imprégnation. En effet, l'influence de l'effet tampon de l'alumine  $\gamma_c$  diminue lorsque la concentration de la solution d'imprégnation augmente. Ceci a pour conséquence de faire augmenter la proportion d'ions heptamères fixés. Ces observations sont la confirmation d'un nombre important de travaux qui proposaient que la nature des espèces molybdène déposées à la surface de l'alumine  $\gamma_c$  est essentiellement du type heptamère (voir chapitre I).

D'autre part, lors de l'imprégnation du molybdène la valeur du déplacement chimique du signal du monomère résiduel en solution varie de manière importante. D'après Hall (113) la valeur observée de ce déplacement chimique est égale au produit de la fraction molaire des espèces adsorbées par la valeur du déplacement chimique associé à l'espèce adsorbée. Ce dernier étant constant, nos résultats montrent que la fraction molaire des molybdates adsorbés diminue lorsque la concentration totale augmente. Or la quantité totale de molybdène déposé augmente simultanément. Il semble donc que l'heptamère remplace en partie le monomère lorsque la concentration totale augmente ce qui peut traduire une compétition d'adsorption sur des sites de fixation communs.

Ces sites d'interaction forte, une fois saturés, laissent place à une adsorption faible et la concentration résiduelle de molybdène dans la solution croît rapidement. Ces dernières espèces faiblement adsorbées pourraient être les précurseurs de la formation d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  lors du séchage.

D'ailleurs, il est à noter un léger décalage entre la valeur de la concentration initiale de la solution d'imprégnation pour laquelle on observe cette augmentation rapide de la concentration résiduelle du molybdène en solution par R.M.N. et la valeur de concentration où le seuil de monocouche en molybdène est détecté par SPX.

	$C_{\text{RMN}}$	$C_{\text{SPX}}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2	2.7
0.2 Si	1	1.8

où  $C_{\text{RMN}}$  = concentration initiale de la solution d'imprégnation pour laquelle la concentration résiduelle croît rapidement.

$C_{\text{SPX}}$  = concentration initiale de la solution d'imprégnation qui correspond à la valeur du seuil de monocouche en molybdène.

$C_{\text{RMN}}$  et  $C_{\text{SPX}}$  en  $\text{mole.l}^{-1}$ .

Cette différence peut s'expliquer facilement par le fait que le seuil de monocouche SPX se mesure par l'observation de la rupture de pente du rapport des signaux du molybdène et de l'aluminium. En effet, la rupture de pente résulte de la non détection d'un certain nombre d'atomes de molybdène de coeur des agrégats de  $\text{MoO}_3$ . Or pour que ce phénomène soit détectable, il faut que les cristallites de  $\text{MoO}_3$  aient atteint un rayon critique que l'on peut estimer être égal à la valeur du libre parcours moyen des électrons dans cet agrégat. Il en résulte que la spectroscopie RMN telle que nous l'avons utilisé permet d'obtenir une plus

grande précision sur la valeur de la concentration pour laquelle le support ne disperse plus la phase molybdène.

### V.1.3 - Effet de la présence de silicium

Le dépôt de silicium à la surface de l'alumine par interaction avec les hydroxyles basiques doit modifier sensiblement la valeur du point isoélectrique de celle-ci. Cette variation implique que l'effet tampon induit par le solide sur la solution d'imprégnation diminue lorsque la teneur en silicium de ce dernier augmente. Ainsi la proportion d'heptamères déposés doit être plus importante dans le cas des silice-alumines que dans le cas de l'alumine. En effet, si l'on compare la concentration résiduelle observée pour l'alumine et deux silice-alumines à isoconcentration de la solution initiale d'imprégnation, nous obtenons le tableau suivant :

	$C_r$ (mole.l <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.018
0.2 Si	0.018
5 Si	0.000

avec :  $C_i = 0.5$  mole.l<sup>-1</sup>

Si l'on n'observe aucune différence entre l'alumine et la silice-alumine 0.2 Si, il est clair que la silice-alumine 5 Si retient plus de molybdène à sa surface que les deux autres supports. La présence de silicium favoriserait donc la formation des espèces polymérisées du molybdène. Ces dernières peuvent être essentiellement de trois types : l'heptamolybdate, l'octamolybdate ou l'ion silicomolybdate. Les valeurs de pH que nous pouvons atteindre par imprégnation à sec dans les pores du solide sont probablement supérieures à 4 et donc non favorables à la formation de Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup> et SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup>. Néanmoins, il ne faut pas négliger, dans le cas des silice-alumines ayant une teneur en silicium élevée, la possibilité d'une redissolution partielle du silicium de surface qui

pourrait avoir une influence sur le pH du milieu et donc sur la formation de  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ . Cependant, aucune évidence expérimentale ne nous permet de supposer sa présence lors de la préparation du précurseur oxyde.

#### V.1.4 - Nature de l'interaction anion-site

L'ensemble des résultats obtenus semble confirmer la nature électrostatique de l'interaction anion-site, qui avait été avancée par plusieurs auteurs (59), (2). Les expériences de R.M.N. concernant l'influence du pH de la solution d'imprégnation, donc l'influence de la charge de surface de l'alumine, sont de ce point de vue très démonstratives.

pH	$C_r$ (mole.l <sup>-1</sup> )
2	0.011
7	0.068
11	1.34

Concentration initiale = 2 mole.l<sup>-1</sup>

La quantité de molybdène présent dans la solution résiduelle est très faible pour les valeurs de pH inférieures à la valeur du point isoélectrique. Ceci est tout à fait en accord avec le fait que dans cette zone de valeurs de pH la surface de l'alumine est chargée positivement et peut donc retenir les anions. On observe le phénomène inverse pour des valeurs de pH élevées, c'est-à-dire pour une surface chargée négativement.

De plus, les expériences concernant l'ajout d'alumine à une solution, ont permis l'observation in-situ de l'adsorption préférentielle de l'ion heptamère. Ceci conforte les résultats D'Aniells (59) qui en étudiant l'adsorption d'anions ayant des charges différentes sur une alumine  $\gamma_c$  observait que les anions

portant la charge négative la plus importante étaient préférentiellement adsorbés. Il proposait ainsi une interaction de type électrostatique.

Après calcination, la réhydratation d'un échantillon permet d'extraire une partie du molybdène déposé et d'observer à nouveau le caractère électrostatique de l'interaction. Ainsi la valeur du pH de l'eau de remouillage est de nouveau un paramètre important pour l'observation du molybdène désorbé dans la solution.

En effet, selon que le pH de l'eau utilisée se trouve en-dessous ou au-dessus de la valeur du point isoélectrique du précurseur oxyde, les espèces molybdènes désorbées sont ou ne sont pas retenues électrostatiquement à la surface du solide. On ne peut donc les observer dans la solution par R.M.N. que lorsque le pH de la solution est basique.

Il semble que l'ajout de silicium ne modifie pas la nature de l'interaction entre les anions déposés et le solide. En effet, le comportement des silice-alumines étudiées se trouve être très proche de celui de l'alumine  $\gamma_c$  en ce qui concerne les expériences de remouillage d'échantillons calcinés qui mettent en évidence l'aspect électrostatique de l'interaction. Bien sur, dans l'hypothèse où pour les silice-alumines à forte teneur en silicium une redissolution de surface interviendrait, la nature de l'interaction pourrait évoluer.



## V.2 - SITES D'ADSORPTION

---

La valeur du seuil de monocouche SPX donne une limite approximative du nombre d'atomes de molybdène que l'on peut disperser à la surface de l'alumine. En faisant l'hypothèse que seule l'espèce heptamère s'adsorbe, on peut calculer la densité de cet anion par unité de surface. On trouve une valeur d'environ 0.5 à 0.6 espèces.nm<sup>-2</sup>. Ce résultat suggère la présence de sites particuliers dont la charge positive est importante mais dont la densité superficielle est très faible.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence de manière directe et indirecte que le silicium greffé à la surface de l'alumine  $\gamma_c$  occupe les mêmes sites de fixation que ceux nécessaires au molybdène. La conséquence immédiate de cette compétition est la diminution de la capacité de dispersion des molybdates et donc une diminution spectaculaire du seuil de monocouche du molybdène pour les silice-alumines. Dans ce cas, la diminution du nombre de sites de fixation disponibles aboutit à la formation de MoO<sub>3</sub> pour des teneurs plus faibles en molybdène. C'est bien ce qui est observé expérimentalement et on a ainsi une confirmation de l'existence de sites spécifiques pour la fixation d'anions molybdiques.

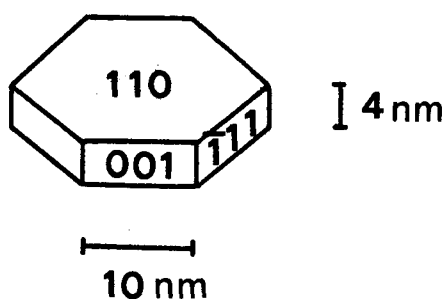
### V.2.1 - Nombre de sites de fixation

Nous avons remarqué dans le chapitre bibliographique que les résultats de la littérature sont assez homogènes en ce qui concerne l'estimation du nombre de ces sites d'interaction. La valeur que nous avons mesurée pour l'alumine par dosage à l'acide benzoïque (0.52 sites.nm<sup>-2</sup>) est un bon accord avec cette estimation.

Par ailleurs, il est possible à l'aide des résultats obtenus par R.M.N. d'estimer le nombre maximal de sites d'interaction potentiels pour les espèces molybdène lors de l'imprégnation. Cette interprétation des résultats est faite selon une méthode publiée par Hall et al. (113) et dont les détails se trouvent en annexe B. La valeur calculée (0.9 + 0.5 sites.nm<sup>-2</sup>) qui dans l'absolu doit être prise avec une certaine réserve, reste dans la gamme d'ordre de grandeur.

Pour apprécier la signification physique de ces nombres de sites par unité de surface, il est possible de les comparer à un décompte approximatif des atomes d'aluminium de surface de l'alumine pour une plaquette modèle d'alumine  $\gamma_c$ . En effet, les photos de microscopie électronique de catalyseurs ont montré que l'alumine était constituée de très petites plaquettes qui tendent à avoir une forme polygonale proche d'un hexagone irrégulier. Les dimensions de ces plaquettes seraient d'environ 10 à 20 nm de longueur et de moins de 5 nm d'épaisseur. Des travaux très récents effectués par HRTEM confortent totalement cette description des cristallites constituant l'alumine  $\gamma_c$  (114). De plus, ces cristallites exposent préférentiellement les plans (110) (26).

Nous pouvons donc décrire une plaquette modèle d'alumine  $\gamma_c$  sous la forme d'un hexagone régulier de 10 nm de côté et 4 nm d'épaisseur.



A partir de cette description, nous pouvons calculer un certain nombre de paramètres tels que :

- longueur des arêtes :  $12 \cdot 10 + 4 \cdot 6 = 144 \text{ nm}$
- surface totale :  $2 \cdot \left(\frac{3}{2} (10)^2 \sqrt{3}\right) + 6 \cdot 10 \cdot 4 = 760 \text{ nm}^2$
- surface plan (110) :  $3 (10)^2 \sqrt{3} = 520 \text{ nm}^2$
- surface plan (001) :  $2 \cdot 10 \cdot 4 = 80 \text{ nm}^2$
- surface plan ( $\bar{1}11$ ) :  $4 \cdot 10 \cdot 4 = 160 \text{ nm}^2$

Si nous considérons qu'un atome d'aluminium occupe 0.28 nm sur une arête nous pouvons calculer le nombre d'atomes par arête et obtenir une densité en ramenant ce chiffre à la surface totale.

- nombre total d'Al d'arête	= 514	d'où 0.68 nm <sup>-2</sup>
- nombre d'Al des arêtes (110 - 001)	= 143	" 0.19 nm <sup>-2</sup>
- nombre d'Al des arêtes (110 - $\bar{1}11$ )	= 286	" 0.38 nm <sup>-2</sup>
- nombre d'Al des arêtes (001 - $\bar{1}11$ )	= 57	" 0.075 nm <sup>-2</sup>
- nombre d'Al des coins	= 12	" 0.016 nm <sup>-2</sup>

Si nous raisonnons maintenant en surface occupée par un aluminium soit 0.09 nm<sup>-2</sup> il vient :

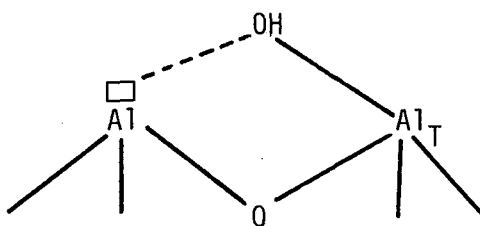
Surface	Nombre d'Al	Densité (nm <sup>-2</sup> )
Totale	8444	11.1
(110)	5777	7.6
(001)	889	1.2
( $\bar{1}11$ )	1777	2.3

Nous observons que les sites particuliers de part leur densité ne peuvent concerner tous les aluminiums dans les plans. Ils peuvent donc être situés sur les arêtes des plaquettes ou sur une face particulière de celles-ci. En particulier, la densité obtenue pour l'ensemble des aluminiums présents sur les arêtes (0.68 nm<sup>-2</sup>) n'est pas si loin de la valeur expérimentale trouvée (0.52 nm<sup>-2</sup>).

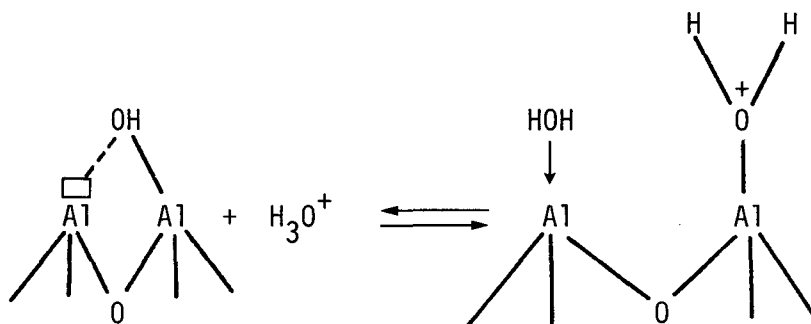
Cependant, ce modèle ne prend pas en compte les marches présentes sur les différentes faces exposées et en particulier sur les faces préférentielles (110) qui augmentent le nombre total d'aluminiums situés sur des arêtes et donc augmentent cette densité calculée.

### V.2.2 - Modèle de site de fixation

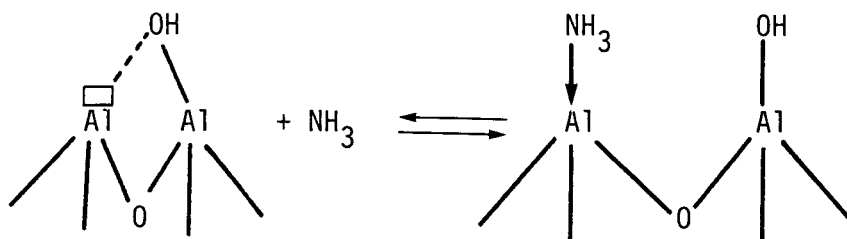
Il est difficile de donner une description de ce site, cependant, on peut lui attribuer un certain nombre de caractéristiques issues de nos résultats et des travaux de la littérature. En effet, nos expériences d'Infra-Rouge et de dosage montrent qu'à ce site est associé un hydroxyle basique, résultat confirmé très récemment par Okamoto (115). Si l'on se réfère à la nomenclature de Knözinger, il s'agit du type  $I_a$  essentiellement (tétraédrique). Il est aussi intéressant de noter que les mesures de densité de site actifs aboutissent au même ordre de grandeur, qu'il s'agisse d'une mesure en phase gaz (adsorption  $NH_3$ ) ou d'une mesure en phase liquide ( $H_2O$ ), ce qui suggère qu'il s'agit du même site. On peut donc proposer comme modèle de site, celui qui est fréquemment évoqué dans la littérature et qui fait intervenir un aluminium coordinativement insaturé et un hydroxyle à caractère basique (paire acide-base) :



Il est facile de montrer que ce site satisfait à notre condition d'être commun, aux phénomènes se déroulant en phase liquide et gaz. En effet, en solution aqueuse acide, après fixation d'une molécule d'eau et d'un proton selon la réaction :



ce site est capable de générer une charge électrique partielle favorable à l'interaction de type électrostatique. Mais il peut aussi interagir en phase gaz avec des molécules sondes telles que  $\text{NH}_3$ .



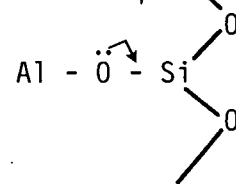
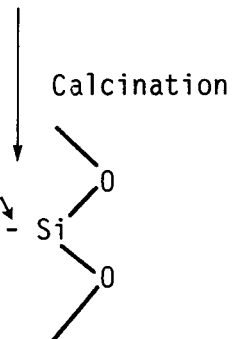
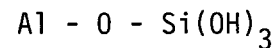
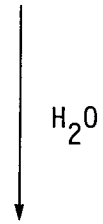
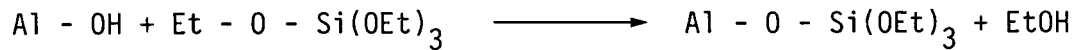
Il est important de noter que deux aluminiums sont impliqués. Le site ne peut donc être un aluminium particulier tel qu'un aluminium de coin des plaquettes. Par contre, des défauts plus étendus du type marches, ou arêtes des plaquettes sont sans doute plus propices à l'existence de tels sites.

### V.2.3 - Interaction avec le silicium

Les résultats des expériences relatives à la spectroscopie SPX présentés au chapitre III faisaient apparaître un phénomène intéressant que nous pouvons commenter.

En effet, nous observons une variation importante de l'énergie de liaison du niveau 2s du silicium pour des teneurs comprises entre 0 et 1 at.Si.nm<sup>-2</sup> (figure III.14). Cette observation implique un fort déplacement électronique vers l'atome de silicium. Si l'on schématise la réaction de l'hydroxyle basique

associé au site de la manière suivante :



Le résultat obtenu paraît donc cohérent. Cette observation permet de mettre en évidence la perturbation de type électronique qu'exerce le support sur l'espèce fixée.

Cependant il faut expliquer pourquoi ce déplacement électronique devient moins important lorsque la concentration en silicium augmente. Une réponse possible est de supposer que les hydroxyles ne sont pas indépendants et que le transfert électronique est moins important lorsque le taux d'occupation des sites augmente. Une deuxième possibilité est d'envisager l'apparition d'une agrégation du silicium déposé lorsque sa concentration croît ce qui impliquerait que le signal SPX observé glisse d'une valeur d'énergie où le transfert est important (atome de Si isolé) vers une valeur d'énergie moyenne (plusieurs atomes de Si en interaction avec le site). Cette deuxième hypothèse pourrait se justifier par le fait que le tétraéthoxysilane utilisé peut se dimériser ou se polymériser en solution et qu'il est ainsi nécessaire d'avoir entre 2 et 3  $\text{atSi.nm}^{-2}$  pour saturer 1 site.

### V.3 - DESCRIPTION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE DES PRECURSEURS OXYDES

---

Afin de représenter de manière synthétique les résultats et les conclusions issues de ce travail, nous avons tenté de schématiser la structure des précurseurs oxydes obtenus en fonction de deux paramètres essentiels : la teneur en molybdène et la teneur en silicium. En effet, l'observation de l'influence de la présence de silicium sur la capacité de l'alumine à disperser correctement le molybdène permet de décrire l'évolution des phases déposées.

Pour cette description nous choisirons de placer les sites d'interaction sur les arêtes des plaquettes d'alumine, puisque les atomes d'aluminiums se trouvant dans une position particulière risquent d'être coordinativement plus insaturés et donc plus réactifs que ceux des plans. On peut donc supposer que les interactions fortes des anions se feront avec des sites d'arêtes et que le dépôt d'espèces en interaction faible (par exemple au-delà du seuil de monocouche) pourra se faire sur les zones moins réactives : les plans de la plaquette.

Outre l'aspect énergétique, le choix d'un tel modèle s'appuie sur les calculs de densité de site effectués au paragraphe V.2.1. Comme nous l'avons vu la densité des atomes d'aluminium des arêtes est proche de la densité de sites mesurée expérimentalement

Cependant, dans le cas d'une plaquette réelle la présence de marches sur les plans provoquerait une augmentation de la densité des atomes d'aluminium placés sur des arêtes. Nous aurions donc un écart plus important entre la densité des atomes d'aluminium placés sur des arêtes ( $> 0.68 \text{ Al.nm}^{-2}$ ) et la densité de sites mesurée ( $0.52 \text{ sites.nm}^{-2}$ ). Ceci n'est pas incompatible, compte tenu fait que la structure du site que nous proposons (§ V.2.2) implique la présence de deux atomes d'aluminium, ce qui provoque une différence entre densité de sites et densité d'atomes d'aluminium.

La présence des sites sur les arêtes des plaquettes d'alumine pourrait expliquer pourquoi on ne peut tous les saturer. Si l'interaction est de type électrostatique lors de l'imprégnation, il est clair qu'il existe des forces de répulsion entre les anions. De ce fait, deux sites voisins situés sur une arête ne seront pas forcément occupés. Dans le cas d'un modèle qui proposerait de

répartir les sites d'interaction sur l'ensemble de la surface des plans de la plaquette un tel argument ne tiendrait plus, puisque les distances entre les sites seraient telles qu'il ne pourrait y avoir répulsion entre les anions.

Les résultats de spectroscopie SPX obtenus pour les silice-alumines montrent que l'énergie de liaison du niveau 2s du silicium varie de manière importante pour des teneurs comprises entre 0 et 1 at.Si.nm<sup>-2</sup>. Cette constatation expérimentale implique que les différents sites d'interaction ne sont pas tout à fait indépendants du point de vue énergétique et que le transfert électronique de ceux-ci vers les atomes de silicium dépend du taux d'occupation de ces sites. Si une telle hypothèse peut s'envisager pour un ensemble de sites situés sur l'arête d'un cristal, cela devient plus difficile pour des sites isolés sur des plans différents.

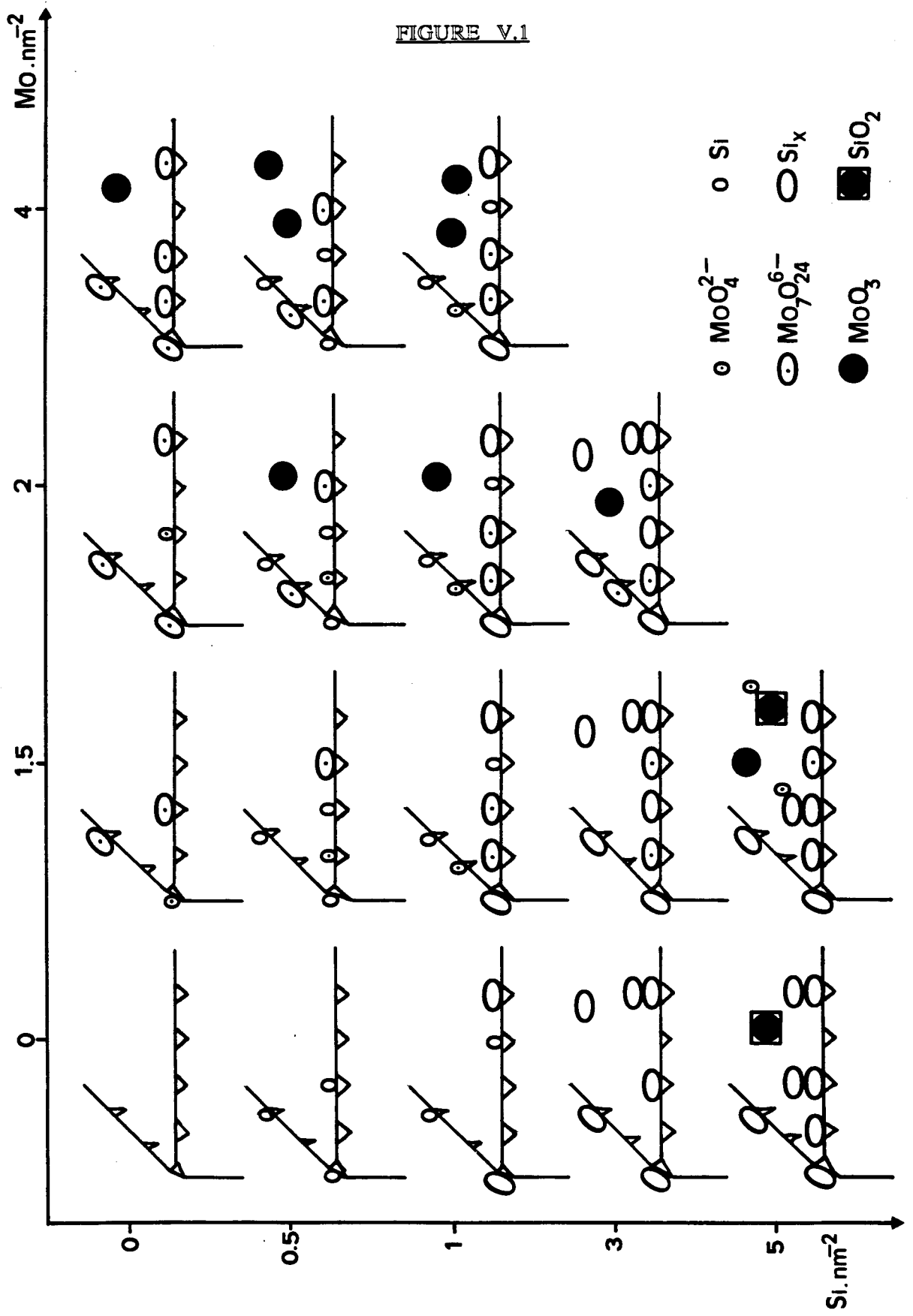
Le schéma récapitulant les différentes structures possibles de ces précurseurs oxydes est présenté sur la **figure V.1**. Il a été nécessaire de choisir quatre valeurs de teneur en molybdène afin de simplifier la figure. Tout d'abord la valeur 0 atMo.nm<sup>-2</sup> pour donner la description du support, puis deux valeurs intermédiaires 1.5 et 2 atMo.nm<sup>-2</sup> correspondants respectivement aux limites de seuil de monocouche observées sur des silice-alumines faiblement et moyennement concentrées en silicium et enfin une valeur supérieure à la valeur de seuil de monocouche de l'alumine soit 4 atMo.nm<sup>-2</sup>. Pour ce qui est de la teneur en silicium quatre valeurs ont été choisies, deux avant le seuil de monocouche en silicium et deux autres pour des valeurs de concentration supérieures à celui-ci.

Dans le cas de l'alumine, il apparaît que l'on dépose un mélange de monomère et d'heptamère avec une prépondérance de ce dernier lorsque la concentration augmente. Au-delà du seuil de monocouche apparaît l'espèce MoO<sub>3</sub> issue de la transformation pendant la calcination des espèces monomères et heptamère déposées après "saturation" des sites de fixation.

Lorsque le silicium est présent, la proportion d'heptamère a tendance à devenir plus importante et la saturation des sites utilisables intervient plus vite puisque le silicium en occupe une partie. On aboutit alors à la formation plus précoce du MoO<sub>3</sub>.



FIGURE V.1



Aux fortes teneurs en silicium, lorsque des particules de  $\text{SiO}_2$  sont formées, nous pouvons envisager l'interaction du molybdène avec la surface de ces dernières comme dans le cas des catalyseurs  $\text{Mo/SiO}_2$ . Cependant, il est connu que ce support ne fixe que très peu d'espèces polymères et conduit lui aussi préférentiellement à la formation de  $\text{MoO}_3$ .

## CONCLUSION

---

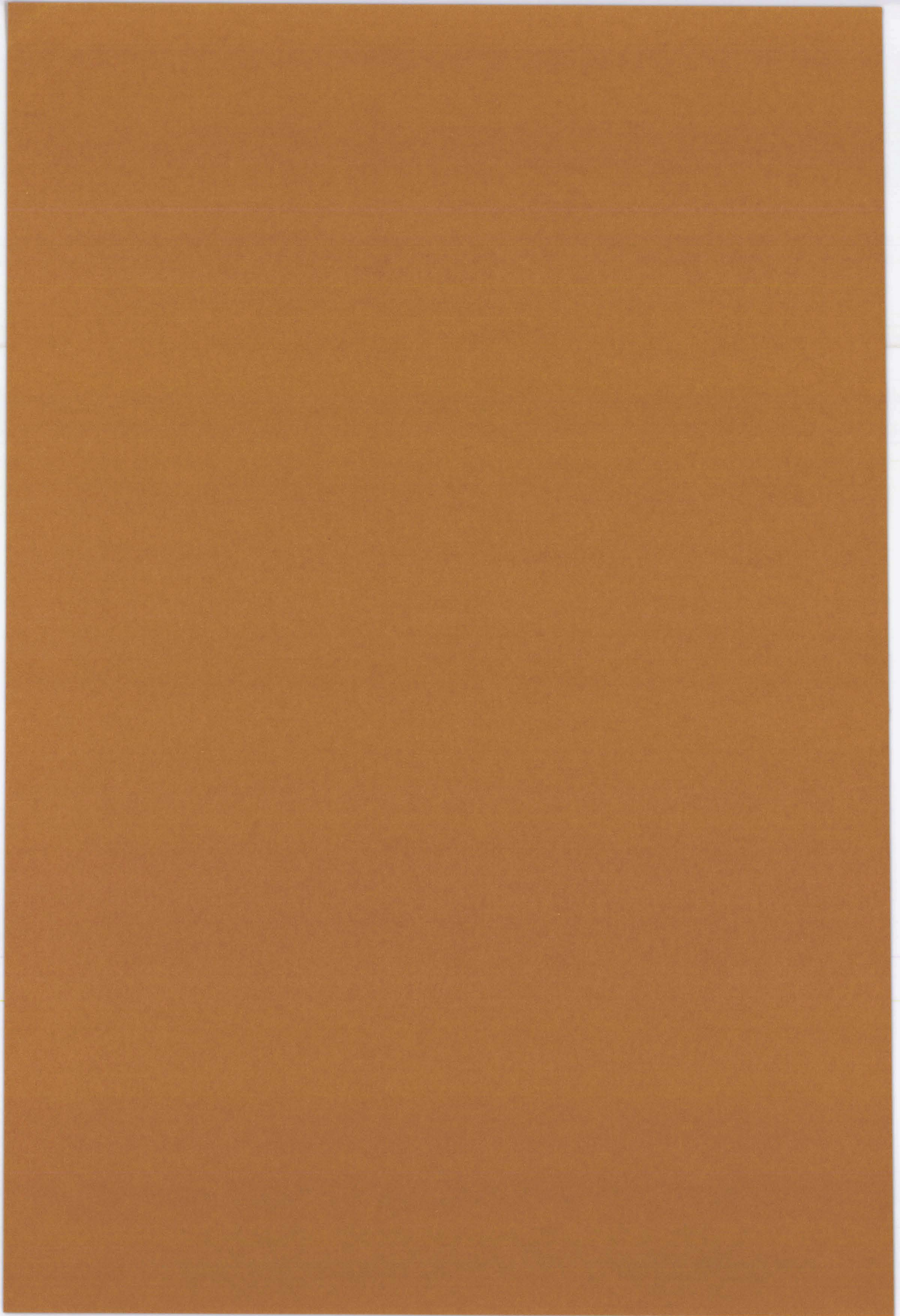
L'analyse des résultats permet la détermination de la nature des espèces déposées et de mettre en évidence l'existence d'un nombre limité de sites de fixation que l'on peut identifier à des paires acide-base et dont une localisation possible serait sur les arêtes des plaquettes d'alumine.

A l'aide de ces éléments nous pouvons décrire avec une bonne précision la répartition des phases oxydes à la surface des supports d'alumine pure et modifiée par le silicium. Dans ce dernier cas, la génération de  $\text{MoO}_3$ , induite par le blocage des sites de fixation du molybdène par le silicium est très probablement à l'origine des mauvaises performances des catalyseurs une fois sulfurés. En effet, les particules de  $\text{MoO}_3$  donnent naissance à de grosses particules de  $\text{MoS}_2$ , alors que de petites particules sont requises pour avoir de bonnes performances catalytiques.

Ceci montre combien un paramètre concernant le précurseur oxyde (la modification du support qu'est l'alumine) peut avoir comme conséquences néfastes sur les propriétés finales du catalyseur.



CONCLUSION GENERALE



## CONCLUSION GENERALE

---

L'action néfaste du silicium sur les propriétés du support alumine a clairement été mise en évidence dans ce travail. En effet, en occupant les mêmes sites de fixation que ceux normalement occupés par les espèces polymolybdiques, la quantité de ces dernières qui peut être correctement dispersée est nettement diminuée, tandis que le molybdène non fixé donne du  $\text{MoO}_3$ . Celui-ci génère après sulfuration de grosses particules de  $\text{MoS}_2$  qui sont préjudiciables aux performances catalytiques.

Il est intéressant de noter l'analogie entre les systèmes  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dont l'étude permet de mettre en évidence les points majeurs de la préparation de phases oxydes supportées tel que :

- l'existence de polyanions en solution
- existence de sites de fixation de type basiques
- interaction forte espèce polymétallique-site basique.

Il apparait en fait que l'interaction espèces du molybdène en solution et espèces du silicium en solution organique est du même type c'est-à-dire adsorption d'agrégats polyanioniques sur les sites particuliers du support. Cette affinité pour les mêmes sites met donc bien en évidence cette propriété fondamentale d'un support qui est son nombre de sites de fixation d'anions.

Le nombre de ces sites déterminé par plusieurs méthodes expérimentales serait d'environ 0,5 par  $\text{nm}^2$  de surface du support. Nous avons en particulier mis au point une méthode de dosage de sites basiques qui donne une estimation du nombre des sites en rapport avec ceux fixant les espèces molybdène et silicium.

Compte tenu de la faible densité de surface de ces sites, il était intéressant de comparer les valeurs expérimentales obtenues à celles calculées d'une part sur la base des densités de différents hydroxyles postulées dans la littérature et d'autre part de considérer un modèle géométrique d'une plaquette d'alumine afin de calculer les densités de différents types d'atomes localisés

.../





sur les différentes faces cristallographiques, sur les arêtes et les coins des plaquettes. Il a ainsi été observé que la faible densité de sites ne peut être liée qu'à des endroits très particuliers de la surface de l'alumine telles que les arêtes, les défauts de surfaces ou les terrasses entre les différentes couches cristallographiques.

La confrontation de cette conclusion aux diverses données expérimentales recueillies, et en particulier, l'infra-rouge des hydroxyles a permis de préciser certaines caractéristiques de ces sites. En particulier un type d'hydroxyle basique semble être associé à ce site.

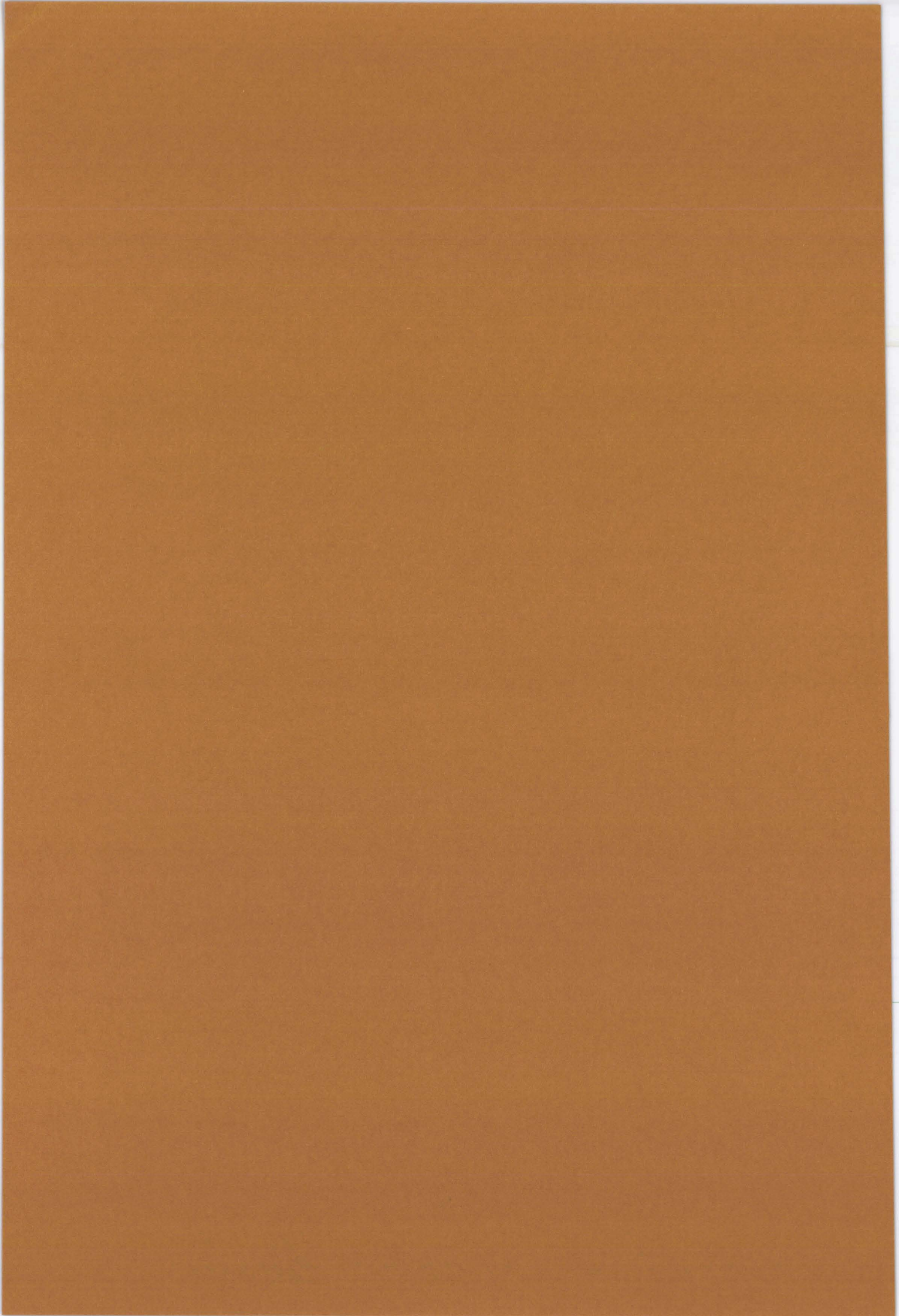
Il apparaît également que contrairement à l'opinion généralement répandue l'interaction de ces espèces polyanioniques avec les sites de fixation est très forte. Ceci est clairement mis en évidence par le RMN du  $^{95}\text{Mo}$  qui révèle que plus de 90 % du Mo se fixe dès l'imprégnation. La RMN du  $^{95}\text{Mo}$  s'avère être une technique remarquablement intéressante pour l'étude de l'adsorption des espèces molybdène à l'intérieur du réseau poreux des supports.

Le système  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et le système  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  peuvent être décrits à l'aide des résultats obtenus. Nous sommes ainsi en présence de phases supportées dont la nature dépend de la teneur avec en général deux états différents. A faible teneur, il s'agit d'un système d'agrégats polyoxométalliques supportés et à plus forte teneur, d'un système du type cristallites d'oxyde supportés ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Dans le cas du molybdène, il apparaît que celui-ci est capable de se fixer sur les sites de fixation jusqu'à leur saturation tandis que dans le cas du silicium, la formation de germes de silice apparaît très vite mettant en évidence la compétition entre le processus de fixation et le processus d'agrégation sous forme de particules conduisant aux oxydes après calcination.

L'effet du silicium mis en évidence est particulier et doit être distingué de l'influence d'autres ajouts modifiant le support. Ainsi, par exemple, le phosphore modifie l'alumine en générant une phase de surface du type phosphate d'aluminium, c'est-à-dire une modification très profonde de la structure et des propriétés chimiques de cette surface.



BIBLIOGRAPHIE



## BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.F. LE PAGE et al. "Catalyse de contact" édition TECHNIP (1978)
- (2) S. KASZTELAN, Thèse Lille n° 349 (1984)
- (3) P. SOUCHAY, "Polyanions-polycations" MASSON, PARIS (1961)
- (4) P. SOUCHAY, "Ions minéraux condensés", MASSON, PARIS (1969)
- (5) K.H. TYTKO, O. GLEMSER, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 19, 239 (1976)
- (6) A. IANIBELLO, F. TRIFIRO, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 293 (1975)
- (7) J. AVESTON, E.W. ANACKER, J.S. JOHNSON, Inorg. Chem. 3, 735 (1964)
- (8) Y. SASAKI, I. LINDQUIST, L.G. SILLEN, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 93 (1959)
- (9) A. BARTECKI, J. DEMBICKA, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2907 (1967)
- (10) G.P. HAIGHT, D.R. BOSTON, "the 1th climax international conference on chemistry and uses of molybdenum" H.F. BARRY and P.C.H. MITCHELL Eds. (1973)
- (11) H. TOULHOAT, J. ESPITALIE, J. PACHOT, Résultats IFP non publiés.
- (12) E. DRECHSEL, Ber. 20, 1452 (1887)
- (13) G.A. TSIGDINOS, Heteropoly-Verbindungen (Methodicum Chemicum), K. NIEDENZU and H. ZIMMER (Eds), 8, Stuttgart, Georg. Thieme Verlag, (1974)
- (14) S. KASZTELAN, E. PAYEN, J.B. MOFFAT, J. Catal. 112, 320 (1988)

- (15) S.J. WILSON, *J. Sol. State Chem.* 30, 247 (1979)
- (16) H. SAALFELD, *Clay Miner Bull.* 3, 249 (1958)
- (17) A.M. LEJUS, *Rev. Hautes Temp. et réfract.* 11, 53 (1964)
- (18) A.F. WELLS, "Structural inorganic chemistry", Oxford Press, London (1962)
- (19) G.C.A. SCHUIT, B.C. GATES, *AIChE J.* 19, 417 (1973)
- (20) S. SOLED, *J. Catal.* 81, 252 (1983)
- (21) B.C. LIPPENS, J.M. de BOER, *Acta. Crystall.* 17, 1312 (1964)
- (22) B.C. LIPPENS, Thèse DELFT (1961)
- (23) J.B. PERI, *J. Phys. Chem.* 69, 220 (1965)
- (24) H. KNOZINGER, P. RATNASAMY, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17, 31 (1978)
- (25) W.S. MILLMAN, M. CRESPIAN, A.C. CIRILLO J.R., S. ABDO, W. KEITH HALL, J. *Catal.* 60, 404 (1979)
- (26) J.P. BEAUFILS, Y. BARBAUX, *J. Chim. Phys.* 78, 347 (1981)
- (27) X. MONTAGNE, Résultats IFP non publiés
- (28) X. MONTAGNE, C. DURAND, G. MABILON, "Catalysis by Acids and Bases" B. IMELIK et al. (Eds.) Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1985)
- (29) B.W. KRUPAY, Y. AMENOMIYA, *J. Catal.* 67, 362 (1981)
- (30) W.H.J. STORK, G.T. POTT, *J. Phys. Chem.* 78, No.24, 2496 (1974)
- (31) M.I. ZAKI, H. KNOZINGER, *Mat. Chem. Phys.* 17, 201 (1987)

- (32) M.B. FLEISHER, L.O. GOLENDER, M.V. SHIMANSKAYA, *React. Kinet. Catal. Lett.* 34, No.1, 137 (1987)
- (33) X. MONTAGNE, DEA de Sciences des Matériaux, CAEN (1983)
- (34) J.P. BRUNELLE, *Pure & Appl. Chem.* 50, 1211 (1978)
- (35) T.W. HEALY, L.R. WHITE, *Adv. Coll. and Interf. Sci.* 9, 303 (1978)
- (36) K. JIRATOWA, *Appl. Catal.* 1, 166 (1981)
- (37) F.M. MULCAHY, M. HOUALLA, D.M. HERCULES, *J. Catal.* 106, 210 (1987)
- (38) L. VORDONIS, P.G. KOUTSOUKOS, A. LYCOURGHOTIS, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1984)
- (39) L. VORDONIS, P.G. KOUTSOUKOS, A. LYCOURGHOTIS, *Langmuir* 2, 281 (1986)
- (40) L. VORDONIS, P.G. KOUTSOUKOS, A. LYCOURGHOTIS, *J. Catal.* 98, 296 (1986)
- (41) L. VORDONIS, P.G. KOUTSOUKOS, A. LYCOURGHOTIS, *J. Catal.* 101, 186 (1986)
- (42) L. VORDONIS, A. AKRATOPULU, P.G. KOUTSOUKOS, A. LYCOURGHOTIS, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, 31, "Preparation of catalysts IV" B. DELMON, J.T. YATES (Eds.) Elsevier Louvain (1986)
- (43) J.A. DAVIS, R.O. JAMES, J.O. LECKIE, *J. Coll. Interf. Sci.* 63, 480 (1978)
- (44) J.A. DAVIS, J.O. LECKIE, *J. Coll. Interf. Sci.* 67, 91 (1978)
- (45) J.H. ASHLEY, P.C.H. MITCHELL, *J. Chem. Soc. (A)* 2821 (1968)
- (46) J.H. ASHLEY, P.C.H. MITCHELL, *J. Chem. Soc. (A)* 2730 (1969)
- (47) A. IANNIBELLO, P.C.H. MITCHELL, "Preparation of Catalysts II", B. DELMON, P.A. JACOBS, G. PONCELET Eds. Elsevier (1978)

- (48) V.H.J. de BEER, G.C.A. SCHUIT, "Preparation of Catalysts II", B. DELMON, P.A. JACOBS, G. PONCELET Eds. Elsevier (1978)
- (49) H. JEZIOROWSKI, H. KNOZINGER, J. Phys. Chem. 83, 1166 (1979)
- (50) J. MEDEMA, C. VAN STAM, V.H.J. de BEER, A.J.A. KONINGS, D.G. KONINGS BERGER, J. Catal. 53, 386 (1978)
- (51) N. YAMAGA, Y. OWADA, S. OKASAKI, K. TANABE, J. Catal. 47, 358 (1977)
- (52) M. AULMANN, G.J. STRI, M.N. BLANCO, C.V. CACERES, H.J. THOMAS, Appl. Catal. 7, 139 (1983)
- (53) J. GRIMBLLOT, Thèse d'Etat LILLE n° 367 (1977)
- (54) P. DUFRESNE, Thèse Docteur-Ingénieur LILLE n° 260 (1981)
- (55) J.P. BONNELLE, J. GRIMBLLOT, A. D'HUYSSER, J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 7, 151 (1975)
- (56) J. SONNEMANS, P. MARS, J. Catal. 31, 209 (1973)
- (57) S.F. GHELLER, M. SIDNEY, A.F. MASTERS, R.T.C. BROWNLEE, M.J. O'CONNOR, A.G. WEDD, Austr. J. Chem. 37, 1825 (1984)
- (58) M.J. D'ANIELLO Jr. J. Catal. 69, 9 (1981)
- (59) S. KASZTELAN, J. GRIMBLLOT, J.P. BONNELLE, E. PAYEN, H. TOULHOAT, Y. JACQUIN, Appl. Catal. 7, 91 (1983)
- (60) L. WANG, W. KEITH HALL, J. Catal. 77, 232 (1982)
- (61) W.K. HALL "The 4th climax international conference on chemistry and uses of molybden um" (1982)



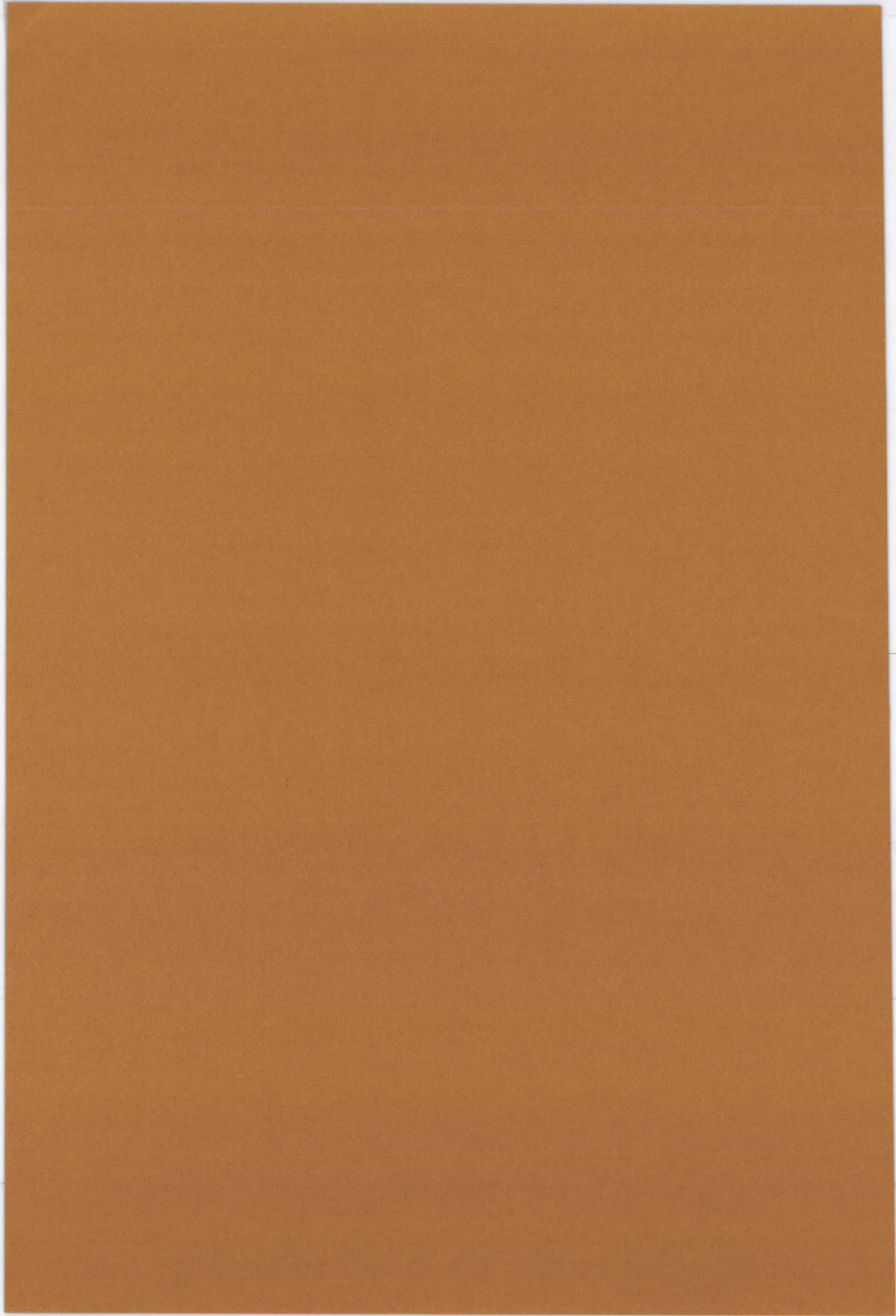
- (62) E. PAYEN, J. BARBILLAT, J. GRIMBLLOT, J.P. BONNELLE, Spectr. Lett. 11, 997 (1978)
- (63) P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLLOT, J.P. BONNELLE, J. Phys. Chem. 85, 2344 (1981)
- (64) E. PAYEN Thèse d'Etat LILLE n° 603 (1983)
- (65) H. KNOZINGER, H. JEZIOROWSKI, J.Phys. Chem. 82, 2002 (1978)
- (66) C.P. CHENG, G.L. SCHRADER, 85th Nat. AIChE Meet. Philadelphia (1978)
- (67) C.P. CHENG, G.L. SCHRADER, J. Catal. 60, 276 (1979)
- (68) D.S. ZINGG, L.E. MAKOWSKI, R.E. TISCHER, F.R. BROWN, D.M. HERCULES, J. Phys. Chem. 84, 2898 (1980)
- (69) R. THOMAS, F.P.J.M. KERKHOFF, J.A. MOULIJN, J. MEDEMA, V.H.J. de BEER, J. Catal. 61, 559 (1980)
- (70) J.A.R. VANVEEN, H. DE WITT, C.A.EMEIR, P.A.J.M HENDRICKS, J. Catal. 107, 583 (1987)
- (71) P. CHIPLUNKER, N.P. MARTINEZ, P.C.H. MITCHELL, Bull. Soc. Chim. Belg. 90, 1319 (1981)
- (72) H. PRALIAUD "The 2th international climax conference on chemistry and uses of molybdenum" (1976)
- (73) J.M.J.G. LIPSCH, G.C.A. SCHUIT, J. Catal. 15, 174 (1969)
- (74) L. SALVATI, L.E. MAKOWSKI, J.M. STENCEL, F.R. BROWN, D.M. HERCULES, J. Phys. Chem. 85, 3700 (1981)
- (75) E. FREUND, J. LYNCH, R. SZYMANSKI, Ultramicroscopy 20, 107 (1986)

- (76) F.E. MASSOTH, *J. Catal.* 30, 204 (1973)
- (77) W.K. HALL, F.E. MASSOTH, *J. Catal.* 34, 41 (1974)
- (78) H. WEIGOLD, *J. Catal.* 83, 85 (1983)
- (79) C. VOGDT, T. BUTZ, A. LERF, H. KNOZINGER, Proc. 8th Intern. Congr. Catal. BERLIN, 111, (1984).
- (80) H. KNOZINGER, *Adv. Catal.* 25, 185 (1976)
- (81) J.B. PERI, *J. Phys. Chem.* 70, 3168 (1966)
- (82) J.B. PERI, *Actes Congr. Int. Catal.*, 2nd, PARIS, 1, 1333 (1961)
- (83) P. FINK, *Rev. Roum. Chim.* 14, 811 (1969)
- (84) P. FINK, *Z. Chem.* 7, 324 (1967)
- (85) Y. OKAMOTO, M. OH-HARA, A. MAEZAWA, T. IMANAKA, S. TERANISHI, *J. Phys. Chem.* 90, 2396 (1986)
- (86) A.R. BOWERS, C.P. HUANG, *J. Coll. Interf. Sci.* 105, No.1, 197 (1985)
- (87) H. RENJIN, R. MARKUS, R. WERNER, *Thermochimica Acta.* 102, 349 (1986)
- (88) J. DEWING, G.T. MONKS, B. YOULL, *J. Catal.* 44, 226 (1976)
- (89) Z. VIT, J. VALA, J. MALEK, *Appl. Catal.* 7, 159 (1983)
- (90) R.L. MIEVILLE, B.L. MEYERS, *J. Catal.* 74, 196 (1982)
- (91) V.M. MASTIKHIN, I.L. MUDRAKOVISKII, N.S. KARAKCHIV, A.G. PELMENSCHIKOV, K.I. ZAMARAEV, *React. Kinet. Catal. Lett.* 27, 447 (1985)
- (92) N.P. LUTHRA, W-C. CHENG, *J. Catal.* 107, 154 (1987)

- (93) C. BREVARD in "NMR of newly accessible nuclei" (P. LASZLO, Ed.), Vol.1, 3, Academic Press, New York, (1983)
- (94) D.I. HOULT, C.N. CHEN, H. EDEN, J. Magn. Reson., 51, 110 (1983)
- (95) D. CANET, J. BRONDEAU, J.P. MARCHAL, R. ROBIN-LHERBIER, Org. Magn, Reson. 20, 51 (1982)
- (96) S.L. PATT, J. Magn. Reson. 49, 161 (1982)
- (97) S.L. PATT, J.N. SHOOLERY, J. Magn. Reson. 46, 535 (1982)
- (98) P.D. ELUS, NATO Summerschool on "Multinuclear approach to NMR Spectroscopy", Striling SCOTLAND (1982)
- (99) R. GOC, D. FIAT, J. Magn. Reson. 70, 295 (1986)
- (100) I.P. GEROTHANASSIS, J. LAUTERWEIN, J. Magn. Reson. 66, 32 (1986)
- (101) P.S. BELTON, I.J. COX, R.K. HARRIS, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 81, 63 (1985)
- (102) G.A. WEBB, in "NMR and the Periodic Table" (R.K. HARRIS and B.E. MANN, Eds.), p. 49, Academic Press, NEW YORK (1978)
- (103) Y. SASAKI, L.G. SILLEN, Acta Chem. Scand. 18, 1014 (1964)
- (104) W.K. HALL, in "Proc. Fourth Int. Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum" (H.F. BARRY and P.C.H. MITCHELL, Eds.), p. 224 (1982)
- (105) J.C. LAVALLEY, M. BENAÏSSA, G. BUSCA, V. LORENZELLI, Appl. Catal. 24, 249 (1986)
- (106) M.I. ZAKI, H. KNOZINGER, Mat. Chem. Phys. 17, 201 (1987)
- (107) J.D. ALEXANDER, A.N. GENT, P.N. HENRIKSEN, J. Chem. Phys., 83 (11), 5981 (1985)

- (108) B.C. GATES, AIChE 1984 Annu. Meet. (San Francisco 11/25-30/84)
- (109) B.P. NILSEN, J.H. ONUFERKO, B.C. GATES, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 25, No.3, (1986)
- (110) Practical Surface Analysis by Anger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 330, Edited by D. BRIGGS and M.P. SEOCH
- (111) A.M. WINIECKI, S.L. SUIB, M.L. OCCELLI, Langmuir, Vol.4, No.3, 512 (1988)
- (112) I.E. WACHS, L.L. MURREL, J. Catal. 90, 150 (1984)
- (113) V.YU. BOROVKOV, A.V. ZAIKO, V.B. KAZANSKY, W.K. HALL, J. Catal. 75, 219 (1982)
- (114) A. RELLER, D.L. COCKE, Catal. Lett. 2, 91 (1989)
- (115) Y. OKAMOTO, T. IMANAKA, J. Phys. Chem. 92, 7102 (1988)
- (116) W.D. KAUTT, H. KRUGER, O. LUTZ, H. MAIER, A. NOLLE, Z. Naturforsch. 31a, 351 (1976)
- (117) N. ALLIOT, Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1985)

ANNEXES



## SOMMAIRE

<b>ANNEXE A</b> : Incertitude sur les mesures de concentration par R.M.N.....	249
<b>ANNEXE B</b> : Exploitation du déplacement chimique du signal R.M.N. du <sup>95</sup> Mo..	251
<b>ANNEXE C</b> : Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	259
<b>ANNEXE D</b> : Spectroscopie Infra-Rouge (IR).....	267
<b>ANNEXE E</b> : Dosage des sites basiques forts.....	273
<b>ANNEXE F</b> : Thermodésorption d'ammoniac.....	277





## ANNEXE A

INCERTITUDE SUR LES MESURES DE CONCENTRATION PAR R.M.N.

Après avoir vérifié que l'aire du signal R.M.N. était bien proportionnelle à la concentration en molybdène dans la solution (figure II.5), l'ensemble des signaux mesurés a été normalisé et intégré par rapport au signal d'un échantillon étalon placé sur la droite d'étalonnage. Ainsi la concentration en molybdène de la solution inconnue se détermine par la relation :

$$C_i = \frac{S_i}{S_e} \cdot C_e$$

où  $S_i$  est la surface du signal de la solution inconnue

$S_e$  est la surface du signal de la solution étalon

$C_e$  est la concentration de la solution étalon

L'incertitude peut se calculer à l'aide de la formule aux dérivées partielles suivante :

$$\Delta C_i = \left| \frac{dC_i}{dS_i} \right| \Delta S_i + \left| \frac{dC_i}{dS_e} \right| \Delta S_e + \left| \frac{dC_i}{dC_e} \right| \Delta C_e$$

$$\Delta C_i = \frac{S_i}{S_e} \cdot C_e \cdot \Delta S_i + \frac{S_i}{S_e} \cdot C_e \cdot \Delta S_e + \frac{S_i}{S_e} \cdot \Delta C_e \quad (\text{A.1})$$

on prend 5 % d'incertitude sur les surface intégrées donc  $\Delta S_i = \Delta S_e = 0.05$

$\Delta C_e$  peut s'exprimer grâce au même raisonnement en fonction des incertitudes sur la masse de produit et sur le volume nécessaire à la préparation de la solution étalon, il vient :

$$\Delta C_e = \frac{7}{M} \left\{ \frac{\Delta m}{V} + \frac{m \Delta V}{V^2} \right\} \quad (\text{A.2})$$

où M est la masse molaire de l'heptamolybdate d'ammonium.

On prend pour l'incertitude sur la pesée  $\Delta m = 10^{-3} \cdot m$  et pour l'incertitude sur le volume  $\Delta V = 10^{-2} \cdot V$ .

On remplace dans l'équation A.2 :

$$\Delta C_e = (10^{-3} + 10^{-2}) \cdot \frac{7}{M} \cdot \frac{m}{V}$$

$$\Delta C_e = 0.011 \cdot C_e$$

Après remplacement des incertitudes sur  $\Delta S_i$ ,  $\Delta S_e$  et  $\Delta C_e$  dans l'équation générale A.1, il vient :

$$\Delta C_i = (0.05 + 0.05 + 0.011) \cdot \frac{S_i}{S_e} \cdot C_e$$

$$\Delta C_i = 0.111 \cdot C_i$$

On prendra

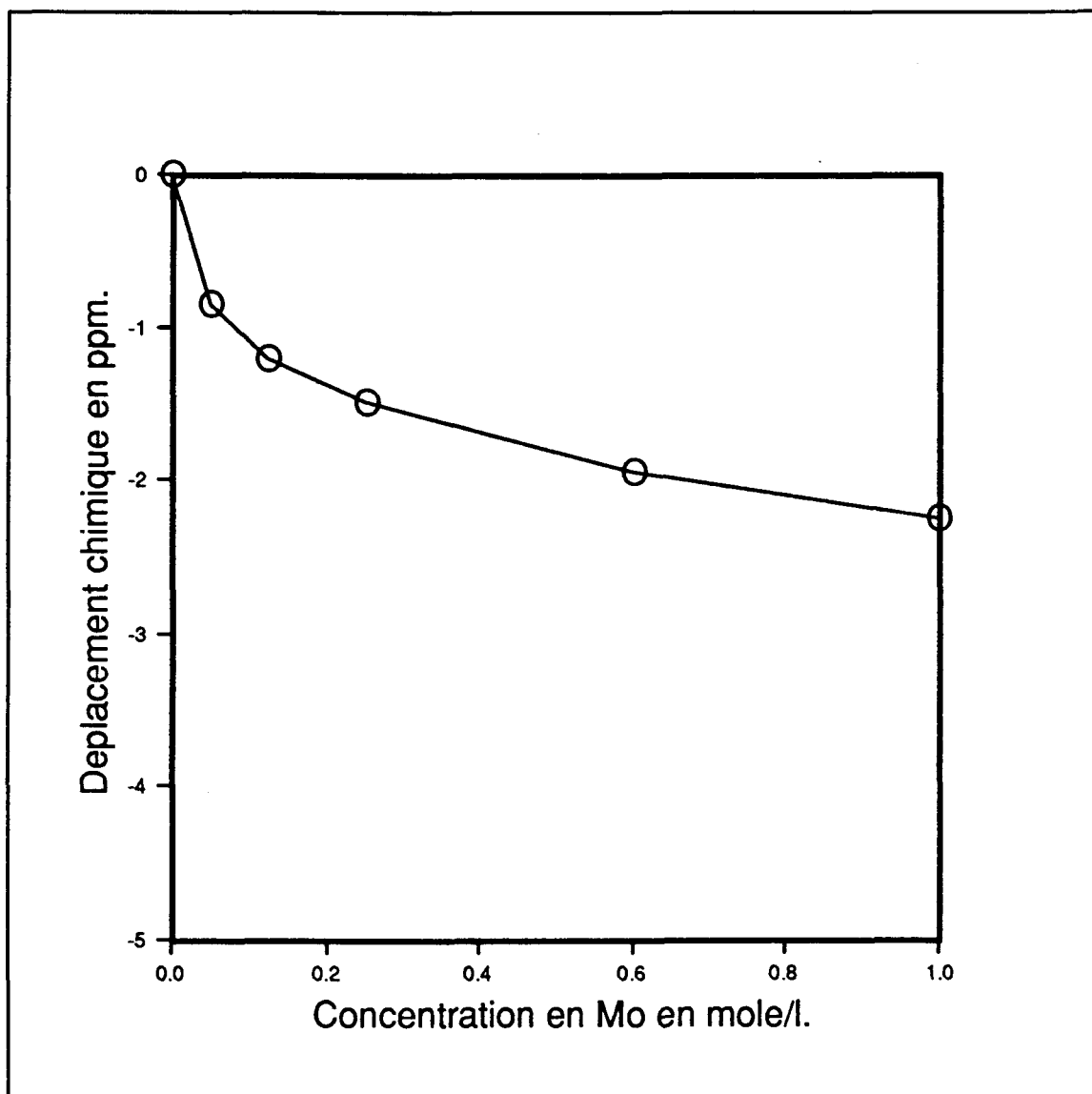
$$\frac{\Delta C_i}{C_i} = 10 \%$$

## ANNEXE B

EXPLOITATION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DU SIGNAL R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$ 1 - Déplacement chimique du signal du molybdate en fonction de la concentration.

Il existe dans la littérature des études R.M.N. du  $^{95}\text{Mo}$  et du  $^{97}\text{Mo}$ .

Un grand nombre d'entre elles portent sur la caractérisation de complexes organométalliques du molybdène. D'autres auteurs étudient les sels de molybdène en solution aqueuse. Notamment, Kautt et al. (116) ont étudié plusieurs sels dont le  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Ces auteurs observent un déplacement chimique du signal en fonction de la concentration en sel de la solution que nous présentons sur la figure ci-dessous :



On remarque que la valeur du déplacement chimique de cette solution tend vers - 2.5 ppm lorsque la concentration augmente.

Nos mesures sur des solutions de molybdate contenues dans les pores de l'alumine varient entre - 2,5 et -1 ppm dans la zone où l'interaction avec le support est faible ce qui semble montrer que ces solutions résiduelles ressemblent à des solutions de molybdates "libres".

## 2 - Estimation de la densité de site d'interaction à partir des résultats R.M.N.

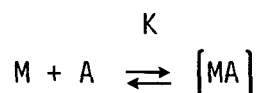
Nous avons remarqué dans l'étude de l'effet de la concentration en molybdène sur l'alumine un déplacement chimique non négligeable du signal RMN. W.K. Hall (113) a observé le même phénomène en RMN du carbone 13 lors de l'étude de l'interaction de l'acétone avec les groupes hydroxyles d'un gel de silice. Le modèle développé dans ce travail permet de calculer la concentration des groupes hydroxyles. Rappelons tout d'abord quelles sont les bases de cette méthode.

La valeur moyenne du déplacement chimique dans le spectre RMN des molécules absorbées ( $\delta$ ) pour un échange rapide entre molécules libres et molécules adsorbées peut être écrit comme suit :

$$\delta = \rho_c \delta_c \quad (\text{B.1})$$

où  $\delta_c$  est le déplacement chimique des molécules adsorbées par rapport à celui des molécules libres et  $\rho_c$  la fraction molaire des molécules adsorbées.

Si la probabilité de décomposition du complexe de surface formé par la molécule adsorbée est déterminée uniquement par sa constante de stabilité :



où M est un site actif de la surface non occupé, A est une molécule libre et [MA] est le complexe de surface formé. K est la constante d'équilibre de la formation du complexe.

Posons : C = concentration totale de molécules en interaction avec le solide

$n$  = concentration de sites actifs pour la formation du complexe  
 $\Delta = \frac{\delta}{\delta_c}$  = rapport entre le déplacement chimique observé et le déplacement chimique des molécules adsorbées.

Exprimons K :

$$K = \frac{[MA]}{[A][M]} \quad (\text{B.2})$$

où [MA] est la concentration de molécules adsorbées, [A] celle de molécules libres et [M] celle de sites actifs de surface libres.

Nous avons :

$$[MA] = C\Delta$$

$$[A] = C(1 - \Delta)$$

$$[M] = n - C\Delta$$

que l'on introduit dans (B.2) pour obtenir :

$$\frac{\Delta}{1 - \Delta} + KC\Delta = Kn \quad (\text{B.3})$$

Cette équation exprime la dépendance du déplacement chimique expérimental observé sur toute la gamme de concentration par rapport à une concentration arbitraire de sites actifs. Il s'en suit qu'une diminution de la concentration  $C$  n'aboutit pas à un déplacement chimique observé égal au déplacement chimique réel des molécules adsorbées, mais à une valeur maximale.

$$\Delta_m = \frac{\delta_m}{\delta_c} = \frac{K_n}{1 + K_n} \quad (\text{B.4})$$

en effet, si  $C \longrightarrow 0$

$$\frac{\Delta}{1 - \Delta} \rightarrow K_n \implies \frac{\Delta_m}{1 - \Delta_m} = K_n \quad (\text{B.4})$$

Le désavantage de l'équation (B.3) est dû à la présence de la variable qui ne peut pas être déterminée expérimentalement puisque le déplacement chimique réel des molécules adsorbées ( $\delta_c$ ) n'est pas connu. Afin de rendre cette équation utilisable pour le traitement des données expérimentales nous posons une nouvelle variable  $\Delta'$ , définie comme le rapport entre le déplacement chimique observé et le déplacement chimique  $\delta_m$  déterminé par extrapolation des déplacements mesurés pour une concentration de molécules en interaction avec la surface infiniment petite.

$$\Delta' = \frac{\delta}{\delta_m} \quad (\text{B.5})$$

Nous avons :  $\Delta = \Delta' \Delta_m$  que nous substituons dans B.3

$$\frac{\Delta' \Delta_m}{1 - \Delta' \Delta_m} + KC \Delta' \Delta_m = K_n$$

ou encore :

$$KC \Delta' \Delta_m - KC (\Delta' \Delta_m)^2 = K_n - \Delta' \Delta_m (1 + K_n)$$

prenons en compte l'équation B.4 :  $\Delta_m (1 + K_n) = K_n$

il vient :

$$C \Delta' \Delta_m - C (\Delta' \Delta_m)^2 = n (1 - \Delta')$$

d'où

$$\frac{C \Delta'^2}{1 - \Delta'} = \frac{1}{\Delta_m} \cdot \frac{C \Delta'}{(1 - \Delta')} - \frac{n}{\Delta_m^2} \quad (\text{B.6})$$

Les données expérimentales permettent de tracer  $\frac{C \Delta'^2}{1 - \Delta'}$  en fonction de  $\frac{C \Delta'}{1 - \Delta'}$

puisque l'on connaît  $\delta_m$  par extrapolation. Une relation linéaire est obligatoire pour justifier l'emploi de cette équation B.6. La pente nous fournit  $\Delta_m$  donc le déplacement chimique de l'espèce adsorbée ( $\delta_c$ ), l'ordonnée à l'origine nous donne la concentration des sites actifs (n).

Bien que nos conditions d'expérience soient loin de celles utilisées par Hall et al. (adsorption phase gaz, une seule espèce) il paraît intéressant d'appliquer la méthode à nos résultats. En effet, la présence de deux espèces en solution tout au moins au départ, la possibilité de superposer chimisorption et physisorption dans notre phase condensée impose la plus grande prudence quant à

l'interprétation du résultat obtenu. De plus, ce dernier est lié à la mesure de la pente d'une droite ce qui rend la valeur obtenue sensible aux incertitudes expérimentales.

Ainsi, pour l'alumine  $\gamma_c$ , l'extrapolation de la valeur du déplacement chimique observé pour une concentration infiniment petite est égale à - 10 ppm (figure II.10).

Si nous posons  $\Delta' = \frac{\delta}{(-10)}$  nous pouvons représenter  $\frac{c \Delta'^2}{1 - \Delta'}$

en fonction de  $\frac{c \Delta'}{1 - \Delta'}$  (figure B.2)

pour les points expérimentaux où nous observons une variation significative du déplacement chimique (1ère partie de la courbe de la figure II.10)

Nous obtenons une droite de pente 1.02 et d'ordonnée à l'origine - 0.66.

$\delta_c = - 10.2$  ppm déplacement chimique de l'espèce adsorbée

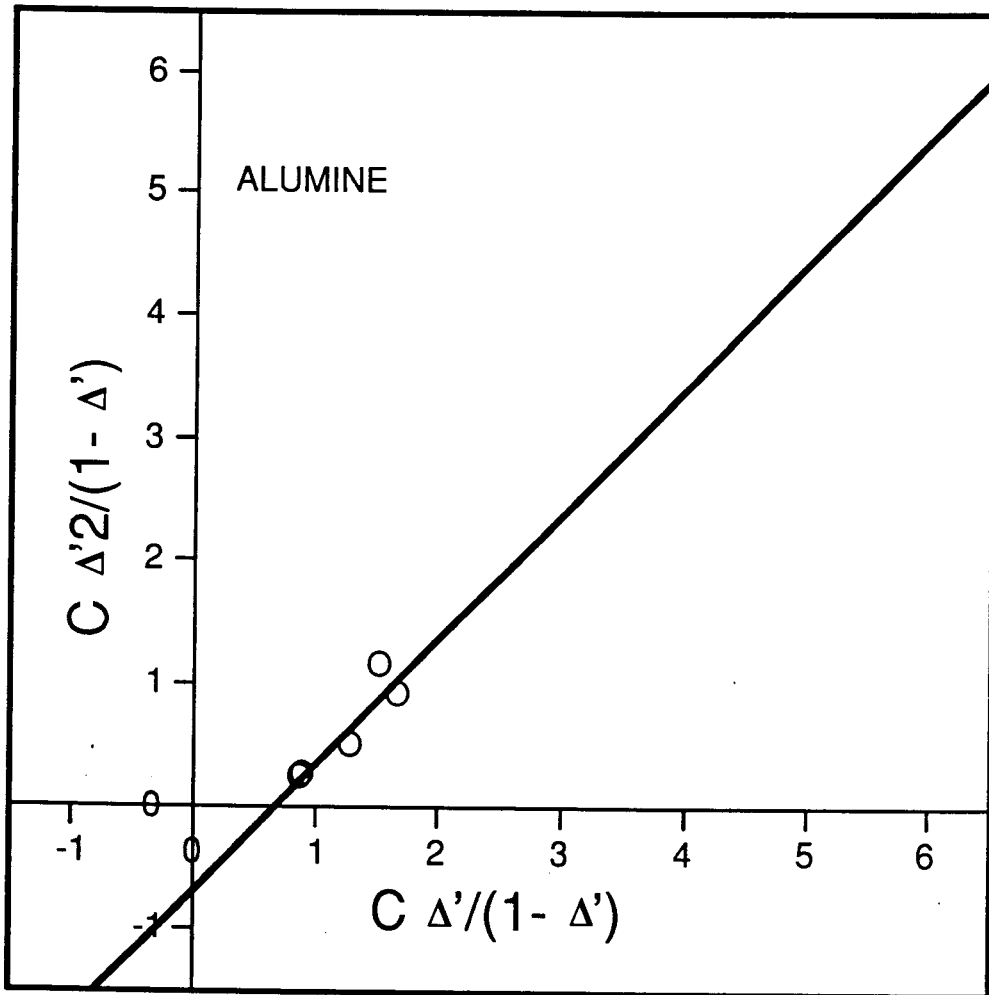
$n = 0.687$  mole.l<sup>-1</sup> concentration des sites d'interaction

En traduisant la concentration des sites en densité superficielle, il vient :

$$d = 0.93 \pm 0.5 \text{ sites.nm}^{-2}$$

Il convient de mettre un intervalle d'incertitude important autour de cette valeur car la densité de site obtenue est très sensible à la valeur de la pente utilisée pour le calcul.





[SARRAZIN.FIGTHESE] FIGV2.LSD

FIGURE B.2



## ANNEXE C

LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RX.(SPX)1 - Principe

La spectroscopie de photoélectrons utilise le principe de l'émission d'électrons par un matériau soumis à une irradiation électromagnétique. Celle-ci peut être des rayons X (S.P.X.) permettant d'atteindre les électrons des niveaux de coeur des éléments ou des rayons U.V. permettant d'atteindre les électrons des couches de valences.

Les électrons sont éjectés avec une certaine énergie cinétique  $E_c$  qui satisfait en première approximation à la relation :

$$E_c = h\nu - E_{1X} \quad (C.1)$$

avec :

$E_{c_x}$  : énergie cinétique de l'électron provenant de l'élément X

$h\nu$  : énergie du photon X ou UV incident

$E_{1X}$  : énergie de liaison de l'électron d'un niveau électronique pour l'élément X du matériau.

Après éjection du photoélectron, l'un des mécanismes de désexcitation possible est le phénomène Auger qui provoque l'expulsion d'un second électron.

L'énergie cinétique de cet électron (appelé électron Auger) est en première approximation :

$$E_{c_x} = E_i - (E_j - E_k) \quad (C.2)$$

avec :

$E_k$  : énergie du niveau de photoélectron X

$E_j$  : énergie du niveau de l'électron de relaxation

$E_i$  : énergie du niveau de l'électron Auger

$E_{c_x}$  est indépendante de la radiation incidente  $h\nu$  .

La S.P.X. consiste donc à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par le matériau étudié.

## 2 - Appareillage

L'appareil utilisé est un A.E.I. de type ES 200B. Il se compose d'une source de rayons X, d'un analyseur d'énergie, d'un système de détection et d'acquisition et d'un système de pompage.

### 2.1 - La source

La source de R.X. utilisée est la raie  $K\alpha_{12}$  de l'aluminium d' $h\nu = 1486$  eV. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0.8 eV. La puissance fournie au canon à rayon X est de 300 watts (12 KeV, 25 mA). L'angle d'incidence des photons X et l'angle d'éjection des électrons font chacun  $45^\circ$  par rapport au plan de l'échantillon.

### 2.2 - L'analyseur

L'analyseur est du type dispersif électrostatique hémisphérique, constitué de deux demi-sphères concentriques aux bornes desquelles est appliquée une différence de potentiel variable  $V$ .

### 2.3 - Le détecteur

Les électrons parvenant à la sortie de l'analyseur sont ceux ayant l'énergie cinétique choisie. Leur nombre est très faible. Il est amplifié par un multiplicateur d'électrons (channeltron) avant mesure.

L'acquisition peut être soit digitale, soit analogique.

### 2.4 - Le vide

Un vide poussé est nécessaire pour éviter la perte d'énergie des photoélectrons par choc et leur capture par le milieu gazeux ambiant. Celui-ci est de l'ordre de  $10^{-7}$  torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

### 2.5 - Mise en oeuvre de l'échantillon

Les échantillons étudiés se présentent sous forme d'extrudés ou de billes. Après broyage, la poudre obtenue peut être mise en oeuvre par :

. Méthode 1 :

pressage sur un porte-échantillon recouvert d'un métal mou, l'indium, assurant d'un bon contact électrique et nécessitant peu d'échantillon. Cette méthode ne permet pas le chauffage de l'échantillon.

. Méthode 2 :

mise en suspension de la poudre dans un agent mouillant (isopropanol) et vaporisation sur une force plane du porte-échantillon.

. Méthode 3 :

pressage en pastille ou sur un porte-échantillon en acier creusé d'une cavité.

La méthode 1 a été utilisée systématiquement en S.P.X.

### 3 - Analyse par S.P.X.

#### 1 - Déplacement chimique

Les niveaux électroniques de coeur d'un élément sont sensibles à l'environnement chimique, au degré d'oxydation, au site cristallographique de celui-ci. Il en résulte des mesures d'énergies de liaison déplacées de quelques électrons volts en fonction de ces paramètres donnant accès à l'information sur le degré d'oxydation et l'environnement du cation. On peut ainsi facilement distinguer le métal de son oxyde, de son sulfure et parfois un même cation dans des sites différents. L'identification se fait alors en comparant les énergies de liaison de l'électron d'un niveau d'un élément avec celles du même niveau du même élément contenu dans un matériau de référence.

#### 2 - Détermination de l'énergie de liaison

La relation C.1 doit en réalité être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre  $\Phi_{sp}$  tel que :

$$E_{c_x} = h\nu - E_{l_x} - \Phi_{sp} \quad (C.3)$$

La fonction  $\Phi_{sp}$  peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, pour des échantillons isolants ou semi-conducteurs, cette détermination est moins facile car s'y ajoute le phénomène d'effet de charge peu reproductible. Cet effet est dû aux charges positives créées par le départ des photoélectrons qui, dans le cas des isolants ou semi-conducteurs, sont mal neutralisées. Ces charges électriques superficielles créent à leur tour un potentiel qui ralentit les photoélectrons et donc déplace les pics vers les plus faibles énergies cinétiques.

Cette difficulté est résolue en utilisant un élément de référence interne à l'échantillon subissant le même effet de charge. Cet élément peut être, soit une fine couche d'or vaporisée sur l'échantillon (pic  $Au_{4f\ 7/2}$  à 84.0 eV), soit le carbone de contamination (pic  $C_{1s}$  à 285 eV), soit un élément stable de l'échantillon tel que, dans le cas d'échantillons supportés sur alumine,  $Al_{2p}$  à 74.8 eV ou  $O_{1s}$  à 531.5 eV.

Nous avons essentiellement utilisé la référence  $Al_{2p}$  à 74.8 eV car le pic est bien mieux défini que celui du carbone  $C_{1s}$ . Ainsi, à partir de l'énergie cinétique du niveau  $Al_{2p}$  ( $E_{cAl}$ ) et du niveau de l'élément X ( $E_{cX}$ ) à identifier, on peut calculer l'énergie de liaison de cet élément  $E_{lX}$  à l'aide de la relation :

$$E_{lX} = 74.8 + E_{cAl} - E_{cX} \quad (C.4)$$

### 3 - Analyse de surface

Un électron ayant une énergie de 100 à 1500 eV peut parcourir dans un solide une distance moyenne de 0,5 à 5 nm entre deux chocs (libre parcours moyen  $\lambda$ ). Cette distance est donc une fonction de l'énergie et du matériau. La probabilité pour qu'un photoélectron émis puisse sortir du solide sans subir de collisions inélastiques est donc très faible au-delà d'une certaine profondeur. La S.P.X. est donc une technique de surface.

### 4 - Analyse quantitative

Le nombre de photoélectrons mesurés provenant de la couche de surface du matériau et du niveau  $n_lj$  de l'élément X s'écrit :

$$I_X = F \frac{d\sigma_X}{d\Omega} N_X \lambda_X R \Delta\Omega T \quad (C.5)$$

avec :

F : flux de photons incidents

$\frac{d\sigma_X}{d\Omega}$  : section différentielle de capture ou de probabilité d'émission d'un photoélectron

$N_X$  : densité de contres émetteurs X (supposée uniforme).

$\lambda_X$  : libre parcours moyen du photoélectron

R : facteur de rugosité

$\Delta\Omega$  : angle solide d'acceptance de l'analyseur

T : facteur de transmission du spectromètre.

Dans le cas où le matériau est recouvert d'une couche de contamination d'épaisseur moyenne  $d$ , et de libre parcours moyen  $\lambda'$ , on a alors une atténuation de :

$$e^{-\left\{ \frac{d}{\lambda' \sin\theta} \right\}}$$

avec  $\theta$  angle entre la surface de l'échantillon et la direction d'émission des photoélectrons.

Les valeurs des sections efficaces ont été calculées théoriquement par Scofield. Elles peuvent être corrigées d'un facteur d'assymétrie calculé par Reilmon.

Le libre parcours moyen  $\lambda(E)$  et souvent exprimé par la relation empirique :

$$\lambda(E) = a E^{0.77} \quad (C.6)$$

Quant au facteur de transmission pour notre spectromètre, il s'écrit :

$$T(E) = E \quad (C.7)$$



On peut donc réécrire l'intensité  $I_n$  avec :

$$I_n = kF \sigma_{n1} E^{1.77} NR \quad (C.8)$$

### 5 - Analyse semi-quantitative

Les facteurs  $F$  et  $R$  (rugosité) sont difficiles à évaluer dans l'absolu. On se sert donc souvent de rapport d'intensité entre les réponses de deux niveaux de deux éléments  $A$  et  $B$  du matériau. On a alors :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A E_A^{1.77} N_A R(E_A)}{\sigma_B E_B^{1.77} N_B R(E_B)} \quad (C.9)$$

avec éventuellement un terme tenant compte de la contamination :

$$e^{-\left\{ \frac{d_1}{\lambda'(E_A) \cos \theta} \right\}} \times e^{+\left\{ \frac{d_1}{\lambda'(E_B) \cos \theta} \right\}}$$

Dans les cas où  $E_A = E_B$ , on peut négliger les facteurs de rugosité et de contamination, ce qui donne :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A N_A E_A^{1.77}}{\sigma_B N_B E_B^{1.77}} \quad (C.10)$$

En poursuivant les approximations ( $E_A = E_B$ ), on obtient la formule simple valable à 10 % près :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A N_A}{\sigma_B N_B} \quad (C.11)$$



## ANNEXE D

SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE1 - Méthode expérimentale

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un interféromètre DIGILAB FTS15E, dans une cellule réalisée par X. Montagne, permettant de travailler sous vide ( $10^{-16}$  mbar) jusqu'à une température de 550°C.

Ils sont obtenus après transformée de Fourier de 300 interférogrammes accumulés. La résolution est de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . La zone des bandes hydroxyles étudiée se trouve entre  $3100$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Une pastille pure de catalyseur de 20 mg, d'un diamètre de 16 mm est préparée sous une pression de 200 bar pour chaque échantillonnage.

2 - Choix des conditions opératoires

L'un des problèmes à résoudre, pour obtenir un spectre correctement résolu, est de diminuer au maximum l'intensité de la bande très large à  $3600 \text{ cm}^{-1}$  représentative de l'eau résiduelle de l'échantillon. Si nous n'avons pas évoqué ce problème dans le texte principal de ce document, il faut ici montrer quelle est son influence sur le spectre obtenu. Les conditions de prétraitement ont été choisies à partir de la stabilité du signal en fonction de leur sévérité. Le spectre de l'alumine a été enregistré à température ambiante après diverses conditions de prétraitement (**figure D.1**).

On remarque une diminution de la bande de l'eau résiduelle quand la sévérité du traitement augmente. Finalement, on obtient un signal stable avec une bonne résolution pour un prétraitement de une nuit à 450°C. Ce sont les conditions qui seront retenues pour l'ensemble des mesures. La décomposition des spectres permettra d'éliminer la contribution de la bande à  $3600 \text{ cm}^{-1}$  relative à l'eau résiduelle.

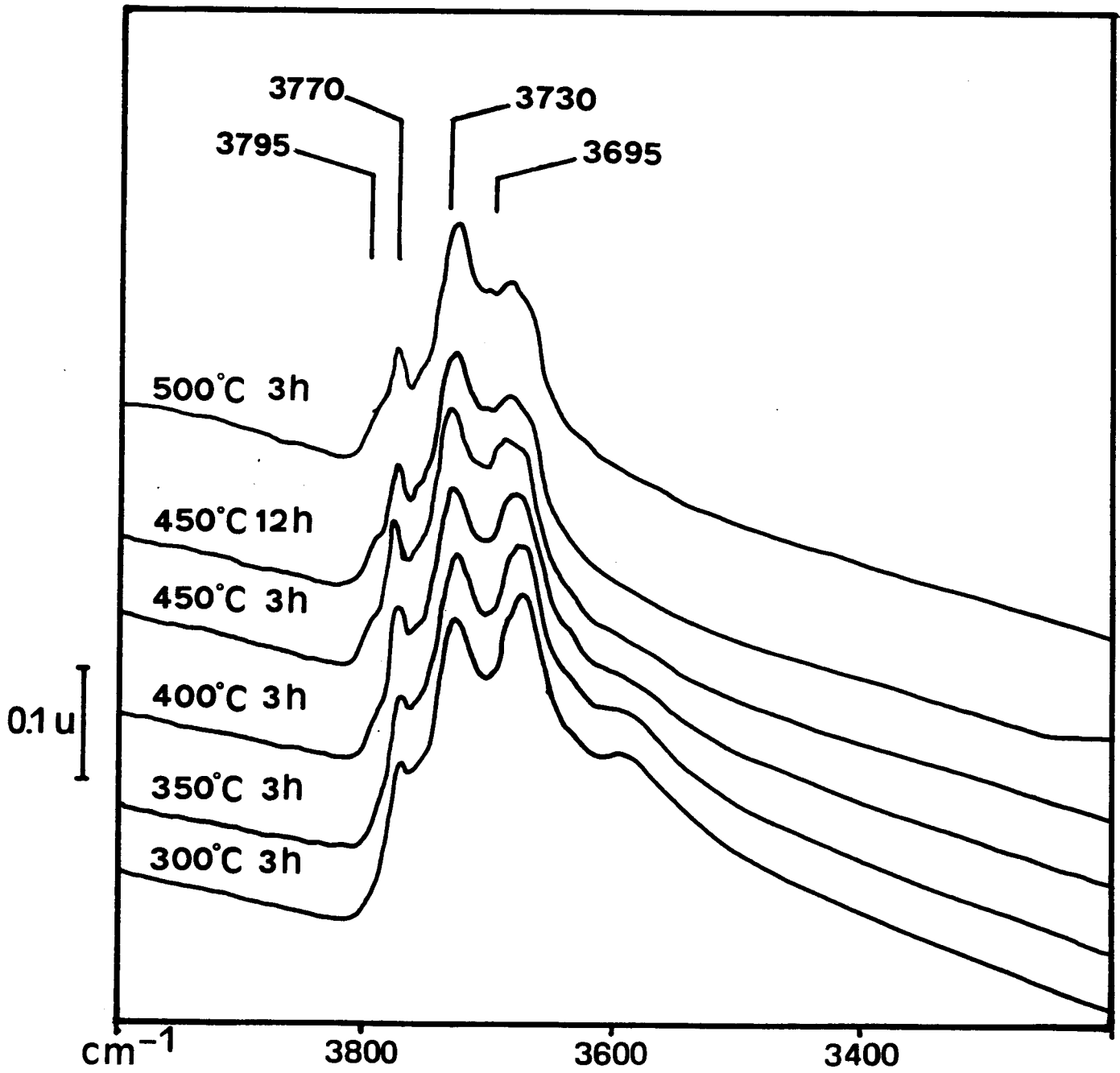


FIGURE D.1

### 3 - Décomposition des spectres

La position de chaque pic du massif des hydroxyles et la surface correspondante sont obtenues grâce à un programme de décomposition mis au point à l'IFP (117) sauf l'épaulement à  $3795\text{ cm}^{-1}$  qui a été planimétré pour utiliser le nombre minimal de gaussiennes qui correspond uniquement aux pics majoritaires.

Le logiciel de traitement se ramène à un problème de minimisation de la somme des carrés des écarts entre valeurs expérimentales et valeurs du modèle (appelée fonction coût). La méthode de résolution est itérative et utilise la méthode permutation-perturbation de La Porte et Vignes appliquée à un algorithme de minimisation sans contrainte de Vignes (117). Elle permet de prendre en compte les instabilités numériques (dégénérescences de matrices) et l'influence des erreurs de données. Le point de départ est déterminé par le nombre de gaussiennes et la position approximative des maxima correspondants. Comme résultat, elle donne une approximation du domaine dans lequel toute valeur des paramètres annule informatiquement le gradient de la fonction à minimiser, compte tenu de la précision sur les données et d'éventuelles instabilités du problème. En l'absence de valeurs a priori des erreurs, une première minimisation sans perturbation des données permet d'estimer celles-ci.

Nous avons pris quatre gaussiennes pour les échantillons ne contenant pas de silicium et cinq quand ce dernier était présent. Cependant, lorsque sa concentration était trop faible et en raison de la proximité de la bande des silanols ( $3740\text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à la bande des hydroxyles neutres ( $3730\text{ cm}^{-1}$ ), nous ne l'avons pas pris en compte dans la décomposition. Néanmoins, nous avons retranché sa surface estimée de la surface de la gaussienne obtenue pour la bande à  $3730\text{ cm}^{-1}$ . Cette surface estimée est obtenue grâce aux mesures faites sur les échantillons concentrés en silicium où la relation entre teneur en silicium et intensité de la bande à  $3740\text{ cm}^{-1}$  a pu être établie avec une bonne précision lors de la décomposition.

Les tableaux suivants représentent l'attribution des gaussiennes :

a) Sans silicium ou teneur  $0.86 \text{ atSi.nm}^{-2}$

Fréquence approximative ( $\text{cm}^{-1}$ )	Gaussiennes	Types d'OH
3795	(planimètre)	Ib
3770	1	Ia
3730	1	I Ib
3695	1	(IIa, III)
3600	1	$\text{H}_2\text{O}$

b) Avec silicium : teneur  $0.86 \text{ atSi.nm}^{-2}$

Fréquence approximative ( $\text{cm}^{-1}$ )	Gaussiennes	Types d'OH
3795	(planimètre)	Ib
3770	1	Ia
3740	1	Silanol
3730	1	I Ib
3695	1	(IIa, III)
3600	1	$\text{H}_2\text{O}$

Il faut noter que le maxima de chaque gaussienne est laissé libre lors de la décomposition. Aucune tendance particulière n'a été remarquée quant à un éventuel déplacement de ces maxima avec les recouvrements en silicium ou en molybdène ce qui pouvait se prévoir à la vue des spectres.

La **figure D.2** montre sur un exemple que l'on obtient un bon accord entre le spectre expérimental et le spectre recomposé à l'aide des différentes gaussiennes.

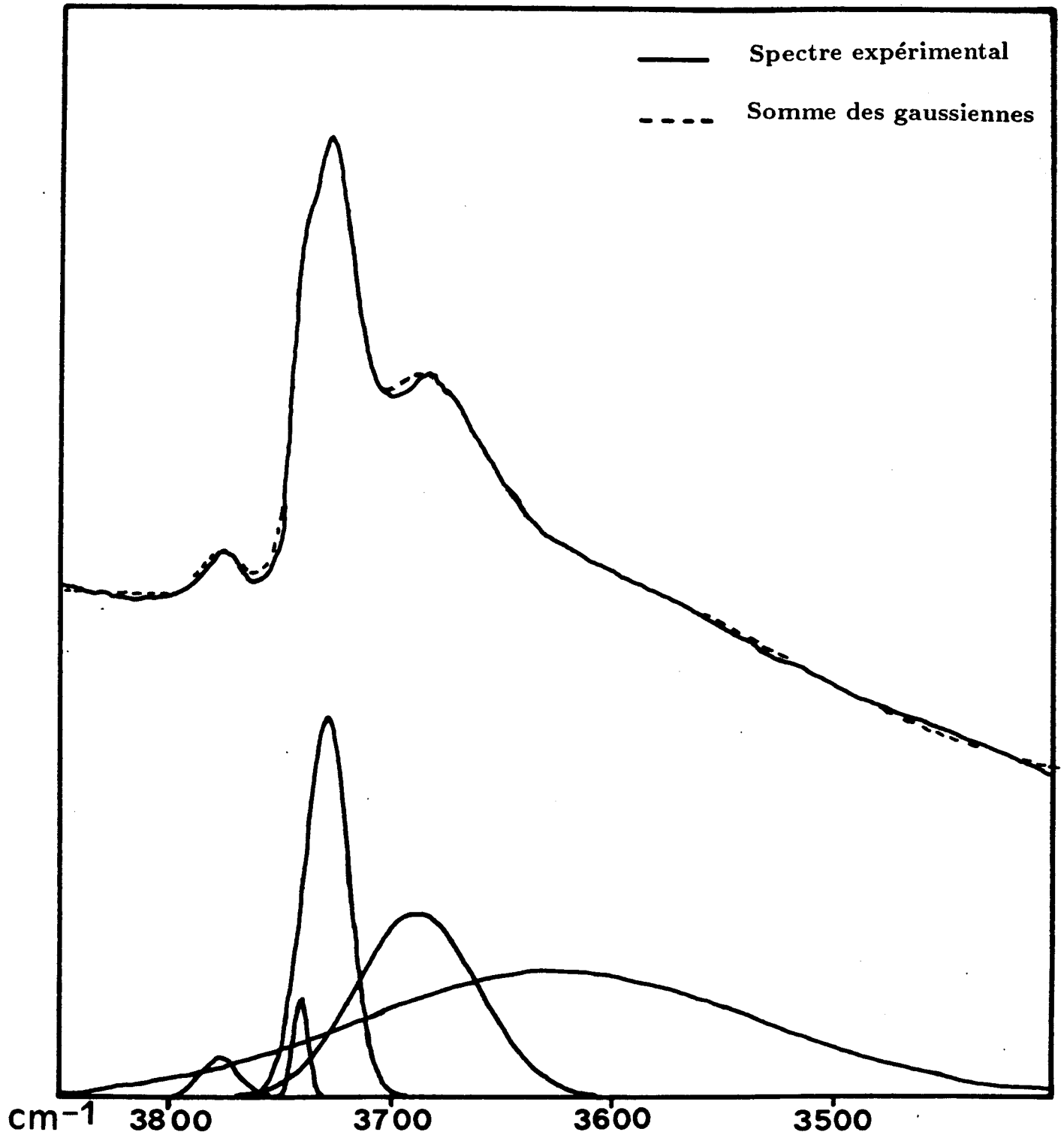


FIGURE D.2





## ANNEXE E

DOSAGE DES SITES BASIQUES FORTS1 - Principe de la méthode

Cette méthode développée par Vit et al. (89) consiste à faire réagir un acide faible (acide benzoïque) en solution dans le méthanol avec la surface du solide puis, à l'aide d'un acide plus fort (acide acétique), à déplacer l'acide benzoïque fixé pour le doser par spectrophotométrie U.V.

La quantité d'acide benzoïque obtenue permet de calculer facilement la densité de sites basiques forts par la formule suivante :

$$s = \frac{C \cdot D \cdot V \cdot \mathcal{N}}{m \cdot S} \quad (\text{E.1})$$

où C : concentration mesurée d'acide benzoïque en mole.l<sup>-1</sup>

D : dilution

V : Volume de solution recueillie en l.

$\mathcal{N}$  : nombre d'Avogadro

m : masse de l'échantillon en g

S : aire spécifique du support en nm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>

2 - Modification apportée à la méthode

Initialement, la saturation des sites de l'échantillon par l'acide benzoïque se faisait par passage de la solution d'acide sur celui-ci pendant un temps assez long (4 heures). Pour améliorer cette étape un lit bouillonnant a été utilisé. Le support est mis en suspension dans une colonne de verre par la

solution d'acide qui circule en boucle à l'aide d'une pompe péristaltique. Ainsi un équilibre s'établit entre la solution et le support en un temps plus court (2 heures).

### 3 - Mode opératoire

- imprégnation en lit bouillonnant de 200 mg d'échantillon par 250 ml d'une solution 0.015 M d'acide benzoïque dans le méthanol pendant 2 heures.

- élution de l'acide benzoïque contenu dans les pores du solide par 30 ml de méthanol avec un débit régulier de  $2 \text{ ml. min}^{-1}$ .

- désorption de l'acide benzoïque par 300 ml d'une solution 0.05 M d'acide acétique dans le méthanol à un débit régulier de  $5 \text{ ml. min}^{-1}$

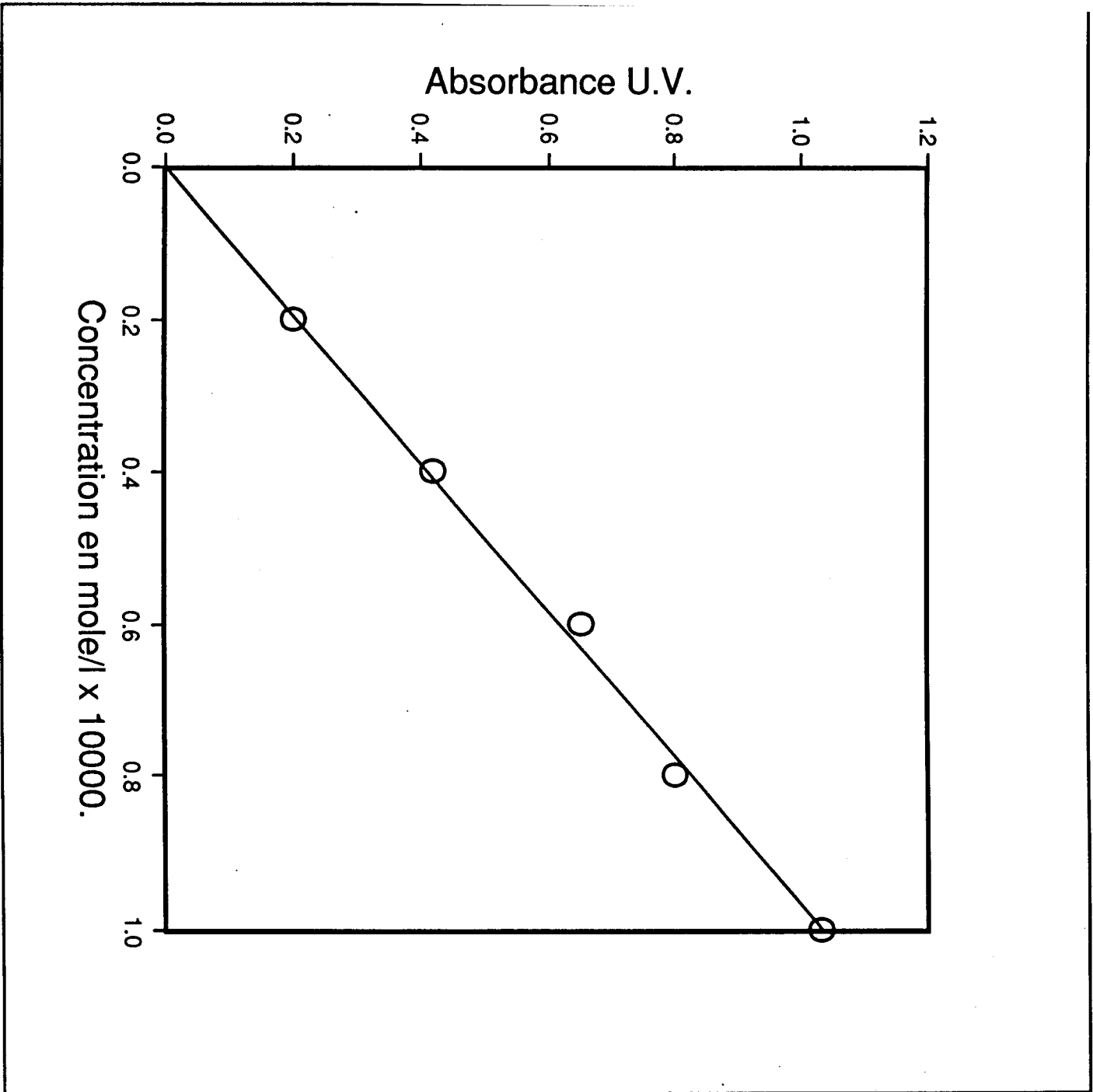
- on prélève plusieurs échantillons en fin de désorption pour vérifier que tout l'acide benzoïque est désorbé.

- on dose la solution par spectroscopie U.V.

### 4 - Analyse des solutions d'acide benzoïque

La solution est diluée de 2 à 4 fois et analysée à l'aide d'un spectromètre U.V. en prenant comme référence la solution d'acide acétique dans le méthanol diluée de la même façon. L'absorbance est mesurée au maximum d'absorption qui se situe vers 229 nm.

La courbe d'étalonnage (**figure E.1**) permet de relier l'absorbance à la concentration en acide benzoïque. On voit que la loi de Beer Lambert est vérifiée dans la gamme de concentration où nous travaillons.



[SARRAZIN.FIGTHESE] FIGE01.LSD

FIGURE E.1

### 5 - Incertitude sur les mesures de densité de sites

Nous pouvons estimer l'intervalle d'incertitude en partant de l'équation E.1 et en appliquant une formule aux dérivées partielles déjà montrée dans l'annexe A.

$$\Delta s = \left| \frac{ds}{dC} \right| \Delta C + \left| \frac{ds}{dV} \right| \Delta V + \left| \frac{ds}{dm} \right| \Delta m$$

$$\Delta s = \frac{D \cdot \mathcal{N}}{S} \left\{ \frac{V}{m} \Delta C + \frac{C}{m} \Delta V + \frac{CV}{m^2} \Delta m \right\}$$

on prend 5 % d'incertitude sur la mesure de concentration, 1 % sur la mesure du volume et 1 % sur la masse d'échantillon.

$$\Delta s = \frac{D \cdot \mathcal{N} \cdot V \cdot C}{S \cdot m} \left\{ 0.05 + 0.01 + 0.01 \right\}$$

$$\frac{\Delta s}{s} = 7 \%$$

## ANNEXE F

THERMODESORPTION D'AMMONIAC1 - Montage

Le schéma du montage est représenté **figure F.1**. Ce montage est constitué de trois parties essentielles :

1. la partie alimentation et régulation des gaz,
2. le réacteur et le four
3. la partie analyse et détection des gaz effluents.

Les différents circuits des fluides ne seront pas décrits en détail, mais nous indiquerons simplement les différentes opérations que permet de réaliser ce montage :

- le catalyseur peut être pré-traité sous différentes atmosphères : air, gaz inerte, jusqu'à 1000°C.
- une base peut être injectée soit par balayage continu, soit par pulses.
- la désorption de la base peut se faire soit en continu, (analyse frontale), sans séparation des différents constituants sortant du réacteur, soit en analyse par pulses avec séparation des différents constituants.

L'ensemble de ces procédures est piloté par un programmeur CORECI RNZ et une minuterie SYRELEC. Le signal du catharomètre est intégré par un système HP.

2 - Protocole opératoire

1. L'échantillon (0.5 g) est calciné de 25°C à 350°C à 5°C mn<sup>-1</sup> sous balayage d'hélium, (1 l h<sup>-1</sup> pour 0.5 g).

## Schéma simplifié de thermo-désorption

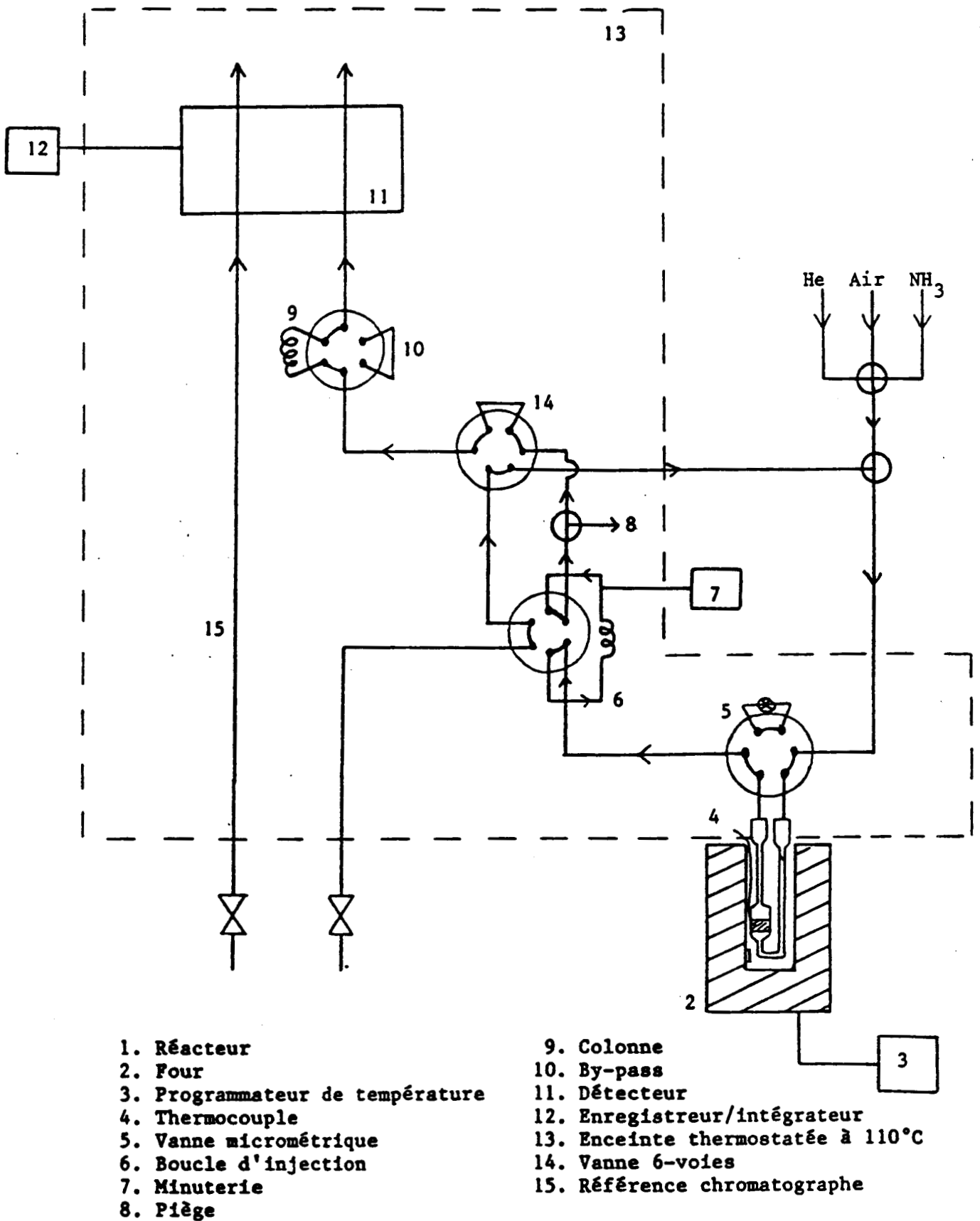


FIGURE F.1

2. La température est maintenue en palier à 350°C jusqu'à élimination totale de l'eau qui se désorbe à cette température.

3. Le catalyseur est refroidi jusqu'à 150°C

4. Le réacteur est isolé et l'installation est purgée en ammoniac pendant quelques minutes. Le catalyseur est remis en circuit et saturé en ammoniac pendant 20 minutes.

5. L'excédent d'ammoniac physisorbé est éliminé par balayage du catalyseur à l'hélium. Plusieurs heures sont nécessaires à l'évacuation de l'ammoniac physisorbé. L'échantillon est donc laissé une nuit sous balayage à 150°C.

6. On procède alors à la thermo-désorption-programmée d'ammoniac de 150°C à 700°C avec une vitesse de montée en température de 5°C mn<sup>-1</sup>, et sous balayage d'hélium (1 l h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>)

### 3 - Analyse et détection du gaz effluent

L'effluent gazeux sortant du réacteur est analysé par injection dans un chromatographe équipé d'une détection catharométrique.

Le chromatographe phase gaz, du type GIRDEL (série 30) est équipé d'une colonne de 3 m constituée d'un mélange 50/50 de chromosorb 103 et 104. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- température du four : 130°C
- température de l'injecteur et du détecteur : 175°C
- intensité du filament catharométrique : 150 mA
- débit d'hélium dans la colonne et la référence : 2.8 l.h<sup>-1</sup>

L'effluent gazeux, composé d'eau et d'ammoniac, est injecté régulièrement dans la colonne. L'intervalle entre deux injections = 6 mn est ajusté en fonction du temps d'analyse chromatographique = 5 mn. La colonne a été choisie de façon à séparer l'ammoniac de l'eau et à minimiser le plus possible le temps de rétention de l'eau.

Les surfaces des pics du chromatogramme sont directement intégrées. A chaque injection, le signal d'ammoniac est transformé en pression partielle d'ammoniac :  $P_{\text{NH}_3}$ . Le volume total d'ammoniac désorbé est ensuite calculé.





## RESUME :

La préparation de précurseurs oxydes de catalyseurs d'hydrotraitement à base de molybdène déposé sur alumine et sur alumine modifiée par le silicium a été étudiée. Le premier chapitre présente les éléments bibliographiques relatifs à la préparation, aux supports, aux solutions de sels de molybdène, puis aux différentes phases supportées. Nous présentons dans un second chapitre une étude de l'étape d'imprégnation du Mo en utilisant de manière originale la résonance magnétique nucléaire (RMN) du molybdène-95 sur des échantillons imprégnés et non séchés. Les aluminés modifiés par le silicium sont caractérisés dans le chapitre 3 par spectroscopie Infra-Rouge (IR) et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (SPX). L'interaction du silicium avec des sites particuliers basiques de l'alumine est mise en évidence par une méthode de dosage des sites basiques et par IR. Dans le chapitre 4, les précurseurs oxydes préparés sur ces aluminés modifiés sont étudiés, lors de l'étape d'imprégnation par RMN du  $^{95}\text{Mo}$ , et à l'état calciné par IR et SPX. L'occupation des sites basiques de l'alumine par le silicium provoque une diminution de la capacité du support à disperser les espèces polyanioniques du Mo. Une description du site d'interaction et de la localisation de celui-ci sur une plaquette modèle d'alumine est proposée dans un dernier chapitre, ainsi qu'une description globale de la structure des précurseurs oxydes.

## MOTS CLES :

- Catalyseur supportés
- Préparation des catalyseurs
- $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{Mo}/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
- Hydrotraitement
- RMN  $^{95}\text{Mo}$
- SPX
- IR