

50376  
1995  
69

n° d'ordre:

50376  
1995  
69

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

**Pascal BLANCHARD**

**SYNTHESE DE CATALYSEURS  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$**

**PAR AJOUT D'UN AGENT COMPLEXANT.**

**AMELIORATION DE LEURS PERFORMANCES CATALYTIQUES EN  
HYDRODESULFURATION DE GAZOLES LOURDS PAR AJOUT DE  
DOPANTS.**

Soutenu le 12 Avril 1995 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:

Jean Pierre BONNELLE	Président du Jury
Michèle BREYSSE	Rapporteur
Guy PEROT	Rapporteur
Olivier POULET	Rapporteur
Claude NACCACHE	Examineur
Jean GRIMBLLOT	Examineur
Edmond PAYEN	Examineur



*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.R.A. C.N.R.S n° 402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille et au Centre Européen de Recherches de la société TOTAL.*

*Je remercie la société TOTAL et la Région Nord-Pas de Calais pour leur appui financier qui a permis la réalisation de ce travail.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean Pierre BONNELLE, Professeur à l'Université de Lille pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Madame Michèle BREYSSE, Directeur de recherches à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Monsieur Guy PEROT, Professeur à l'Université de Poitiers et Monsieur Olivier POULET, Ingénieur en recherche et développement à la société TOTAL m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner de façon approfondie ce travail. Je les en remercie sincèrement.*

*Je suis très reconnaissant envers Monsieur Claude NACCACHE, Directeur de recherches à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et Conseiller scientifique chez TOTAL, pour sa présence dans ce jury auquel il a accepté de participer.*

*Je remercie également Monsieur Jean GRIMBLLOT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour les discussions fructueuses que nous avons eues sur l'interprétation des résultats.*

*Monsieur Edmond PAYEN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, malgré son racisme légendaire envers la "peuplade Lensoise", a accepté de diriger ce travail, et surtout, de me supporter pendant ces trois dernières années. Je lui serais toujours reconnaissant pour sa constante disponibilité, son soutien tant scientifique que moral et ses nombreuses qualités humaines.*

*La sympathie de Messieurs Claude BREMARD et Léon GENGEMBRE qui m'ont permis un accès aisé aux analyses UV-Visible et SPX m'a beaucoup touché. Mes remerciements vont également à Mademoiselle Christine MAUCHAUSSE sans qui les analyses par microscopie électronique n'auraient pu être réalisées, à Monsieur Pierre VAN DER HEYDEN pour le développement des clichés de microscopie, et à Madame Mireille CHEVALIER pour l'aide précieuse qu'elle a apportée dans le tirage du manuscrit.*

*Enfin, il m'est agréable d'associer à ces remerciements toutes les personnes qui d'une façon ou d'une autre ont contribué à rendre ce séjour au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène plus agréable.*

## **INTRODUCTION GENERALE**

p 1

## **PREMIERE PARTIE: ETUDE DE LA PREPARATION DES CATALYSEURS D'HDS PAR AJOUT D'UN AGENT COMPLEXANT.**

p 4

### **A. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.**

p 5

#### **A.I. Synthèse et description des catalyseurs Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

p 5

##### **A.I.1. Synthèse.**

p 5

##### **A.I.2. Description des précurseurs oxydes calcinés.**

p 8

###### **A.I.2.a. Le précurseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

p 8

###### **A.I.2.b. Le précurseur Co(Ni)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

p 9

###### **A.I.2.c. Le précurseur Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

p 12

##### **A.I.3. Description de la phase active sulfurée.**

p 14

###### **A.I.3.a. Le catalyseur non promu.**

p 15

###### **A.I.3.b. Le catalyseur promu.**

p 19

###### **A.I.3.b.α Le modèle de synergie de contact et du contrôle à distance.**

p 19

###### **A.I.3.b.β Le modèle de Topsoe (phase CoMoS).**

p 20

##### **A.I.4. Conclusion.**

p 25

#### **A.II. Rôle escompté d'un agent complexant: nature des entités présentes en solution.**

p 26

##### **A.II.1. Nature des entités oxomolybdéniques présentes en solution.**

p 26

##### **A.II.2. Nature des entités à base de cobalt (nickel) présentes en solution.**

p 28

#### **A.III. Interactions ions solvatés - surface de l'alumine.**

p 28

##### **A.III.1. Description de la surface de l'alumine.**

p 28

##### **A.III.2. Interaction molybdène en solution - surface de l'alumine.**

p 29

###### **A.III.2.a. Le modèle d'adsorption électrostatique.**

p 29

###### **A.III.2.b. Modèles mettant en jeu un échange anionique.**

p 29

###### **A.III.2.c. Autres modèles.**

p 30

##### **A.III.3. Interaction cobalt en solution - surface de l'alumine.**

p 31

#### **A.IV. Conclusion générale.**

p 31

## **B. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS OXYDES: TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

p 31

### **B.I. Caractéristiques de l'alumine utilisée.**

p 31

<b>B.II. Préparation des catalyseurs.</b>	p 32
B.II.1. Précurseurs utilisés pour la préparation des solutions d'imprégnation.	p 32
B.II.2. Imprégnation par échange ionique (pH contrôlé).	p 33
B.II.3. Imprégnation à sec.	p 33
<b>B.III. Nomenclature des catalyseurs préparés.</b>	p 35
<b>C. CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES DES PRECURSEURS OXYDES: RESULTATS.</b>	p 36
<b>C.I. Précurseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b>	p 36
C.I.1. Imprégnation à pH contrôlé.	p 37
C.I.2. Imprégnation à sec.	p 38
C.I.2.a. Préparation des solutions d'imprégnations.	p 38
C.I.2.b. Evolution des entités oxomolybdéniques au cours des différentes étapes de la synthèse.	p 39
C.I.2.c. Nature et dispersion des entités à base de molybdène sur les précurseurs oxydes.	p 41
<b>C.II. Précurseurs Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b>	p 43
C.II.1. Préparation par imprégnation à pH contrôlé.	p 44
C.II.2. Préparation par imprégnation à sec.	p 44
C.II.2.a. Préparation des solutions.	p 44
C.II.2.b. Evolution des entités à base de cobalt au cours de la préparation.	p 48
<b>C.III. Précurseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b>	p 54
<b>C.IV. Précurseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b>	p 57
C.IV.1. Préparation par imprégnation à pH contrôlé.	p 59
C.IV.2. Préparation par imprégnation à sec.	p 60
C.IV.3. Systèmes calcinés préparés en deux étapes (Co avant ou après Mo).	p 66
<b>C.V. Précurseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b>	p 68
<b>D. CARACTERISATION DES CATALYSEURS SULFURES.</b>	p 71
<b>D.I. Précurseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b>	p 71
D.I.1. Etude en SPX.	p 71
D.I.2. Etude en METHR.	p 71
D.I.3. Etude en HDS du thiophène.	p 74
<b>D.II. Catalyseurs Co - CoMo.</b>	p 75

D.II.1. Etude en SPX.	p 80
D.II.2. Etude en METHR.	p 80
D.II.3. Etude en HDS du thiophène.	p 80
<b>D.III. Catalyseurs Ni - NiMo.</b>	p 82
D.III.1. Etude en SPX.	p 82
D.III.2. Etude en HDS du thiophène.	p 83
<b>E. DISCUSSION.</b>	p 84
<b>E.I. Effet de l'ajout d'un agent complexant sur la synthèse des catalyseurs non promus (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).</b>	p 84
<b>E.II. Effet de l'ajout d'un agent complexant: étude comparative sur la synthèse des précurseurs Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b>	p 86
<b>E.III. Effet de l'ajout d'un agent complexant: étude comparative sur la synthèse des précurseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b>	p 88
<b>F. CONCLUSION.</b>	p 90

**DEUXIEME PARTIE: AMELIORATION DES PROPRIETES HYDRO-DESULFURANTES DE CATALYSEURS DE TYPE CoMoEn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PAR AJOUT D'UN DOPANT.** p 92

<b>INTRODUCTION</b>	p 93
<b>A. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.</b>	p 93
A.I. Les lanthanides.	p 95
A.II. Groupe IV.B: Ti - Zr.	p 96
A.II.1. Ti.	p 96
A.II.2. Zr.	p 97
A.III. Les métaux nobles.	p 97
A.IV. Le Zinc.	p 98
A.V. Le phosphore.	p 99
A.VI. Les halogènes.	p 100
<b>B. CHOIX DES DOPANTS ETUDIES.</b>	p 101

<b>CHAPITRE I: LE ZIRCONIUM</b>	p 104
<b>A. METHODOLOGIE PREPARATIVE: RESULTATS.</b>	p 104
A.I. Préparations à partir de bacote 20.	p 104

A.I.1. Précurseurs utilisés et préparation de la solution d'imprégnation.	p 105
A.I.2. Conséquence sur le précurseur oxyde.	p 105
A.I.3. Etude de la séquence d'imprégnation du zirconium.	p 109
<b>A.II. Tentative de répartition du zirconium dans tout l'extrudé d'alumine.</b>	p 109
A.II.1. Sonochimie.	p 109
A.II.2. Recherche de nouvelles solutions d'imprégnation.	p 110
<b>B. CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS: RESULTATS.</b>	p 113
<b>B.I. Les précurseurs oxydes.</b>	p 113
B.I.1. Nature des entités à base de molybdène.	p 114
B.I.2. Nature des entités à base de cobalt	p 114
B.I.3. Nature des entités à base de zirconium.	p 115
<b>B.II. Les catalyseurs sulfurés.</b>	p 118
B.II.1. Etude par SPX.	p 118
B.II.2. Etude par METHR.	p 120
<b>C. ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE EN HDS DU THIOPHENE ET DES GAZOLES LOURDS: RESULTATS.</b>	p 123
<b>D. DISCUSSION - EFFET DU ZIRCONIUM.</b>	p 124
<b>E. CONCLUSION.</b>	p 127
<b>CHAPITRE II: ELEMENT X</b>	p 128
<b>CHAPITRE III: LE RUTHENIUM</b>	p 153
<b>A. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS OXYDES.</b>	p 153
<b>A.I. Préparations en une étape suivie par un traitement thermique sous gaz inerte.</b>	p 156
<b>A.II Préparations en deux étapes.</b>	p 157
<b>B. GÈNESE DES CATALYSEURS SULFURES: RESULTATS ET DISCUSSION.</b>	p 159
<b>C. CONCLUSION.</b>	p 161
<b>CONCLUSION GÈNERALE</b>	p 162
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	p 165

# **INTRODUCTION GENERALE**

Les hydrotraitements sont de grands procédés catalytiques essentiels à l'industrie du raffinage. Les principaux procédés d'hydrotraitement (HDT) sont l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrogénation (HYD), l'hydrodézazotation (HDN) et l'hydrodémétallisation (HDM). Ils consistent essentiellement à traiter les charges pétrolières (essences, gazoles, résidus sous vide...) par l'hydrogène à des pressions élevées (20 à 200 bars) et à des températures comprises entre 250°C et 450°C. Leur but est double:

- D'une part, ils permettent de purifier les charges pétrolières issues des distillations atmosphériques ou sous pression réduite destinées aux procédés catalytiques situés en aval dans les raffineries. Ceux-ci utilisent des catalyseurs métalliques (réformage) ou acides (craquage catalytique, hydrocraquage) sensibles aux impuretés tels le soufre, l'azote, ou les métaux qui sont présents en teneurs variables selon l'origine du pétrole et la fraction pétrolière considérée.
- D'autre part, le contexte socio-économique actuel prenant en compte les contraintes écologiques conduit à définir des normes concernant les rejets des oxydes de soufre et d'azote de plus en plus sévères et donc techniquement plus contraignantes. Ceci implique une amélioration de la qualité des produits de la raffinerie et par conséquent, la mise au point de procédés de plus en plus performants. De grands efforts devront être consacrés, notamment pour la désulfuration des fiouls lourds pour lesquels des taux de soufre draconiens vont être imposés dans les années futures (1).

Ces gazoles sont composés d'un ensemble de molécules soufrées plus ou moins complexes. Selon les coupes on y trouvera du thiophène peu substitué jusqu'aux molécules comportant plusieurs cycles benzéniques plus ou moins substitués par des groupements de type alkyl. Ce sont généralement les atomes de soufre de ces dernières qui résistent le plus aux traitements sous hydrogène.

Les catalyseurs utilisés en hydrotraitement sont constitués d'une phase active, le sulfure de molybdène ou de tungstène, supportée sur une alumine de volume poreux et d'aire spécifique donnés. Dans les formulations actuelles, selon la réaction mise en jeu, cette phase active est promue par du cobalt (HDS) ou du nickel (HDN, HYD). Certains éléments dits "dopants" (P, F) sont parfois ajoutés lors de la préparation de ces systèmes.

Actuellement, la nature des sites actifs dans les réactions impliquant les catalyseurs de type Co(Ni)Mo supportés sur alumine ainsi que les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore totalement élucidés surtout en présence de mélanges complexes de molécules, et, par conséquent, les catalyseurs concernés sont probablement perfectibles.

Ce travail, cofinancé par la société TOTAL et la région Nord-Pas de Calais, a pour objectif la synthèse de catalyseurs de type CoMo supportés sur alumine employés dans la raffinerie pour désulfurer des gazoles lourds.

Pour cela, deux voies ont été choisies:

- Amélioration de l'effet de promotion du cobalt à des teneurs élevées en molybdène et en cobalt grâce à une nouvelle méthode d'imprégnation utilisant un agent complexant.
- Introduction dans la formulation catalytique d'éléments dopant la phase active ou modifiant le support afin d'optimiser la fonction d'hydrogénolyse des liaisons C-S.

La première partie de ce mémoire décrira donc la méthode d'imprégnation utilisée pour la synthèse du système CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette étude sera étendue aux catalyseurs de type NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisés en hydrogénation ou en hydrodézotation des coupes pétrolières. Après une présentation des critères ayant conduit à leur choix, la deuxième partie concernera l'étude de l'ajout des trois dopants sélectionnés (Zr, X, Ru).

**PREMIERE PARTIE**  
**ETUDE DE LA PREPARATION DE**  
**CATALYSEURS D'HDS PAR AJOUT**  
**D'UN AGENT COMPLEXANT.**

Cette première partie présente une nouvelle méthode de préparation de catalyseurs par imprégnation simultanée cobalt et de molybdène sur de l'alumine  $\gamma$ . L'originalité du procédé réside en la préparation de la solution d'imprégnation qui se fait à un pH basique grâce à l'introduction dans cette solution d'un agent complexant, l'éthylènediamine (En).

## A. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.

Ce paragraphe a pour objectif de montrer l'intérêt principal de cette synthèse: on rappellera donc brièvement le mode de préparation et la structure des catalyseurs industriels à l'état oxyde et sulfurés et on énumérera les inconvénients majeurs liés aux synthèses industrielles actuelles.

Afin de maîtriser tous les paramètres intervenant dans cette préparation, l'influence de l'ajout d'amine sur la solution d'imprégnation ainsi que les problèmes d'interaction des espèces en solution avec le support seront également discutés.

Seuls les éléments principaux de la bibliographie permettant d'établir les bases utilisées dans ce travail seront abordés ici.

### A.I. Synthèse et description des catalyseurs $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### A.I.1. Synthèse.

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) sont des sulfures de molybdène massiques ou dispersés sur un support de grande aire spécifique: l'alumine  $\gamma$  est généralement choisie pour les formulations industrielles. C'est un solide poreux (diamètre moyen des pores = environ 100 Å) obtenu par déshydratation de la boehmite à une température d'environ 400°C et dont l'aire spécifique varie entre 40 et 250 m<sup>2</sup>/g. Ce support a une structure spinelle déformée tétraгонаlement dans lequel on distingue des sites tétraédriques et octaédriques (2, 3).

Ces sulfures de molybdène, dont la structure sera détaillée plus loin, voient leur activité fortement améliorée par ajout dans le système catalytique de métaux (Co pour l'HDS, Ni pour l'HYD) appelés promoteurs par opposition au sulfure de molybdène appelé phase active. Le schéma classique de préparation de ces solides est détaillé **figure I.1.**

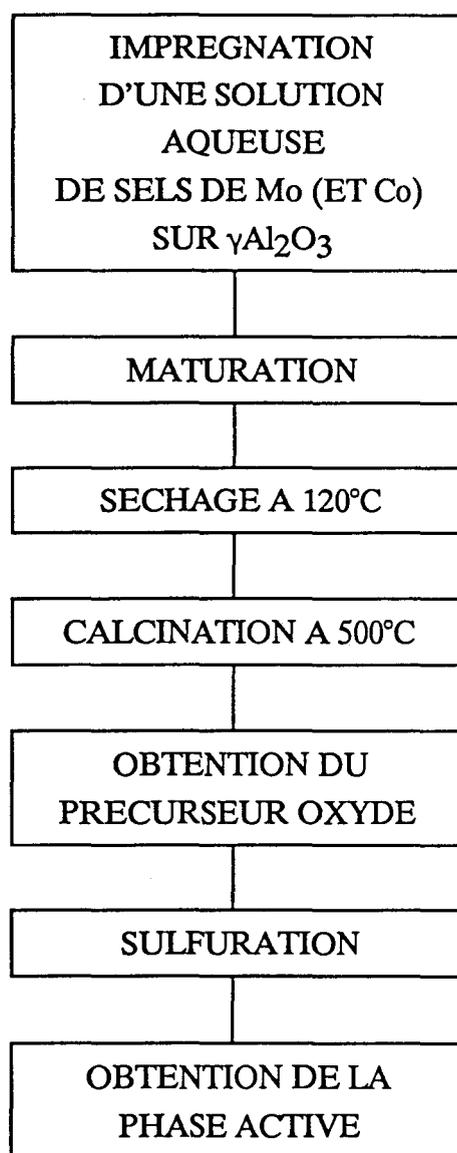


Figure I.1.

Schéma d'obtention des catalyseurs d'hydrotraitement.

On distingue deux étapes élémentaires:

- La synthèse d'un précurseur oxyde.
- L'activation de ce précurseur.

Le précurseur oxyde est obtenu par imprégnation, étape qui consiste à mouiller un solide poreux par une solution contenant le ou les éléments à déposer. Deux types d'imprégnations sont couramment utilisés:

- L'imprégnation à sec (utilisée pour la fabrication industrielle): elle consiste à mouiller le support avec un volume de solution égal à son volume poreux. Le principal intérêt de cette méthode est d'imposer la quantité de métal à déposer en préparant des solutions de concentration donnée. En effet, l'évaporation du solvant lors de l'étape de séchage entraîne le dépôt de toutes les entités présentes en solution. Les sels d'ammonium et les nitrates sont couramment employés car ils se décomposent facilement en oxydes et en produits volatils lors de la calcination. La solution (aqueuse) est préparée à partir d'heptamolybdate d'ammonium. Lorsque la quantité de métal à déposer est très importante, il est nécessaire de procéder à des imprégnations successives pour obtenir une bonne dispersion.
- L'imprégnation avec excès (dite aussi imprégnation à l'équilibre): le support est immergé dans un très grand volume de solution du sel 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 aux grains de support. D'une part, elle a pour avantage d'éviter de sursaturer la surface du support puisque la quantité adsorbée sur celui-ci ne l'est que par interaction libre avec les entités en solution. D'autre part, elle permet d'agir facilement sur certains paramètres tels le pH, la concentration en sel ou la température de la solution. Les deux inconvénients majeurs sont d'une part de ne pas connaître à priori la quantité de sel qui sera effectivement déposée, et d'autre part de devoir procéder à une opération de filtration pour récupérer le solide humide.

La maturation a pour but de permettre la pénétration de la solution dans l'ensemble des pores du support pour que se fixent à sa surface les espèces présentes en solution.

Quelle que soit la méthode d'imprégnation, le solide est ensuite séché pour évacuer les solvants et calciné pour décomposer les sels afin d'obtenir l'oxyde supporté.

L'introduction du promoteur peut alors être faite simultanément au molybdène ou par étapes successives. Dans ce dernier cas, la préparation des précurseurs oxydes s'affranchit en partie des problèmes liés à la préparation d'une solution dans laquelle on doit dissoudre simultanément deux sels, mais elle présente le gros inconvénient de faire intervenir deux calcinations. Or les grandes quantités de catalyseur utilisées dans les raffineries ainsi que le coût énergétique lié à l'étape de calcination (500°C pendant plusieurs heures) obligent les industriels à se tourner vers la méthode d'imprégnation simultanée.

Ces précurseurs oxydes sont ensuite sulfurés afin d'obtenir la phase active.

Afin de comprendre les problèmes engendrés par ce type de préparation, il est nécessaire de rappeler la nature des entités présentes à la surface de l'alumine dans les précurseurs oxydes calcinés.

## **A.I.2. Description des précurseurs oxydes calcinés.**

### A.I.2.a. Le précurseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pour les catalyseurs non promus, la nature de la phase oxyde supportée est régie par la teneur en molybdène déposé. La spectroscopie Raman (SRL) permet de distinguer 4 types d'espèces (4 à 18):

- De 0 à 0,6 atomes de Mo par nm<sup>2</sup> (3 % en poids de MoO<sub>3</sub> pour une alumine d'aire spécifique 250 m<sup>2</sup>/g), une entité monomérique où le molybdène est en environnement tétraédrique est mise en évidence par ses modes de vibration caractéristiques à 920 cm<sup>-1</sup> et 320 cm<sup>-1</sup>.

- De 0,6 à 4 atomes de Mo par  $\text{nm}^2$  (17% en poids de  $\text{MoO}_3$  pour une alumine d'aire spécifique  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ), une espèce de type polymolybdate est mise en évidence par ses modes de vibrations à  $952 \text{ cm}^{-1}$ ,  $860 \text{ cm}^{-1}$ ,  $560 \text{ cm}^{-1}$  et  $220 \text{ cm}^{-1}$ . La dispersion de ces espèces peut être également étudiée par spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (SPX) (7) en suivant l'évolution du rapport  $I(\text{Mo}3d)/I(\text{Al}2p)$  en fonction de la teneur en molybdène. Une relation linéaire est obtenue, indiquant que la surface est recouverte de façon uniforme jusqu'au point de saturation de la monocouche d'adsorption.
- Toutefois, avec les aluminés utilisées ( $A = 250 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $V_p = 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), il est difficile de déposer par imprégnation à sec plus de 3,5 atomes de Mo par  $\text{nm}^2$ . Ceci est dû au faible volume poreux du support qui limite la quantité de solution à ajouter sur le support et à la solubilité limitée du sel de molybdène qui interdit de préparer à  $20^\circ\text{C}$  des solutions concentrées en Mo. Il est cependant possible de procéder à une solubilisation à  $50^\circ\text{C}$  afin d'augmenter la teneur en molybdène jusqu'à 5,5 atomes de Mo par  $\text{nm}^2$ , mais, dès un recouvrement de 3 atomes de Mo par  $\text{nm}^2$ , la formation de cristallites de  $\text{MoO}_3$  tridimensionnels est mise en évidence par spectroscopie Raman (bandes intenses à  $820$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette observation est caractérisée en SPX par une rupture de pente de la droite de bonne dispersion. Leur formation est due à un phénomène de précipitation dans le pore que Van Veen et al. ont identifié par SRL lors de l'étude d'échantillons non calcinés (13).
- La formation de molybdate cristallin  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (phase orthorhombique) n'est généralement observée qu'à forte teneur (4 à 5 atomes de Mo par  $\text{nm}^2$ ) et pour des températures de calcination très élevées (12, 19).

#### A.I.2.b. Le précurseur $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'existence des oxydes de structure spinelle quasi normale  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (Co uniquement en sites tétraédriques) et partiellement inverse  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (avec environ 60 % des Ni en sites octaédriques et 40 % en sites tétraédriques, cette répartition étant fonction du traitement thermique du spinelle) est connue depuis longtemps (20).

De nombreuses études ont été publiées sur le dépôt de ces deux métaux sur l'alumine. Des différences ont été très tôt observées notamment sur les teneurs auxquelles apparaissent les oxydes massiques  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{NiO}$  (21). L'oxyde de cobalt se forme en effet beaucoup plus rapidement que l'oxyde de nickel.

La localisation du cobalt a été bien étudiée par Topsoe et al. qui ont proposé que (22 à 25):

- Pour une alumine de  $230 \text{ m}^2/\text{g}$ , à de faibles teneurs en cobalt ( $<2\%$ ), une quantité importante de cet élément est supposée se trouver dans des sites octaédriques en surface ou très proches de celle-ci. Le restant de ces atomes se trouve dans des sites tétraédriques sous la surface. Le signal Mössbauer de ce  $\text{Co}_{\text{Oct}}$  n'est pas dû à la présence de phases "libres" telles  $\text{CoO}$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (24).
- Lorsqu'on augmente la température de calcination, les ions cobalt semblent diffuser des sites octaédriques vers les sites tétraédriques (22). Ce phénomène est accompagné d'une évolution de la couleur des échantillons calcinés. Celle-ci évolue du bleu-gris pour les faibles températures de calcination au bleu très intense pour les hautes températures. Toutefois, même après un traitement thermique à  $650^\circ\text{C}$ , environ 15 % des ions cobalt resteraient en sites octaédriques (26).
- Aux teneurs supérieures, l'oxyde massique  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est présent à la surface de l'alumine. Cependant, on aurait pu s'attendre à ce que le cobalt remplisse d'abord tous les sites disponibles dans l'alumine, puis se ségrègue sous forme d'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (27). Or, diverses études (22, 24, 28) ont montré que lorsqu'on augmente la teneur en cobalt, la quantité de Co dans l'alumine passe par un maximum puis diminue aux dépens du cobalt contenu dans l'oxyde massique (Figure I.2.). La formation de cet oxyde serait de plus non seulement liée à la quantité de métal déposé mais également à la texture du support notamment à la distribution de tailles de pores (27, 28).

Ces résultats ont conduit Topsoe et coll. à établir un modèle de répartition des ions cobalt sur l'alumine ( $230 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en fonction de la teneur en métal (Figure I.3.).

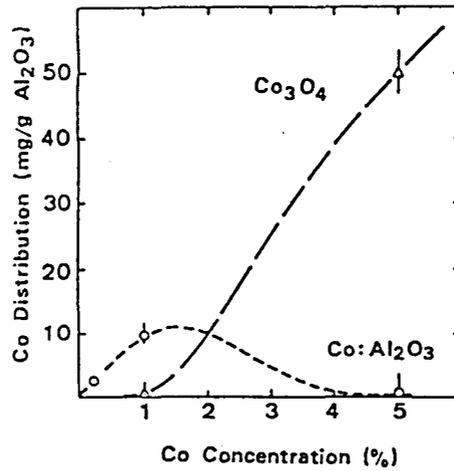


Figure I.2.

Répartition du cobalt dans les diverses phases existant sur un système de type Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

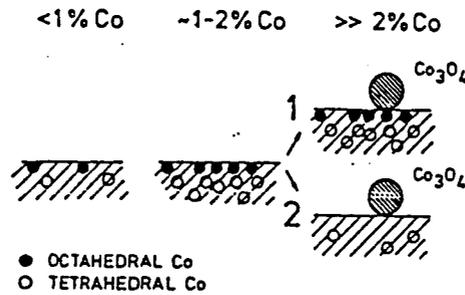


Figure I.3.

Représentation de la répartition du cobalt dans l'alumine en fonction de sa teneur.

Des résultats plus récents confirment ce modèle (29).

Il semble donc acquis que le cobalt (24) a accès aussi bien aux sites octaédriques que tétraédriques de l'alumine, la répartition dépendant du traitement thermique imposé au précurseur oxyde. Le nickel a également accès à ces sites (30). Il est également supposé

que le nickel a une affinité plus grande pour le support que le cobalt. Ceci est en accord avec l'apparition de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  massif à partir de 0,7 atomes par  $\text{nm}^2$  (24) alors que certains travaux sur les systèmes  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  montrent que l'oxyde libre  $\text{NiO}$  n'est pas présent à plus de 3 atomes par  $\text{nm}^2$  (31) pour une même température de calcination.

#### A.I.2.c. Le précurseur $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'addition d'un promoteur (P) dans les systèmes  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente les performances du catalyseur pour de nombreuses réactions. Le maximum de promotion est en général compris pour des catalyseurs supportés sur alumine à un rapport atomique  $\text{P}/(\text{P}+\text{Mo})$  compris entre 0,25 et 0,35.

L'existence d'une interaction entre le molybdène et le promoteur à l'état oxyde a été suggérée depuis de nombreuses années (6, 32). Plusieurs théories dont le modèle de bi-couche (33, 38) et la présence d'une phase de type " $\text{Mo}_4\text{Co}$ " (34) ont été proposées pour préciser la nature de cette interaction. Cependant, des études de catalyseurs  $\text{CoMo}$  associant essentiellement la spectroscopie Mössbauer à d'autres techniques (SRD, ISS, TPR, EXAFS, IR) ont permis de proposer une localisation du promoteur et du molybdène à la surface de l'alumine (22 à 25, 29, 30, 35 à 37, 39, 47) qui est aujourd'hui reconnue par la communauté scientifique: Le molybdène est présent sous forme de polymolybdates bidimensionnels adsorbés. Le cobalt se trouve dans plusieurs environnement qui dépendent de la teneur en métal déposé, de la séquence d'imprégnation et de la température de calcination:

- $\text{Co}_{\text{Oct}}$ : C'est l'entité majoritaire présente à la surface du support pour une température de calcination inférieure à  $550^\circ\text{C}$  (37, 40). Ce type de cobalt se sulfurerait facilement (24). Les atomes de cobalt sont alors situés très près de la surface en forte interaction avec les molybdates et ne sont pas présents sous forme d'oxyde massiques tels  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{CoMoO}_4$  (22 à 25, 29, 35). Cependant, la nature de cette interaction n'est pas définie de façon claire. Topsoe n'exclut pas que cette phase Co-Mo puisse avoir une partie de sa structure identique à celle de  $\text{CoMoO}_4$  et propose même par analogie avec cet oxyde que le cobalt se trouve sous la forme d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  associés aux molybdates dispersés à la surface du support (22). Cette interprétation est confirmée par les travaux de Yokoyama et al. (41). On peut penser que c'est

également cette phase que Payen et al. détectent par spectroscopie Raman (raie Raman à  $938\text{ cm}^{-1}$ ) (8). La présence de microcristallites de  $\text{CoMoO}_4$  a également été postulée (41).

- *Co<sub>tet</sub>*: En pratique, la couleur de ces catalyseurs est toujours bleue (sauf si l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est présent), ce qui signifie qu'il y a toujours une fraction plus ou moins importante de cobalt présent dans le système dans ce type de sites. De même que pour les précurseurs  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , c'est l'entité majoritaire pour des températures de calcination élevées (40). Des divergences existent dans la littérature quant à la sulfurabilité de cette entité. D'après Topsoe et al. il se situe sous la surface de l'alumine et n'est pas sulfurable. Toutefois Van Veen et al ont proposé récemment à partir de résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer qu'il était possible de sulfurer cette entité (29). La répartition du cobalt dans les sites octaédriques et tétraédriques obtenue lors d'une imprégnation simultanée est la même que celle obtenue lors d'une double imprégnation avec le molybdène d'abord (24).
- *CoMoO<sub>4</sub>*: Par diffraction de rayons X et spectroscopie Mössbauer Van Veen et al démontrent que  $\text{CoMoO}_4$  apparaît aux hautes teneurs en Mo (14 % en poids de  $\text{MoO}_3$ ) (29). La formation de cet oxyde peut être due à une copré-  
cipitation lors de l'imprégnation ou à une réaction des ions cobalt avec l'oxyde  $\text{MoO}_3$  libre.
- *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*: Ce composé apparaît aux très fortes teneurs en Co (22) sur des catalyseurs préparés en une seule étape (Mo et Co simultanément). Pour les solides préparés par préimprégnation du cobalt, la présence de l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est liée à la teneur en Co déposé. Sur des catalyseurs de ce type (Co avant Mo), la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avait lieu à des teneurs en cobalt ou pour un rapport atomique Co/Mo plus faibles que sur les mêmes solides mais préparés dans l'ordre inverse (Mo avant Co) (32, 42).
- *Dans le cas du nickel*, les résultats obtenus confirment les tendances observées pour le cobalt (39, 43, 47). Le nickel est présent en sites tétraédriques et octaédriques ainsi que dans le composé  $\text{NiMoO}_4$  selon les conditions de préparation (séquence d'imprégnation, température de calcination, teneurs en

métaux supportés). Cela dit, des travaux montrent que l'interaction entre Ni et Mo est plus forte que celle existant entre Co et Mo (36, 44 à 46). Par exemple, l'ajout de nickel fait décroître la température de réduction des entités oxomolybdates supportées tandis que le cobalt n'a aucune influence sur leur réductibilité (36). La figure I.4 représente les localisations extrêmes du nickel dans le système "NiO-MoO<sub>3</sub>-γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" selon Kasztelan et al. (46). Le schéma 1 est représentatif d'échantillons faiblement chargés en nickel (avec 14 % MoO<sub>3</sub>) et le schéma 2 illustre l'interaction des ions Ni<sup>2+</sup> avec les molybdates adsorbés que certains auteurs traduisent même par la formation de composés de type hétéropolyanions (44 à 47).

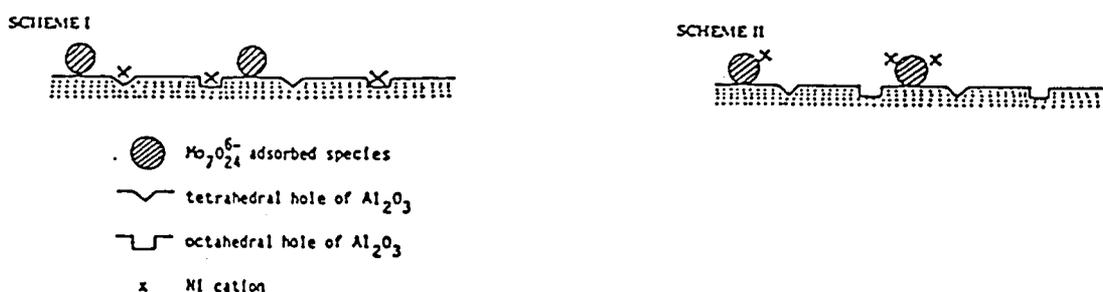


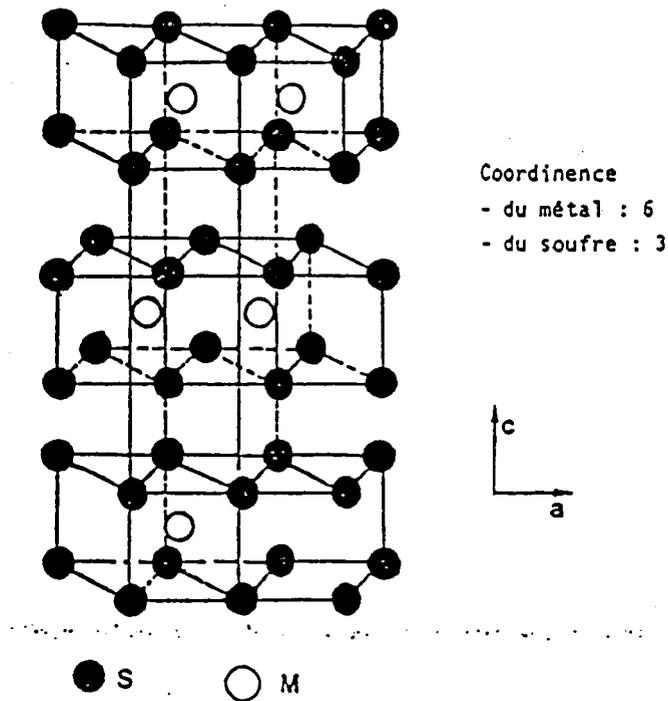
Figure I.4.

Différentes localisations possibles pour le nickel dans le système NiO-MoO<sub>3</sub>-γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### A.I.3. Description de la phase active sulfurée.

La procédure de sulfuration la plus classique consiste à maintenir le catalyseur sous un flux d'un mélange gazeux H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (90/10) à une température donnée (350 à 400°C) pendant trois ou quatre heures. Dans l'industrie, le catalyseur est soit directement sulfuré par la charge pétrolière soufrée à laquelle peut être ajouté un agent sulfurant en très petite quantité (souvent le DMDS), soit sulfuré in situ à partir d'un état dit de "présulfuration" (procédé Eurocat).

A.I.3.a. Le catalyseur non promu.



**Structure hexagonale**

Distance Mo-S	:	2,4 Å
Distance Mo-Mo (même plan)	:	3,1 Å
Distance plan Mo - plan Mo	:	6,3 Å

Figure I.5.

**Structure du disulfure de molybdène.**

Le processus de sulfuration est complexe et dépend de la température, de l'état d'hydratation de la phase oxomolybdate supportée et de la composition du mélange sulfurant. Toutefois, quels que soient les intermédiaires réactionnels identifiés, après sulfu-

ration, on observe toujours la formation de nanocristaux de disulfure de molybdène bien dispersés à la surface du support (48). Ce composé de structure hexagonale compacte est lamellaire (Figure I.5.) (49).

On distingue les plans de base des plans de bords qui interrompent la structure. Les plans basaux sont inertes chimiquement car les atomes de soufre les constituant sont très fortement liés. Il est maintenant acquis que les sites actifs sont localisés sur les plans de bords. Ces sites sont supposés être des lacunes anioniques en soufre créées par traitement thermique sous hydrogène (50).

La morphologie des pavés de  $\text{MoS}_2$  est donc un facteur important. Ceux-ci peuvent être visualisés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). Les cristallites de disulfures en position de diffraction sont visualisés directement (traits noirs) et il est possible de déterminer leur longueur et le nombre de feuilletés par entité (51).

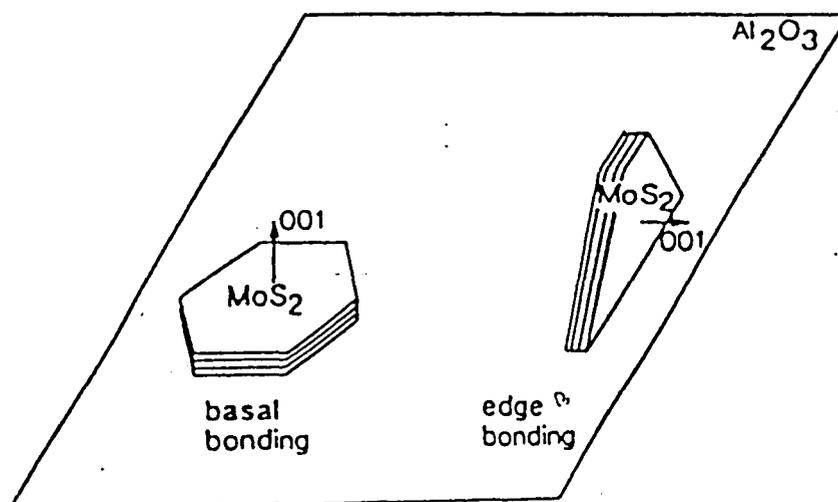


Figure I.6.

Différentes orientations possibles des cristallites de  $\text{MoS}_2$  sur la surface de l'alumine.

En général, l'empilement moyen observé pour les catalyseurs d'hydrotraitement n'excède pas deux feuillets élémentaires tandis que leur longueur moyenne est de l'ordre de 30 Å. Cependant, il existe un débat quant à la signification des informations structurales obtenues par cette méthode analytique. Récemment, Eijsbouts et al. (52) ont contesté la validité des corrélations faites à partir des observations en METHR et considèrent que l'activité est due à un molybdène très dispersé, très accessible mais non visible par cette technique. De plus, l'utilisation de cette méthode analytique pour la détermination de la longueur des feuillets fait l'objet de controverses (53). De même, la position des feuillets par rapport au support est toujours l'objet de nombreux débats et il est difficile à l'heure actuelle de préciser si tous les feuillets sont parallèles ou liés par un bord à la surface des cristallites d'alumine (54) (Figure I.6.). La nature même de l'interaction avec le support n'est pas clairement établie. Cependant, certains auteurs ont montré l'existence de ponts Mo-O-Al dans les catalyseurs sulfurés (55, 56).

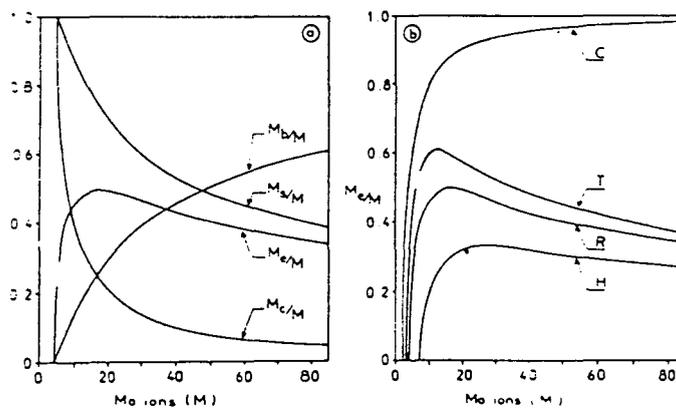


Figure I.7.

Rapport  $Mo_{\text{bord}}/Mo_{\text{total}}$  en fonction du nombre total de Mo dans un feuillet de MoS<sub>2</sub>.

Deux modèles géométriques mettent en valeur l'importance de la morphologie des nanocristallites de MoS<sub>2</sub>:

- Le modèle géométrique des nanocristaux de disulfure de molybdène de Kasztelan et al., suppose une croissance des cristallites lorsque la teneur en Mo croît (57). Il montre que le rapport  $Mo_{\text{bord}}/Mo_{\text{basal}}$  diminue légèrement

lorsque le nombre d'atomes de Mo par cristallite est supérieur à 40 (Figure I.7.). La dimension moyenne des feuillets est donc une donnée très importante car elle détermine le nombre d'atomes de molybdène de bords et par conséquent le nombre de sites actifs potentiels.

- Le modèle de Daage et coll. établi à partir de données sur MoS<sub>2</sub> massique montre l'importance de l'empilement des feuillets sur la sélectivité en particulier dans les réactions d'HDS et d'HYD du dibenzothiophène (Figure I.8.) (58).

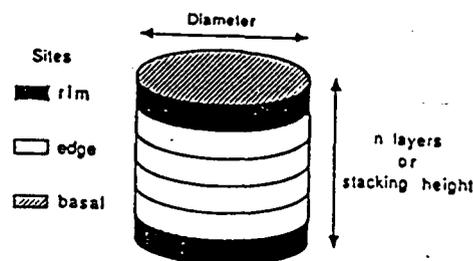


Figure 5. Physical model of a MoS<sub>2</sub> particle

Figure I.8.

#### Modèle du "Rim-Edge".

On distingue deux types de sites: (a) les sites de bords (edge sites) situés sur tous les feuillets, (b) les sites situés sur les feuillets extérieurs du pavé (rim sites). La densité relative des "rim sites" diminue lorsque l'empilement augmente. Seuls les "rim sites" participent à l'hydrogénation (HYD) tandis que les 2 types de sites participent à l'HDS. On peut donc moduler la sélectivité HDS/HYD en faisant varier l'empilement des feuillets de MoS<sub>2</sub>.

Enfin, il est important de préciser que l'oxyde tridimensionnel MoO<sub>3</sub> est difficilement sulfurable et conduit lors de cette étape à la formation de gros nodules dont le coeur est mal sulfuré et dont la structure, mal définie, est bien visible en microscopie électronique (59). Sa présence dans les catalyseurs est donc un facteur négatif au niveau des performances catalytiques puisqu'une partie du molybdène est mobilisée dans une phase inactive.

### A.I.3.b. Le catalyseur promu.

Un grand nombre de travaux ont eu pour objet d'expliquer la forte activité catalytique des systèmes promus. Plusieurs modèles sur la localisation des ions cobalt (nickel) ont été discutés dont les modèles de la monocouche (60) ou de pseudointercalation du promoteur (61). Cependant ne sont présentés ici que les deux modèles les plus récents qui semblent faire l'unanimité dans la communauté scientifique.

#### A.I.3.b.α Le modèle de synergie de contact et du contrôle à distance.

Il a été établi par Delmon et coll. à partir de systèmes préparés par comacération (préparation qui conduit à la formation de cristallites séparés de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  et de  $\text{MoS}_2$ ) (62). Le système catalytique est biphasique et l'effet de synergie est dû à un contact plus ou moins intime entre des cristallites de sulfures du groupe VI-A et du groupe VIII. La figure I.9 représente les différents contacts possible entre les deux phases du système. La promotion aurait lieu par transfert électronique à la jonction  $\text{Co}_9\text{S}_8$ - $\text{MoS}_2$  modifiant ainsi la densité électronique des sites actifs de  $\text{MoS}_2$ . De plus,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  dissocierait l'hydrogène qui créerait des sites actifs sur le disulfure de molybdène, directement lorsque les deux phases sont en contact, ou par migration des atomes H via le support quand les cristallites ne sont pas en contact. C'est le modèle de contrôle à distance (Remote Control) par épendage (Spillover) d'hydrogène.

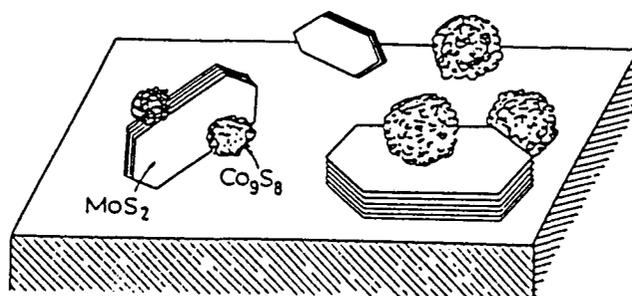


Figure I.9.

Différentes localisations du promoteur dans le modèle de synergie de contact.

L'explication d'une synergie dans les systèmes biphasiques par les modèles de contact ou de contrôle à distance est surtout contestée depuis l'apparition d'un nouveau modèle, celui de la phase "CoMoS" développé par Wivel et al. (63).

### A.I.3.b.β. Le modèle de Topsoe (phase CoMoS).

Ce modèle repose sur une localisation particulière du cobalt présentée par Clausen et al. à partir d'études par spectroscopie Mössbauer du système Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré (64). Ce modèle a été conforté par un grand nombre de travaux (Mössbauer, adsorption de molécules sondes, EXAFS...) (24, 25, 29, 55, 63, 65 à 87).

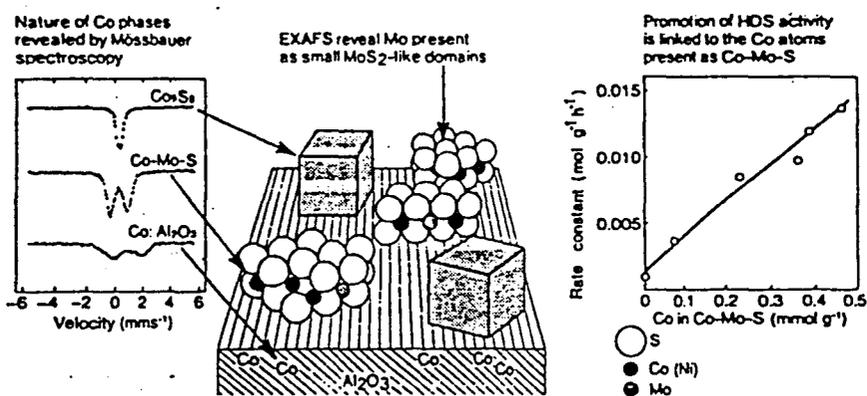


Figure I.10.

### Différentes localisations du promoteur dans les catalyseurs Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le cobalt est impliqué dans la formation d'une espèce particulière où il serait intimement lié aux nanocristaux de disulfure de molybdène et serait responsable de l'effet de promotion (Figure I.10): cette phase, parfaitement caractérisée par spectroscopie Mössbauer, dans laquelle les atomes de cobalt (nickel) sont localisés sur les bords des cristallites de MoS<sub>2</sub> dans le même plan que les atomes de molybdène est appelée phase "CoMoS" ou "NiMoS". Des espèces analogues ont été observées pour les systèmes Fe-Mo (88).

La localisation précise du promoteur dans cette phase particulière a fait l'objet de nombreux travaux afin de déterminer la nature exacte du site actif et le mécanisme réactionnel mis en jeu. Il est en effet possible d'envisager plusieurs hypothèses:

(a) le promoteur agit sur les sites actifs dont les performances se voient exaltées; certaines observations expérimentales d'un transfert électronique entre Co(Ni) et Mo seraient en faveur d'une telle interaction (69, 87, 89, 90).

(b) le promoteur est lui même site actif.

(c) il existerait des sites mixtes lacunaires en soufre associant le Mo et le Co.

A l'heure actuelle, il est encore difficile de se prononcer et l'explication la plus plausible est proposée à partir de résultats obtenus par EXAFS (82 à 85). Le calcul des distances interatomiques Co-S, Co-Co, Co-Mo a permis de localiser le promoteur dans une structure de type millérite (pyramide à base carrée) comme le montre la **figure I.11**. Il est alors entouré de 5 ou 6 atomes de soufre. Dans ce cas, la fonction du disulfure de molybdène est de stabiliser le promoteur dans cette structure. Bouwens et al (82) et Louwers et Prins (83) postulent que les sulfures extérieurs à la base carrée pourraient être enlevés à température élevée ou sous flux d'hydrogène. Par conséquent, des sites actifs seraient créés pour la catalyse.

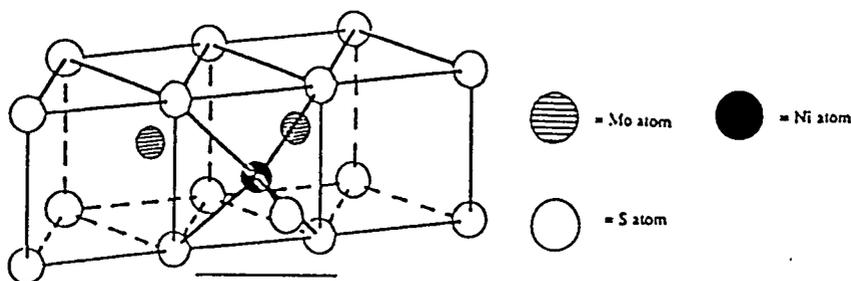


FIG. 8. Square pyramidal (millerite-type) site on an MoS<sub>2</sub> edge.

Figure I.11.

Localisation précise du promoteur sur le bord d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> déterminée par EXAFS.

Plus récemment, des analogies avec les systèmes CoMo/Carbone, où la phase CoMoS existe (91) tout en étant en interaction moindre avec le support (73), ont permis de postuler l'existence de deux phases CoMoS, indiscernables par spectroscopie Mössbauer mais ayant des activités catalytiques différentes (55, 75):

- L'une, appelée CoMoS I, prédomine pour de faibles températures de sulfuration (Figure I.12) et est la moins active des deux phases. La présence de ponts Al-O-Mo (Al-S-Mo) aurait pour effet de rendre moins facile les transferts électroniques (75).
- L'autre, appelée CoMoS II, prédomine aux hautes températures de sulfuration (Figure I.12). Les interactions avec le support seraient quasiment inexistantes (probablement de type Van der Waals). Cette phase, totalement sulfurée, serait la plus active.

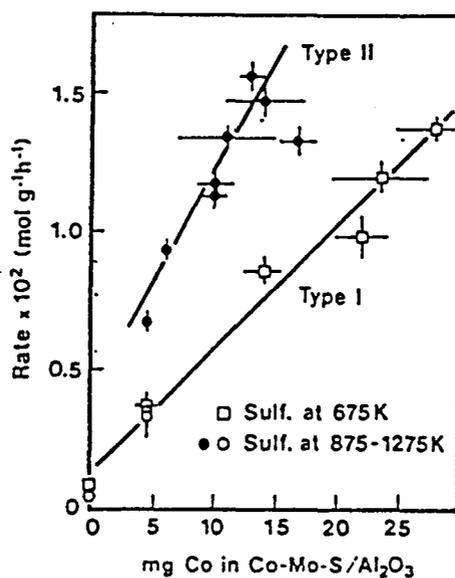


Figure I.12.

Activité en fonction de la teneur en cobalt dans la phase CoMoS pour des catalyseurs sulfurés à différentes températures.

Bouwens et al. (86) ont interprété les phénomènes qui gèrent l'activité de ces deux phases à partir de résultats obtenus par EXAFS et spectroscopie Mössbauer. Les différences d'activité seraient dues à une morphologie différente de ces phases. La phase CoMoS II serait construite à partir de cristaux de MoS<sub>2</sub> empilés alors que la phase CoMoS I serait présente sous la forme de monofeuillets (Figure I.13.). Ces morphologies induiraient des environnements différents pour le cobalt.

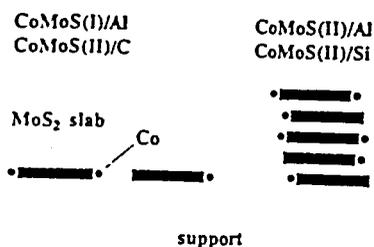


Figure I.13.

#### Modèles structuraux des phases CoMoS I et II.

D'après ces auteurs, la synthèse de la phase CoMoS I/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est obtenue par l'imprégnation à sec d'une solution ammoniacale contenant l'heptamolybdate d'ammonium et le nitrate de cobalt (29, 77, 86). La calcination devra être faite à faible température afin d'éviter la migration d'une partie du cobalt dans le support. Van Veen suggère également l'utilisation d'une double imprégnation à sec (2 calcinations) avec le molybdène d'abord (29). La synthèse de la phase CoMoS II/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se fait par imprégnation d'une solution contenant les quantités nécessaires de nitrate de cobalt et d'oxyde de molybdène ainsi que l'acide nitrilotriacétique (NTA) (avec NTA/Mo = 1,2) (86). Cet acide organique a pour rôle de complexer l'ensemble du cobalt et du molybdène et ainsi de maintenir ces deux éléments proches l'un de l'autre pendant les diverses étapes de la préparation. Cette synthèse exclut évidemment l'étape de calcination du processus de préparation. On évite ainsi de dégrader le complexe Co-Mo-NTA. Un mélange de ces deux phases est obtenu lors de la préparation de catalyseurs dopés au phosphore (29).

Néanmoins l'existence de cette phase a été contestée par Crajé et al. (92) qui ont observé que des solides Co/C sulfurés et très dispersés avaient la même empreinte Mössbauer et la même activité intrinsèque que les catalyseurs CoMo/C. Néanmoins, sur

la base d'études infra-rouge montrant de façon claire que l'adsorption de NO sur le molybdène était modifiée par ajout de cobalt (70), ces auteurs ont admis l'existence d'une phase où le cobalt interagit avec les nanocristaux de MoS<sub>2</sub> et proposé une interprétation un peu différente sur la morphologie de la phase active sulfurée (78): les feuillets de MoS<sub>2</sub> agissent en tant que support sur les bords duquel sont localisées des particules de sulfure de cobalt. En faisant varier le rapport Co/Mo, le nombre d'atomes de cobalt contenus dans chaque particule peut varier d'un seul atome (modèle de Topsoe) à un nombre suffisamment important pour créer du Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> quasi-massique (modèle de la synergie de contact).

Après sulfuration des précurseurs oxydes, les atomes de promoteur peuvent également être impliqués dans d'autres espèces (Figure I.10):

- *En environnement oxyde sous/sur la surface de l'alumine*: il est maintenant admis que le cobalt restant sous forme non sulfurée est situé dans des sites tétraédriques de l'alumine sous une forme de type CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- *Sous la forme d'un sulfure massique peu actif dans la réaction d'hydrodésulfuration (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>)*: cette espèce, formée par sulfuration du précurseur Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, existe après sulfuration du système CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à de hautes teneurs en éléments. Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> massique, composé thermodynamiquement stable dans les conditions de réaction et très peu actif (93) est également présent lorsque le rapport Co/(Co+Mo) est supérieur à 0,3. En effet, tous les bords de la phase active sont alors occupés de telle sorte que l'excès de promoteur sera sous forme de sulfure mal dispersé. Des analogies évidentes sont notées avec les systèmes Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (87) pour lesquels on détecte la phase Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Ces résultats montrent que la préparation d'un catalyseur d'hydrodésulfuration actif passe par l'optimisation de la distribution du cobalt dans la phase CoMoS au détriment de sa localisation dans le support ou dans un sulfure massique.

Topsoe et al. ont mis en évidence la relation linéaire liant la quantité de cobalt octaédrique dans le précurseur oxyde, la quantité de cobalt présent dans la phase CoMoS

et l'activité (73). Les mêmes conclusions ont été obtenues dans le cas du nickel (30). Les atomes de promoteurs impliqués dans la formation de la phase Co(Ni)MoS proviennent de la sulfuration du cobalt (nickel) en sites octaédriques (supposés être en interaction avec le molybdène). Il est également connu que la sulfuration des oxydes libres CoMoO<sub>4</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> conduit au sulfure massique Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (29).

#### A.I.4. Conclusion.

Il apparaît donc essentiel d'obtenir une distribution optimale du cobalt (nickel) dans les trois phases pouvant être présentes après sulfuration du précurseur oxyde. Ceci implique nécessairement de contrôler parfaitement la préparation du précurseur oxyde correspondant. L'optimisation du rapport Co<sub>Oct</sub>/Co<sub>tét</sub> est depuis longtemps implicite puisque celle-ci dépend directement de l'optimisation du rapport Co/(Co+Mo) en fonction de la température de calcination du système. Actuellement, les formulations classiques calcinées à 500°C sont optimisées pour un rapport Co/(Co+Mo) = 0,30. Il paraît donc dans un premier temps nécessaire de réduire la formation des oxydes CoMoO<sub>4</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui conduisent au sulfure massique Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.

La préparation à l'échelle industrielle de catalyseurs d'HDS se fait par coimpregnation des divers sels de métaux à déposer sur le support. Toutefois, en raison de la limite de solubilité des sels de molybdène et de cobalt et du volume poreux limité des alumines généralement utilisées (environ 0,5 cm<sup>3</sup>/g), il est difficile d'obtenir une dispersion uniforme de la phase CoMo oxyde pour une teneur en poids de molybdène supérieure à 10%. Il est alors nécessaire de préparer une solution sursaturée ou de travailler en milieu acide afin de dissoudre efficacement les sels métalliques. Cependant, ces méthodes n'empêchent pas l'apparition aux teneurs élevées du composé massique CoMoO<sub>4</sub>.

Le but de cette première partie a donc été de préparer ces systèmes à des teneurs élevées afin d'augmenter l'activité en hydrodésulfuration. La solubilité de l'heptamolybdate d'ammonium peut être augmentée par ajout d'ammoniaque. Cependant, aux concentrations utilisées, cet agent basique induit la précipitation du cobalt, ce qui rend impossible la préparation d'une solution contenant Co et Mo. Celles-ci ont alors été préparées avec un agent basique organique, l'éthylènediamine (En) (Certains essais ont

également été menés avec la monoéthanolamine) qui stabilise les ions cobalt à pH élevé par formations de complexes. De plus, cet agent organique se dégrade complètement à la calcination.

## **A.II. Rôle escompté d'un agent complexant: nature des entités présentes en solution.**

Afin de mieux comprendre l'impact de l'ajout d'une base dans la solution d'imprégnation, il est nécessaire dans un premier temps de faire quelques brefs rappels sur la chimie du molybdène en solution et d'essayer de prévoir quelles sont les entités à base de cobalt (nickel) qui seront présentes dans ces solutions basiques.

### **A.II.1. Nature des entités oxomolybdéniques présentes en solution.**

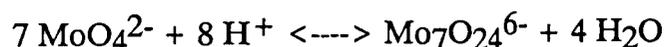
En solution le molybdène + 6 a la particularité de former facilement des isopolyanions qui se développent selon une réaction de polycondensation qui dépend du pH, de la température et de la concentration de la solution. La figure I.14 (94, 95) représente les différentes espèces présentes en solution en fonction de ces trois paramètres.

Anions	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> <sup>4-</sup> MoO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
pH	<div style="text-align: center;"> <p>7                      6                                      1</p> </div>
T°	
Concentration	<div style="text-align: center;"> <p>10<sup>-4</sup>M</p> </div>

Figure I.14.

Influence des conditions expérimentales sur le type d'anions oxomolybdéniques présents en solution.

Alors qu'à faible concentration l'existence des entités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> est reconnue, en milieu concentré le pH joue un rôle prépondérant. A pH basique, le monomère MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est l'entité majoritaire. Dès que le pH diminue, il y a passage de l'environnement tétraédrique du molybdène (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) à un environnement octaédrique (Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>) selon la réaction (96):



Par suite, quand le pH diminue, de nombreuses espèces sont formées par polymérisation, notamment, les anions Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup> ou Mo<sub>36</sub>O<sub>112</sub><sup>8-</sup> (94). A pH très acide, l'espèce prédominante est le cation MoO<sub>2</sub><sup>+</sup> (97).

En présence d'En, c'est donc le monomère qui devrait être présent dans la solution. La plupart des complexes du molybdène avec comme ligandes l'En ou l'EDTA rencontrés dans la littérature concernent les degrés d'oxydation 3, 4 et 5 de ce métal (98 à 103).

### **A.II.2. Nature des entités à base de cobalt (nickel) présentes en solution.**

En solution aqueuse, les sels de cobalt et de nickel existent majoritairement sous formes d'ions hydratés de type  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) (104). Les hydroxydes de cobalt et de nickel commencent à précipiter aux alentours d'un pH voisin de 7.

La particularité de la préparation des solutions d'imprégnation utilisées dans ce travail est l'introduction d'une amine qui forme avec les métaux divalents ou trivalents des complexes hexacoordinés de symétrie octaédrique (105). L'éthylènediamine est un ligand plus fort que l'eau et conduira donc à des complexes plus stables que les entités  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) (106). La stabilité d'un complexe dépend également de l'ion métallique central. Ainsi pour un même ligand, les complexes formés avec un métal ont une stabilité qui croît dans l'ordre suivant:  $\text{Mn(II)} < \text{Ni(II)} = \text{Co(II)} < \text{V(II)} < \text{Fe(III)} < \text{Co(III)} < \text{Mn(IV)} \dots$  (107).

### **A.III. Interactions ions solvatés - surface de l'alumine.**

#### **A.III.1. Description de la surface de l'alumine.**

La surface de l'alumine est recouverte de groupements hydroxyles possédant un caractère basique plus ou moins fort (108) (10 à 12 OH par  $\text{nm}^2$  pour une surface complètement hydroxylée). Ce taux de recouvrement varie avec la température de calcination (4 à 5 OH par  $\text{nm}^2$  pour une température de traitement de  $500^\circ\text{C}$ ) (105).

Il est reconnu que ces groupes OH sont impliqués dans les mécanismes d'adsorption des isopolyanions du molybdène se déroulant à la surface de l'alumine (15). Certains travaux proposent également que des sites  $\text{Al}^{3+}$  (sites CUS: coordinatively unsaturated sites) jouent également un rôle dans l'adsorption de ces espèces à pH neutre ou basique (15).

### A.III.2. Interaction molybdène en solution - surface de l'alumine.

Plusieurs voies ont cependant été proposées dans la littérature. On rappellera ici les principaux modèles d'interaction entre les ions en solution et la surface du support.

#### A.III.2.a. Le modèle d'adsorption électrostatique.

Les hydroxyles de surfaces confèrent à l'alumine un caractère amphotère. Aussi, ce support est caractérisé par son point isoélectrique (P.I.), valeur définie comme étant le pH de l'électrolyte dans lequel un solide immergé présente une surface électriquement neutre. En fonction du pH de la solution, la surface du support se charge positivement ou négativement selon:



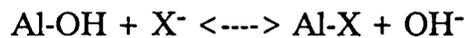
ou



Dans le premier cas l'alumine se comporte comme une base et l'adsorption d'anions présents dans la solution d'imprégnation se fait de façon préférentielle. Dans le second, elle se comporte comme un acide et ce sont donc les cations qui interagissent avec sa surface (Figure I.15.). Pour une alumine, le PI est compris entre 7 et 8.

#### A.III.2.b. Modèles mettant en jeu un échange anionique.

Il s'agit ici d'un échange du type:



Ce type d'échange pourrait avoir lieu soit avec anions  $\text{MoO}_4^{2-}$  (4) soit avec  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (109) (Figure I.16.) et  $\text{OH}^-$ .



### **A.III.3. Interaction cobalt en solution - surface de l'alumine.**

Tewari et Lee ont proposé que l'adsorption du cobalt pouvait se faire sur les OH de l'alumine (112). Celle-ci serait favorisée vers pH 7. Cependant, cette étude n'a pas été effectuée à pH basique en raison de la précipitation d'hydroxydes à des valeurs de pH supérieures à 7.

### **A.IV. Conclusion générale.**

Les entités actives des catalyseurs d'HDS sont les nanocristaux de disulfure de molybdène ayant des atomes de promoteur localisés sur les bords des feuillets. Cette répartition implique nécessairement de contrôler parfaitement les diverses étapes de la préparation du précurseur oxyde qui donnera après sulfuration l'entité active. Or, la méthode d'imprégnation en simultanée à des teneurs élevés en Mo (>10%) ne permet pas de préparer des catalyseurs d'HDS dont la phase active sulfure (CoMoS) est optimisée.

Pour s'affranchir de ce problème et synthétiser ces solides à des teneurs plus élevées, il a été choisi d'imprégner le cobalt et le molybdène à pH basique grâce à l'ajout dans la solution d'imprégnation d'éthylènediamine.

## **B. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS OXYDES: TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

### **B.I. Caractéristiques de l'alumine utilisée.**

Pour tous les catalyseurs préparés dans ce travail, le support utilisé est une alumine  $\gamma$  (structure cristallographique vérifiée par diffraction de rayons X au laboratoire) d'aire spécifique  $A = 350 \text{ m}^2/\text{g}$  et de volume poreux  $V_p = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Ce support est sous la forme d'extrudés trilobes de longueur moyenne 6 mm et de "diamètre" environ 1 mm.

La plupart des imprégnations ont été réalisées à pH basique. L'influence de l'ajout d'une solution basique sur les propriétés texturales du support (A et Vp) a été vérifiée. Pour cela l'alumine a été imprégnée par une solution eau-En de pH 11 puis séchée et recalcinée à 500°C. Les aires et volume poreux ont été mesurés à l'azote (Tableau I.1.).

Echantillon	Surf. Spé. (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Rayon pore (Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	0,9	47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + En	340	0,9	49

**Tableau I.1.**

**Caractéristiques texturales de l'alumine avant et après traitement par une solution basique.**

Il ressort qu'aucune modification de la texture de l'alumine n'est mise en évidence.

## **B.II. Préparation des catalyseurs.**

### **B.II.1. Précurseurs utilisés pour la préparation des solutions d'imprégnation.**

Les précurseurs utilisés pour la préparation des solutions d'imprégnation sont des sels relativement solubles dans l'eau:

- L'heptamolybdate d'ammonium: Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, 4 H<sub>2</sub>O (M = 1235 g/mol).
- Le nitrate de cobalt: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O (M = 291 g/mol).
- Le nitrate de nickel: Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O (M = 290 g/mol).

### **B.II.2. Imprégnation par échange ionique (pH contrôlé).**

Ce type d'imprégnation par adsorption sélective des ions en solution permet de caractériser les interactions solution-support. Le support est immergé dans un grand volume de solution puis laissé sous agitation pendant huit heures.

Pour chaque essai, 6 g de support ont été introduits dans un bécher contenant 400 ml de solution du métal à déposer. Le pH est maintenu constant par ajout d'une base (En,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ou d'un acide ( $\text{HNO}_3$ ). La quantité de sel dissous dans la solution est en large excès par rapport à la capacité d'adsorption du support.

Après une première filtration, le solide obtenu est lavé avec de l'eau distillée ou avec une solution contenant l'agent régulateur du pH afin d'éliminer les entités non adsorbées.

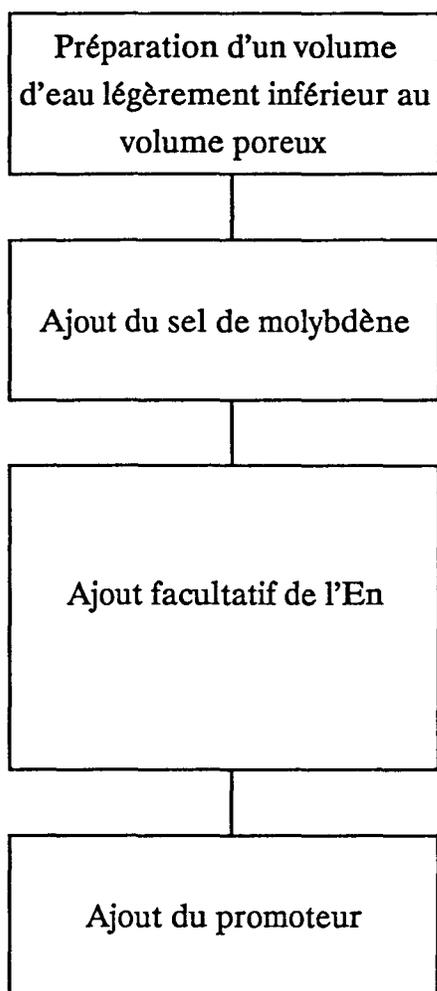
Après lavage, les échantillons sont séchés à  $110^\circ\text{C}$  pendant 12 heures puis calcinés à  $500^\circ\text{C}$  pendant 4 heures puis analysés par absorption atomique.

### **B.II.3. Imprégnation à sec.**

La première étape est la préparation d'une solution contenant les entités à adsorber dont le volume est identique au volume poreux du support à imprégner. La quantité de sels métalliques à ajouter est déterminée en fonction de la teneur en éléments souhaitée. La figure I.17 décrit l'organigramme type d'une telle préparation.

## Organigramme

## Observations



Le volume d'eau est calculé pour avoir en fin de préparation un volume de solution identique au volume poreux de l'alumine.

L'ajout se fait très lentement quand on travaille à pH neutre et en une seule fois si on doit ajouter ensuite un agent basique.

Sachant qu'un atome de promoteur est complexé par 3 molécules d'amine, l'En doit être ajoutée en excès par rapport au facteur 3 nécessaire à une bonne complexation afin d'éviter la précipitation du milieu lors de l'ajout du promoteur.

Le promoteur doit être ajouté très lentement afin d'éviter une précipitation due probablement à la formation d'un hydroxyde.

Figure I.17.

**Préparation d'une solution d'imprégnation: cas d'un catalyseur promu synthétisé en une seule étape.**

L'introduction de tout agent basique permet de dissoudre très facilement le sel de molybdène. La réaction est relativement exothermique.

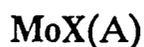
L'imprégnation se fait lentement en agitant convenablement le support afin de mouiller l'ensemble des extrudés. L'alumine imprégnée est laissée à maturation pendant 1 heure puis séchée à 110°C pendant 12 heures avant la calcination à 500°C pendant 4 heures.

Lors de la synthèse par imprégnations successives (Mo puis Co ou le contraire), on procède toujours à une calcination intermédiaire avant le dépôt du second élément.

### B.III. Nomenclature des catalyseurs préparés.

La nomenclature des catalyseurs rappellera les divers paramètres de leur synthèse à savoir:

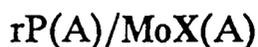
- *Catalyseurs non promus:*



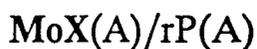
- *Catalyseurs promus préparés en une étape:*



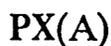
- *Catalyseurs promus préparés en deux étapes:*



ou



- *Catalyseurs sans molybdène:*



avec:

P = Co ou Ni

A = Agent basique (En ou NH<sub>4</sub>OH)

X = Teneur en poids en MoO<sub>3</sub> (%)

/ = Calcination intermédiaire

r = rapport atomique P/(P+Mo)

*Exemple:* Mo20En/0,28Co correspond à un catalyseur contenant 20 % en poids de MoO<sub>3</sub> (avec un rapport Co/[Co+Mo]=0,28). Celui-ci a été préparé en deux étapes: (a) une première imprégnation sur l'alumine d'une solution aqueuse contenant le sel de cobalt uniquement suivi des étapes de maturation, séchage et calcination; (b) une deuxième imprégnation sur le précurseur calciné Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'une solution aqueuse contenant le sel de molybdène et de l'éthylènediamine suivie des mêmes traitements thermiques.

La valeur de r la plus utilisée dans ce travail correspond à l'optimum obtenu en HDS pour un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,28).

## C. CARACTERISATIONS PHYSICOCIMIQUES DES PRECURSEURS OXYDES: RESULTATS.

Les caractérisations physicochimiques ont été effectuées à chaque étape de la synthèse des précurseurs oxydes (Mo, Co, CoMo...): (a) analyse des solutions d'imprégnation; (b) étude de l'imprégnation; (c) étude du catalyseur final.

L'amine principalement étudiée est l'éthylènediamine (En).

### C.I. Précurseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Deux séries de catalyseurs à teneur croissante en Mo ont été préparées avec ou sans En afin de caractériser l'influence de cette amine sur leur synthèse.

### C.I.1. Imprégnation à pH contrôlé.

Le tableau I.2 donne la quantité de molybdène adsorbé irréversiblement pour diverses conditions opératoires.

Temps de contact entre solution d'imprégnation et support:			2 heures	8 heures
Solution d'imprégnation	pH	Solution de rinçage	% poids Mo irréversible	% poids Mo irréversible
H <sub>2</sub> O + Mo	6	H <sub>2</sub> O	7,5	9
H <sub>2</sub> O + Mo + NH <sub>4</sub> OH	9	H <sub>2</sub> O	1	/
H <sub>2</sub> O + Mo + En	9	H <sub>2</sub> O + En	1,2	1,1
H <sub>2</sub> O + Mo + En	9	H <sub>2</sub> O	1,4	1,4

Tableau I.2.

Imprégnation avec excès: quantité de molybdène adsorbé irréversiblement sur l'alumine en fonction des conditions opératoires.

En présence d'En, l'adsorption du molybdène est beaucoup plus faible. Ceci est en accord avec les travaux de Kasztelan et al. (113) et Spanos et Lycourghiotis (111) qui ont montré en prenant l'ammoniaque comme agent basique que la quantité de Mo adsorbé diminue quand le pH croît, et peut s'interpréter sur la base du modèle d'adsorption électrostatique.

## C.I.2. Imprégnation à sec.

### C.I.2.a. Préparation des solutions d'imprégnation.

L'ajout d'éthylènediamine permet de dissoudre instantanément le sel de molybdène (très exothermique) et d'augmenter sa solubilité. La limite de solubilité à 25°C pour la préparation à sec en une seule étape correspond à une teneur de 22 % en poids d'oxyde MoO<sub>3</sub>. En présence d'En ou d'ammoniaque, il est possible de préparer des solutions correspondant à une teneur de 35 %. Le pH final est alors égal à 9,5.

L'étude des diverses solutions d'imprégnation par spectroscopie Raman (Figure I.18.) permet de conclure que:

- L'entité majoritaire présente dans la solution d'heptamolybdate à pH naturel est l'heptamère Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> caractérisé par les raies principales à 940 et à 360 cm<sup>-1</sup>.
- L'entité majoritaire présente dans les solutions basiques (avec NH<sub>4</sub>OH ou En) est le monomère MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> caractérisé par les raies à 896 cm<sup>-1</sup> et 312 cm<sup>-1</sup>.
- Les spectres observés ne mettent pas en évidence la présence d'autres entités (complexes entre le molybdène et l'amine).

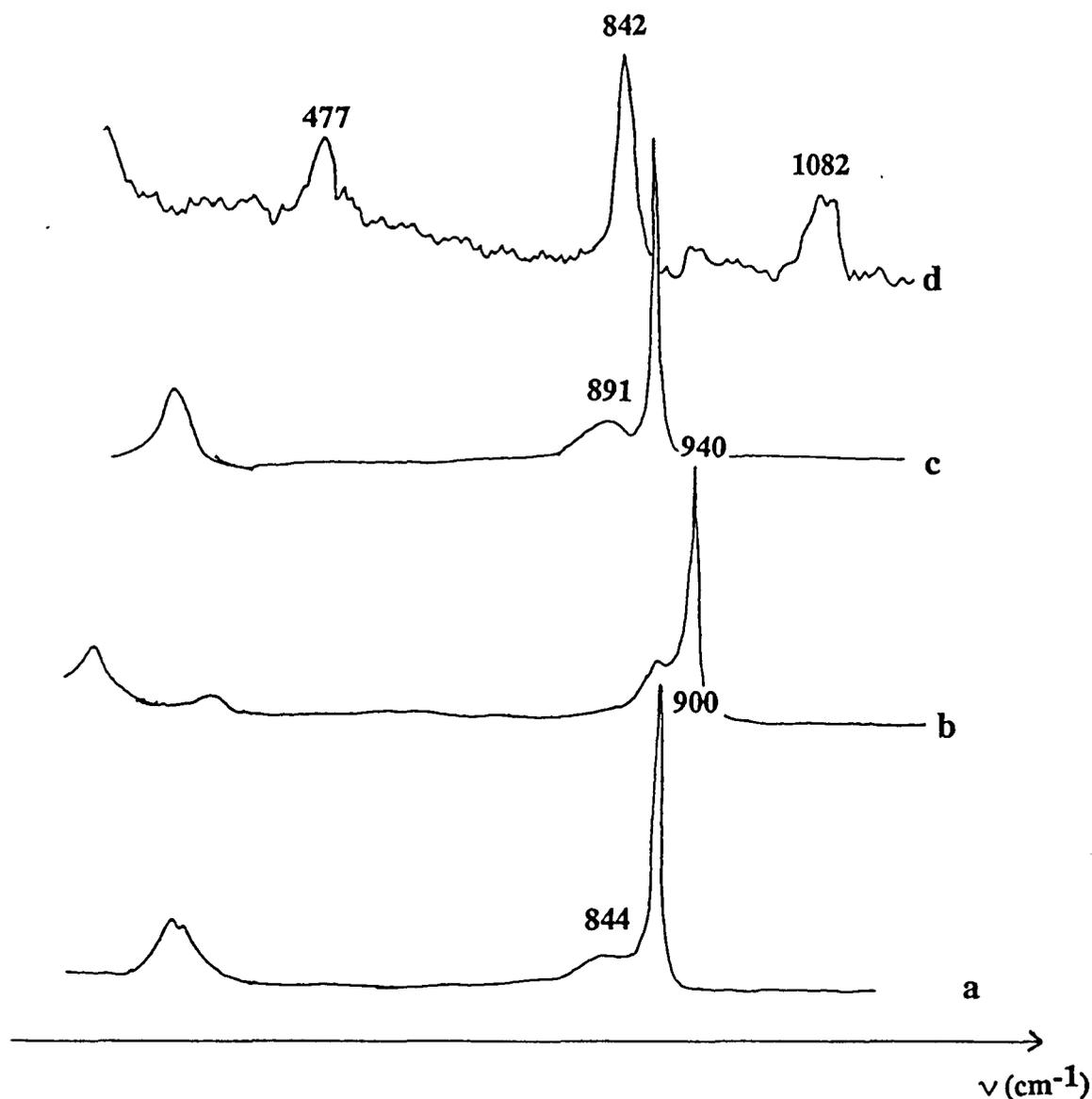


Figure I.18.

Spectres SRL des solutions d'imprégnation: a. [H<sub>2</sub>O-Mo-NH<sub>4</sub>OH], b. [H<sub>2</sub>O-Mo], c. [H<sub>2</sub>O-Mo-En], d. [H<sub>2</sub>O-En].

C.I.2.b. Evolution des entités oxomolybdéniques au cours des différentes étapes de la synthèse.

L'étude par spectroscopie Raman des solides obtenus après imprégnation montre la présence du monomère MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (bande à 900 cm<sup>-1</sup>) (Figure I.19.a.). Après l'étape de séchage, c'est l'heptamère qui est mis en évidence (raie à 940 cm<sup>-1</sup>) (8).

La même évolution des espèces peut être observée directement sous l'impact Laser en augmentant progressivement la puissance d'irradiation (Figure I.19.b.). L'inconvénient majeur est de ne pas contrôler la température au niveau du grain. Cette méthode permet toutefois l'évolution des espèces.

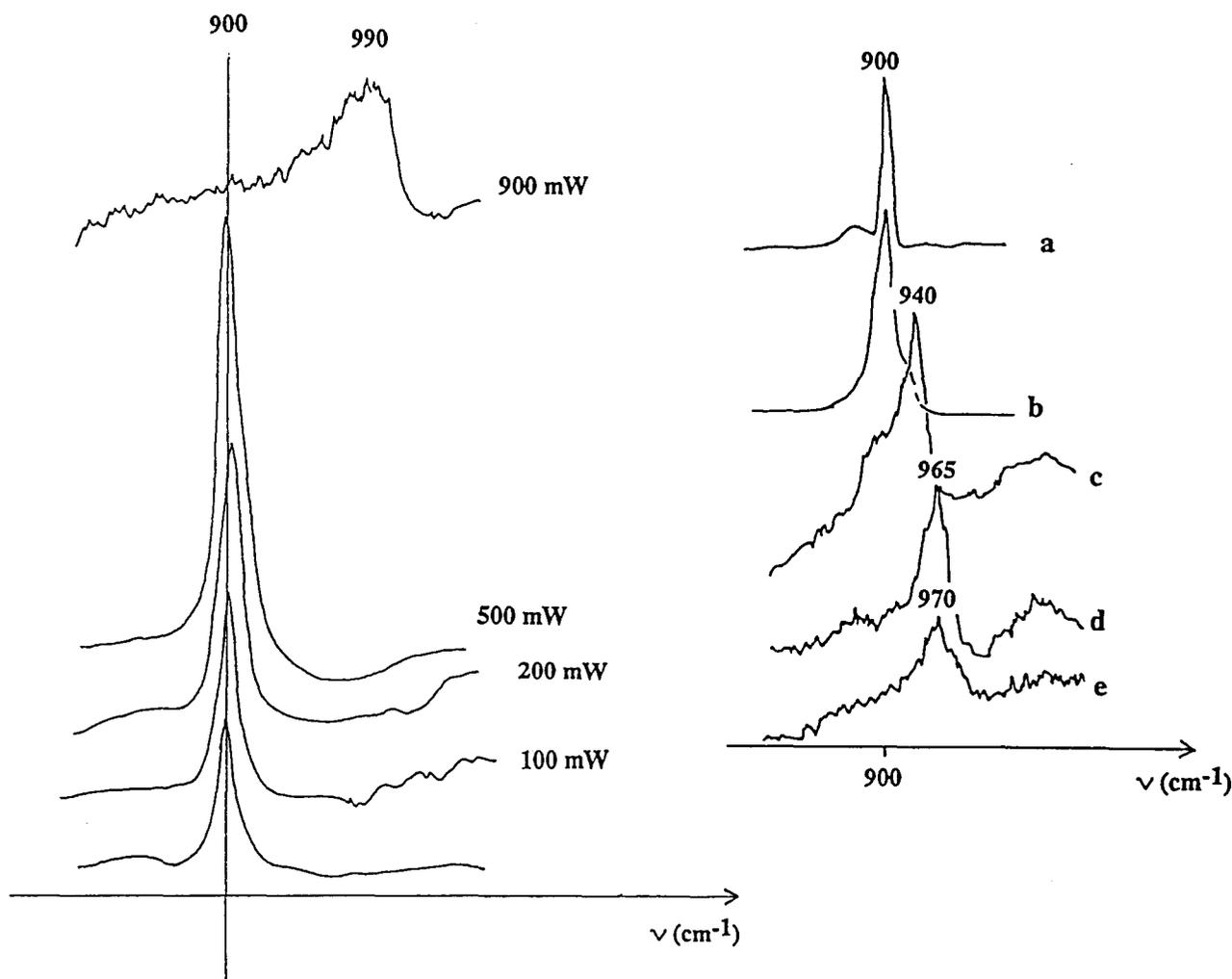


Figure I.19.

- (a) Etude par SRL de l'évolution des entités à base de molybdène lors des différentes étapes de la préparation (solution → catalyseur calciné): a. solution MoEn, b. MoEn humide, c. MoEn séché, d. MoEn calciné 250°C, e. MoEn calciné 500°C.
- (b) Etude par SRL de l'effet de puissance du faisceau Laser (100 mW → 900 mW) sur un grain d'alumine imprégné par une solution [H<sub>2</sub>O-Mo-En].

C.I.2.c. Nature et dispersion des entités à base de molybdène sur les précurseurs oxydes.

La figure I.20 illustre la dispersion du molybdène en surface de l'alumine en fonction de sa teneur pour deux séries de catalyseurs de type Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés avec ou sans En.

I(Mo)/I(Al)

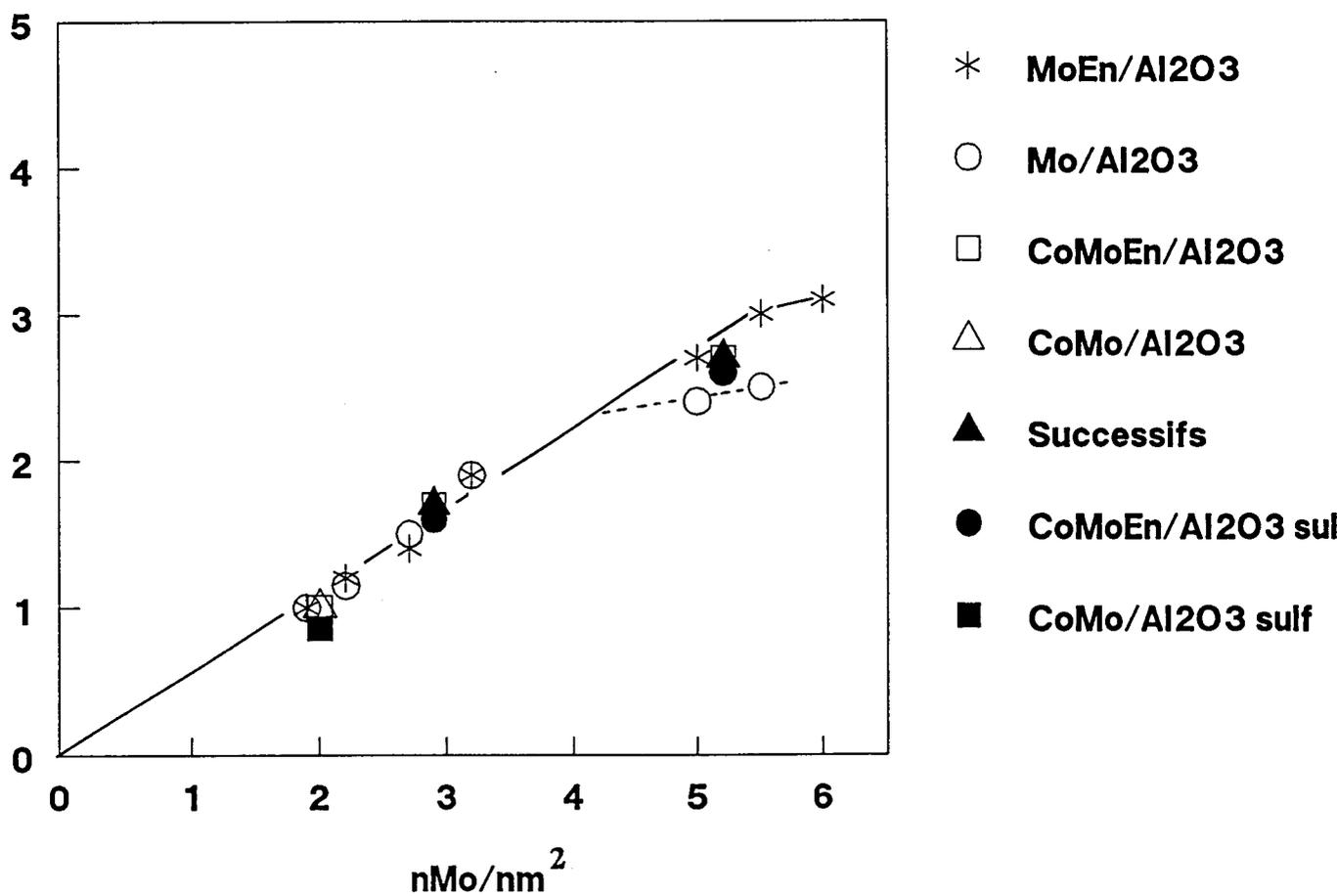


Figure I.20.

Variation du rapport (I(Mo)/I(Al))<sub>SPX</sub> en fonction de la teneur en molybdène.  
(en at.Mo.nm<sup>2</sup>).

Pour les deux séries de catalyseurs, on observe une relation linéaire correspondant à un recouvrement en monocouche jusqu'aux hautes teneurs en MoO<sub>3</sub>. Après calcination, le spectre Raman présente les caractéristiques de la phase bidimensionnelle polymolybdate (6) (Figure I.21.). Toutefois, à une teneur correspondant à un recouvrement équivalent à 5 atomes de Mo par nm<sup>2</sup>, on observe pour la série Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> une légère déviation par rapport à la droite de bonne dispersion qui est corrélée en Raman par l'apparition de MoO<sub>3</sub> tridimensionnel (raie à 820 cm<sup>-1</sup> et 1000 cm<sup>-1</sup>) alors que la rupture de la pente n'est observée pour la série MoEn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qu'entre 5,5 et 6 atomes de Mo par nm<sup>2</sup>.

Lors de la synthèse de ce type de précurseurs, on observe en général à partir de 3 atomes par nm<sup>2</sup> la formation de cristallites de MoO<sub>3</sub> à la surface de l'alumine (6 à 12). Il est d'ailleurs difficile de déposer sur une alumine classique une teneur supérieure à 3,5 atomes de Mo/nm<sup>2</sup> en une seule étape. Deux solutions sont alors possibles:

- plusieurs imprégnations successives.
- préparer une solution sursaturée en molybdène en chauffant le milieu.

C'est cette deuxième technique qui a été choisie pour préparer le solide Mo<sub>30</sub>. Elle n'évite pas, en accord avec la littérature de synthétiser l'oxyde massif MoO<sub>3</sub> aux hautes teneurs en Mo.

L'utilisation d'une base permet donc de préparer une solution stable et concentrée en Mo pouvant être imprégnée sur le support. Lorsqu'on prépare une solution sursaturée en Mo, celle-ci est instable et lors de l'imprégnation, il y a une précipitation en surface qui conduit après calcination à l'oxyde MoO<sub>3</sub>. Travailler à pH élevé permet donc de s'affranchir des problèmes de solubilité du sel de molybdène qui limitent la quantité de phase active que l'on peut imprégner en une seule étape.

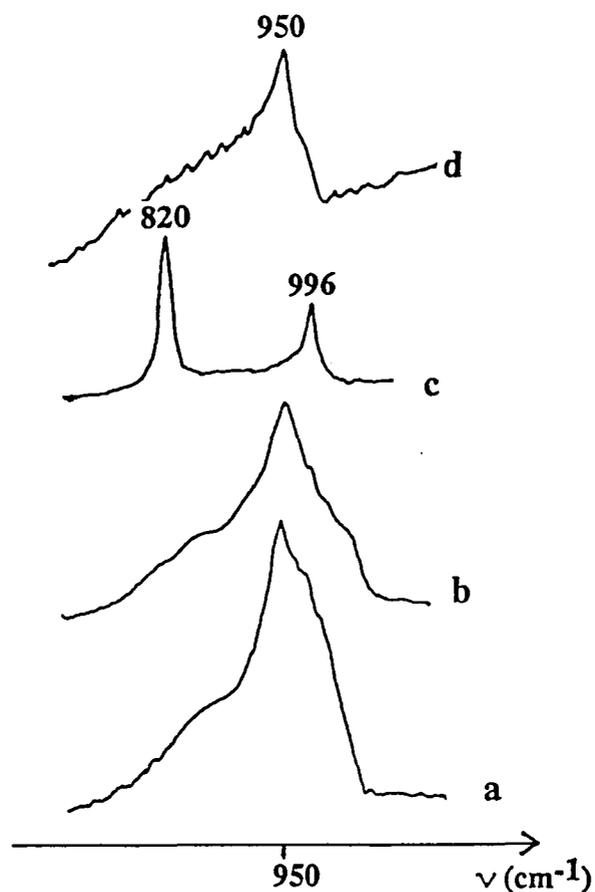


Figure I.21.

Spectres SRL de catalyseurs d'hydrotraitement de type  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  préparés avec ou sans En: a. Mo16, b. Mo20, c. Mo30, d. Mo30EDA.

## C.II. Précurseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'objectif est d'étudier l'effet de l'éthylènediamine sur la nature et la dispersion du cobalt déposé sur alumine.

La synthèse de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en milieu ammoniacal est impossible en raison de la précipitation d'hydroxydes de cobalt.

### C.II.1. Préparation par imprégnation à pH contrôlé.

Le tableau I.3 donne la quantité de cobalt adsorbé irréversiblement pour diverses conditions opératoires.

Temps de contact entre solution d'imprégnation et support: 8 heures			
Solution d'imprégnation	pH	Solution de rinçage	% poids Co irréversible
H <sub>2</sub> O + Co	6	H <sub>2</sub> O	0,65
H <sub>2</sub> O + Co + En	11	H <sub>2</sub> O + En	1,6
H <sub>2</sub> O + Co + En	11	H <sub>2</sub> O	1,6

Tableau I.3.

**Imprégnation avec excès: quantité de cobalt adsorbé irréversiblement sur l'alumine en fonction des conditions opératoires.**

La quantité globale de Co est faible quel que soit le pH de la solution d'imprégnation. Néanmoins, le dépôt de cobalt déposé est supérieur à pH basique. Ce résultat permet de supposer une interaction plus importante entre le support et le cobalt lorsque celui-ci est ajouté à pH élevé.

### C.II.2. Préparation par imprégnation à sec.

#### C.II.2.a. Préparation des solutions.

La solution est préparée en ajoutant au mélange [H<sub>2</sub>O + Co] une quantité d'En en excès par rapport au nombre de moles nécessaires pour complexer tout le cobalt. Lorsque l'amine est ajoutée, le milieu change brusquement de couleur (rose ----> brun) indiquant le passage du complexe hydratée au complexe aminé.

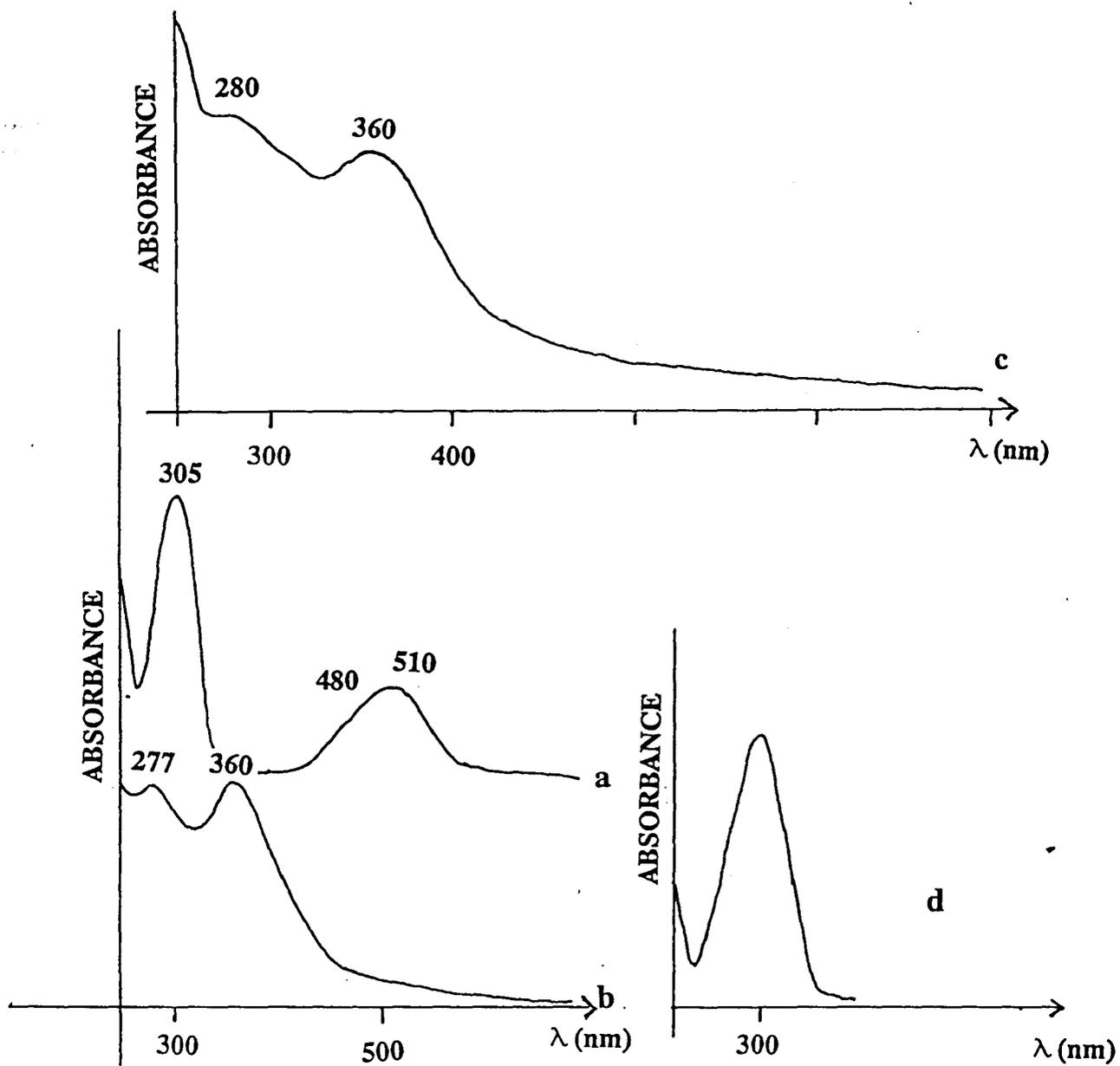


Figure I.22.

Spectres UV-Visible de solutions à base de complexes du cobalt: a. Solution  $[\text{H}_2\text{O-Co}]$ , b.  $[\text{H}_2\text{O-Co-En}]$  - Préparation à l'air, c.  $[\text{H}_2\text{O-Co-En}]$  - Préparation sous argon, d.  $[\text{H}_2\text{O-HNO}_3]$ .

L'analyse de ces solutions a été réalisée par spectroscopie UV-Visible (Figure I.22.). Tous les spectres des solutions ont été référencés par rapport à l'eau. L'En ne présente pas de bandes.

La solution de nitrate de cobalt dans l'eau dont le pH est égal à 5,5 présente un spectre dont les bandes se situent à 305, 470 et 510 nm. La bande à 305 nm est attribuable à l'ion nitrate (Figure I.22.d.). Les bandes à 470 et 500 nm caractérisent le complexe  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  (114, 115).

Après ajout d'En, le pH de la solution est égal à 10. La couleur de la solution  $[\text{H}_2\text{O-Co-En}]$  évolue rapidement vers une teinte très sombre qui est caractéristique d'après Roberts et Field à une oxydation de la solution. La couleur n'évolue pas après bullage d'oxygène pendant 24 heures dans cette solution. Son spectre UV présente des bandes intenses à 280 et 360 nm ainsi qu'un faible épaulement à 450 nm. Le large excès d'En permet de supposer l'existence d'un complexe où 3 molécules d'En ont remplacé les ligandes  $\text{H}_2\text{O}$ . Cependant, les complexes du  $\text{Co}^{3+}$  étant plus stables, il est probable qu'il y ait une oxydation au sein de la solution. Les différentes études UV des complexes  $\text{Co}(\text{En})_3^{2+}$  et  $\text{Co}(\text{En})_3^{3+}$  décrites dans la littérature (Tableau I.4.) ne permettent pas d'attribuer à ce spectre l'un de ces deux complexes.

Complexe	Bandes principales ( $\epsilon$ ) (nm)	Réf.
$\text{Co}(\text{En})_3^{2+}$	356 - 480	114
	461 (14) - 1070 (5)	115
	475 - 534 - 1042	116
$\text{Co}(\text{En})_3^{3+}$	338 (78) - 465 (88) - 730 (0,34)	115
	345 - 470	116

Tableau I.4.

Maximum d'absorption dans l'UV-Visible pour des complexes du cobalt 2+ et 3+.  
Longueur d'onde (coefficient d'extinction molaire).

Néanmoins, la préparation du complexe  $\text{Co(En)}_3^{2+}$  doit en effet être menée en absence totale d'oxygène (114, 116, 117). L'introduction d'En dans une solution aqueuse de nitrate de cobalt en l'absence totale d'oxygène conduit en effet à une solution orange clair, couleur caractéristique d'après Hathaway et Lewis du complexe  $\text{Co(En)}_3^{2+}$  (116) et dont le spectre UV présente les mêmes maxima d'absorption que précédemment. Ces différences indiquent donc que le complexe formé dans la solution est l'entité  $\text{Co(En)}_3^{3+}$ .

L'acidification de la solution par introduction d'acide nitrique permet de suivre par UV l'évolution du complexe du cobalt en fonction du pH (Figure I.23).

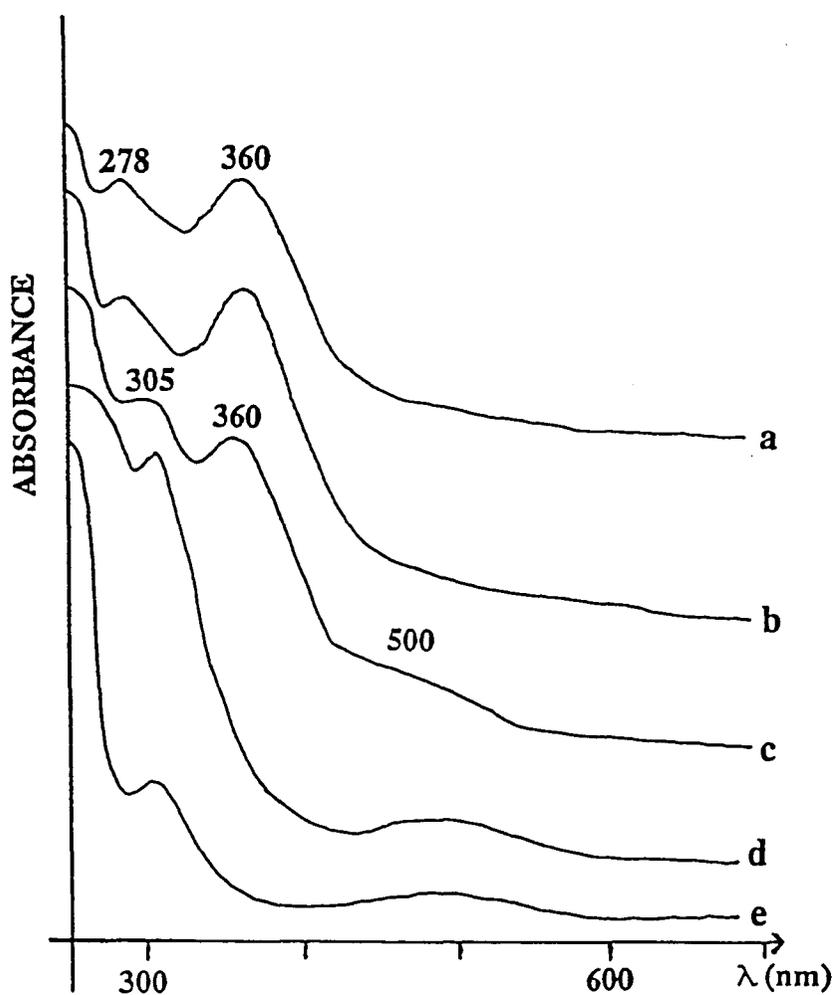


Figure I.23.

Etude par UV-Visible de la nature du complexe à base de cobalt en fonction du pH: a. pH=10, b. pH=8, c. pH=7, d. pH=5, e. pH=1.

On observe la formation du complexe  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  à partir d'une valeur du pH égale à 7 et la présence du complexe  $\text{Co}(\text{En})_3^{3+}$  n'est plus observée à des pH inférieurs à cette valeur. La variation de pH de la solution dans le pore de l'alumine ne devrait donc pas avoir pour conséquence de modifier la nature de cette entité.

#### C.II.2.b. Evolution des entités à base de cobalt au cours de la préparation.

L'étude a été conduite pour des teneurs en CoO de 4 % et 10 % en poids.

La **figure I.24** représente les spectres de réflectance diffuse en UV-Visible d'échantillons d'alumine imprégnés à l'état humide, séché et calciné.

Lorsque le cobalt est déposé à pH naturel, le spectre UV du solide humide est pratiquement identique à celui de la solution d'imprégnation. Outre le doublet à 500 nm, une légère absorption est observée vers 650 nm. Dans le cas du solide  $\text{CoEn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , une bande large caractéristique d'une interaction avec l'alumine apparaît à 470 nm.

Après séchage à 120°C pendant 12 heures, aucune évolution du spectre de l'échantillon  $\text{Co}_4\text{En}$  n'est observée. Le spectre UV de  $\text{Co}_4$  séché présente quant à lui les bandes à 470 et 500 nm (**Figure I.24**), mais également les bandes caractéristiques du cobalt en sites tétraédriques de l'alumine (triplet à 530, 570, 620 nm) (32). Ce triplet caractérise des atomes de cobalt en interaction avec l'alumine et dont le précurseur pourrait être le Co adsorbé dès l'étape d'imprégnation sur les OH de l'alumine. Par contre, on n'observe aucune évolution du spectre du solide  $\text{Co}_{10}$  au cours du séchage et la bande mise en évidence vers 650 nm pour ces solides humides ou séchés est plus intense à 10 % en CoO.

L'analyse par thermogravimétrie de l'alumine imprégnée par une solution  $[\text{H}_2\text{O}-\text{Co}-\text{En}]$  et séchée montre une perte de masse entre 200 et 240°C. La variation de masse correspond au départ de 3 molécules d'éthylènediamine par atome de cobalt et permet donc de confirmer la stoechiométrie du complexe formé (**Figure I.25**).

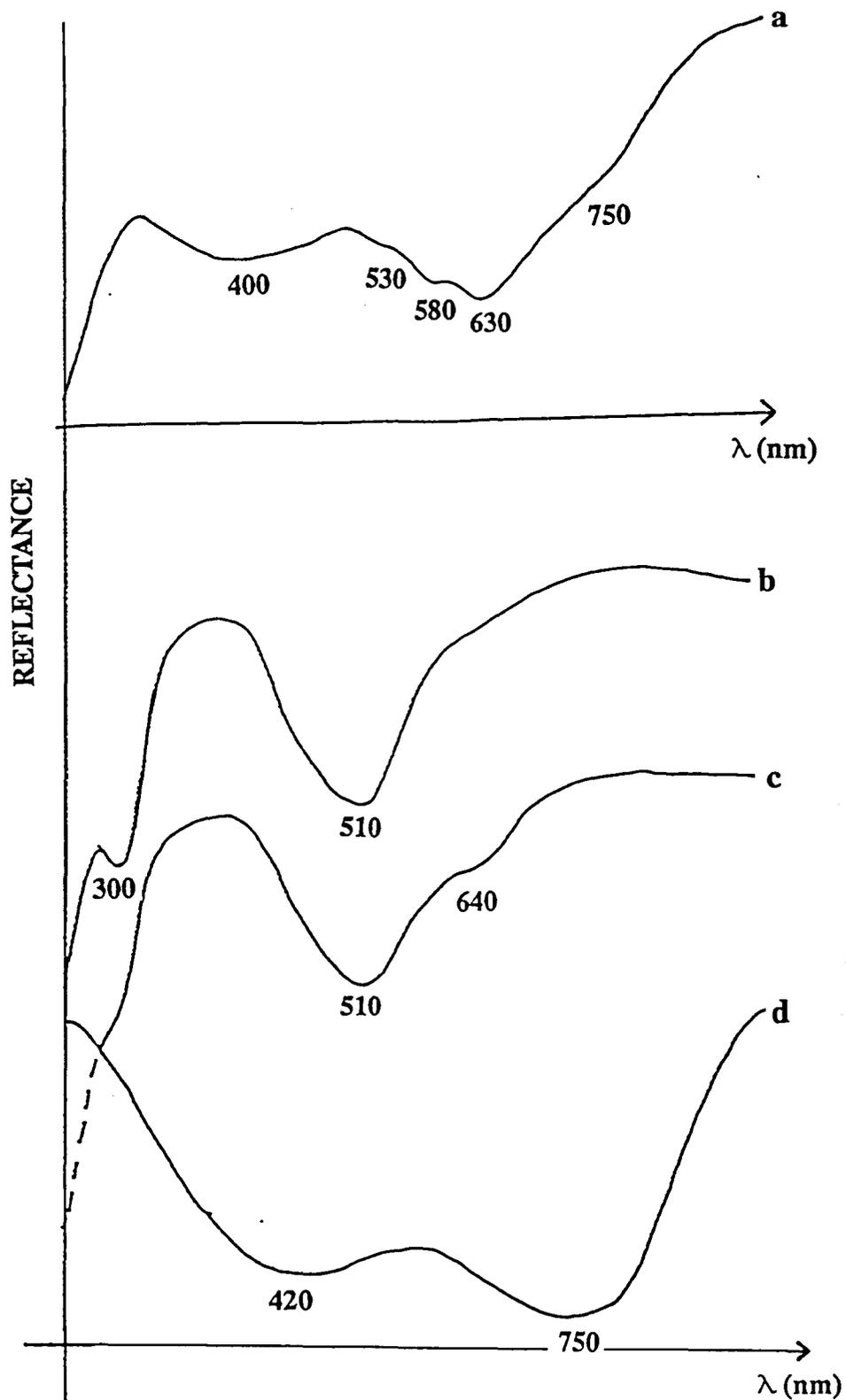


Figure I.24.

Spectres de réflectance diffuse en UV-Visible d'alumine imprégnée par des solutions à base de complexes du cobalt  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et  $\text{Co}(\text{En})_3^{3+}$ : a.  $\text{Co}_2$  calciné; b, c, d.  $\text{Co}_{10}$  humide, séché, calciné.

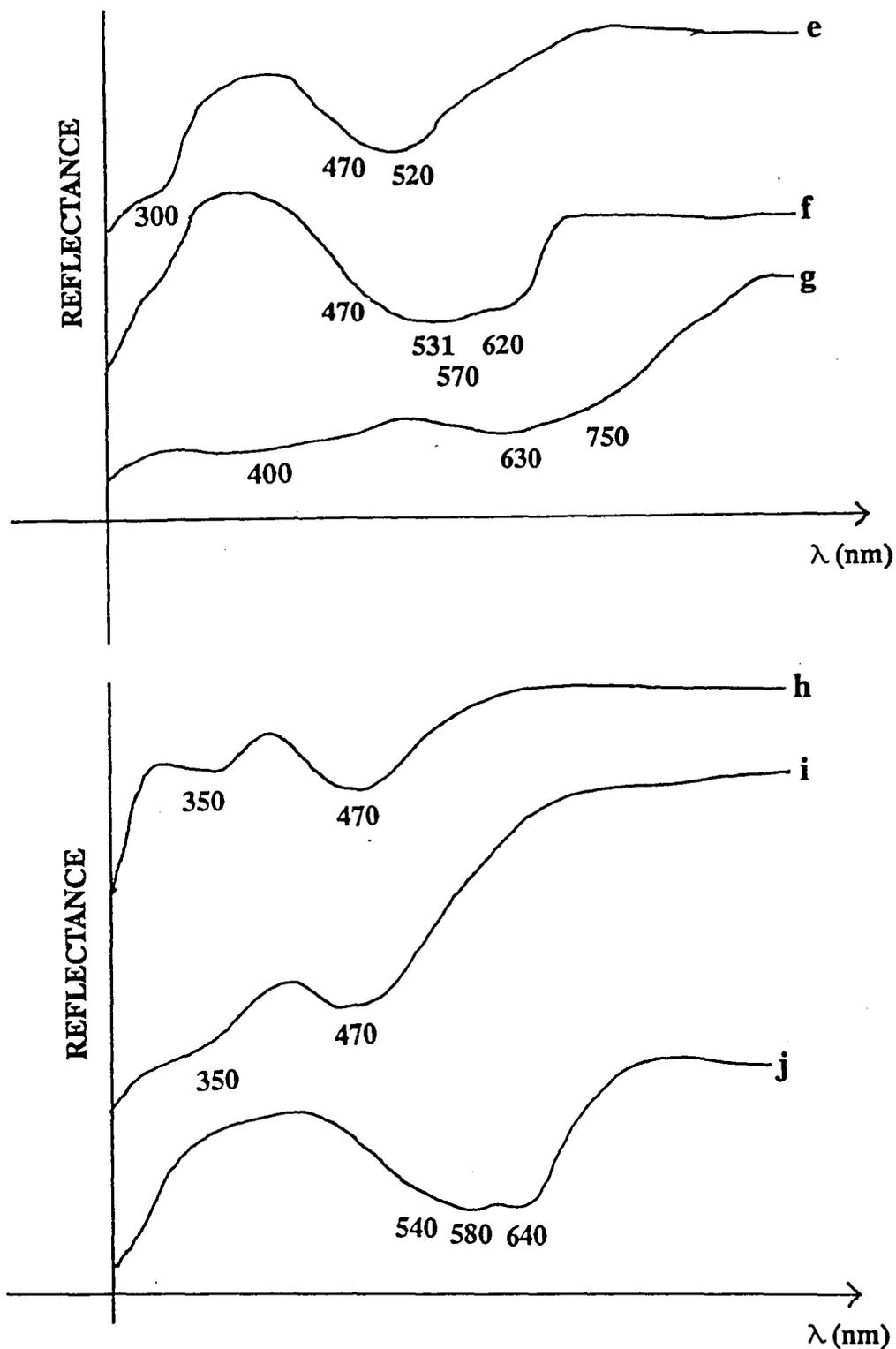


Figure I.24.

Spectres de réflectance diffuse en UV-Visible d'alumine imprégnée par des solutions à base de complexes du cobalt  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et  $\text{Co}(\text{En})_3^{3+}$ : e, f, g. Co4 humide, séché, calciné; h, i, j. Co4En humide, séché, calciné.

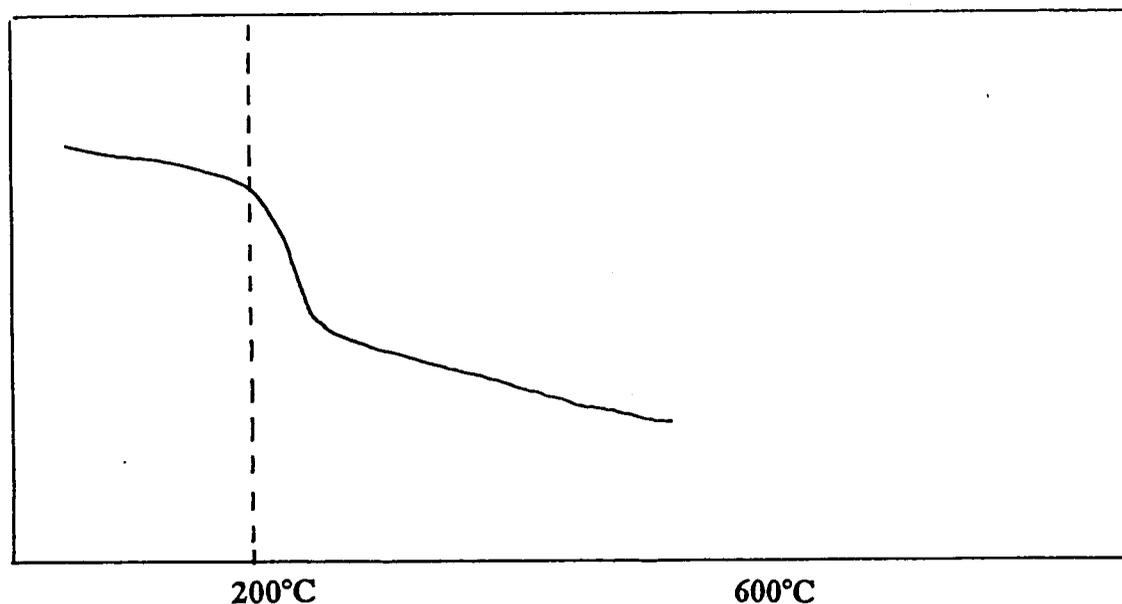


Figure I.25.

Analyse thermogravimétrique d'une alumine imprégnée par une solution [H<sub>2</sub>O-Co-En].

Conditions opératoires: 50°C pdt 4h puis montée en t° de 1°C/min jusqu'à 500°C.

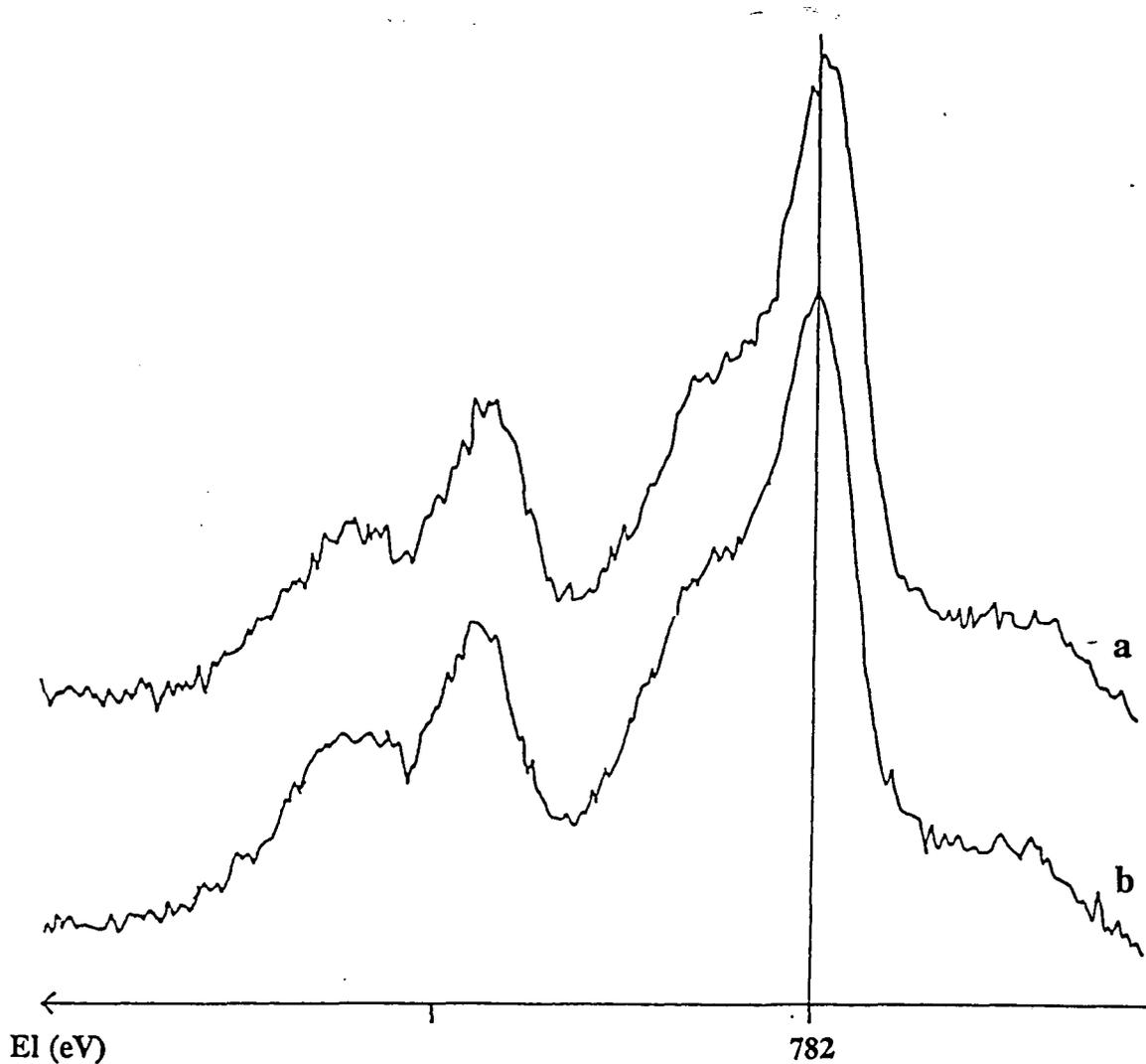
D'autres ATG sur des solides imprégnés par des solutions [H<sub>2</sub>O], [H<sub>2</sub>O-Co], [H<sub>2</sub>O-En] ont montré que toutes les espèces autres que celle liée au cobalt ne donnaient pas de perte de masse brutale.

Après calcination le spectre UV des catalyseurs imprégnés avec amine est caractéristique (triplet à 540, 580, 630 nm) du Co<sup>2+</sup> tétraédrique en interaction avec le support (Figure I.24.). La couleur de ces échantillons est bleue. Le cobalt est donc réduit lors de la préparation du solide. Ce phénomène a en effet déjà été observé par Hathaway et al. (116) lors d'imprégnations du complexe Co(En)<sub>3</sub><sup>3+</sup> sur un gel de silice hydratée. Lors de la deshydratation du système, ils observent à 95°C une réduction du CoIII en CoII due d'après eux soit à la présence de groupes O<sup>2-</sup> à la surface du gel soit à l'influence de molécules d'eau résiduelles. Dans le cas présent, les spectres UV des solides humides et séchés sont identiques et la réduction intervient donc lors de la calcination. L'apparition de Co<sup>2+</sup> est probablement due à la formation de groupements réducteurs lors de la décomposition du complexe Co(En)<sub>3</sub><sup>3+</sup>.

Lorsque le cobalt est imprégné à pH naturel, la couleur du solide Co4 obtenu après traitement thermique est vert foncé. Son spectre UV, mal résolu, caractérise la présence de l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (élargissement de la bande située à 640 nm vers les grandes longueurs d'onde) (32). Toutefois sa couleur laisse supposer qu'une partie du cobalt est encore en interaction avec le support. A 10 % en CoO, le solide est noir et un spectre caractéristique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est observé en accord avec la littérature (24). Wivel et al. ont en effet montré par spectroscopie Mössbauer que tous les atomes de cobalt étaient ségrégués sous forme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à partir d'une teneur en Co de 4 %. L'aire spécifique de l'alumine utilisée supérieure à celle utilisée par ces auteurs induit la présence en quantité plus importante de Co dans l'alumine. L'apparition de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dépend donc bien du support utilisé ainsi que l'ont montré Dimitrova et al. (27). A une teneur de 2 % en CoO, le spectre obtenu est la somme des signatures UV du  $\text{Co}^{2+}$  et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La formation de cet oxyde massique intervient donc, comme l'ont pressenti Wivel et al. (24), avant une occupation totale des sites disponibles de l'alumine. Aux teneurs élevées en cobalt, la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est favorisée au dépend de la diffusion de cet élément dans le support.

L'emploi d'En permet donc d'éviter la formation d'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . On met alors en évidence par SRD la présence de cobalt en sites tétraédriques. Cependant, on ne peut conclure sur l'existence de cobalt en environnement octaédrique car cette technique n'est pas appropriée pour la caractérisation de cette espèce (118).

Toutefois, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X montre que l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  n'est pas présent sous la forme de gros agrégats, mais bien dispersé à la surface du support (probablement sous la forme de nanocristaux). En effet la réponse photoélectronique du cobalt dans les catalyseurs Co4 et Co4En est identique tant au niveau de l'énergie de liaison du niveau  $\text{Co}2p$  que du rapport atomique de surface  $n\text{Co}/n\text{Al}$  (Figure I.26.). Cette technique permet cependant de détecter la présence de l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  supporté sur alumine. Grimblot (119) a en effet montré à partir d'une étude systématique du niveau  $2p_{1/2}$  du cobalt dans différents oxydes massiques et supportés que l'on pouvait distinguer les degrés d'oxydation 2 et 3 de cet élément. Le spectre d'émission photoélectronique du  $\text{Co}^{3+}$  en environnement octaédrique et dans un environnement bas spin diamagnétique ne présente pas de pic satellite. Si une fraction plus ou moins importante se trouve dans un état 3+, c'est-à-dire sur ce type d'échantillons sous la forme de l'oxyde de cobalt, l'intensité du pic satellite du niveau  $2p_{1/2}$  du cobalt doit diminuer.



Catalyseur	$n\text{Co}/\text{nm}^2$	$n\text{Co}/n\text{Al}$ masse (*10 <sup>2</sup> )	$n\text{Co}/n\text{Al}$ SPX (*10 <sup>2</sup> )	EI <sub>Co</sub> (eV)	Co2p <sub>1/2</sub> I <sub>sat</sub> /I <sub>pp</sub>
Co4	0,9	2,8	4,3	782,1	0,85
Co4En	0,9	2,8	4	782,2	1,08

Figure I.26.

(a) Spectres SPX du niveau 2p du cobalt: a. Co4, b. Co4En.

(b) Energie de liaison du Co2p et rapport atomique de surface  $n\text{Co}/n\text{Al}$  pour ces systèmes.

En calculant les rapports  $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$  (sat = satellite; pp = pic principal), il est donc possible de distinguer des différences que l'on peut attribuer à la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sur l'alumine lorsque l'imprégnation est réalisée sans En (échantillon Co4) (Figure I.26.). Le rapport inférieur observé pour le solide Co4 confirme la présence de l'oxyde de cobalt détecté par UV.

### C.III. Précurseurs Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A des fins de comparaison, la même étude a été menée pour un solide contenant 4 % en poids de NiO.

La figure I.27. représente les spectres UV des solutions  $[\text{H}_2\text{O-Ni}]$  et  $[\text{H}_2\text{O-Ni-En}]$  ainsi que leur évolution lors des différentes étapes de la préparation des solides. Les spectres des solutions caractérisent d'après Roberts et Field les complexes  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et  $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$  (115). On observe également la raie à 300 nm caractéristique des ions nitrates solvatés.

Quand le nickel est imprégné à pH naturel, les bandes d'absorption des spectres UV des solides humides et séchés sont observées aux mêmes longueurs d'onde. Quand il est ajouté avec En, les intensités relatives des bandes observées pour la solution évoluent. Après séchage l'intensité de la raie située à 550 nm diminue fortement. En accord avec les études de Clause et al. sur l'adsorption du complexe  $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$  sur silice (120, 121), on peut proposer que les cations à base de nickel s'adsorbent de façon électrostatique sur le support pendant le séchage. Après calcination, quel que soit le mode d'imprégnation, les entités supportées sont identiques. La raie à 405 nm est caractéristique, d'après la littérature, du nickel en sites octaédriques. Dans les deux cas la contribution du Ni en sites tétraédriques est faible (doublet à 575 et 612 nm). On n'observe pas de NiO massif (bandes à 410 et 720 nm). L'épaulement vers 750 nm n'est pas clairement attribué.

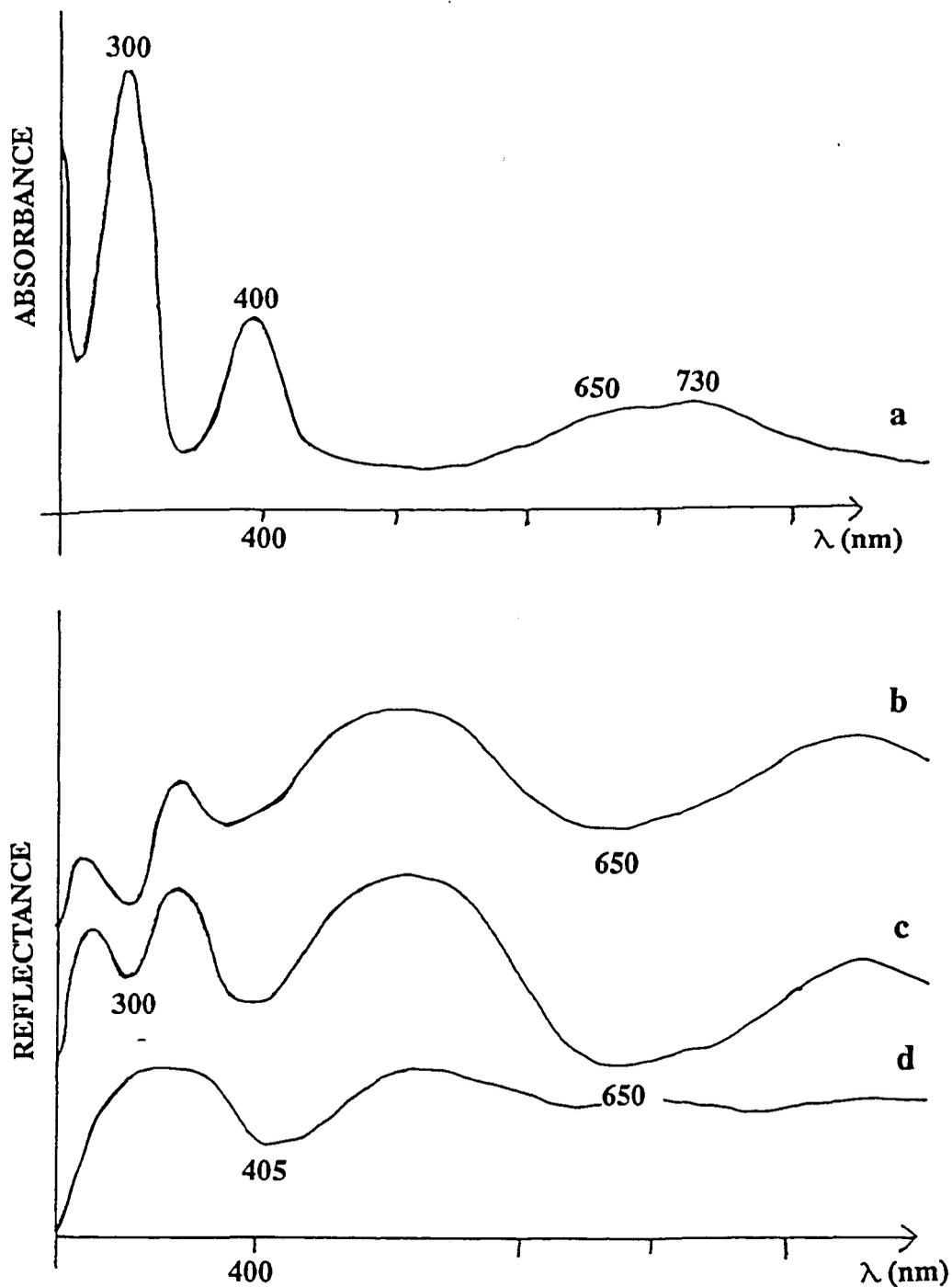


Figure I.27.

Spectres de réflectance diffuse en UV-Visible d'alumine imprégnée par des solutions à base de complexes du nickel  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et  $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$ : a, b, c, d. Ni4 solution d'imprégnation, solide humide, séché, calciné.

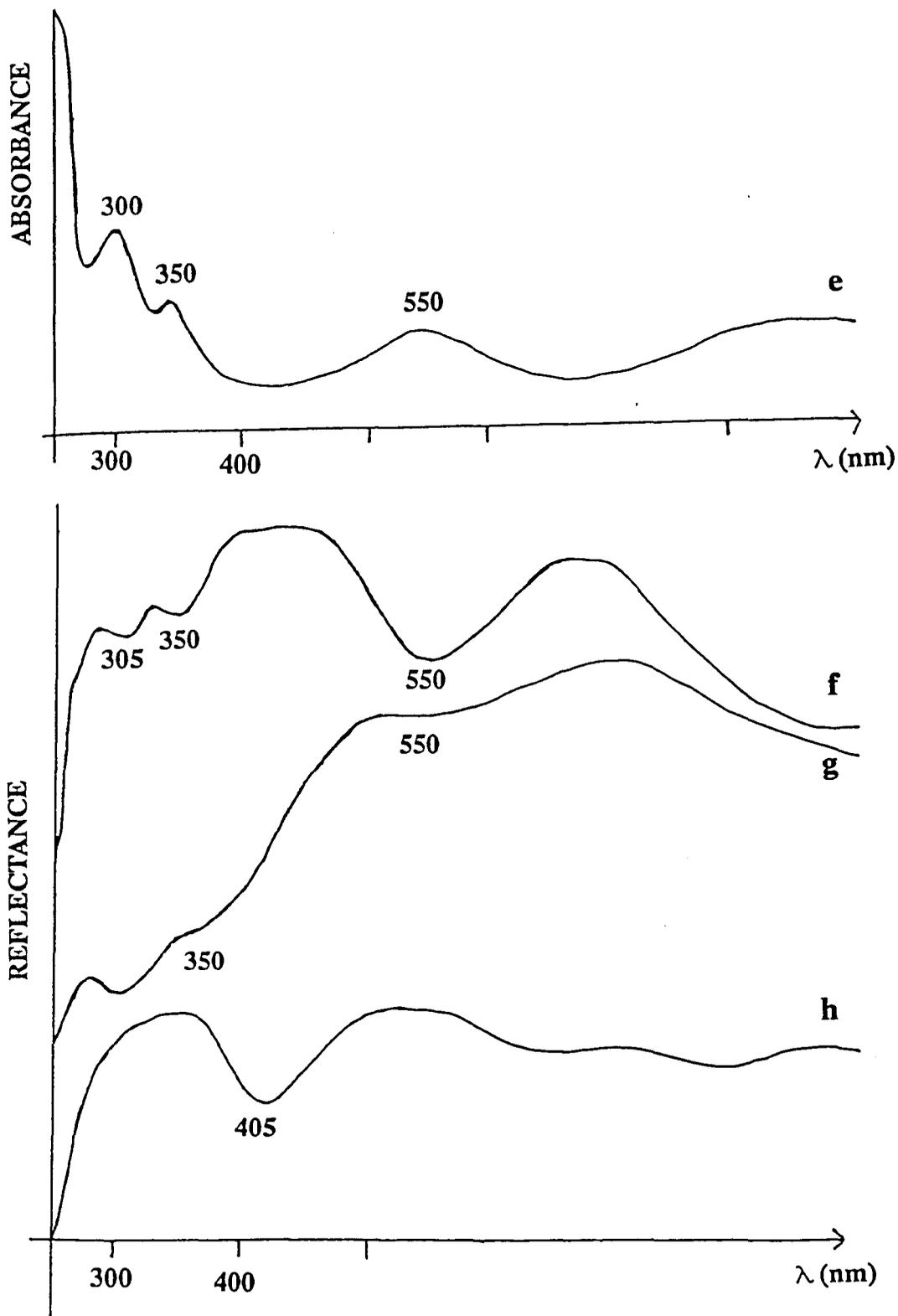


Figure I.27.

Spectres de réflectance diffuse en UV-Visible d'alumine imprégnée par des solutions à base de complexes du nickel  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et  $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$ : e, f, g, h. Ni4En solution d'imprégnation, solide humide, séché, calciné.

Il apparaît donc que l'ajout d'En ne modifie pas la nature des entités supportées. A une teneur de 4 % en poids, l'évolution des entités à base de nickel est différente de celle des entités à base de cobalt.

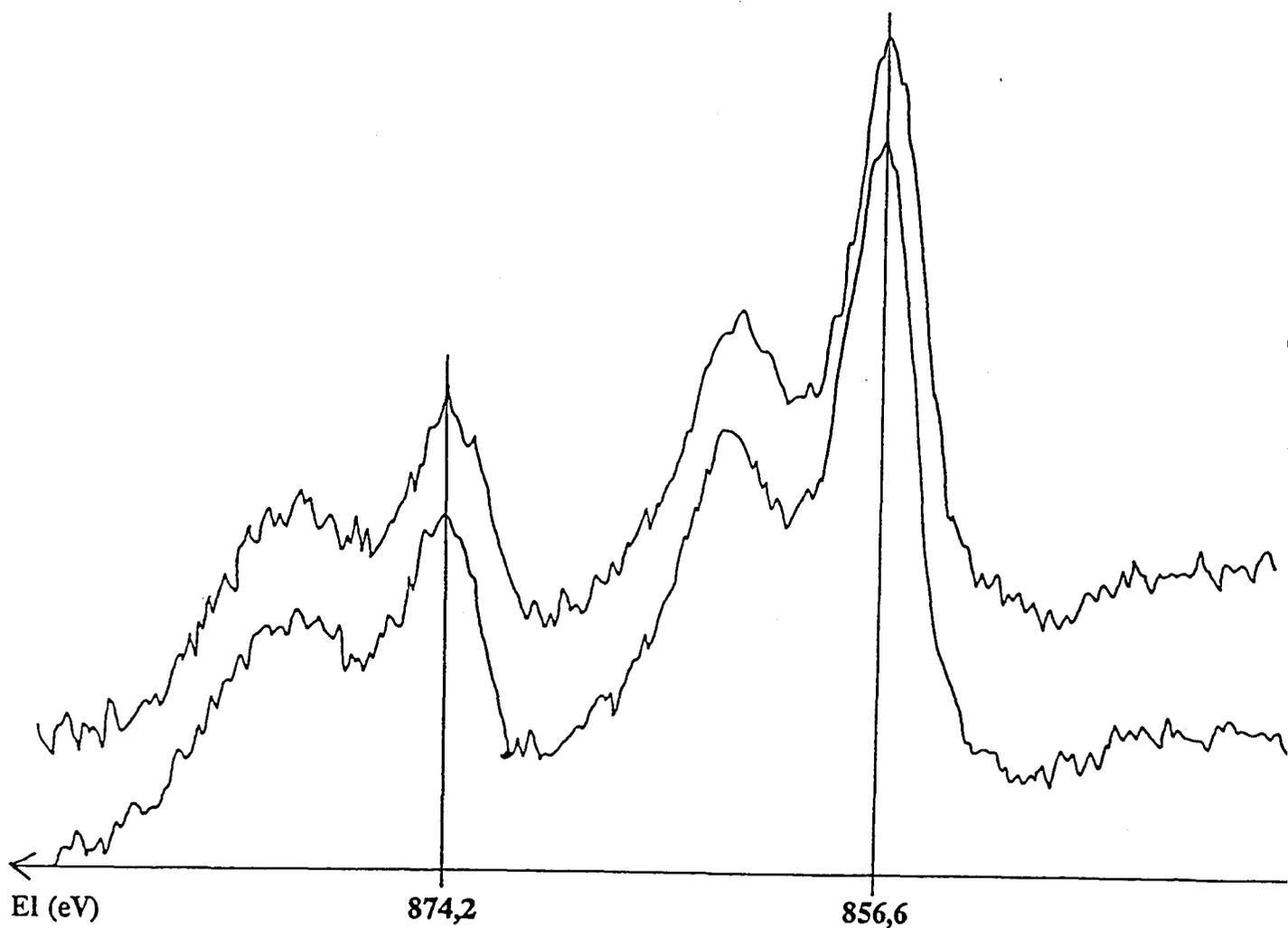
La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X permet de caractériser les deux environnements du nickel alors qu'elle ne l'autorise pas dans le cas du cobalt (7). Elle confirme la présence majoritaire de nickel en sites octaédriques ( $E_i = 856,5$  eV) puisque le pic du  $Ni_{tet}$  n'est pas observé (Figure I.28.). Les pics de l'oxyde NiO massif (pics à 854 et 872,5 eV) ne sont pas mis en évidence. Les rapports de surface Ni/Al montrent que le nickel est bien dispersé dans le support.

Au vu de tous ces résultats, il est impossible de conclure sur l'éventuelle présence de NiO très dispersé à la surface du support comme cela a pu être mentionné par Abart et al. (39).

#### C.IV. Précurseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Lors de la préparation de ce type de précurseur aux hautes teneurs en Mo et Co, on observe généralement la formation de molybdates de cobalt. L'emploi d'En permet d'augmenter la solubilité du Mo et de préparer des solutions à base de Co en milieu basique. Dans ce cas, le complexe du cobalt est stable jusqu'à 200°C lorsqu'il est déposé sur l'alumine. L'emploi d'En devrait donc permettre de préparer par imprégnation à sec des précurseurs oxydes à hautes teneurs en Mo et Co.

Plusieurs séries de catalyseurs ont été préparées, en une ou deux étapes, avec ou sans agent complexant. La préparation d'une solution d'imprégnation à pH naturel contenant des quantités importantes de cobalt et de molybdène est impossible à cause des problèmes de solubilité des sels correspondants. Si on chauffe le milieu, une solution sursaturée peut être préparée mais lors de l'imprégnation on observe le dépôt d'un précipité sur les particules d'alumine et le spectre SRD de l'échantillon est caractéristique de l'oxyde libre CoMoO<sub>4</sub> (Figure I.29.) (8). La comparaison entre imprégnation à pH basique (En) et pH naturel ne peut donc se faire pour les synthèses en une seule étape à haute teneur en élément déposé. Il est également impossible de préparer une solution [H<sub>2</sub>O-Co-Mo-NH<sub>4</sub>OH] puisque le cobalt précipite sous la forme d'hydroxydes.



Catalyseur	nNi/nAl masse *10 <sup>2</sup>	nNi/nAl SPX *10 <sup>2</sup>	nNi/nm <sup>2</sup>	EiNi2p3/2 (eV)	EiNi2p1/2 (eV)
Ni4	3	4	0,9	856,6	874,2
Ni4En	3	4	0,9	856,4	874,2

Figure I.28.

(a) Spectres SPX du niveau 2p du Nickel: a. Ni4, b. Ni4En.

(b) Energie de liaison du Ni2p et rapport atomique de surface nNi/nAl pour ces systèmes.

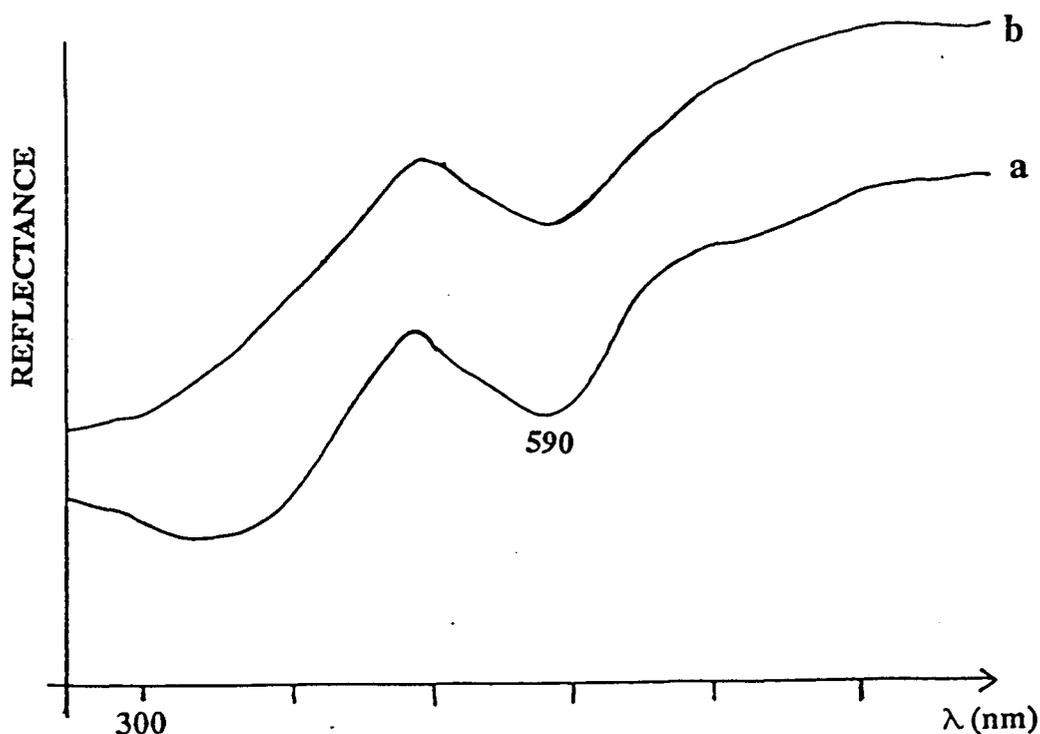


Figure I.29.

Spectres de réflectance diffuse en UV-Visible de divers composés: a.  $\text{CoMoO}_4$ , b.  $0,28\text{CoMo}_{20}$  (préparé par chauffage de la solution d'imprégnation).

#### C.IV.1. Préparation par imprégnation à pH contrôlé.

Les expériences d'imprégnation simultanée à l'équilibre montrent que la quantité de Co adsorbé n'est pas influencée par la présence de molybdène dans la solution d'imprégnation quel que soit son pH. Ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence une interaction directe en solution des entités à base de Mo et de Co induisant la formation d'une espèce qui s'adsorberait directement (Tableau I.5.).

Temps de contact entre solution d'imprégnation et support: 8 heures				
Solution d'imprégnation	pH	Solution de rinçage	% poids Co irréversible	% poids Mo irréversible
H <sub>2</sub> O + Co + Mo	6	H <sub>2</sub> O	0,8	9
H <sub>2</sub> O + Co + Mo + En	10	H <sub>2</sub> O	0,9	1,2
H <sub>2</sub> O + Co + Mo + En	10	H <sub>2</sub> O + En	0,9	1

Tableau I.5.

**Imprégnation avec excès: quantité de cobalt et de Mo adsorbés irréversiblement sur l'alumine en fonction des conditions opératoires.**

#### C.IV.2. Préparation par imprégnation à sec.

La solution de pH 9,5 est préparée en ajoutant à une solution [H<sub>2</sub>O-Mo-En] le sel de cobalt dilué dans l'eau. L'ajout est fait lentement afin d'éviter une précipitation.

Le spectre UV-Visible de la solution d'imprégnation [H<sub>2</sub>O-Co-Mo-En] (préparée pour une teneur en poids de MoO<sub>3</sub> de 20 %) caractérise le complexe Co(En)<sub>3</sub><sup>3+</sup> (Figure I.30.).

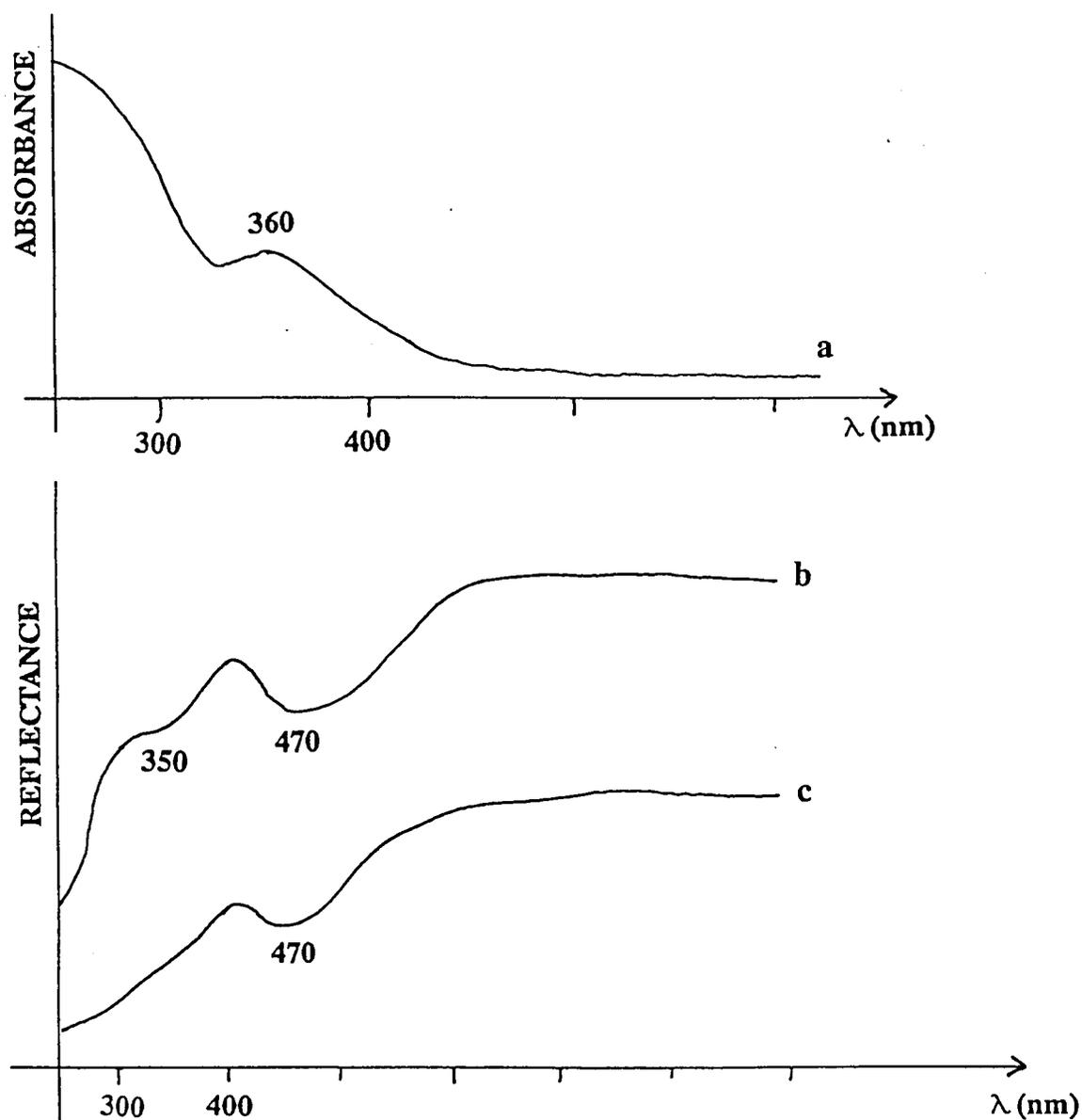


Figure I.30.

Spectres UV-Visible d'un échantillon d'alumine imprégnée par une solution [H<sub>2</sub>O-Co-Mo-En]: a. solution [H<sub>2</sub>O-Co-Mo-En], b. solide humide, c. solide séché.

La spectroscopie Raman ne permet pas de caractériser les espèces à base de cobalt, mais confirme la présence du monomère MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (raie à 896 cm<sup>-1</sup>) (Figure I.31). La raie à 1044 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de l'ion nitrate.

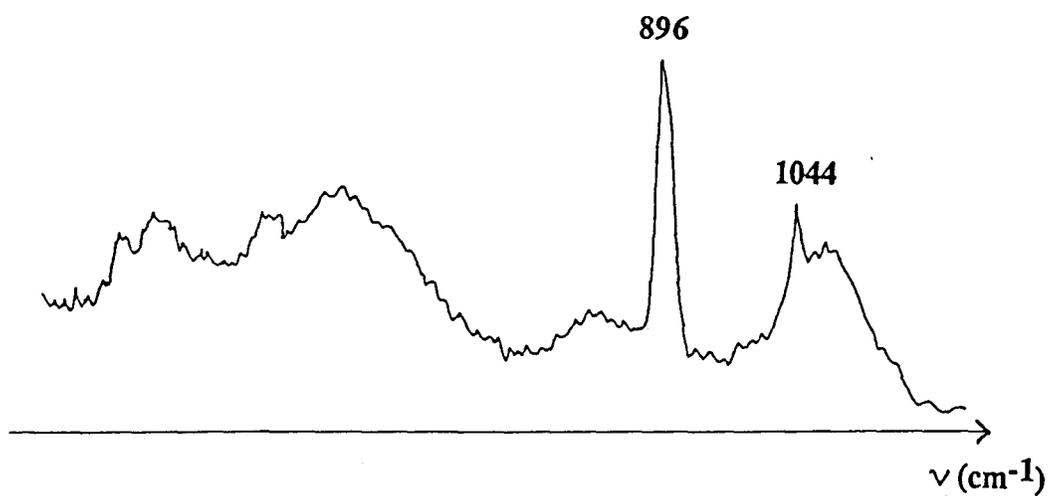


Figure I.31.

Spectre Raman d'une solution [H<sub>2</sub>O-Co-Mo-En].

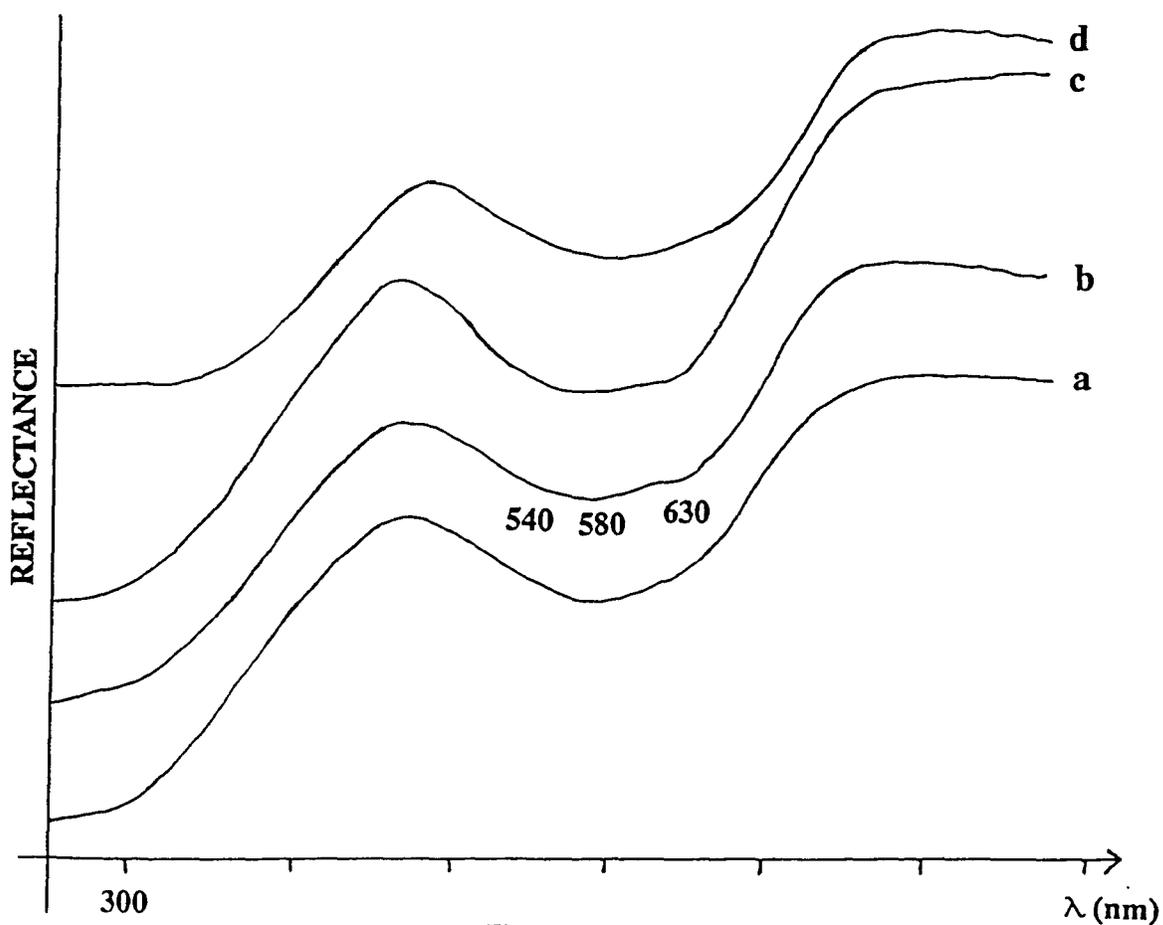


Figure I.32.

Spectres de réflectance diffuse en UV-Visible d'échantillons d'alumine imprégnée par une solution [H<sub>2</sub>O-Co-Mo-En] et calcinés: a. 0,28CoMo14, b. 0,28CoMo14En, c. 0,28CoMo20En, d. 0,28CoMo30En.

L'évolution de ces entités lors des différentes étapes de la préparation peut être caractérisée par spectroscopie de réflectance diffuse en UV-Visible (Figure I.31.). Les spectres de l'échantillon 0,28CoMo20En caractérisent la même évolution des entités à base de cobalt que celle précédemment décrite pour le système CoEn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'absorption intense à 300 nm est typique des espèces polymolybdates (4). A 30 % en poids de MoO<sub>3</sub>, on ne met pas en évidence de CoMoO<sub>4</sub> par SRD sur le précurseur calciné lorsque la préparation est faite avec En (Figure I.32.). La comparaison à isoteneur avec un échantillon préparé à partir d'une solution sans complexant n'a pu se faire qu'à 14 % en poids de MoO<sub>3</sub>. Les spectres des solides 0,28CoMo et 0,28CoMoEn calcinés sont identiques.

Les spectres Raman des solides CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinés et remis à l'air présentent tous une raie à 950 cm<sup>-1</sup>, analogue à celle observée pour les précurseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure I.33.). Celle-ci est caractéristique de la phase polymolybdate bidimensionnelle hydratée, résultat en accord avec les observations en UV-Visible. Cependant, à teneur élevée, une raie fine à 938 cm<sup>-1</sup> attribuable à l'existence de la phase (a) CoMoO<sub>4</sub> est observable sur la raie large des phases précitées (8). Cependant, la section efficace de diffusion Raman de ce composé défini par rapport à celle des phases oxomolybdates supportées permet de supposer que cette dernière est l'entité majoritaire. De plus, la formation de molybdate de cobalt n'est pas mise en évidence par DRX (contrairement à Van Veen et al. (29)) ce qui signifie que CoMoO<sub>4</sub> est présent en très faible quantité ou sous forme de nanocristaux comme l'ont proposé Yokoyama et al. (41).

L'existence sur ces catalyseurs CoMo à l'état oxyde d'un hétéropolyanion a parfois été suggéré. Cependant, aucune technique n'a permis sa mise en évidence directe. Par spectrométrie Raman, cette interaction peut être caractérisée indirectement. En effet, la deshydratation des catalyseurs CoMo induit un glissement de la raie caractéristique de la phase polymolybdate. Les spectres Raman des catalyseurs deshydratés sont caractéristiques d'une interaction du Co avec la phase polymolybdate. Par référence à la littérature, le cobalt impliqué dans cette phase est en sites octaédriques près de la surface du support (24).

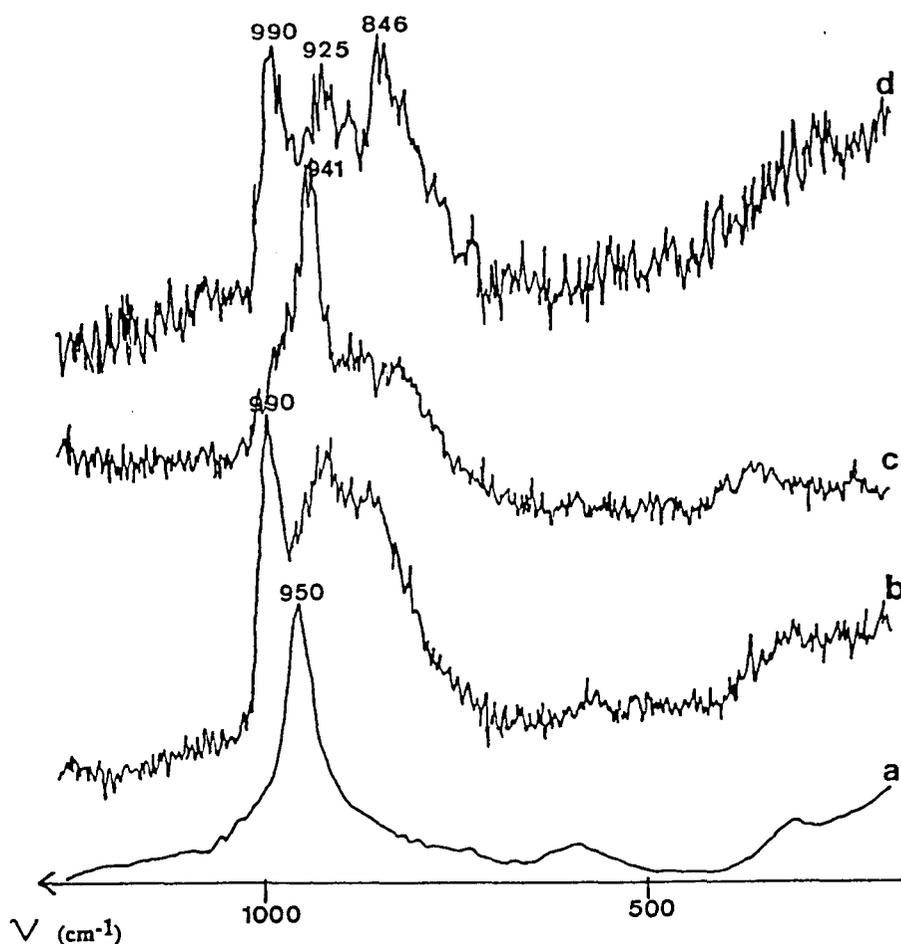


Figure I.33.

Spectres Raman à différentes puissances laser de catalyseurs CoMo calcinés: a. 0,28CoMo20En (P=100 mW), b. 0,28CoMo20En (P=600 mW), c. 0,28CoMo30En (P=100 mW), d. 0,28CoMo30En (P=600 mW).

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X de divers catalyseurs de type  $r\text{CoMoX(En)}$  (Tableaux I.6, I.7 et figure I.20.) montre que la dispersion du molybdène n'est pas modifiée par ajout de cobalt. Les rapports Co/Al montrent que le cobalt est bien dispersé jusqu'aux hautes teneurs. Les valeurs  $E_{\text{Co}2p_{3/2}} - E_{\text{Mo}3d_{5/2}}$  (différence entre énergie de liaison du niveau  $2p_{3/2}$  du cobalt et énergie de liaison du niveau  $3d_{5/2}$  du molybdène),  $E_{\text{Co}2p_{3/2}} - E_{\text{Co}2p_{1/2}}$ ,  $E_{\text{Co}2p_{3/2}} - E(\text{sat})$  (différence entre énergie de liaison du pic principal du niveau  $2p_{3/2}$  du cobalt et énergie de liaison de son pic satellite),  $E_{\text{Co}2p_{1/2}} - E(\text{sat})$  croissent de façon régulière lorsque les teneurs en métaux augmentent et se rapprochent à 30 % en poids de  $\text{MoO}_3$  de celles obtenues pour le composé

CoMoO<sub>4</sub> indiquant que l'interaction entre les deux éléments est de plus en plus forte sans formation de molybdate de cobalt massique. Ces résultats rejoignent donc les observations faites en Raman à savoir que l'on tend vers une teneur limite pour laquelle la synthèse de tels catalyseurs est possible sans formation de CoMoO<sub>4</sub>. L'ajout d'un agent complexant permet donc de préparer un précurseur oxyde 0,28CoMo30En homogène correspondant à 5,2 atomes de molybdène par nm<sup>2</sup>.

En général lorsqu'on prépare un catalyseur CoMo, l'oxyde CoMoO<sub>4</sub> se forme à la surface du support à partir de 14 % en poids de MoO<sub>3</sub> (29). Les auteurs attribuent ce phénomène à la formation d'un précipité de surface, précurseur de l'oxyde libre. Sur l'alumine utilisée dans ce travail, on met également en évidence ce problème dès 14 % en poids de MoO<sub>3</sub> lorsque le solide est préparé sans amine. Le solide 0,28CoMo14 préparé sans En présente une hétérogénéité qui est confirmée par SPX. On observe en effet selon les extrudés analysés que les grandeurs ECo2p<sub>3/2</sub>-EMo3d<sub>5/2</sub>, ECo2p<sub>3/2</sub>-E(sat), ECo2p<sub>1/2</sub>-E(sat) prennent des valeurs assez différentes et peuvent être identiques à celles obtenues pour CoMoO<sub>4</sub>.

Catalyseur	E <sub>Mo</sub> (eV)	nCo/nAl masse (*10 <sup>2</sup> )	nCo/nAl SPX (*10 <sup>2</sup> )	E <sub>Co</sub> (eV)
0,28CoMo14	233,3	2,5	3	781,6
0,28CoMo14	233,5	2,5	3	782
0,28CoMo14En	233,2	2,5	3,6	782
0,28CoMo20En	233,1	3,6	4,9	781,6
0,28CoMo30En	233,2	6,4	6,4	781,5
CoMoO <sub>4</sub> (a)	232,7			781,2
CoMoO <sub>4</sub> (b)	232,5			781

Tableau I.6.

Energie de liaison et rapports atomiques de surface du Mo et du Co pour divers systèmes oxydes de type CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalyseur	ECo2p3/2 - EMo3d5/2	ECo2p3/2 - ECo2p1/2	ECo2p3/2 - E(sat)	ECo2p1/2 - E(sat)
Co4	/	15,6	5	5,7
Co4En	/	15,8	5	5,5
0,28CoMo14	548,3	15,6	5,4	5,6
0,28CoMo14	548,5	15,6	6,2	6
0,28CoMo14En	548,8	15,4	5,2	5,6
0,28CoMo20En	548,7	15,8	5,8	5,8
0,28CoMo30En	548,3	16	6,8	6,2
CoMoO <sub>4</sub> (a)	548,5	16,2	6,7	6,4
CoMoO <sub>4</sub> (b)	548,5	16,2	6,3	6,3

Tableau I.7.

Caractéristiques spectrales du pic SPX du cobalt pour divers systèmes oxydes de type CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### C.IV.3. Systèmes calcinés préparés en deux étapes (Co avant ou après Mo).

Deux modes d'imprégnation sont utilisés: préimprégnation du cobalt ou préimprégnation du molybdène. L'étude a été conduite pour des teneurs de 20 et 30 % en poids de MoO<sub>3</sub> avec un rapport  $r=0,28$ , le cobalt étant introduit avec ou sans En.

Les spectres UV de ces solides sont caractéristiques du cobalt en sites tétraédriques (Figure I.34.). Seul le catalyseur Mo20En/0,28Co présente un épaulement à 750 nm due à la présence d'oxyde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La coloration hétérogène des extrudés (moitié bleu - moitié vert foncé) confirme d'ailleurs cette observation. La présence de ce composé dans ce précurseur est en accord avec la littérature (29). En effet, Van Veen et al. montrent que dans un catalyseur CoMo, lorsque le cobalt est préimprégné, la contribution du signal de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> au spectre Mössbauer de cet échantillon est d'environ 90 %. Lorsque le molybdène est préimprégné, ces mêmes auteurs n'observent pas le signal caractéristique de cet oxyde

mais n'affirment cependant pas que le catalyseur n'en contient pas. Notons que le solide 0,28Co/Mo20En présente également une certaine hétérogénéité au niveau de la couleur des extrudés. Quel que soit l'ordre d'imprégnation, l'En inhibe la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  après la calcination.

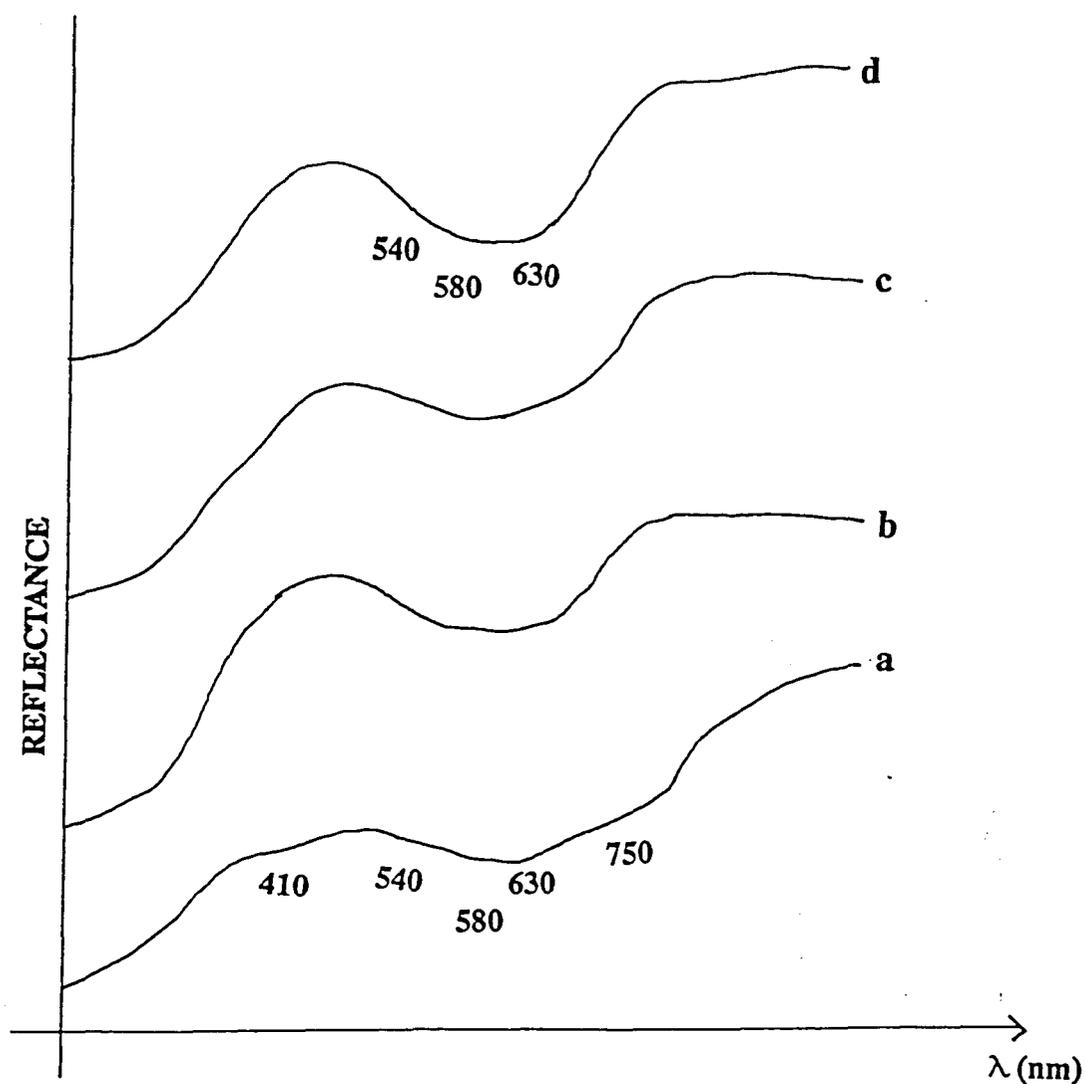


Figure I.34.

Spectres de réflectance diffuse en UV-Visible d'échantillons de catalyseurs calcinés préparés en deux étapes: a. Mo20En/0,28Co, b. Mo20En/0,28CoEn, c. 0,28Co/Mo20En, d. 0,28CoEn/Mo20En.

Les analyses de ces solides par SPX (Tableau I.8.) montrent qu'à 30 % en poids de  $\text{MoO}_3$  le rapport atomique de surface Co/Al est plus élevé lorsque le solide est préparé en deux étapes. Ceci confirme qu'on atteint aux alentours de 30 % la teneur limite pour

laquelle il est possible de synthétiser un catalyseur de ce type en une étape dans la mesure où on admet qu'il est plus facile de former l'oxyde  $\text{CoMoO}_4$  par imprégnation simultanée des deux éléments.

Catalyseur	ElMo (eV)	nCo/nAl SPX (*10 <sup>2</sup> )	ElCo (eV)
0,28Co/Mo20En	233,1	4,2	781,3
0,28CoEn/Mo20En	233	5	781,5
Mo20En/0,28Co	233,2	5,1	781,4
Mo20En/0,28CoEn	233,1	4,6	781,8
0,28CoEn/Mo30En	233,1	7,7	781,5

Tableau I.8.

Energie de liaison et rapports atomiques de surface du Mo et du Co pour divers systèmes oxydes de type  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  imprégné en deux étapes.

### C.V. Précurseurs $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En raison des similitudes entre le nickel et le cobalt, l'étude comparative de catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a été entreprise.

Si la formation d'un hétéropolyanion à base de Ni et Mo a parfois été suggérée (44), l'étude par spectroscopie Raman d'un catalyseur 0,28NiMo20En (Figure I.35.) ne permet pas de mettre en évidence un tel composé. Le spectre présente une raie large à  $970\text{ cm}^{-1}$  attribuable à une phase polymolybdate adsorbée. La raie principale des phases (a) ou (b)  $\text{NiMoO}_4$  (8) n'est pas observée.

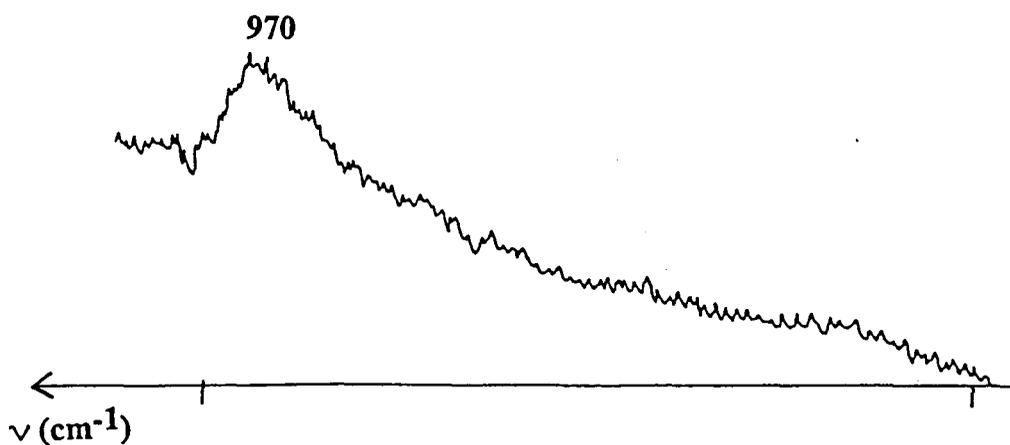


Figure I.35.

Spectre Raman d'un catalyseur 0,28NiMo20En calciné.

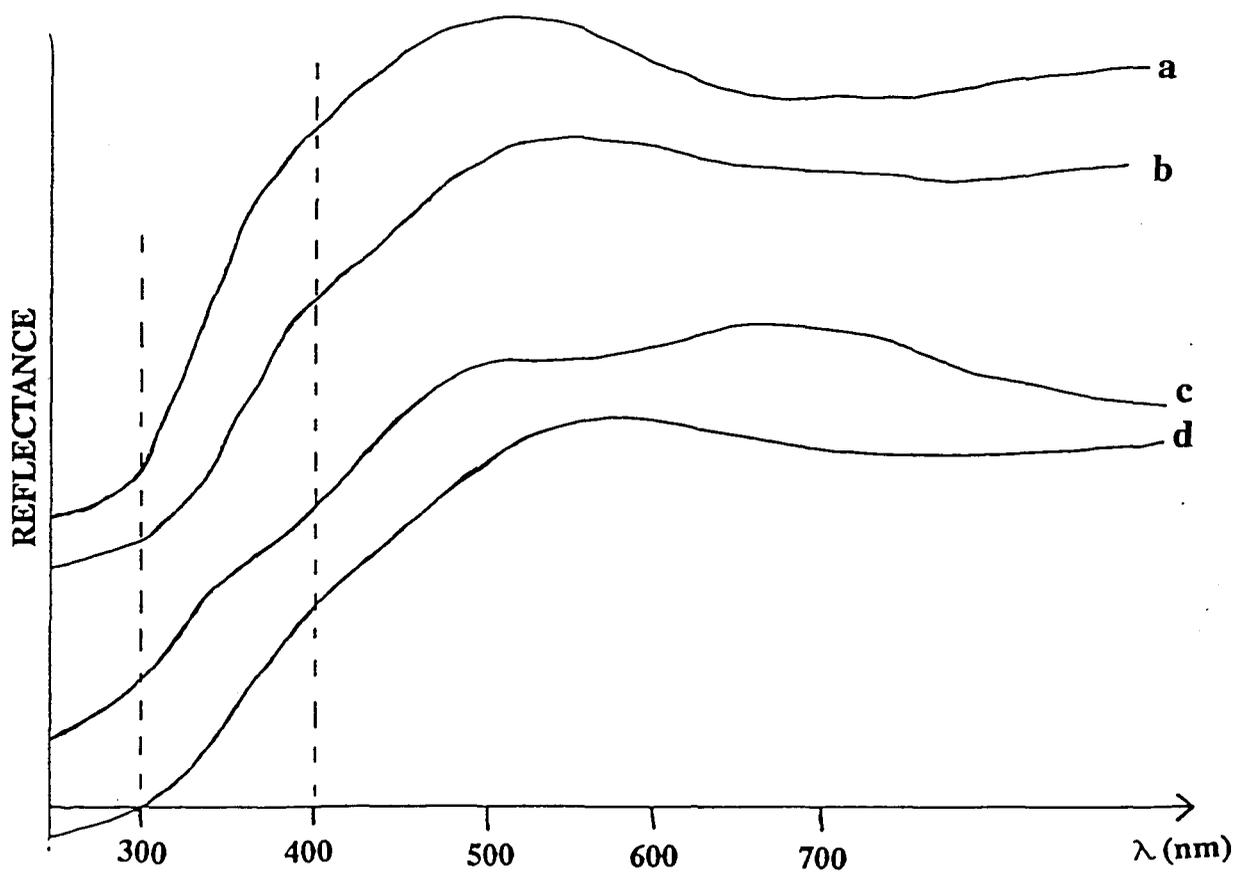


Figure I.36.

Spectres de réflectance diffuse en UV-Visible d'échantillons de catalyseurs à base de nickel: a, b, 0,28Ni-Mo14 séché, calciné; c, d, 0,28NiMo14En séché, calciné.

L'analyse par SPX des catalyseurs 0,28NiMo14, 0,28NiMo14En et 0,28NiMo20En confirme le résultat précédent et montre l'existence de nickel en sites octaédriques (Tableau I.9.).

Les spectres de réflectance diffuse en UV-Visible des solides 0,28NiMo14En et 0,28NiMo14 séchés et calcinés caractérisent la même évolution des entités à base de nickel que celle précédemment décrite pour les systèmes Ni4En et Ni4 (Figure I.36.). La composante intense observée à 300 nm due au molybdène masque partiellement la raie caractéristique du Ni<sub>Oct</sub>. La spectroscopie UV-Visible ne permet pas de mettre en évidence un effet de l'En sur la préparation de ces précurseurs NiMo.

Catalyseur	nMo/nAl masse *10 <sup>2</sup>	IMo/IAI SPX	nNi/nAl masse *10 <sup>2</sup>	nNi/nAl SPX *10 <sup>2</sup>	EIMo (eV)	EINi2p <sub>1/2</sub> (eV)
0,28NiMo14	6	1,3	2,5	3	233,4	874,2
0,28NiMo14En	6	1,15	2,5	3,3	233,2	874,3
0,28NiMo20En	9,3	1,8	3,6	3,8	232,8	874

Tableau I.9.

Rapports atomiques théoriques et de surface du Mo et du Ni et énergie de liaison du Mo et Ni dans divers systèmes de type NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pour les teneurs utilisées lors de la préparation des systèmes NiMo, l'ajout d'En dans la solution d'imprégnation n'induit aucune modification caractérisable par Raman, SPX ou spectroscopie UV-Visible. Cependant la préparation d'un système NiMo20 n'est pas possible sans l'amine. Il appartient à la partie suivante, qui s'intéresse à la caractérisation des phases actives sulfurées, de confirmer les observations faites sur les précurseurs oxydes.

## D. CARACTERISATION DES CATALYSEURS SULFURES.

### D.I. Précurseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

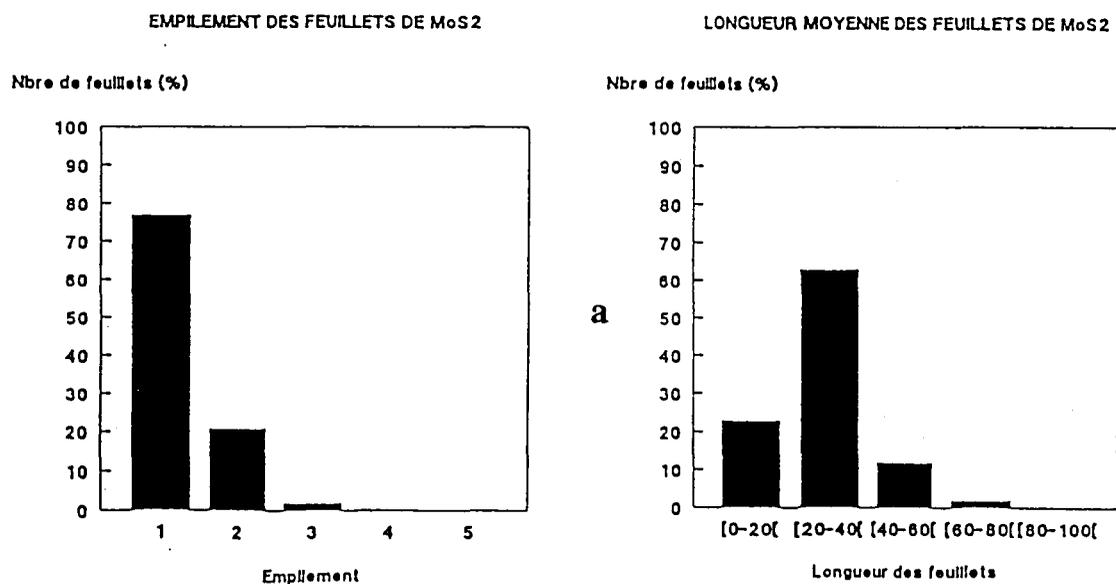
#### D.I.1. Etude en SPX.

Les spectres SPX du niveau 3d du molybdène caractérisent un élément de degré 4 en environnement soufre (E<sub>l</sub> = 229 eV) pour tous les catalyseurs étudiés dans ce travail et la dispersion n'est pas modifiée (Figure I.20.).

L'ajout d'En dans la solution d'imprégnation n'influence ni la formation de disulfure de molybdène, ni sa dispersion.

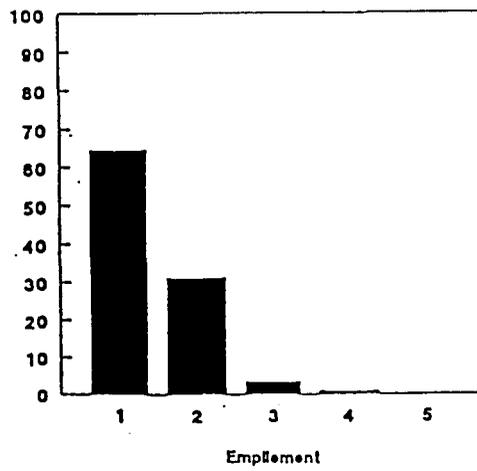
#### D.I.2. Etude en METHR.

La figure I.37. représente la distribution des feuillets de MoS<sub>2</sub> par empilement ou longueur pour des catalyseurs non promus. Lorsque la teneur en Mo augmente, l'empilement est peu affecté ( $1,4 < N_{\text{moy}} < 1,5$ ). A 30%, on observe quelques cristallites de grandes dimensions, mais la longueur moyenne observée des feuillets n'augmente pas ( $L_{\text{moy}} = 33 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 14 \text{ \AA}$ ) lorsque la teneur varie de 14 à 30 %.



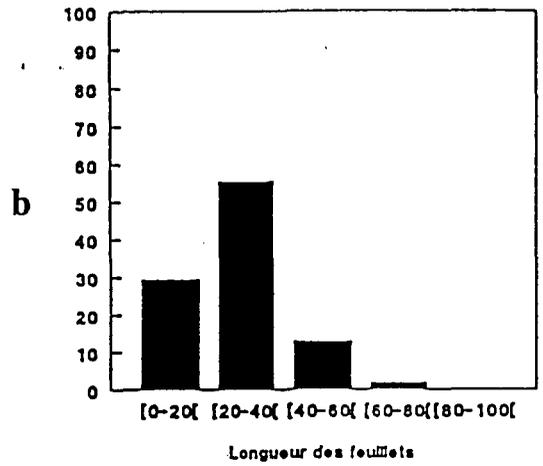
EMPLÈMENT DES FEUILLETS DE MoS<sub>2</sub>

Nbre de feuillets (%)

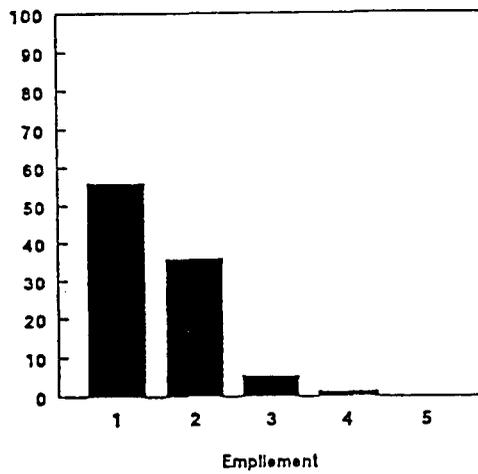


LONGUEUR MOYENNE DES FEUILLETS DE MoS<sub>2</sub>

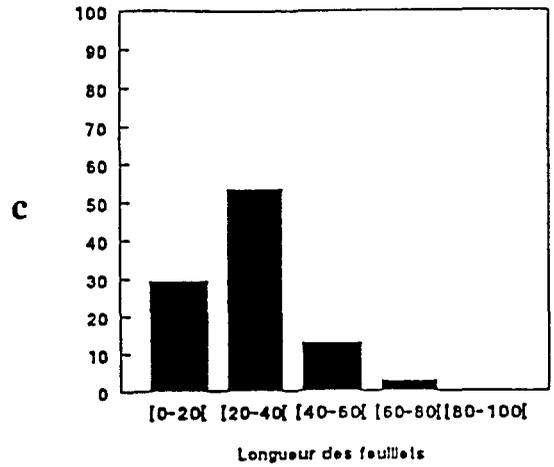
Nbre de feuillets (%)



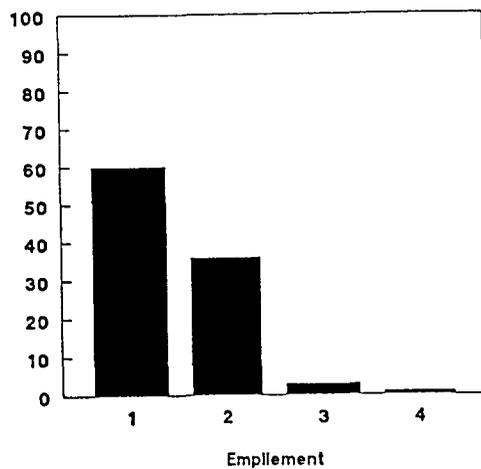
Nbre de feuillets (%)



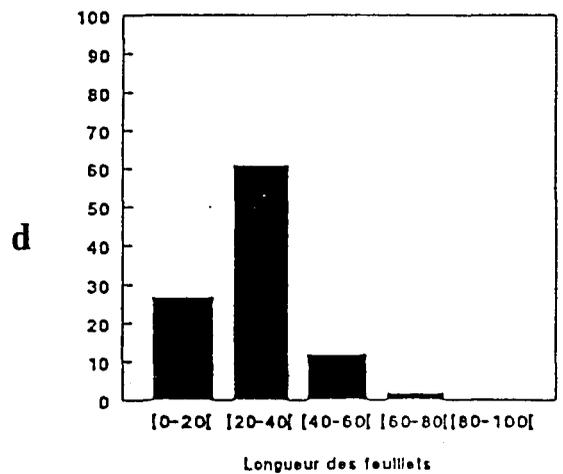
Nbre de feuillets (%)



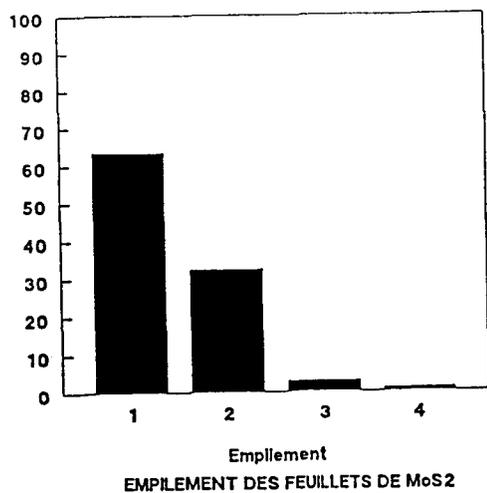
Nbre de feuillets (%)



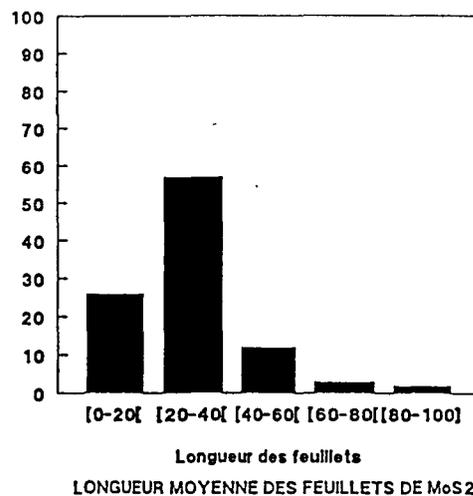
Nbre de feuillets (%)



Nbre de feuillets (%)

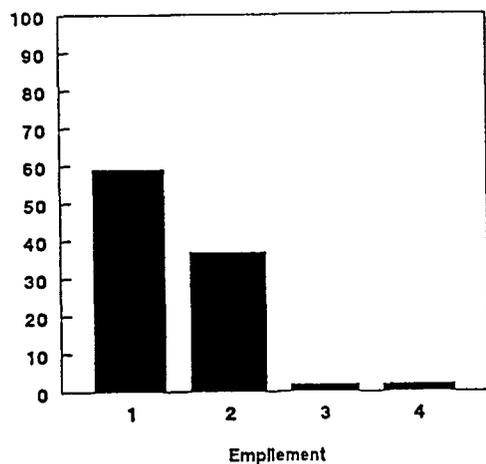


Nbre de feuillets (%)

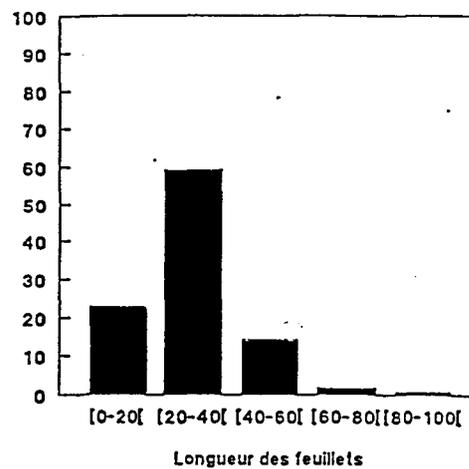


e

Nbre de feuillets (%)

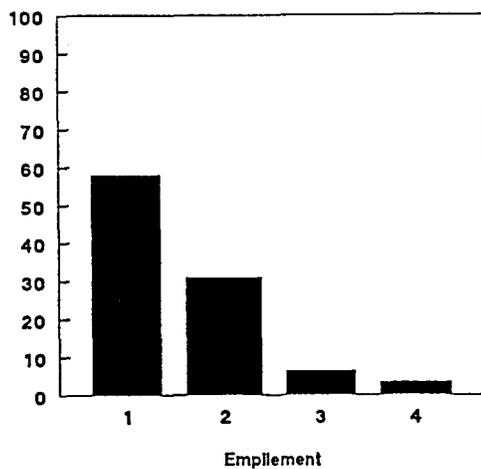


Nbre de feuillets (%)

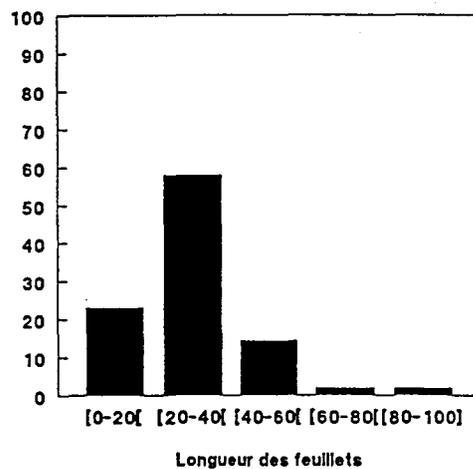


f

Nbre de feuillets (%)



Nbre de feuillets (%)



g

Figure I.37.

Histogrammes de distribution des feuillets de MoS<sub>2</sub> par empilement et par intervalle de longueur pour divers catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré: a. Mo14, b. Mo14En, c. Mo20, d. Mo20En, e. Mo30En, f. CoMo20En, g. CoMo30En.

### D.I.3. Etude en HDS du thiophène.

Les résultats en HDS du thiophène (Tableau I.10.) indiquent que l'activité augmente par gramme de catalyseur avec la teneur en molybdène lorsque le catalyseur a été préparé avec En. Toutefois cela correspond à une diminution de l'activité par atome de Mo lorsqu'on passe de 14 à 30 %.

La diminution de l'activité du catalyseur Mo30 est corrélable à l'existence, sur le précurseur oxyde, de l'oxyde MoO<sub>3</sub>.

Catalyseurs	Activité HDS thiophène (% conversion)
Mo14	4,9
Mo20	6,0
Mo30	4,9
Mo14En	5,2
Mo20En	6,1
Mo30En	7,0

Tableau I.10.

Activité en HDS du thiophène (% de conversion) de catalyseurs de type Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## D.II. Catalyseurs Co - CoMo.

### D.II.1. Etude en SPX.

L'existence d'une phase CoMoS a été prouvée par spectroscopie Mössbauer (66). Cependant, Topsoe et al ont montré à partir de caractérisations par SPX de composés modèles à base de cobalt (supportés et non supportés), qu'il était possible de caractériser le Co en position de décoration dans la phase sulfure (Tableau I.11.) (69).

Echantillon	ECo-EMo (eV)	ECo-ES (eV)	Concentrations relatives du Co dans les différentes phases déterminée par MES (%)		
			Co:Al	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	CoMoS
Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>		616,2	0	100	0
CoMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	550,2	617	0	0	100
Co/MoS <sub>2</sub> (0,063)	550,1	617	0	0	100
Co/MoS <sub>2</sub> (0,50)	549,7	616,4	0	77	23
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,27)	550,2	617	9	0	91
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,53)	550,1	617	12	6	82

Tableau I.11.

Caractéristiques spectrales SPX des entités à base de cobalt en fonction de leur nature (déterminée par Spectrométrie d'Émission Mossbauer).

Les auteurs observent deux tendances:

- une série d'échantillons où Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> est l'entité majoritaire, et pour lesquels les différences  $E_I(\text{Co}2p_{3/2})-E_I(\text{S}2p)$  et  $E_I(\text{Co}2p_{3/2})-E_I(\text{Mo}3d)$  sont respectivement de 616,2 et 549,7 eV.

Les auteurs observent deux tendances:

- une série d'échantillons où  $\text{Co}_9\text{S}_8$  est l'entité majoritaire, et pour lesquels les différences  $E(\text{Co}2p_{3/2})-E(\text{S}2p)$  et  $E(\text{Co}2p_{3/2})-E(\text{Mo}3d)$  sont respectivement de 616,2 et 549,7 eV.
- une série d'échantillons où la phase  $\text{CoMoS}$  est majoritaire et pour lesquels les différences  $E(\text{Co}2p_{3/2})-E(\text{S}2p)$  et  $E(\text{Co}2p_{3/2})-E(\text{Mo}3d)$  sont respectivement de 617 et 550,2 eV.

Une série d'échantillons sulfurés a été analysée et leurs caractéristiques spectrales ont été reportées tableaux I.12 et I.13, à savoir les énergies de liaison de  $\text{Mo}3d$ , de  $\text{Co}2p$  et de  $\text{S}2p$ , les différences entre ces énergies, mais également la largeur à mi-hauteur du pic SPX du niveau  $2p_{3/2}$  du cobalt (FWHM). La largeur à mi-hauteur d'un pic est fonction du nombre d'espèces et de leurs concentrations respectives.

On observe que le taux de sulfuration du molybdène des solides préparés avec En n'évolue pas par rapport au catalyseurs non promus.

Pour tous les catalyseurs promus étudiés, les différences  $E(\text{Co}2p_{3/2})-E(\text{Mo}3d_{5/2})$  et  $E(\text{Co}2p_{3/2})-E(\text{S}2p)$  sont respectivement égales à 550,2 eV et 617,1 eV. L'entité majoritaire observée dans la phase sulfurée, et ce quel que soit le mode de préparation utilisé, est donc la phase  $\text{CoMoS}$ .

Pour deux systèmes préparés avec la même séquence d'imprégnation, par exemple  $\text{Mo}_{20}\text{En}/0,28\text{CoEn}$  et  $\text{Mo}_{20}\text{En}/0,28\text{Co}$ , la largeur à mi hauteur du pic SPX du  $\text{Co}2p_{3/2}$  est toujours plus faible pour les catalyseurs préparés à partir du complexe  $\text{Co}(\text{En})_3^{3+}$ . La comparaison de catalyseurs imprégnés en une étape avec ou sans En n'est possible qu'à une teneur en poids de  $\text{MoO}_3$  de 14 % puisqu'il n'est pas possible de préparer les solides à teneurs supérieures 0,28 $\text{CoMo}_{20}$  et 0,28 $\text{CoMo}_{30}$ . Cependant, un effet de charge dans le spectromètre élargissant le pic n'a pas permis cette comparaison. On remarque également que la largeur à mi-hauteur du pic SPX des catalyseurs imprégnés en une étape est faible quelle que soit la teneur en molybdène. L'emploi d'En permet donc d'optimiser la distribution du cobalt dans la phase sulfure a des teneurs élevées en métaux.

Catalyseur	ElMo (eV)	ElCo (eV)	nCo/nAl SPX *10 <sup>2</sup>	Taux sulf Mo (%)
Mo20En	229			81
Co4	/	778,6	3,7	/
Co4En	/	778,8	3,5	/
0,28CoMo14	229,1	779	2,5	79
0,28CoMo14En	229,2	779		
0,28CoMo20En	229	779	5,2	80
0,28CoMo30En	229	779,1	8,3	81
Mo20En/0,28CoEn	228,9	779,3	4,8	
Mo20En/0,28Co	228,9	779,4	5	
0,28CoEn/Mo20En	228,9	779,4	5	
0,28Co/Mo20En	229	779,2	4	
0,28CoEn/Mo30En	229	779,2	8,5	

Tableau I.12.

Energie de liaison et rapports atomiques de surface du Mo et du Co pour divers systèmes sulfurés de type CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La dispersion du Co dans les catalyseurs sulfurés est également un facteur permettant de différencier les imprégnations à pH basique et neutre: en effet on observe après sulfuration une diminution de la dispersion du Co pour les solides Co4En, Co4, 0,28CoMo14 tandis que celle des catalyseurs 0,28CoMo14En, 0,28CoMo20En et 0,28CoMo30En tend à augmenter. Ce résultat montre que le cobalt est probablement impliqué en proportion plus importante dans l'entité de surface CoMoS pour les système CoMoEn. Les effets observés sont plus faibles pour les catalyseurs imprégnés en deux étapes. Seul le système 0,28CoEn/Mo30En voit ses atomes de cobalt redispersés après sulfuration.

Catalyseur	FWHM Co2p <sub>3/2</sub> (eV)	ECo2p <sub>3/2</sub> - EMo3d <sub>5/2</sub>	ECo2p <sub>3/2</sub> - ECo2p <sub>1/2</sub>	ECo2p <sub>3/2</sub> - ES2p
Co4	5,6	/	15	616,5
Co4En	6,7	/	15	616,5
0,28CoMo14	2,6	549,9	15	617
0,28CoMo14En		549,8	15	617,1
0,28CoMo20En	2,6	550	15	617,1
0,28CoMo30En	2,4	550,1	15	617
Mo20En/0,28CoEn	3,8	550,4	15,2	617,1
Mo20En/0,28Co	4,3	550,5	15,4	617,2
0,28CoEn/Mo20En	2,4	550,5	15	617,3
0,28Co/Mo20En	2,7	550,2	14,8	617,1
0,28CoEn/Mo30En	2,3	550,1	14,8	617,1

Tableau I.13.

Caractéristiques spectrales du pic SPX du cobalt pour divers systèmes sulfurés de type CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La comparaison des solides Co4En et Co4 sulfurés montre que: (a) L'énergie de liaison du pic SPX du cobalt ainsi que la différence E(Co2p<sub>3/2</sub>)-E(S2p) est caractéristique du composé Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. (b) La largeur à mi-hauteur du pic Co2p<sub>3/2</sub> est plus importante (1 eV) pour l'échantillon préparé avec l'En. Ceci est expliqué par la **figure I.38** où il apparaît clairement que ces pics comportent deux composantes, l'une due au sulfure massique Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> et l'autre caractéristique du cobalt en sites tétraédriques en environnement oxyde. Cependant, la proportion de Co<sub>tet</sub> est plus importante quand le solide est préparé avec l'amine. Inversement la proportion de Co sulfuré est plus importante quand le cobalt est imprégné sans En. Ceci peut être corrélé avec les études en SRD sur le précurseur oxyde qui montrent la présence de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Comme les dispersions du Co obtenues pour ces deux échantillons sulfurés sont identiques, on peut penser que le Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est formé au détriment des Co en sites tétraédriques. Ces observations montrent bien que deux effets possibles

peuvent être observés sur la largeur à mi-hauteur du pic SPX du niveau  $Co2p_{3/2}$  après analyse des catalyseurs sulfurés: (a) de petites variations peuvent être enregistrées et correspondent à la présence en quantité plus ou moins importante des phases  $CoMoS$  et  $Co_9S_8$ ; (b) des variations relativement importantes qui correspondent à la présence dans des proportions plus ou moins grandes de cobalt non sulfuré.

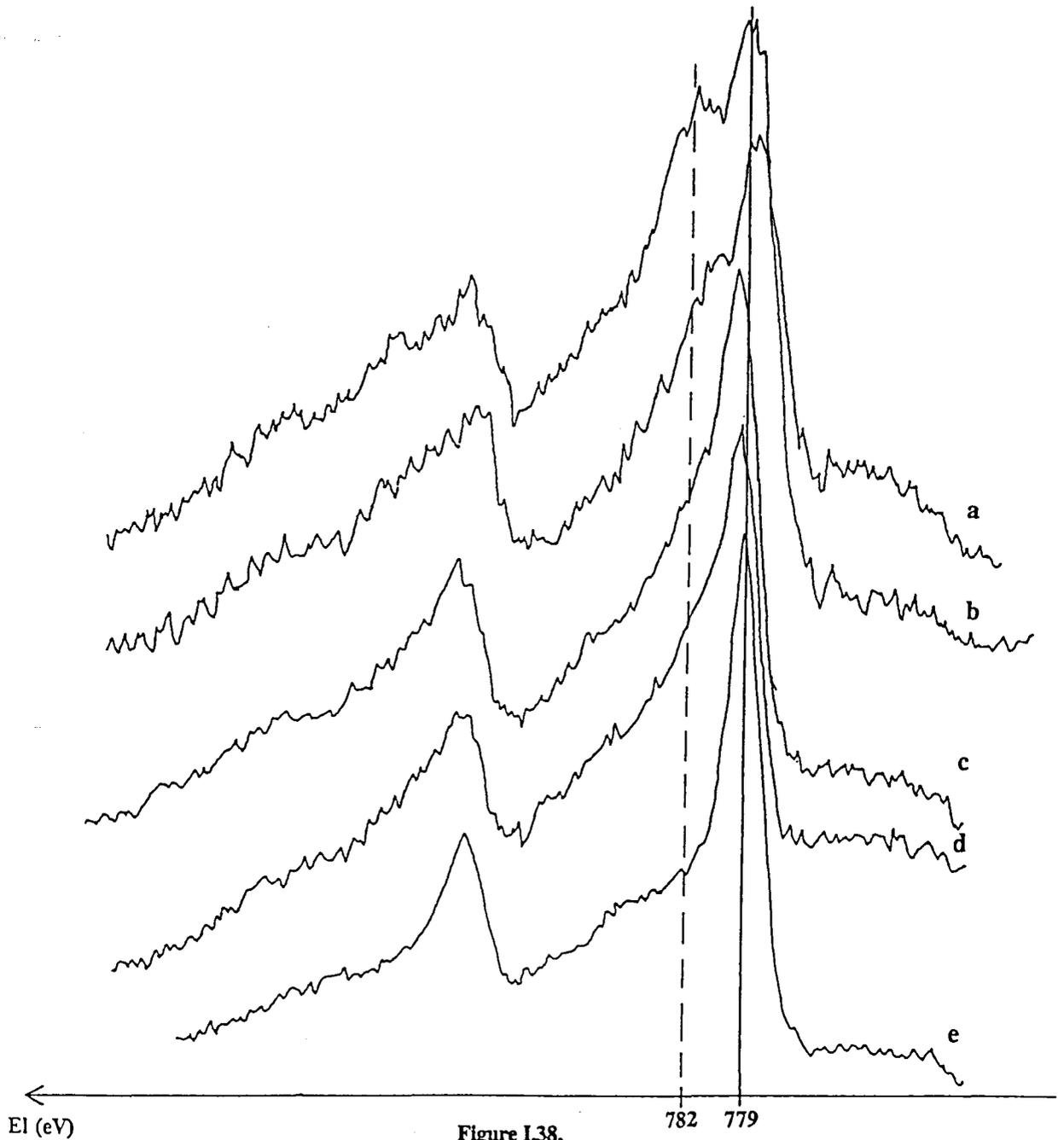


Figure I.38. Spectres SPX du niveau 2p du cobalt après analyse de catalyseurs de type  $CoMo/Al_2O_3$  sulfurés: a.  $Co_4En$ , b.  $Co_4$ , c.  $Mo_{20}En/0,28Co$ , d.  $Mo_{20}En/0,28CoEn$ , e.  $0,28CoMo_{30}En$ .

On constate qu'il y a peu de cobalt de type "CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>" lorsque les catalyseurs sont préparés par imprégnation simultanée ou par préimprégnation de molybdène. En effet l'assymétrie du pic du Co est faible (**Figure I.38.**). Pour les catalyseurs où le Co est préimprégné (avec ou sans En), la contribution due à ce type d'entité est plus importante mais reste inférieure à celle des solides de référence Co<sub>4</sub>En et Co<sub>4</sub>. Deux explications peuvent être envisagées: Soit l'imprégnation de solution MoEn fait ressortir du cobalt, soit une partie (non négligeable dans ce cas) des atomes de Co en sites tétraédriques participent à la décoration des pavés de MoS<sub>2</sub>. Ces deux hypothèses ont déjà été envisagées dans la littérature.

### D.II.2. Etude en METHR.

Les histogrammes de distribution sont semblables à ceux obtenus pour les catalyseurs non promus (**Figure I.37.**). L'ajout de cobalt ne modifie pas la morphologie de la phase active (longueur et empilement des feuillets) ( $N_{\text{moy}}=1,55$  et  $34 \text{ \AA} < L_{\text{moy}} < 35 \text{ \AA}$ ) contrairement à ce qui a été proposé dans la littérature (**122**). Par analogie avec les travaux de Bouwens et al. (**86**), on peut proposer que la phase active est majoritairement sous la forme CoMoS I.

### D.II.3. Etude en HDS du thiophène.

Quelle que soit la séquence d'imprégnation, simultanée ou successive, l'activité en HDS du thiophène des catalyseurs promus est toujours plus forte pour les échantillons préparés à partir du complexe Co(En)<sub>3</sub><sup>3+</sup> (**Tableau I.14.**). Le catalyseur 0,28CoEn/Mo30En est plus actif que le catalyseur 0,28CoMo30En. Ces résultats sont corrélables aux caractéristiques des pics SPX du cobalt dans la phase sulfure.

Lorsqu'on compare l'activité en HDS du thiophène des catalyseurs préparés de façon successives avec les largeurs à mi-hauteur du pic SPX du Co<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>, on peut conclure qu'aux faibles variations de la largeur à mi-hauteur correspond une variation de l'activité de l'ordre de 15 % (on peut comparer pour cela par exemple les solides Mo<sub>20</sub>En/0,28Co et Mo<sub>20</sub>En/0,28CoEn) alors qu'aux fortes augmentations de la largeur à mi-hauteur (pré-

sence de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), correspond une diminution de l'activité de l'ordre de 7 % (on peut comparer pour cela par exemple les solides  $\text{Mo}_{20}\text{En}/0,28\text{Co}$  et  $0,28\text{Co}/\text{Mo}_{20}\text{En}$ ). L'existence de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  sur le solide a donc une faible incidence sur la largeur à mi-hauteur mais un fort effet sur l'activité et inversement pour  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Cependant, il est difficile de quantifier les pourcentages respectifs de Co non sulfuré dans le support, de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  et de phase  $\text{CoMoS}$ .

A teneur équivalente en molybdène, le même facteur de promotion (environ 6) est observé pour tous les échantillons.

Catalyseur	Activité HDS Thiophène (% conversion)
0,28CoMo14	25
0,28CoMo14En	33
0,28CoMo20En	38
0,28CoMo30En	42
Mo20En/0,28CoEn	34
Mo20En/0,28Co	29
0,28CoEn/Mo20En	36
0,28Co/Mo20En	31
0,28CoEn/Mo30En	44

Catalyseurs	Activité HDS thiophène (% conversion)
Mo14	4,9
Mo20	6,0
Mo30	4,9
Mo14En	5,2
Mo20En	6,1
Mo30En	7,0

Tableau I.14.

Activité en HDS du Thiophène (% de conversion) de catalyseurs de type  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ :  
Comparaison avec les solides non promus ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### D.III. Catalyseurs Ni - NiMo.

#### D.III.1. Etude en SPX.

Houssenbay et al. (87) ont montré qu'il était possible de caractériser par SPX le nickel en position de décoration à partir de l'écart entre les énergies de liaison des pics SPX du niveau  $2p_{3/2}$  du nickel et du niveau  $3d_{5/2}$  du molybdène et de la largeur du pic  $Ni_{2p_{3/2}}$ .

Le tableau I.15 résume les résultats obtenus par SPX sur les catalyseurs de type NiMo sulfures.

Catalyseur	$E_{Mo}$ (eV)	$E_{Ni_{2p_{3/2}}}$ (eV)	FWHM $Ni_{2p_{3/2}}$ (eV)	$E_{Ni_{2p_{3/2}}}$ - $E_{Mo_{3d}}$	$n_{Ni}/n_{Al}$ SPX $*10^2$
Phase NiMoS (87)		854,2	1,8	625	
0,28NiMo14	229,4	854	2,8	624,6	3,1
0,28NiMo14En	229,2	854,1	2,9	624,9	2,5
0,28NiMo20En	229	854,2	2,5	625,2	3,3
0,28NiEn/Mo20En	228,7	854,2	2,6	625,5	
0,28Ni/Mo20En	229,1	854,3	2,6	625,2	

Tableau I.15.

Energies de liaison du Mo et du Ni et caractéristiques spectrales du pic SPX du nickel pour divers systèmes sulfurés de type NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les énergies de liaison caractérisent une phase de type NiMoS. A teneur équivalente, les caractéristiques spectrales du pic SPX du Ni<sub>2p</sub> des catalyseurs NiMo sulfurés sont identiques pour des échantillons imprégnés avec ou sans amine. On note néanmoins une faible largeur à mi-hauteur pour le NiMo20En.

On observe une diminution de la dispersion du nickel pendant la sulfuration pour les catalyseurs imprégnés avec En alors qu'elle reste constante pour le catalyseur NiMo14. Par opposition au cobalt, ce résultat est interprétable par la formation de sulfure de Ni non impliqué dans une phase de type NiMoS pour les solides préparés avec l'amine. Le précurseur de ce sulfure peut alors être une phase NiO bien dispersée qu'il n'est pas possible de mettre en évidence à l'état oxyde.

### **D.III.2. Etude en HDS du thiophène.**

Dans les mêmes conditions de fonctionnement, les taux de conversion en HDS du thiophène obtenus pour les NiMo sont plus élevés que pour les CoMo (**Tableau I.16.**).

L'emploi d'En ne permet pas d'augmenter l'activité en HDS du thiophène quelle que soit la séquence d'imprégnation des entités oxydes. Pour un catalyseur préparé en une étape et contenant 14 % en poids de MoO<sub>3</sub>, l'emploi d'En induit une diminution de l'activité qui est corrélable à la diminution de la dispersion du nickel pendant la sulfuration observée sur les catalyseurs préparés en une seule étape avec En. Celle-ci peut être due à la formation d'une petite quantité de Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> qui est alors à l'origine de l'inhibition observée. Cependant, l'emploi de l'amine s'avère nécessaire si on désire travailler à haute teneur en Mo. L'activité par gramme de catalyseur augmente avec la teneur. Le même facteur de promotion est observé pour les échantillons 0,28NiMo20En et 0,28NiMo14En.

Le catalyseur obtenu par imprégnation du Ni avec ou sans En sur un solide à base de Mo a une activité inférieure à celle observée pour un catalyseur obtenu par imprégnation simultanée.

La sélectivité en butane est supérieure pour les NiMo. La valeur la plus élevée est obtenue pour le solide NiMo20En. Le nickel est en effet connu pour avoir un effet hydrogénant plus important que le cobalt.

Catalyseur	Activité HDS Thiophène (% conversion)	Sélectivité en butane %
0,28CoMo20En	38	26
0,28NiMo14	44	32
0,28NiMo14En	39	30
0,28NiMo20En	49	35
0,28Ni/Mo20En	41	31
0,28NiEn/Mo20En	41	32

Tableau I.16.

Activité en HDS du Thiophène (% de conversion) de catalyseurs de type NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## E. DISCUSSION.

### E.I. Effet de l'ajout d'un agent complexant sur la synthèse des catalyseurs non promus (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

La préparation de catalyseurs de type Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à pH basique implique nécessairement une étude des solutions, de l'étape d'imprégnation et des catalyseurs calcinés. En effet, les interactions entre les ions et la surface du support sont faibles à pH élevé. L'analyse de ces solutions par SRL a confirmé la présence en quantité majoritaire de l'entité Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> dans la solution préparée à pH naturel (pH=6) et de l'entité MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans la solution contenant de l'En (pH=9,5).

On a vu que l'ajout d'En dans la solution d'imprégnation permettait donc de préparer des catalyseurs contenant jusqu'à 5,5 atomes de Mo par nm<sup>2</sup> où le molybdène est bien

dispersé sous forme de polymolybdates adsorbés tandis que la préparation de catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduisait à partir d'une teneur correspondant à un recouvrement inférieur à 5 atomes de Mo par nm<sup>2</sup> à la formation de MoO<sub>3</sub> tridimensionnel.

*Cependant, comment se fait-il qu'à ces teneurs le molybdène soit aussi bien dispersé alors que la préparation est faite en une seule étape et à pH basique ?*

En effet, d'après le modèle d'adsorption électrostatique, comme le pH de la solution est nettement supérieur au point isoélectrique du support, il ne doit pas y avoir d'adsorption d'anions. Les imprégnations avec excès menées sur ces systèmes (**Tableau I.2.**) confirment cette interprétation. Les ions MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> s'adsorbent donc très faiblement sur la surface de l'alumine chargée négativement. La faible adsorption résiduelle peut être expliquée par une réaction de protonation des oxoanions présents en solution par les OH résiduels à la surface de l'alumine de façon analogue au modèle de Van Veen et al. (15). Le molybdène est présent sous la forme de monomère MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans la solution d'imprégnation et la nature des entités oxomolybdéniques dans le pore n'est pas changée lors de l'imprégnation à sec. Le pH de la solution dans les pores est donc toujours basique. Au cours du séchage, on observe la formation de l'heptamère Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>. L'augmentation du pH de la solution dans le pore de l'alumine et l'augmentation de la concentration des entités par évaporation de l'eau induisent un déplacement de l'équilibre MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> <---> Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> vers la formation des polymolybdates. Après calcination, on retrouve dès lors la phase bidimensionnelle polymolybdate adsorbée.

Le molybdène s'accroche donc sur le support lors de l'étape de séchage sous la forme de l'heptamère Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>. Cependant, l'amine n'augmente pas le nombre de sites d'accrochage du support. Cette méthodologie préparative permet seulement d'éviter lors de l'imprégnation un phénomène de précipitation liée à l'utilisation de solutions concentrées en molybdène.

Cette bonne dispersion aux teneurs élevées en Mo est conservée lors de la sulfuration et l'activité en HDS du thiophène par gramme de catalyseur augmente lorsqu'on augmente la teneur en Mo; mais cette progression correspond en fait à une diminution de l'activité par gramme de molybdène. Cette diminution peut être corrélée à l'augmentation de la longueur des feuillets de MoS<sub>2</sub> selon le modèle géométrique de Kasztelan et al. (57).

Cependant, considérant que la forme hexagonale des pavés de MoS<sub>2</sub> a la plus grande probabilité d'exister, la variation de teneur (de 14 à 30%) induira des variations de longueur de l'ordre de 10 Å correspondant à la précision de nos mesures. De plus, une augmentation du nombre de cristallites de longueur constante lorsque la teneur croît n'est pas totalement exclue. Cette variation de taille n'induirait cependant qu'une légère diminution du rapport  $Mo_{bord}/Mo_{total}$ . De ce fait, les facteurs de promotion observés lors de l'ajout de cobalt à un rapport  $r = Co/(Co + Mo) = 0,28$  restent constant aux trois teneurs étudiées.

L'utilisation d'En permet donc de synthétiser en une seule étape des catalyseurs de type Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à de hautes teneurs en molybdène (5,5 atomes de Mo par nm<sup>2</sup>) et dont l'activité par gramme de catalyseur augmente avec la teneur en Mo. Cette synthèse est rendue possible grâce à l'augmentation de la solubilité du sel de molybdène dans la solution d'imprégnation.

## **E.II. Effet de l'ajout d'un agent complexant: étude comparative sur la synthèse des précurseurs Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

L'effet de l'En est très différent selon le métal que l'on désire déposer sur l'alumine. Alors que le dépôt de solutions contenant les complexes  $Co(H_2O)_6^{2+}$  et  $Co(En)_3^{3+}$  conduit à des précurseurs oxydes respectivement différents, l'ajout de l'amine ne modifie pas la répartition du nickel dans le support.

On peut dans un premier temps relier ce résultat à ceux de la littérature qui montrent que l'oxyde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apparaît dès un taux de recouvrement de 0,7 atome par nm<sup>2</sup> (24) tandis que l'oxyde massif NiO n'est en général pas mis en évidence jusqu'à 3 atomes par nm<sup>2</sup> (31). De telles différences ont également été observées par Hercules et al. (21). Cette meilleure affinité du nickel pour le support est en général attribuée à une occupation de tous les sites lacunaires. Certains auteurs attribuent au nickel la propriété d'occuper, au contraire du cobalt, les sites octaédriques et tétraédriques de l'alumine. Le composé NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est en effet connu pour être un spinelle partiellement inverse (Ni en sites tétraédriques et octaédriques) tandis que CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est un spinelle normal ou le cobalt n'occupe que des sites tétraédriques. De nombreuses études montrent cependant que le cobalt peut occuper des sites octaédriques de l'alumine (22, 24).

Lorsque le cobalt et le nickel sont déposés sous la forme de complexes aminés, les solides calcinés ne comportent pas d'oxydes massiques de nickel ou de cobalt. Lors de l'imprégnation et du séchage du système CoEn, le complexe  $\text{Co}(\text{En})_3^{3+}$  interagit électrostatiquement et se dépose de façon isolée sur le support. Sa grande stabilité, confirmée par ATG, lui permet de demeurer intact jusqu'à environ 200°C. Lors de la calcination, sa dégradation conduit à un cobalt II bien dispersé sur le support. Ce raisonnement peut être appliqué pour l'imprégnation du nickel à partir du complexe  $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$ . Ce résultat est en accord avec les études de Clause et al. sur l'adsorption de ce complexe sur silice (120, 121). Néanmoins le degré d'oxydation du nickel reste identique pendant toute la préparation.

La préparation de solides à pH naturel, confirme que le cobalt a tendance à se ségréguer dans un oxyde massique beaucoup plus facilement que le nickel. Alors qu'à 4% en poids de NiO les étapes de séchage et de calcination n'induisent aucun changement dans l'évolution des entités à base de nickel, la nature des espèces à base de cobalt varie lors de ces traitements thermiques en fonction de la teneur. D'après les résultats obtenus par SRD, ce sont les entités à base de cobalt caractérisées par les bandes à 470, 500 et 650 nm qui conduisent lors de la calcination à l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Inversement, la fraction de cobalt bien dispersé dans le support semble bien être dépendante de la présence d'atomes de Co en forte interaction avec l'alumine dès l'étape de séchage. La formation de cette entité peut être due à l'adsorption irréversible d'ions cobalt sur des groupements Al-OH lors de l'imprégnation. Il est d'ailleurs intéressant de constater que la quantité de cobalt adsorbé lors de l'imprégnation avec excès réalisée à pH naturel correspond à la teneur maximale de Co que l'on peut ajouter sur le support sans former de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ces observations montrent donc que c'est l'évolution différente des solutions à base de Co et de Ni dans le pore de l'alumine, soit lors de l'étape imprégnation/séchage, soit lors du début de la calcination qui induit les différences mises en évidence sur les précurseurs calcinés  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Lors de l'imprégnation, la précipitation du cobalt sous forme d'hydroxydes due à l'effet tampon de l'alumine ou la redéposition du nitrate de cobalt (dont la solubilité est deux fois inférieure à celle du sel de nickel) sur le support conduiraient lors de la calcination à l'oxyde de cobalt. La stabilité plus grande des solutions à base de Ni vis-à-vis du pH ainsi que la solubilité plus grande du sel de nickel permettrait alors d'éviter la formation de NiO massique et d'obtenir une dispersion optimale de l'élément Ni.

Il est également possible d'envisager que l'imprégnation de nickel conduit quel que soit le pH de la solution à la formation de NiO très dispersé à la surface du support et non différenciable par les techniques utilisées des autres phases à base de nickel. Dans ce cas, la nature différente des complexes  $\text{Co(En)}_3^{3+}$  et  $\text{Ni(En)}_3^{2+}$  et leurs réactivités différentes vis-à-vis du support sont probablement des éléments déterminants dans la compréhension de l'interaction des entités à base de Co et Ni avec l'alumine. Des études complémentaires sont nécessaires pour confirmer l'une ou l'autre explication.

La grande stabilité du complexe  $\text{Co(En)}_3^{3+}$  permet donc d'éviter la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ainsi, l'emploi d'En permet une meilleure dispersion du cobalt en interaction avec le support. En revanche, l'introduction d'En dans la préparation de solides  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  ne peut comme dans le cas du cobalt améliorer une dispersion qui est peut être déjà optimale.

### **E.III. Effet de l'ajout d'un agent complexant: étude comparative sur la synthèse des précurseurs $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ .**

L'ajout d'un agent complexant dans la solution d'imprégnation à base de cobalt permet de synthétiser par imprégnation simultanée des précurseurs oxydes de type  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  à hautes teneurs en métaux en évitant de former des oxydes libres tels  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CoMoO}_4$ . La phase "CoMo" oxyde dont on optimise la formation par l'emploi de l'En est le précurseur de la phase  $\text{CoMoS}$ . Van Veen et al. (77) ont optimisé la synthèse de cette phase en préparant le précurseur par imprégnation du support par une solution des sels de Co et Mo contenant l'acide nitrilotriacétique (NTA). D'après ces auteurs, cet agent favorise la formation d'un complexe Co-Mo-NTA qui lors de la sulfuration conduit exclusivement à la phase active. Bien que l'existence d'une entité Co-Mo-En n'ait pu être mise en évidence dans les solutions d'imprégnation  $[\text{H}_2\text{O-Co-Mo-En}]$ , l'En permet de rendre disponible une grande partie du cobalt pour la décoration des pavés de  $\text{MoS}_2$  à de hautes teneurs en éléments. La répartition du cobalt dans la phase sulfure active dépend dans un premier temps de la présence ou non des oxydes libres  $\text{CoMoO}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  qui conduisent au sulfure massique  $\text{Co}_9\text{S}_8$  dont l'activité est faible, et, dans un deuxième temps, de la répartition du cobalt entre les sites tétraédriques et octaédriques du support (75). Cependant, le rapport  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ , optimal à une valeur de 0,28 pour les solides

CoMoEn montre que l'ajout d'En ne modifie pas de façon significative la répartition du promoteur dans ces deux types de sites (à condition d'admettre que seul les  $\text{Co}_{\text{Oct}}$  sont aptes à venir promouvoir les feuillets de  $\text{MoS}_2$ ).

Il est admis que la formation de  $\text{CoMoO}_4$  massique est due à l'apparition d'un précipité de surface lors d'imprégnation à pH naturel (29). L'ajout de l'amine dans la solution d'imprégnation contenant Co et Mo permet donc d'éviter la formation de ce précipité, c'est-à-dire de stabiliser la solution dans le pore de l'alumine. Après séchage, à la surface de l'alumine, il existera des complexes du cobalt stables et isolés et des polymolybdates. La dégradation des entités à base de Co à partir de  $200^\circ\text{C}$  permet alors de maintenir une proximité entre les deux métaux.

La préparation de catalyseurs en successif (Co avant ou après Mo) n'induit pas aux teneurs étudiées la formation de  $\text{CoMoO}_4$ . Cependant, l'activité en HDS du thiophène des solides  $\text{Mo}_{20}\text{En}/0,28\text{Co}$  et  $0,28\text{Co}/\text{Mo}_{20}\text{En}$  dépend de la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les spectres UV des échantillons calcinés montrent néanmoins que la quantité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est plus faible sur ce dernier. Escudey-Castro et al. ont montré que le point isoélectrique de l'alumine diminuait avec l'ajout de molybdène (123), ce qui favoriserait l'adsorption des cations hydratés et permettrait d'éviter la précipitation du cobalt sous la forme d'un hydroxyde par effet tampon. De plus, une interaction directe entre le molybdène et le cobalt peut avoir lieu lors du séchage. Lorsque le cobalt est introduit en présence d'En, la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est évitée et l'activité catalytique dépend du rapport  $\text{Co}_{\text{tét}}/\text{Co}_{\text{Oct}}$  qui est probablement plus élevé lorsque le cobalt est préimprégné.

Le même effet bénéfique de l'En n'est pas observé avec les catalyseurs NiMo. A 14 % en poids de  $\text{MoO}_3$ , la préparation d'un catalyseur NiMo en une seule étape ne nécessite pas l'emploi d'En. Par opposition au cobalt, ceci peut être expliqué par une stabilité plus importante dans le pore de l'alumine de la solution  $[\text{H}_2\text{O-Ni-Mo}]$  lors des différentes étapes de la préparation. Cependant, l'interaction du complexe  $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$  avec le support peut alors nuire à la formation d'une phase NiMo considérée par certains auteurs comme un hétéropolyanion où le promoteur est en interaction avec le molybdène (Figure I.4). Ceci pourrait expliquer l'inhibition en HDS du thiophène observée pour le catalyseur  $0,28\text{NiMo}_{14}\text{En}$ .

Pour expliquer les différences observées entre les systèmes préparés à base de nickel et de cobalt, on peut également supposer que l'ajout d'En dans la solution d'imprégnation conduit à la formation de NiO fort dispersé et non détectable sur le précurseur oxyde, et qui, lors de la sulfuration, pourrait se ségréguer dans le sulfure massique  $Ni_2S_3$  alors que les atomes de nickel en interaction directe avec le molybdène seraient impliqués dans la phase mixte NiMoS. De même, les activités des solides  $0,28Ni/Mo_{20}En$  et  $0,28NiEn/Mo_{20}En$  peuvent être expliquées par la formation en quantité plus importante de NiO très dispersé lors de l'imprégnation du nickel. Il est donc nécessaire pour vérifier cette hypothèse de comprendre quelle pourra être l'influence des degrés d'oxydation portés par Co et Ni sur la répartition de ces éléments dans le support après calcination.

Des études complémentaires sont nécessaires pour confirmer ces hypothèses.

## F. CONCLUSION.

L'effet de l'ajout d'un agent complexant lors de la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement de type Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudié à des hautes teneurs en métaux.

Il est montré que l'ajout de l'éthylènediamine dans la solution d'imprégnation permet d'optimiser la synthèse des solides Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (quelle que soit la séquence d'imprégnation) jusqu'à des teneurs en molybdène correspondant à un taux de recouvrement de 5,2 atomes par nm<sup>2</sup>. Notamment, la formation des oxydes Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et CoMoO<sub>4</sub> est évitée. Ceci se traduit pour les systèmes CoMoEn par une meilleure dispersion du promoteur dans la phase sulfure et, par conséquent, par une augmentation de l'activité en HDS du thiophène.

Ces observations ont été essentiellement attribuées à la stabilité du complexe Co(En)<sub>3</sub><sup>3+</sup> formé en solution qui permet, une fois déposé sur le support, de maintenir le cobalt dans un état stable jusqu'à l'étape de calcination, en évitant ainsi une précipitation due lors du séchage ou de la calcination.

Cet effet bénéfique n'est pas mis en évidence sur les précurseurs calcinés Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diverses hypothèses ont été proposées pour expliquer ces résultats. Cependant, la différence des degrés d'oxydation du cobalt et du nickel dans les complexes à base d'En pourraient être à l'origine des différences observées entre ces deux métaux. Néanmoins l'ajout d'En lors de la synthèse de ces systèmes trouve son intérêt à de hautes teneurs en métaux où celle-ci n'est pas possible sans cet agent basique.

**DEUXIEME PARTIE**  
**AMELIORATION DES PROPRIETES**  
**HYDRODESULFURANTES**  
**DE CATALYSEURS DE TYPE**  
**CoMoEn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
**PAR AJOUT D'UN DOPANT.**

## INTRODUCTION

L'ajout dans le système catalytique d'un troisième élément appelé "dopant" peut avoir un effet bénéfique. Cet élément peut modifier le support, modifier la phase active ou être lui-même actif dans la réaction considérée. Industriellement, l'élément ajouté doit toutefois répondre à plusieurs critères: (a) augmenter l'activité du système; (b) avoir un coût modéré et être ajouté en quantité peu importante; (d) être, dans la mesure du possible, ajouté simultanément au molybdène et au cobalt.

### A. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

L'idée d'ajouter un troisième élément dans le but d'améliorer les performances des catalyseurs de type CoMo est relativement ancienne. Une étude bibliographique montre que parmi tous les éléments qui ont pu être utilisés dans la formulation de catalyseurs d'hydrotraitement, seuls certains induisent une augmentation de l'activité. Pour des raisons évidentes de concision, l'étude des divers éléments pouvant promouvoir la phase active sera limitée à leur seule utilisation en tant que dopant du système (Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou (Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les réactions d'hydrotraitement. De nombreux brevets ont également été déposés sur la préparation de catalyseurs contenant trois entités participant à la réaction. Une liste non exhaustive des travaux de la littérature est présentée dans le **tableau II.1.**

Eléments	Act.	réf.	Remarques	réf.
Li	-	124-129	Intercalation possible avec MoS <sub>2</sub> Stabilisation thermique Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (-> LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub> ) Modifiant textural Formation possible LiMoO <sub>4</sub>	130 133 131 132
Na, K, Rb, Cs	-	124-129	Interaction avec support Augmentation basicité Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Interaction directe avec MoS <sub>2</sub>	125,129 133,134 129
Mg, Ca	-	135-137	Phase active mal dispersée Formation de CaMoO <sub>4</sub>	136 124,136
La...	+	138,139	Stabilisation thermique Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140-146
U	+	147	Breveté	
Ti	+/-	136, 148-156	Intéressant en tant que support Effet différent sur les (Co)Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> selon la teneur Effet sur la dispersion de MoS <sub>2</sub>	149 136, 148-152 136,149
Zr	+	51, 157-158	Intéressant en tant que support	51, 158
Mn	+/-	136,159	Effet différent selon la teneur: faible (+), forte (-)	136,159
Fe	+/-	88	phase FeMoS connue	88
Ru...	+	160-162 , 167	Très performants en tant que phase active Utilisés aussi en tant que dopant	160,163 164-167
Cu	-	89	effet électronique négatif	89
Zn	+/-	124,137 168,169	Effet différent selon la teneur et la séquence d'im- prégnation Tendance à former ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et diminution des interactions cobalt - support	170,171 172,173
B	+/-	124,174	Différent selon méthode de préparation	124,174

Sn	+	175	Brevet Sn-Ni-Mo-Al-O préparation très compliquée	175
P	+	129, 176-179	Effet différent selon la teneur et la séquence d'im- prégnation Interaction avec support Interaction directe avec MoS <sub>2</sub>	129, 176-181 178,179 129
Cl, F	+	124,135 182,183 184	Effet différent selon la teneur et la séquence d'im- prégnation Interaction avec support - Augmentation de l'acidité Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Interaction directe avec MoS <sub>2</sub>	185 186 129

Tableau II.1.

Récapitulatif des principaux dopants du système Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les réactions d'hydrotraitement.

Dans ce qui suit, les éléments les plus intéressants seront détaillés.

### A.I. Les lanthanides.

L'oxyde La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être utilisé en tant que support pour le disulfure de molybdène dans certaines réactions catalytiques. On notera par exemple les travaux de Mauchausse (51) sur la synthèse du méthane à partir de CO.

Déposés sur alumine par imprégnation à sec, les lanthanides peuvent être également utilisés comme stabilisants de l'alumine  $\gamma$  et ainsi permettent de préserver ses caractéristiques texturales aux hautes températures en inhibant la transition  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  (140 à 146, 187). Ces éléments dont le degré d'oxydation principal est 3 ont la propriété de former le composé LnAlO<sub>3</sub> (Ln = Lanthanides) à des températures de calcination élevées, inhibant ainsi la mobilité des ions Al<sup>3+</sup> et O<sup>2-</sup> et donc bloquant la recristallisation du réseau d'oxygènes d'une structure cubique vers une structure hexagonale induite par la transformation  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  (140, 142, 145, 146). En revanche l'ajout de cérium peut conduire à la formation de CeO<sub>2</sub> qui n'induit pas d'effet stabilisant élevé.

Le lanthane est cité comme modifiant du support dans certains brevets traitant des réactions d'hydrotraitement (139). En revanche, l'utilisation des terres rares dans la composition des catalyseurs d'hydrotraitement a fait l'objet de très peu de publications (138). Cui et al. ont montré que l'ajout de lanthane dans la formulation de catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induisait une augmentation de l'activité intrinsèque de MoS<sub>2</sub> (activité/atome de Mo) qui serait due à une influence électronique du dopant (138).

## A.II. Groupe IV.B: Ti - Zr.

### A.II.1. Ti.

L'oxyde TiO<sub>2</sub> peut être employé en tant que support d'entités actives pour de nombreuses réactions et notamment en hydrodésulfuration (149). Les divers auteurs corrélaient l'activité intrinsèque élevée des solides Mo/TiO<sub>2</sub> à la faible dimension des feuillets de MoS<sub>2</sub>. Cependant, l'effet promoteur du Co dans les formulations de type CoMo/TiO<sub>2</sub> est inférieur à celui observé pour les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nombre de publications et de brevets font état de l'utilisation de cet élément dans les formulations catalytiques industrielles liées à la réaction d'HDS (154 à 156). Des divergences demeurent quant à son effet sur l'activité des catalyseurs ainsi obtenus. Ainsi, Saini et al. montrent que préimprégné sur le support, cet élément inhibe les performances catalytiques en HDS et en HYD par rapport au catalyseur de référence CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (136) alors que l'activité d'un catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ti est supérieure à celle de son homologue non dopé. D'autres auteurs concluent que le titane n'apporte aucune amélioration en HDS du thiophène et en HYD du cyclohexène lorsqu'il est préimprégné sur l'alumine (148). A l'inverse certains travaux font état d'un effet promotionnel du titane sur les systèmes CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aussi bien dans les diverses réactions d'hydrotraitement de charges pétrolières lourdes (150 à 152) que dans la réaction d'HDS du thiophène (153). Les préparations différentes utilisées dans ces études ainsi que les teneurs en titane très diverses expliquent probablement la diversité des résultats.

## A.II.2. Zr.

La zircone est un support parfois utilisé dans l'industrie pour les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation (188). Cependant, les propriétés texturales de ces zircons ne sont pas stables. Jusqu'alors il était nécessaire d'introduire des éléments stabilisant afin de préserver ces propriétés texturales qui demeurent cependant toujours inférieures à celle de l'alumine couramment utilisée pour la synthèse des catalyseurs d'HDS (189, 190).

Les propriétés en catalyse du support zircone ont fait l'objet d'un certain nombre d'études (51, 158). Notamment, les propriétés de catalyseurs d'HDS et d'HYD de type NiMo supportés sur zircone ont été étudiées. Des résultats contradictoires ont été obtenus. Pour un système non promu Mo, l'activité en HDS du thiophène dépend du support et suit la séquence suivante  $ZrO_2 > Al_2O_3$ . Lorsqu'on ajoute du nickel, l'effet promoteur est cependant moins important sur la zircone que sur l'alumine mais la sélectivité vis-à-vis de l'hydrogénation augmente. Cela induit de meilleures performances en hydrodézazotation pour ces systèmes. De plus, les feuillets de disulfure de molybdène, promus (158) ou non promus (51) sont plus empilés que sur l'alumine. Mauchaussée attribue ce phénomène à une densité de sites d'accrochage différente selon le support (51).

On peut également déposer le zirconium sur l'alumine par coprécipitation de sels de zirconium et d'aluminium (157), synthèse par méthode sol-gel (191) ou imprégnation à sec.

## A.III. Les métaux nobles.

Chianelli a montré que les sulfures de métaux nobles étaient très actifs en hydrodésulfuration du dibenzothiophène (160) et en particulier le ruthénium qui a été étudié dans de nombreux travaux.

Deux voies de recherches ont été développées pour l'utilisation du ruthénium:

- *Utilisation de Ru en tant que phase active principale* (162, 163). Une étude de De Los Reyes et al. de système Ru/ $Al_2O_3$  montre l'importance de l'étape de

sulfuration dans la genèse des particules actives en HDS. Ainsi alors que la procédure de sulfuration classique fait appel à un mélange sulfurant  $H_2/H_2S$ , l'activité maximale est ici obtenue lorsque le solide est sulfuré sous mélange gazeux  $N_2/H_2S$  (163).

- *Utilisation de Ru en tant que promoteur des systèmes Mo ou CoMo supportés sur alumine (164 à 167).* Xiao et al. ont observé un fort effet promoteur lorsque le ruthénium est ajouté en faible quantité ( $< 1\%$ ) sur un système CoMo/ $Al_2O_3$  (165, 166). Par ailleurs, Geantet et al (164) ont montré que l'importance de cet effet promoteur était liée à la composition du mélange sulfurant ainsi qu'à la température de sulfuration.

#### A.IV. Le Zinc.

L'effet du zinc sur l'activité catalytique notamment en hydrodésulfuration des systèmes NiMo ou CoMo est l'objet de nombreuses contradictions. Pour certains auteurs ainsi que dans la littérature des brevets, cet élément a un effet promoteur en HDS de charges lourdes ou légères (168, 169). D'autres postulent que le zinc a un effet inverse (124, 137). Il est en fait acquis que la teneur en élément déposé, l'ordre d'imprégnation des différentes entités sur l'alumine, mais aussi la présence de nickel ou de cobalt dans la formulation catalytique sont trois paramètres très importants dans la genèse de catalyseurs d'hydrotraitement comportant du zinc (124, 170, 171).

L'affinité du  $Zn^{2+}$  pour l'alumine est à l'origine des phénomènes catalytiques observés. Plusieurs auteurs proposent que le zinc se place dans les sites tétraédriques du réseau lacunaire de l'alumine, obligeant ainsi le cobalt à se placer dans des sites octaédriques de surface (172, 173, 192). La fraction d'atomes de cobalt remplacés dans ces sites seraient alors disponible pour promouvoir le molybdène. Cependant, la présence de zinc pourra également induire la formation de l'oxyde  $Co_3O_4$ .

Il apparaît donc que la préparation de systèmes comportant du zinc est intéressante, mais induit certaines précautions à prendre quant à la méthode utilisée.

## A.V. Le phosphore.

Le phosphore est généralement décrit dans la littérature comme un promoteur des principales réactions d'hydrotraitement (129, 176 à 179). La méthode d'imprégnation de cet élément ainsi que sa teneur sont deux paramètres influençant fortement l'effet promoteur du phosphore. Les meilleurs résultats sont obtenus à des teneurs faibles et surtout lorsque cet élément est imprégné avant ou simultanément à la phase active. Le dopant semble moins efficace quand il est ajouté après le molybdène et le cobalt (nickel) (180, 181).

Trois hypothèses coexistent dans la littérature pour expliquer l'effet promotionnel du phosphore:

- *Augmentation du nombre de sites actifs*: De nombreux auteurs ont montré que le phosphore interagissait avec l'alumine (129, 178, 179, 193). Il induirait alors une modification de la dimension des cristallites de MoS<sub>2</sub>, comme l'observent Fierro et al. par chimisorption de NO, et ainsi augmenter le nombre de sites actifs (194). Cette observation n'est cependant pas confirmée par Poulet sur ces systèmes MoP (129).
- *Modification des sites actifs par effet inductif*: la présence de phosphore près du molybdène dans la phase active sulfurée pourrait modifier l'activité intrinsèque de certains sites actifs. Poulet suppose que ces atomes de phosphore sont situés dans des ponts de type Al-O-P-Mo liant les feuillets de MoS<sub>2</sub> au support (129).
- *Création de nouveaux sites faisant intervenir le phosphore* (129, 195): Ces nouveaux sites coexisteraient avec les sites classiques connus en hydrotraitement.

Certains travaux ne notent cependant aucun effet promotionnel en HDS du thiophène sur des catalyseurs de type CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + P (196).

## A.VI. Les halogènes.

Les halogènes les plus étudiés sont le chlore et le fluor. Cependant, seul ce dernier a été utilisé de façon intensive dans la mise au point de catalyseurs d'hydrotraitement. La principale caractéristique de ces deux éléments est d'être très attracteurs d'électrons (électronégativité élevée) et donc, imprégnés seuls sur une alumine, ils font décroître de façon importante le point isoélectrique du support (197).

Le fluor est connu pour son effet promoteur sur les réactions d'hydrotraitement (124, 135, 182 à 184). Comme pour les alcalins et le phosphore, l'effet du fluor dépend fortement de sa teneur et de la séquence d'imprégnation de toutes les entités supportées (185). L'effet promoteur induit par l'ajout de fluor est attribué à l'interaction de cet élément avec le support. L'ion  $F^-$  a d'après Péri la faculté de remplacer les groupes hydroxyles de l'alumine (186). Cette interaction avec le support pourrait avoir trois conséquences:

- *Augmentation du nombre de sites actifs (198)*: Cette hypothèse n'est cependant pas retenue par tous les auteurs (129, 199).
- *Augmentation de la force des sites actifs*: Le fluor très électronégatif pourrait appauvrir par effet inductif le disulfure de molybdène en électrons créant ainsi des lacunes anioniques plus fortes (124, 182, 184).
- *Effet indirect sur les réactions d'hydrotraitement*: L'augmentation de l'acidité de Brønsted de l'alumine induite par l'ajout de fluor favoriserait le craquage catalytique des molécules à hydrotraiter permettant ainsi aux hétéroatomes une meilleure accessibilité à la phase active (200).

Poulet a récemment proposé une participation du fluor à l'architecture des nanocristaux de  $MoS_2$  en venant se substituer aux ions soufre (129).

## B. CHOIX DES DOPANTS ETUDIÉS.

L'objectif est de mettre au point un catalyseur plus actif en HDS des gazoles lourds que le système de référence 0,28CoMo20En.

L'étude bibliographique a donc permis une première sélection des éléments susceptibles d'être introduits dans la formulation des catalyseurs.

Des essais en test pilote de catalyseurs préparés sur la base du système 0,28Co-Mo20En ont permis une présélection des éléments dopants. Deux séquences d'imprégnation ont été choisies en fonction de la solubilité des sels de dopant à pH basique. Les **tableaux II.2 et II.3** présentent les différents catalyseurs synthétisés, les sels utilisés ainsi que leurs activités catalytiques. La nomenclature utilisée est:

- Pour les imprégnations simultanées: (CoModopantEn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

CoMoDEn avec D = dopant

- Pour les imprégnations successives: (CoMoEn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + dopant)

CoMoEn/D avec D = dopant

Les catalyseurs préparés ont une teneur en oxyde de molybdène de 20 % et de 4 % en oxyde de cobalt (Co/Co + Mo = 0,28). La teneur en dopant est indiqué dans les **tableaux II.2 et II.3**.

Catalyseurs	% dopant	Sel utilisé	Activité %
<b>0,28CoMoEn</b>	/	/	<b>82</b>
0,28CoMoLiEn	0,625	nitrate de Li	82
0,28CoMoLiEn	0,33	idem	83
0,28CoMoLiEn	1	idem	82
0,28CoMoZnEn	1	nitrate de Zn	81,3
0,28CoMoZnEn	2	idem	79
0,28CoMoZnEn	3	idem	81,7
0,28CoMoRuEn	0,5	chlorure de Ru	84,3
0,28CoMoRuEn	0,25	idem	78
0,28CoMoRuEn	1	$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2$	81,3
0,28CoMoRuEn	0,5	idem	84,5
0,28CoMoReEn	0,5	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	83,3
0,28CoMoZrEn	1,7	bacote 20*	84
0,28CoMoLiZrEn	Li: 0,625 Zr: 1,7	nitrate de Li bacote 20	82,3

Tableau II.2.

Catalyseurs imprégnés en simultané.

\* : solution commerciale à base de Zr.

Catalyseur	% dopant	Sel utilisé	Activité %
0,28CoMoEn/Ce	1	nitrate de Ce	83,5
0,28CoMoEn/Ce	3	idem	83
0,28CoMoEn/Ce	1,5	idem	83,2
0,28CoMoEn/Ir	0,5	chlorure d'Ir	82,6
0,28CoMoEn/Ir	1	idem	82,4
0,28CoMoEn/Y	1	nitrate d'Y	84
0,28CoMoEn/Y	3	idem	85,2

**Tableau II.3.**

**Catalyseurs préparés avec préimprégnation du dopant.**

Les activités observées en HDS des gazoles ont permis de retenir trois éléments à savoir le zirconium pour ses propriétés de modification du support et le ruthénium pour sa possibilité de modifier la phase active. L'élément X n'est pas indiqué dans ces tableaux par demande de la société TOTAL.

# CHAPITRE I

## - LE ZIRCONIUM -

Ce chapitre s'attachera à détailler de façon précise la méthode de préparation des catalyseurs dopés au zirconium et discutera de l'effet de ce dopant sur les performances catalytiques observées en HDS.

### A. METHODOLOGIE PREPARATIVE: RESULTATS.

Le système de référence correspond à la formulation 0,28CoMo20En. La nomenclature qui sera utilisée pour les catalyseurs dopés au zirconium imprégnés en une seule étape est:



avec:

$$r = Co/(Co + Mo)$$

$$X = \% \text{ en poids en } MoO_3$$

$$Y = \% \text{ en poids en } ZrO_2$$

$$A = \text{Amine utilisée}$$

#### A.I. Préparations à partir de bacote 20.

L'essentiel des préparations décrites dans ce paragraphe sont réalisées par imprégnation simultanée de toutes les entités.

### A.I.1. Précurseurs utilisés et préparation de la solution d'imprégnation.

L'heptamolybdate d'ammonium et le nitrate de cobalt sont employés en tant que précurseurs de la phase active. L'originalité de la préparation industrielle réside dans le sel utilisé pour l'ajout de zirconium. En effet, le nitrate de zirconyl ne peut être employé à ce pH car le Zr précipite sous la forme d'hydroxyde.

Le précurseur du zirconium est une solution contenant 20 % en poids de  $ZrO_2$ , stable à pH basique et commercialisée sous le nom de "Bacote 20". D'après sa fiche signalitique présentée en **annexe**, la Bacote 20 est une forme modifiée d'ammonium carbonate de zirconyl (réf Chemical Abstracts: Zirconate(2-) bis [carbonato(2-)-0] dihydroxy-diammonium) dont la stabilité a été augmentée par ajout d'acide tartrique. Les entités à base de zirconium sont des polymères anioniques hydroxylés dont la formule développée est décrite **figure II.1**.

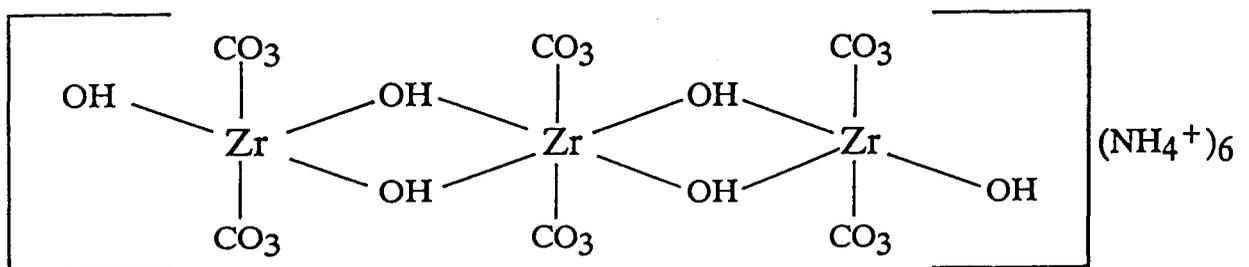


Figure II.1.

Formule développée de la Bacote 20.

La solution d'imprégnation se prépare par ajout de Bacote 20 à une solution [H<sub>2</sub>O-Co-Mo-En]. Le pH de la solution obtenue est de 9,5.

Le spectre Raman de la solution [H<sub>2</sub>O-Co-Mo-Zr-En] (Figure II.2.) permet de mettre en évidence la présence du monomère MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (bande à 900 cm<sup>-1</sup>). Cependant, l'étude par Raman, Infra Rouge à transformée de Fourier et FT-Raman n'a pas permis

de caractériser les entités à base de zirconium. La spectroscopie UV-Visible montre que le cobalt est présent sous la forme  $\text{Co}(\text{En})_3^{3+}$  dans les solutions contenant le zirconium (Figure II.3).

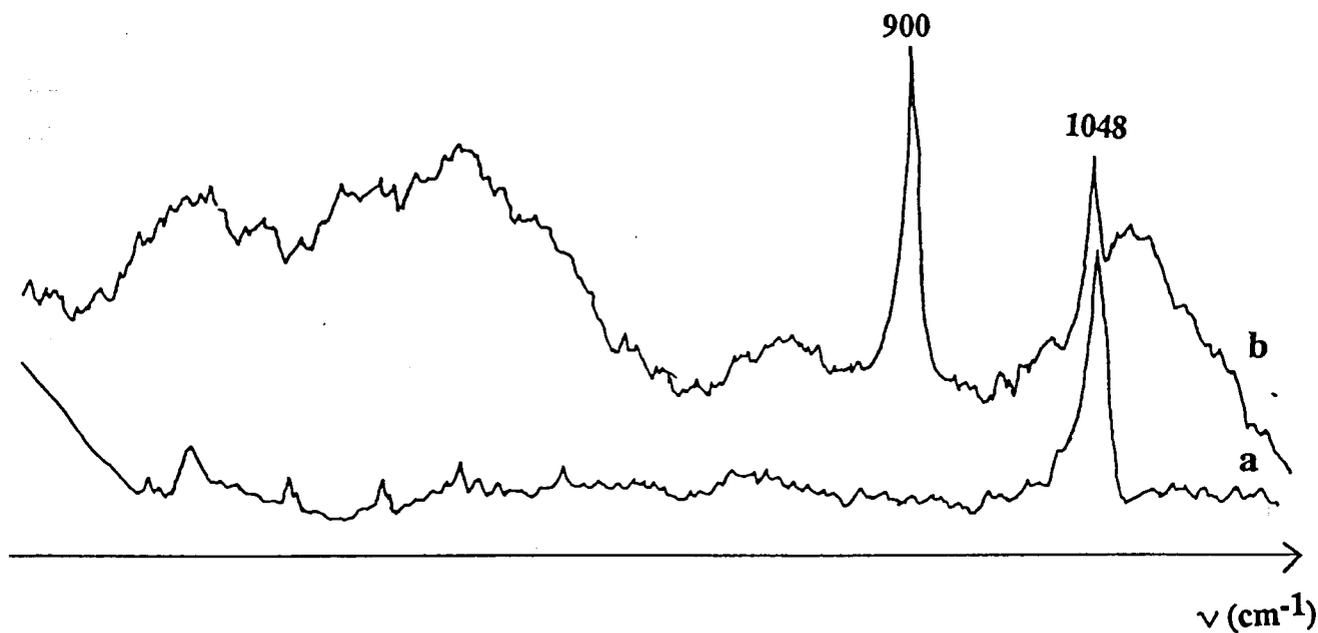


Figure II.2.

Spectre Raman de solutions: a.  $[\text{H}_2\text{O-Zr-En}]$ , b.  $[\text{H}_2\text{O-Co-Mo-Zr-En}]$ .

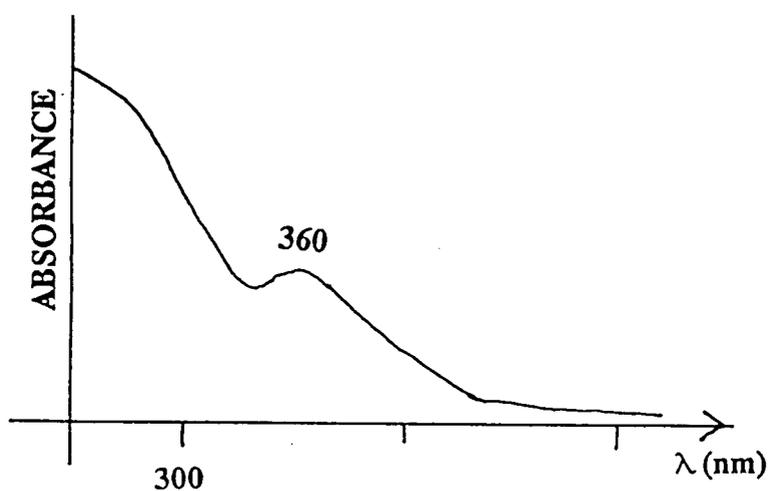


Figure II.3.

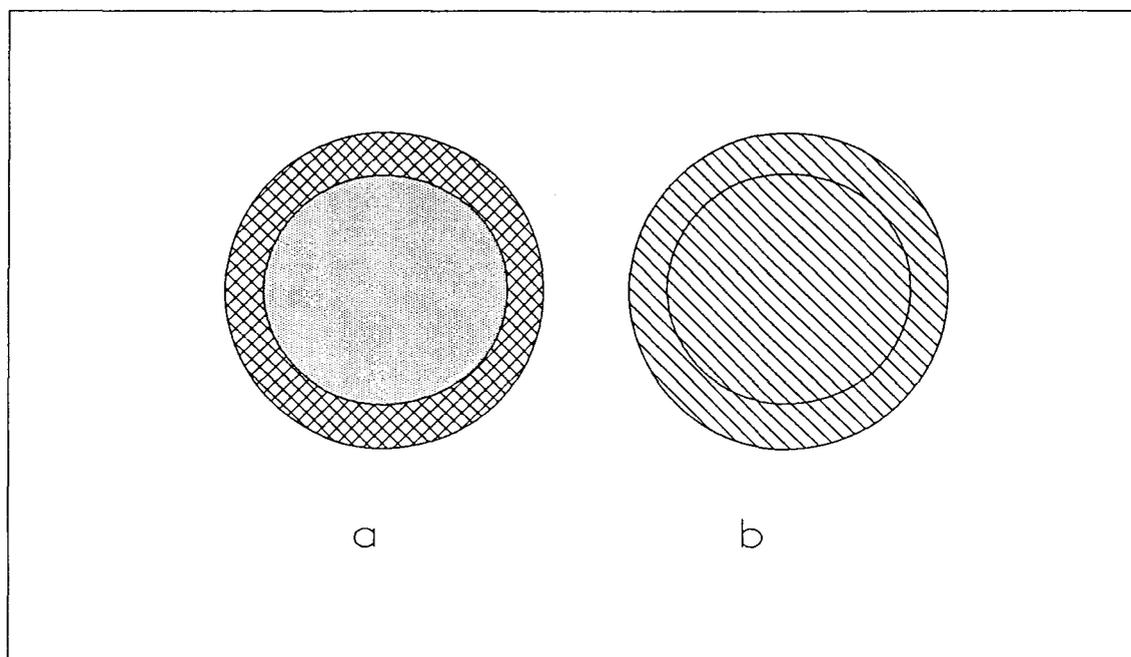
Spectre UV-Visible d'une solution  $[\text{H}_2\text{O-Co-Mo-Zr-En}]$ .

Dans les solutions d'imprégnation des catalyseurs dopés au Zr et préparés en une seule étape, hormis les différents contreions tels  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{NO}_3^-$ , trois entités coexistent:  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Co(En)}_3^{3+}$ ,  $[\text{Zr(OH)}_2(\text{CO}_3^{2-})_2]^{2-x}$  et interagiront avec l'alumine.

### A.I.2. Conséquence sur le précurseur oxyde.

Alors que le molybdène et le cobalt sont bien répartis, l'étude par microanalyse X (microsonde de Castaing) montre que la distribution du zirconium n'est pas homogène dans les extrudés d'alumine imprégnés par une solution aqueuse à base de bacote 20. Cet élément n'est pas présent au coeur de l'extrudé (**Figure II.4.**). En supposant les extrudés cylindriques, on constate que le zirconium n'est présent que dans environ la moitié du volume de la particule. Ceci signifie donc que dans cette formulation, seulement 50 % du catalyseur est dopé. Il est possible d'imputer cette distribution particulière du zirconium dans les extrudés d'alumine à la taille très importante des polymères anioniques contenus dans la bacote 20.

Il faudra donc prendre en compte cette répartition pour tous les catalyseurs imprégnés par une solution contenant ce précurseur du Zr.



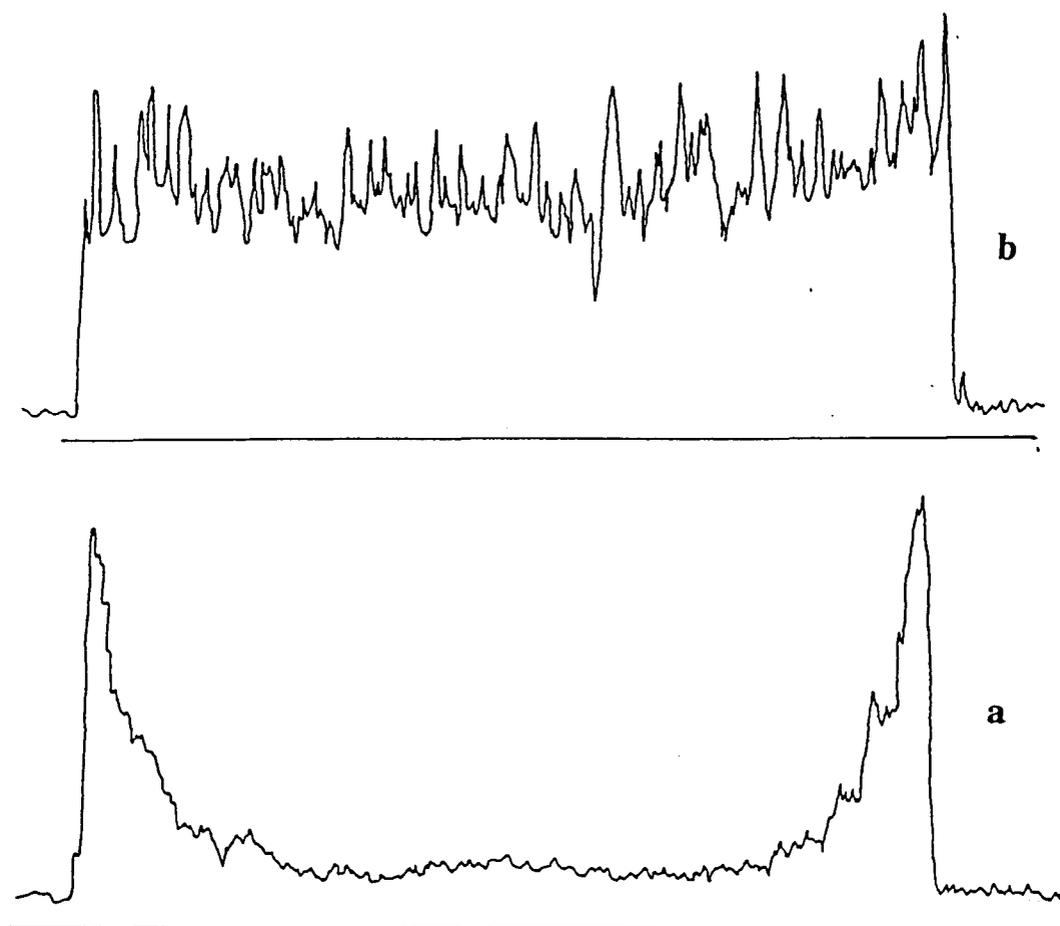


Figure II.4.

Profil de concentration du zirconium sur la coupe d'un extrudé d'alumine imprégné par des solutions à base de Zr et répartition du zirconium correspondante sur cet extrudé supposé cylindrique: a. à partir d'une solution à base de bacote 20, b. à partir d'une solution à base de  $ZrOCl_2$  ou de  $ZrO(NO_3)_2$ .

### **A.I.3. Etude de la séquence d'imprégnation du zirconium.**

Pour une étude plus complète de la pénétration du zirconium au sein des extrudés, des préparations en successif avec préimprégnation du dopant ont été réalisées. Le zirconium (bacote 20) est donc introduit en présence ou non d'amine et le système est séché puis calciné avant l'imprégnation de la phase CoMo.

La nomenclature utilisée dans ce cas est:



avec:

$$r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$$

$$X = \% \text{ en poids en MoO}_3$$

$$Y = \% \text{ en poids en ZrO}_2$$

A = Amine utilisée (n'est pas indiqué lorsque le métal est déposé sans amine).

Les analyses par microsonde de Castaing montrent que la distribution du zirconium dans les extrudés d'alumine est identique à celle décrite pour les systèmes CoMoZrEn. Cette répartition particulière n'est donc pas liée à l'ajout simultané de toutes les entités supportées.

## **A.II. Tentative de répartition du zirconium dans tout l'extrudé d'alumine.**

### **A.II.1. Sonochimie.**

Il apparaît donc nécessaire de faire pénétrer le zirconium à coeur des extrudés d'alumine. Les premiers essais ont consisté à utiliser une source d'émission d'ultrasons susceptible de briser les polymères à base de zirconium lors de l'imprégnation ou juste avant celle-ci. Pour cela, un bécher contenant la solution H<sub>2</sub>O-Bacote est placé dans un

bain à ultrasons. De même, une sonde plus puissante a également été utilisée. L'ajout d'alumine peut alors se faire pendant le traitement aux ultrasons ou juste après. Plusieurs échantillons ont été préparés en faisant varier le temps d'exposition aux ultrasons de quelques secondes à quelques minutes pour deux teneurs en zirconium (1,7 % et 5 %). Ces essais n'ont pas été poursuivis car les résultats obtenus montrent qu'en dépit d'une pénétration meilleure, le Zr reste majoritairement à la surface de l'extrudé.

### **A.II.2. Recherche de nouvelles solutions d'imprégnation.**

Des imprégnations en milieu acide à partir de nitrate de zirconyle ont également conduit à une mauvaise répartition du Zr. Ce phénomène est attribuable à un effet de pH dû au pouvoir tampon de l'alumine qui induirait une polymérisation des entités à base de Zr ainsi qu'une précipitation d'hydroxydes.

La préparation de solutions d'imprégnation à base de Zr stables à pH basiques et ne contenant pas de polymères à base de zirconium était donc nécessaire. En raison de sa solubilité trop faible, l'emploi de l'acétylacétonate de zirconium en tant que précurseur du Zr a été rejetée.

Le nitrate de zirconyl est très peu soluble en milieu aqueux. L'emploi de l'acide tartrique ne permet pas, comme pour le sel précédent, de le stabiliser en milieu basique. Il était donc nécessaire de rechercher un autre agent stabilisant. Une solution a donc été préparée avec de l'hydrogénocarbonate d'ammonium ( $\text{NH}_5\text{CO}_3$ ) (**Figure II.5.a.**). Ce mode opératoire évite l'emploi de la bacote 20 et de l'acide tartrique. La préparation de ce catalyseur repose sur la particularité de sa solution d'imprégnation.

Un catalyseur 0,28CoMoZrEn a également été préparé avec  $\text{ZrOCl}_2$  comme précurseur selon la méthode de préparation décrite **figure II.5.b.** Le seul inconvénient de cette préparation est qu'elle induit la présence d'ions chlore sur le catalyseur final, élément qui selon sa teneur peut avoir une influence sur l'activité catalytique.

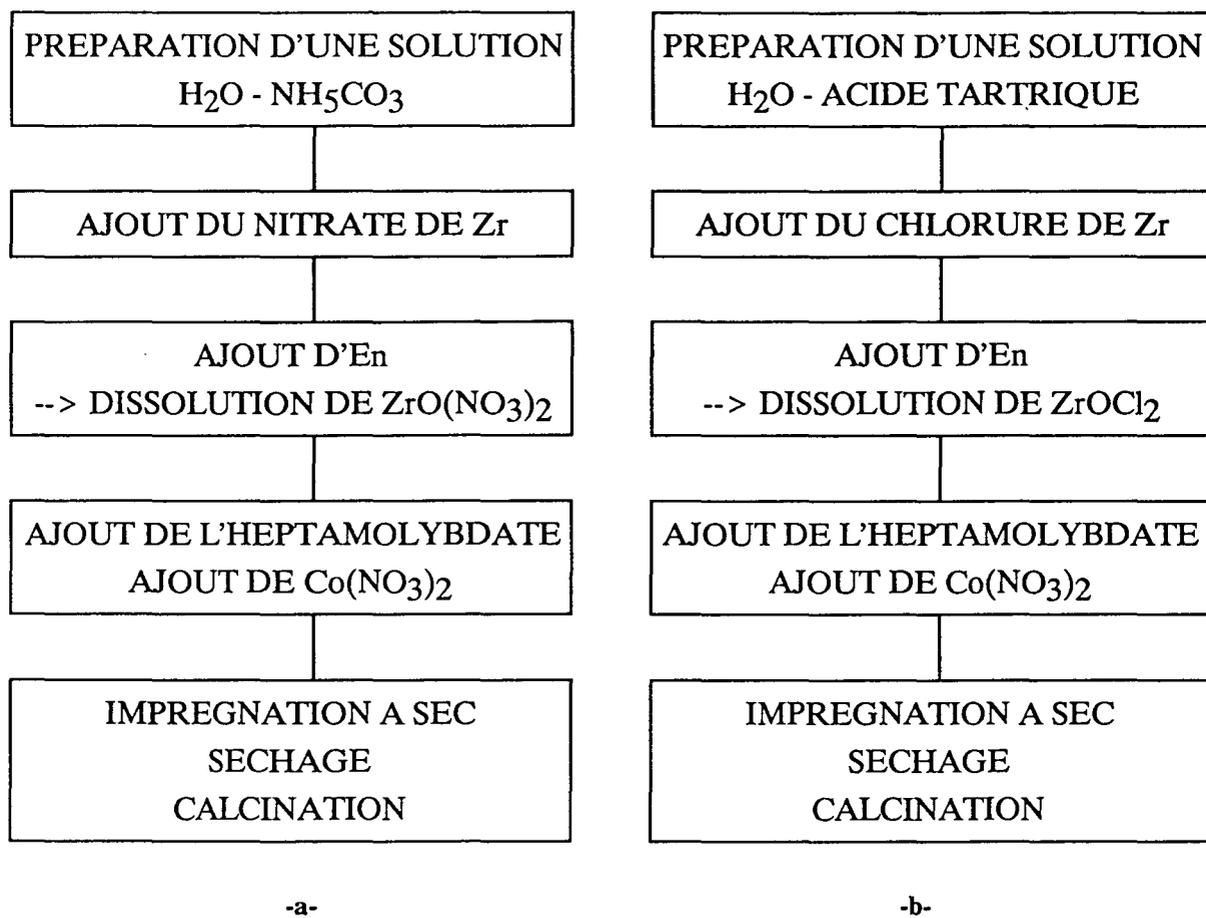


Figure II.5.

Schéma de préparation d'une solution d'imprégnation de type  $[H_2O-Mo-Co-Zr-En]$  en utilisant comme précurseur du zirconium les sels  $ZrOCl_2$  (a) et  $ZrO(NO_3)_2$  (b).

La littérature très peu abondante sur le zirconium en solution ainsi qu'une analyse par spectroscopie Raman à transformée de Fourier des solutions préparées ne permettent pas de conclure sur la nature des espèces présentes en solution et sur l'effet des agents stabilisants employés. L'objectif prioritaire dans le cadre de ces synthèses étant d'améliorer la répartition du zirconium dans les extrudés d'alumine, l'analyse des solutions d'imprégnation préparée pour ces échantillons n'a donc pas été approfondie.

La nomenclature qui sera utilisée pour les catalyseurs dopés au zirconium imprégnés par ces deux méthodes est:



avec:

$$r = Co/(Co+Mo)$$

$$X = \% \text{ en poids en } MoO_3$$

$$Y = \% \text{ en poids en } ZrO_2$$

$$A = \text{Amine utilisée}$$

A une teneur de 1,7 % en  $ZrO_2$ , les analyses par microsonde électronique montrent que le Co et le Mo sont bien répartis dans les extrudés. Le zirconium est alors dispersé de façon optimale jusqu'à coeur des extrudés quelle que soit la méthode utilisée (**Figure II.4.b**).

Dans les catalyseurs synthétisés à partir de bacote 20, le zirconium n'est réparti que dans une couronne extérieure qui représente en réalité la moitié du volume de l'extrudé environ. Pour une teneur en  $ZrO_2$  de 1,7 %, à un atome de Zr, correspond alors dans cette couronne 5 atomes de Mo et 2 atomes de Co. Dans l'autre moitié de l'extrudé, on ne trouve que du cobalt et du molybdène. Lorsqu'on introduit le Zr à coeur, cet élément est en contact direct avec tout le molybdène et le cobalt. Par conséquent, pour une teneur en  $ZrO_2$  de 1,7 %, à un atome de Zr correspond dans tout l'extrudé 10 atomes de Mo et 4 atomes de Co. Pour obtenir dans tout l'extrudé une situation similaire à celle obtenue lors de l'utilisation de la bacote 20, il faut travailler à une teneur en  $ZrO_2$  égale à 3,4 % en poids. Un tel système a pu être synthétisé à partir de chlorure de zirconyl. Cependant la répartition du zirconium n'a pas été vérifiée à ce jour.

## B. CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS: RESULTATS.

### B.I. Les précurseurs oxydes.

Les catalyseurs préparés à partir de bacote 20 ont été étudiés en priorité puisqu'il s'agit là de la formulation initiale proposée par la société Total.

Les aires spécifiques de certains échantillons ont été mesurées. Les résultats sont regroupés dans le **tableau II.4**. Aux teneurs en zirconium étudiées, la présence de dopant n'induit pas de variations de l'aire spécifique.

Catalyseurs	Aires spécifiques (m <sup>2</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350
Zr <sub>1,7</sub>	350
Zr <sub>1,7</sub> En	343
Zr <sub>5</sub>	346
Zr <sub>5</sub> En	340
Mo <sub>20</sub> En	290
Mo <sub>20</sub> Zr <sub>1,7</sub> En	280
0,28CoMo <sub>20</sub> En	256
0,28CoMo <sub>20</sub> Zr <sub>1,7</sub> En	246

Tableau II.4.

Aires spécifiques de certains solides à base de zirconium.

### B.I.1. Nature des entités à base de molybdène.

Quel que soit le catalyseur étudié par SPX, la valeur du rapport  $IMo/IAI$  obtenue pour les catalyseurs à base de Zr permet de conclure à une bonne dispersion du Mo. L'entité à base de molybdène présente à la surface du catalyseur est une phase polymolybdate bidimensionnelle adsorbée (raie Raman à  $950\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure II.6.). La présence de molybdate de zirconium n'est pas observée.

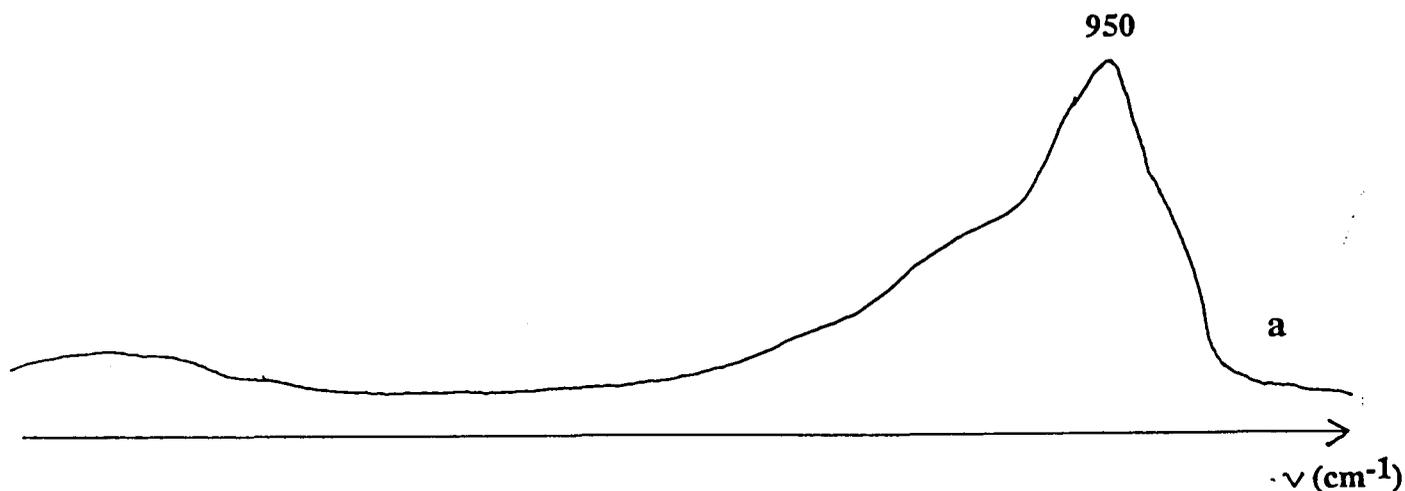


Figure II.6.

(a) Exemple de spectre Raman d'un catalyseur  $0,28\text{CoMoZrEn}$  oxyde.

### B.I.2. Nature des entités à base de cobalt

Quelle que soit l'étape de la préparation, l'analyse par UV ne met pas en évidence de différences quant à la nature des entités à base de cobalt sur les catalyseurs contenant du zirconium ou n'en contenant pas (Figure II.7.).

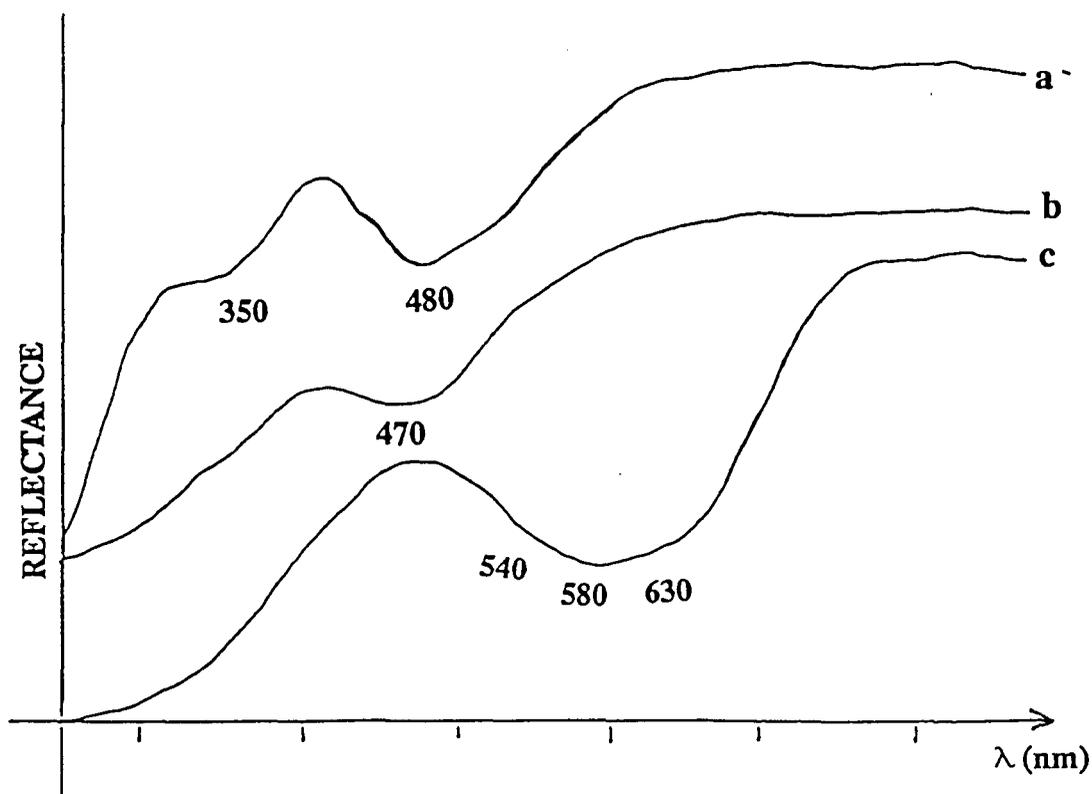


Figure II.7.

Spectres UV des entités à base de cobalt lors des différentes étapes de la synthèse d'un catalyseur 0,28Co-MoZrEn: a. solide humide, b. séché, c. calciné.

### B.I.3. Nature des entités à base de zirconium.

L'échantillonnage des diverses méthodes d'analyse utilisées implique que les échantillons soient broyés. Les informations obtenues pour les échantillons préparés à partir de la bacote correspondent alors à tout l'extrudé et ne tiennent pas compte de l'hétérogénéité de répartition du Zr.

Quelle que soit la teneur en Zr, aucune phase définie à base de Zr n'est caractérisée par Raman sur les solides calcinés.

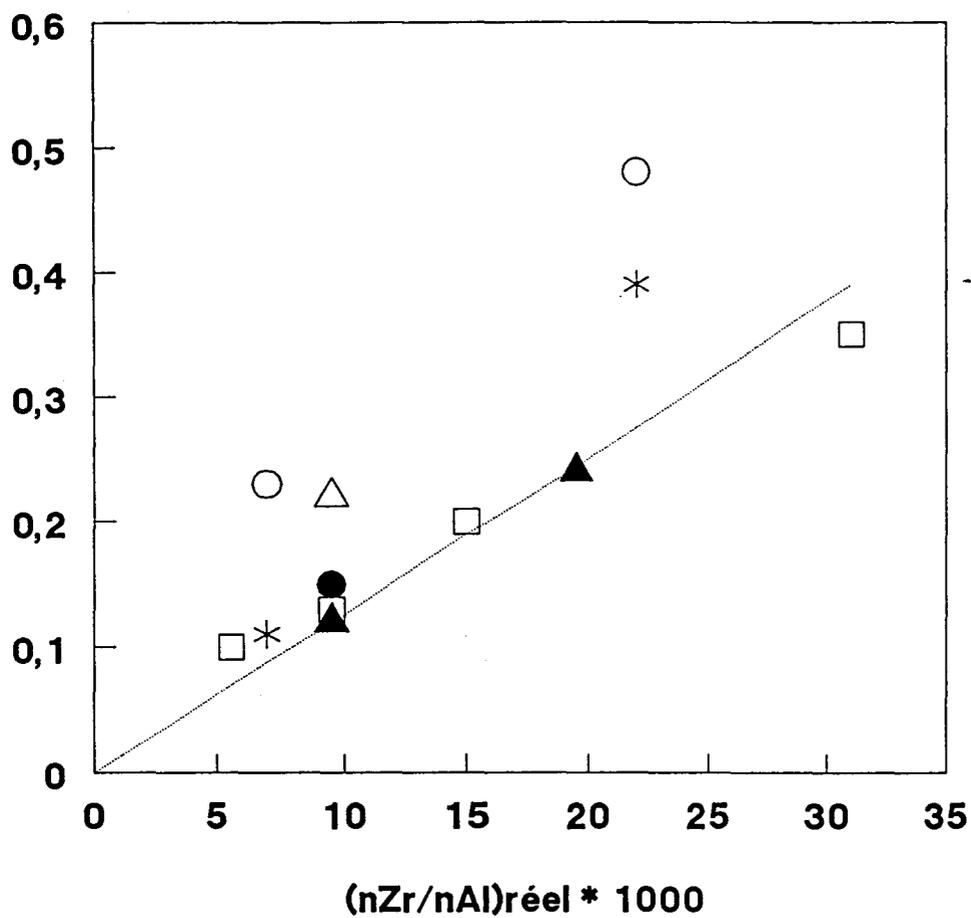
Les dispersions du Zr obtenues par analyse SPX des précurseurs oxydes sont reportées figure II.8 où est également insérée la droite théorique correspondant à un

recouvrement de l'alumine par le zirconium selon le modèle Kerkhof et Moulijn (201) présenté en annexe. Quel que soit le catalyseur étudié, lorsque le zirconium est imprégné en présence d'En, les valeurs du rapport  $I_{Zr}/I_{Al}$  sont situées sur la droite théorique du recouvrement en monocouche. Lorsque la solution à base de Zr ne contient pas d'En (i.e. pour les solides Zr et CoMoEn/Zr), les rapports  $I_{Zr}/I_{Al}$  augmentent nettement. Ce résultat est corrélable à un enrichissement de la surface extérieure des particules d'alumine composant les extrudés. L'énergie de liaison du zirconium est dans tous les cas caractéristique de l'ion  $Zr^{4+}$  en interaction avec le support ( $E_l = 183$  eV) (Tableaux II.5, II.6, II.7, II.8.). Néanmoins, l'analyse des échantillons de type CoMoZrEn à différentes teneurs en  $ZrO_2$  (1 %, 1,7 %, 2,5 %, 5 %) permet de constater que les énergies de liaison du zirconium dans ces catalyseurs évoluent avec la teneur en cet élément. Aux teneurs élevées, la valeur obtenue est caractéristique de la zircone massique ( $E_l = 182,4$  eV), valeur corrélée à 5 % par une légère baisse du rapport  $I_{Zr}/I_{Al}$ . Néanmoins l'allure générale de la courbe permet de supposer l'existence de nanocristallites de zircone dont la taille est inférieure à trois fois le libre parcours moyen des électrons du Zr. L'analyse en diffraction de rayons X du solide 0,28CoMo20Zr5En n'a pas permis de mettre en évidence la formation de  $ZrO_2$ .

Les analyses par microsonde de Castaing et par SPX ont donc permis de mettre en évidence deux types de répartition du Zr sur l'alumine:

- Une diffusion à l'échelle macroscopique dont l'effet le plus sensible est la répartition du dopant dans l'extrudé d'alumine. Cette migration est fortement influencée par le précurseur utilisé pour l'ajout de Zr. Dans un premier temps, l'encombrement des entités à base de zirconium semble être à l'origine de ce phénomène.
- Une diffusion à l'échelle microscopique qui semble dépendre de la présence d'En dans la solution d'imprégnation. Lorsque la bacote 20 est imprégnée seule en solution aqueuse, un enrichissement en Zr vers la surface des cristallites d'alumine est observée. Cette répartition particulière peut être considérée comme un enrôbage de particules d'alumine sur lequel peut se fixer la phase active. L'ajout d'En permettrait alors au Zr de se répartir de façon uniforme dans tout le support. Dans ce cas, le mode d'action de l'amine n'est pas encore compris.

$I(\text{Zr})/I(\text{Al})$



- \* ZrEn
- Zr
- Droite théorique
- CoMoZrEn
- △ CoMoEn/Zr
- ▲ CoMoZrOCl<sub>2</sub>En
- CoMoEn/ZrEn

Figure II.8.

Dispersion SPX du Zr dans différents systèmes catalytiques.

## B.II. Les catalyseurs sulfurés.

### B.II.1. Etude par SPX.

Pour tous les catalyseurs étudiés, le pic du Mo est caractéristique de MoS<sub>2</sub> (El = 779 eV). Les spectres SPX du Co2p caractérisent un cobalt en position de décoration. L'énergie de liaison du Zr3d n'est pas modifiée après sulfuration (Tableau II.5, II.6, II.7, II.8.). on peut donc admettre que le Zr ne se sulfure pas dans ces conditions de traitement. Ce résultat est en accord avec la littérature (158).

On observe pour les catalyseurs CoMoZr quel que soit leur mode de préparation une augmentation de la dispersion du Zr après sulfuration alors que cette dispersion n'est pas modifiée pour les solides à base de Zr seul. Cette redispersion peut être considérée comme caractéristique d'une interaction directe du Zr avec les phases actives. Dans le cas du catalyseur 0,28CoMo20Zr5En, la dispersion du Zr n'évolue pas lors de cette étape. Ceci est corrélable à la présence de nanocristaux de zircone.

Echantillons	nZr/nAl réel*10 <sup>3</sup>	Oxydes		Sulfures	
		El (eV)	IZr/IAI	El (eV)	IZr/IAI
Zr1,7	7	182,8	0,23	183,1	0,18
Zr1,7En	7	182,9	0,11	182,6	0,10
Zr5	22	183	0,48	183	0,46
Zr5En	22	182,8	0,39	/	/

Tableau II.5.

Energies de liaison du niveau 3d du zirconium, rapports atomiques réels nZr/nAl, et rapports SPX IZr/IAI obtenus pour les systèmes Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrEn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydes et sulfures.

Echantillons	nZr/nAl réel*10 <sup>3</sup>	Oxydes		Sulfures	
		El (eV)	IZr/IAI	El (eV)	IZr/IAI
0,28CoMo20Zr1En	5,6	183,3	0,10	183	0,14
0,28CoMo20Zr1,7En	9,5	182,8	0,13	183	0,17
0,28CoMo20Zr2,5En	15	182,4	0,20	183	0,26
0,28CoMo20Zr5En	31	182,5	0,35	182,4	0,34

Tableau II.6.

Energies de liaison du niveau 3d du zirconium, rapports atomiques réels nZr/nAl, et rapports SPX IZr/IAI obtenus pour les systèmes CoMoZrEn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydes et sulfures.

Echantillons	nZr/nAl réel*10 <sup>3</sup>	Oxydes		Sulfures	
		El (eV)	IZr/IAI	El (eV)	IZr/IAI
0,28CoMo20En/Zr1,7	9,5	182,7	0,22	182,7	0,27
0,28CoMoEn/Zr1,7En	9,5	182,8	0,15	183	0,19

Tableau II.7.

Energies de liaison du niveau 3d du zirconium, rapports atomiques réels nZr/nAl, et rapports SPX IZr/IAI obtenus pour les systèmes CoMoEn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Zr oxydes et sulfures.

Echantillons	nZr/nAl réel *10 <sup>3</sup>	Oxydes		Sulfures	
		EI (eV)	IZr/IAI	EI (eV)	IZr/IAI
0,28CoMo20ZrOCl <sub>2</sub> 1,7En	9,5	182,7	0,12	183,2	0,16
0,28CoMo20ZrOCl <sub>2</sub> 3,4En	19,5	182,9	0,24	183	0,33
0,28CoMo20ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,7En	9,5	182,8	0,11	/	/

Tableau II.8.

Energies de liaison du niveau 3d du zirconium, rapports atomiques réels nZr/nAl, et rapports SPX IZr/IAI obtenus pour les systèmes CoMoZrOCl<sub>2</sub>En/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMoZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>En/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydes et sulfures.

### B.II.2. Etude par METHR.

Plusieurs solides ont été analysés sous leur forme sulfurée par microscopie électronique à haute résolution (METHR). Les résultats sont présentés sous forme d'histogramme de répartition (Figure II.9.).

Par ajout de Zr (Bacote 20) simultanément à la phase active lors de la préparation de solides Mo ou CoMo, un empilement est observé à 1,7 % en poids de ZrO<sub>2</sub> (N<sub>moy</sub>=1,90). Cette augmentation de l'empilement doit être corrélée à un effet bloquant des atomes de Zr dispersés à la surface du support qui diminuent le nombre de sites d'accrochage du Mo. Lorsqu'on augmente la teneur en Zr, l'empilement diminue (N<sub>moy</sub>=1,60). Ce résultat est en accord avec la formation de cristallites de ZrO<sub>2</sub> qui ne modifient pas le nombre de sites d'accrochages du Mo. La longueur des feuillets est peu affectée par l'ajout de Zr sous forme de bacote 20 (L<sub>moy</sub>=32 Å).

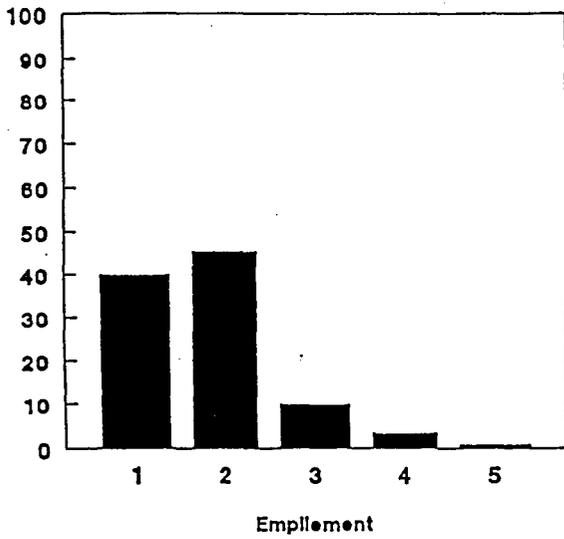
Lorsqu'on compare les solides 0,28CoMo22Zr1,7En et 0,28CoMo20ZrOCl<sub>2</sub>1,7En, les distributions des nanocristaux par empilement sont similaires. Les rapports atomiques Mo/Zr sont identiques dans ces deux formulations et en dépit d'une pénétration différente dans l'extrudé, les empilements moyens déduits des études sur poudre sont donc identiques.

EMPILEMENT DES FEUILLETS DE MoS<sub>2</sub>

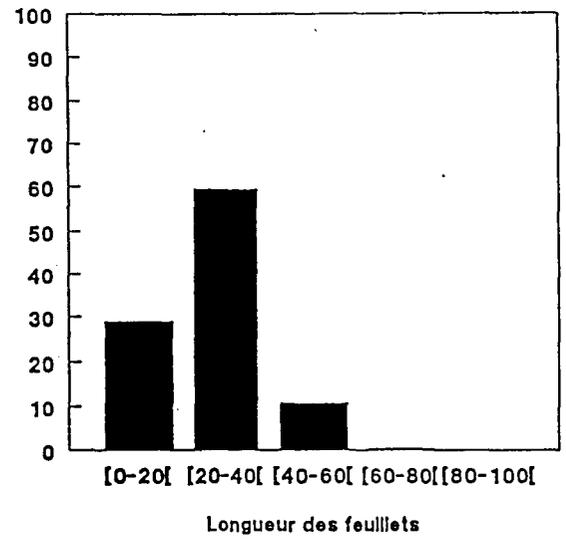
LONGUEUR MOYENNE DES FEUILLETS DE MoS<sub>2</sub>

Nbre de feuillets (%)

Nbre de feuillets (%)



a

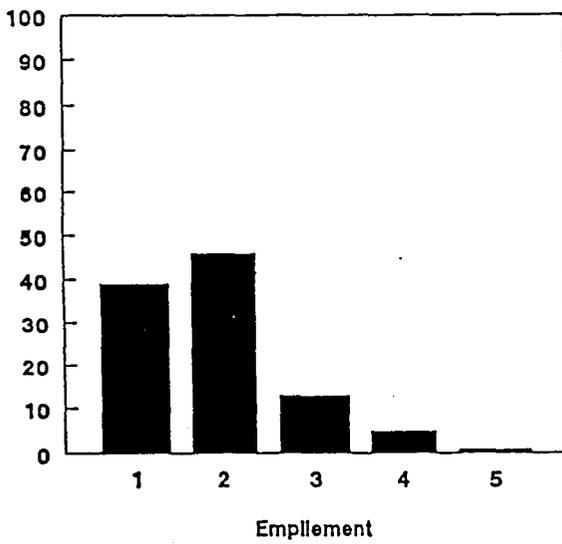


EMPILEMENT DES FEUILLETS DE MoS<sub>2</sub>

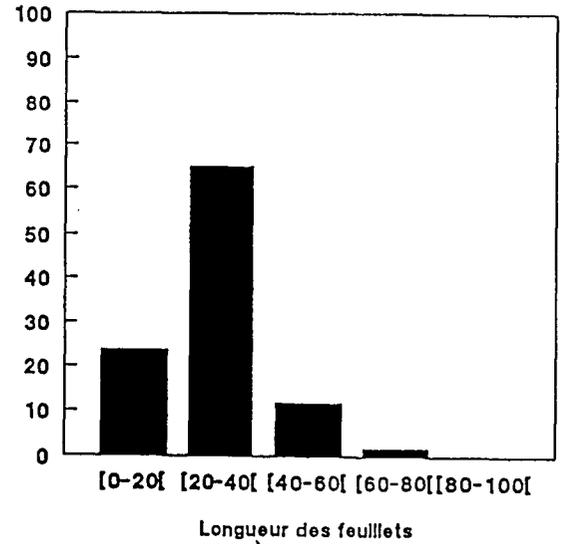
LONGUEUR MOYENNE DES FEUILLETS DE MoS<sub>2</sub>

Nbre de feuillets (%)

Nbre de feuillets (%)

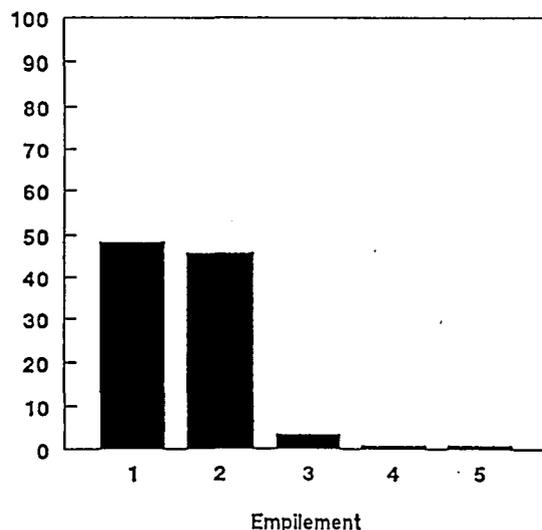


b



### EMPILEMENT DES FEUILLETS DE MoS<sub>2</sub>

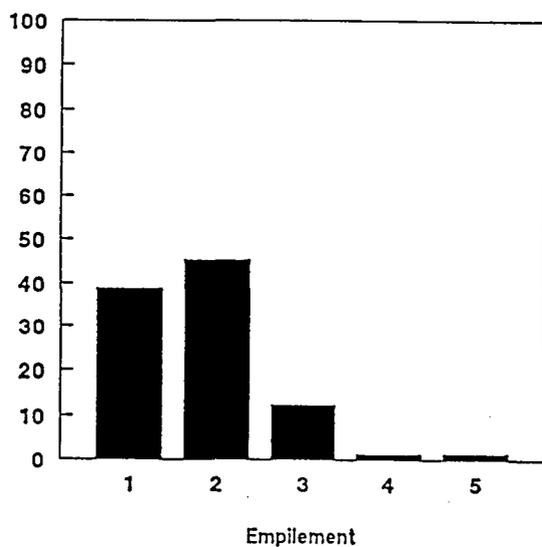
Nbre de feuillets (%)



c

### EMPILEMENT DES FEUILLETS DE MoS<sub>2</sub>

Nbre de feuillets (%)



d

Figure II.9.

Répartition statistique (en %) des feuillets de disulfure de molybdène en fonction de leur empilement et de leur longueur présentés sous forme d'histogrammes obtenus après analyses de catalyseurs sulfurés: a. Mo<sub>20</sub>Zr<sub>1,7</sub>En, b. 0,28CoMo<sub>20</sub>Zr<sub>1,7</sub>En, c. 0,28CoMo<sub>20</sub>Zr<sub>2,5</sub>En, d. 0,28CoMo<sub>20</sub>ZrOCl<sub>2</sub><sub>1,7</sub>En.

## C.ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE EN HDS DU THIOPHENE ET DES GAZOLES LOURDS: RESULTATS.

Le tableau II.9 donne les activités des échantillons considérés en HDS du thiophène ou d'un gazole.

Catalyseurs	Activité thiophène (% conversion)	Activité gasoils (% conversion)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	
Zr,7	0	
Zr1,7En	0	
Zr5En	0	
Mo20	6	
Mo20En	6	30
Mo20Zr1,7En	6	32
0,28CoMo20En	38	82
0,28CoMo20Zr1En		83
0,28CoMo20Zr1,7En	38,5	84
0,28CoMo20Zr2,5En		82
0,28CoMo20ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,7En		84
0,28CoMo20ZrOCl <sub>2</sub> 1,7En		84
0,28CoMo20ZrOCl <sub>2</sub> 3,4En		84,5
0,28CoMo20En/Zr1,7	47	83
0,28CoMo20En/Zr1,7En	41	

Tableau II.9.

Activités en HDS du thiophène et des gasoils lourds pour divers catalyseurs à base de zirconium.

Lorsque le Zr (Bacote 20) est introduit simultanément à la phase active Mo ou CoMo, l'activité en HDS du thiophène n'est pas modifiée alors qu'un effet de promotion est constatée sur charge réelle. L'activité optimale en HDS des gazoles est obtenue à 1,7 % en poids de  $ZrO_2$ .

L'ordre d'ajout du dopant et de la phase active a une influence. Quand le zirconium est préimprégné, on observe un effet promoteur en HDS du thiophène qui est plus important si la préimprégnation du dopant a lieu sans En. Ce résultat semble corrélable à la dispersion particulière du Zr observée par SPX pour ce solide.

A isoteleur en Zr, les performances catalytiques en HDS des gazoles des solides préparés à partir de sels classiques de zirconium sont identiques à celle obtenue pour un catalyseur obtenue par coimprégnation de tous les éléments. Pour ce dernier solide, le zirconium se situe dans les couches externes de l'extrudé tandis que, imprégné par le chlorure ou le nitrate, il est dispersé jusqu'au coeur du grain d'alumine. Cependant, les performances catalytiques sont identiques à celles du solide obtenu à partir de chlorure de zirconyle pour lequel la densité de Zr est deux fois moins importante dans la couronne extérieure. L'analyse par microsonde de Castaing du catalyseur  $0,28CoMo_{20}ZrOCl_{23,4}En$  devrait permettre de conclure sur cette ambiguïté.

## **D.DISCUSSION - EFFET DU ZIRCONIUM.**

Quelle que soit la méthode d'introduction du Zr, une augmentation de l'activité est observée en HDS des gazoles.

L'ajout d'un dopant dans le système catalytique  $CoMo/Al_2O_3$  peut entraîner divers effets majeurs susceptibles de faire varier l'activité catalytique:

- *Effets coopératifs entre la phase active et le dopant*: ces effets supposent que le dopant ait une activité qui lui est propre.
- *Effets électroniques*: situé à proximité des lacunes anioniques des bords des feuillettes de  $MoS_2$  qui constituent les sites actifs, il induit une variation de la qualité intrinsèque de ces sites.

- *Effets géométriques*: cette hypothèse est basée sur le fait que le dopant peut modifier la dispersion de la phase active induisant ainsi une augmentation directe du nombre de sites actifs accessibles aux molécules à désulfurer.
- *Modification de la densité des sites actifs*: Mauchaussé et al. (51) ont étudié l'activité de MoS<sub>2</sub> déposé sur différents supports tels Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> dans la réaction d'hydrogénation du CO en CH<sub>4</sub>. Ils observent que l'activité du catalyseur est proportionnelle à la faculté qu'a le support à se sulfurer. Ainsi, l'optimum est obtenu sur La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui se sulfure totalement lors de l'activation. D'après ces auteurs, cet accroissement de l'activité serait dû à une diminution de l'interaction de la phase active avec le support (liaisons de type Mo-O-Support éventuellement remplacées par des liaisons Mo-S-Support), interaction qui rend inactifs les atomes de molybdènes concernés et leurs plus proches voisins. Notons que Topsoe (75) a également émis ce type d'hypothèse pour justifier l'existence des phases CoMoS I et CoMoS II.

L'ajout d'un dopant peut induire plusieurs de ces effets simultanément ainsi qu'une modification des propriétés acido-basiques du support.

Dans ce qui suit, on essaiera en se basant sur les hypothèses ci-dessus présentées de discuter l'effet du Zr. On se limitera dans un premier temps à discuter sur les résultats obtenus pour les séries Mo<sub>20</sub>ZrEn et 0,28CoMo<sub>20</sub>ZrEn puis on élargira ces résultats aux catalyseurs préparés en deux étapes ou avec d'autres sels de zirconium.

D'après la littérature et les résultats obtenus en SPX, il semble acquis que le zirconium ne se sulfure pas dans les conditions utilisées ici pour la catalyse. Les supports Zr et ZrEn ne sont par ailleurs pas actifs. Ces deux résultats permettent d'exclure toute participation directe du dopant à l'activité catalytique (Zr actif, synergie entre deux phases juxtaposées).

Sur les catalyseurs à base de Zr (Bacote 20), la longueur des feuillets ne varie pas de façon significative. Le zirconium ne permet donc pas d'augmenter le nombre de sites actifs de façon directe. Les analyses faites par METHR montrent en revanche un empilement optimal à 1,7 % en poids de ZrO<sub>2</sub>. Cet empilement peut être dû à une diminution du nombre de points d'accrochage des entités oxomolybdates à cause de l'interaction

- directe du support avec le dopant. Mauchassée et al (51) ont par ailleurs montré que le nombre moyen de feuillets par cristallites de  $\text{MoS}_2$  était supérieur sur zirconie à celui observé pour un support alumine. Dans le cas de monofeuillets supposés en première approximation parallèles à la surface de l'alumine, la proximité du support aura un effet stérique inhibiteur pour la désulfuration de grosses molécules dont l'approche vers les sites actifs est plus difficile. Par conséquent, les catalyseurs présentant une augmentation de l'empilement des cristallites de  $\text{MoS}_2$  doivent présenter une activité supérieure en désulfuration des molécules lourdes et donc des gazoles. L'augmentation de l'empilement constatée sur le solide  $0,28\text{CoMo}20\text{Zr}1,7\text{En}$  est en accord avec l'augmentation de l'activité en HDS des gazoles lourds. De plus, si on suppose que les cristallites de  $\text{MoS}_2$  comportant plusieurs feuillets interagissent avec le support par les plans basaux, l'influence inhibitrice du support décrite par Mauchassée et al. sur les feuillets supérieurs sera moindre du fait de l'absence de liaison Mo-O-support. Néanmoins cette hypothèse n'est pas confirmée par les tests thiophène. L'activité en HDS du thiophène est en effet identique à celle de l'échantillon de référence. Dans cette formulation, le Zr modifie le nombre de sites d'accrochage ce qui induit un empilement sans modifier le nombre de sites de désulfuration du thiophène.

Ces hypothèses sont également valables pour les solides préparés à partir de sels classiques de zirconium. Le cas du solide préparé de façon successive est néanmoins différent. Un effet de promotion est observé en HDS du thiophène lorsque le zirconium est préimprégné sans En tandis qu'un effet promoteur moindre est constaté en HDS du gazole. Dans ce cas, à isoteneur en Zr, la dispersion différente du Zr peut se traduire par un empilement moindre des feuillets de  $\text{MoS}_2$ . En revanche, l'augmentation de l'activité en HDS du thiophène est attribuable à la répartition particulière du Zr sur les particules d'alumine. Des études complémentaires sont nécessaires pour expliquer ce résultat.

Une interaction entre le Zr et la phase active a été supposée. Le Zr pourrait modifier la qualité intrinsèque des sites actifs dont la nature exacte n'est cependant pas clairement élucidée à ce jour. Par ajout du Zr dans la formulation catalytique, la conversion des gazoles passe de 82 à 84 %. Cependant, en HDS du thiophène, aucune amélioration n'est observée lorsque le zirconium est introduit simultanément à la phase active. De plus, les énergies de liaison du molybdène et du cobalt ne sont pas affectées par la présence de zirconium.

De même, il n'est pas possible de corrélérer les activités en HDS du gazole ou du thiophène à la redispersion du Zr constatée lors de la sulfuration. Les résultats ne permettent donc pas de discuter un effet direct du dopant sur le site actif.

## E. CONCLUSION.

L'effet de l'ajout de zirconium dans la formulation catalytique du système de référence 0,28CoMo20En sur les performances catalytiques en HDS du thiophène et des gazoles lourds a été étudié.

Différentes synthèses en simultané ont été mises au point à partir de précurseurs de zirconium variés. Ces précurseurs conduisent à des catalyseurs dont la morphologie des phases actives est différente.

Deux phénomènes migratoires du zirconium dans la masse catalytique ont été mis en évidence:

- Une diffusion du Zr dans les extrudés lors de l'imprégnation. Cette diffusion dépend du précurseur de Zr utilisé.
- Une diffusion à l'intérieur des particules d'alumine qui semble dépendre de la présence d'En dans la solution d'imprégnation.

L'activité optimale en HDS des gazoles est obtenue à une teneur de 1,7 % en poids de ZrO<sub>2</sub>. Divers effets possibles du dopant ont été discutés. L'hypothèse la plus probable concerne une modification de l'empilement des feuillets de MoS<sub>2</sub> qui induirait une meilleure désulfuration des molécules lourdes (Benzothiophène et dibenzothiophène). Néanmoins, une interaction directe du zirconium avec certains sites actifs n'est pas à exclure.

## **CHAPITRE II**

### **- ELEMENT X -**

Pour des raisons de confidentialité, la compagnie TOTAL FRANCE n'autorise pas la publication de ce chapitre (p 128 à 152). Les références bibliographiques 202 à 216 ont également été supprimées.

## CHAPITRE III - LE RUTHENIUM -

L'emploi du ruthénium en tant que composant d'un catalyseur d'hydrodésulfuration n'est envisageable que pour des faibles teneurs en raison du coût élevé de ce métal. De même que pour le lanthane et le zirconium, le système de base CoMoEn est conservé mais les teneurs en cobalt et molybdène pourront varier en fonction du rôle précis envisagé pour le ruthénium (promoteur ou phase active).

### A. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS OXYDES: PROBLÈMES RENCONTRÉS ET REMÈDES ENVISAGÉS.

Les premières préparations présentées lors de la présélection des dopants ont été faites par imprégnation simultanée de toutes les entités à déposer sur le support.

Les précurseurs du ruthénium utilisés sont des sels du cation  $\text{Ru}^{3+}$  ( $\text{RuCl}_3$  ou  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ ). Ce dernier est commercialisé sous la forme d'une solution stable en milieu basique et présente l'avantage d'introduire un contre-ion qui est éliminé lors de la calcination. En présence d'En, les spectres UV des solutions [ $\text{H}_2\text{O}-\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ ] et [ $\text{H}_2\text{O}-\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3\text{-En}$ ] présentent des bandes larges qui ne permettent pas de conclure à la complexation du  $\text{Ru}^{3+}$ .

Les solides préparés à partir de ces précurseurs ont été calcinés à  $500^\circ\text{C}$  sous air selon les procédures préconisées par certains auteurs (165, 166). Ces échantillons ont été analysés et les résultats sont répertoriés dans la **tableau II.16**.

La nomenclature qui est utilisée pour désigner ces catalyseurs est:



avec:

X, Y, Z = % en poids respectifs en MoO<sub>3</sub>, CoO, RuO<sub>2</sub>.

Catalyseur Sel de Ru utilisé	% théorique dopant	% réel dopant
Co <sub>4</sub> Mo <sub>20</sub> Ru <sub>0,5</sub> En RuCl <sub>3</sub>	0,5	0,2
Co <sub>4</sub> Mo <sub>20</sub> Ru <sub>0,25</sub> En RuCl <sub>3</sub>	0,25	0,1
Co <sub>4</sub> Mo <sub>20</sub> Ru <sub>1</sub> En RuNO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	0,3
Co <sub>4</sub> Mo <sub>20</sub> Ru <sub>0,5</sub> En RuNO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5	0,2

Tableau II.16.

Teneurs théoriques et réelles pour divers catalyseurs de type CoMoRu préparés en une seule étape et calcinés à 500°C.

Les analyses élémentaires révèlent toujours des teneurs en RuO<sub>2</sub> très inférieures à celles attendues. L'étude en température conduite sur des solides Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau II.17.) montre qu'il n'est pas possible de calciner ces échantillons quelles que soient les conditions utilisées et que la présence d'En ne modifie pas ces résultats. Ces observations sont en accord avec les remarques de certains auteurs qui précisent sans en expliquer la raison que l'étape de calcination est à éviter absolument pour tous les solides contenant cet élément (163).

Traitement	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% RuO <sub>2</sub> )	RuEn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% RuO <sub>2</sub> )
120°C/air (séchage 12 h)	2	2
300°C/air - 4 h - montée 72°C/h	0,4	0,6
400°C/air - 4 h - montée 72°C/h	0,2	0,2
450°C/air - 4 h - montée 72°C/h	0,3	0,3
400°C/air - 2 h - montée 72°C/h	0,1	/
400°C/air - 2 h - montée 150°C/h	0,1	/
500°C/H <sub>2</sub> - 4 h - montée 72°C/h	2	/

Tableau II.17.

Analyses élémentaires d'échantillons Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après calcination sous air ou réduction sous hydrogène.

Récemment, Zou et Gonzales ont montré que les catalyseurs à base de ruthénium supportés sur silice étaient instables en atmosphère oxydante (217 à 219). Non seulement, ces systèmes subissent un phénomène de frittage à faible température sous oxygène (217) mais surtout à partir de 150°C une perte très importante en Ru est observée (218, 219). Ils attribuent cette perte en Ru à la formation lors de la calcination d'oxydes volatils.

Le traitement sous hydrogène tend à former du ruthénium métallique et il est donc normal qu'il n'y ait pas volatilisation de cet élément en milieu réducteur.

Il est donc acquis que la calcination induit la formation d'entités oxydes à base de ruthénium qui sont volatiles et il est nécessaire de modifier la procédure de synthèse des précurseurs à base de Ru.

### A.I. Préparations en une étape suivie par un traitement thermique sous gaz inerte.

L'absence d'étape de calcination se traduit par la présence en quantité importante d'éthylènediamine et de nombreux contre-ions introduits lors de l'ajout des sels métalliques. Certains solides séchés à 120°C sous air ont été calcinés sous flux d'azote et analysés par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X afin de mesurer l'impact de la calcination sous azote sur la nature des entités à base de cobalt et de molybdène (Tableau II.18.).

Echantillon	Traitement	% Ru réel	% C réel	Couleur	Données SPX
Co4Mo20Ru1En	N <sub>2</sub> 300°C	0,7	6	Noir	Formation de sous oxydes de Mo
Co4Mo20Ru1En	N <sub>2</sub> 500°C	0,7	6	Noir	/
Ru2	N <sub>2</sub> 500°C	/	/	Noir	/

Tableau II.18.

Analyse élémentaire et SPX de catalyseurs de type Ru(CoMo) préparés par imprégnation simultanée et calcinés sous flux d'azote.

Les résultats de plusieurs essais présentés dans le tableau II.18 montrent que la teneur en ruthénium n'est que peu altérée. Cependant, les échantillons contiennent du carbone. L'analyse par SPX d'un solide calciné sous azote met en évidence une réduction partielle des entités à base de cobalt et de molybdène.

Cette méthode de synthèse a donc été rejetée.

## A.II Préparations en deux étapes.

Le schéma de préparation est présenté par la figure II.18.

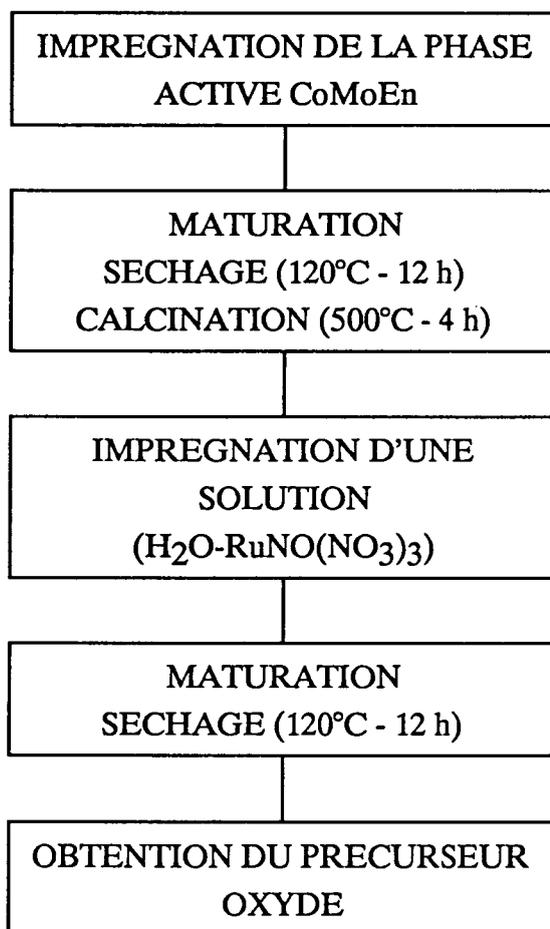


Figure II.18.

Schéma de préparation de catalyseurs d'hydrotraitement de type CoMoRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en deux étapes.

Cette synthèse permet d'éviter une perte en Ru. L'inconvénient majeur réside en la présence sur le catalyseur final de nitrates provenant du sel de ruthénium utilisé pour l'imprégnation.

La particularité du ruthénium par rapport aux autres dopants étudiés dans ce travail (La, Zr) est d'être très actif en HDS (160). On se trouve donc ici dans le cas d'un système

ternaire à optimiser. On peut alors utiliser cet élément en tant que phase active (en remplacement du molybdène ou en excès) ou en tant qu'agent dopant (en remplacement du cobalt). Diverses formulations ont donc été envisagées à savoir:

- *Ru en remplacement du Mo*: La teneur en CoO reste égale à 4 % en poids et les teneurs en Mo et Ru vérifient la relation  $Co/(Co+Mo+Ru)=0,28$ . La question est de savoir si le cobalt sera apte à venir promouvoir les entités à base de ruthénium. L'existence de composés mixtes  $Ni_xRu_{1-x}S_2$  supportés sur alumine et très actifs en hydrogénation ( $> RuS_2$ ) est en effet connue (220).
- *Ru en remplacement du Co*: Lorsque le ruthénium remplace une partie des atomes de cobalt, la teneur en  $MoO_3$  reste égale à 20 % et les teneurs en promoteur et en dopant vérifient la relation  $(Co+Ru)/(Co+Ru+Mo)=0,28$ .
- *Ru en excès*: Le ruthénium peut être ajouté en excès, c'est-à-dire directement sur le catalyseur de référence  $0,28CoMo_{20}En$ . Dans ce cas, outre les teneurs en  $MoO_3$  et CoO, respectivement égales à 20 et 4 % en poids, la teneur en dopant variera de 0 à 2 %, quantité suffisamment faible pour éviter un coût de fabrication trop élevé.

La nomenclature qui est utilisée pour désigner ces catalyseurs est:



avec:

X, Y, Z = % en poids respectifs en  $MoO_3$ , CoO,  $RuO_2$ .

NB: Le solide  $Co_4Mo_{20}En$  correspond à  $0,28CoMoEn$

## B. GENESE DES CATALYSEURS SULFURES: RESULTATS ET DISCUSSION.

Les catalyseurs synthétisés en deux étapes ont été testés en HDS du thiophène et de gazoles lourds. Le **tableau II.19** résume les résultats obtenus. Le catalyseur Co4Mo20En est la référence.

Catalyseur	Act HDS Thiophène % conversion	Act HDS Gasoil-LCO % conversion
<b>Co4Mo20En</b>	<b>38</b>	<b>82</b>
Ru0,2/Co4Mo20En	31,5	84,1
Ru0,5/Co4Mo20En	25,5	86,3
Ru1/Co4Mo20En	23,5	81
Ru1,5/Co4Mo20En	30	78,9
Ru0,2/Co3,9Mo20En		83,1
Ru0,5/Co3,8Mo20En	27	80,6
Ru1,7/Co3Mo20En	21	79
Ru3,3/Co2Mo20En		73,8
Ru3/Co4Mo17En		70,3
Ru1,7/Co3Mo20En sulfuré 600°C - N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	38	

Tableau II.19.

Activités exprimées en % de conversion en HDS du thiophène et des gazoles lourds de catalyseurs à base de ruténium.

Lorsque le mélange sulfurant est dilué dans l'hydrogène et que le prétraitement est effectué à 400°C, les activités en HDS du thiophène, quel que soit le système testé, sont inférieures à celle du catalyseur de référence. Le catalyseur Ru<sub>1,7</sub>/Co<sub>3</sub>Mo<sub>20</sub>En a une activité en HDS du thiophène supérieure lorsqu'il est sulfuré sous mélange gazeux N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S à 600°C. Pour ce catalyseur, l'activité propre de RuS<sub>2</sub> permet de compenser la diminution de l'effet de promotion du cobalt par rapport au système Co<sub>4</sub>Mo<sub>20</sub>En. Cette observation est en accord avec la littérature sur les procédures de sulfuration de catalyseurs à base de ruthénium (163, 164, 221). Les conclusions obtenues par De Los Reyes et al. s'appliquent donc également aux systèmes contenant du cobalt. Dans leurs études sur les systèmes Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et RuMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (163, 164, 221), ces auteurs mettent en évidence l'importance de l'étape de sulfuration sur la genèse d'une phase complètement sulfurée, très dispersée et très active dans les réactions d'hydrotraitement. Ces auteurs montrent que pour obtenir un taux de désulfuration optimal, il est impératif de prétraiter le catalyseur à 600°C sous mélange gazeux N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Lorsque la sulfuration est faite à 400°C sous mélange gazeux H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, l'effet de promotion optimal est obtenu pour un rapport  $r = \text{Ru}/(\text{Ru} + \text{Mo}) = 0,25$ . Cependant, l'activité finale est inférieure à celle observée pour des catalyseurs prétraités sous mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Ces auteurs concluent que la sulfuration sous mélange gazeux N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S induit la formation de particules de RuS<sub>2</sub> très actives. Sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, l'effet de promotion serait dû à des atomes de ruthénium en position de décoration (phase RuMoS) mais possédant un caractère métallique très prononcé et n'induisant donc pas d'effet synergique très élevé. Le disulfure de molybdène n'a alors qu'un rôle dispersif sur le ruthénium. D'après ces auteurs, la sélectivité HDS/HYD dépend de la température de sulfuration. Une température de sulfuration faible (environ 400°C) induit la présence de petites particules très actives en hydrogénation alors qu'à 600°C, on trouve dans le catalyseur essentiellement des particules de dimensions plus importantes, actives en hydrodésulfuration. Il sera nécessaire de comparer ces catalyseurs activés sous N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

L'activité en HDS du thiophène du catalyseur Co<sub>3</sub>Mo<sub>14</sub>En est supérieure à celle du solide Ru<sub>1,7</sub>/Co<sub>3</sub>Mo<sub>20</sub>En prétraité sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Cet effet inhibiteur peut être expliqué par un effet promoteur moindre du Ru vis-à-vis des pavés de MoS<sub>2</sub>.

Par contre, une sulfuration H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S permet d'observer des taux de sulfuration des gazoles plus élevés lorsque le Ru est en excès de la formulation Co<sub>4</sub>Mo<sub>20</sub>En. Ce phénomène n'est pas observé lorsque le Ru est en substitution du Mo ou du Co. Ceci peut

être dû à l'activité propre de certains cristallites isolés de  $\text{RuS}_2$ . Afin de vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de tester en pilote industriel un catalyseur présulfuré sous mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ .

### C. CONCLUSION.

La synthèse des précurseurs oxydes de type  $\text{CoMoRu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a permis de mettre en évidence le problème de la stabilité du ruthénium sous traitement thermique en milieu oxydant. Ce phénomène est lié à la formation d'oxydes de ruthénium volatils. Des diverses voies de synthèse envisagées, seule la préparation en deux étapes semble prometteuse. En effet, la méthode de calcination d'un précurseur obtenu en une étape induit la formation de sous-oxydes de molybdène et de cobalt. De plus un dépôt important de carbone est observé sur le précurseur final.

Les tests en HDS du thiophène ont confirmé que la procédure de sulfuration a une importance déterminante pour la genèse d'une phase sulfurée active. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le solide est sulfuré à haute température sous mélange gazeux  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ . La procédure de sulfuration utilisée pour activer le catalyseur dans un pilote industriel se révèle mal adaptée aux systèmes à base de ruthénium. Il a donc été proposé de présulfurer un catalyseur de ce type sous mélange gazeux  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$  à haute température et de le tester en HDS d'un gazole.

Cette étude a permis de proposer une formulation induisant une augmentation de l'activité en HDS de gazoles lourds (taux de désulfuration = 86,5 %).

## **CONCLUSION GENERALE**

L'ajout de l'éthylènediamine dans la solution d'imprégnation permet de préparer des catalyseurs à base de cobalt et/ou de molybdène supportés sur alumine/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  à haute teneur en métaux sans former d'oxydes libres ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{CoMoO}_4$ ). Ceci se traduit pour les systèmes CoMoEn par une meilleure dispersion du promoteur dans la phase sulfure et, par conséquent, par une augmentation de l'activité en HDS du thiophène. Ce résultat est imputable à la stabilité accrue de la solution d'imprégnation par formation du complexe  $\text{Co}(\text{En})_3^{3+}$ .

Cet effet bénéfique n'est pas mis en évidence aux teneurs moyennes sur les précurseurs calcinés Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'étude de l'évolution des entités à base de cobalt et de nickel lors des différentes étapes de la préparation a permis d'attribuer ce résultat à une stabilité supérieure des solutions aqueuses à base de nickel dans le pore de l'alumine. Il est néanmoins supposé que l'oxydation du Co II en Co III en présence d'En peut être à l'origine de ces différences. Des solides bien dispersés à teneur élevée en Ni et Mo peuvent toutefois être synthétisés avec En.

Pour les trois dopants étudiés, Zr, X, Ru, différentes méthodologies préparatives ont été mises au point. Ces trois éléments peuvent alors être ajoutés soit simultanément à la phase active CoMoEn, soit de façon successive. Dans le cas du zirconium, il a été mis en évidence que la répartition de cet élément non seulement dans l'extrudé d'alumine mais également dans chaque particule composant ces extrudés était fonction du précurseur de Zr utilisé et de l'ajout ou non d'éthylènediamine dans la solution d'imprégnation contenant le Zr.

A faible teneur, l'ajout de Zr dans la formulation catalytique du système de référence 0,28CoMo20En permet d'augmenter l'activité en HDS des gazoles lourds. Cette augmentation a été attribuée à une augmentation de l'empilement des cristallites de  $\text{MoS}_2$  permettant alors une meilleure désulfuration de molécules lourdes. A haute teneur en dopant l'inhibition constatée en HDS est attribuable à la formation de  $\text{ZrO}_2$  massique dans le cas des CoMoZr.

L'étude des précurseurs oxydes à base de Ru a montré qu'en raison de la formation d'oxydes de ruthénium volatiles lors de la calcination, il est nécessaire de déposer cet élément sur un solide MoEn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  calciné. Seul une étape de séchage peut être alors effectuée. Les tests en HDS du thiophène de solides CoMoRu ont confirmé que la pro-

cedure de sulfuration a une importance determinante sur la genese d'une phase sulfurée active. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le solide est sulfuré à haute température sous mélange gazeux  $N_2/H_2S$ . Cette étude a permis de proposer une formulation induisant une augmentation de l'activité en HDS de gazoles lourds.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- (1) S. Kasztelan, Communication orale, Gecat, 1994
- (2) A.M. Lejus, Rev Hautes Temp. et Refract. TI, 53, 1964
- (3) A.F. Wells, "Structural inorganic chemistry", Oxford Press, London, 1962
- (4) H. Jeziorowski, H. Knözinger, J. Phys. Chem. 83, 1166, 1979
- (5) J. Medema, C. Van Stam, V.H.J. de Beer, A.J.A. Konings, D.G. Konings Berger, J. Catal. 53, 386, 1978
- (6) E. Payen, J. Barbillat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Spectr. Lett. 11, 997, 1978
- (7) P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, J. Phys. Chem. 85, 2344, 1981
- (8) E. Payen, Thèse d'état, Lille n°603, 1983
- (9) H. Knözinger, H. Jeziorowski, J. Phys. Chem. 82, 2002, 1978
- (10) C.P. Cheng, G.L. Schrader, 85th Nat. AIChE Meet. Philadelphia, 1978
- (11) C.P. Cheng, G.L. Schrader, J. Catal. 60, 276, 1979
- (12) D.S. Zingg, L.E. Makowski, R.E. Tischer, F.R. Brown, D.M. Hercules, J. Phys. Chem. 84, 2898, 1980
- (13) J.A.R. Van Veen, P.A.J.M. Hendriks, Polyhedron Vol 5, n°1/2, 75, 1986
- (14) S. Kasztelan, E. Payen, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Polyhedron Vol 5, n°1/2, 157-167, 1986
- (15) J.A.R. Van Veen, P.A.J.M. Hendriks, E.J.G.M. Romers, R.R. Andréa, J. Phys. Chem. 94, 5275, 1990
- (16) M. del Arco, S.R.G. Carrazan, V. Rives, Spectr. Lett. 25(1), 73, 1992
- (17) H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijima, J. Catal. 138, 746, 1992
- (18) J.C. Edwards, R.D. Adams, P.D. Ellis, J. Am. Chem. Soc. 112, 8349, 1990
- (19) R. Thomas, F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer, J. Catal. 61, 559, 1980
- (20) N. Greenwood "Ionic crystal lattice defects and nonstoichiometry", Butterworths, London, 1968
- (21) M. Wu, D.M. Hercules, J. Phys. Chem. 83, 2003, 1979
- (22) N.Y. Topsoe, H. Topsoe, J. Catal. 75, 354, 1982
- (23) N.Y. Topsoe, H. Topsoe, Bull. Soc. Chim. Belg. 90, n°12, 1311, 1981
- (24) C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Morup, H. Topsoe, J. Catal. 87, 497, 1984
- (25) R. Candia, N.Y. Topsoe, B.S. Clausen, C. Wivel, R. Nevald, S. Morup, H. Topsoe, Proc. Inter. Conf. Chem. Uses. Molybdenum, 4<sup>th</sup> Golden Col. USA, 1982
- (26) B. S. Clausen, Ph.D. dissertation, Stanford University, 1975

- (27) P.G. Dimitrova, D.R. Mehandjiev, *J. Catal.* 145, 356, 1994
- (28) M.A. Stranick, M. Houalla, D. Hercules, *J. Catal.* 103, 151, 1987
- (29) J.A. Rob Van Veen, E. Gerkema, A.M. Van Der Kraan, P.A.J.M. Hendriks, H. Beens, *J. Catal.* 133, 112, 1992
- (30) A. Morales, M.M. Ramirez de Agudelo, *Appl. Catal.* 23, 23, 1986
- (31) J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik, *Appl. Catal. A: Gen.* 106, 73, 1993
- (32) M. Lo Jacono, A. Cimino, G.C.A. Schuit, *Gaz. Chim. Ita.* 103, 1281, 1973
- (33) F. Delannay, E.N. Haeussler, B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 89 (4), 255, 1980
- (34) J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 9, 449, 1976
- (35) X. Gao, Q. Xin, *Catal. Lett.* 18, 409, 1993
- (36) J.L. Brito, J. Laine, *J. Catal.* 139, 540, 1993
- (37) B.S. Clausen, B. Lengeler, H. Topsøe, *Polyhedron*, 5(1/2), 199, 1986
- (38) F. Delannay, E.N. Haeussler, B. Delmon, *J. Catal.* 66, 469, 1980
- (39) J. Abart, E. Delgado, G. Ertl, H. Jeziorowski, H. Knözinger, N. Thiele, X. ZH. Wang, *Appl. Catal.* 2, 155, 1982
- (40) C.V. Caceres, J.L.G. Fierro, M.N. Blanco, H.J. Thomas, *Appl. Catal.* 10, 333, 1984
- (41) Y. Yokoyama, K. Teranishi, A. Nishijima, N. Matsubayashi, H. Shimada, M. Nomura, *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. X-Ray Absorption Fine Structure, Kobe, 1992 -- Jpn. J. Appl. Phys.* 32, Suppl. 32(2), 466, 1993
- (42) M. Breyse, B.A. Bennett, D. Chadwick, M. Vrinat, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90, 1271, 1981
- (43) J. Laine, K.C. Pratt, paper presented at 6<sup>th</sup> Simp. Iberioamericano de Catalisis, Rio de Janeiro, Brasil, 1978
- (44) H. Jeziorowski, H. Knözinger, *Appl. Surf. Scienc.* 5, 335, 1980
- (45) B. Canosa Rodrigo, H. Jeziorowski, H. Knözinger, X. Wang, E. Taglauer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90, 1339, 1981
- (46) S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.* 91, 1503, 1987
- (47) H. Knözinger, H. Jeziorowski, E. Taglauer, *Proc. 7<sup>th</sup> Inter. Cong. Catal., Tokyo, 1980, Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, Vol. 1, 604, 1981*
- (48) T. Hayden, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 103, 366, 1987
- (49) G.A. Tsigdinos, *Aspects of Molybdenum Chemistry, Topics in Current Chemistry, Springer Verlag Berlin*, 76, 65, 1978
- (50) A. Wanbecke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Catal.* 109, 320, 1988
- (51) C. Mauchausé, Thèse, Lyon n°113.88, 1988

- (52) S. Eijsbouts, J.J.L. Heinerman, H.J.W. Elzerman, *Appl. Catal. A: General*, 105, 53, 1993
- (53) S. Srinivasan, A.K. Datye, C.H.F. Peden, *J. Catal.* 137, 513, 1992
- (54) R. Prins, V.H.J de Beer, G.A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31(1-2), 1, 1989
- (55) R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.Y. Topsoe, B.S. Clausen, H. Topsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93, n°8-9, 763, 1984
- (56) G.L. Schrader, C.P. Cheng, *J. Catal.* 80, 369, 1983
- (57) S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.* 13, 127, 1984 et *C.R. Acad. Sci.* 299(II), 289, 1984
- (58) (a) M. Daage, R.R. Chianelli, A.F. Rupperts, "Proceedings, 10<sup>th</sup> Int. Cong. on Catalysis, Budapest, 1992", L. Guczi, F. Solymosi, P. Tétényi, Eds. p 571, Akadémiai Kiado, Budapest, 1993  
 (b) M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 149, 414, 1994
- (59) C. Deruy, C. Mauchausse, E. Payen, Résultats non publiés
- (60) V.H.J. De Beer, G.C.A. Schuit, in "Preparation of catalysts", B. Delmon, P.A. Jacob, G. Poncelet, Eds, Elsevier, Amsterdam, 343, 1976
- (61) (a) R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuijver, *J. Catal.* 23, 228, 1971  
 (b) R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuijver, *J. Catal.* 23, 243, 1971  
 (c) A.L. Farragher, P. Cossee, in "Catalysis", Proc. 5<sup>th</sup> Int. Cong. Catalysis, J.W. Hightower, Ed., North Holland, Amsterdam, 1301, 1973  
 (d) A.L. Farragher, Symposium on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis, ACS Meeting, New Orleans, March 20-25, 1977
- (62) (a) P. Grange, B. Delmon, *J. Less-Common Met.* 36, 353, 1974  
 (b) G. Hagenbach, Ph. Courty, B. Delmon, *J. Catal.* 31, 264, 1973  
 (c) B. Delmon, Preprints, Div. Petrol. Chem. ACS, 22, 503, 1977
- (63) C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Morup, H. Topsoe, *J. Catal.* 68, 453, 1981
- (64) B.S. Clausen, S. Morup, H. Topsoe, R. Candia, *J. Phys. Colloque C6, Supplément au n°12*, 37, 249, 1976
- (65) R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90, n°12, 1225, 1981
- (66) H. Topsoe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, *J. Catal.* 68, 433, 1981
- (67) B.S. Clausen, B. Lengeler, R. Candia, J. Als-Nielsen, H. Topsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90, n°12, 1249, 1981
- (68) R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsoe, *J. Catal.* 77, 564, 1982
- (69) I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsoe, *J. Catal.* 77, 397, 1982

- (70) N.Y. Topsoe, H. Topsoe, J. Catal. 84, 386, 1983
- (71) R. Candia, B.S. Clausen, J. Bartholdy, N.Y. Topsoe, B. Lengeler, H. Topsoe, 8<sup>th</sup> Int. Cong. on Catalysis, Berlin, 1984
- (72) N.Y. Topsoe, H. Topsoe, O. Sorensen, B.S. Clausen, R. Candia, Bull. Soc. Chim. Belg. 93, n°8-9, 1984
- (73) H. Topsoe, R. Candia, N.Y. Topsoe, B.S. Clausen, Bull. Soc. Chim. Belg. 93, n°8-9, 783, 1984
- (74) O. Sorensen, B.S. Clausen, R. Candia, H. Topsoe, Appl. Catal. 13, 363, 1985
- (75) H. Topsoe, B.S. Clausen, Appl. Catal. 25, 273, 1986
- (76) B. Scheffer, E.M. van Oers, P. Arnoldy, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, Appl. Catal. 25, 303, 1986
- (77) J.A. Rob van Veen, E. Gerkema, A.M. Van der Kraan, A. Knoester, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1684, 1987
- (78) A.M. van der Kraan, E. Boellaard, M.W.J. Crajé, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B76, 6, 1993
- (79) M.W.J. Crajé, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, A.M. van der Kraan, J. Catal. 143, 601, 1993
- (80) J.L. Brito, J. Laine, J. Catal. 139, 540, 1993
- (81) W. Niemann, B.S. Clausen, H. Topsoe, Catal. Lett. 4, 355, 1990
- (82) S.M.A.M. Bouwens, J.A.R. van Veen, D.C. Koningsberger, V.H.J. de Beer, R. Prins, J. Phys. Chem. 95, 123, 1991
- (83) S.P.A. Louwers, R. Prins, J. Catal. 133, 94, 1992
- (84) S.P.A. Louwers, R. Prins, Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. X-Ray Absorption Fine Structure, Kobe, 1992 -- Jpn. J. Appl. Phys. 32, Suppl. 32(2), 457, 1993
- (85) S.P.A. Louwers, R. Prins, J. Catal. 139, 525, 1993
- (86) S.M.A.M. Bouwens, F.B.M. van Zon, M.P. van Dijk, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, D.C. Koningsberger, J. Catal. 146, 375, 1994
- (87) S. Houssenbay, S. Kasztelan, H. Toulhoat, J.P. Bonnelle, J. Grimblot, J. Phys. Chem. 93, 7176, 1989
- (88) W.L.T.H. Ramselaar, M.W.J. Crajé, E. Gerkema, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, Appl. Catal. 54, 217, 1989
- (89) S. Harris, Polyhedron, 5, 151, 1986
- (90) L. Blanchard, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, J. Catal. 98, 229, 1986
- (91) M. Breysse, B.A. Bennet, D. Chadwick, M. Vrinat, Bull. Soc. Chim. Belg. 90, 1271, 1981

- (92) (a) M.W.J. Crajé, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, *Hyperfine Interactions*, **69**, 795, 1991  
(b) M.W.J. Crajé, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, *Appl. Catal.* **70**, L7, 1991  
(c) M.W.J. Crajé, S.P.A. Louwers, V.H.J. de Beer, R. Prins, A.M. van der Kraan, *J. Phys. Chem.* **96**, 5445, 1992  
(d) M.W.J. Crajé, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, A.M. van der Kraan, *Appl. Catal. A: General*, **100**, 97, 1993  
(e) M.W.J. Crajé, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, *Hyperfine Interactions*, **69**, 799, 1991
- (93) T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *J. Catal.* **67**, 430, 1981
- (94) (a) K.H. Tytko, O. Glemser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **19**, 239, 1976  
(b) K.H. Tytko, G. Baethe, J.J. Cruywagen, *Inorg. Chem.* **24**, 3132, 1985
- (95) A. Ianibello, F. Trifiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 293, 1975
- (96) Y. Sasaki, I. Lindquist, L.G. Sillen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 93, 1959
- (97) G.P. Haight, D.R. Boston, "First Climax Int. Conf. Chem. and Uses of Molybdenum", H.F. Barry and P.C.H. Mitchell Eds, 1973
- (98) M. Chaudhury, P. Banerjee, R. De, K. Nag, *Trans. Met. Chem.* **5**(2), 117, 1980
- (99) J. Kloubek, J. Podlaha, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**(9), 2981, 1971
- (100) H.K. Saha, A.K. Banerjee, *J. Ind. Chem. Soc.* **49**(10), 929, 1972
- (101) Y. Sasaki, A.G. Sykes, *J. Chem. Soc. D. Trans.* **14**, 1468, 1974
- (102) K.S. Nagaraja, M.R. Udupa, *Ind. J. Chem. Sect. A*, **24A**(9), 786, 1985
- (103) K. Unoura, T. Ooi, K. Tanaka, A. Iwase, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **252**(2), 335, 1988
- (104) T.W. Swaddle, L. Fabes, *Can. J. Chem.* **58**, 1418, 1980
- (105) W.S. Millman, M. Crespin, A.C. Cirillo J.R., S. Abdo, W. Keith Hall, *J. Catal.* **60**, 404, 1979
- (106) J. Brigando, *Bull. Soc. Chim. France*, 503, 1957
- (107) J. Brigando, *Bull. Soc. Chim. France*, 211, 1957
- (108) H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **17**, 31, 1978
- (109) N. Yamaga, Y. Owada, S. Okasaki, K. Tanabe, *J. Catal.* **47**, 358, 1977
- (110) C.T.J. Mensch, J.A.R. van Veen, B. van Wingerden, M.P. van Dijk, *J. Phys. Chem.* **92**, 4961, 1988
- (111) N. Spanos, A. Lycourghiotis, *J. Catal.* **147**, 57, 1994
- (112) P.H. Tewari, W. Lee, *J. Colloid. Interface Sci.* **52**, 77, 1975
- (113) S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, E. Payen, H. Toulhoat, Y. Jacquin, *Appl.*

Catal. 7, 91, 1983

- (114) L.G. Roberts, F.H. Field, *J. Am. Soc.* 72, 4232, 1950
- (115) C.K. Jorgensen, *Adv. Chem. Phys.* 5, 33, 1963
- (116) B.J. Hathaway, C.E. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, 1183, 1969
- (117) M.C-L. Yang, R.A. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5390, 1975
- (118) J.H. Ashley, P.C.H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A* 2821, 1968
- (119) J. Grimblot, Thèse d'état, Lille n°367, 1977
- (120) L. Bonneviot, O. Clause, M. Che, A. Manceau, H. Dexpert, *Catal. Today*, 6, 39, 1989
- (121) O. Clause, M. Kermarec, L. Bonneviot, F. Villain, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 4709, 1992
- (122) (a) M.J. Ledoux, G. Maire, S. Hantzer, O. Michaux, *Proceedings, 9<sup>th</sup> Int. Cong. on Catalysis, Calgary, 1988*  
(b) E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, *J. Catal.* 147, 123, 1994
- (123) A.M. Escudey-Castro, L. Broussières-McLéod, F.J. Gil-Llambias, *Appl. Catal.* 4, 371, 1982
- (124) G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtai, *J. Catal.* 85, 44, 1984
- (125) J.F. Kelly, M. Ternan, *J. Chem. Eng.* 57, 726, 1979
- (126) A. Lycourghiotis, D. Vattis, G. Karaiskakis, N. Katsanos, *J. Less. Comm. Met.* 86, 137, 1982
- (127) L. Vordonis, P.G. Koutsoukos, A. Lycourghiotis, *J. Catal.* 101, 186, 1986
- (128) C.H. Kordulis, A. Lycourghiotis, S. Voliotis, P. Pomonis, *Appl. Catal.* 15, 301, 1985
- (129) O. Poulet, Thèse, Lille, 1991
- (130) T. Sekine, C. Julien, M. Jouanne, M. Weber, M. Balanski, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 135, 461, 1989
- (131) J.W. Miller, H.D. Simpson, Union Oil Company of California, U.S. Patent n° 4394302, 1983
- (132) C.H. Kordulis, S. Voliotis, A. Lycourghiotis, D. Vattis, *Appl. Catal.* 11, 179, 1984
- (133) W.H.J. Stork, G.T. Pott, *J. Phys. Chem.* 78 (24), 2496, 1974
- (134) A. Auroux, A. Gervasini, L. Németh, G. Gati, I.S. Pap, G. Mink, *Surf. Interface Anal.* 19, 529, 1992
- (135) K. Jiratova, M. Kraus, *Appl. Catal.* 27, 21, 1986
- (136) A.R. Saini, B.G. Johnson, F.E. Massoth, *Appl. Catal.* 40, 157, 1988
- (137) J. Trawczynski, *React. Kinet. Catal. Lett.* 48 (2), 419, 1992
- (138) J.W. Cui, F.E. Massoth, N.Y. Topsoe, *J. Catal.* 136, 361, 1992

- (139) U.S. Patent n° US 5107051-A, Exxon Chem. Patents, 1992
- (140) M. Osawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Mater. Sci. Lett.* **9**, 709, 1990
- (141) H. Schaper, E.B.M. Doesburg, L.L. van Reijen, *Appl. Catal.* **7**, 211, 1984
- (142) H. Schaper, D.J. Amesz, E.B.M. Doesburg, L.L. van Reijen, *Appl. Catal.* **9**, 129, 1984
- (143) H. Schaper, E.B.M. Doesburg, P.H.M. De Korte, L.L. van Reijen, *Solids State Ionics*, **16**, 261, 1985
- (144) F. Oudet, A. Vejux, P. Courtine, *Appl. Catal.* **50**, 79, 1989
- (145) B. Béguin, E. Garbowski, M. Primet, *Appl. Catal.* **75**, 119, 1991
- (146) G.C. van Leerdam, H.H. Brongersma, I.I.M. Tjiburg, J.W. Geus, *Appl. Surf. Sci.* **55**, 11, 1992
- (147) T. Nicklin, F. Farrington, British Patent n°1311473, 1969
- (148) W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexan, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.* **75**, 179, 1991
- (149) J. Ramirez, M. Vrinat, S. Fuentes, G. Diaz, M. Breyse, M. Lacroix, *Appl. Catal.* **52** (3), 211, 1989
- (150) J.W. Parker, J.A. King, R.L. Mc Cormick, H.W. Haynes, *AIChE Annu. Meet.* 1988
- (151) B.C. Kang, S.T. Wu, H.H. Tsai, J.C. Wu, *Appl. Catal.* **45** (2), 221, 1988
- (152) R.L. Mc Cormick, J.A. King, T.R. King, H.W. Haynes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **28** (7), 940, 1989
- (153) X. Fu, X. Yang, L. Pang, *Fenzi Cuiha*, **3** (3), 204, 1989
- (154) K. Kurokawa, T. Kondo, Agency of Industrial Sciences and Technology, Japan Patent n° JP 49032436, 1974
- (155) J. Jaffe, Chevron Research Company, US Patent n° 3546105, 1970
- (156) H. Beuther, S.W. Chun, A.A. Montagna, Gulf Research and Development Company, US Patent n° 3840473, 1974
- (157) T.W. Matheson, K.C. Pratt, *React. Kinet. Catal. Lett.* **18** (1-2), 21, 1981
- (158) (a) J.C. Duchet, M.J. Tilliette, D. Cornet, L. Vivier, G. Perot, L. Bekakra, C. Moreau, G. Szabo, *Catal. Today*, **10**, 579, 1991
- (b) F. Maugé, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, S. Houssenbay, E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan, *Catal. Today*, **10**, 561, 1991
- (159) W.H.J. de Beer, T.H.M. van Sint Fiet, J.F. Engelen, A.C. van Haandel, M.W.J. Wolfs, C.H. Amberg, G.C.A. Schuit, *J. Catal.* **27**, 357, 1972
- (160) R.R. Chianelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **26** (3 et 4), 361, 1984
- (161) P. Arnoldy, E.M. Van Oers, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, R. Prins, *Appl. Catal.* **48**, 241, 1989
- (162) K.V.R. Chary, S. Khajamasthan, V. Vijayakumar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*

- 18, 1339, 1989
- (163) J.A. De Los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet, M. Breyse, *Catal. Today*, **10**, 645, 1991
- (164) C. Geantet, S. Göbölös, J.A. De Los Reyes, M. Cattenot, M. Vrinat, M. Breyse, *Catal. Today*, **10**, 665, 1991
- (165) F.S. Xiao, Q. Qin, X-X. Guo, *React. Kinet. Catal. Lett.* **46** (2), 351, 1992
- (166) F.S. Xiao, Q. Qin, X-X. Guo, *Appl. Catal. A: General*, **95**, 21, 1993
- (167) P.C.H. Mitchell, C.E. Scott, J.P. Bonnelle, J.G. Grimblot, *J. Catal.* **107**, 482, 1987
- (168) Brevet n° PL 144234-A, Instytut Technologii Naft, 1988
- (169) J.L.G. Fierro, A. Lopez Agudo, P. Grange, B. Delmon, *Int. Cong. Catal. Proc. 8<sup>th</sup> Meet. Date 1984*, **2**, 363, Verlag Chemie: Weinheim, Fed. Rep. Ger. 1985
- (170) P.N. Martinez, P.C.H. Mitchell, *Chem. Uses Molybdenum, Proc. Int. Conf. 3<sup>rd</sup>*, 105, 1979
- (171) P.J. Mangnus, D.I.P. Dijkhuis, J.A. Moulijn, "influence of ZnO on sulfidability and activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported NiMo Catalysts" - Ref exacte à rechercher
- (172) F.J. Lopez, H. Medina, P.N. Martinez, P.C.H. Mitchell, *React. Kinet. Catal. Lett.* **22** (1-2), 253, 1983
- (173) Y. Okamoto, T. Adachi, A. Maezawa, T. Imanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **64** (1), 236, 1991
- (174) Japan Patent n° JP 232965, Nippon Mining KK, 1989
- (175) Brevet Russe, n°SU-334107, Kiev Poly, 1987
- (176) M.M. Ramirez de Agedulo, A. Morales, *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Cong. of Catal.*, M.J. Philips, M. Ternan, Eds, The Chemical Institute of Canada, Ottawa, Vol I, **42**, 1988
- (177) P. Atanasova, T. Halachev, J. Vchytíl, M. Kraus, *Appl. Catal.* **38**, 235, 1988
- (178) H. Toulhoat, J.P. Poitevin, I. Ignatadis, *Actes du Colloque Franco-Vénézuélien IFP, Partie Hydrotraitement B*, 1985
- (179) S.I. Kim, S.I. Woo, *J. Catal.* **133**, 124, 1992
- (180) S.M.A.M. Bouwens, J.P.R. Vissers, W.H.J. de Beer, R. Prins, *J. Catal.* **112**, 401, 1988
- (181) A. Spojakima, S. Damyanova, L. Petrov, *Z. Vit, Appl. Catal.* **56**, 163, 1990
- (182) M. Ternan, *Can. J. Chem. Eng.* **61**, 133, 1983
- (183) H.K. Matralis, A. Lycourghiotis, *Appl. Catal.* **38**, 273, 1988
- (184) C. Kordulis, A. Gouromihou, A. Lycourghiotis, C. Papapoulou, H.K. Matralis, *Appl. Catal.* **67**, 39, 1990
- (185) P.M. Boorman, J.F. Kriz, J.R. Brown, M. Ternan, *Proc. Climax 4<sup>th</sup> Int. Conf. Chem. and Uses of Molybdenum, Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan*, 192, 1982

- (186) J.R. Péri, *J. Phys. Chem.* **69**, 211, 1965
- (187) M. Osawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Less. Commun. Met.* **162**, 297, 1990
- (188) US Patent n° 76-690254, Exxon Res. and Eng. Comp., 1976
- (189) P.D.L. Mercera, J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.* **71**, 363, 1991
- (190) J.C. Duchet, M.J. Tilliette, D. Cornet, *Catal. Today*, **10**, 507, 1991
- (191) G. Brownless, Rapport de Stage ERASMUS, Laboratoire de catalyse hétérogène et homogène de Lille, Travaux non publiés, 1994
- (192) H.J. Thomas, F.J. Gil Llambias, J.L.G. Fierro, M.N. Blanco, C.V. Caceres, N. Firpon, A. Lopez Agudo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** (15), 2765, 1990
- (193) C.W. Fitz, H.F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **22**, 40, 1983
- (194) J.L.G. Fierro, A. Lopez de Agudo, N. Esquivel, R. Lopez Cordero, *Appl. Catal.* **48**, 353, 1989
- (195) S. Eijsbouts, Thesis, 1990
- (196) S.M.A.M. Bouwens, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, R. Prins, *J. Catal.* **128**, 559, 1991
- (197) J.A. Mieth, J.A. Schwarz, Y.J. Huang, S.C. Fung, *J. Catal.* **122**, 202, 1990
- (198) J. Ramirez, R. Cuevas, A. Lopez Agudo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal.* **57**, 223, 1990
- (199) J. Miciukiewicz, Q. Qader, F.E. Massoth, *Appl. Catal.* **49**, 247, 1989
- (200) P.M. Boorman, J.F. Kritz, J.R. Brown, M. Ternan, 8<sup>th</sup> Int. Cong. of Catalysis, West Berlin, **7**, 281, 1984
- (201) F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* **83**, 1612, 1979
- (217) W. Zou, R.D. Gonzales, *J. Catal.* **133**, 202, 1992
- (218) W. Zou, R.D. Gonzales, *Catal. Today*, **15**, 443, 1992
- (219) T. Lopez, L. Herrera, R. Gomez, W. Zou, K. Robinson, R.D. Gonzales, *J. Catal.* **136**, 621, 1992
- (220) J.A. De Los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet, M. Breyse, J. Grimblot, *J. Catal.* **142**, 455, 1993
- (221) J.A. De Los Reyes, S. Göbölös, M. Vrinat, M. Breyse, *Cat. Lett.* **5**, 17, 1990

# **ANNEXES**

## FICHE SIGNALITIQUE DE LA BACOTE 20.



Data Sheet

322

March 1984

# AZC AND BACOTE® 20

Ammonium zirconium carbonate

CAS NUMBER: 68309-95-5

CA INDEX NAME: Zirconate (2-), bis [carbonato (2-) -0] dihydroxy,diammonium

SYNONYM: Ammonium zirconyl carbonate

### GENERAL CHARACTERISTICS:

Both products are clear alkaline solutions, having an ammoniacal odour, and containing the equivalent of approximately 20 wt% ZrO<sub>2</sub>!

Both products contain anionic hydroxylated zirconium polymers. Evaporation causes decomposition with loss of ammonia and carbon dioxide.

AZC is stable at ambient temperatures for periods up to 6 months and can be used in the temperature range 0-40C. At temperatures above 40C, however, the solution becomes unstable and gellation occurs. Dilution of the AZC solution reduces the stability at both ambient and elevated temperatures.

Bacote 20 is a modified form of AZC with improved stability<sup>2</sup> in respect of elevated temperatures, pH, and of hydrolysis when diluted. The solution is stable for at least 24 hours at 70C.

*NB Solutions should be stored away from direct heat and in sealed containers.*

### CHEMICAL ANALYSIS (% w/w):

ZrO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sup>\*</sup> 19-21

<sup>\*</sup>H<sub>2</sub>O accounts for approximately 2 wt% of this total.

### TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES:

Low viscosity solutions of specific gravity 1.36 at 20 wt % ZrO<sub>2</sub> content and with a pH value of about 9.5.

### APPLICATIONS:

1. As a binder insolubiliser for paper and board coating and non-woven fabrics. Common binders which can be insolubilised by AZC include starches, soya protein, carboxylated SBR, acrylic latices and polyvinyl alcohol.

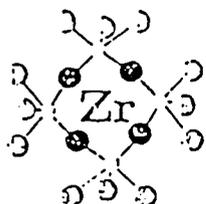
(Note: Ammonium zirconium carbonate (AZC) and its tartaric acid adduct (Bacote 20) are approved under US Food Additive Regulation 21 CFR 176.170 "Components of paper and paperboard in contact with aqueous and fatty foods." The products are also approved in the Netherlands for use in coatings, and application for approval has been made to the BGA in the Federal Republic of Germany).

2. As a component of textile, leather and paper water-repellent formulations based on anionic wax emulsions.
3. As a component of antimicrobial treatments for textiles and timber, especially for the fixation of copper salts.
4. As a wet-strength additive for alkaline-sized paper<sup>2</sup>.
5. As a coagulant in the manufacture of synthetic leather-cloth and non-wovens.
6. In metal pre-treatment formulations.
7. For catalytic uses in various industries.
8. Starch cross linking agent for use in bonding woven glass fibre webs.
9. As a cross-linker of aqueous polymer emulsion systems for use in printing inks, overprint varnishes, adhesives, roofing compounds, etc.

### PACKAGING:

200 litre polythene drums containing 250kg nett, as standard. Drums are 953mm x 584mm diameter and weigh 9kg. Semi-bulk or bulk deliveries may be available on request. Quantities less than 250kg are supplied in 25kg quadritainers.

Refs. 1, BP 1.373.634, 2, BP 1.337.983, 3, BP 1.588.891.  
<sup>2</sup>Bacote is a registered trade name



## Magnesium Elektron

Magnesium Elektron Ltd  
Regal House, London Road  
Twickenham TW1 3QA  
ENGLAND  
Telephone 01-892 4488  
Telex 8811765

U.S.A., Canada and Mexico  
For information contact:  
Magnesium Elektron Inc.  
RD 2 Box 251 Flemington,  
New Jersey 08822 U.S.A.  
Telephone 201.782.5800  
Telex 230 833310

## SULFURATION DES CATALYSEURS

Les précurseurs oxydes sont sulfurés sous un mélange sulfurant  $H_2S/H_2$  (10/90) à  $350^\circ C$  pendant quatre heures. La montée en température dure environ une heure et le catalyseur est remis à température ambiante lentement sous flux gazeux. Une fois refroidi, le solide n'est jamais en contact avec l'air, les transferts nécessaires pour effectuer les analyses adéquates se faisant sous atmosphère d'azote en boîte à gants.

### TEST THIOPHENE

Le thiophène est la molécule la plus simple considérée comme représentative des molécules sulfurées aromatiques présentes dans les charges traitées en hydrodésulfuration. Les mécanismes d'HDS mis en évidence sur cette molécule passent, soit par une hydrogénéolyse directe de la liaison C-S suivie d'une hydrogénéation, soit par une hydrogénéation du cycle suivie d'une hydrogénéolyse de la liaison C-S.

Le test catalytique est réalisé à pression atmosphérique dans un appareillage en verre sans graisse. L'activation (transformation en l'état sulfuré) de l'oxyde (200 mg) est réalisée in situ.

#### *Le prétraitement:*

La sulfuration du précurseur oxyde est effectuée par un mélange  $H_2/H_2S$  dans les proportions 10/90 et sous un débit de 6 l/h. L'hydrogène est purifié des traces d'oxygène par un filtre de zéolithe et des traces d'eau par un piège contenant un mélange de carboglace et d'acétone maintenu à  $-80^\circ C$ .

La montée en température s'effectue à raison de  $6^\circ C/min$  jusqu'à la température de  $400^\circ C$  où le catalyseur est maintenu pendant 2h.

#### *La réaction:*

Toujours sous flux d' $H_2/H_2S$ , le four est refroidi de  $400$  à  $300^\circ C$ , température à laquelle s'effectue la réaction. Le flux en  $H_2S$  n'est interrompu que lorsque le thiophène passe réellement dans le réacteur. La pression de vapeur saturante du thiophène est maintenue à une valeur constante de 50 torr grâce à un bain contenant de l'éthanol à  $15^\circ C$ . Ceci nous permet d'obtenir une fraction en thiophène de 6,6 % dans  $H_2$ . Le débit d'hydrogène est de 1,2 l/h.

Au cours de la réaction quatre prélèvements sont effectués à 1/2h, 1h, 2h et 3h. Les produits prélevés sont injectés dans un chromatographe en phase gazeuse et sont identifiés comme étant du n-butane et des butènes.

Calcul de l'activité et de la sélectivité:

-Le taux de conversion:  $\alpha = \frac{\sum_i A'_i}{\sum_i A'_i + A'_j}$  avec  $A'_i = A_i/n_i$  et  $A'_j = A_j/3.4$

-La sélectivité en butane:  $S_{but} = \frac{\frac{A'_{but}}{M_{but}}}{\sum_i \frac{A'_i}{M_i}}$

-i est un des produits (hydrocarbures).

-j est le thiophène.

-Ai l'aire du pic du chromatogramme pour le produit i.

-Aj l'aire du pic du chromatogramme pour le thiophène.

-Mi masse molaire du produit i.

-Mbut masse molaire du n.butane

-ni le nombre d'atomes de carbone.

## TEST GAZOLE

Les tests gazole ont été réalisés en réacteur pilote au centre de recherches TOTAL de Harfleur. 30 cm<sup>3</sup> de catalyseur sont introduits dans le réacteur. La présulfuration se fait avec un mélange gazole-DMDS (1%).

*Conditions de présulfuration:*

P = 30 bars, T = 375°C, VVH = 3, H<sub>2</sub>/Hc = 150.

Programmation de température:

- 3°C/mn jusque 200°C

- 1°C/mn jusque 250°C ---> palier durant 3h30

- 0,5°C/mn jusque 375°C ---> palier durant 12h

*Conditions de tests:*

Charge: mélange 50/50 gazole-LCO (% S=1,5)

Conditions de tests: P= 30 bars, T= 340°C, VVH= 2,6, H<sub>2</sub>/Hc= 150.

*Calcul du taux de conversion:*

$$\alpha = \frac{S_{final}}{S_{initial}} * 100$$

où  $S_{final}$  et  $S_{initial}$  représentent respectivement les quantités de soufre présentes dans la charge pétrolière après et avant test. Ces quantités sont déterminées par fluorescence X.

# SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X : SPX.

Le spectromètre utilisé est du type KRATOS AEI ES 200 B

La source de rayons X est la raie  $K\alpha_1 \alpha_2$  de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 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 de rayon X est de 300 watts et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45°.

L'analyseur est de type dispersif électrostatique hémisphérique. Il est constitué de deux demi-sphères concentriques entre lesquelles est appliqué une différence de potentiel V. Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension seront focalisés sur la fente de sortie du spectromètre.

La détection du signal se fait par un multiplicateur d'électrons situé à la sortie de l'analyseur. Les signaux sont ensuite amplifiés puis enregistrés par un microprocesseur, ils peuvent ainsi être traité numériquement ( accumulation, lissage, décomposition)

Un vide poussé est nécessaire pour éviter une perte d'énergie des photoélectrons, il est de l'ordre de  $10^{-8}$  torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

## MODELES UTILISES:

### I. Modèle de Kerkhof et Moulijn.

Ce modèle considère les particules d'alumine comme étant composées de feuillets d'épaisseur dépendant de la surface spécifique (**Figure 1.**) (201). L'analyse SPX permet d'analyser plusieurs feuillets. Une loi régissant le mode de recouvrement en monocouche de l'alumine par un élément donné peut s'écrire:

$$\frac{I_{Zr}}{I_{Al}} = \left( \frac{Zr}{Al} \right)_{th} K \cdot f(\alpha) \cdot f(\beta)$$

avec:

$$f(\alpha) = \frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Zr \rightarrow ZrO_2}}\right)}{\frac{d}{\lambda_{Zr \rightarrow ZrO_2}}}$$

$$f(\beta) = \frac{\beta_1}{2} \frac{1 + \exp(-\beta_2)}{1 - \exp(-\beta_2)}$$

$$K = \frac{\sigma_{Zr} E_{cin} Zr}{\sigma_{Al} E_{cin} Al}$$

$d$  = épaisseur de la monocouche (qqes Å)

$S_0$  = aire spécifique alumine

$t$  = épaisseur d'un feuillet d'alumine

$$t = \frac{2}{\rho_{Al_2O_3} S_0}$$

$$\beta_1 = \beta_2 = \frac{t}{\lambda_{Al \rightarrow Al_2O_3}} = \frac{t}{\lambda_{Zr \rightarrow Al_2O_3}}$$

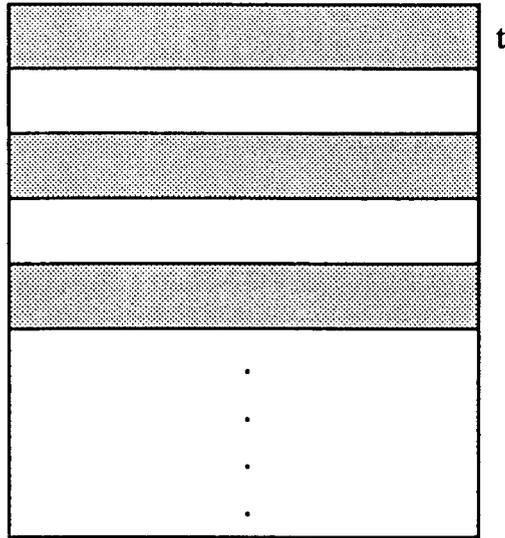


Figure 1.

**Représentation schématique d'une particule d'alumine.**

Si  $d \ll \lambda_{Zr} \rightarrow ZrO_2$ , alors  $f(\alpha) \rightarrow 1$ . Ce cas est en général vérifié puisqu'une monocouche correspond à une épaisseur très faible, de l'ordre de quelques Å.

Si  $\beta \ll 1$ ,  $f(\beta) \rightarrow 1$ ; Ici  $t = 15 \text{ Å}$ , donc ce cas est également vérifié.

Donc, dans le cas d'un recouvrement en monocouche, la réponse photoélectronique du zirconium devra donc suivre la loi:

$$\frac{I_{Zr}}{I_{Al}} = \left( \frac{Zr}{Al} \right)_{th} \cdot K$$

Les résultats concernant Mo, Zr ont été exprimés en fonction de ce modèle.

**II. Modèle d'un matériau infiniment épais.**

La localisation possible du cobalt et du nickel dans le réseau lacunaire du support a conduit à exprimer la stoechiométrie déduite des analyses SPX en supposant le solide comme étant infiniment épais. Cette stoechiométrie a été calculée selon la formule:

$$\frac{N_X}{N_{Al}} = \frac{I_X}{I_{Al}} \cdot \frac{\sigma_{Al}}{\sigma_X} \cdot \left( \frac{E_{Al}}{E_X} \right)^{1,77}$$

## **SPECTROSCOPIE RAMAN LASER**

Les spectres des solutions ont été obtenus sur un spectromètre RT (Dilor). Les longueurs d'onde excitatrices choisies ont été la raie à 514,5 nm d'un laser à argon ou la raie à 647,1 nm d'un laser à krypton.

Les spectres des solides calcinés ont été obtenus la microsonde Raman "Mole". La longueur d'onde excitatrice est la raie à 488 nm d'un laser à argon. La puissance au niveau de l'échantillon est toujours choisie minimale, de l'ordre de 1 mW, pour éviter une modification de l'échantillon.

## **SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE**

Les spectres ont été obtenus sur un spectromètre de type Varian CARY I en absorbance pour les solutions et en réflectance pour les solides humides, séchés et calcinés. Les spectres ont été enregistrés entre 250 et 900 nm. Ce spectromètre est un double faisceau. Un photomètre est ajouté au montage optique. Celui-ci permet d'effectuer à la sortie du monochromateur un dédoublement des faisceaux. Ainsi le rayonnement monochromatique passe alternativement à travers l'échantillon et en dehors de celui-ci, de sorte que les intensités  $I$  et  $I_0$  sont mesurées successivement et que le rapport en est immédiatement calculé.

Les spectres de solides ont été obtenus grâce à l'utilisation d'une sphère d'intégration permettant de quantifier le rayonnement diffus issu du solide et en prenant comme référence l'alumine seule.

## **MICROSCOPIE ELECTRONIQUE**

Les études en microscopie ont été effectuées sur un microscope PHILLIPS 300 kV.

Dans le cas de la microscopie à transmission, la préparation des échantillons est une étape importante. Du fait de la grande absorption des électrons par la matière, les échantillons doivent être très minces. Ils sont observés sur une grille porte-objet de 3 mm de diamètre, généralement constituée par un tamis de cuivre de 200 à 400 mesh. Un très fin film de carbone (< 10 nm) transparent aux électrons est tendu sur la grille et l'échantillon est déposé dessus. Dans le cas des produits se présentant sous forme de poudre constituée de fines particules, l'échantillon peut être observé directement après dispersion. La poudre est mise en suspension dans un liquide (alcool...) et agitée au moyen d'ultra-sons pour

désagréger les amas de matière. Une goutte de la suspension obtenue est ensuite déposée sur la grille porte-objet, qui est observée après séchage. Les mesures de longueur et d'empilement des feuillets ont été faites à partir de l'observation d'un nombre de feuillets compris entre 500 et 1000.

### EXEMPLES DE CLICHES METHR



Catalyseur Mo30En



Catalyseur  $0,28\text{CoMo}_{20}\text{Zr}_{1,7}\text{En}$