

n° d'ordre :



THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Lionel LE BIHAN

SYNTHESES PAR METHODE SOL-GEL DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

Soutenue le 20 Mai 1997 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

M. BREYSSE	Président du Jury
P. GRANGE	Rapporteur
J.A.R.VAN VEEN	Rapporteur
M. FOURNIER	Examineur
E. PAYEN	Examineur
J. GRIMBLOT	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.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean Pierre BONNELLE, Professeur à l'Université de Lille, pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire, et à M. Gérard HECQUET son actuel directeur.

Je suis très reconnaissant envers Madame Michèle BREYSSE, Directeur du Laboratoire de Réactivité de Surface à l'Université de Paris 6, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le Jury de cette thèse.

Monsieur Paul GRANGE, Professeur à l'Université catholique de Louvain (Louvain-la-Neuve, Belgique), et Monsieur J.A.R. VAN VEEN, professeur à l'Université de Eindhoven, m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner de façon approfondie ce travail. Je les en remercie sincèrement.

Je remercie chaleureusement Monsieur Michel FOURNIER, Professeur à l'Université de Lille, qui m'a fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Jean GRIMBLOT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour les discussions fructueuses que nous avons eues sur l'interprétation des résultats.

Je tiens à remercier Mademoiselle Christine MAUCHAUSSE, Maître de conférences à l'Université de Lille, pour sa disponibilité, sa gentillesse et les connaissances qu'elle m'a apportées durant les deux années pendant lesquelles j'ai eu la chance de travailler avec elle.

Je suis particulièrement fier d'avoir eu la possibilité de travailler avec Monsieur Edmond PAYEN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, qui a accepté de diriger ce travail. Je lui serai toujours reconnaissant pour ses nombreuses qualités humaines et sa grande disponibilité. Je le remercie sincèrement.

Je remercie Messieurs Léon GENGEMBRE et Jacky LAUREYNS qui m'ont permis un accès aisé aux analyses SPX et RAMAN. Mes remerciements vont également à Madame Louise DUHAMEL-JALOWIECKI qui m'a initié aux Tests Catalytiques en HDS du thiophène sous atmosphère, à Monsieur C.E. SCOTT pour son aide lors de la réalisation des tests catalytiques en Hydrogénation du toluène et en HDS du thiophène sous pression, et à Madame Mireille CHEVALIER pour l'aide précieuse qu'elle a apportée dans le tirage du manuscrit.

Enfin, je ne saurais oublier d'associer à ces remerciements tous les membres de ce Laboratoire auprès desquels j'ai eu le bonheur de travailler durant ces quelques années. Je remercie tout particulièrement, Monsieur Pascal BLANCHARD et Monsieur Franck DUMEIGNIL, pour les discussions fructueuses NON SCIENTIFIQUES que nous avons eues ensemble, qui, faute de faire avancer la science, me laisseront un souvenir impérissable, ainsi que tous les jeunes chercheurs de ce Laboratoire pour leur amitié et leur joie de vivre.

**CHAP.I : PREPARATIONS ET CARACTERISATIONS D'ALUMINE
PAR METHODE SOL-GEL**

A. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	p 4
A.I. Rappel sur l'alumine	p 4
A.I.1. Généralités	p 4
A.I.2. Structure des aluminés	p 5
A.I.2.1. Les trihydroxydes d'aluminium	p 5
A.I.2.2. L'oxyhydroxyde d'aluminium	p 6
A.I.2.3. Les aluminés de transition	p 9
A.I.3. La texture	p 10
A.I.3.1. La morphologie des particules	p 10
A.I.3.2. La porosité	p 10
A.I.4. Utilisation de l'alumine en catalyse	p 11
A.I.5. La synthèse des poudres fines d'alumine	p 13
A.II. La méthode sol-gel adaptée au système Al-O	p 15
A.II.1. Généralités	p 15
A.II.2. Hydrolyse et condensation des alcoolates métalliques	p 16
A.II.3. Les paramètres intervenant dans le procédé Sol-Gel appliqués à la préparation de gels d'alumine	p 18
A.II.3.1. Structure moléculaire des alcoolates d'aluminium et choix du solvant	p 18
A.II.3.2. Utilisation d'agents complexants	p 21
A.II.3.3. L'influence du rapport C_{H_2O}/C_{Al} (R)	p 27
A.II.3.4. L'influence de la température	p 27
A.II.3.5. L'influence du pH : La peptisation	p 29
A.II.3.6. Le vieillissement	p 29
A.III. Conclusion	p 30
B. SYNTHESE DES ALUMINES PAR LA METHODE SOL-GEL	p 31
B.I. Le choix des précurseurs et des conditions expérimentales	p 31
B.II. Les procédures de préparation	p 32
B.III. Nomenclature	p 34

A.II.2. Interaction alumine - solution de molybdène	p 69
A.II.2.1. Modèles d'adsorption des espèces molybdéniques	p 69
A.II.2.2. Facteurs influençant le type d'espèce molybdéniques fixées sur l'alumine	p 72
A.III. Le précurseur oxyde MoO₃/Al₂O₃	p 72
A.IV. Modèle de structure des espèces supportées	p 74
A.V. Conclusion	p 74
B. ETUDE DE COMPOSES DE REFERENCE	p 75
B.I. Les sels d'Anderson	p 75
B.I.1. Etude par spectroscopie de vibration des sels d'Anderson de formule (NH ₄) ₃ (X(III)Mo ₆ O ₂₄ H ₆).7H ₂ O avec X= Al, Co, Fe, Cr	p 75
B.I.2. Etude de la décomposition du sel d'Anderson d'aluminium	p 83
B.II. Composé mixte Mo-Al obtenu par coprécipitation	p 87
B.II.1. Préparation	p 87
B.II.2. Caractérisations	p 87
C. INFLUENCE DE LA METHODE DE PREPARATION SUR LA NATURE DE LA PHASE OXOMOLYBDATE SUPPORTEE	p 90
C.I. Les procédures de préparation	p 90
C.I.1. L'imprégnation à sec (I.A.S.)	p 91
C.I.2. La méthode Sol-Gel [1]	p 91
C.I.3. La Méthode Sol-Gel [2]	p 93
C.I.4. Nomenclature	p 93
C.II. Les solides obtenus après calcination à 500°C	p 94
C.II.1. Caractérisations physicochimiques : Résultats	p 94
C.II.1.1. Mesure de la surface spécifique	p 94
C.II.1.2. Etude DRX	p 99
C.II.1.3. Dispersion du molybdène	p 100
C.II.1.4. Etude par spectrométrie Raman	p 105
C.II.2. Discussion	p 109
C.II.3. Conclusion	p 111
C.III. Les solides séchés : Génèse de la phase oxomolybdate supportée	p 111
C.III.1. Caractérisations physicochimiques : Résultats	p 111
C.III.1.1. Etude spectroscopique	p 112
C.III.1.1.1. Les solides préparés par imprégnation sur alumine	p 112

C.III.1.1.2. Les Solides préparés par incorporation	p 115
C.III.1.1.3. Les Solides préparés par imprégnation sur gel d'alumine séché	p 115
C.III.1.1.4. Imprégnation de sel d'Anderson d'aluminium	p 116
C.III.1.2. Etude DRX	p 116
C.III.2. Discussion	p 119
D CONCLUSION	p 121
BIBLIOGRAPHIE	p 122

CHAP.III : NOUVELLES SYNTHÈSES DE CATALYSEURS $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: CARACTERISATIONS ET TESTS CATALYTIQUES

A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	p 126
A.I. Introduction	p 126
A.II. La sulfuration	p 126
A.III. Propriétés structurales de MoS_2	p 127
A.IV. Catalyseurs $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	p 129
A.IV.1. Description de la phase sulfure	p 129
A.IV.2. Nature des sites actifs	p 131
A.IV.3. Modèles géométriques : importance de la dimension et de l'empilement des feuillets de MoS_2	p 132
A.V. Conclusion	p 134
B. LES METHODES DE PREPARATION	p 135
B.I. La méthode I	p 135
B.II. La méthode II	p 135
B.II.1. Préparation de l'ATTM : $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	p 135
B.II.2. Préparation des catalyseurs	p 136
C. CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES	p 137
C.I. Les solides synthétisés par la méthode I	p 137
C.I.1. Résultats	p 137
C.I.1.1. Surface spécifique	p 137
C.I.1.2. Etude par SPX	p 138
C.I.1.3. Morphologie des cristallites de disulfure de molybdène	p 142

C.I.1.3.1. Etude DRX	p 142
C.I.1.3.2. Etude MEHR	p 144
C.I.2. Discussion	p 147
C.I.3. Conclusion	p 148
C.II. Les catalyseurs sulfures préparés avec l'ATTM	p 148
C.II.1. Etude de la décomposition de l'ATTM	p 148
C.II.2. Résultats	p 149
C.II.2.1 Solides séchés	p 149
C.II.2.2. Solides après sulfuration	p 154
C.II.2.2.1. La mesure de surface spécifique	p 154
C.II.2.2.2. Etude de la morphologie	p 155
α) Etude DRX	p 155
β) Etude MEHR	p 157
C.II.2.2.3. Etude SPX	p 157
C.II.3. Discussion	p 161
C.II.4. Conclusion	p 163
D. RESULTATS CATALYTIQUES	p 164
D.1. Résultats	p 164
D.1.1. Test en HDS du thiophène	p 164
D.1.1.1. Test à pression atmosphérique	p 164
D.1.1.2. Test sous pression	p 166
D.1.2. Test en hydrogénation du toluène	p 169
D.1.3. Test en HDS du DBT	p 169
D.II. Discussion	p 175
E CONCLUSION	p 178
BIBLIOGRAPHIE	p 179
CONCLUSION GENERALE	p 181
ANNEXES - I : les techniques de caractérisation	p 183
ANNEXES - II : les tests catalytiques	p 192

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) auxquels on peut associer l'hydrocraquage. 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 (reformage) 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 gazoles lourds pour lesquels les teneurs en soufre maximales autorisées vont être diminuées de façon draconienne dans les années futures.

Ces gazoles sont composés d'un ensemble de molécules soufrées plus ou moins complexes. Selon les coupes on y trouvera du thiophène jusqu'aux molécules comportant plusieurs cycles benzéniques plus ou moins substitués par des groupements de type alkyle. 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.

Dans le cas de catalyseurs $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (non promu), il est généralement admis que la phase active est constituée de mono ou de bifeuillets de disulfure de molybdène bien dispersés et en interaction avec la surface de l'alumine ; les sites actifs étant situés sur les arêtes des feuillets de MoS_2 . Cette phase est obtenue par sulfuration d'un précurseur oxyde $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ce dernier est préparé par imprégnation d'une alumine avec une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium, conduisant ainsi à la formation d'une phase polymolybdate bidimensionnelle à la surface du support. Actuellement, compte tenu des caractéristiques texturales des supports utilisés, et de la solubilité du précurseur du molybdène, il est difficile de synthétiser des solides avec une teneur en molybdène supérieure à 14% en poids en Mo tout en continuant à faire croître l'activité du catalyseur. D'autre part, dans le cas de l'hydrodésulfuration de grosses molécules comme le dibenzothiophène, des problèmes d'effet stériques peuvent avoir lieu, entraînant une baisse de l'activité catalytique.

Ce travail a pour objectif l'utilisation de nouvelles méthodes de synthèses de catalyseurs de type $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, qui pourraient être employés, après ajout de promoteur ou de dopants, dans la raffinerie pour désulfurer des gazoles lourds.

Ainsi, le choix s'est porté sur la méthode sol-gel comme nouvelle voie de synthèse pour la préparation de ces solides :

- Dans un premier temps, la préparation d'alumine par voie sol-gel a été réalisée, afin d'obtenir des supports ultrapurs aux caractéristiques texturales intéressantes (aires spécifique, taille de pores et volume poreux élevés).

- La seconde étape a consisté en la préparation de précurseurs oxydes par imprégnation sur alumine sol-gel, par incorporation du précurseur de molybdène lors de la synthèse du gel d'alumine, et par mélange de gel. Les résultats obtenus pour ces solides, nous ont permis de préciser la nature de la phase oxomolybdate supportée à partir de l'étude de composés de référence.

- Enfin, une étude de ces solides après activation a été réalisée afin de caractériser la dispersion de la phase sulfure, et de comparer l'activité catalytique obtenue en HDS du thiophène par rapport à un catalyseur de référence. Afin d'étudier les effets induits sur la morphologie de la phase active (c'est à dire l'empilement et la longueur des feuillets de MoS_2) par l'utilisation de précurseurs de molybdène différents, des solides ont été préparés à partir de

tétrathiomolybdate d'ammonium. Des mesures d'activités en HDS du dibenzothiophène et en hydrogénation du toluène ont également été effectuées, et les résultats obtenus ont été corrélés aux caractéristiques physiques des solides préparés.

CHAPITRE I
PREPARATIONS ET
CARACTERISATIONS D'ALUMINE PAR
METHODE SOL-GEL

A. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

A.I. Rappel sur l'alumine

A.I.1. Généralités

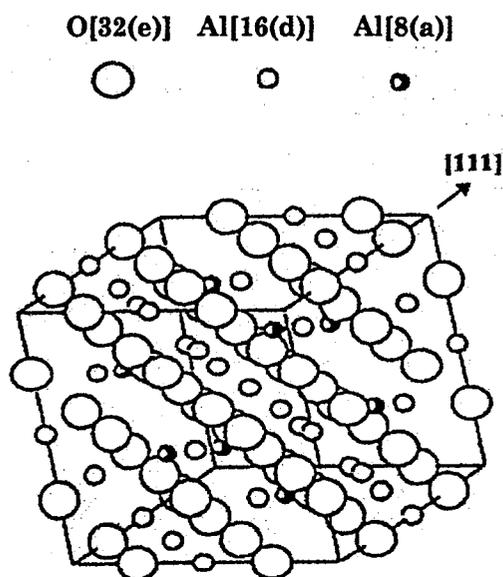
L'aluminium est le 3^{ème} élément le plus répandu à la surface de la terre (8% en masse), et ce, principalement sous la forme de minéraux de type aluminosilicates (argiles, zéolithes,...) (1). L'oxyde d'aluminium en tant que tel, est en comparaison relativement rare. On le trouve plutôt dans la nature, sous forme d'hydroxydes impurs, qui sont les constituants essentiels de la bauxite (hydroxydes mixtes d'aluminium et de fer) et des latérites. De nombreuses variétés d'alumines, de hautes qualités, sont fabriquées au départ de ces minerais (ex: procédé bayer (1), flash calcination, procédé Condéa).

Les caractéristiques physiques et chimiques de l'alumine en font un produit intéressant pour de nombreuses applications :

- L'alumine est amphotère, c'est à dire qu'elle réagit comme une base en présence d'un acide et inversement.
- L'alumine a une température de fusion très supérieure à 1000°C, ce qui est une caractéristique très intéressante, notamment pour son utilisation comme matériau céramique ou comme support de catalyseurs de combustion.
- L'hydroxyde d'aluminium peut être un gel volumineux, susceptible de produire de l'alumine de grande aire spécifique et de grand volume poreux.
- Une autre propriété de l'alumine est l'existence de différentes phases de transition, dans un domaine très large de température. Ces phases peuvent être décrites comme un réseau spinelle qui se distingue par l'existence de défauts dans la structure cristalline (**Figure I.1.**). La nécessité de chauffer à plus de 1200°C pour obtenir l'alumine totalement cristallisée sous forme α (ou corindon) explique pourquoi on observe des aires relativement élevées après calcination à haute température.
- L'alumine α est un matériau très dur (le plus dur après le diamant), très stable à haute température, sous des pressions élevées et dans des conditions extrêmement corrosives.

Pour ces raisons l'alumine est utilisée dans divers domaines comme les céramiques, les réfractaires, les adsorbants, les pigments et les supports de catalyseurs.

Figure I.1.
Structure spinelle



A.I.2. Structure des alumines

Le terme alumine désigne trois classes de composés:

- Les trihydroxydes d'aluminium: $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Les oxyhydroxydes d'aluminium: $\text{AlO}(\text{OH})$
- Les oxydes d'aluminium où on distingue les différentes alumines de transition et l'alumine α ou corindon.

A.I.2.1. Les trihydroxydes d'aluminium

Trois formes cristallines peuvent se rencontrer sous la forme $\text{Al}(\text{OH})_3$: la gibbsite, la bayerite et la nordstrandite.

Le procédé Bayer (qui sera décrit ci-après) mène à la gibbsite dont la majeure partie est transformée en alumine α . La cristallisation de trihydroxyde peut généralement être obtenue par la synthèse d'hydroxyde amorphe, sous des conditions de température et de pH bien définies (2). Seule la gibbsite et la bayerite sont utilisées industriellement. La gibbsite peut se décomposer en

boehmite ou en alumine χ , leur pourcentage respectif dépendant des conditions de traitement et de la cristallinité de la gibbsite (3,4). Dans des conditions hydrothermales, on a essentiellement de la boehmite (2), alors que sous air et avec de la gibbsite peu cristalline on obtient de l'alumine χ (5). L'hydrolyse, à pH neutre, de précurseurs d'aluminium purs (ex: alcoolates d'aluminium), à basse température, mène toujours à la formation de bayerite (6). La Nordstrandite est peu utilisée et peut être obtenue avec un haut degré de pureté par réaction en milieu aqueux d'un gel d'aluminium ou d'un alcoolate d'aluminium avec des agents chélatants comme l'éthylène diamine (2). La structure cristalline de ces produits est basée sur un assemblage hexagonal quasi compact d'une double couche AB d'ions hydroxyles (l'arrangement des couches A et B diffère suivant le composé). L'aluminium occupe 2/3 des sites octaédriques générés par cet assemblage (Tableau I.1.).

Tableau I.1.
Caractéristiques cristallographiques et ordres
d'assemblage de la bayerite et de la gibbsite

Caractéristique cristallographiques			Assemblage	
	Gibbsite	Bayerite	Gibbsite	Bayerite
structure cristalline	monoclinique	monoclinique	B	B
a (Å)	8,684	5,062	A	A
b (Å)	5,078	8,671	A	B
c (Å)	9,136	4,713	B	A
densité (g/cm ³)	2,42	2,53	B	B
Al(OH) ₃ /maille	4	2	A	A

A.I.2.2. L'oxyhydroxyde d'aluminium

Il correspond à la formule $AlO(OH)_x \cdot xH_2O$. Il existe deux structures connues : la boehmite (isotope de la lepidocrite (7)) et la diaspore (isotope de la goethite). On peut distinguer une troisième forme appelée la pseudoboehmite, boehmite microcristalline ou "gelatinous boehmite". La structure cristallographique de la boehmite est décrite dans la Figure I.2.. Dans la direction de l'axe « a », nous avons les chaînes HO-Al-O (Figure I.3.). Deux de ces chaînes sont placées en position antiparallèle de telle manière que les atomes

Figure I.2.
Structure de la boehmite

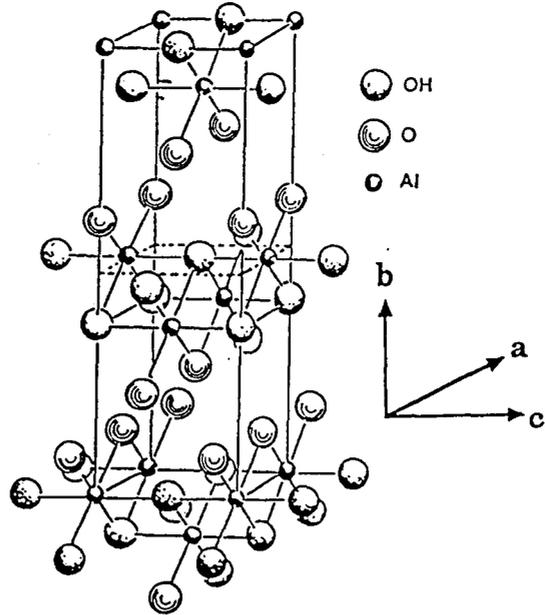
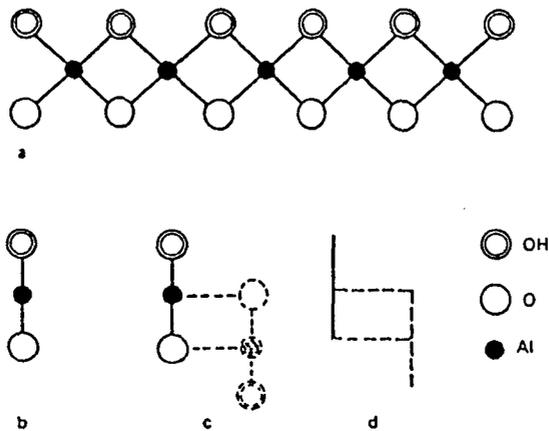
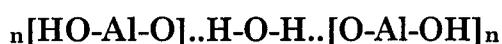


Figure I.3.
Représentation schématique de la boehmite : (a) Chaînes Al-O-OH; (b) Schéma en coupe d'une chaîne; (c) Schéma en coupe de deux chaînes antiparallèles; (d) représentation schématique de c.



d'oxygène se retrouvent à la même hauteur que ceux d'aluminium de la première. La boehmite a une structure orthorhombique ($a=2,87\text{\AA}$, $b=12,2\text{\AA}$, $c=3,69\text{\AA}$ (8)).

En ce qui concerne la pseudoboehmite, sa principale caractéristique est l'existence d'un excès d'eau, et d'un glissement ainsi qu'un élargissement du pic (020) en Diffraction des Rayons X (DRX), qui évolue vers celui de la boehmite lors d'un traitement hydrothermal. Lippens (9) a conclu que l'excès d'eau était lié par l'intermédiaire de fortes liaisons hydrogène entre les feuillets de la boehmite. Il a montré qu'il existe une relation linéaire entre l'augmentation de la quantité d'eau et la valeur du paramètre cristallographique b et que les plans de boehmite sont superposés de manière irrégulière ; tout ceci explique le glissement et l'élargissement de la raie (020) en DRX. Bye et Robinson (6) pensent, quant à eux, que la plus grande partie de l'eau en excès est présente à la surface de petits cristallites (<20nm), sous la forme d'une monocouche. Baker et Pearson(10) attribuent l'eau en excès à de l'eau coordonnée aux atomes d'aluminium à la surface des cristallites, seule une faible partie de l'eau en excès contribuant à l'augmentation de l'espace interlamellaire. Tettenhorst et Hoffman (11), ont analysé 32 boehmites préparées dans des conditions différentes. Ces auteurs ont montré que la pseudoboehmite ne se différencie de la boehmite que par l'absence d'une troisième dimension, due au faible nombre d'unités cellulaires selon l'axe b . Ils assimilent la pseudoboehmite à de la boehmite microcristalline. Considérer que la pseudoboehmite est une boehmite avec des particules de très petites tailles paraît une bonne explication : on peut avoir ainsi une quantité importante d'eau à la surface des cristallites, mais également la représentation d'une structure avec de l'eau intercalée entre les feuillets de boehmite, qui correspond en fait à de l'eau chimisorbée à la surface de particules:



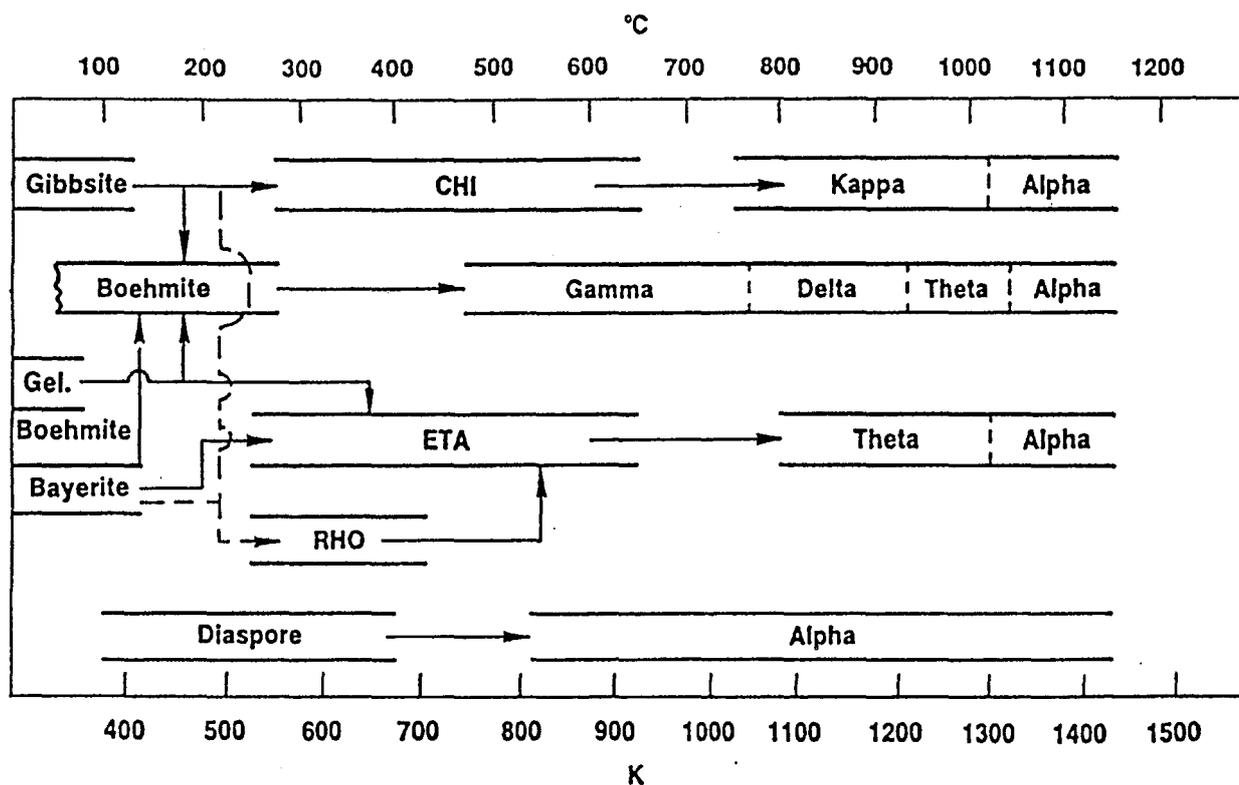
Ceci peut aussi expliquer l'élargissement et le glissement des raies sur les clichés de DRX.

D'autre part, la transformation de la pseudoboehmite en boehmite bien cristallisée ou en trihydroxyde (ex : bayerite) dépend essentiellement des conditions de températures et de pressions et non de la composition et du degré de cristallinité. Cependant ces deux paramètres ont un effet sur la température de transformation en alumine γ . Pour Slade (12) il semblerait que la transformation de la pseudoboehmite en alumine γ se fasse à plus basse température que pour la boehmite (500°C au lieu de 700°C).

A.I.2.3. Les alumines de transition

La déshydratation partielle des hydroxydes et des oxyhydroxydes d'aluminium mène à des composés de formule brute $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $0 < x < 1$, qui sont peu cristallisés à l'inverse de l'alumine α (13). Il existe 6 phases désignées par les lettres grecques χ , κ , η , θ , δ , et γ . La nature des produits obtenus dépend des hydroxydes de départ et des conditions de calcination (3,14) (Figure I.4.). Il n'existe en fait que deux types de structures : spinelle pour les variétés η , γ , δ , et θ et hexagonale pour les variétés χ et κ . Les différences entre les phases de transition trouvent essentiellement leur origine dans la présence de défauts ou dans la nature des plans qui contribuent à l'aire spécifique. Cela dépend évidemment de l'hydroxyde de départ et des lois de pseudomorphisme (existence d'une relation d'orientation entre les axes du réseau de la nouvelle structure et ceux de l'ancienne), qui gouvernent le changement de structure entre l'hydroxyde et l'oxyde (15).

Figure I.4.
Séquence de transformation $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ tirée de la réf (16)



A.I.3. La texture

Par la texture, on entend la morphologie des particules et la porosité (micro, méso ou macro) du matériau.

A.I.3.1. La morphologie des particules

Généralement l'oxyde garde la morphologie de l'hydrate précurseur. Aussi, pour décrire la morphologie des oxydes, est-il nécessaire de décrire celle des hydrates.

Les trihydroxydes se présentent généralement sous la forme de plaquettes de grande taille (de 0,01 μm à plusieurs dizaines de microns). En ce qui concerne les oxyhydroxydes plusieurs formes sont possibles : les deux extrêmes sont la forme en aiguille, qui correspond à une cristallisation suivant un axe préférentiel (axe a), et la forme rhomboédrique qui est caractéristique d'une croissance identique suivant les 3 axes. Entre ces deux formes extrêmes, on peut trouver la forme dite du bateau ou la forme en chaîne.

A.I.3.2. La porosité

La porosité des hydroxydes d'aluminium est essentiellement de la microporosité ou de la mésoporosité. La transformation des hydrates en oxyde est gouvernée par les lois du pseudomorphisme : le réseau de l'oxyde est construit à partir de celui de l'hydrate. Par exemple le plan (001) de la bayerite devient le plan (011) de l'alumine de structure spinelle.

Pour les trihydroxydes qui sont non poreux, la porosité de l'oxyde se crée par le départ de trois molécules d'eau (porosité intraparticulaire), alors que pour les oxyhydroxydes la porosité microcristalline est interparticulaire. Dans les deux cas la porosité est une conséquence de l'assemblage des cristallites des alumines de transitions. La seule différence est que dans le second cas la microporosité se fait lors de l'étape de cristallisation de la boehmite, alors que dans le premier cas l'étape de cristallisation n'a pas d'effet sur la microporosité mais plutôt sur la macroporosité.

Pour créer de la macroporosité on peut ajouter un produit en quantité suffisante, susceptible de créer un réseau de macropores par son départ lors de la calcination (17,18) (ex : noir de carbone). Sinon, on essaye d'obtenir des particules de tailles suffisantes, susceptibles de former des macropores lors de

leur agglomération. La maîtrise de la porosité nécessite à la fois de contrôler la taille et la forme des cristallites, leur agglomération et leur assemblage.

A.I.4. Utilisation de l'alumine en catalyse

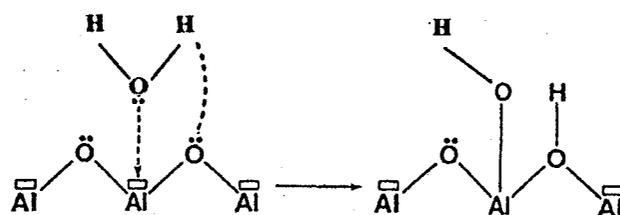
L'alumine est généralement utilisée comme catalyseur ou cocatalyseur et surtout comme support. La phase de transition la plus utilisée est l'alumine γ , car celle-ci possède généralement une grande aire spécifique (70 à 500 m²/g).

- Modèle de surface de l'alumine

La surface de l'alumine est composée d'ions aluminium et d'ions oxygène de coordination plus faible que ceux se trouvant dans la masse. Ces ions de surface constituent des sites vacants, toujours occupés à température ambiante par des groupes hydroxyles provenant de l'adsorption dissociative de molécules d'eau et par des molécules d'eau coordonnées (molécules physisorbées) (**Figure I.5.**). Ainsi ces ions ont alors la même coordination que ceux de la masse, c'est à dire octaédrique ou tétraédrique pour l'aluminium, et uniquement octaédrique pour l'oxygène. La déshydratation ou la déshydroxylation de la surface de l'alumine provoquent l'apparition d'ions oxygène ou aluminium n'ayant plus leur maximum de coordination. L'alumine acquiert alors des propriétés catalytiques pour un certain nombre de réactions.

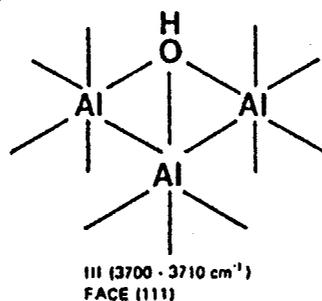
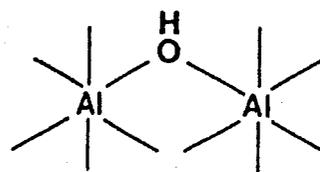
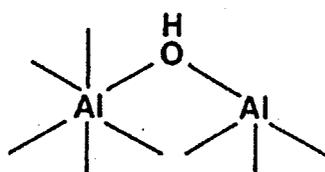
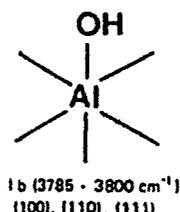
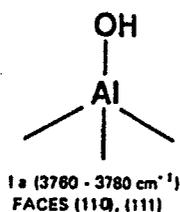
Plusieurs auteurs ont essayé de modéliser cette surface de l'alumine (**19,20**). A partir d'une étude par Infra-Rouge (IR) Knözinger et Ratnasamy (**20**) ont proposé un modèle dans lequel plusieurs plans (111), (110) et (100) sont préférentiellement exposés à la surface des cristallites d'alumines. L'abondance relative de ces plans varie suivant le type d'alumine. Ils ont déterminés 5 types de groupements OH différents liés à des atomes d'aluminium en site octaédrique ou tétraédrique (**Figure I.6.**). La charge des OH dépend de leur environnement. Les OH de type III avec une charge de +0,5 sont les plus acides et ceux de type Ib avec une charge de - 0,5 les plus basiques (**20**). Van Veen (**21**) a montré que les OH les plus basiques correspondaient bien à la bande de fréquence la plus élevée en IR, et qu'il était possible de doser ces groupements de surface par MoO₂(acac)₂. Il est possible d'augmenter l'acidité des sites des ions Al³⁺ et la basicité des ions O²⁻ avec la température d'activation de l'alumine, mais parallèlement la quantité de groupements hydroxyles acides et basiques diminue .

Figure I.5.
Représentation schématique de l'hydroxylation de l'alumine



Al : acide de Lewis
 ö : base de Lewis

Figure I.6.
Les différents types de groupements OH de surface proposés par Knöninger et Ratnasamy (20)



Il s'avère que l'acidité de l'alumine croît quand la température de déshydratation augmente, alors que la basicité maximale est atteinte quand la surface de l'alumine est totalement hydroxylée (22).

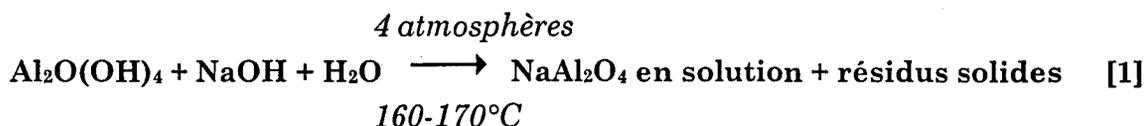
En résumé, la déshydroxylation mène à des sites aluminium et oxygène insaturés. Tout ceci dépend d'un grand nombre de facteurs comme la structure de l'alumine, la nature des plans exposés, l'atmosphère et la température de déshydratation et de déshydroxylation (18,23).

- L'alumine comme support

Ici l'alumine n'intervient pas directement dans le processus catalytique. La phase catalytique est constituée d'entités actives déposées sur l'alumine γ ou θ . L'alumine a un rôle de support pour disperser ces entités à sa surface. L'alumine permet notamment d'éviter l'agglomération et le frittage des phases actives. La porosité de l'alumine permet une bonne diffusion des réactifs vers les sites catalytiques et des produits qui partent de ces sites. Ce dernier paramètre est primordial, dans le cas des réactions catalytiques limitées par la diffusion. Notamment pour les réactions en HDS et HDN, il est intéressant d'avoir des alumines de grandes aires spécifiques et de grands volumes poreux, ayant des diamètres de pores assez élevés ($\approx 100\text{\AA}$) (24-27), selon la nature et l'encombrement des molécules à transformer.

A.I.5. La synthèse des poudres fines d'alumine

Actuellement, il semble que 6 procédés de fabrication de l'alumine fonctionnent au stade commercial (28,29). Le plus connu est le procédé Bayer dans lequel la bauxite est solubilisée par ajout de soude (29). Ce procédé peut être schématisé de la façon suivante :



La liqueur d'aluminate de sodium est concentrée jusqu'à saturation et, après ensemencement de la charge avec une poudre fine de gibbsite, un précipité massif d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite) apparaît. Cet hydroxyde est généralement constitué d'aggrégats de particules de plus de 20 microns de diamètre. Les principales impuretés éliminées lors de l'étape de digestion sont le fer, le silicium, et le

titane. La gibbsite obtenue par le procédé du type Bayer est traitée thermiquement pour donner lieu à une alumine poreuse.

La méthode de synthèse en phase liquide la plus rapportée dans la littérature et également utilisée industriellement est la précipitation. Cette méthode est basée sur la précipitation d'un hydroxyde d'aluminium et le contrôle des facteurs de vieillissement (pH, T°, temps). Dans ces procédés les étapes de lavage, séchage et calcination font l'objet d'une attention particulière. Les précurseurs sont généralement des sels inorganiques d'aluminium (chlorures et nitrates d'aluminium (30), sulfates d'aluminium (31) et aluminates de sodium (32)). La précipitation de l'hydroxyde est obtenue par l'addition d'une base (hydroxyde d'ammonium (30,33), hydrogencarbonate...), à une solution aqueuse (34), organique (30) ou mixte du sel d'aluminium. Si cette précipitation est contrôlée, on peut obtenir des aluminés de grandes aires spécifiques et dont la taille et la morphologie des particules sont maîtrisées (35,31). Cependant ces aluminés préparés au départ de sels inorganiques sont la plupart du temps contaminés par des ions résiduels, qu'il s'agisse de l'anion du sel en question, de cations alcalins ou de résidus acides (36).

Depuis quelques années l'utilisation de composés organométalliques pour la synthèse de poudres fines d'aluminés connaît un succès grandissant en raison de la disponibilité croissante de nouveaux réactifs (le plus souvent des alcoolates). Ces produits présentent l'avantage d'être d'une grande pureté, de permettre la synthèse d'aluminés à basse température et sans trace d'éléments indésirables (37-39). L'hydrolyse du précurseur provoque soit la précipitation d'un oxyde hydraté soit la formation d'un gel par le processus hydrolyse-condensation, c'est ce qu'il est convenu d'appeler le procédé sol-gel (40,41) (Remarque: on peut aussi obtenir des gels lors de l'hydrolyse de sels inorganiques (42)). De nombreuses études (43-48) ont été publiées concernant l'optimisation des conditions d'hydrolyse des alcoolates d'aluminium. Dans la seconde partie de ce chapitre bibliographique nous discuterons la synthèse d'alumine par la méthode sol-gel et présenterons l'influence des différents paramètres de préparation sur les caractéristiques texturales et structurales de ces aluminés.

A.II. La méthode sol-gel adaptée au système Al-O

A.II.1. Généralités

Les alcoolates d'aluminium sont très réactifs (46) et s'hydrolysent vigoureusement au contact de l'eau pour former des hydroxydes par précipitation. L'hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium peut être exprimée par les deux équations suivantes (16) :



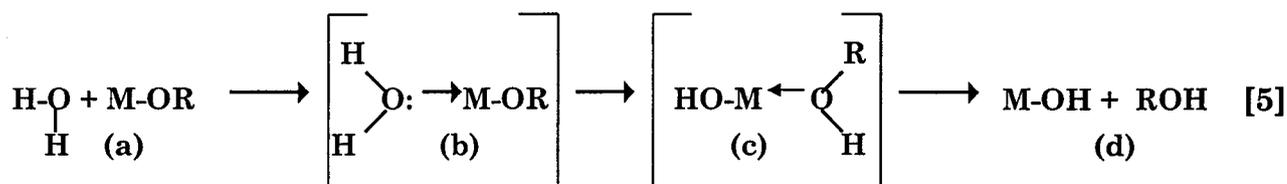
Les produits d'hydrolyse sont soit un trihydroxyde d'aluminium (bayerite ou gibbsite [2]), soit un monohydroxyde (boehmite ou diaspore [3]). Pour l'obtention d'un sol ou d'un gel il est nécessaire de bien contrôler le processus hydrolyse-condensation. Il existe deux types de gels, le gel de polymères et le gel colloïdal, caractérisés par des différences dans leur mécanisme de formation et en particulier dans la nature des liaisons de cohésion. Dans le cas du gel de polymère, lors du processus hydrolyse-condensation l'alcoolate va former un gel où toutes les entités sont reliées entre elles dans un squelette continu. Pour le gel colloïdal, l'hydrolyse conduit à un précipité, formé de particules d'hydroxydes qui s'agglomèrent entre elles. Il faut alors peptiser le précipité pour obtenir un sol : la dispersion des particules est stabilisée par adsorption d'électrolytes à leur surface. On doit ensuite évaporer le solvant jusqu'à apparition du gel avec formation de liaisons de Van Der Waals ou hydrogène entre les particules. Les principaux paramètres de la réaction d'hydrolyse sont : le rapport molaire eau/alcoolate ($C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{Al}}$), la température, le pH, le type de solvant et sa miscibilité à l'eau, le vieillissement du gel. L'emploi de certains ajouts (49,50) (acides, bases, agents complexants,...) permet de réduire la réactivité des alcoolates vis-à-vis de l'eau et ainsi de pouvoir mieux contrôler le processus hydrolyse-condensation (51,52). Les caractéristiques texturales et structurales des oxydes obtenus après calcination vont dépendre de celles du gel (tailles et distribution de particules, volume poreux, surface spécifique) ainsi que de la nature et la température d'obtention des alumines de transitions (53,54). Après une présentation du processus hydrolyse-condensation nous discuterons l'influence des différents paramètres de la synthèse.

A.II.2. Hydrolyse et condensation des alcoolates métalliques

Les groupements (OR), électronégatifs, rendent l'atome métallique sensible à une attaque nucléophile. Les alcoolates métalliques sont donc très réactifs avec l'eau, cette réaction menant à la fabrication d'hydroxydes ou d'oxydes hydratés (55). La réaction peut être écrite comme suit:



En réalité cela est plus complexe puisque deux processus interviennent : hydrolyse et condensation (formation d'un réseau oxyde à partir du précurseur alcoolate). L'hydrolyse intervient après ajout d'eau ou d'une solution eau-alcool qui conduit à la formation d'un groupement M-OH. Un mécanisme à trois étapes [5] est généralement proposé:

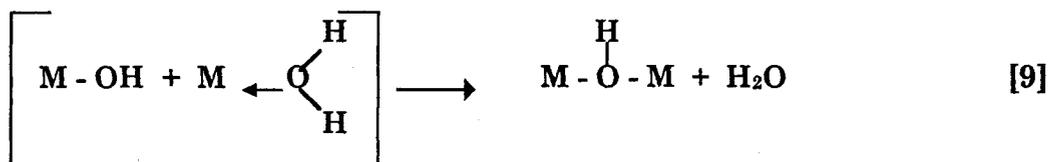
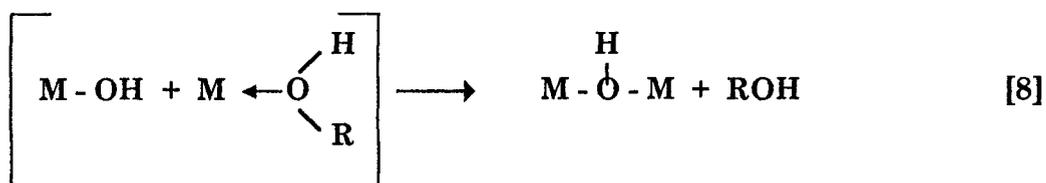


La 1^{ère} étape (a) est une addition nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique positivement chargé. Ceci mène à une étape de transition (b), où le nombre de coordination du métal a augmenté de 1. (c) correspond au transfert d'un proton de la molécule d'eau, vers l'oxygène négativement chargé d'un groupement OR. La dernière étape correspond au départ du groupe le plus positivement chargé (ici ROH).

Ce type de réaction est favorisé quand :

- Le caractère nucléophile de la molécule entrante et le caractère électrophile de l'atome métallique sont grands.
- Le caractère électrophile de la molécule sortante est grand.

D'autre part la substitution nucléophile a lieu d'autant plus facilement que :



La réaction est fortement favorisée quand le caractère nucléophile du groupe entrant et électrophile du métal sont forts.

Ces quatre réactions (hydrolyse, alcoxylation, oxolation, olation) interviennent simultanément lors de la transformation de l'alcoolate métallique en un réseau oxyde. La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de la contribution relative de chacune des réactions. Ces contributions peuvent être optimisées en ajustant les conditions expérimentales, à l'aide de paramètres internes (nature du métal, des groupes alkoxos et de la structure du précurseur) et externes (rapport eau/alcoolate, rapport solvant/alcoolate, température, concentration).

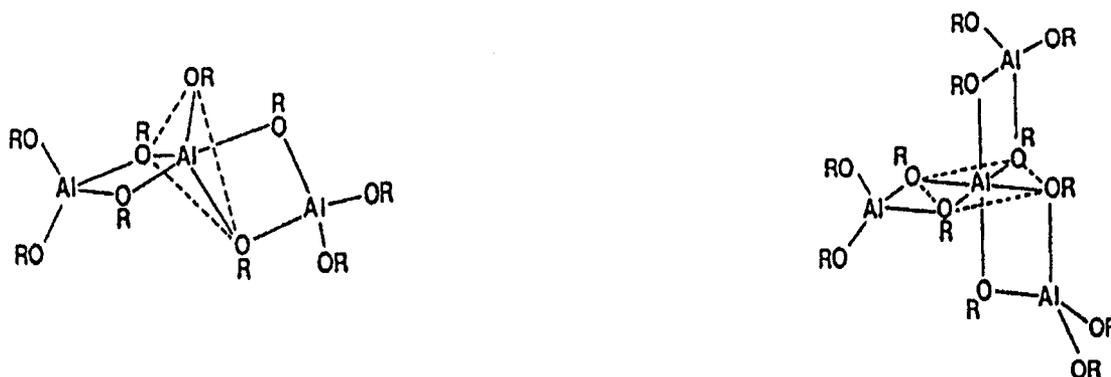
A.II.3. Les paramètres intervenant dans le procédé Sol-Gel appliqués à la préparation de gels d'alumine

A.II.3.1. Structure moléculaire des alcoolates d'aluminium et choix du solvant

Etant donné que la coordination octaédrique de l'aluminium ne peut pas être satisfaite dans les alcoolates métalliques, ces derniers peuvent former des oligomères (49,52). Cette association résulte du fait que l'état d'oxydation Z de l'aluminium (+3) est inférieur à son nombre de coordination N habituel (+6). Il en résulte la formation d'oligomères via des liaisons intermoléculaires datives (52). Ce phénomène intervient essentiellement quand l'alcoolate est dans un milieu de faible complexation (49). La valeur du degré d'oligomérisation dépend des conditions dans lesquelles sa mesure est effectuée, et en particulier de la nature du solvant et de la concentration en alcoolate (52,56). La RMN de ^{27}Al est une technique intéressante pour déterminer le degré d'oligomérisation des alcoolates

d'aluminium (57). Pour l'aluminium-tri-sec-butylate (ASB), qui est l'alcoolate utilisé dans ce travail, Kriz et al. (57) donnent un degré d'oligomérisation moyen égal à 3,4, à partir d'une mesure faite par cryoscopie, le solvant choisi étant le benzène. A partir d'étude RMN de ^{27}Al ces même auteurs proposent l'existence de deux structures oligomères pour l'ASB pur (Figure I.7.):

Figure I.7.
Structure de l'ASB en solution dans le benzène
déterminée par cryoscopie (57)



Le degré d'oligomérisation pour les alcoolates d'aluminium décroît en général lorsqu'augmentent la longueur et la ramification des groupements alkoxo (Tableau I.2.).

L'augmentation du degré d'oligomérisation rend le précurseur moins réactif vis-à-vis du processus hydrolyse-condensation.

Ce degré d'oligomérisation est modifié quand les alcoolates sont dissous dans des alcools, comme c'est souvent le cas dans les préparations sol-gel. Les alcools ne sont pas inertes vis-à-vis du processus d'hydrolyse-condensation (58). Deux cas sont à distinguer:

- (a) l'alcoolate est dissous dans son alcool parent (même groupe alkoxo)
- (b) l'alcoolate est dissous dans un alcool non parent

Il s'avère que lorsque l'alcoolate est dissous dans son alcool parent on réduit la complexité moléculaire. Cela est dû à la tendance de l'alcoolate à augmenter sa coordination par des liaisons avec les molécules d'alcool plutôt que par des ponts alkoxo. On a donc une diminution du degré d'oligomérisation. D'autre part, lors du processus hydrolyse-condensation, les ponts alkoxos formés

s'avèrent plus stables que les liaisons de l'alcoolate avec le solvant (59). L'alcool parent étant un des produits de réaction, sa présence dans le milieu réactionnel joue donc un rôle sur les différents équilibres de la réaction d'hydrolyse-condensation et doit avoir tendance à limiter le développement de ces réactions.

Tableau I.2.

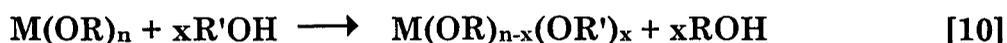
Degré d'oligomérisation pour les alcoolates d'aluminium en fonction de la longueur et de la ramification des groupements alkyles (solution à 0,44 M dans le benzène) (57)

groupements alkyles	degré d'oligomérisation moyen	groupements alkyles	degré d'oligomérisation moyen
C ₂ H ₅	4,55 (C) 4,07 (E)	i-C ₅ H ₁₁	3,7 (C) 3,4 (E)
i-C ₃ H ₇	3,1 (C) 2,99 (E)	3-C ₅ H ₁₁	2,08 (C)
s-C ₄ H ₉	3,4 (C) 2,36 (E)	c-C ₆ H ₁₁	2,24 (C)
t-C ₄ H ₉	1,95 (E)	C ₆ H ₅	3 (C) 2,6 (E)

(C) : mesure du degré d'oligomérisation par cryoscopie

(E) : mesure du degré d'oligomérisation par ébullioscopie

Dans le cas où l'alcoolate (ex : ASB) est mis en contact avec un alcool non parent, il peut se produire une réaction d'alcoolyse de l'alcoolate d'aluminium de départ. Cette permutation alcoolique peut-être décrite par la réaction suivante:



Celle-ci devient hautement probable lorsque l'encombrement stérique du groupement alkoxo R' diminue : MeO > EtO > PrⁱO > Bu^tO (50). Cette réaction d'échange engendre la formation d'un alcoolate, qui est plus sensible à l'hydrolyse que le précurseur initial (ex: ASB dans l'isopropanol ou ASB dans le méthanol).

Dans le cas des alcoolates contenant des groupements alkoxos différents suite à une réaction d'alcoolyse, il est possible de déterminer quel type de groupement alkyle est hydrolysé en premier en se basant sur le modèle de la charge partielle (49). Ces considérations permettent d'aider à la compréhension du phénomène de gélification.

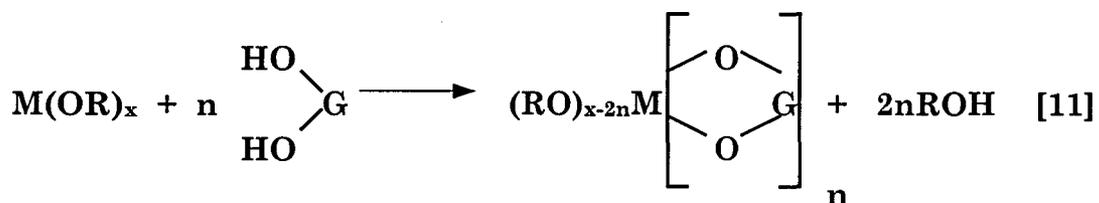
En ce qui concerne la dilution, Chane-ching et Klein (60) ont montré dans le système ASB/isopropanol/eau, que la dilution avait peu d'influence sur les caractéristiques texturales de l'alumine pour des faibles taux d'hydrolyse ($R \approx 10$), un élargissement de la distribution de taille de pores et une augmentation de la taille moyenne des pores étant observé à taux d'hydrolyse élevé ($R \approx 100$).

A.II.3.2. Utilisation d'agents complexants

Comme on a pu le voir précédemment, la nature des ligands joue un rôle important dans le processus hydrolyse-condensation. L'ajout de certaines molécules organiques permet de moduler la réactivité de l'alcoolate de départ (49,51,61-66). Les composés comme les glycols, les acides organiques, les éthers, les amines, les β -dicétones ou les β -cétoesters peuvent être utilisés pour modifier la chimie du procédé. Ces additifs sont généralement plus électronégatifs que les groupements OR fixés au métal, ils sont donc plus difficiles à hydrolyser. Ils permettent également au métal d'augmenter sa coordinance, celui-ci est alors plus stable et donc réagira moins facilement avec l'eau. Les effets stériques sont également accrus par la présence de ces nouveaux ligands. Or comme on a pu le voir, cela a pour effet de rendre l'alcoolate moins réactif vis-à-vis de l'eau. Ces additifs permettent, en diminuant la fonctionnalité de l'alcoolate, d'obtenir des sols et des gels homogènes en évitant la précipitation (55). Ces complexants, suivant leur force, sont totalement ou partiellement échangés lors du processus hydrolyse-condensation. Quand ils ne sont pas remplacés par les groupements hydroxyles, ils constituent un point de terminaison au niveau du polymère en croissance. En limitant la croissance, il est possible de former un coeur oxyde (inorganique), entouré d'une couche externe d'agent chélatant (organique). Maeda et al (61, 62) ont étudié l'influence d'agents complexants comme les glycols. Ils ont montré que les agents complexants les plus forts donnent naissance à des particules de pseudo-boehmite, dont la croissance est limitée. Elles sont en forme d'aiguille et de petites tailles, à l'inverse de celles obtenues avec des complexants de force moindre. L'obtention de particules de petites tailles pour les complexants forts correspond généralement à de grandes aires

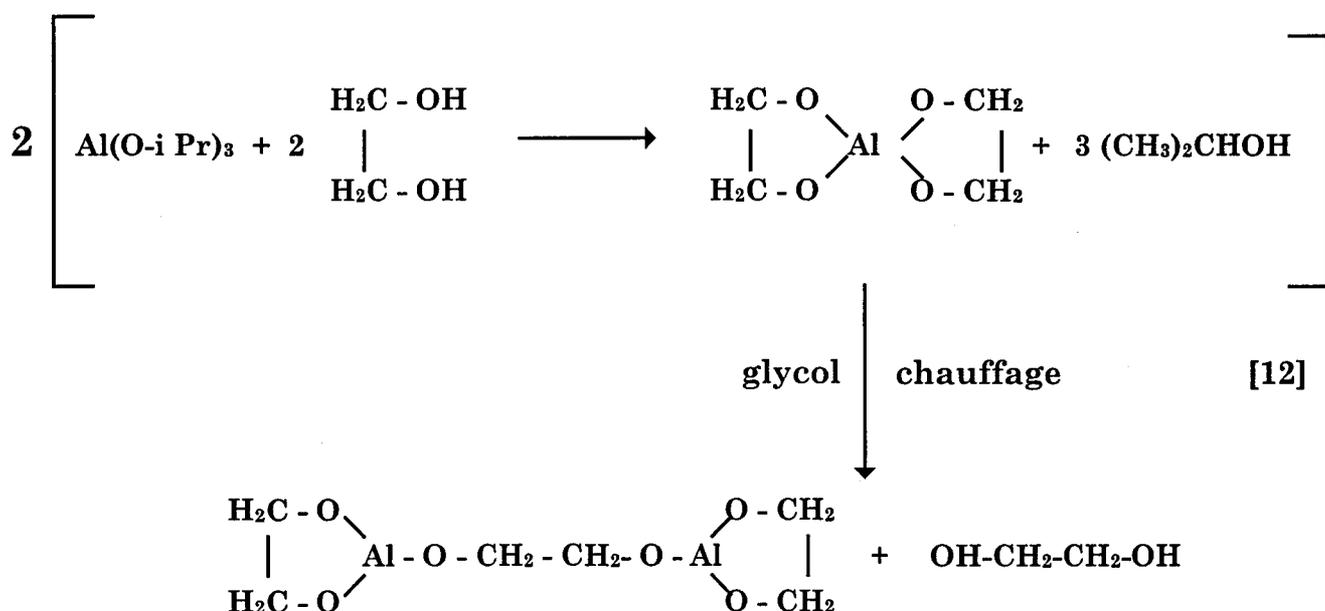
spécifiques, mais à un volume poreux et à des tailles de pores de valeurs faibles. Lors de traitements à hautes températures, les petites particules étant susceptibles de donner des assemblages compacts avec peu de vide, on peut s'attendre à un frittage à plus basse température et à une cristallisation plus rapide qu'avec des particules de grandes tailles. C'est ce qu'ont pu constater Nass et Schmidt (64,67) dans le cas de la complexation de l'ASB avec l'acétoacétate d'éthyle ou l'acétylacétone qui sont tous deux des additifs à fort pouvoir complexant.

- ♦ *La réaction avec les glycols (61,62,63,65)* : Les glycols sont des alcools comportant deux groupements hydroxyles, pouvant réagir avec les alcoolates afin de former des glycolates ou des dérivés mixtes alcoolate-glycolate, beaucoup plus résistants à l'hydrolyse que les alcoolates correspondant. Ils ont été largement utilisés comme agents complexants pour de nombreux alcoolates (Ex: B, Al, Ge, Si, Zr, Ti ...). La réaction ayant lieu entre l'alcoolate et le glycol dans des conditions stoechiométriques et à chaud peut s'écrire comme suit (65) :



Où G est un groupe alkyle ou alkyle insaturé. Cette réaction est exothermique.

Mehrotra et al. (68) ont étudié la réaction d'un certain nombre de glycols avec l'isopropoxyde d'aluminium. En se basant uniquement sur la quantité d'isopropanol recueillie par distillation après achèvement de la réaction, ces auteurs concluent à la formation d'un diglycolate d'aluminium lorsque le glycol est ajouté en large excès. Le diglycolate perdrait du glycol par chauffage, pour donner un triglycolate renfermant trois groupements diols pour deux atomes d'aluminium selon le schéma :



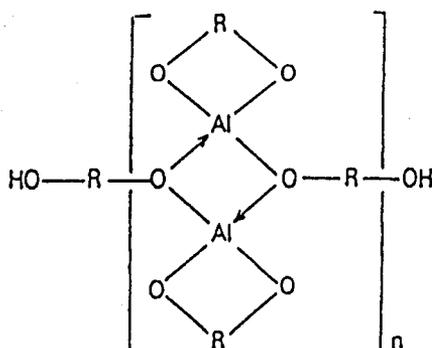
Maleki et Schwing-Weill (69,70,71) ont, quant à eux, préparé de nombreux alcoolates de diols avec notamment l'éthylèneglycol, le propanediol-1,3, le propanediol-1,2, le butanediol-2,3, et le diméthyl-2,3 butanediol-2,3. Contrairement à Mehrotra et al. qui proposent la formule précédente, correspondant à la composition 2:3 (2 atomes d'aluminium pour 3 groupement diols), leur analyse les a conduit à des compositions et des formules variables selon la nature du diol, impliquant la présence de molécules de diol coordonnées soit par deux, soit par un atome d'oxygène. Ils ont notamment obtenu les compositions 4:7, 2:3, et 1:2, pour respectivement, l'éthylène glycol, le propanediol et le butanediol-2,3, et le pinacol. L'ensemble de ces structures selon ces auteurs peut se résumer par la formule unique présentée **Figure I.8.**

Néanmoins les conclusions communes aux deux études sont:

- la composition 2:3 dans le cas de certains diols
- la présence de ponts ORO entre deux atomes d'aluminium
- la coordination d'une molécule de diol par ces deux atomes d'oxygène sur chaque atome d'aluminium

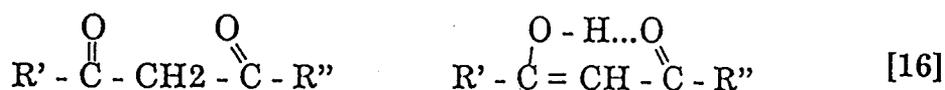
- l'existence d'un processus de condensation avec élimination de diol se produisant à chaud

Figure I.8.
Structure des glycolates d'aluminium (69)



L'hydrolyse de ces composés est moins rapide que celle des alcoolates de départ pour les raisons citées précédemment. Maeda et al (61, 62) ont montré l'importance de la complexation et du complexant sur les caractéristiques texturales de l'alumine. Notamment, dans le cas de l'hexylène glycol, il apparaît que plus la quantité de complexant est élevée (sachant que la quantité maximale correspond à un échange complet entre les groupement alkyles de l'alcoolate et le glycol), plus la distribution de taille de pores est fine, la valeur moyenne de taille de pore augmentant également (62). De même Maeda et al (61) ont observé une augmentation de la taille des pores lorsque la taille de la molécule complexante augmente (dans une même famille de complexants).

- ♦ *La réaction avec les β -dicétones (52)* : les β -dicétones ont été largement utilisées dans le procédé sol-gel pour stabiliser les alcoolates notamment ceux d'aluminium (64), de cérium (72), de titane (73). Les β -dicétones (Ex: acétylacétones, éthylacétoacétate,...) possèdent une forme céto-énol (tautomères). La forme énol, contenant un groupe hydroxyle réactif, réagit vraisemblablement avec l'alcoolate métallique donnant une structure où la forme énol de la β -dicéto est stabilisée par la liaison avec l'ion métal.

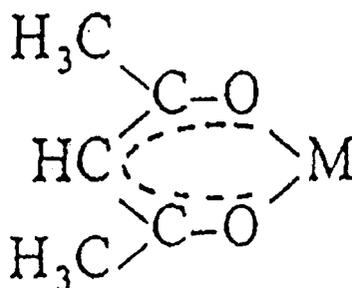


Forme céto

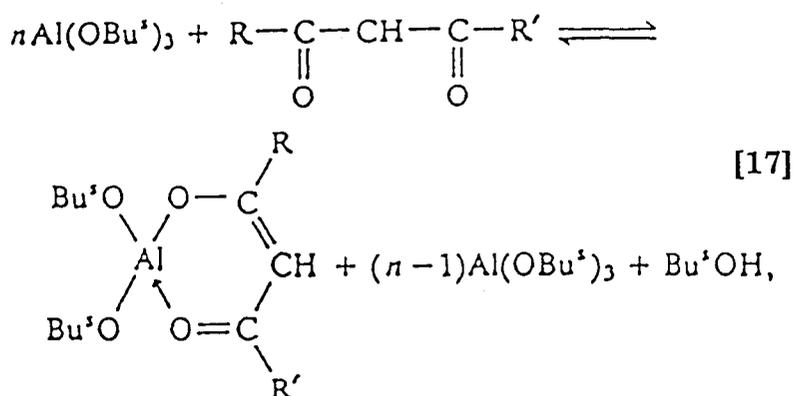
Forme énol

Le complexe ainsi formé s'avère quasi inerte vis-à-vis de l'hydrolyse et plus généralement de toute substitution nucléophile. Ceci est dû au fait que le cycle formé est très stable, les électrons étant également répartis entre tous les atomes du cycle (Figure I.9).

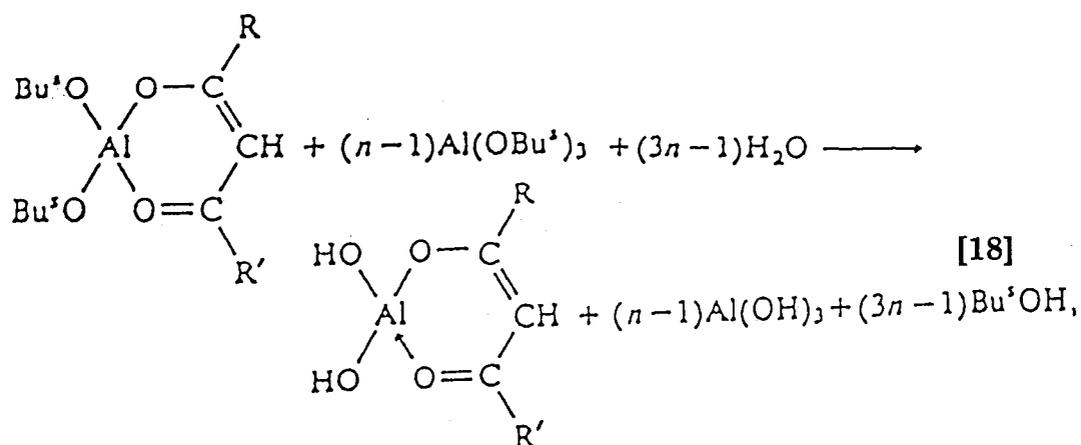
Figure I.9.
Cycle formé lors de la réaction de complexation
entre un alcoolate et une β -dicétone



Donc contrairement aux glycols qui peuvent être remplacés par les groupes hydroxyles lors de l'hydrolyse de l'alcoolate, ici les groupes oxo du ligand ne seront pas affectés par l'attaque nucléophile de l'eau, ils constituent un point de terminaison lors de la condensation limitant la croissance des particules. Nass et Schmidt (64) proposent la réaction suivante pour la complexation de l'ASB avec l'acétylacétone ou l'acétylacétoacétate :

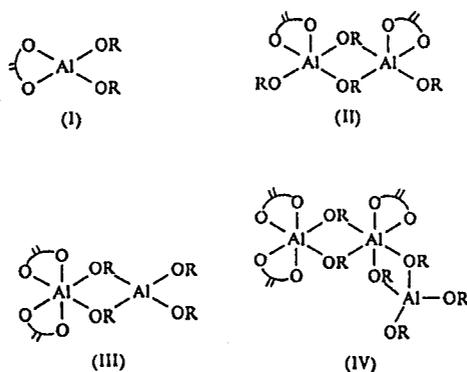


l'hydrolyse de ce complexe se fait selon la réaction ci-dessous



Babonneau et al (51) ont étudié la chimie de l'ASB modifié par l'éthylacétoacétate (EAA). Par RMN de ^{27}Al ils ont mis en évidence l'existence d'aluminium en coordination 4, 5 et 6 et ont proposé différentes structures (Figure I.10.)

Figure I.10.
Structure possible pour l'ASB modifié par l'EAA (52)



En résumé, considérons le pouvoir complexant des différents solvants vis-à-vis des alcoolates. Un diol qui est un ligand bidenté sera plus complexant qu'un monoalcool à cause de l'effet chélatant ou pontant du dialcool et diminuera la réactivité vis-à-vis de l'eau. Par contre, les diols s'avèrent avoir un pouvoir complexant moindre que celui des β -dicétones ou β -cétoesters qui, en stabilisant leur forme énol par chélation avec l'atome métallique, donnent naissance à la formation d'un complexe particulièrement stable et peu sensible à l'hydrolyse. La

modification de l'alcoolate de départ par ces agents complexants du fait de leur effet stabilisant, provoque une diminution de leur réactivité vis-à-vis du processus hydrolyse-condensation et ainsi permet un meilleur contrôle de celui-ci. Remarquons enfin que la formation de ces complexes est une voie élégante de formation de nouveaux copolymères hybrides (organique-inorganique) impliquant des éléments métalliques (74,75).

A.II.3.3. L'influence du rapport C_{H_2O}/C_{Al} (R)

Les travaux de Yoldas (46), ainsi que ceux de Klein et al. (60,76) ont montré que des gels monolithiques translucides sont formés pour des rapports R élevés. La synthèse de poudres fines s'effectue préférentiellement dans des systèmes peu riches en eau. Pour des cryogels, Vicarini et al. (47) ont montré que la surface spécifique est maximale pour une valeur de R égale à 3. En teneur en eau supérieure, la surface décroît fortement. La littérature met aussi en évidence l'influence de la teneur en eau sur la porosité. On observe généralement que des faibles diamètres poreux et de faibles aires spécifiques sont obtenus en présence d'une large quantité d'eau (et inversement) ; par contre on observe un affinement de la distribution de la taille de particules (60,76). Chane-Ching et Klein (60) ont notamment montré que dans le cas de l'hydrolyse de l'ASB dans le propanol on obtient une surface spécifique élevée, des tailles de pores de l'ordre de 6 à 8nm et une distribution assez fine pour R=10 (Figure I.11.) (59).

A.II.3.4. L'influence de la température

Dans le cas du système ASB/H₂O (Figure I.12.) Yoldas (46) a montré que lorsque l'hydrolyse est menée à 80°C (voie A), un monohydroxyde cristallin AlOOH est formé. Cette forme est relativement peu affectée par le vieillissement. Quand l'hydrolyse est réalisée à 20°C (voie B), un monohydroxyde amorphe est produit dont le vieillissement à 20°C le transforme en bayerite cristalline par un procédé de dissolution-recristallisation, alors qu'à 80°C, une boehmite cristalline apparaît. Les conversions en boehmite et bayerite sont inhibées en présence d'alcool dans la liqueur mère. On peut également avoir la transformation de la bayerite en boehmite si cette première est vieillie à une température proche de 80°C.

D'une manière générale, la synthèse à température ambiante mène à un hydroxyde amorphe, alors qu'à plus haute température on obtient un monohydroxyde généralement cristallin (boehmite ou pseudoboehmite).

Figure I.11.

Distribution de taille de pores pour des gels préparés pour un rapport volumique isopropanol/ASB de 3 pour R=10, R=50, et R=100 (76)

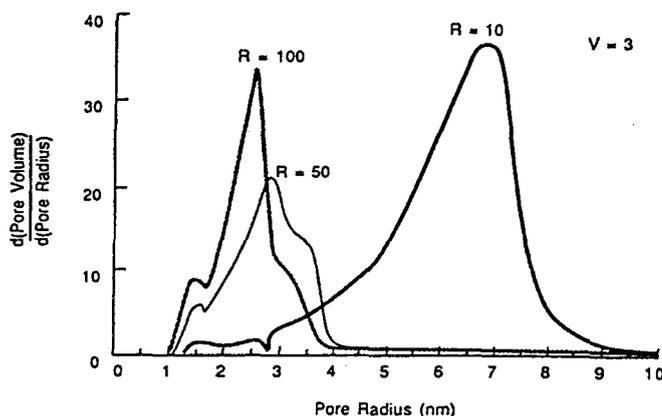
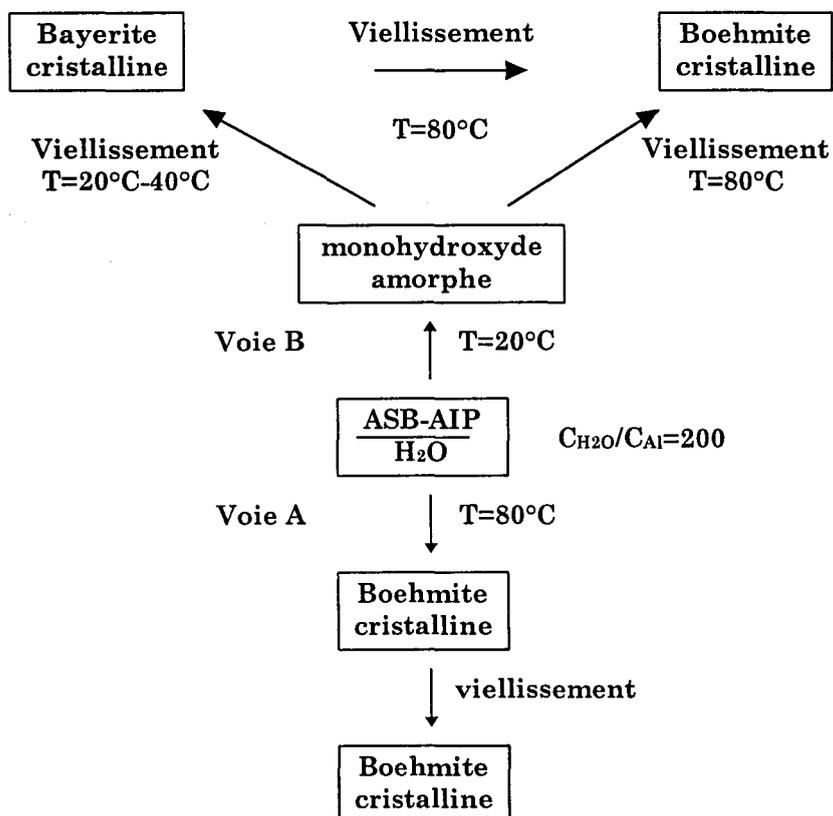


Figure I.12.

Evolution structurale des gels d'alumine synthétisés au départ d'ASB et d'eau ($C_{H_2O}/C_{Al} = 200$) (46)



A.II.3.5. L'influence du pH: La peptisation

Pour le système ASB-AIP/eau, Yoldas (77) a montré que la peptisation ne pouvait avoir lieu qu'avec des gels monohydroxydes et qu'il fallait donc empêcher la formation de trihydroxyde d'aluminium pour assurer le succès de la peptisation. La quantité d'acide doit être d'au moins 0,03 mole par mole d'hydroxyde ($R'=0,03$), et inférieure à 0,1 mole pour que le gel garde son intégrité lors du séchage et de la calcination.

Pierre et Uhlmann (78) ont montré que, dans des conditions plus acides que Yoldas, il apparaît que l'addition d'une quantité suffisante d'acide permet de conserver la structure boehmite amorphe formée lors de l'hydrolyse à 20°C, et donc d'empêcher la transformation en bayerite. Dans ce cas, la peptisation mène bien à une solution stable.

Dans le cas de l'hydrolyse de l'ASB à 80°C, Yoldas (79) a montré que c'est pour le rapport $R'=0,07$ qu'on obtenait les caractéristiques texturales les plus élevées.

Il apparaît également que l'acide doit répondre à certaines conditions : il doit avoir un anion non complexant avec l'aluminium et doit être suffisamment fort pour produire l'effet de charge nécessaire à faible concentration. Les acides nitrique, chlorhydrique, perchlorique, acétique et formique répondent à ces critères.

Dans le système ASB/H₂O/Alcool isopropylique (76), la quantité d'acide nécessaire à la peptisation ($R'=0,3$) est supérieure à celle du système ASB/H₂O ($R'=0,07$). Il semble que la présence d'un solvant alcoolique nécessite l'utilisation d'une quantité d'acide plus grande pour obtenir la peptisation.

Une acidité croissante donne lieu à une diminution du diamètre poreux moyen, ainsi qu'à une diminution de la surface spécifique et du volume poreux; par contre on constate un affinement de la courbe de distribution de tailles de pores. Vicarini et al. (48) ont fait les mêmes constatations avec l'acide acétique lors de la préparation d'aérogel.

A.II.3.6. Le vieillissement

Lors du vieillissement les réactions de condensation peuvent se poursuivre; on a également des procédés de dissolution-recristallisation, qui mènent à des gels cristallisés et donc à des solides d'aires spécifiques et de volume poreux plus

faibles que les non-veillis. D'une manière générale, le vieillissement a un effet négatif sur les caractéristiques texturales des gels d'alumine.

A.III. Conclusion

Cette partie bibliographique a montré que la méthode sol-gel permet la synthèse d'alumine sans trace d'éléments indésirables (cations alcalins...), de grande aire spécifique et de grand volume poreux et dont on peut contrôler la taille des pores. Comme cela a été montré, il est important de bien contrôler le processus hydrolyse-condensation. Un choix approprié des rapports H_2O /alcoolate et alcool/alcoolate, ainsi que de la température de préparation sont nécessaires pour obtenir le solide souhaité. D'autre part il s'avère que l'utilisation d'agents complexants et/ou d'un agent peptisant est un bon moyen de contrôle du processus hydrolyse-condensation et donc des caractéristiques texturales du solide. Ces alumines peuvent donc servir de support des phases actives en HDS du thiophène ou du dibenzothiophène, l'obtention de grandes aires spécifiques et de grands volumes poreux devant permettre l'imprégnation de plus grandes quantités de précurseur du molybdène que pour les alumines commerciales.

B. SYNTHÈSE DES ALUMINES PAR LA MÉTHODE SOL-GEL

B.I. Le choix des précurseurs et des conditions expérimentales

- L'alcoolate d'aluminium choisi est l'aluminium-tri-sec-butylate (ASB), celui-ci a été largement utilisé dans la littérature (47,48,60,76), et permet la synthèse d'alumines avec de bonnes caractéristiques texturales pour la préparation d'un catalyseur d'HDS.
- Le solvant utilisé est le **2-butanol** car l'ASB est soluble dans son alcool parent, ce qui permet un meilleur contrôle de la vitesse de la réaction d'hydrolyse-condensation.
- Les rapports volumique **alcool/ASB (V)** et molaire **eau/ASB (R)**, ont été choisis par référence aux travaux de Chang-ching (60). Avec un rapport **V=3** et **R=10**, ces auteurs ont obtenu de bonnes aires spécifiques dans le système ASB/isopropanol/eau. De même Vicarini et al. (48) lors de la synthèse d'aérogels d'alumine, ont montré qu'au-delà de 10% en poids d'ASB, l'augmentation de la concentration mène à un effondrement de la surface spécifique et du volume poreux.
- Deux complexants ont été utilisés, le premier appartient à la famille des glycols, le **1,3-butanediol** et le second à la famille des β -dicétones, l'**acétylacétone** (acac). Le 1,3-butanediol a été par ailleurs employé par Ishiguro et al. (25) pour la préparation de catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les glycols ont été utilisés par de nombreux auteurs comme complexants (61,62,63,65), et s'avèrent avoir un effet bénéfique également sur les caractéristiques texturales des solides préparés. L'acétylacétone a fait l'objet de nombreuses études comme complexant d'alcoolates (72,73,80), et notamment pour la préparation d'alumines (63,64,67). Cette molécule a un pouvoir complexant plus fort que le 1-3 butanediol, comme cela a été montré dans la partie bibliographique.
- L'acide utilisé comme agent peptisant est l'acide nitrique qui répond parfaitement aux critères requis pour la peptisation (79). Les ions nitrates sont alors facilement éliminés lors de la calcination.

Nom*	Formule	Pureté (%)	Densité	Masse molaire (g/mole)
ASB	$\text{Al}[\text{OCH}[\text{CH}_3]\text{C}_2\text{H}_5]_3$	95	0,96	246,33
1,3-butanediol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	99	1,003	90,12
acétylacétone	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_2(\text{CO})\text{CH}_3$	99	0,972	100,12
acide nitrique	HNO_3	65	/	63,01
2-butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	99	0,807	74,12

*Tous les produits chimiques employés proviennent de chez Fluka Chemicals.

B.II. Les procédures de préparation

L'influence sur les caractéristiques texturales et structurales des alumines de l'ajout de complexants ou d'une peptisation ont été étudiées lors de la préparation de gels d'alumine. Plusieurs rapports molaires complexant/alcoolate (C) ont été testés.

◇ *Mode opératoire*

La procédure de préparation est décrite **Figure I.13.** : 50cc de l'alcoolate utilisé (ASB), sont dissous dans 100cc de 2-butanol, à 85°C sous agitation.

L'hydrolyse est effectuée soit directement (35cc d'eau, soit un rapport molaire R=10) pour les alumines préparées sans additif, soit après ajout de l'agent complexant. Après hydrolyse, la solution est laissée 1h à 85°C sous agitation puis 1h à température ambiante sans agitation.

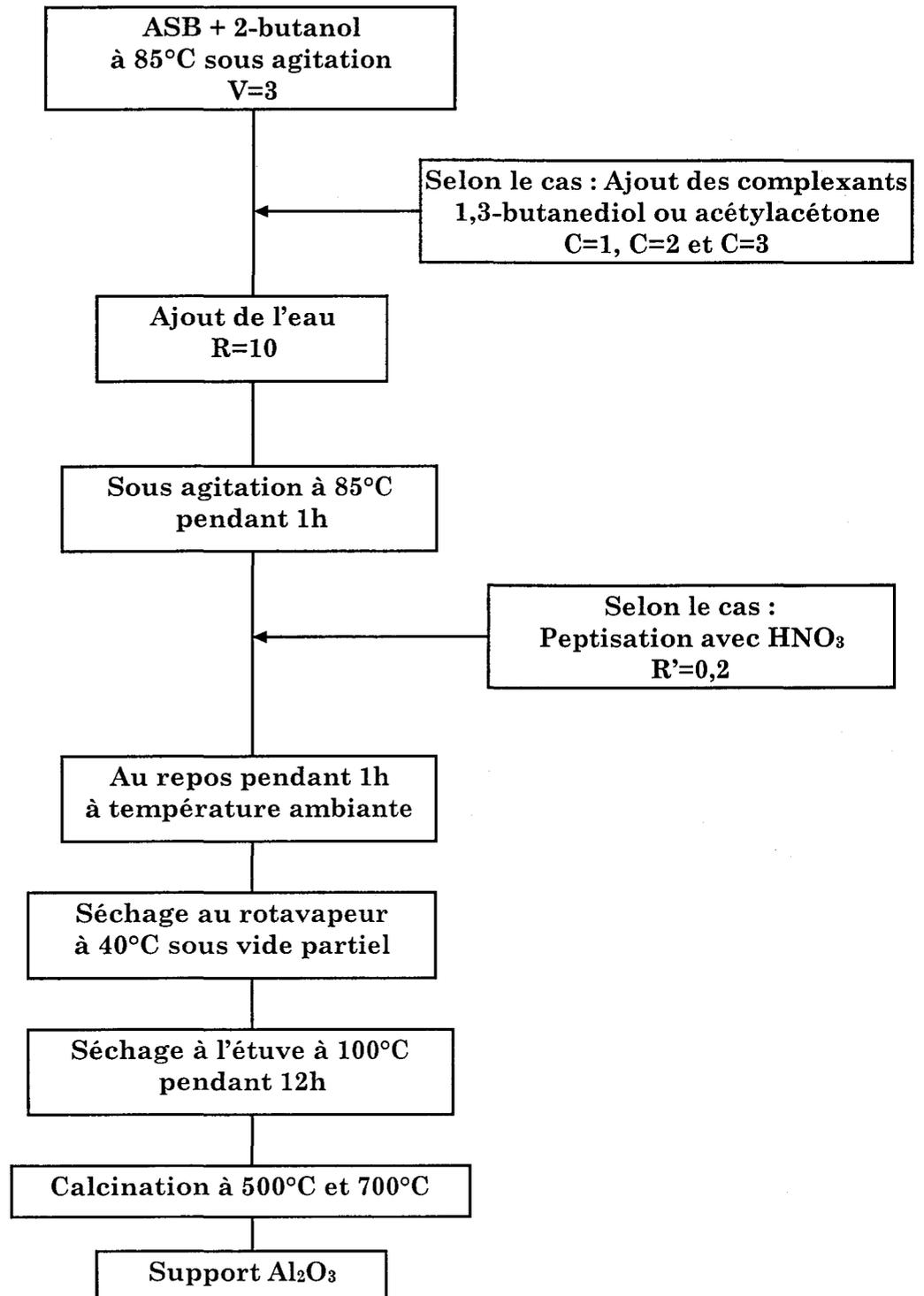
Le gel obtenu est séché au rotavapeur à 40°C sous vide partiel, ceci afin d'éliminer le solvant résiduel. Après évaporation, une poudre est obtenue. Celle-ci est séchée à l'étuve à 100°C pendant 12h.

Le solide final est obtenu après calcination à 500°C ou 700°C pendant 3h, la montée en température s'effectuant à raison de 40°C/h.

Remarques concernant l'ajout des complexants:

Le 1,3-butanediol : Une prise en masse de la solution d'autant plus importante que le rapport C est grand est observée lors de l'ajout de ce dernier. Celle-ci disparaît après ajout de l'eau, la solution redevient alors plus ou moins limpide. Cette prise en masse correspond à la complexation de l'alcoolate par le 1,3-butanediol, comme ont pu le constater Maleki et Schwing-Weill (69) dans le cas

Figure I.13.
Procédure de préparation



de la préparation de glycolates d'aluminium. Le processus hydrolyse-condensation a lieu sans précipitation apparente. Une dispersion de particules en solution est alors obtenue. Trois rapports ont été étudiés à savoir: **C= 1, 2, et 3**

- *l'acétylacétone: on distingue deux cas:*

- **rapport C=1** : Il n'y a pas de modification de la solution lors de l'ajout de l'additif. On constate que la réaction est exothermique (65). La solution reste limpide jusqu'à l'ajout de l'eau. L'incorporation de l'eau a lieu 2h après celle du complexant afin de permettre les échanges entre l'acétylacétone et l'alcoolate. Une gélification de la solution a lieu quelques minutes après avoir versé l'eau.
- **rapport C = 2 ou 3** : Après ajout de l'acétylacétone, des particules blanchâtres apparaissent dans la solution et on observe un précipité après hydrolyse.

Une autre préparation fait intervenir une étape de peptisation introduite après hydrolyse de l'alcoolate. Celle-ci correspond à une dispersion de particules hydrolysées par ajout d'un acide. Le rapport molaire $R' = \text{HNO}_3/\text{ASB} = 0,2$. Le mode opératoire pour la préparation de cette alumine est identique à celui des non peptisés. La peptisation a lieu 1h après hydrolyse, la solution se trouvant à 85°C sous agitation. L'ensemble est laissé 3h dans les même conditions.

B.III. Nomenclature

Dans le tableau ci-dessous sont reportées les principales caractéristiques de synthèse des solides préparés.

Nomenclature	Complexant	Rapport comp/alc C	Rapport HNO ₃ /ASB R'
Al	aucun		
AIB1	1,3-butanediol	1	
AIB2	1,3-butanediol	2	
AIB3	1,3-butanediol	3	
AIA1	acétylacétone	1	
AIP0,2	aucun		0,2

C. CARACTERISATIONS PHYSICOCHEMISTIQUES

C.I. Etude des réactions en solution

C.I.1 Résultats et discussion

Les solutions ont été caractérisées par diverses techniques physico-chimiques afin de préciser l'effet des complexants sur la structure des entités en solution.

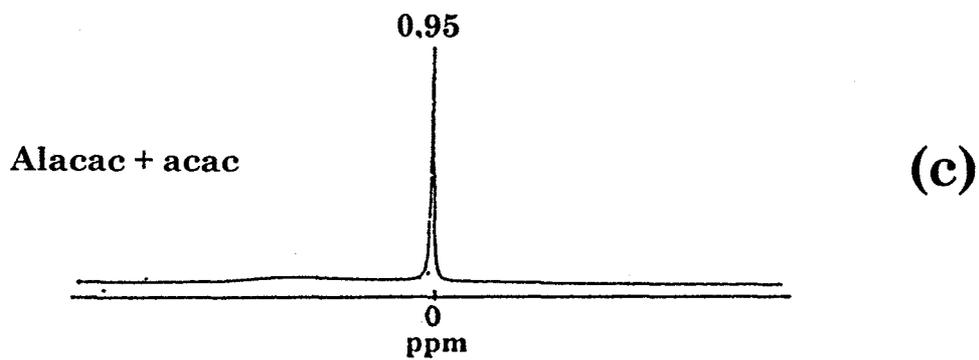
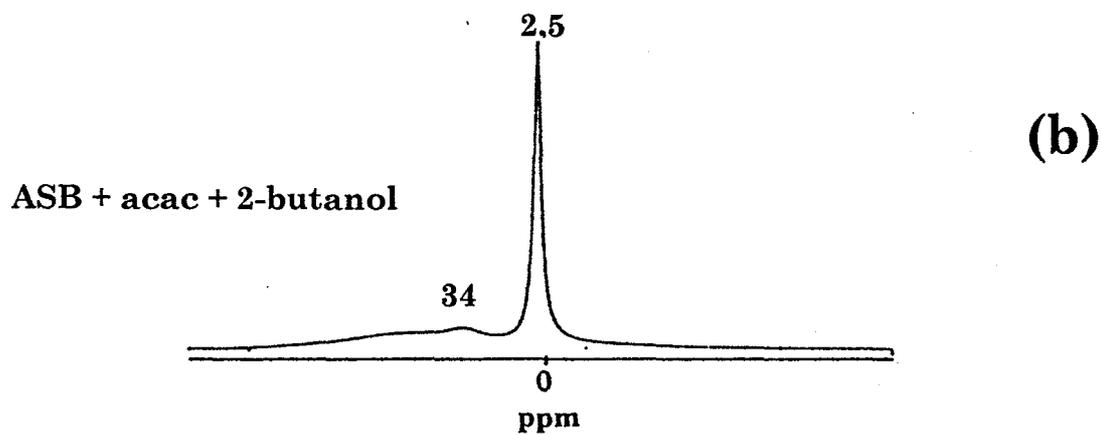
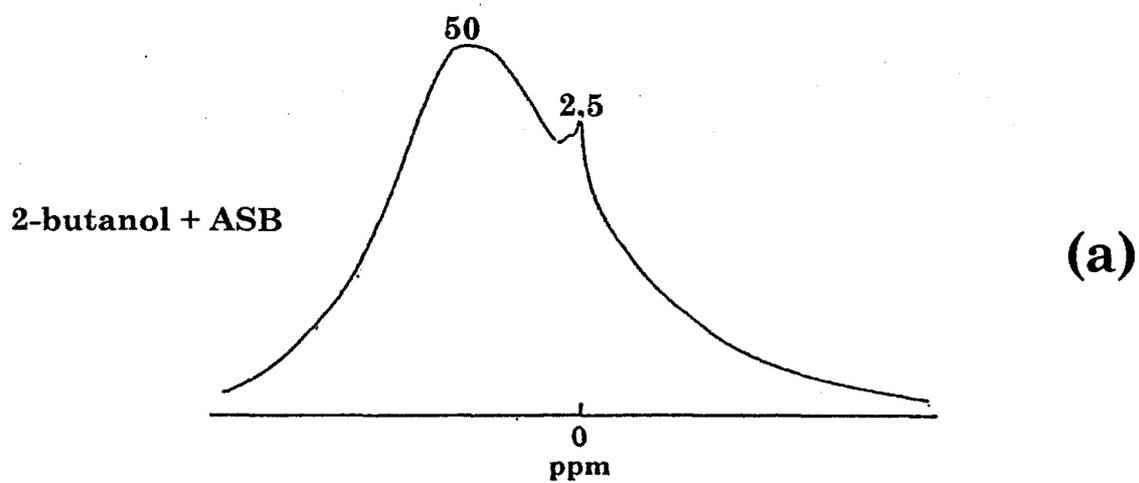
C.I.1.1. Acétylacétone

Une étude RMN de ^{27}Al des solutions a été effectuée, afin d'étudier la coordinance du métal pour les différentes solutions. Le calibrage a été effectué avec une solution de nitrate d'aluminium de concentration 1M. Les spectres des solutions sont reportés **Figure I.14.**

Le spectre (**Figure I.14.(a)**) de la solution de l'ASB (mêmes proportions que pour la préparation des alumines) présente deux bandes : l'une intense et large vers 50 ppm, l'autre faible et étroite vers 2,5 ppm. Ces bandes sont attribuées dans la littérature (51,57) respectivement à l'espèce tétraédrique et à l'espèce octaédrique. Une solution de tri-acétylacétonate d'aluminium ($\text{Al}(\text{acac})_3$) dans l'acac (**Figure I.14.(c)**) présente une bande étroite à 0,95 ppm, caractéristique d'un système bien défini où l'aluminium se trouve en coordinance six (qui est bien la coordinance de l'aluminium dans l'acétylacétonate d'aluminium) et correspond donc à un produit très stable puisque l'aluminium présente son maximum de coordination.

Par référence à ces deux spectres il est possible de proposer une attribution des pics observés pour une solution de (butanol + ASB + Acac) avec $C=1$, qui correspond à la préparation des échantillons AlA1. La solution est restée 2h sous agitation à 85°C comme pour la synthèse des alumines. Le spectre obtenu (**Figure I.14.(b)**) présente un pic intense à 2,5 ppm, qui comme cela a été montré précédemment, peut être attribué à l'aluminium en coordinance six. Un second pic de plus faible intensité à 34 ppm avec un épaulement vers 60 ppm, pourrait correspondre d'après la littérature (51,57) à un mélange d'aluminium pentacoordiné et tétracoordiné. Des spectres identiques ont été obtenus dans la littérature (57,82), pour la complexation d'alcoolate d'aluminium par des β -dicétones. Wengrovius et al. (82), pour la complexation à 25°C de l'isopropoxyde

Figure I.14.
Spectres RMN²⁷Al des solutions avec
l'acétylacétone comme complexant (C=1)



d'aluminium (AIP) par l'acétylacétone (acac), avec un rapport molaire acac/AIP égal à 1, ont observé un spectre identique. Ces auteurs suggèrent qu'en solution il existe alors des entités dont la formulation serait $[\text{Al}(\text{O-i-Pr})_2(\text{acac})]_2$, qui évoluent après plusieurs semaines à température ambiante, pour donner un solide cristallisé blanc de formule $[\text{Al}(\text{O-i-Pr})_2(\text{acac})]_3$. Nos résultats nous laissent supposer que nous avons obtenu le même type de composé et que l'ASB a été totalement complexé.

L'étude par IR pour les trois rapports comp/alc complète les résultats obtenus pour C=1 par l'étude RMN de l'aluminium. Rappelons que pour le rapport C=1, la solution reste homogène, alors que pour les autres rapports (C=2 et C=3), l'ajout du complexant provoque la précipitation de particules blanches. Ces dernières ont été séchées à 100°C. Un pastillage dans du KBr a été effectué pour l'étude IR. Le spectre de la solution correspondant au rapport C=1 est reporté **Figure I.15.** On observe un glissement des deux bandes de vibration d'élongation C-O et C-C à respectivement 1710 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} de l'acétylacétone en solution vers les bas nombre d'onde à 1600 cm^{-1} et 1530 cm^{-1} . Ceci traduit le phénomène de complexation comme ont pu le montrer Schmidt et al. (67). Les deux bandes caractéristiques de l'acétylacétone en solution ne sont plus observées et montrent que la complexation est totale.

Pour les rapports C=2 et C=3, le spectre IR présenté **Figure I.15.** est identique au spectre de l' $\text{Al}(\text{acac})_3$.

L'étude par DRX a permis de confirmer la formation de ce composé pour le rapport C=2 et C=3 (**Figure I.16.**), le diffractogramme obtenu étant identique à celui de la fiche ASTM obtenu par Gong (84) pour ce composé.

Ces diverses techniques de caractérisations ont permis de mettre en évidence la complexation de l'ASB par l'acétylacétone, et la formation pour les rapports C=2 et C=3 d'un composé défini $\text{Al}(\text{acac})_3$ qui est une molécule difficilement hydrolysable.

Figure I.15.
Spectres IR de l'ASB avant hydrolyse, avec l'acétylacétone comme
complexant : C=1 (solution), C=2 et C=3 (solide)

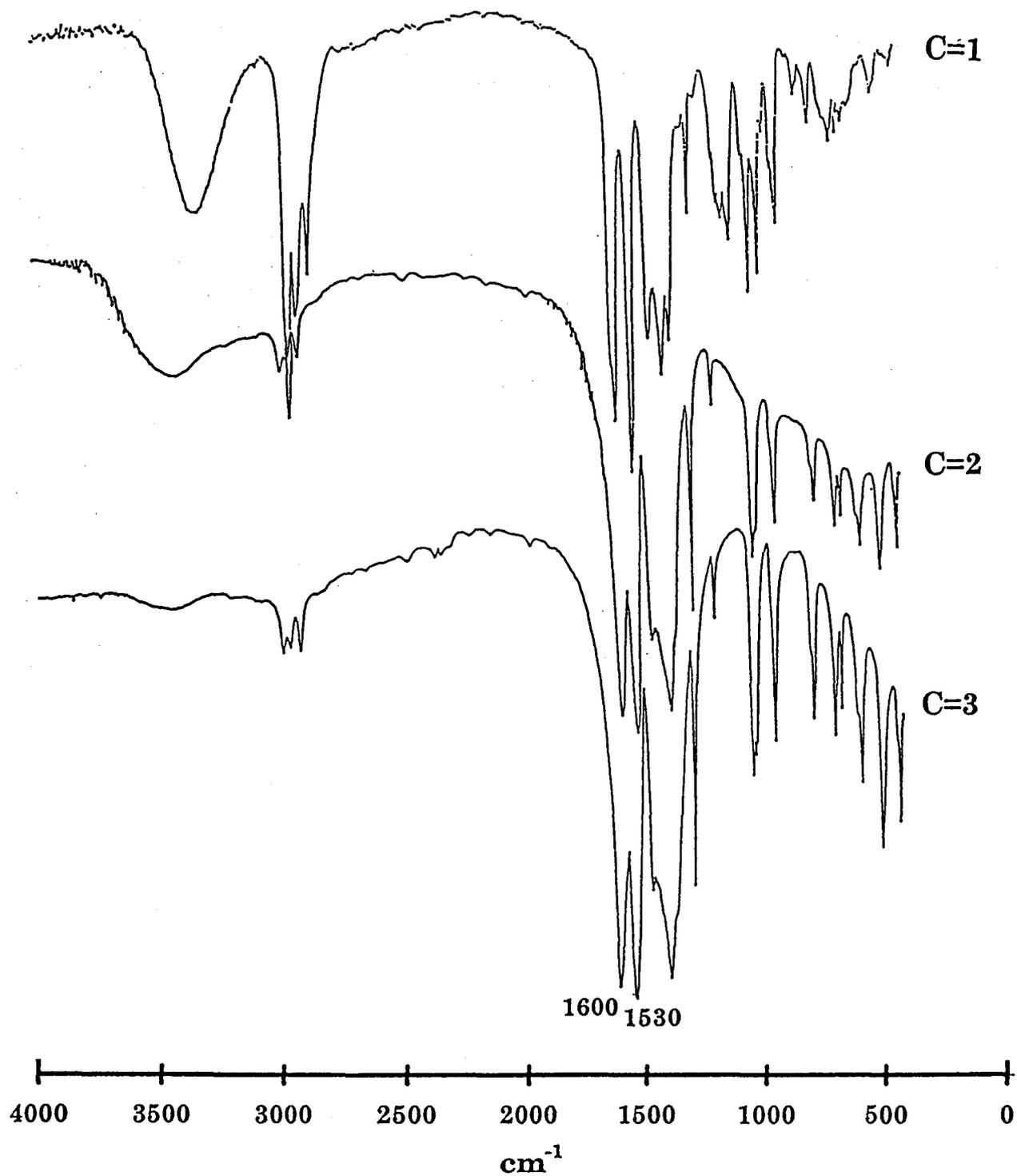
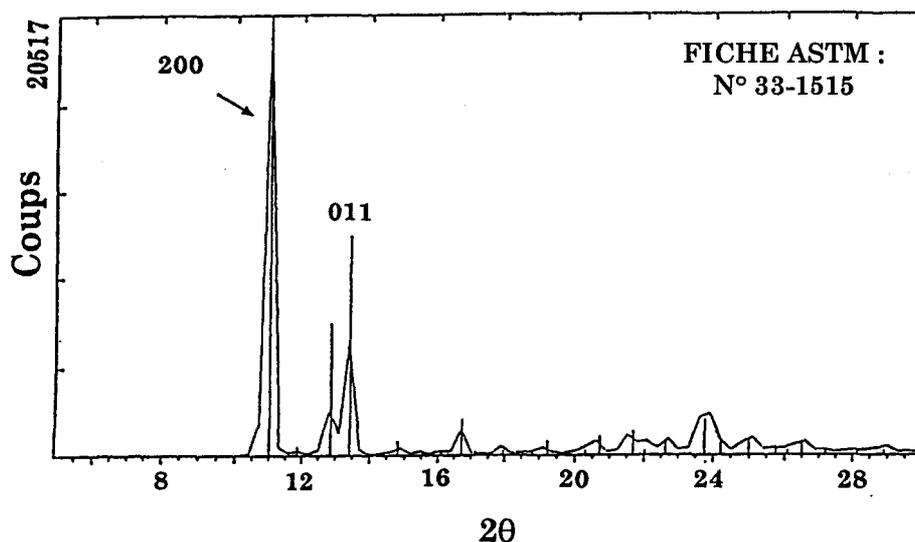


Figure I.16.
Diffractogramme obtenu avec l'acétylacétone
comme complexant pour C=2 et C=3



C.I.1.2. 1,3-butanediol

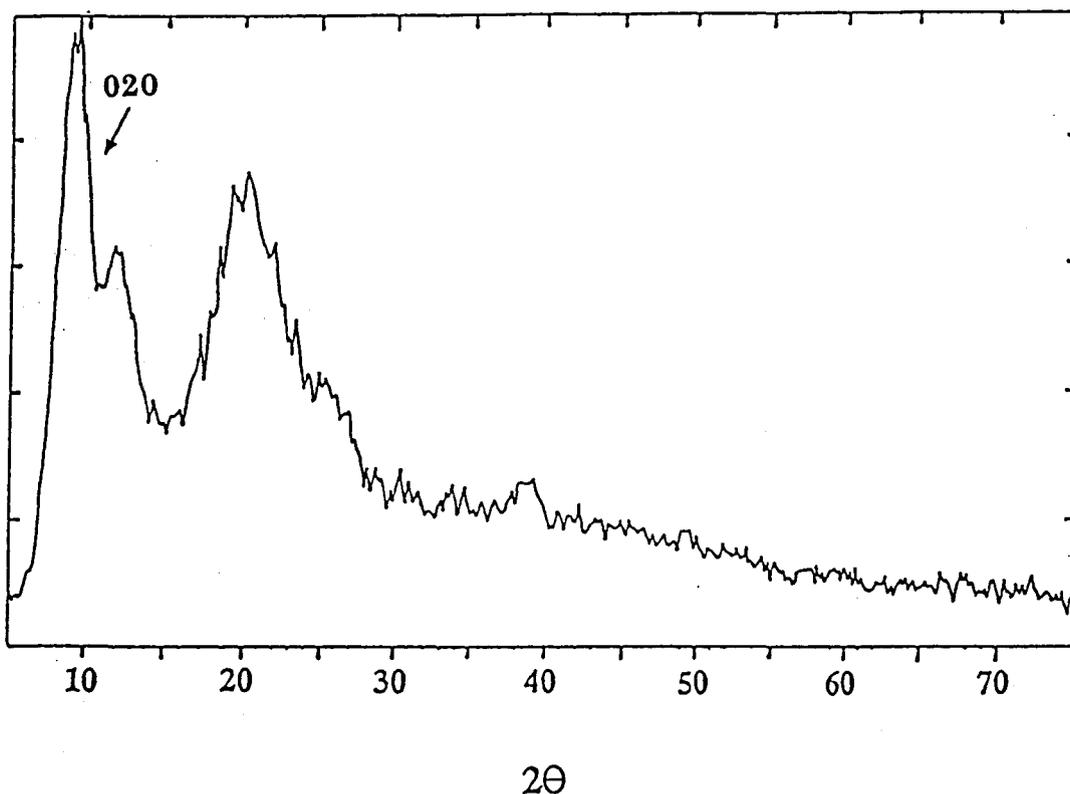
L'incorporation du butanediol provoque une prise en masse de la solution. Un gel translucide est alors obtenu. Maleki et al. (69,70,71) ont montré par analyse thermogravimétrique que le produit obtenu correspond à la formation d'un glycolate d'aluminium, qui est un solide très hygroscopique et donc rapidement hydrolysé par l'eau en alumine et en glycol. L'étude de la complexation de l'ASB par le 1,3-butanediol a été réalisée par DRX.

Le diffractogramme du glycolate d'aluminium obtenu après réaction du 1,3-butanediol avec l'ASB en solution dans le 2-butanol pour C=3 est présenté **Figure I.17.** L'ensemble des étapes (la synthèse du glycolate, la préparation de l'échantillon pour l'analyse en DRX) a été effectué en boîte à gant afin d'éviter l'hydrolyse du glycolate d'aluminium. Le diffractogramme observé est similaire à ceux obtenus par Inoue et al. (84,85,86) lors de la préparation de dérivés organiques de la boehmite. Ces dérivés ont notamment été préparés par traitement hydrothermal d'un mélange de gibbsite et d'éthylène glycol (84), ou d'un mélange d'isopropoxyde d'aluminium avec un glycol (86). Ces auteurs ont expliqué les modifications des clichés de diffraction par la formation d'un nouveau composé de structure lamellaire dans lequel des molécules de glycol sont

chimiquement intercalées entre les feuillets de boehmite, provoquant un élargissement de la distance interlamellaire, traduit en DRX par un glissement de la raie (020) vers les plus faibles angles, et par une quasi disparition des autres pics due à l'orientation préférentielle suivant l'axe b, qui est la direction perpendiculaire aux feuillets de la boehmite. La complexation de l'ASB par le 1,3-butenediol donnerait un composé de structure similaire. La position de la raie (020) pour notre composé correspond à une distance interlamellaire de 9,7Å. A l'inverse, Maleki et al. (70,71) considèrent que les alcoolates d'aluminium avec les diols, sont amorphes aux rayons X. Les raies de diffraction obtenues pour notre échantillon étant peu intenses, il est donc possible de supposer que le diffractogramme n'ait pas été observé par Maleki et al. en 1976, à cause d'une sensibilité faible de l'appareillage.

Figure I.17.

Diffractogramme obtenu avant hydrolyse avec le 1,3 butanediol (C=3)



C.I.2. Conclusion

Ces différentes méthodes d'analyses nous ont permis de confirmer la complexation de l'ASB par l'acétylacétone, et par le 1,3-butanediol, la réaction de ce dernier avec l'ASB étant visible lors de la préparation par la prise en masse, comme cela a déjà été constaté dans la littérature (70,71). En ce qui concerne l'acétylacétone, pour les trois rapports envisagés, la complexation a été montrée par IR et DRX. Pour les rapports 2 et 3 la précipitation de particules blanchâtres a été observée. Les spectres IR et les diffractogrammes de ces particules sont attribués à la formation l' $\text{Al}(\text{acac})_3$. Pour le rapport C=1, la présence du solvant ainsi que celle de l'ASB qui n'aurait pas été complexé, ne permet pas d'affirmer, qu'il n'y a pas eu formation d' $\text{Al}(\text{acac})_3$. La précipitation de particules blanchâtres, considérées comme étant de l' $\text{Al}(\text{acac})_3$, n'a peut être pas lieu pour le rapport C=1, car contrairement aux deux autres rapports on se trouve en deçà de la limite de solubilité de l' $\text{Al}(\text{acac})_3$. On note qu'à température ambiante, la précipitation de particules blanchâtres pour ce rapport a été observée. Mais la RMN de ^{27}Al a donné des résultats similaires à ceux de la littérature (51,81), qui, pour ce rapport, n'indique pas la formation d' $\text{Al}(\text{acac})_3$ mais plutôt la formation d' $\text{Al}(\text{OR})_2(\text{acac})$. De plus, la disparition quasi totale de la bande à 50 ppm, caractéristique de la présence d'espèces tétraédriques en solution, présentes et majoritaires dans le spectre de l'ASB en solution dans le 2-butanol vient appuyer cette hypothèse. En raison de l'hétérogénéité des solutions, les rapports C=2 et C=3 ne seront pas utilisés pour la préparation d'alumine.

C.II. Analyse physicochimique des gels séchés

C.II.1. Résultats et discussion

Les poudres obtenues après séchage ont été caractérisées par spectrométries IR et Raman et par analyse DRX.

C.II.1.1. Composition des gels séchés

Le **Tableau I.3.** reprend la composition chimique des solides séchés. Les gels séchés présentent généralement des teneurs en aluminium inférieures à celles de l'oxyhydroxyde. Ceci s'explique par la forte teneur en eau de ces solides, ainsi que par la quantité parfois très importante de résidus organiques.

Pour les échantillons Al et AlPO₂ préparés sans complexant, on obtient des teneurs très proches de celle de la boehmite, les teneurs en hydrogène, supérieures à celle de la boehmite, correspondant à de l'eau supplémentaire dans la structure boehmitique (pseudoboehmite), ainsi qu'à la présence de résidus organiques, la teneur en carbone étant de l'ordre de 1%. Ces résidus organiques proviennent soit du solvant résiduel, soit de groupements alkyles de l'alcoolate non hydrolysé.

La teneur en carbone est plus élevée pour les échantillons de la série AIB. On note que celle-ci est d'autant plus importante que C est grand. Ceci est dû à la présence de 1,3-butanediol emprisonné dans les gels d'alumines séchés ou non hydrolysé. On a au maximum (C=3) 5% du butanediol de départ qui reste dans le gel d'alumine. La quasi totalité du butanediol lié à l'aluminium est donc hydrolysé lors de l'ajout de l'eau.

Pour le solide AlA1, on se trouve dans le cas d'un additif au pouvoir complexant très grand. La quantité de carbone contenue dans les gels séchés, correspond à la quantité totale d'acétylacétone ajoutée lors de la préparation pour C=1. On peut donc en déduire que l'hydrolyse n'a pas permis l'échange des groupements acétylacétonates, comme ont pu le constater Heinrich et al. (87) pour la même réaction. Les valeurs obtenues par analyse élémentaire nous donnent la formule brute suivante: Al(acac)(OH)₂.

Tableau I.3.
Composition chimique des gels d'alumine séchés

Composition chimique ^(a) (%) en poids				
solide	Al	H	C	O
Al	42,8	3,5	1,2	52
AIB1	37,1	4,3	7,8	43,9
AIB2	36	4,4	9,9	48,5
AIB3	36,6	3,6	10,2	46,2
AlA1	16,6	5,9	40,1	37,2
AlPO ₂	43,9	3,3	1,4	51,2
AlO(OH)	45	1,7	/	53,3
Al(OH) ₃	34,6	3,9	/	61,5

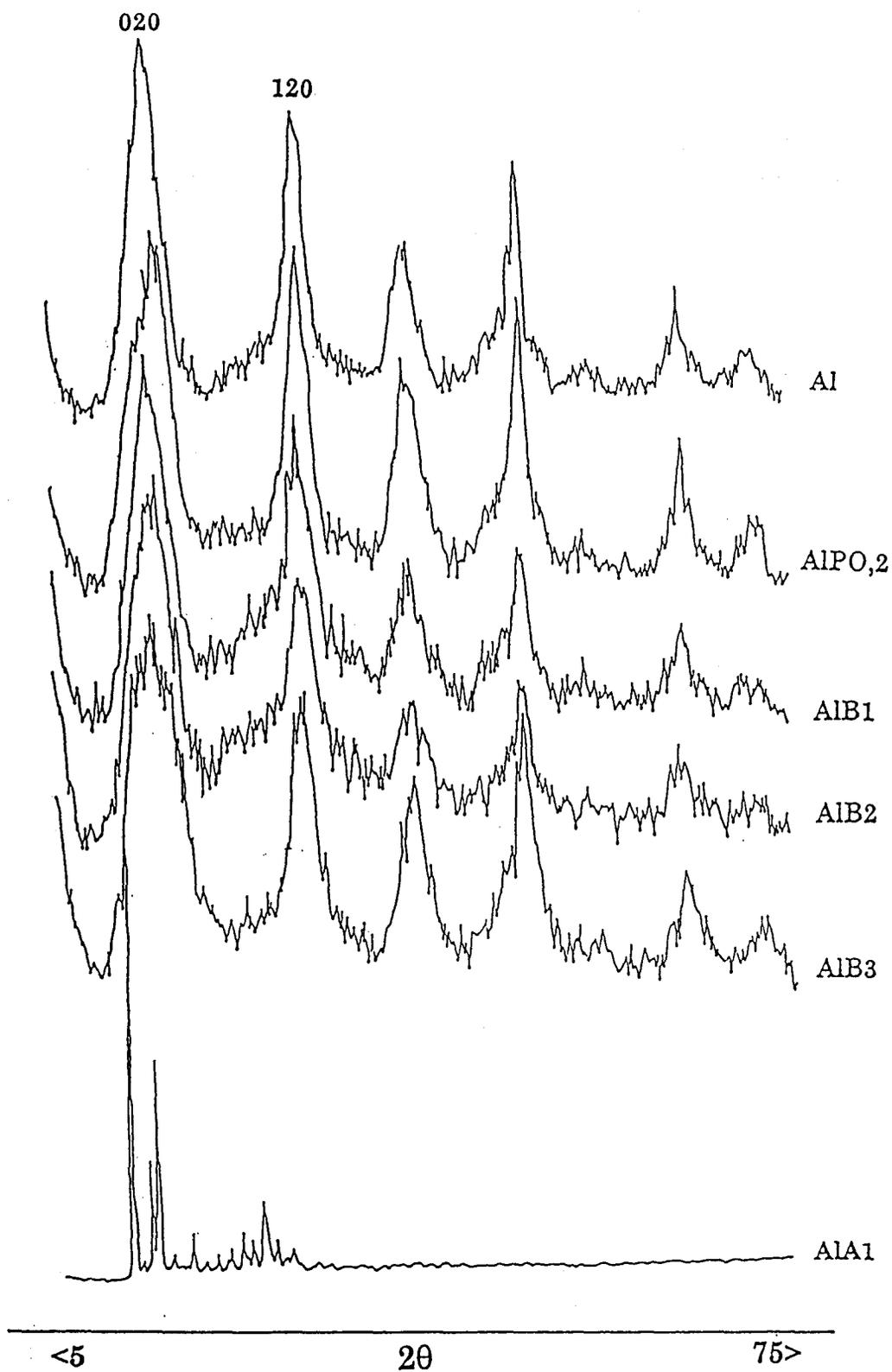
C.II.1.2. Structure des gels séchés

C.II.1.2.1. Etude par DRX

Les diffractogrammes des poudres sont reportées sur la **Figure I.18.** Ceux des alumines AlB1, AlB2, AlB3, Al, et AlPO₂ sont caractéristiques de la pseudoboehmite. Les intensités respectives de chacune des raies de diffraction semblent respectées, ce qui signifie l'absence d'orientation préférentielle dans ces solides. Une variation de la largeur à mi-hauteur de la raie (020) est observée. La taille des cristallites a été déterminée par l'équation de Scherrer au départ des raies (020) et (120) (**Tableau I.4.**). Pour chacun des solides, la taille des cristallites calculée au départ de la raie (020), est moindre, par rapport à celle calculée au départ de la raie (120). Cette différence est imputable à la nature des plans de diffraction. La raie (020), correspondant à la dimension selon l'axe b, permet de déterminer le nombre de feuillet, alors que la raie (120) représente un plan non perpendiculaire de l'espace interlamellaire.

Les différences de tailles des cristallites sont peu importantes. Une apparente diminution de la taille des cristallites est observée pour la série avec le 1,3-butanediol par rapport aux alumines sans complexant et peptisée. De plus pour cette série, la taille des cristallites diminue lorsque le rapport C augmente. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui indique une diminution de la taille des particules lors de l'utilisation de complexants, notamment les glycols (**61**). Schmidt et al. (**67**) ont remarqué la même évolution lors de la complexation de l'ASB avec l'éthylacétoacétate. Ils ont obtenu des tailles de particules de l'ordre de 20 Å pour un rapport C=1, et de l'ordre de 35 Å pour C=0,5. En ce qui concerne la position de la raie (020), on observe un léger glissement de celle-ci pour nos gels séchés par rapport à la raie (020) de la boehmite. Cette différence ainsi que l'élargissement des raies nous a permis d'attribuer la structure pseudoboehmitique à nos gels d'alumines séchés, comme il est d'usage dans la littérature (cf:A.I.2.2.). Par contre nous n'observons pas de glissement entre la raie (020) de la pseudoboehmite sans complexant, et celles de la pseudoboehmite avec le 1,3-butanediol pour les différents rapports C. Maeda et al. (**61**) ont émis l'hypothèse que les solvants du type diols à fort pouvoir complexant, viendraient s'insérer entre les feuillet de pseudoboehmite. Inoue et al. (**84**), quant à eux, ont préparé une boehmite avec de l'éthylène glycol intercalé entre ses feuillet. Ils obtiennent un spectre de DRX avec un glissement de la raie (020) qui correspond à un élargissement de l'espace interlamellaire. Or, dans notre cas,

Figure I.18.
Diffractogramme des gels d'alumine séchés



aucun glissement n'est observé, il faut donc en conclure que s'il reste du butanediol dans le gel, il ne se trouve pas intercalé entre les feuillets de pseudoboehmite.

Dans le cas du gel AlA1 séché le diffractogramme obtenu, correspond à celui de l' $\text{Al}(\text{acac})_3$ (83). Cette constatation est surprenante, puisque la quantité d'acétylacétone ajoutée lors de la préparation correspond à un rapport molaire complexant sur alcoolate égal à 1. Or, d'après la littérature (64,67,81), l'acétylacétone réagit quantitativement avec les alcoolates d'aluminium pour donner un composé du type $[\text{Al}(\text{OR})_2(\text{acac})]_n$, qui après hydrolyse donne un composé du type $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{acac})]_n$ puisque l'acétylacétone n'est pratiquement pas échangé lors de l'hydrolyse (89). Généralement, les synthèses effectuées par ces auteurs ont lieu à température ambiante. L'acétylacétone est parfois diluée dans un alcool pour éviter des zones de sur-concentration. Une préparation effectuée dans des conditions similaires a donné des résultats identiques à ceux obtenus lors de nos préparations à 85°C et sans dilution de l'acétylacétone. Il semble que l'ajout d'acétylacétone, même avec le rapport C=1, mène à la formation d' $\text{Al}(\text{acac})_3$. Il est difficile de dire si tout l'acétylacétone sert à la formation d' $\text{Al}(\text{acac})_3$, ou si on a également formation d' $\text{Al}(\text{OR})_2(\text{acac})$ ou $\text{Al}(\text{OR})(\text{acac})_2$. Ce qui est certain, c'est qu'il doit rester de l'ASB non complexé. De plus les pics de l' $\text{Al}(\text{acac})_3$ sont observés sur un fond large similaire à celui observé pour les oxyhydroxydes d'aluminium amorphes. Il semble donc qu'on ait un mélange d' $\text{Al}(\text{acac})_3$ bien cristallisé et d'un hydroxyde amorphe généré par l'hydrolyse de l'ASB ou de l'ASB partiellement complexé.

Tableau I.4.

Valeur de 2θ et de d des raies 020 et 120 des gels d'alumines et détermination de la taille des cristallites par l'équation Scherrer

Solide	Raie 020			Raie 120
	d (Å)	2θ (°)	Taille (Scherrer) (Å)	Taille (Scherrer) (Å)
Al	6,4	13,8	22	36
AIB1	6,4	13,8	18	27
AIB2	6,35	13,8	16	26
AIB3	6,4	13,8	15	27
AIA1	/	/	/	/
AIP0.2	6,2	14,3	15	32
Boehmite ^(a)	6,11	14,5		

(a) valeur de d pour la raie (020) de la boehmite cristalline tirée de la réf (16)

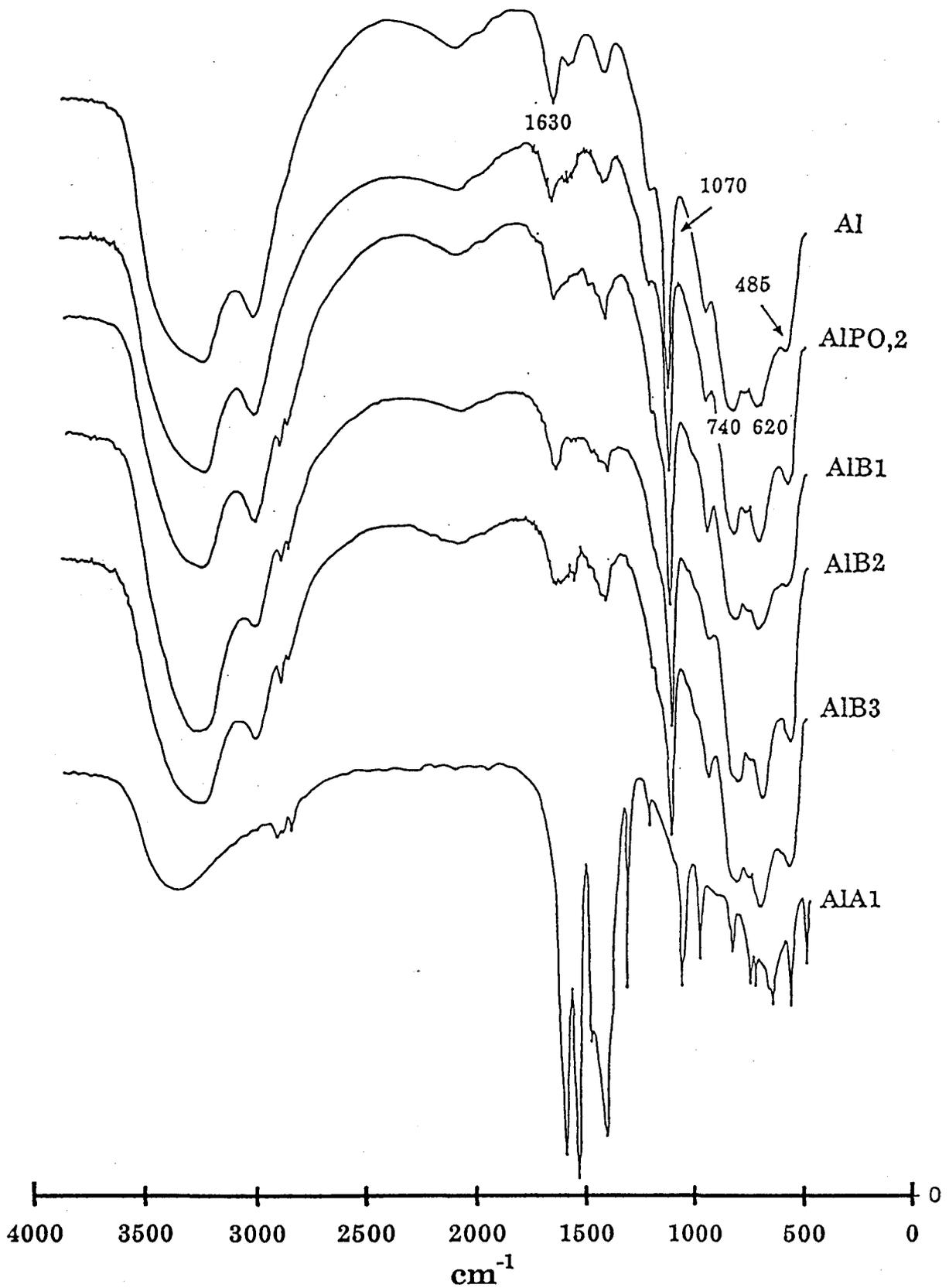
C.II.1.2.2. Etude par spectroscopie IR et Raman

La Figure I.19. reprend les spectres IR des poudres séchées. Les spectres obtenus pour les préparations avec peptisation, sans peptisation, et avec le 1,3-butanediol, sont similaires à ceux obtenus dans la littérature pour la boehmite ou la pseudo-boehmite (20,85,88,89).

Le spectre IR de la boehmite est caractérisé par quatre bandes à 1070, 760, 615 et 480 cm^{-1} (85). La première de ces bandes est attribuée aux modes de déformation Al-OH, tandis que les trois autres bandes sont dues aux vibrations Al-O (vibrations structurales des feuillets de boehmite). Deux bandes vers les hautes fréquences sont également observées, correspondant aux vibrations d'élongation Al-OH symétrique et antisymétrique, respectivement à 3092 et 3295 cm^{-1} (85,89).

Les bandes typiques du précurseur ASB n'ont pu être mises en évidence, ce qui indique que l'hydrolyse de ASB est complète. La présence de molécules d'eau dans les gels séchés est confirmée par les bandes à 1650 cm^{-1} (déformation H-O-H) et à 3480 cm^{-1} (élongation H-O-H), ce qui est en accord avec le fait que la pseudoboehmite contient de l'eau moléculaire. On note également les bandes dues à la présence de résidus organiques, notamment les bandes d'élongation des CH et des C-C à respectivement 2970-2870 cm^{-1} et 870 cm^{-1} , ainsi que les bandes de déformation des CH vers 1370 cm^{-1} . On retrouve également dans la région des

Figure I.19.
Spectres IR des gels séchés



hautes fréquences vers 3400 cm^{-1} les bandes de vibration d'élongation des OH du butanol et/ou du butanediol. Il s'avère que les bandes d'élongation des CH n'apparaissent que pour les préparations avec le butanediol, leur intensité évoluant dans le même sens que C. Les intensités des autres bandes correspondant aux composés organiques croissent également sensiblement avec C. Ceci tend à montrer que du butanediol reste emprisonné à l'intérieur du gel d'alumine séché.

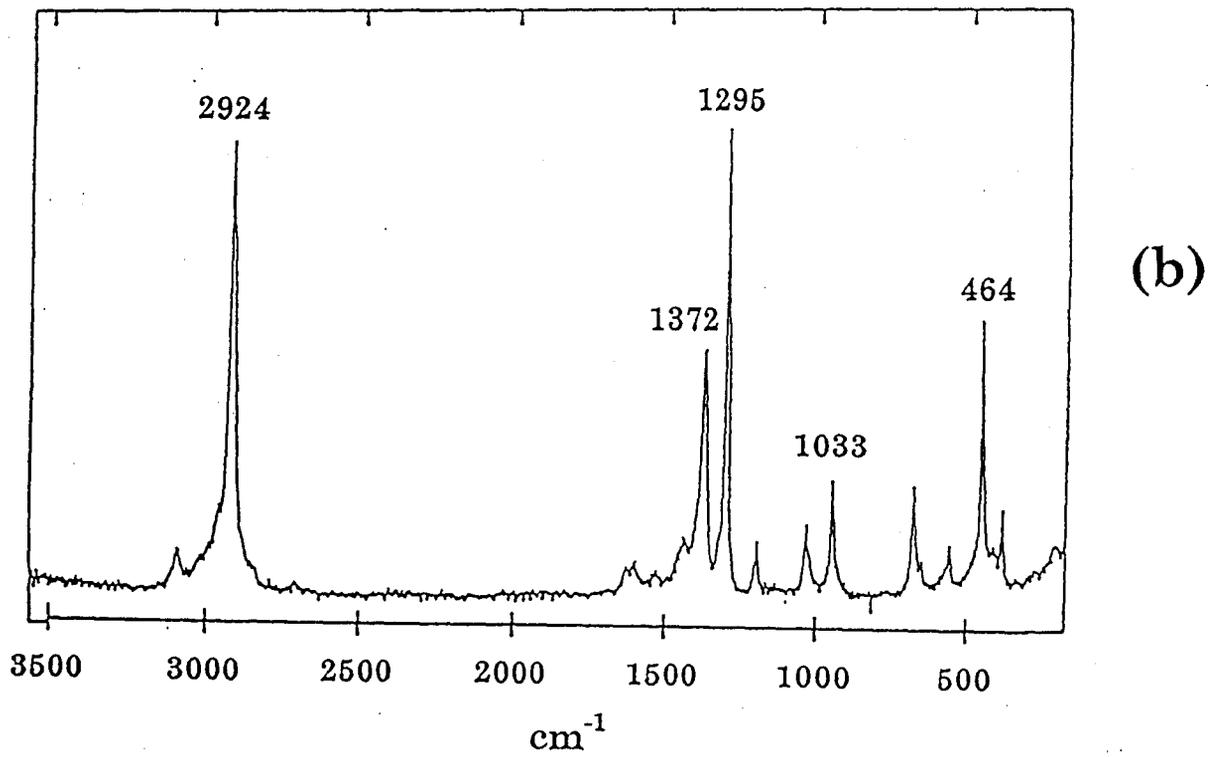
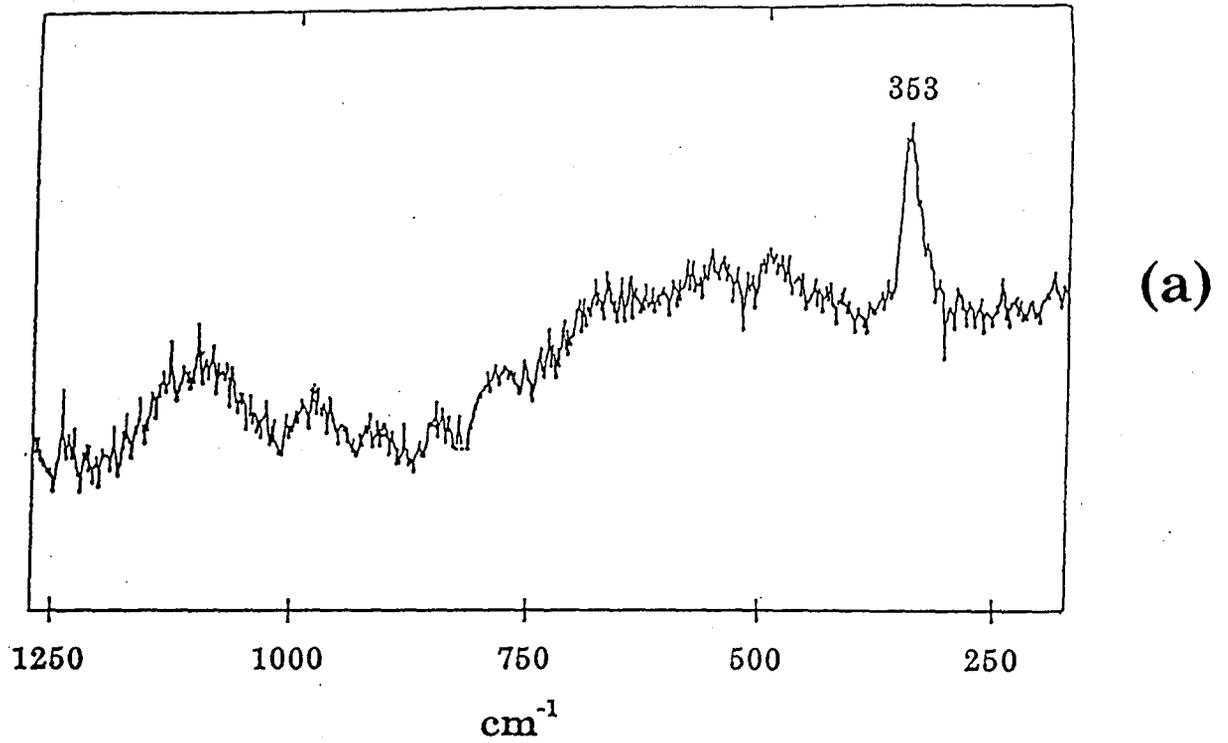
L'intensité de la bande à 1070 cm^{-1} , qui correspond au mode de déformation symétrique Al-OH, peut être reliée à la cristallinité de la boehmite (90). L'intensité de cette bande est maximale pour les échantillons Al et AlP tandis que pour la série AlB celle-ci diminue et d'autant plus que C est grand. La cristallisation de la boehmite est donc limitée par l'ajout du butanediol, et diminue lorsque C croît.

Le spectre IR de l'échantillon AlA1 séché est caractéristique de l'acétylacétonate d'aluminium (Figure I.19.). Les raies caractéristiques de la boehmite, de la gibbsite ou de la bayerite ne sont pas observées (16). Par contre, l'allure du spectre en basses fréquences ainsi que la présence de la bande à environ 3400 cm^{-1} plus intense que pour l' $\text{Al}(\text{acac})_3$ (caractéristique des vibrations d'élongation H-O-H de l'eau mais également Al-OH d'un hydroxyde) laisse supposer la présence d'un mélange $\text{Al}(\text{acac})_3$ + hydroxyde d'aluminium amorphe. Ce résultat est en désaccord avec ceux de la littérature. En effet, de nombreux auteurs (63,64,67,72,73) ont travaillé avec ce complexant et pour ce rapport et n'ont, semble t-il, pas remarqué la formation d'acétylacétonate d'aluminium (63,64,72), de cérium (72) ou de titane (73). Tayaa et al. (63) ont obtenu des gels amorphes avec l'acétylacétone pour ce rapport, qui présentent un arrangement local de type gibbsite. Ils ont proposé la formule suivante pour le gel d'alumine : $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{0.7}(\text{acac})_{0.7}$. La préparation effectuée à température ambiante a conduit aux mêmes résultats qu'en DRX.

Les spectres Raman des alumines séchées sont présentés Figure I.20. et confirment les résultats obtenus par IR. L'alumine AlB3 présente essentiellement une bande bien définie à 360 cm^{-1} qui selon Kiss et al. (88) est caractéristique d'une structure boehmitique. Les autres bandes sont difficilement discernables et confirment la faible cristallinité de ce solide.

Figure I.20.

Spectres Raman des gels d'alumine séchés : (a) AlB3, (b) AlA1



Le spectre Raman du solide AlA1 est identique à celui de l'Al(acac)₃ (91) et ainsi confirme la présence de ce composé. L'hydroxyde d'aluminium généré par l'ASB non complexé ou partiellement complexé, n'est pas détectable par spectrométrie Raman, ce qui confirme l'absence de cristallinité de ce composé comme l'a montré la DRX.

C.II.2. Conclusion

Les résultats obtenus pour les gels d'alumine séchés confirment en partie ceux de la littérature, à l'exception du solide AlA1. Les analyses structurales et texturales de ces gels calcinés à 500°C et 700°C apporteront des données supplémentaires pour comprendre le comportement de ces solides, notamment pour le solide AlA1, et permettront de constater si après calcination on a des résultats similaires à ceux de la littérature.

C.III. Etude des gels calcinés

C.III.1. Résultats et discussion

Les poudres d'alumines ont été calcinées à 500°C et 700°C pendant 3h, à la vitesse de montée en température de 40°C/h, sous air, avant de procéder aux analyses physico-chimiques.

C.III.1.1. Etude par DRX

Les diffractogrammes des solides caractérisent, quelle que soit la température de calcination, une alumine γ (92), identifiable par la présence de deux pics dans la région des 2θ proches de 46° et 67° (7) (Figure I.21. et I.22.). Les solides les mieux cristallisés sont les alumines Al, AlP0,2, et AlA1, qui présentent des pics relativement intenses et bien définis. La cristallinité des solides AlB1, AlB2 et AlB3 diminue avec C, le diffractogramme du solide AlB3 caractérisant une structure quasi-amorphe, les pics à 46° et 67° étant à peine discernables pour une température de calcination de 500°C. Quel que soit le solide, on observe la structure de l'alumine γ , bien cristallisée, à 700°C. L'évolution thermostructurale de ces gels d'alumine est classique, puisqu'il a été montré que la pseudoboehmite se transforme en alumine vers 500°C et n'évolue vers une autre phase de transition qu'au delà de 800°C (12).

Figure I.21.
Diffractogrammes des solides calcinés à 500°C

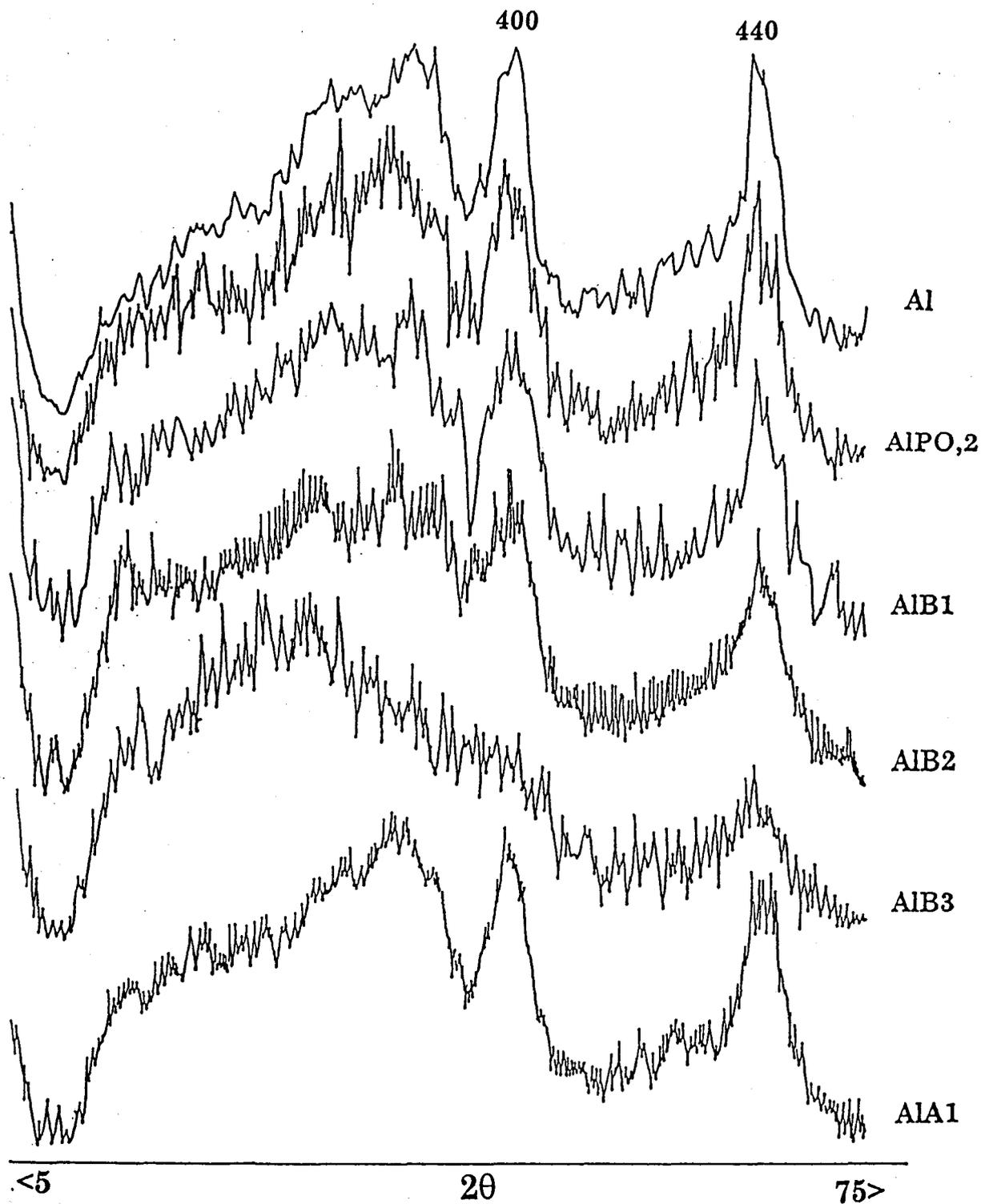
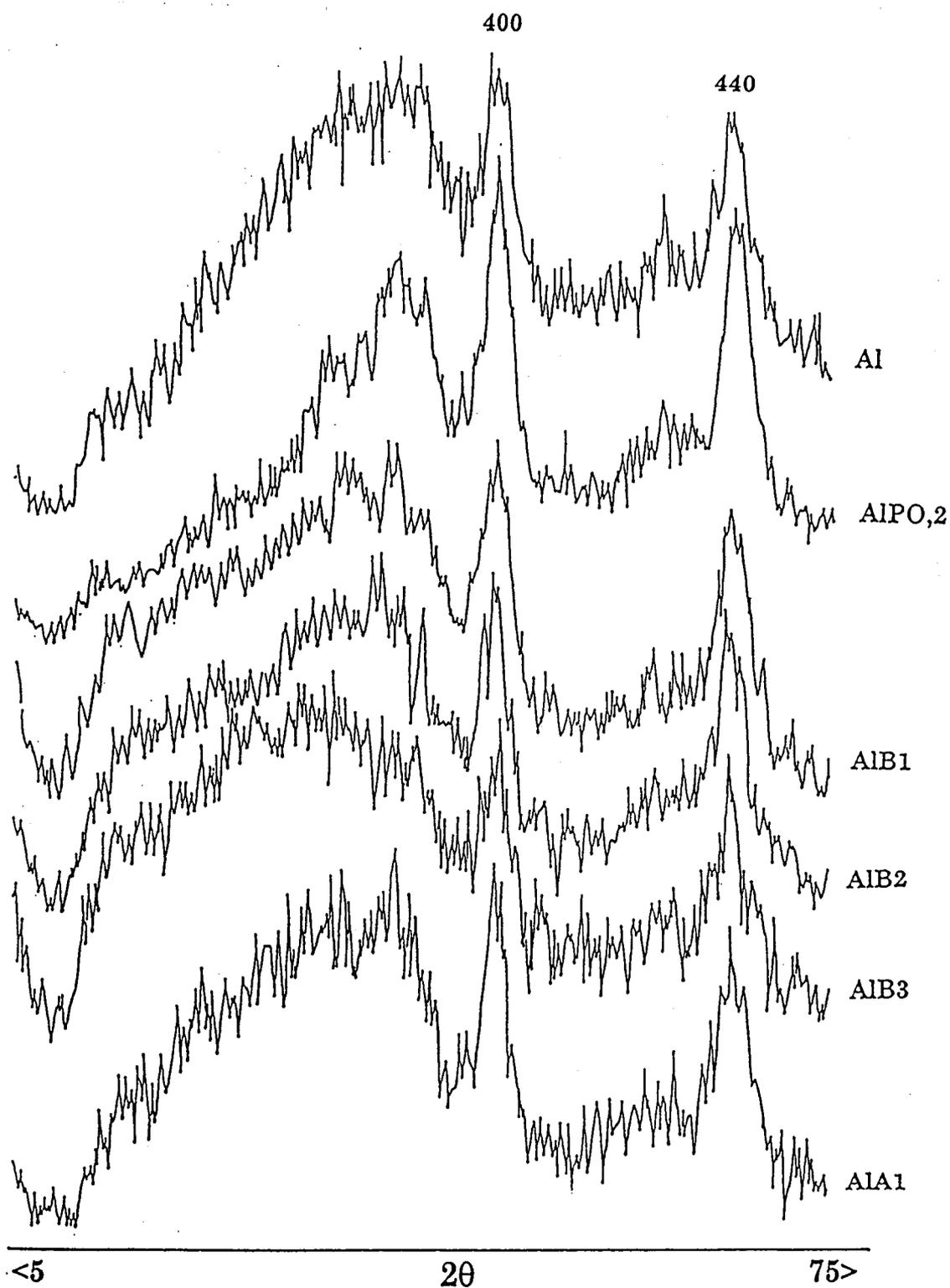


Figure I.22.
Diffractogrammes des solides calcinés à 700°C



C.III.1.2. Texture des gels calcinés

La texture (surface spécifique et taille de pores) de ces alumines a été étudiée par adsorption d'azote. Toutes les alumines calcinées à 500°C et à 700°C ont été préalablement dégazées à 300°C sous vide pendant 2h.

C.III.1.2.1. Détermination et Analyse des isothermes d'adsorption-désorption

Selon la classification **BDDT** (Brunauer-Deming-Deming-Teller), les isothermes d'adsorption-désorption obtenues pour nos solides (**Figure I.23.**) peuvent être séparées en deux groupes:

- type II : ce type d'isotherme est observé pour les solides macroporeux, ce qui correspond à des diamètres de pores supérieurs à 500Å (**Al**)
- type IV : ce type d'isotherme est obtenu pour les solides mésoporeux, ce qui correspond à des diamètres de pores compris entre 25 et 500Å (**AIB1, AIB2, AIB3, AIA1, AIP0,2**)

Pour l'ensemble des poudres étudiées dans ce travail, les cycles d'hystérésis correspondent à un "mélange" d'hystérésis de type A et E, ce qui indique la présence de pores tubulaires ouverts aux deux extrémités, dont la section est constante (type A), voir à la présence de pores en forme de poire ("ink-bottle") ou de cavités sphériques entre les agglomérats de particules sphériques (type E).

L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption pour chacune de nos alumines est la suivante :

- **Al** : la condensation capillaire ne commence qu'à une pression relative de 0,7 ce qui indique que les mésopores ont une taille élevée, de plus on n'observe pas de plateau vers les hautes pressions, ce qui indique la présence de macropores. La forme de l'hystérésis implique la présence de pores de forme essentiellement cylindrique.
- **AIP0,2** : Comme pour le solide Al, la condensation capillaire commence vers $P/P_0=0,7$, par contre à P/P_0 proche de 1 on observe un plateau. On a

donc ici essentiellement des mésopores de tailles assez élevées, mais inférieures à celles du solide précédent. Les pores seraient de forme cylindrique d'après l'allure de l'hystérésis.

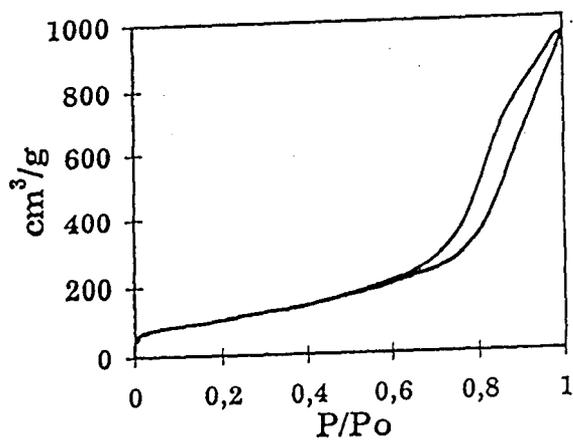
- **AIB1** : La condensation capillaire a lieu dès $P/P_0=0,5$ et un plateau apparaît à $P/P_0=0,9$. Ce solide est donc essentiellement mésoporeux. On doit s'attendre à obtenir une taille moyenne de pores inférieure à celles des alumines Al et AlPO₄ : La distribution de taille de pores devrait être également plus fine puisque la condensation capillaire a lieu sur un intervalle de pression plus faible. Le retard de la branche de désorption par rapport à la branche d'adsorption ainsi que l'accentuation de la pente de l'isotherme de désorption par rapport à celle d'adsorption, indique la présence de cavités sphériques entre les agglomérats de particules ou de pores en forme de poire ("ink-bottle").

Les mêmes observations peuvent être faites pour AIB2 et AIB3.

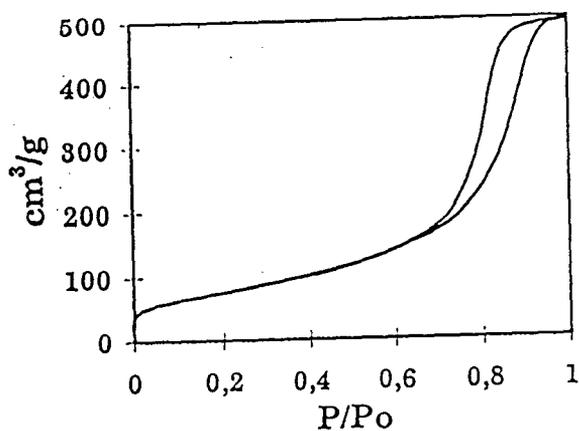
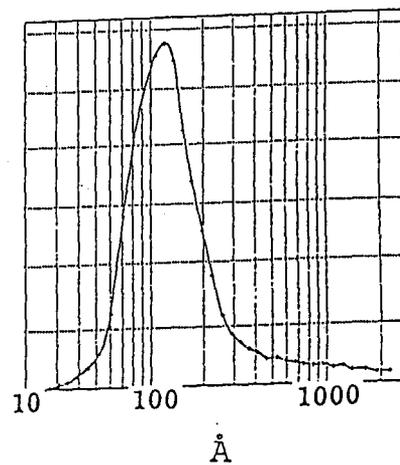
- **AIA1** : ici la condensation capillaire commence à $P/P_0=0,4$ et le plateau apparaît à $P/P_0=0,7$, on devrait donc observer une taille de pore moyenne inférieure aux précédentes et une distribution assez fine, ainsi que la présence de pores cylindriques, de cavités sphériques ou des "ink-bottle".

Les courbes de t-plot ont également été tracées pour ces solides. Les résultats obtenus confortent l'analyse qualitative faite des isothermes d'adsorption-désorption, puisque dans tous les cas le comportement d'un solide mésoporeux est observé, c'est à dire une déviation de la ligne vers le haut correspondant au début de la condensation capillaire. L'épaisseur t pour laquelle on observe le début de la condensation capillaire et l'importance de la déviation, donnent une idée de la taille des mésopores, celle-ci étant d'autant plus faible que la condensation capillaire a lieu pour une épaisseur t faible.

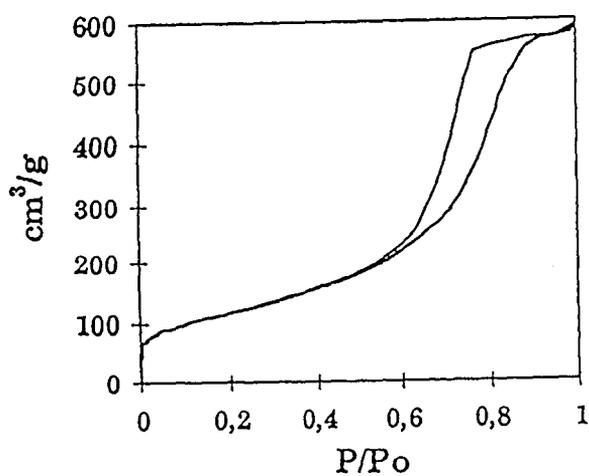
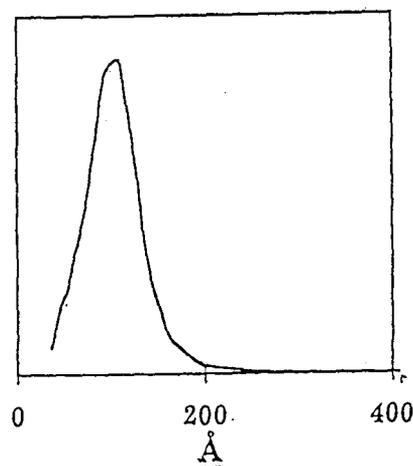
Figure I.23.
 Courbes d'isothermes d'adsorption-désorption et distributions
 de tailles de pores pour les alumines



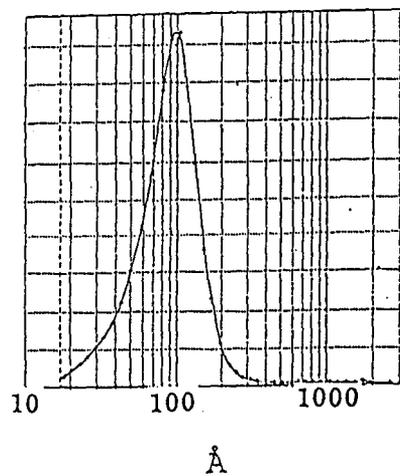
Al

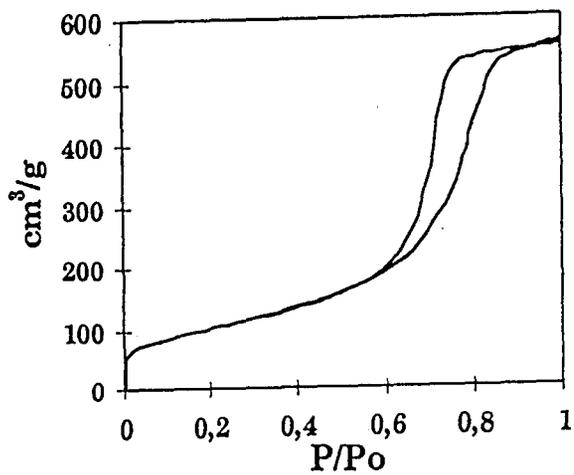


AlPO_2

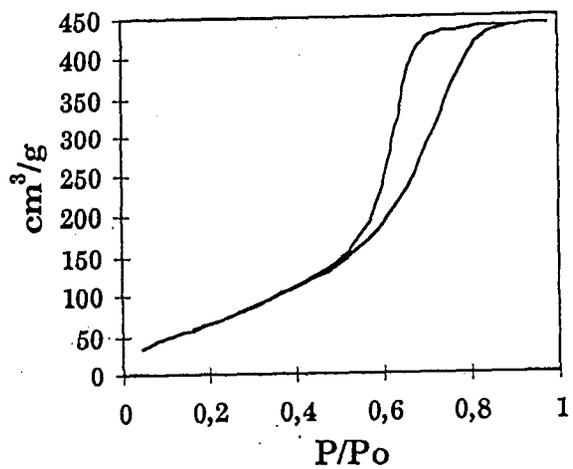
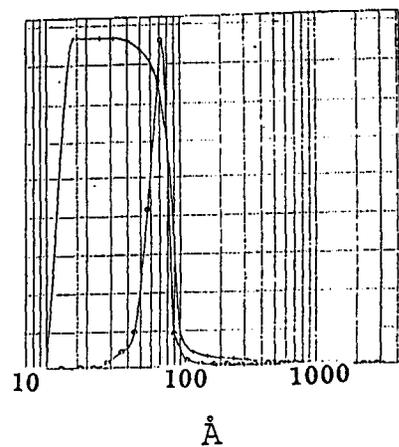


AlB1

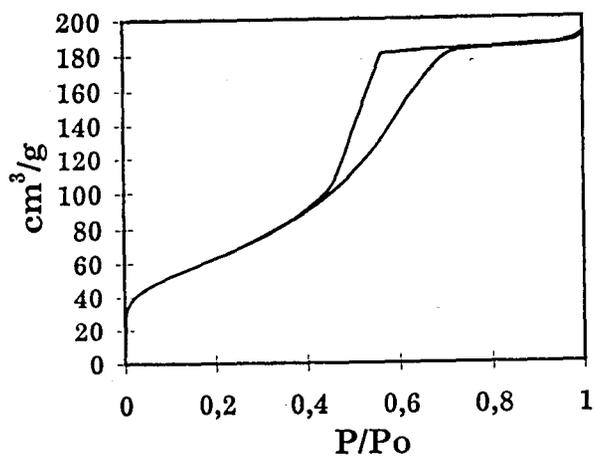
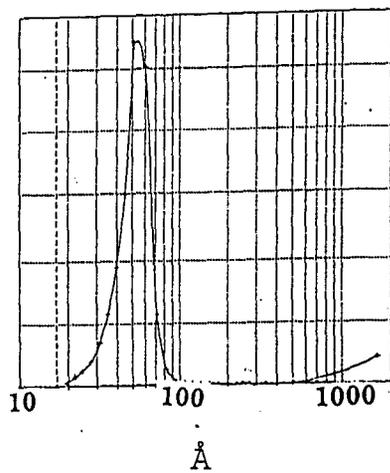




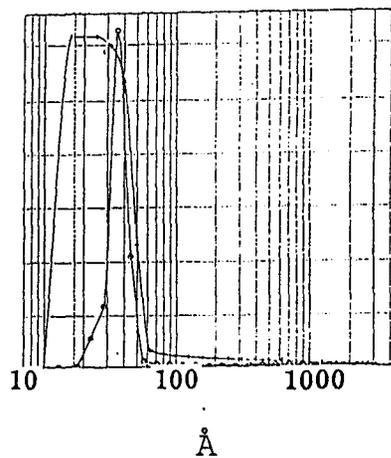
AIB2



AIB3



AIA1



C.III.1.2.2. Mesure des surfaces spécifiques

Pour la mesure des aires spécifiques des solides, la méthode BET (Brunauer, Emmett, et Teller) a été appliquée. Les valeurs sont reportées **Tableau I.5.** A la température de calcination de 500°C, on obtient des aires spécifiques comprises entre 332 et 420 m²/g. Le 1,3-butanediol semble avoir un effet bénéfique sur la surface contrairement à l'acétylacétone. Le rapport C a peu d'influence. La peptisation, comme cela a été montré dans la littérature (48,75), provoque une diminution de l'aire spécifique. La calcination à 700°C provoque une diminution de l'aire spécifique identique pour la préparation sans complexant, avec butanediol, et avec peptisation (environ 50 m²/g), tandis que dans le cas de la complexation avec l'acétylacétone on observe une importante chute d'aire spécifique de 150 m²/g.

Les valeurs des aires obtenues à partir de la méthode t-plot sont en accord avec les valeurs BET (**Tableau I.5.**).

Remarque : La mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET à un point effectuée directement après la calcination des alumines à 500°C, avait conduit à des valeurs de surfaces spécifiques, environ 100m²/g plus élevées pour chacune des alumines. Il semble donc que les solides préparés évoluent sensiblement même après la calcination à 500°C.

Tableau I.5.
Valeur des surfaces spécifiques des solides mesurées par
la méthode BET, la t-plot, et la méthode BJH

Alumines		Al	AIB1	AIB2	AIB3	AlA1	AIP0,2
surfaces spécifiques BET m ² /g	500°C	397	410	420	416	370	332
	700°C	347	362	361	353	227	274
surface spécifique t-plot m ² /g	500°C	370	390	400	380	380	318
	700°C			342		239	267
surface spécifique BJH ads m ² /g	500°C						
	700°C	393	436		424		
surface spécifique BJH dès m ² /g	500°C	562	594				385
	700°C	480	531	545	517	327	324

C.III.1.2.3. Mesure du volume poreux et distributions de taille de pores

Les volumes poreux déterminés par la méthode BET et la méthode BJH sont reportés **Tableau I.6.** La distribution de taille de pores déterminée par la méthode BJH est représentée sur la **Figure I.23.** Il faut savoir que la méthode BJH s'applique essentiellement aux solides mésoporeux. C'est le cas pour les solides étudiés comme l'a montré l'étude des isothermes. De la même manière c'est la forme cylindrique pour les pores qui a été choisie compte tenu de la forme des hystérésis des isothermes. La distribution de taille de pores permet également d'accéder à la surface spécifique du solide, la valeur obtenue par cette méthode devant être proche de celle obtenue par les méthode BET ou t-plot. Or dans notre cas ceci s'avère inexact pour l'ensemble de nos solides. Cette différence peut s'expliquer par la présence de pores de formes non cylindriques, et notamment par la présence de cavités sphériques ou des "ink-bottle", qui mènent à des valeurs de surfaces spécifiques plus importantes que pour la méthode BET et ceci essentiellement pour la branche de désorption, ce qui est le cas pour nos solides.

Tableau I.6.

Volumes poreux et distributions de tailles de pores des alumines

Alumines		Al	AIB1	AIB2	AIB3	AIA1	AIP0,2
Taille de pores*	BET	143	86	90	80	50	110
	BJH	105	62				110
Taille de pore*	BET	169	113	94	92	51	112
	BJH	119	78	64	64	38	110
volume poreux cm ³ /g (500°C)	BET	1,5	0,9	0,82	0,7	0,4	0,91
	BJH	1,5	0,9				0,93
volume poreux cm ³ /g (700°C)	BET	1,45	1	0,85	0,8	0,3	0,77
	BJH	1,45	1	0,85	0,8	0,3	0,77
distribution de taille de pores	**	L	M	f	f	Tf	M

* diamètre des pores

** Large (L), Moyenne (M), fine (f), Très fine (Tf)

Pour l'alumine peptisée on a une diminution de la taille des pores ainsi que du volume poreux par rapport à l'alumine Al. Ce résultat est en accord avec la

littérature (48,75). Toutefois, l'utilisation des agents complexants a un effet plus important sur ces deux paramètres. On constate que, quel que soit le complexant, on observe un affinement de la courbe de distribution de taille de pores ainsi qu'un glissement de cette distribution vers les plus basses tailles de pores. La distribution la plus fine est observée pour le solide AlA1. Pour la série AlB, c'est pour le rapport C=2 voir C=3 qu'on obtient la distribution de taille de pore la plus fine (Tableau I.6.). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Maeda et al. (62) qui ont étudié l'influence du rapport complexant sur alcoolate dans le cas de la complexation d'un alcoolate d'aluminium par un glycol, avec l'isopropylate d'aluminium et l'hexylène glycol. Ils ont également noté un affinement de la distribution de la taille de pores lorsque C croît.

La calcination à 700°C ne change pas l'allure des distributions. On observe uniquement une augmentation de la taille moyenne des pores, ce qui s'avère être un comportement classique, puisque la calcination à plus haute température augmente le frittage.

C'est le solide Al qui possède le volume poreux le plus élevé, et le solide AlA1 le volume poreux le plus faible (Tableau I.6.). Les volumes poreux obtenus ne sont pas très élevés pour ce type de préparation ($<1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$) voire faible pour le solide AlA1 ($0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$).

On constate que les tailles moyennes de pores obtenues par la méthode BET sont toujours supérieures à celles obtenues par la méthode BJH, cette différence peut s'expliquer comme précédemment pour les surfaces spécifiques. Les volumes poreux obtenus par la méthode BET et la méthode BJH sont eux égaux, ce qui signifie que l'ensemble de nos tailles de pores mesurables à l'azote par cette méthode se situe dans l'intervalle 20-3000 Å utilisé pour la méthode BJH.

D. CONCLUSION

L'étude de la synthèse d'alumines par voie sol-gel avec ajout d'agent complexant ainsi que d'un agent peptisant a permis de mettre en évidence l'effet de ces agents sur les caractéristiques texturales de l'alumine. Dans un premier temps, la complexation de l'alcoolate par l'agent complexant a été montrée par analyse des solutions avant hydrolyse de l'alcoolate. Le fort pouvoir complexant de l'acétylacétone par rapport au 1,3-butanediol a été caractérisé sur les gels séchés. En effet, si l'hydrolyse de l'alcoolate complexé avec le 1,3 butanediol est complète, l'hydrolyse des groupements acétylacétonate n'a pas lieu dans le cas de l'alcoolate complexé avec l'acétylacétone. D'autre part, pour le rapport $C=1$, on a constaté la formation d'acétylacétonate d'aluminium, ce qui n'a jamais été remarqué dans la littérature. Quelle que soit l'alumine considérée, on a obtenu un gel séché de structure boehmitique et pour les solides calcinés une alumine γ plus ou moins bien cristallisée. Les analyses texturales ont montré que toutes les alumines préparées ont des aires spécifiques élevées et un volume poreux compris entre 0,4 et 1,5 cm^3/g . De même, les caractéristiques texturales sont stables, l'aire spécifique ne diminue en moyenne que de 50 m^2/g après une calcination à 700°C, la seule exception concernant le solide AlA1. Le solide Al qui présente la surface spécifique la plus élevée, le plus grand volume poreux et la taille moyenne de pore la plus importante, a l'inconvénient d'avoir une distribution de taille de pores relativement large. La peptisation permet un léger affinement de la courbe de distribution mais provoque une chute importante de l'aire spécifique. Il semble donc que les alumines présentant les caractéristiques texturales les plus intéressantes soient les alumines AlB2 et AlB3 qui, tout en gardant une grande aire spécifique et un volume poreux intéressant, présentent une taille moyenne de pores assez élevée avec une distribution fine.

Finalement, les conditions expérimentales choisies (température, eau/alcoolate, alcool/alcoolate) et les précurseurs (solvant, alcoolate, complexant) ont permis d'obtenir des alumines aux caractéristiques texturales intéressantes pour l'application à la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) "Alumina", in Mitchell Market Reports on Advanced Materials, ISBN 0 948696 03 6, 1987
- (2) B.C. Lippens and I. Steggerda, Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, edp. B.G. Linsen, Academic Press, London-New York, p.171., 1970
- (3) C. Novák, G. Pokol, V. Izvekov and T. Gál, Journal of Thermal Analysis, 36, 1895-1909, 1990
- (4) J. Madarász, G. Polok, C. Novák, F. Tamarit Cobos and S. Gál, Journal of Thermal Analysis, 38, 445-454, 1992
- (5) S.K. Mehta, Ashok Kalsotra and M. Murat, Thermochemica Acta, 205, 191-203, 1992
- (6) G.C. Bye and J.G. Robinson, J. Appl. Chem. Biotechnol., 24, 633-637, 1974
- (7) V. Saraswati, G.V.N. Rao, G.V. Rama Rao, "Structural evolution in alumina gel" J. Mater. Sci, 22, 2529, 1987
- (8) P.P. Reichertz and W.J. Yost, J.Chem.Phys, 14, 495, 1946
- (9) Lippens, B.D., Thesis Technesiki Hageschool, Delft, The Netherlands; Uitgenerij Waltman, Delft, 1961
- (10) B.R. Baker and R.M. Pearson, J. Catal., 33, 265-278, 1974
- (11) R. Tettenhorst and D. A. Hofmann, Clays and Clay Minerals, 28 (5),373-380, 1980
- (12) R.C.T. Slade, J.C. Southern and I.M. Thompson, J. Mat. Chem, 1(5), 875-879., 1991
- (13) R. Zhou and R.L. Snyder, Acta Cryst., B47, 617-630, 1991
- (14) T. Sato," The thermal transformation of gelatinous Al hydroxyde",Z. Anorg. Allg. Chem, 381, 167-173, 1972
- (15) S.J. Wilson, J. Solid State Chem. 30, 247-255, 1979
- (16) K. Wefers, C. Mistra,"Oxides and hydroxides of aluminum", Alcoa Laboratories, 1987
- (17) W. Stoepler and K.K. Unger., Prep. of Catalysts III, Scientific bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts, Elsevier, Amsterdam, 643, 1983
- (18) U. Hammon and M. Kotter., Chem. Inorg. tech., 56, 454, 1984
- (19) J.P. Peri, J. Phys. Chem, 69, 220, 1965

-
- (20) H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Cata. Rev. Sci. Eng.*, 17 (1),31-70, 1978
- (21) J.A.R. Van Veen, *J. Coll.Inter. Sci*, 121 (1),214-219, 1988
- (22) Z. Vít, J. Vala and J. Málek, *App. Catal.*, 7, 159-168, 1983
- (23) P. Nortier and P. Fourré, *App. Catal.*, 61, 141-160, 1990
- (24) G.M. Pajonk,"Aerogel Catalysts", *App. Catal.*, 72, 217-266, 1991
- (25) K.Ishiguro, T. Ishikawa, N. Kakuta, A. Ueno, Y. Mitarai and T. Kamo, *J. Catal.*, 123, 523-533, 1990
- (26) E.Etienne, E. Ponthieu, E. Payen, and J. Grimblot, *J. Non Crist. Solids*, 147&148, 764-768, 1992
- (27) L. Le bihan, C. Mauchausse, L. Duhamel, J. Grimblot and E. Payen, *J. Sol Gel Sci. Techn.*, 2, 837, 1994
- (28) R.Poisson, J-P. Brunelle, P. Nortier, "Alumina", in *catalyst Supports and Supported Catalysts*, Ed. by A.B. Stiles, Butterworths, Stoneham, USA,11-55, 1987
- (29) F. Cambier, A. Leriche, in *Research and Development of High Temperature Materials for industry*, Ed. by E. Bullouk, Elsevier *App. Sci.*, 253-268, 1989
- (30) B. Cormack, J.J. Freeman, K.S.W. Sing, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 30,367-373, 1980
- (31) J.E. Blendell, H.K. Bwen, R.L. Coble, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63, 797-802, 1984
- (32) T. Sato, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 31, 670-675, 1981
- (33) S.L. Hem, E.J. Russo, S.M. Bahal, R.S. Levi, *J. Pharmaceutical Sci.*, 59, 317-321, 1970
- (34) C. Sivaraj, B.D. Reddy, B.R. Rao, *App. Catal.*, 24, 25-35, 1986
- (35) J.R. Moyer, A.R. Prunier, N.N. Hugues, R.C. Winterton, in *Better Ceramic through Chem. II*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 73, 117-122, 1986
- (36) N. Jovanovic, T. Novakovic, J. Janackovic, A. Terlecki-Baricevic, *J. Coll. Interf. Sci.*, 150, 36-41, 1992
- (37) B.J.J. Zelinski and D.R. Uhlmann, *J. Phys. Chem. Solids*, 45, 1069-1090, 1984
- (38) J.D. Mackenzie, *J. Non-Crist. Solids*, 73, 631-637, 1985
- (39) H. Schmidt, *J. Non-Crist. Solids*, 100, 51-64, 1988
- (40) J. Livage,M. Henry, J.P. Jolivet, C. Sanchez, *MRS Bulletin*, 18-25, 1990
- (41) K. Sugita, *Adv. Mater.*, 4, 582-586, 1992

-
- (42) T. Sato, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 391, 69-78, 1972
- (43) A.C. Pierre, D.R. Uhmman, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 32, 119-124, 1984
- (44) A. Ayrat, J. Phalippou, J. C. Droguet, in *Better Ceramis through Chemistry III*, *Proc. Mater. Soc. Symp.*, Ed. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 121, 239-244, 1988
- (45) M. Astier, K.S.W. Sing, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 30, 691-698, 1980
- (46) B.E. Yoldas, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 23, 803-809, 1973
- (47) M.A. Vicarini, G.A. Nicalaon, S.J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5, 431-446, 1970
- (48) M.A. vicarini, G.A. Nicalaon, S.J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5, 1466-1476, 1966
- (49) C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non Crist. Solids*, 100, 65-76, 1988
- (50) H. Zheng, M.W. Colby, J.D. Mackenzie, in *Better Ceram. through Chem. III*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 121, 537-540, 1988
- (51) F. Babonneau, L. Coury, J. Livage, *J. Non Cryst. Solids*, 121, 153-157, 1990
- (52) M. Guglielmi, G. Carturan, *J. Non Cryst. Solids*, 100, 16-30, 1988
- (53) C.F. Brinker, G.W. Sherrer, in *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Ed. By C.F. Brinker and G.W. Sherer, Academic Press, USA, 1990
- (54) H.C. Stumpf, A.S. Russel, J.W. Newsome, C.M. Tucker, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1398-1403, 1950
- (55) J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.*, Vol.18, 259-341, 1988
- (56) U. Liddel, E.D. Becker, *Spectrochim. Acta*, 10, 70-84, 1957
- (57) O. Kriz, B. Casensky, A. Lycka, J. Fusek, and S. Hermanek, *J. Magn. Res.*, 60, 375-381, 1984
- (58) M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, *J. Non-Crist. Solids*, 121, 31-34, 1990
- (59) C. Sanchez and Livage, *New J. Chem.*, 14, 513-521, 1990
- (60) J.Y. Chane-ching, L.C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 86-90, 1988
- (61) K. Maeda, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, M. Watanabe, K. Masuda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 97-104, 1992
- (62) K. Maeda, F. Mizukami, M. Watanabe, N. Arai, S. Niwa, M. Toba, K. Shimizu, *J. Mat. Sc. Let.*, 9, 522-523, 1990

-
- (63) H. Tayaa, A. Mosset, J. Galy, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 29, 13-38, 1992
- (64) R. Nass, H. Schmidt, *J. Non-Crist. Solids*, 121, 329, 1990
- (65) D.C. Bradley, R. C. Mehrotra, and D.P. Gaur, *Metal alkoxide*, Academic Press London, 1978
- (66) J. Livage, C. Sanchez, M. Henry and S. Doeuff, *Solid State Ionics*, 32/33, 633-638, 1989
- (67) R. Nass and H. Schmidt, *Formation and properties of chelated aluminum alkoxides*, 69-76
- (68) R.C. Mehrotra and R.K. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, 39 (9), 635, 1962
- (69) P. Maleki and M.J. Schwing-Weill, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (72), 435-441, 1975
- (70) P. Maleki, M.J. Schwing-Weill, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1787-1788, 1976
- (71) P. Maleki, *Ann. Chim.*, 2, 167-175, 1977
- (72) F. Ribot, P. Toledano and C. Sanchez, *Chem. Mat.*, 3, 759-764, 1991
- (73) A. Léaustic, F. Babonneau and J. Livage, *Chem. Mat.*, 1, 248-252, 1989
- (74) C. Sanchez, M. In, *J. Non Crist. Solids*, 147&148, 1-12, 1992
- (75) L.G. Hubert-PFALZgraf, *App. Org. Chem.*, 6, 627-643, 1992
- (76) T. Lombardi, L.C. Klein, *Adv. Ceram. Mater.*, 3, 167-170, 1988
- (77) B.E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54 (3), 1975
- (78) A.C. Pierre and D.R. Uhlmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1), 28-32, 1987
- (79) B.E. Yoldas, *J. Mat. Sc.*, 10, 1856-1860, 1975
- (80) J.C. Debsikdar, *J. Non-Crist. Solids*, 86, 231, 1986
- (81) J.H. Wengrovius, M.F. Garbaskas, E.A. Williams, R.C. Going, P.E. Donahue, J.F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 982-989, 1986
- (82) K. Tadanaga, T. Iwami, N. Tohge, T. Ninami, *J. Sol-Gel Sc. Techn.*, 3, 5-10, 1994
- (83) P. Gong, Polytechnic institute of New York, Brooklyn, New York, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1982)
- (84) M. Inoue, Y. Kondo, and T. Inui, *Inorg. Chem.*, 27 (2), 215-221, 1988
- (85) M. Inoue, H. Tanino, Y. Kondo, and T. Inui, *Clays and Clay Minerals*, 39 (2), 151-157, 1991
- (86) M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 73 (4), 100-102, 1990
- (87) T. Heinrich, F. Raether, *J. Non-Crist. Solids*, 145, 55-59, 1992

-
- (88) A.B. Kiss, G. Keresztury and L. Farkas, *Spectrochim. Acta*, 36A, 653-658, 1980
- (89) M.C. Stegmann, D. Vivien, C. Mazières, *Spectrochim. Acta*, 29A, 1653-1663, 1973
- (90) E. Ponthieu, thèse de doctorat, Lille, 1995
- (91) Sadtler standard Raman spectra (2082 R), 1976
- (92) T. Sato, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 391, 167-173, 1972

CHAPITRE II
NOUVELLES SYNTHÈSES ET
CARACTÉRISATIONS DE
PRÉCURSEURS $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La méthode la plus usitée au Laboratoire et industriellement pour la préparation de précurseurs oxydes est l'imprégnation. On distingue deux types d'imprégnation : L'imprégnation à sec par laquelle on imprègne le support par une quantité de solution égale au volume poreux du solide et l'imprégnation avec excès où le solide est immergé dans un grand volume de solution.

A.I. Chimie du molybdène en solution

A.I.1. Les différentes espèces molybdéniques existant en solution aqueuse.

En solution le molybdène 6+ a la particularité de former facilement des isopolyanions qui se développent selon une réaction de polycondensation dépendant du pH, de la température et de la concentration de la solution. La Figure II.1. (1,2) représente les principales différentes espèces présentes en solution en fonction de ces trois paramètres.

Figure II.1.

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

Anions	MoO_4^{2-}	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$	MoO_2^{2+}
pH				
T°				
Concentration				

Alors qu'à faible concentration l'existence des entités MoO_4^{2-} , HMoO_4^- et H_2MoO_4 est reconnue, en milieu concentré le pH joue un rôle prépondérant. A pH basique, le monomère MoO_4^{2-} est l'entité majoritaire. Dès que le pH diminue, il y

a passage de l'environnement tétraédrique du molybdène (MoO_4^{2-}) à un environnement octaédrique, formation de l'ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ selon la réaction (3):



Par suite quand le pH diminue, de nombreuses espèces sont formées par polymérisation, notamment, les anions $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ou $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ (1). A pH très acide, l'espèce prédominante est le cation MoO_2^+ (4).

A.I.2. Structure des polyanions du molybdène

Le monomère MoO_4^{2-} est un tétraèdre régulier. Les autres anions sont formés de l'assemblage d'octaèdres comprenant en leur centre l'atome de molybdène et dont les sommets représentent les atomes d'oxygènes (Figure II.2.).

L'heptamolybdate, encore appelé paramolybdate, se compose de l'association de sept octaèdres répartis dans la proportion 4/3 dans deux plans différents (5).

Il existe également des hétéropolymolybdates, notamment les hétéropolymolybdates d'aluminium. La seule structure existant, comprend 6 atomes de molybdène (6,7). La formulation pour ce composé est la suivante $[(\text{AlH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24})^{3-}]$ (6). C'est Anderson (8) qui le premier a proposé une structure pour ce composé : l'atome central se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygène, lui même entouré d'un hexagone d'octaèdre MoO_6 . Tous les octaèdres sont liés dans un plan. Trois molécules d'eau de constitution sont nécessaires à la stabilité de la structure. Les six atomes d'hydrogène sont fixés aux atomes d'oxygène liant l'atome d'aluminium aux six atomes de molybdène. Ce type de composé est généralement très hydraté. Cette eau de cristallisation part assez rapidement lors du chauffage (vers 110°C - 150°C). En revanche, le départ de l'eau de constitution nécessite des températures supérieures à 200°C ; à ce stade le solide commence à se décomposer (9). Le domaine de stabilité de ce composé est compris entre $\text{pH}=2$ et $\text{pH}=5$ (6). Son sel d'ammonium $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6]$ présente une solubilité molaire à 24°C égale à $0,0218 \text{ M}$ (10). Baker et al. (7) ont proposé que la formation de ce composé correspond à l'échange de l'octaèdre central de l'anion heptamolybdate par un octaèdre X^{3+}O_6 :

Figure II.2.
Structure schématique des différents anions du molybdène

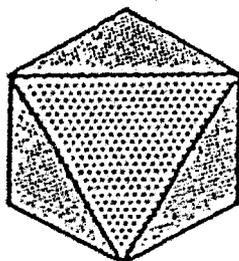
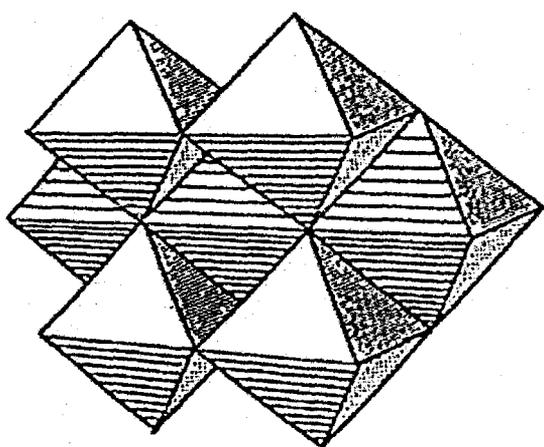
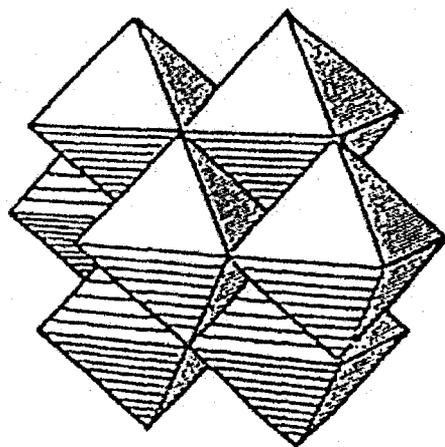


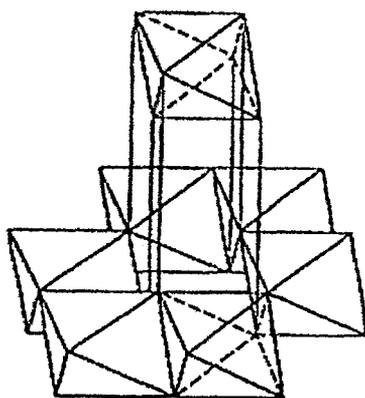
Schéma d'un octaèdre de MoO₆



Structure de Mo₇O₂₄⁶⁻



Structure de β -Mo₈O₂₆⁴⁻



Structure d'Anderson : AlMo₆O₂₄⁹⁻



X représente dans notre cas l'aluminium mais il existe également des sels d'Anderson de chrome, de cobalt, de fer Ces composés sont isomorphes (11).

A.II. Interaction ions solvatés-surface de l'alumine

A.II.1. Le support

Le support utilisé est l'alumine, obtenue par calcination, à des températures supérieures à 500°C, d'une boehmite ou pseudoboehmite. L'alumine possède une structure spinelle déformée tétraagonalement. Cette structure est lacunaire (lacunes en site tétraédrique ou octaédrique) (12,13).

La surface de l'alumine est recouverte de groupements hydroxyles dont la densité dépend de la température: 10 à 12 OH/nm² à température ambiante et 4 à 5 OH/nm² après calcination à 500°C (14).

A.II.2. Interaction alumine - solution de molybdène

A.II.2.1. Modèles d'adsorption des espèces molybdéniques

L'étape d'adsorption est généralement décrite par une réaction ayant lieu entre les ions molybdates ou polymolybdates avec les OH basiques de surface de l'alumine (modèle mettant en jeu un échange anionique) (15-20) ou par interaction électrostatique entre les espèces molybdates ou polymolybdates chargées négativement et la surface de l'alumine chargée positivement quand le pH de la solution d'imprégnation est inférieure au point isoélectrique (P.I.) du support (21-25).

♦ *Modèle mettant en jeu un échange anionique (Figure II.3.) :*

Il s'agit d'un échange de type :



Ce type d'échange pourrait avoir lieu avec des anions MoO₄²⁻ ou avec des anions Mo₇O₂₄⁶⁻.

♦ *Modèle d'adsorption électrostatique (Figure II.4.) :*

Les hydroxyles de surface, possédant un caractère basique plus ou moins fort (26), confèrent à l'alumine des propriétés amphotères dont le paramètre important est le point isoélectrique (P.I.). Le P.I. d'un solide placé dans un électrolyte correspond à la valeur de pH de l'électrolyte pour lequel la surface du solide est électriquement neutre.

En fonction du pH de la solution, la surface se charge positivement ou négativement :



Dans le premier cas, l'alumine se comporte comme une base et l'adsorption d'anions présent dans la solution se fait préférentiellement. Dans le second cas, elle se comporte comme un acide et ce sont les cations qui interagissent avec sa surface. Pour une alumine γ le P.I. est compris entre 7 et 8.

D'autres études basées sur ces deux modèles, mais faisant intervenir des phénomènes de condensation (27,28) ou des sites Al^{3+} créés par le départ d'ions OH^- (29,30,16), ont également été suggérées.

A très forte teneur, Van Veen et al. (19) suggèrent la précipitation sur l'alumine de l'espèce $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{6-}$. Ils notent néanmoins que la structure du précipité n'est pas bien définie. Notamment le spectre Raman de celui-ci, même s'il présente des similitudes avec celui de $(\text{NH}_4\text{Mo}_8\text{O}_{27})_4\text{H}_2\text{O}$, est tout de même différent.

Récemment Clause et al. ont montré qu'une dissolution des Al^{3+} de surface avait lieu, même à des pH voisins de 5 (31-34). Ils ont montré par EXAFS que l'imprégnation d'une alumine γ avec du Ni(II) ou du Co(II) à un pH proche du point isoélectrique de l'alumine aboutissait à la formation d'un coprecipité incluant des ions aluminium (III) extrait du support. Par ailleurs, la formation d'un composé de type Anderson $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ a également déjà été proposé (35). Notamment Spochakina et al. (36) ont observé par IR la formation de celui-ci lors de l'imprégnation de l'acide phosphomolybdique (HPA) pour une teneur finale de

15% en poids en Mo, sur une alumine de 250 m²/g. Ils indiquent que l'HPA se décompose pour former le sel d'Anderson AlMo₆O₂₄H₆³⁻. La formation de ce composé (par la présence des H⁺ emprisonnés dans la structure) pourrait également provoquer une augmentation du pH de la solution comme l'ont observé Van Veen et al. (19).

A.II.2.2. Facteurs influençant le type d'espèces molybdéniques fixées sur l'alumine

Lors de l'imprégnation, le rapport monomère/heptamère (M/H) dépend du pH et de la concentration en Mo. L'alumine est connue pour avoir un fort effet basique qui va changer le rapport M/H par rapport à celui de la solution initiale. Ainsi, il a été observé qu'à faible concentration toutes les espèces heptamères étaient transformées en monomères pendant l'étape de mouillage, ce qui devient beaucoup moins vrai à plus forte concentration.

Cependant ce n'est pas le seul effet sur la nature des espèces fixées. On peut également avoir une évolution du rapport M/H lors de l'étape de séchage. L'évaporation de l'eau provoque une augmentation de la concentration en Mo et donc une diminution du pH, ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en espèces heptamères. De plus, l'évaporation des espèces ammonium contribue également à l'acidification du milieu et donc à la formation d'espèces heptamolybdates (17).

Une augmentation de la température a un effet similaire (37) à celui provoqué par une diminution du pH, soit une augmentation de la quantité de Mo déposée à la surface de l'alumine.

A.III. Le précurseur oxyde MoO₃/Al₂O₃

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) a montré que le degré d'oxydation du Mo dans le précurseur oxyde est principalement 6+. L'interaction du Mo avec le support a été observée par de nombreux auteurs (38-41) et correspond à un élargissement du doublet Mo 3d par rapport à celui du Mo⁶⁺ dans l'oxyde MoO₃ massique. La spectroscopie SPX a permis de montrer qu'une bonne dispersion du Mo à la surface de l'alumine est généralement obtenue jusqu'à 4 à 5 atomes de Mo par nm² (1,39,42). Cette limite se traduit par une rupture de la pente de la droite donnant le rapport obtenu par SPX Mo/Al en fonction du nombre d'atomes de Mo par nm². Cette répartition correspond à la monocouche postulée initialement par Lipsch et Schuit (43) et suppose le

caractère bidimensionnel de la phase polymolybdate. Au delà de cette limite on a la formation de petit cristallites de MoO_3 libre.

La spectroscopie Raman Laser (SRL) permet de distinguer quatre types d'espèces selon la teneur en Mo (16,17,30,38,39,44-51):

- De 0 à 0,6 atomes de Mo par nm^2 (3% en poids de MoO_3 pour une alumine d'aire spécifique 250 m^2/g), une entité monomérique où le molybdène est en environnement tétraédrique est mise en évidence par ses modes de vibration caractéristiques à 920 cm^{-1} et 320 cm^{-1} .
- De 0,6 à 4 atomes de molybdène par nm^2 (17% en poids en MoO_3 pour une alumine d'aire spécifique 250 m^2/g), une espèce de type polymolybdate est mise en évidence par ses modes de vibrations à 952 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 360 cm^{-1} et 220 cm^{-1} , les positions pouvant évoluer avec le degré de déshydratation des espèces supportées.
- Dès un recouvrement de 3 atomes de Mo par nm^2 , la formation de cristallites de MoO_3 tridimensionnels est mise en évidence par spectroscopie Raman (bandes intenses à 820 et 1000 cm^{-1}). En effet, 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 nm^2 . Ceci est dû aux faibles 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°C des solutions concentrées en Mo. Il est cependant possible de procéder à une solubilisation à 50°C ou à l'ajout d'une base (52) afin d'augmenter la teneur en molybdène jusqu'à 5,5 atomes de Mo par nm^2 .
- 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 nm^2) et pour des température de calcination très élevées (38,53).

Il a également été montré par spectrométrie U.V. en réflexion diffuse ou par des réductions suivies d'analyses SPX (1,38,42,54,) que, si l'espèce octaédrique domine à forte teneur, l'espèce tétraédrique coexiste. Cependant la distinction entre les espèces octaédriques et tétraédriques par réflexion diffuse reste difficile.

La nature exacte et la structure exacte de cette phase polymolybdate

bidimensionnelle ne sont pas clairement élucidées à ce jour en dépit des études EXAFS-XANES: Ces techniques permettent d'obtenir des informations sur la structure locale autour de certains atomes comme le molybdène. Les résultats obtenus par ces techniques sont en général en accord avec les résultats Raman et suggèrent la présence d'un environnement tétraédrique autour du molybdène à faible teneur en Mo et un environnement octaédrique à plus forte teneur (50).

A.IV. Modèle de structure des espèces supportées

Le concept de la monocouche a été développé par Lipsch et Shuit (43) et a donné naissance aux modèles de répartition épitaxiaux du molybdène à la surface du support (55-57) Kasztelan (58) a recensé les différentes espèces proposées dans la littérature et remarque qu'il est reconnu que l'architecture de la phase supportée à l'état précurseur oxyde (calcinée) peut dépendre de la nature de l'anion fixé à partir de la solution. Il propose de classer schématiquement les modèles de la phase polymolybdate en deux types de modèles: le modèle en pavés bidimensionnels (20,21,59) et le modèle en chaîne (48,60).

A.V. Conclusion

Il semble que l'ensemble des auteurs soit d'accord pour dire qu'il existe principalement deux espèces fixées à la surface des catalyseurs calcinés, soit l'espèce tétraédrique à faible teneur obtenue par échange ionique et une phase polymolybdate bidimensionnelle dont la nature même n'est pas clairement définie.

Il a été montré que la température, la concentration en molybdène et principalement le pH, sont des paramètres qui permettent de contrôler la nature des espèces présentes et donc la structure de la phase oxyde supportée. Cependant la limite de bonne dispersion n'est que peu influencée par ces paramètres.

Il semble intéressant d'examiner si d'autres méthodes de préparation permettraient de faire reculer cette limite, et si la caractérisation physico-chimique de ces solides nous amènerait aux mêmes conclusions quant à la nature de la phase oxomolybdate déposée ou incorporée à l'alumine.

B. ETUDE DE COMPOSES DE REFERENCE

B.I. Les sels d'Anderson

La structure d'Anderson a été décrite dans la partie bibliographie. La majorité des anions de ce type sont des molybdates. Nous nous sommes intéressés aux hétéropolyanions de type Anderson de formule $(\text{NH}_4)_3(\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{X} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}$. Ces composés sont préparés par mélange de solution d'un sel du métal X à une solution d'heptamolybdate d'ammonium, généralement à chaud (61). Un agent oxydant peut être ajouté, comme pour la synthèse du sel de cobalt. Ces composés sont peu solubles dans l'eau, et restent stables dans un domaine restreint de pH ($\approx 2-5$) (6). Ils commencent généralement à se dégrader à des températures supérieures à 200°C (62).

B.I.1. Etude par spectroscopie de vibration des sels d'Anderson de formule $(\text{NH}_4)_3(\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{X} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}$

On peut diviser les spectres de vibration de ces composés en plusieurs régions caractéristiques :

- $\Rightarrow 3600 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, O-H et N-H élongation (ν)
- $\Rightarrow 1650 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, O-H et N-H déformation (δ)
- $\Rightarrow 1000 - 800 \text{ cm}^{-1}$, vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique $\nu \text{ O}_2(\text{Mo})$, et vibrations d'élongation antisymétrique $\nu \text{ O}(\text{Mo})_2$
- $\Rightarrow 750 - 550 \text{ cm}^{-1}$, vibrations d'élongation $\nu \text{ O}_2(\text{Mo})_2$ et vibration d'élongation $\nu \text{ Al-O}$
- $\Rightarrow <500 \text{ cm}^{-1}$, vibrations de déformation $\delta \text{ O}(\text{Mo})_2$ et $\delta \text{ O}_2(\text{Mo})$

Les vibrations $\nu \text{ Mo}(\text{O}_2)_t$ correspondent aux liaisons des oxygènes terminaux, qui sont au nombre de 12, avec les molybdènes correspondant. Ici l'atome de molybdène est commun à la sphère de coordinence de deux oxygènes.

Les vibrations $\nu \text{ O}_2(\text{Mo})_2$, correspondent aux oxygènes pontés (liés à deux ou trois atomes de Mo). Deux systèmes $\text{O}(\text{Mo})_2$ (un oxygène ayant dans sa sphère de coordinence deux atomes de molybdène) se partagent les deux même atomes de molybdène. L'existence de ces vibrateurs est due à la structure des sels où les

octaèdres partagent des arêtes.

Dans ces structures on peut considérer l'existence d'un mode de vibration ν Al-O en considérant l'octaèdre AlO_6 comme indépendant du reste de la structure du composé.

En dessous de 300 cm^{-1} on a les vibrations du réseau.

Les spectres Raman des sels d'Anderson d'aluminium, de cobalt, de chrome, et de fer ont été enregistrés ainsi que ceux de leur solution. Les solutions de ces sels ont été préparées en se plaçant dans un domaine de pH où ces composés sont supposés ne pas se décomposer sous forme de polymolybdates, soit vers $\text{pH} = 3$ pour les sels de cobalt, de fer et de chrome. Pour le sel d'aluminium deux solutions à deux pH différents ont été préparées ($\text{pH} = 3$ et 5), pour lesquelles on a obtenu le même spectre Raman, indiquant que l'hétéropolyanion est stable dans ce domaine de pH. On a également procédé à l'échange des atomes d'hydrogènes fixés sur l'octaèdre AlO_6 dans le sel d'Anderson d'aluminium, par des atomes de deutérium. Si la présence des atomes d'hydrogène influe sur la position de la raie correspondant à la vibration d'élongation Al-O, on devrait observer un glissement de cette raie après échange. Pour effectuer cet échange, le sel d'Anderson d'aluminium a été dissout dans de l'eau deutérée (en boîte à gants), ceci à température ambiante. La quantité de sel d'Anderson d'aluminium a été choisie de telle manière à être juste en deçà de la limite de solubilité de ce sel dans l'eau à la température de travail. Une partie de la solution obtenue a été versée dans un tube en verre dont on a scellé l'extrémité afin d'enregistrer le spectre Raman. La deuxième partie de la solution a été évaporée en boîte à gants à température ambiante sous flux d'azote, afin d'obtenir la précipitation du sel d'Anderson deutéré solide. Les spectres LRS de tous ces solides sont présentés **Figure II.5.** et **II.6.** et le **Tableau II.1.** donne les nombres d'onde observés en spectrométrie Raman pour chaque composé et l'attribution correspondante. Selon sa nature, on observe des glissements du mode de vibration ν X-O caractéristique de l'atome central. Cependant ces glissements sont faibles. De même des variations sont observées pour le mode d'élongation des liaisons $\text{O}_2(\text{Mo})$.

On remarque que le spectre Raman du sel d'Anderson d'aluminium deutéré en solution est identique à celui du non deutéré. On peut émettre les hypothèses que les hydrogènes qui, sur le solide se trouvent sur les oxygènes de l'octaèdre de l'aluminium, ne restent pas sur l'anion lors de la mise en solution, ou que l'échange H/D sur ces ponts dioxy n'induit pas un glissement suffisamment important du mode de vibration d'élongation Al-O pour pouvoir être observé.

Tableau II.1.
Attribution des spectres de vibration des sels d'Anderson de formule
(NH₄)₃[X(III)Mo₆O₂₄H₆]7H₂O avec X = Al, Co, Cr et Fe. C et S correspondent
respectivement aux spectres obtenus pour le solide et la solution

Al D*		Al		Co		Cr		Fe		Attributions
C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	
949	951	946	950	954	955	943	948	956	954	ν_s O ₂ (Mo)
								932		ν_{as} O ₂ (Mo)
900	910	902	911	916	914	898	914	897	914	
				720				729		
	633						630		625	ν O ₂ (Mo) ₂
				610	600		592			
562	556	575	560	572	556	560	550	560	553	ν X-O
				520						
				442						
		381	381	395		374		377		
360	362	359	355	366	360	359	355	360	360	δ O ₂ (Mo)
				353						
				322				311		
214	218	219	214	228	200	212	214	216	208	
				174						δ O(Mo) ₂
		140		139		135		139		

*Al-D correspond au sel d'Anderson d'aluminium où les six atomes d'hydrogènes ont été remplacés par des atomes de deutérium

Figure II.5.
 Spectres Raman des sels d'Anderson d'aluminium deutéré (AID),
 d'aluminium (Al), de cobalt (Co), de fer (Fe) et de chrome (Cr)

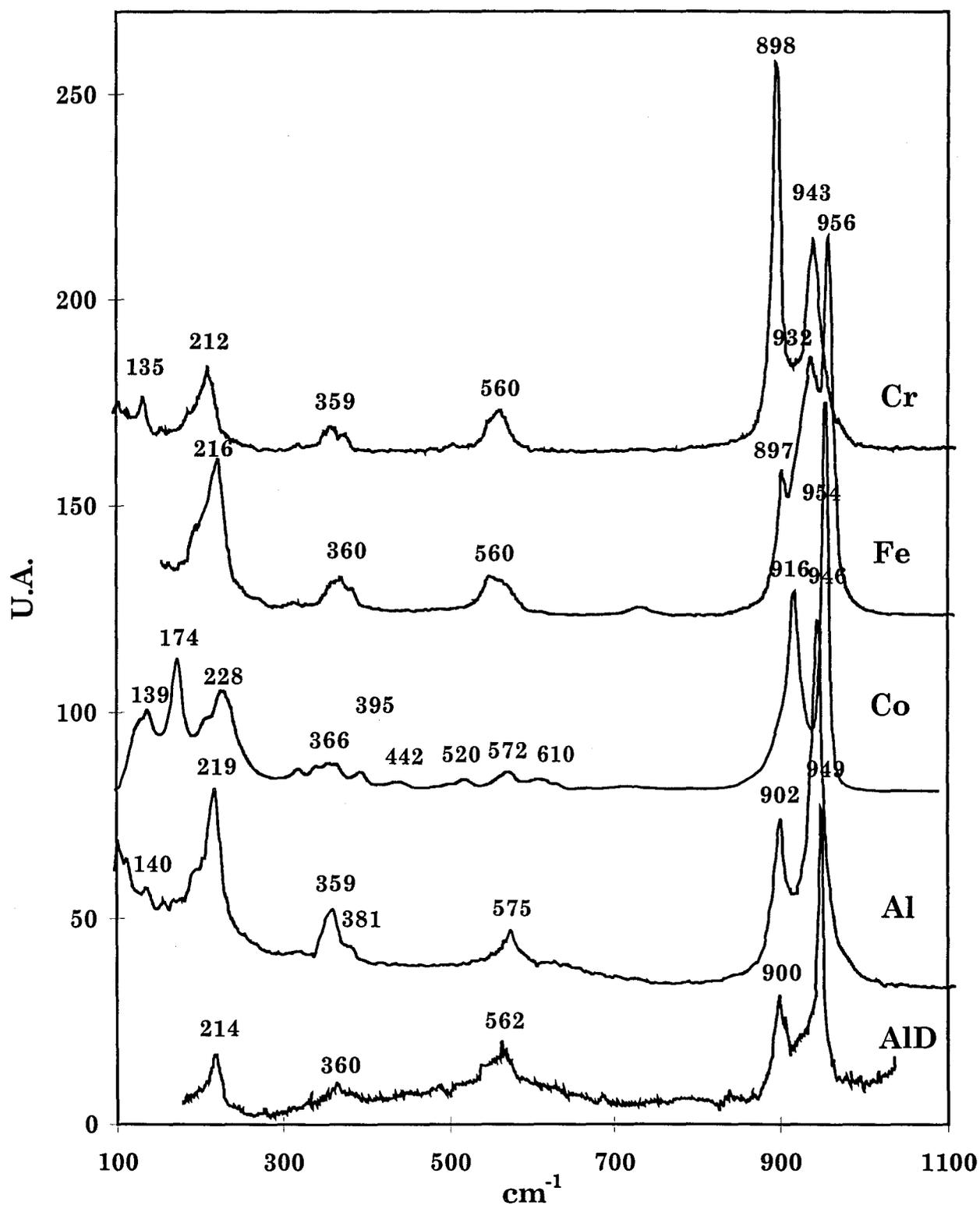
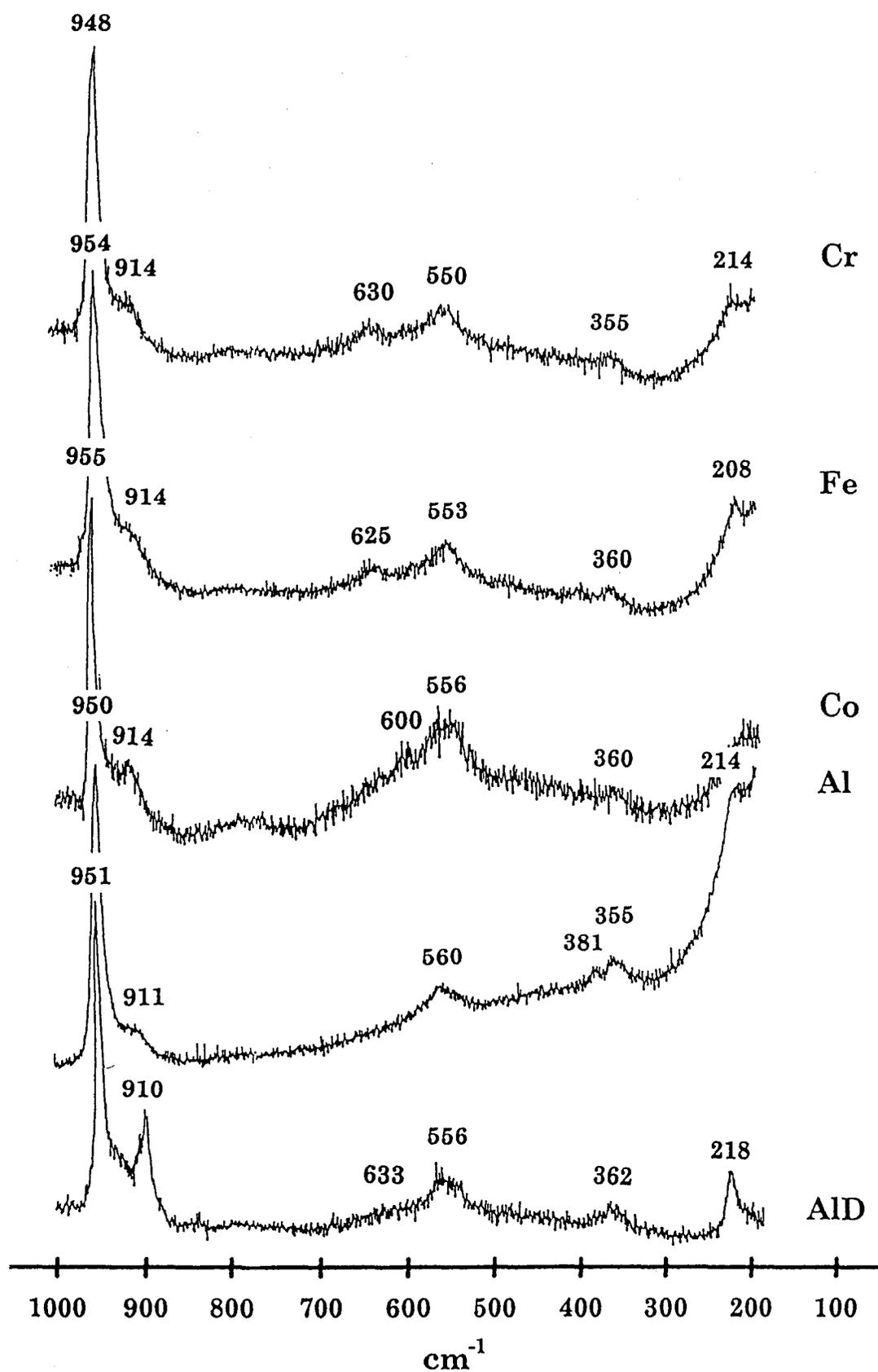


Figure II.6.
Spectres Raman des solutions des sels d'Anderson d'aluminium deutéré (AID), d'aluminium (Al), de cobalt (Co), de fer (Fe) et de chrome (Cr)



Par contre, on observe bien un glissement de cette raie pour les spectres des composés solides. La raie du composé deutéré est observée à 562 cm^{-1} , tandis que celle du non deutéré se situe à 575 cm^{-1} .

Les spectres IR et Raman du sel d'Anderson d'aluminium $(\text{NH}_4)_3(\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de l'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à l'état solide et uniquement les spectres Raman pour les solutions ont été enregistrés. En effet, la présence des bandes de vibration de l'eau dans le même domaine de fréquence que pour le sel d'Anderson d'aluminium gêne considérablement l'analyse du spectre IR, la concentration de ce sel en solution aqueuse étant très faible compte tenu de sa faible solubilité dans l'eau. La comparaison des spectres obtenus pour ces deux composés, a permis de mettre en évidence les fréquences de vibration caractéristiques susceptibles de les différencier. Ces spectres sont présentés Figure II.7. Les valeurs des fréquences caractéristiques et les attributions correspondantes sont reportées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2.

Attributions des spectres de vibration du sel d'Anderson d'aluminium et de l'heptamolybdate d'ammonium (solide et en solution)

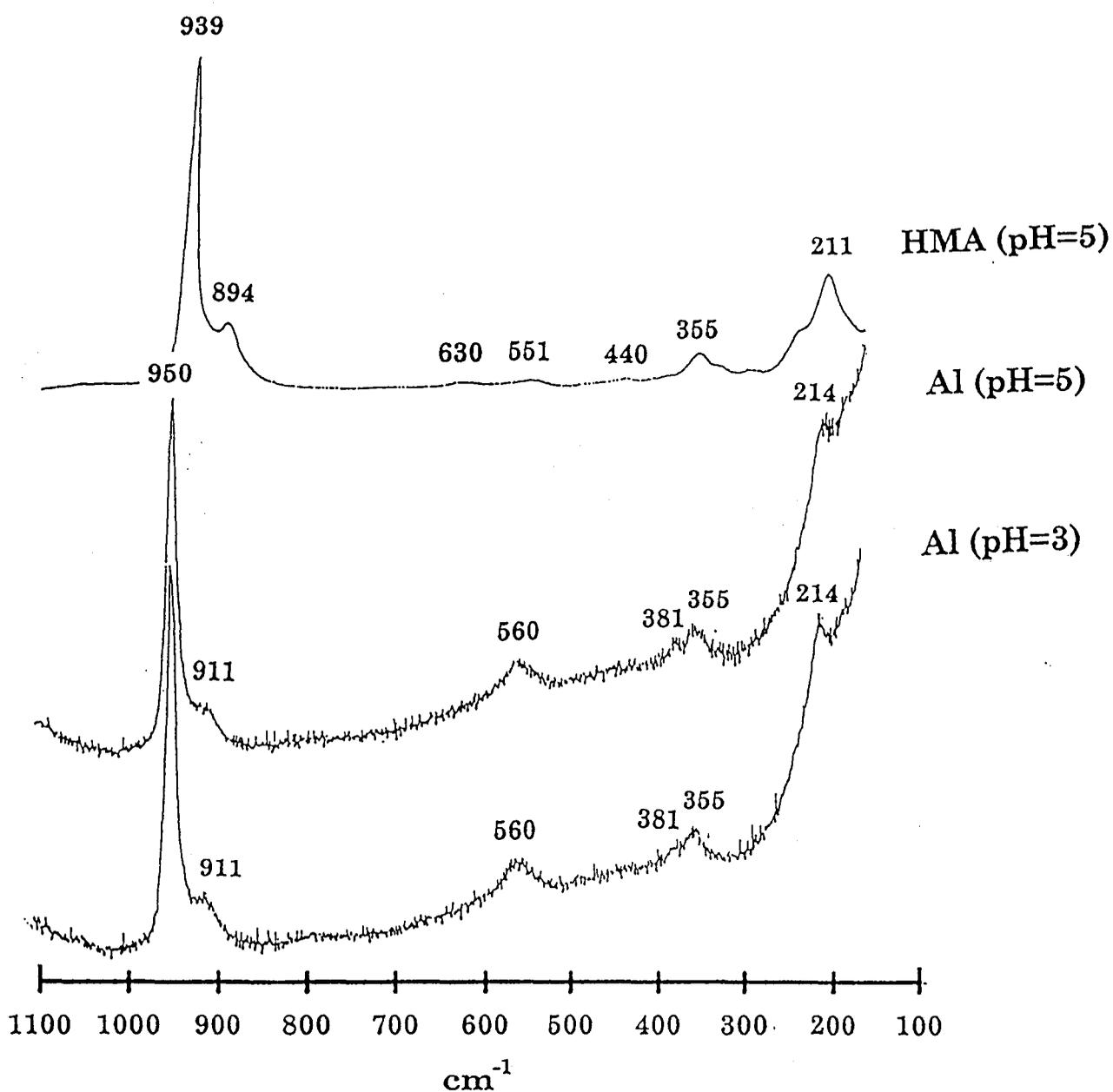
$(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			$(\text{NH}_4)_3(\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$				
solide		solution	Attributions	solide		solution	Attributions
IR	LRS	LRS		IR	LRS	LRS	
912	935	939	$\nu_s \text{O}_2(\text{Mo})$	940	946	950	$\nu_s \text{O}_2(\text{Mo})$
883	881	894	$\nu_{as} \text{O}(\text{Mo})_2$		902	911	$\nu_{as} \text{O}_2(\text{Mo})$
834	863			891			$\nu_{as} \text{O}(\text{Mo})_2$
640	631	630	$\nu_{as} \text{O}(\text{Mo})_3$	656			$\nu \text{O}_2(\text{Mo})_2$
574	551	551	$\nu_{as} \text{O}(\text{Mo})_4$	578	575	560	$\nu \text{Al-O}$
484	442	440	$\nu \text{ et } \delta \text{O}(\text{Mo})_2$		381	381	$\delta \text{O}_2(\text{Mo})$
	366	355	$\delta \text{O}_2(\text{Mo})$		359	355	
	219	211	$\delta \text{O}(\text{Mo})_2$		219	214	
					140		

Figure II.7.

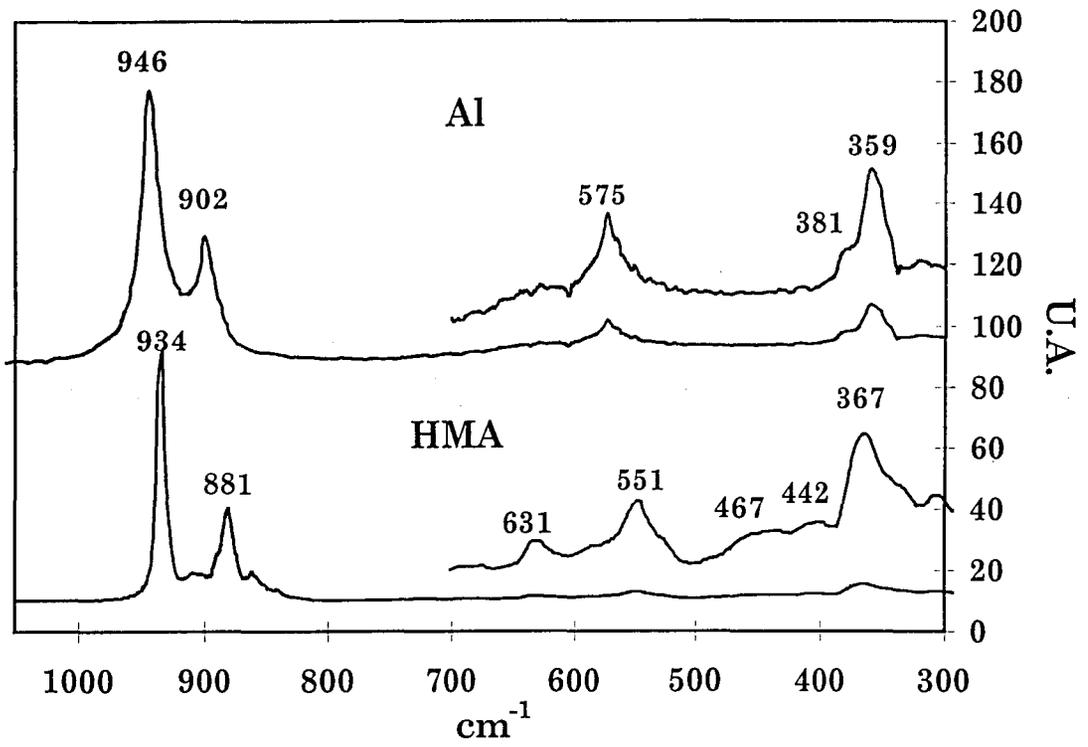
Spectres Raman et IR du sel d'Anderson d'aluminium (Al) et de l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) à l'état solide et en solution :

- (a) spectre Raman pour les solutions
- (b) spectres Raman pour les solides
- (c) spectres IR pour les solides

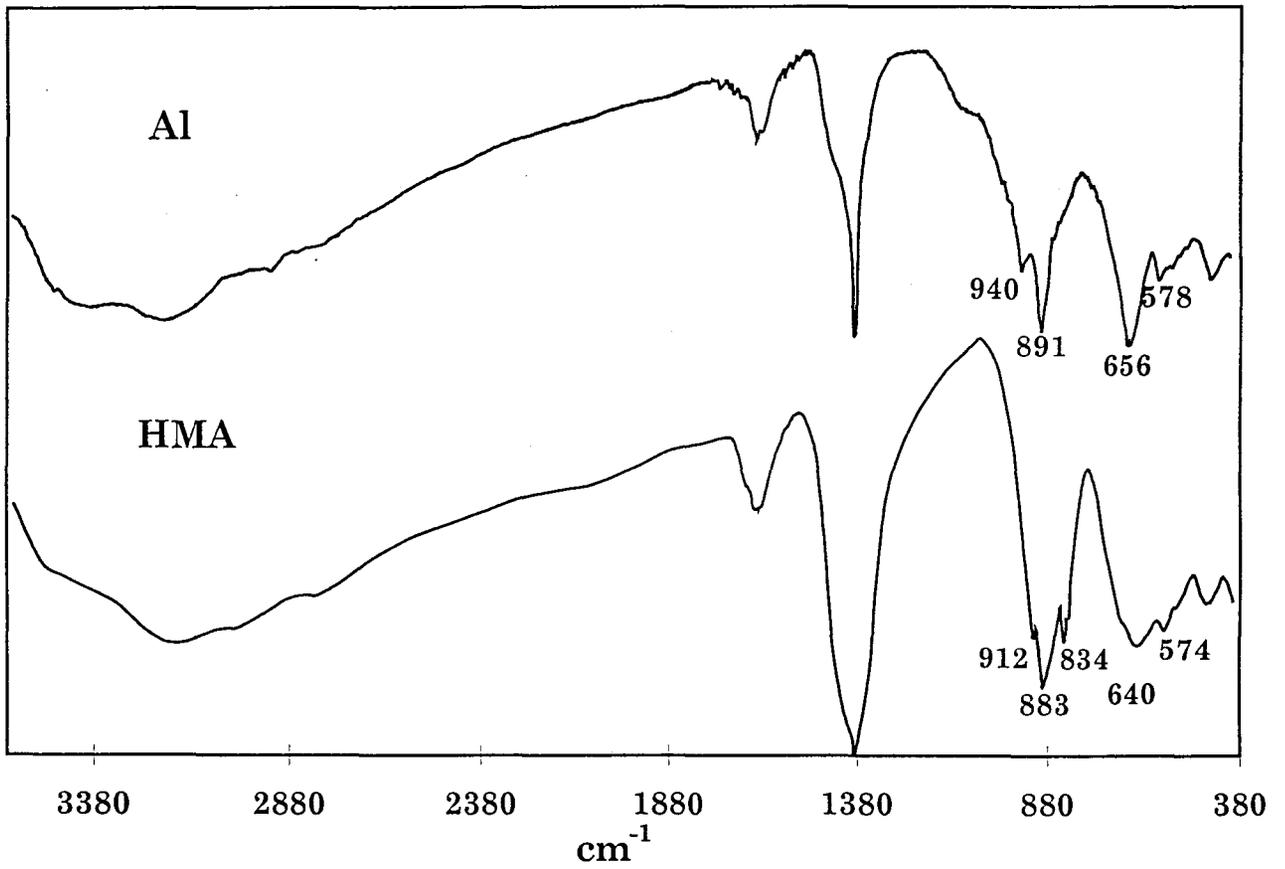
(a)



(b)



(c)



Les spectres de ces deux solides se différencient essentiellement par les raies des vibrations $\nu \text{Mo}(\text{O}_2)_t$ qui se situent à plus hautes fréquences pour le sel d'Anderson d'aluminium que pour l'heptamolybdate d'ammonium en IR et en Raman. La raie correspondant à la vibration $\nu \text{Al-O}$ (575 cm^{-1}) pour le sel d'Anderson d'aluminium peut également servir à distinguer ces deux composés par LRS. L'heptamolybdate d'ammonium ne possède qu'une raie dans ce domaine de fréquence correspondant à la vibration ν_{as} du groupement $\text{O}(\text{Mo})_4$ qui se situe à 551 cm^{-1} , qui lui est donc suffisamment éloignée pour pouvoir la différencier de celle du sel d'Anderson. La différenciation entre ces deux composés n'est pas aussi évidente en IR.

Les spectres Raman des solutions, c'est à dire lorsque les espèces peuvent être considérées comme isolées, sont très semblables. Les différences comme pour les solides, consistent essentiellement en une valeur plus élevée pour les vibrations d'élongation des groupements $\text{Mo}(\text{O}_2)_t$ pour l'Anderson et en la présence de la raie à 560 cm^{-1} correspondant aux vibrations $\nu \text{Al-O}$ qui se différencie assez bien de la raie à 550 cm^{-1} correspondant aux modes de vibrations ν_{as} des groupements $\text{O}(\text{Mo})_4$ de l'heptamolybdate.

B.I.2. Etude de la décomposition du sel d'Anderson d'aluminium

Le sel d'Anderson d'aluminium est obtenu généralement en ajoutant une solution aqueuse de sulfate d'aluminium ($3,1 \times 10^{-3}$ mole dans 20cc d'eau) à une solution aqueuse d'heptamolybdate de sodium ($4,2 \times 10^{-3}$ mole dans 80 cc d'eau) portée à ébullition. La solution est ensuite évaporée sur un bain-marie, filtrée et refroidie (61). Ce composé comprend généralement sept molécules d'eau de cristallisation. Le sel d'Anderson d'aluminium peut perdre ses molécules d'eau d'hydratation et ainsi former une phase anhydre sans que la structure de l'hétéropolyanion ne soit détruite. Généralement la décomposition thermique de ce composé se fait en trois étapes (9) :

- Deux étapes correspondant à la perte de l'eau de cristallisation
- Une étape correspondant à la dégradation de la structure avec la perte de l'eau de constitution

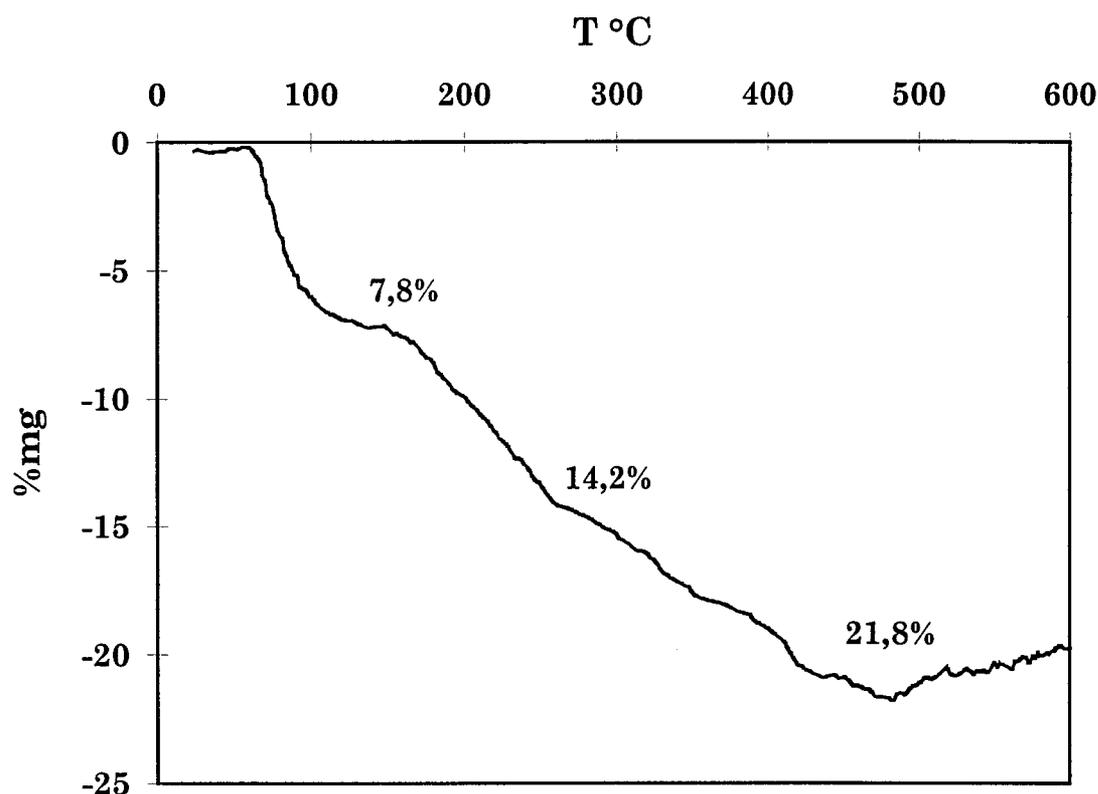
L'analyse thermogravimétrique de ce sel (Figure II.8.) a eu lieu sous atmosphère d'azote afin d'éviter l'oxydation catalytique de l'ammonium lors de la décomposition du sel d'ammonium. La quantité d'échantillon est de 20 mg et la vitesse de montée en température est de 10 K.min^{-1} .

La première perte de masse a lieu vers 60°C et correspond au départ de cinq molécules d'eau (7,8% en masse). La seconde perte de masse a lieu entre

160°C et 255°C et correspond à la perte des deux molécules d'eau de cristallisation restantes et au départ d'ammoniac, soit 2 molécules (6,4% en masse). La dernière perte de masse, due à la perte de l'eau de structure de l'hétéropolyanion ainsi qu'au départ du restant d'ammoniaque, se fait entre 255°C - 480°C et correspond donc à sa dégradation. La totalité des pertes représentent 21,8% de la masse initiale, ce qui est en accord avec la littérature (63) et correspond à l'obtention des produits finaux suivants : $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ et MoO_3 .

Figure II.8.

Analyse thermogravimétrique du sel d'Anderson d'aluminium sous atmosphère inerte à la vitesse de montée en température de 10°C/mn



Les spectres Raman du sel d'Anderson d'aluminium calciné à 150°C, 300°C et 500°C ont été enregistrés (Figure II.9.), ainsi que le spectre IR du solide calciné à 150°C (Figure II.10.). Après calcination à 150°C, le spectre IR de ce solide présente quelques évolutions vers les hauts et moyens nombres d'onde, correspondant notamment au départ de l'eau d'hydratation. Cependant

Figure II.9.
Spectres Raman du sel d'Anderson d'aluminium pour
différentes températures de calcination

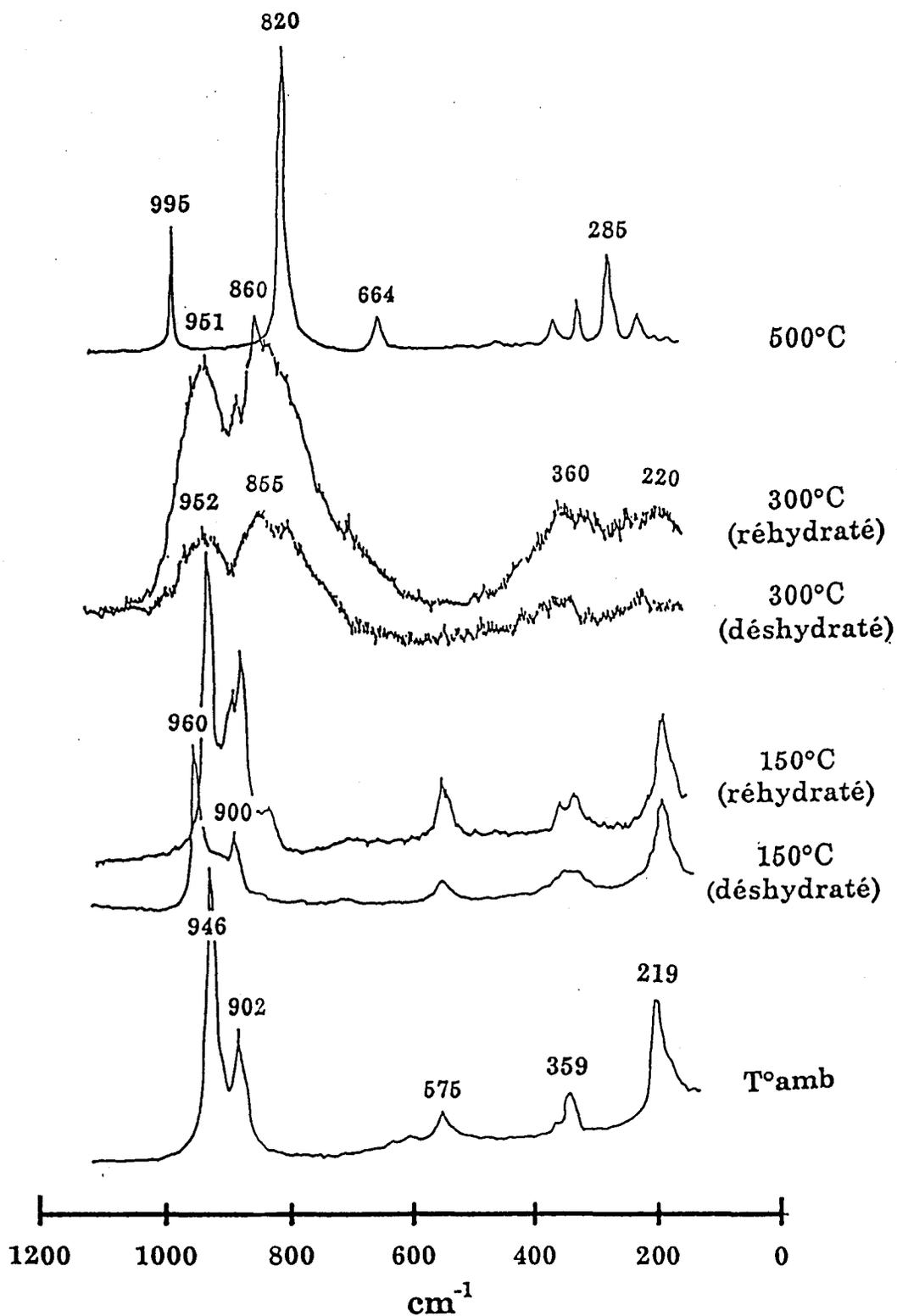
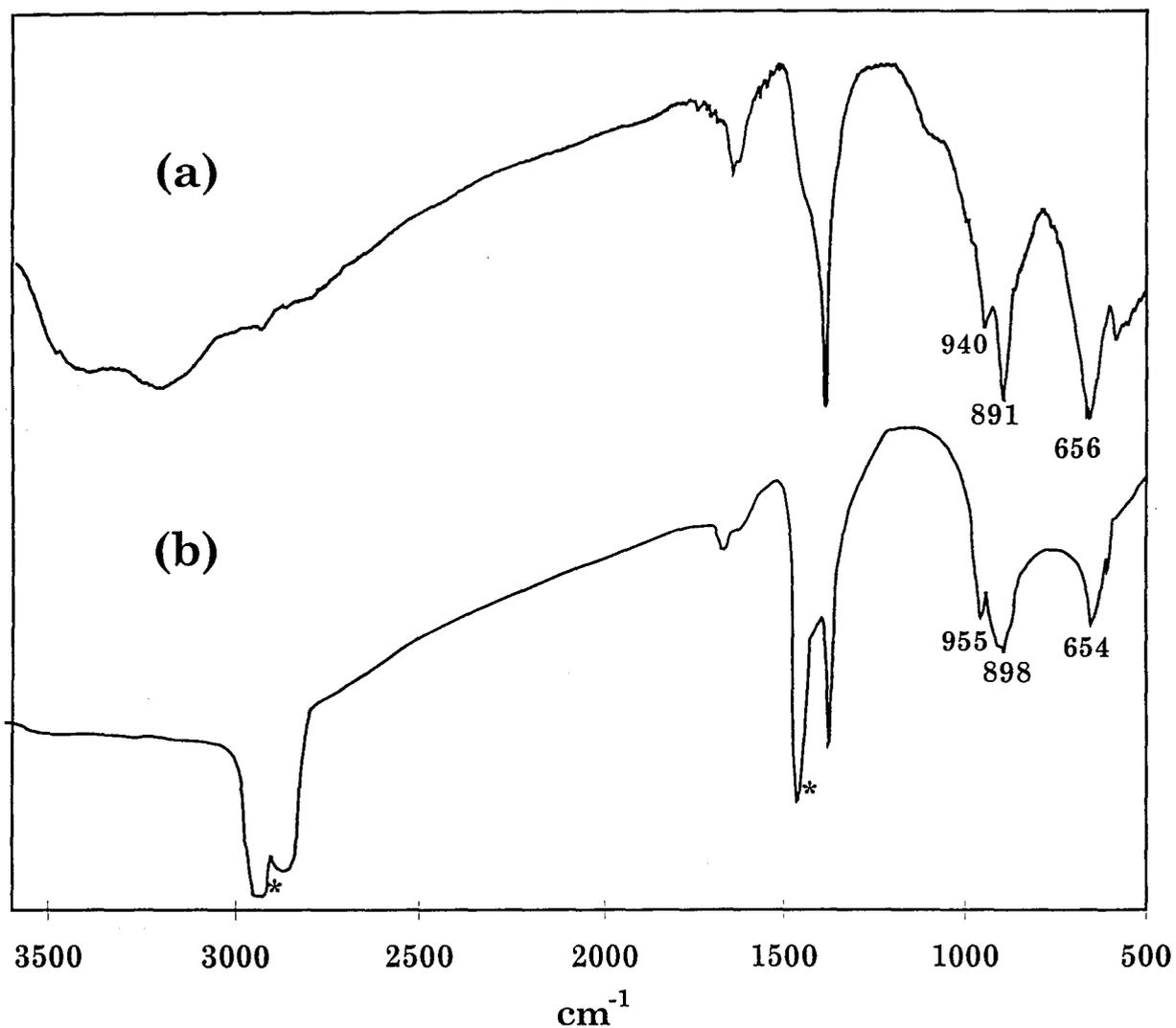


Figure II.10.
spectre IR du sel d'Anderson d'aluminium

(a) à l'air

(b) après calcination à 150°C sous O₂ (non remis à l'air)

*pics du nujol utilisé afin d'éviter tout contact de l'échantillon avec l'air ambiant lors de l'enregistrement du spectre IR



aucun changement n'est noté en ce qui concerne l'intervalle 1500 - 200 cm⁻¹, sauf un léger déplacement des bandes associées à O₂(Mo) vers les plus hautes fréquences, observable également en LRS. Ceci est du, d'après la littérature (63), à la cassure de la liaison entre l'hydrogène des molécules d'eau et l'atome

d'oxygène O_t de la structure, produisant un renforcement de la liaison $Mo(O_2)_t$. Après remise à l'air on retrouve le spectre initial. La calcination à $150^\circ C$ permet donc d'éliminer une partie de l'eau d'hydratation. Le spectre Raman obtenu après calcination à $300^\circ C$, présente essentiellement deux raies très larges vers 950 cm^{-1} et 860 cm^{-1} , spectre qui n'évolue pas après transfert à l'air de l'échantillon. Après calcination à $500^\circ C$, le spectre Raman caractérise le MoO_3 bien cristallisé. Le spectre n'évolue pas lors d'une remise à l'air. Le molybdate d'aluminium n'est pas observé.

Le sel d'Anderson d'aluminium possède une surface spécifique de l'ordre de $1\text{ m}^2/\text{g}$, ce qui est corrélable avec son haut degré de cristallinité. Sa faible aire spécifique ne permet pas son utilisation telle quelle comme catalyseur pour l'hydrotraitement. D'autres types de sels d'hétéropolyanions de phosphore ou de silicium de type Keggin sont utilisés avec succès pour la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement (64,65), aussi, il peut-être intéressant d'imprégner ce sel d'Anderson sur une alumine.

B.II. Composé mixte Mo-Al obtenu par coprécipitation

B.II.1. Préparation

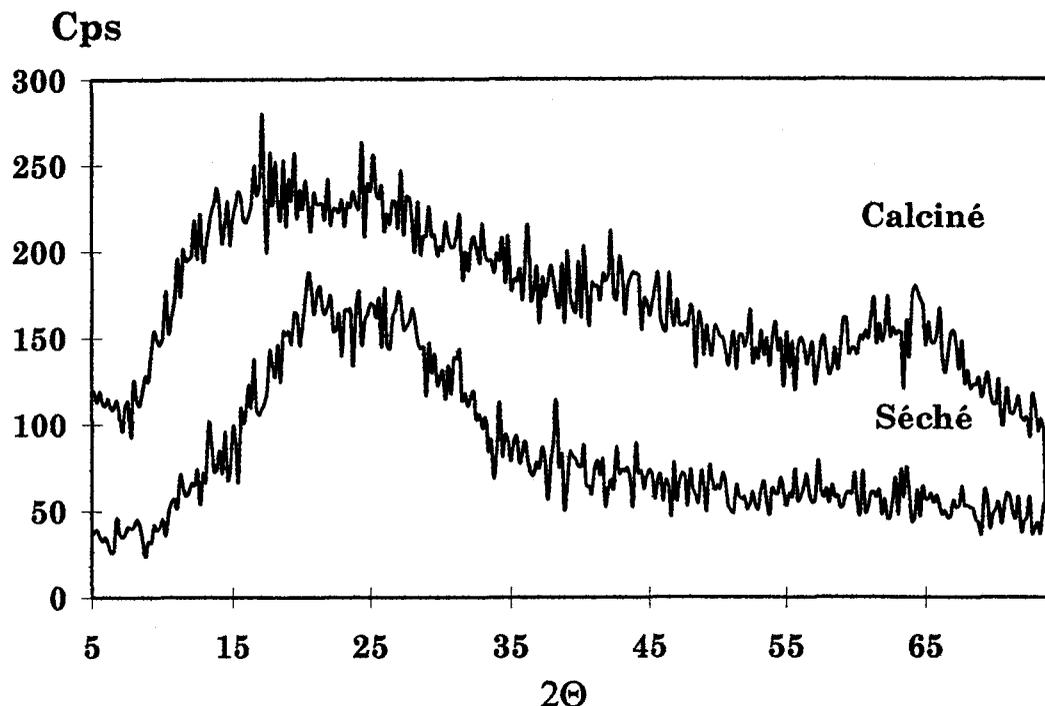
Ce type de solide a été obtenu à partir de nitrate d'aluminium et d'heptamolybdate d'aluminium. Une fois les deux sels dissous dans de l'eau distillée à température ambiante, la précipitation est obtenue par l'ajout d'ammoniaque. Le précipité est séché à l'étuve à $100^\circ C$ et ensuite calciné à $500^\circ C$ sous air pendant 3h.

B.II.2. Caractérisations

Les diffractogrammes du coprécipité à 15% en poids en Mo séché et calciné (Figure II.11.) présentent des raies larges et caractéristiques de solides amorphes. Pour le solide séché, les pics très larges se situent entre 10° et 35° . Pour le solide calciné trois pics larges sont observés à 66° , 44° , et 24° , ils sont corrélables à la présence d'une phase de l'alumine χ (66). D'après la littérature (66,62) celle-ci est généralement obtenue par calcination sous air vers $500^\circ C$ de la gibbsite. Il est donc probable que la précipitation observé lors de la préparation du coprécipité corresponde à la formation d'un oxyhydroxyde de type gibbsite emprisonnant l'heptamolybdate d'ammonium. La présence du molybdène ne permettant pas une bonne cristallisation, que ce soit à l'état calciné ou séché,

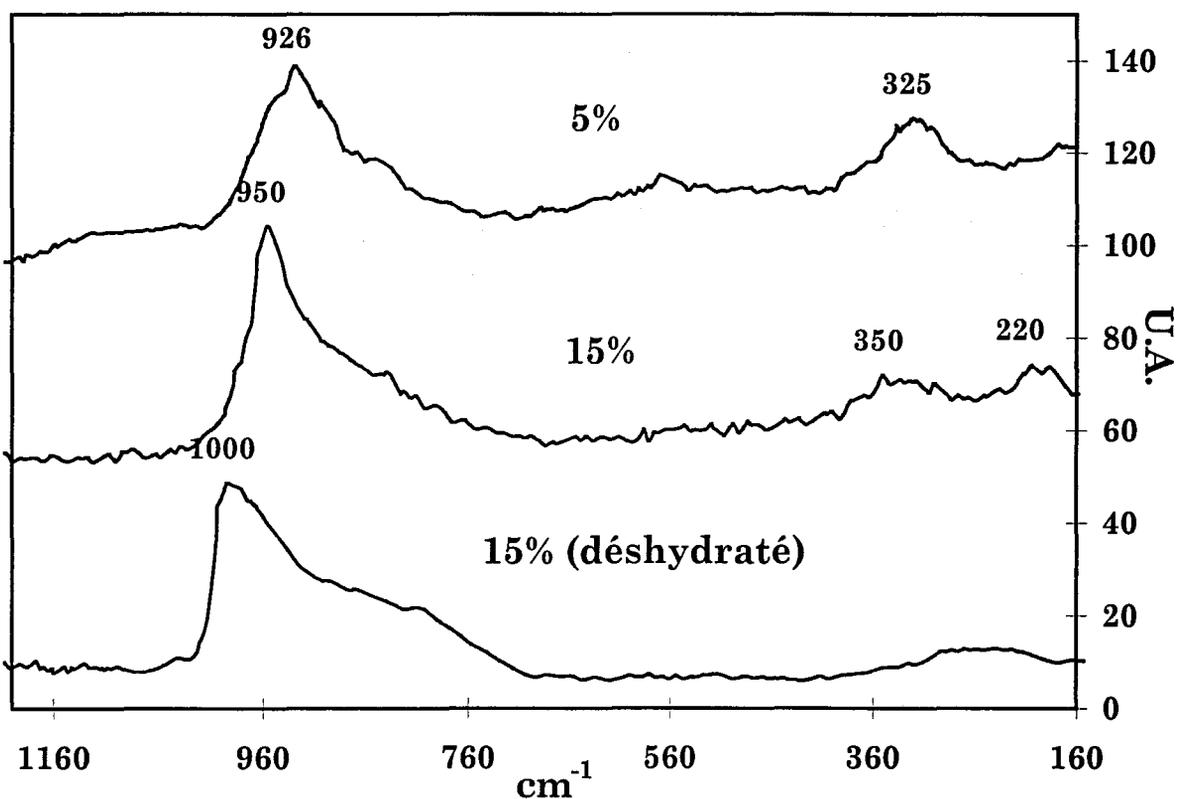
on a un solide de structure amorphe.

Figure II.11.
Diffractogrammes du coprécipité séché puis calciné



Les spectres SRL des coprécipités à 5 et 15% en poids de Mo et calcinés à 500 °C sont présentés **Figure II.12.** Les entités oxomolybdéniques obtenues sont identiques à celles observées sur les précurseurs oxydes des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par imprégnation. Aux faibles teneurs, les raies observées à 926 et 325 cm^{-1} sont caractéristiques de la présence d'espèces tétraédriques déformées. Pour les plus fortes teneurs, on note l'apparition de raies vers 950, 360 et 220 cm^{-1} indiquant la présence d'espèces polymolybdates. Après calcination et maintien sous O_2 , on observe un glissement de la raie à 950 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} . Le glissement est réversible par transfert à l'air de l'échantillon. Ce phénomène réversible correspond à une hydratation-déshydratation identique à celui observé pour les précurseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Le comportement de notre solide identique à celui des catalyseurs préparés par imprégnation sur alumine commerciale lors du phénomène de déshydratation-hydratation, confirme la similarité des espèces présentes.

Figure II. 12.
Spectres Raman des coprécipités après calcination à 500°C



Les aires spécifiques des coprécipités (Tableau II.3.) restent très faibles et par conséquent ne rendent pas possible leur utilisation en Catalyse pour les réactions d'hydrotraitement.

Tableau II.3.
Surfaces spécifiques des solides obtenus par coprécipitation
après calcination à 500°C sous air

Mo % en pds	5	14,8	17	26,5	28,7
Surface spécifique m^2/g	220	NON MESURABLES			

C. INFLUENCE DE LA METHODE DE PREPARATION SUR LA NATURE DE LA PHASE OXOMOLYBDATE SUPPORTEE

C.I. Les procédures de préparation

Trois voies de synthèse ont été utilisées pour la préparation des précurseurs oxydes:

- L'imprégnation à sec (I.A.S.), qui est la méthode de préparation largement utilisée dans l'industrie et en Laboratoire. L'alumine AlB3, qui présente de bonnes caractéristiques texturales pour l'application qui nous intéresse (cf Chap.I.), a été choisie comme support (synthétisé par la méthode sol-gel) pour ces imprégnations. L'emploi d'une alumine d'aire spécifique élevée devrait permettre de préparer des précurseurs dont la charge en Mo par gramme de catalyseur est plus importante. Le solide AlB3 sera utilisé comme support, soit après séchage, sous la forme d'une boehmite, soit après calcination à 500°C, sous la forme d'alumine γ . Quelques solides ont également été synthétisés par imprégnation sur une alumine commerciale. Le précurseur de molybdène utilisé est l'heptamolybdate d'ammonium (HMA).
- L'incorporation du précurseur de molybdène lors de la synthèse de l'alumine, que nous appellerons méthode sol-gel [1] par opposition à l'I.A.S. Deux précurseurs de molybdène seront utilisés: L'HMA et l'acide molybdique. En ce qui concerne ce dernier il sera utilisé comme précurseur du Mo et agent peptisant.
- Le mélange de gel (méthode sol-gel [2]): La synthèse de gel de molybdène n'a jamais été rapportée dans la littérature. Par contre il est possible de préparer des gels de tungstène. L'étude sera, dans cette procédure, conduite pour des solides à base de tungstène. Les catalyseurs WO_3/Al_2O_3 sont utilisés également en hydrotraitement et présentent un comportement similaire à celui des catalyseurs MoO_3/Al_2O_3 .

La synthèse de ces solides a été effectuée avec les produits suivant :

- Les aluminés utilisées sont l'alumine AlB3, préparée par la méthode sol-

gel, qui présente une aire spécifique de 416 m²/g et un volume poreux à l'eau de 2 cm³/g (identiquement à l'alumine AlB3 séchée), et l'alumine commerciale Eurocat qui a une aire spécifique de 250 m²/g et un volume poreux à l'eau de 0,65 cm³/g.

- L'heptamolybdate d'ammonium (HMA), de formule Mo₇O₂₄(NH₄)₆·4H₂O (1235g/mole) FLUKA chemicals
- Le molybdate de sodium, de formule Na₂MoO₄·2H₂O (241,95g/mole) FLUKA chemicals.
- Le paratungstate d'ammonium, de formule (NH₄)₁₀(W₁₂O₄₂H₂)·4H₂O (3132,64 g/mole) PROLABO.

C.I.1. L'imprégnation à sec (I.A.S.)

Le schéma de préparation est présenté sur la **Figure II.13.**

La première étape [1] consiste à mouiller le support par un volume de solution égal au volume poreux de celui-ci. La solution contient le sel de l'élément à déposer à une concentration telle, que le volume considéré contienne la quantité d'élément que l'on désire déposer sur le support.

La seconde étape est la maturation [2], qui a pour but de permettre la pénétration de la solution dans tout le support poreux et de laisser se fixer à la surface du support les espèces en solution.

Le dépôt se fera lors du séchage, qui est la troisième étape [3], opération qui provoque également l'élimination de l'eau.

La dernière étape, la calcination [4], sert à décomposer le sel afin d'obtenir l'oxyde supporté.

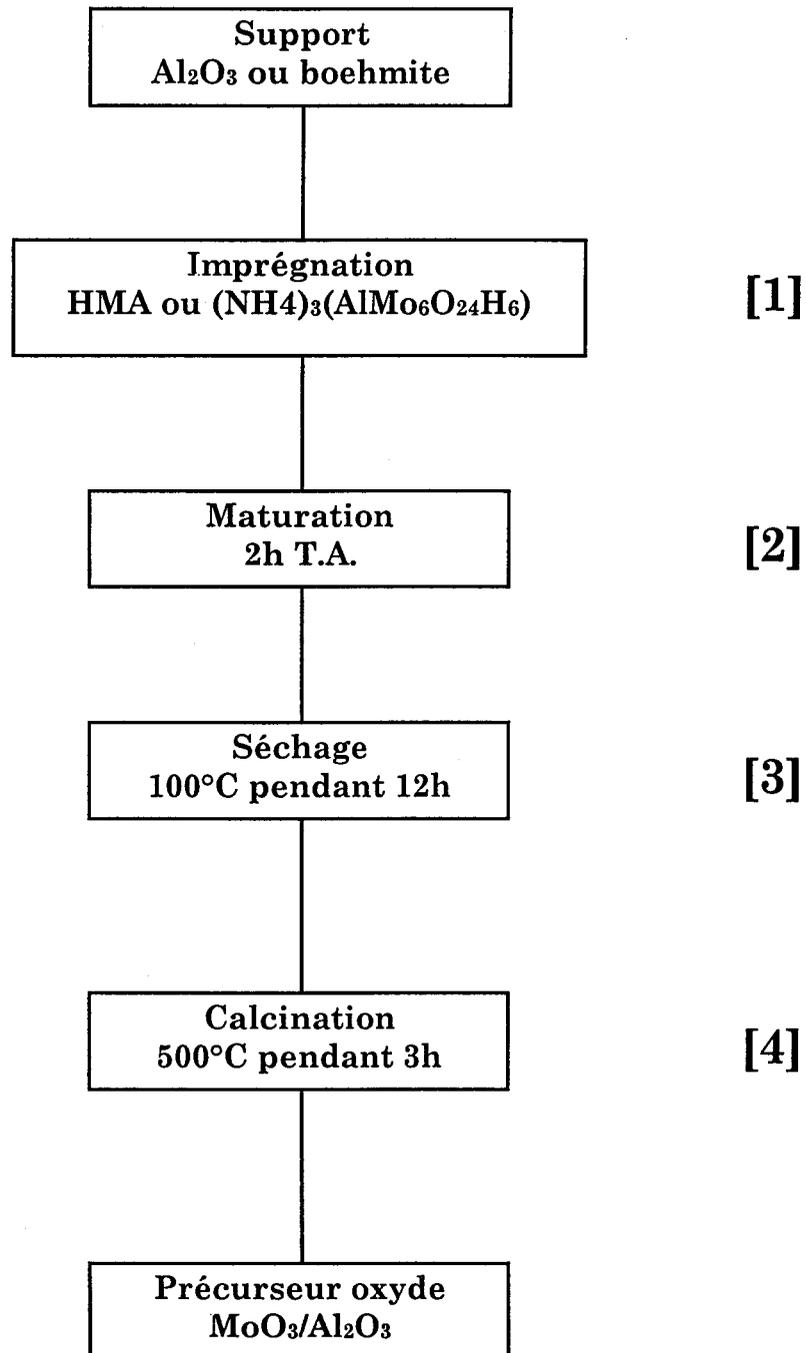
Remarque: La teneur maximale en métal pouvant être déposée sur le support par cette méthode, correspond à la quantité maximale du sel du métal pouvant être dissoute dans un volume d'eau égal au volume poreux du support.

C.I.2. La méthode Sol-Gel [1]

La procédure de préparation dans le cas de l'incorporation de l'HMA lors de la synthèse de l'alumine, est identique à celle des alumines préparées dans le premier chapitre (Al, AlB1, AlB2, AlB3, AlA1). Seule vient s'ajouter une étape

Figure II.13.

Organigramme de préparation pour l'I.A.S.



supplémentaire correspondant à l'incorporation de l'HMA après le mélange de l'alcoolate et de son alcool parent. L'HMA est ajouté avant les agents complexants.

Pour la préparation faisant intervenir une étape de peptisation (AlP0,2), l'acide molybdique a été choisi comme précurseur du molybdène et comme agent peptisant. L'ajout de celui-ci se fait donc après hydrolyse. L'acide molybdique a été obtenu par échange ionique en passant une solution de molybdate de sodium (5,12g Na₂MoO₄/100ml H₂O) sur une colonne remplie avec un échangeur d'ions Dowex XW2. La solution jaune-verte a été réduite à un volume inférieur à 15ml au rotavapeur à 40°C avant d'être ajoutée à l'alcoolate hydrolysé.

C.I.3. La Méthode sol-gel [2]

Le gel de tungstène a été préparé selon la procédure préconisée par Colque et al. (67). La procédure consiste à ajouter, sous agitation, la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique à une solution aqueuse de paratungstate d'ammonium (6,5 10⁻³ M) à température ambiante de manière à avoir un pH de 1-1,5. On a alors une solution translucide de couleur jaune. Avec le temps la solution devient trouble et s'épaissit. Après quelques heures on obtient un gel. Celui-ci est laissé au repos pendant 48h et est ensuite séparé de la solution mère par centrifugation (2000trs/mn pendant 10mn). Le gel d'alumine obtenu selon la procédure décrite au premier chapitre (Al) et le gel de tungstène sont mélangés mécaniquement (avec une spatule). L'ensemble est placé à l'évaporateur rotatif à 40°C sous vide partiel et est ensuite séché à 100°C à l'étuve puis calciné à 500°C durant 3h.

C.I.4. Nomenclature

La nomenclature des catalyseurs rappellera celle des alumines correspondantes, précédées de la teneur en Mo (X) exprimée en % en poids de Mo ou de W.

- *Les catalyseurs préparés par I.A.S: XAIB3I et XAIB3SI*

- La lettre **I** précise qu'il s'agit de solides préparés par imprégnation.
- La lettre **S** précise qu'il s'agit du gel d'alumine séché.

- *Les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel [1]: XA1, XAIB3, XAIB2, XAIB1, XAIA1, XA1a*
- La lettre **a** fait référence à l'acide molybdique.
- *Les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel [2]: XAIW*
- La lettre **W** fait référence au paratungstate d'ammonium
- *Les catalyseurs préparés par imprégnation sur l'alumine Eurocat: XEu*
- Les lettres **Eu** indique qu'il s'agit d'une imprégnation sur une alumine Eurocat.

C.II. Les solides obtenus après calcination à 500°C

C.II.1. Caractérisations physicochimiques : Résultats

Les solides ont été analysés après calcination à 500°C sous air.

C.II.1.1. Mesure de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques de nos solides sont mesurées après calcination à 500°C sous air et les valeurs sont reportées dans les **Tableaux II.4., II.5., II.6. et II.7..**

Les aires spécifiques des solides préparés par imprégnation sur l'alumine AIB3 (**Tableau II.4.**) varient de 417 m²/g à 284 m²/g pour une augmentation de la teneur en Mo de 1% à 28%. Comme ces solides sont préparés par imprégnation, le Mo doit en principe se trouver principalement à la surface de l'alumine. Les surfaces spécifiques obtenues après correction due à la charge en Mo sont supérieures à celle de l'alumine utilisée comme support. Pour la série XEu les aires spécifique varient de 236 m²/g à 159 m²/g pour des teneurs en poids en Mo allant de 2,2 % à 18,8 %. On constate qu'en corrigeant de la teneur en poids de Mo on retrouve une aire spécifique du même ordre de grandeur que celle du support pour la série XEu. Cette évolution est en accord avec les résultats obtenus pour ce type de solides dans la littérature (68). L'imprégnation n'a donc pas affecté la surface spécifique du support pour la série XEu.

Tableau II.4
Surfaces spécifiques pour les solides obtenus par imprégnation

XAlB3I % en poids	1,1	2,1	9,5	17,5	24	28	
Surface spécifique m²/g*	417	444	395	388	372	284	
	423	458	460	526	581	489	
XEu % en poids	2,2	4,2	9,2	13,8	16,7	17,4	18,8
Surface spécifique m²/g*	236	232	220	205	175	162	159
	244	247	255	258	233	215	220

*La seconde ligne correspond aux valeurs des surfaces spécifiques corrigées de la teneur en Mo

Dans le cas des solides préparés par la méthode sol-gel [1] (Tableau II.5.), les aires spécifiques obtenues sont du même ordre de grandeur, voire supérieures à celles des alumines correspondantes jusqu'à des teneurs de 30% en poids en Mo. Au delà, on note une chute importante de l'aire spécifique. Les aires obtenues pour ces solides sont donc supérieures à celles obtenues par imprégnation sur l'alumine AlB3. La présence ou non d'un complexant ainsi que sa nature ont peu d'influence sur les valeurs obtenues. Il apparaît que l'incorporation du molybdène lors de la synthèse modifie les caractéristiques texturales de l'alumine. En corrigeant de la teneur en molybdène et en considérant que l'aire spécifique est principalement due à la présence d'alumine, on obtient des aires spécifiques très élevées (entre 550 et 750 m²/g) dont la valeur ne paraît pas dépendre de la teneur en molybdène.

Tableau II.5.

Surfaces spécifiques pour les solides obtenus par incorporation d'HMA

XAl % en poids	7,6	18	19,3	28,7	32,5	48,9					
Surface spécifique m²/g	583	536	411	392	290	141					
XAlB3 % en poids	0,2	3,1	8,7	12,5	17,8	21,4	26,9	29,1	35,1	42	
Surface spécifique m²/g	454	472	451	555	458	470	471	430	340	129	
XAlB2 % en poids	26,2	34,8	XAlB1 % en poids				29,8				
Surface spécifique m²/g	525	230	Surface spécifique m²/g				445				
XAlA1 % en poids	6	10,9	14,4	16,7	21,4	28,9	40,8				
Surface spécifique m²/g	573	550	512	479	501	366	120				
XAlAc % en poids	11,2	19,3									
Surface spécifique m²/g	340	301									

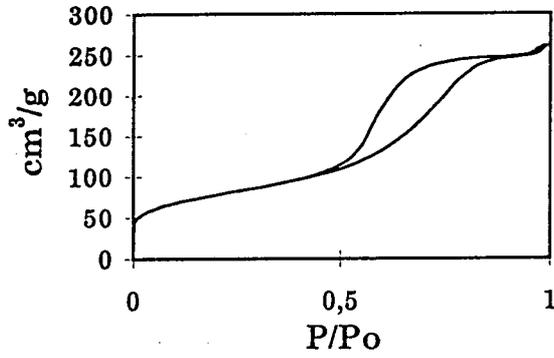
Des analyses texturales réalisées quelques mois après la préparation des solides (**Tableau II.6.**) ont donné les résultats suivants :

Pour le solide 24AlB3I, on note une chute de la surface spécifique par rapport à la valeur mesurée peu de temps après la préparation de ce solide (372→270m²/g) (**Tableau II.4.**). Pour les alumines on avait constaté une diminution de l'aire spécifique dans le temps. Les imprégnations ont donc eu lieu sur une alumine d'aire spécifique non stabilisée, d'où l'obtention pour nos solides d'aires spécifiques supérieures à celle obtenue pour l'alumine AlB3 après stabilisation, mais proche pour certains solides de celle mesurée peu de temps après la synthèse de l'alumine (550 m²/g)

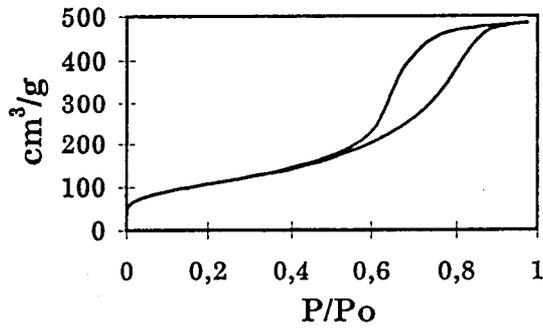
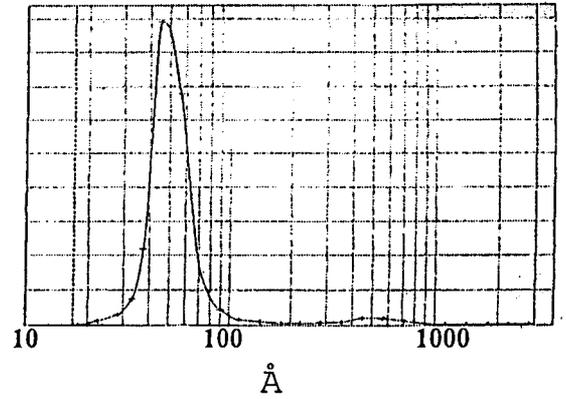
Pour les solides préparés par la méthode sol-gel [1], on a une diminution de l'aire spécifique plus ou moins importante suivant la série par rapport aux aires

Figure II.14.

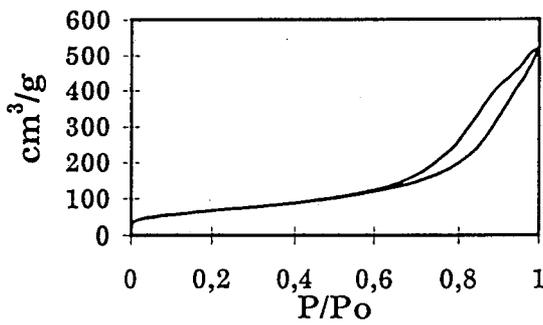
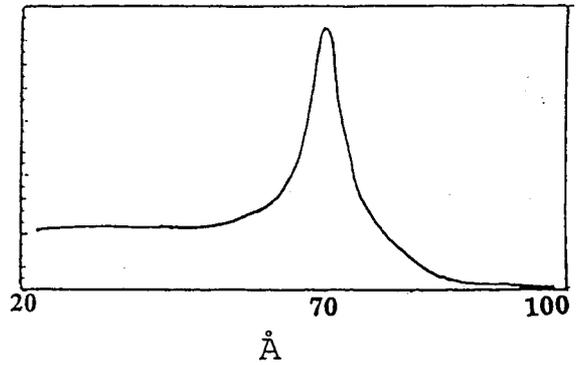
Isothermes d'adsorption-désorption et courbes de distributions pour les solides :
(a) 24AlB3I, (b) 29,1AlB3, (c) H29,8A1, (d) 27Al



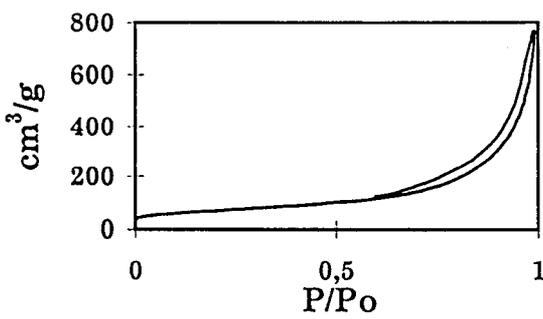
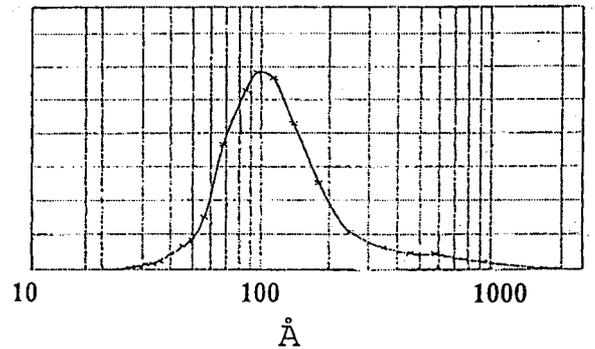
(a)



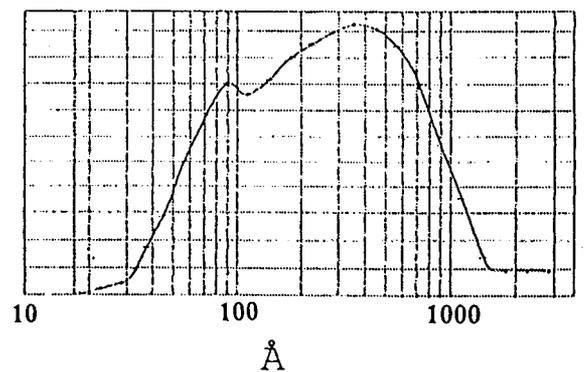
(b)



(c)



(d)



spécifiques obtenues peu de temps après la préparation de ces solides (**Tableau II.5.**). Après correction de la teneur en Mo pour le solide 27Al, on retrouve sensiblement les mêmes valeurs que celles de l'aire spécifique, le volume poreux et la taille de pores de l'alumine Al. Pour le solide 28,9AlA1 l'aire obtenue est sensiblement supérieure à celle de l'alumine AlA1 et on a une augmentation très importante du volume poreux et de la taille de pores. Pour le solide 29,1AlB3 l'aire spécifique et le volume poreux sont très supérieurs à ceux de l'alumine AlB3, alors que la taille des pores reste identique. Si on compare les isothermes et les courbes de distribution des solides à celles des alumines correspondantes (**Figure II.14.**), on s'aperçoit que seul le solide 28,9AlA1 présente un isotherme et une courbe de distribution totalement différents de ceux de l'alumine pure correspondante. L'incorporation du molybdène modifie donc la nature de l'alumine par rapport à l'alumine seule. On obtient ainsi dans tous les cas une alumine amorphe de grande aire spécifique qui suivant la préparation évolue différemment dans le temps. La préparation correspondant au solide 29,1AlB3 est celle qui donne l'alumine la plus stable. Pour le solide 27Al, on a une chute de l'aire spécifique dans le temps pour retrouver les caractéristiques de l'alumine seule ; tandis que pour le solide 29,8AlA1 l'effet du complexant semble annulé puisqu'on se rapproche des caractéristiques texturales des solides préparés sans complexant. Dans tous les cas, on reste avec des alumines de grande aire spécifique et de grand volume poreux.

Tableau II.6.

Caractéristiques texturales obtenues par porosimétrie à l'azote

		24AlB3I		29,1AlB3		27Al		29,8AlA1	
Surface spécifique	m²/g	270	420	380	670	245	410	242	425
volume poreux	cm³/g	0,4	0,6	0,75	1,35	1	1,7	0,8	1,4
diamètre des pores	Å	58	58	79	79	168	168	128	128

Zone claire : caractéristiques texturales du catalyseur

Zone grise : caractéristiques texturales corrigées de la teneur en molybdène

Pour les solides à base de tungstène (**Tableau II.7.**) préparés par le mélange des deux gels, on a obtenu des surfaces du même ordre de grandeur

que celles des solides préparés par incorporation du Mo à teneurs identiques.

Tableau II.7.
Surface spécifiques pour les solides de la série XAIW

XAIW % en poids	17,8	38,5	48,5
Surface spécifique m²/g	470	323	/

Finalement, il apparaît que les solides préparés par imprégnation présentent des aires spécifiques inférieures à celles synthétisées par incorporation directe du molybdène. L'introduction du molybdène semble donc favorable à l'obtention de solide de grande aire spécifique et de grand volume poreux, mais plus ou moins stable dans le temps, la série XAIB3 présentant la meilleure stabilité. L'alumine synthétisée par la méthode sol-gel, de par sa grande aire spécifique et son grand volume poreux, permet de déposer plus de molybdène que l'alumine Eurocat. La préparation par mélange de gel donne des résultats similaires à ceux des préparations par incorporation.

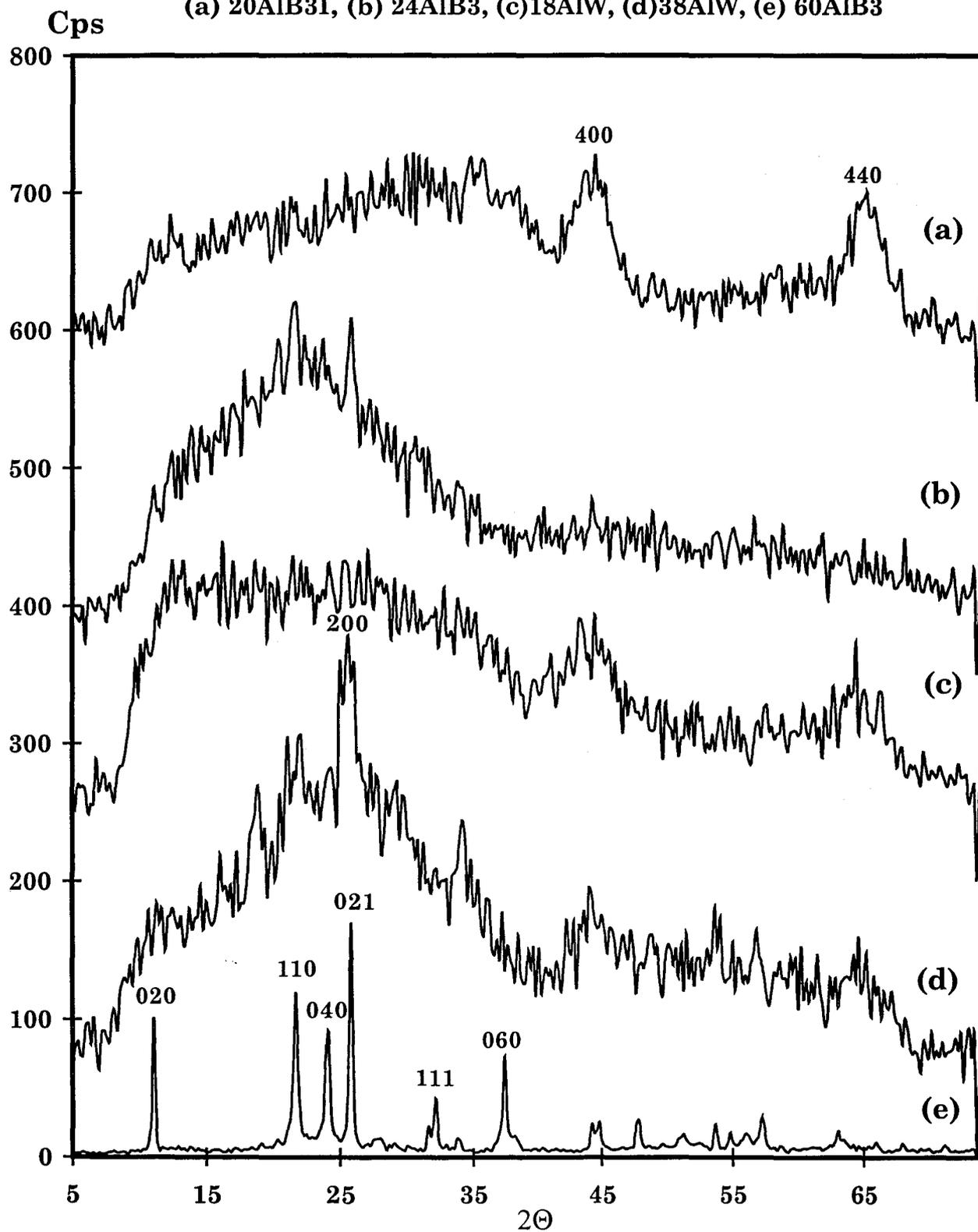
C.II.1.2. Etude DRX

Les diffractogrammes des solides préparés sont présentés **Figure II.15..**

Dans le cas des solides préparés par imprégnation, quelle que soit la teneur en Mo le cliché de DRX (**Fig.II.15.(a)**) est similaire à celui obtenu par Slade et al. pour l'alumine γ (69), aucun pic n'est caractéristique d'une entité oxomolybdénique.

Après calcination à 500°C des solides préparés par incorporation, on obtient un diffractogramme caractéristique d'un composé amorphe avec trois raies larges vers 20°, 46° et 67° (**Fig.II.15.(b)**). Aucune évolution n'est observée lorsqu'on fait varier la teneur en Mo (6%-30%). Aux fortes teneurs en Mo, on observe également le diffractogramme caractéristique du trioxyde de molybdène (**Fig.II.15.(e)**). Il semble que l'incorporation du molybdène lors de la synthèse de l'alumine empêche la transformation en alumine γ , et ceci d'autant plus que la teneur en Mo est élevée.

Figure II.15.
Diffractogrammes des catalyseurs oxydes calcinés à 500°C:
(a) 20AlB3I, (b) 24AlB3, (c) 18AlW, (d) 38AlW, (e) 60AlB3



Pour les solides à base de tungstène, aux faibles teneurs en tungstène, le diffractogramme de l'alumine γ est obtenu (**Fig.II.15.(c)**). Aux teneurs élevées en tungstène on observe le diffractogramme de l'oxyde WO_3 massique (**Fig.II.15.(d)**).

C.II.1.3. Dispersion du molybdène

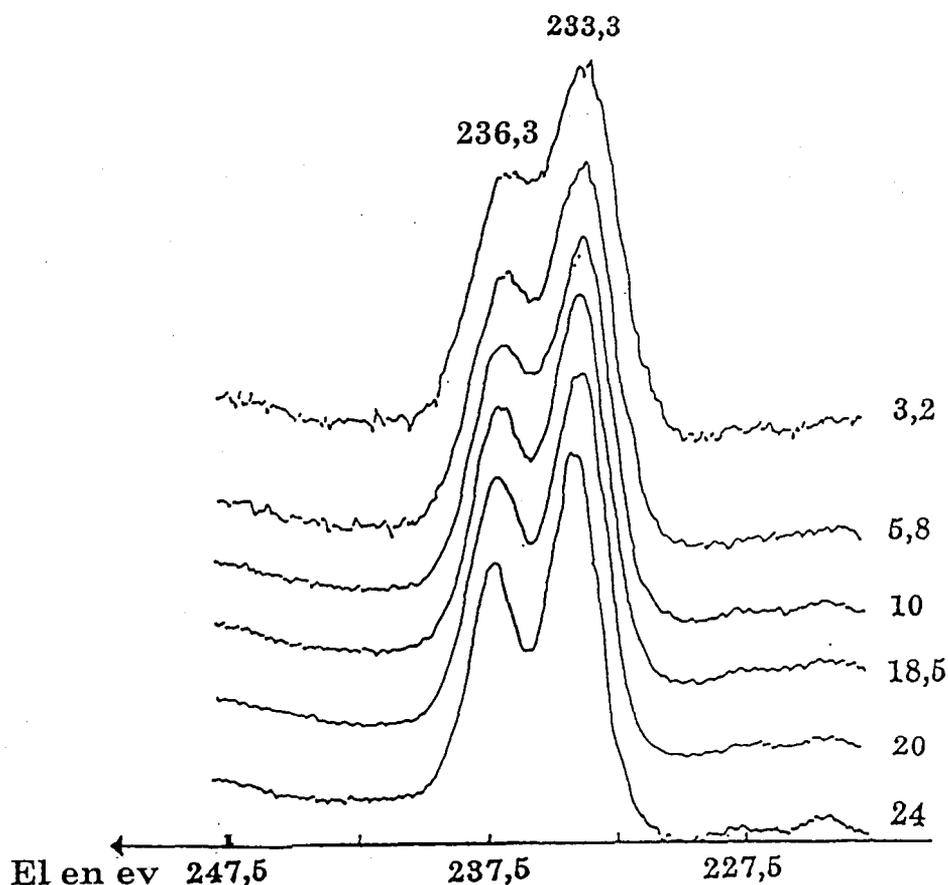
Les spectres photoélectroniques des niveaux Al2p, Mo3d, O1s, C1s, ont été enregistrés pour les différents échantillons étudiés. Les énergies de liaison de l'oxygène et du carbone ne diffèrent pas d'un échantillon à l'autre : 531,6 eV pour O1s et 284,9 eV pour C1s.

Aucune variation de l'énergie de liaison du molybdène n'est enregistrée pour les différents échantillons. Le photopic Mo 3d_{5/2} est observé à $233,3 \pm 0,2$ eV et correspond au molybdène (VI) dans un environnement oxygène. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature pour de tels composés (40).

La **Figure II.16.** montre les pics Mo3d des échantillons pour différentes teneurs en molybdène. Il apparaît qu'à faible teneur en Mo, les photopics correspondant aux niveaux 3d_{3/2} et 3d_{5/2} sont relativement mal séparés, ceci pouvant indiquer la présence de plusieurs espèces molybdène. Lorsque la teneur en molybdène croît, la séparation devient de plus en plus nette, indiquant la prédominance d'une seule espèce molybdène aux fortes teneurs. L'étude par spectrométrie Raman permettra de caractériser la nature des entités oxomolybdates présentes suivant la teneur en Mo.

Les données obtenues en SPX permettent de tracer la courbe donnant le rapport I_{Mo}/I_{Al} en fonction du rapport n_{Mo}/n_{Al} nominal déterminé par analyse élémentaire (**Figure II.17.**). Compte tenu des caractéristiques de notre support (grande aire spécifique et grand volume poreux), le modèle de Kerkhof et Moulijn a été utilisé. Dans notre cas, la droite théorique de Kerkhof-Moulijn correspondant à une bonne dispersion du molybdène à la surface de notre support, est une droite de pente $K=14,7$

Figure II.16.
 Evolution des pics du Mo3d avec la teneur en molybdène
 pour les catalyseurs oxydes

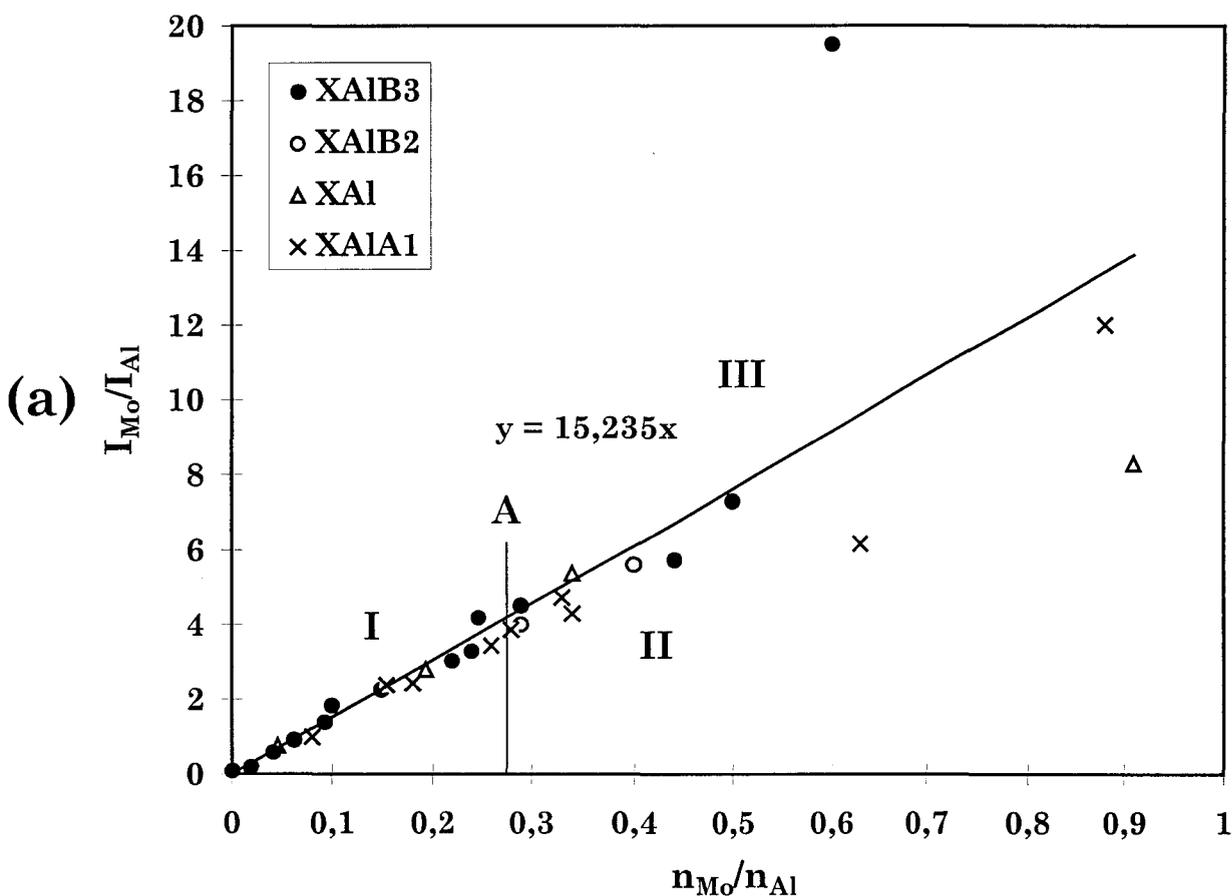


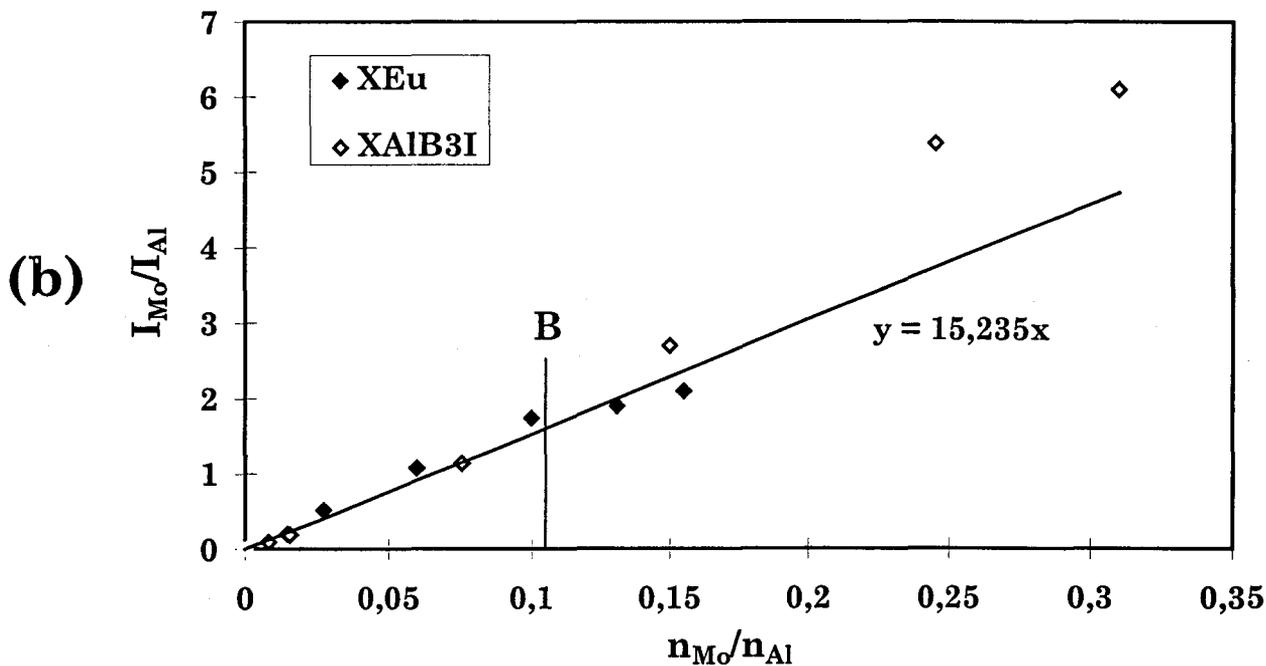
Une droite de pente égale à 15,2 qui passe par l'origine est observée pour les solides des séries préparées par la méthode sol-gel [1] (zone I) et ceux jusqu'à des teneurs de 30% en poids en Mo (limite A sur la Fig.II.17.). Au delà la pente de la droite diminue (zone II), cette valeur correspond donc à la limite de bonne dispersion. Ensuite on constate un accroissement du rapport I_{Mo}/I_{Al} . (zone III) (Figure II.17.(a)), qui a lieu plus ou moins tôt suivant la série. La pente de la droite obtenue diffère légèrement de celle de la droite théorique ; ceci est peut être du à la nature du support, et plus probablement aux approximations faites lors du calcul théorique de la pente. Le modèle choisi est donc en total accord avec les résultats obtenus, et on prendra donc cette droite comme référence pour les autres séries.

Les séries XAlB3I et XEu préparées par imprégnation donnent des droites qui se situent légèrement au dessus de la droite de répartition en monocouche, ce

qui peut correspondre à un léger enrobage (Fig.II.17.(b)). Dans le cas de la série XAlB3I la limite de bonne dispersion n'est semble t-il pas encore atteinte aux teneurs étudiées, soit jusqu'à 24% en poids en Mo. Pour la série XEu, un changement de pente a lieu vers 14% en poids en Mo (limite B) qui est généralement la teneur pour laquelle on observe la rupture de pente pour les catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés classiquement pour des alumines de surface spécifique de l'ordre de $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

Figure II.17.
Variation du rapport $(I_{\text{Mo}}/I_{\text{Al}})_{\text{spX}}$ en fonction du rapport atomique $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ pour les précurseurs oxydes
(a) séries préparés par la méthode sol-gel [1]
(b) séries préparés par imprégnation sur alumine γ



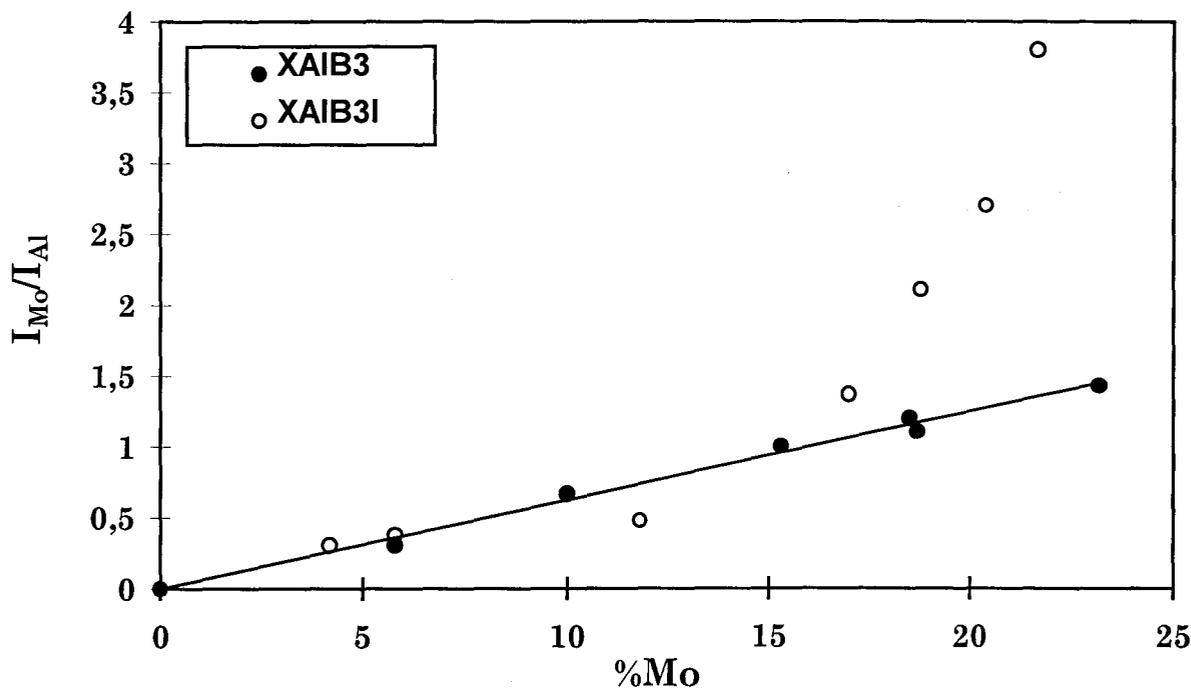


La technique SIR présente l'avantage d'analyser l'équivalent de la couche atomique de surface, alors que la profondeur d'analyse SPX est d'environ 50Å. Elle peut donc nous permettre de connaître réellement la composition de surface de nos solides. Les courbes obtenues par SIR pour la série XAlB3 et XAlB3I sont présentées **Figure II.18.** Les courbes donnent le rapport I_{Mo}/I_{Al} obtenu par SIR en fonction de la teneur en Mo, pour des teneurs variant de 0% à 25% en poids de Mo.

Pour les catalyseurs préparés par imprégnation sur une alumine sol-gel on a une droite pour les faibles teneurs, qui évolue vers une courbe d'équation $x/(1-x)$ pour les fortes teneurs. Aux faibles teneurs en Mo le taux de recouvrement de la surface est faible, l'intensité en aluminium peut donc être considérée comme constante. Or à ces concentrations le molybdène est bien dispersé. La variation de l'intensité en Mo en fonction de la teneur en Mo est donc linéaire. Au delà le taux de recouvrement de la surface par le molybdène n'est plus négligeable, d'où l'évolution de la courbe en $x/(1-x)$. Cette évolution est en accord avec les résultats SPX qui indiquent un léger enrobage de surface.

Dans le cas de la série XAlB3, la courbe obtenue est une droite, quelle que soit la teneur. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par SPX. En effet, la droite obtenue par SPX indique qu'on a une composition homogène de notre solide, et ce résultat est confirmé par l'analyse SIR.

Figure II.18.
Variation du rapport $(I_{Mo}/I_{Al})_{ISS}$ en fonction de la teneur
en Mo pour les séries XAIB3 et XAIB3I



C.II.1.4. Etude par spectrométrie Raman

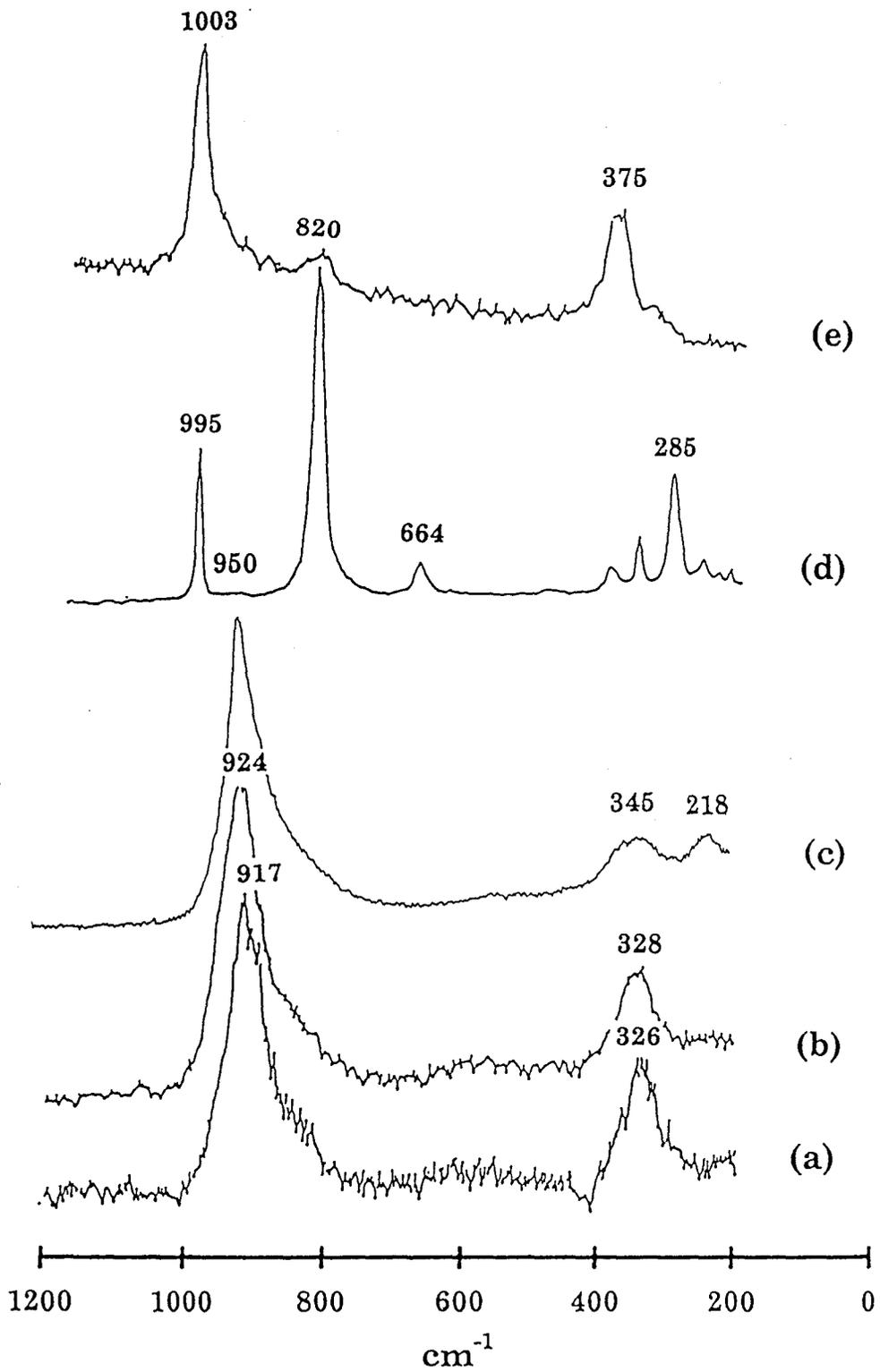
La spectroscopie Raman laser est la seule technique qui permette de caractériser la nature des espèces oxomolybdates de surface. Un exemple de l'évolution des spectre LRS en fonction de la teneur en Mo est donné **Figure II.19.** pour la série XAIB3.

A faible teneur en Mo, on a le spectre attribué dans la littérature (46,58,26) aux espèces tétraédriques caractérisées par la bande à 920 cm^{-1} et 320 cm^{-1} . Le glissement par rapport au spectre de l'ion libre molybdate (bande à 890 cm^{-1}) correspond à l'interaction de l'espèce molybdate avec le support (**Fig.II.19.(a)** et **(b)**)

A plus forte teneur, on observe l'apparition de la raie à $950\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ comportant un épaulement vers 900 cm^{-1} , ainsi que des raies de faibles intensités vers 350 cm^{-1} , 220 cm^{-1} (**Fig.II.19.(c)**). Les raies observées à 950 cm^{-1} et 900 cm^{-1} sont attribuables à un système $\text{O}_2(\text{Mo})$ où le molybdène est en position octaédrique déformée et l'oxygène en position terminale (49).

Figure II.19.

spectres Raman des solides calcinés pour la série XAlB₃ :
(a) 8,7AlB₃, (b) 17,8AlB₃, (c) 29,1 AlB₃, (d) 35AlB₃, (e) 36AlB₃

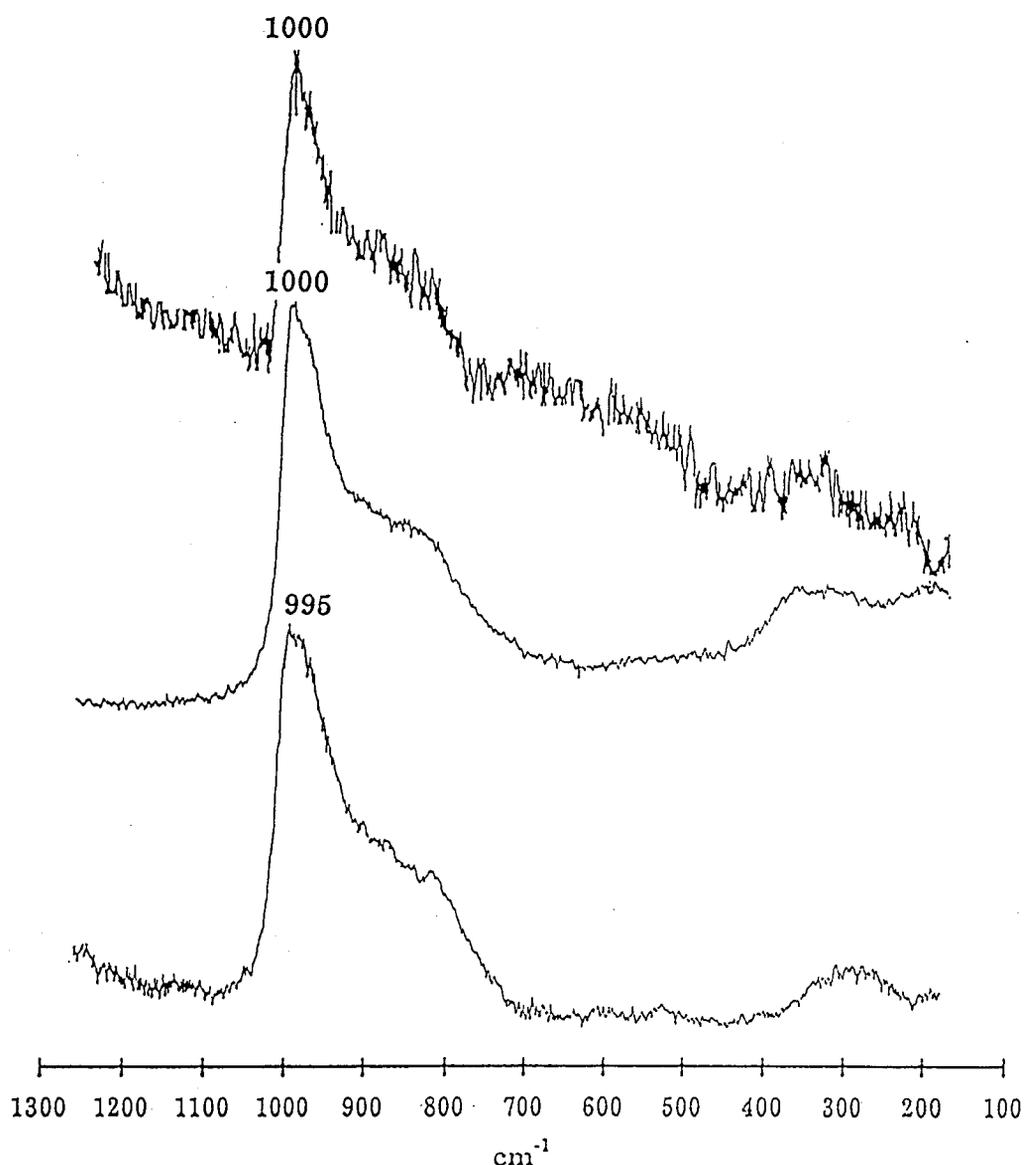


La raie de faible intensité à 560 cm^{-1} correspondant au mode de vibration symétrique d'élongation d'un groupement $\text{O}(\text{Mo})_2$ est difficilement discernable sur notre spectre. La raie à 218 cm^{-1} est due au mode de déformation de ce pont. Il existe également une raie dans la région $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ qui doit correspondre au mode d'élongation antisymétrique de ce pont, raie qui se situe dans l'épaule de la raie à 950 cm^{-1} . Le spectre obtenu étant très proche de ceux des différents polymolybdates, et par ailleurs, le nombre d'onde 950 cm^{-1} étant caractéristique du polymère très condensé obtenu par acidification des solutions de molybdate, il a été supposé l'existence d'un polymère bidimensionnel constitué d'octaèdre déformés en forte interaction avec la surface de l'alumine (17,21,39,38). Ce point sera discuté dans le paragraphe genèse de la phase oxomolybdate, pour laquelle nous proposerons une autre interprétation.

Pour les très fortes teneurs, c'est à dire au delà de la limite de bonne dispersion du molybdène à la surface de l'alumine, on constate l'apparition de composés définis massiques comme le trioxyde de molybdène ou le molybdate d'aluminium (Fig.II.19. (d) et (e)).

Afin de confirmer la similitude des espèces oxomolybdates présentes quelle que soit la série de solides, on a étudié l'évolution des spectres LRS de nos solides pour des teneurs où sont présentes les espèces polymolybdates, lors du phénomène de déshydratation-hydratation (Figure II.20.). La déshydratation se caractérise par un glissement du mode de vibration de la liaison $\text{Mo}=\text{O}_t$ à 1000 cm^{-1} . Ce phénomène de déshydratation est également observable en faisant varier la puissance du faisceau laser. Après transfert à l'air du solide déshydraté, le spectre du composé hydraté avec la raie caractéristique vers 950 cm^{-1} est observé. Cette évolution identique de nos solides prouve que les phases oxomolybdates présentes sont similaires, quelle que soit la série de catalyseurs, à celles classiquement décrites pour les catalyseurs commerciaux. Des différences entre les différentes séries de catalyseurs, notamment entre les solides préparés par imprégnation et ceux préparés par incorporation du molybdène sont cependant observées, notamment en ce qui concerne les teneurs pour lesquelles on observe l'apparition des différentes espèces molybdiques.

Figure II.20.
Spectres Raman obtenus après déshydratation sous le laser :
(a) 30Al, (b) 29,1AlB3, (c) 20AlB3I



Pour les catalyseurs de la série XEu, on observe la présence des espèces polymolybdates dès 0,6 at de Mo/nm², le composé massif MoO₃ étant présent à partir de 14% en poids en Mo soit 4,4 at de Mo/nm². Pour la série XAlB3I, l'espèce tétraédrique est encore observée au delà de 12% en poids en Mo, soit, compte tenu de la surface spécifique de l'alumine AlB3, 2,2 at de Mo/nm². De la même manière, la formation de composés massifs qui correspond à la limite de bonne

dispersion, n'a lieu qu'au delà de 24% en poids en Mo, soit 5,5 atomes de Mo/nm².

Pour les solides préparés par incorporation, quelle que soit la série, l'espèce tétraédrique reste l'espèce prédominante jusqu'à 12% en poids de Mo, voire au delà, notamment pour la série XAlB3 (18% en poids de Mo). Au delà de 30% en poids de Mo on observe l'apparition de composés massiques, notamment le trioxyde de molybdène mais également du molybdate d'aluminium. La formation de ce composé dans les formulations classiques n'est généralement observée que sur des solides calcinés à une température supérieure à 900°C.

C.II.2. Discussion

La limite de bonne dispersion déterminée par LRS est observée à 5,5 atomes de Mo/nm² pour la série préparée par imprégnation sur l'alumine sol-gel, alors qu'elle n'est que de 4,2 atomes de Mo/nm² pour la série synthétisée avec l'alumine Eurocat, valeur couramment observée pour des alumines commerciales. Notons que par imprégnation d'une alumine γ commerciale, la valeur de 5,5 atomes de Mo/nm² n'est observée que :

- pour des alumines dont le volume poreux à l'eau est élevé
- si la solubilité de l'HMA est augmentée, par exemple par l'ajout d'une base (En, NH₄OH) (70)
- par double imprégnation (70)

Dans le cas des solides préparés par méthode sol-gel, on n'observe pas d'effet des diverses méthodes de préparation (c'est à dire avec ou sans ajout de complexant) sur la limite de bonne dispersion. Il semble que le molybdène empêche la transformation du gel obtenu en boehmite cristalline et donc l'obtention de l'alumine γ après calcination. On obtient alors des solides de structure amorphe présentant des aires spécifiques supérieures à celle de l'alumine seule. Mais il y a une évolution plus ou moins importante de l'aire spécifique des solides dans le temps suivant la série, les échantillons préparés avec le 1,3-butanediol comme complexant présentant la plus grande stabilité. La limite de bonne dispersion calculée est d'environ 5 at Mo/nm² et n'est donc pas améliorée, même si, compte tenu de la méthode de préparation, il est difficile de parler de molybdène déposé sur alumine. On constate que la quantité maximale de molybdène jusqu'à laquelle n'apparaît pas de composé massique du type MoO₃ est égale à 30% en poids de Mo, et est donc supérieure à celle obtenue par imprégnation, que ce soit sur alumine commerciale ou obtenue par voie sol-gel. L'analyse SPX permet de montrer que la limite de bonne dispersion est atteinte

pour une teneur de 30% en poids de Mo et que les solides présentent une composition homogène, contrairement aux imprégnés pour lesquels il existe un léger enrobage confirmé par l'étude SIR. La formation de molybdate d'aluminium, rarement observée sur ce type de solide à cette température de calcination, s'explique sans doute par la bonne homogénéité des solides.

D'autre part, on constate que pour la série AlB3I, les espèces tétraédriques sont présentes jusqu'à 12% en poids en Mo (2 atomes de Mo/nm²), et au-delà pour les séries préparées par incorporation. On rappelle que sur les précurseurs oxydes commerciaux, les espèces polymolybdates apparaissent dès 0,6 atome de Mo/nm².

Pour les solides à base de tungstène les analyses effectuées par DRX ont montré que pour une teneur de 38% en poids de tungstène, on avait formation de WO₃ massique. La préparation de teneurs plus faibles aurait sans doute permis de déterminer avec exactitude la teneur maximale pour laquelle le WO₃ massique n'apparaît pas.

Il s'avère difficile de comparer les trois méthodes de préparations, l'incorporation du précurseur ayant lieu à trois étapes différentes lors de la préparation de l'alumine. Pour les solides préparés par imprégnation sur l'alumine γ , il est possible de calculer le nombre de Mo/nm², car on connaît l'aire spécifique de l'alumine utilisée comme support. On peut ainsi comparer le résultat obtenu aux catalyseurs commerciaux. Pour les préparations par méthode sol-gel [1] et [2], ceci s'avère plus difficile pour deux raisons :

- L'aire de l'alumine n'est pas connue.
- Il ne s'agit pas d'une imprégnation mais d'un mélange.

Quelle que soit la méthode de synthèse, on peut considérer que l'on a adsorption de l'espèce molybdénique présente dans le milieu (tétraédrique ou heptamolybdate selon la teneur en Mo) sur une alumine γ pour les solides préparés par imprégnation et par mélange de gels et sur une alumine amorphe pour les solides préparés par incorporation. Dans le cas des solides préparés par la méthode sol-gel [1], on suppose que l'adsorption ou l'incorporation des espèces molybdéniques a lieu lors de la gélification, limitant la croissance du gel de polymère et empêchant la transformation du gel en boehmite lors du séchage (comme on le verra lors de l'étude des gels séchés) et en alumine γ lors de la calcination. Pour la synthèse par la méthode sol-gel [2], les gels étant préparés séparément, le gel d'alumine est identique à celui synthétisé lors de la préparation du support seul. Il apparaît donc que le mélange des gels n'empêche

pas la transformation du gel d'alumine en boehmite et ensuite en alumine γ .

C.II.3. Conclusion

Quelle que soit la méthode de préparation, on obtient des phases ou structures oxomolybdate similaires à la surface de l'alumine. Seules les teneurs auxquelles apparaissent les différentes espèces oxomolybdéniques varient suivant la méthode de préparation. La méthode par incorporation du molybdène lors de la synthèse de l'alumine sol-gel permet de garder une bonne dispersion du Mo jusqu'à 30% en poids en Mo à comparer au 14% en poids en Mo pour une alumine commerciale. Ceci peut s'expliquer par la différence importante du volume poreux et de la surface spécifique des catalyseurs. Cependant la limite de bonne dispersion, déterminée sur le solide préparé par imprégnation sur alumine sol-gel, est toujours de 5,5 at Mo/nm².

Il s'avère intéressant de mener plus loin l'étude de la nature de la phase oxomolybdate, notamment en étudiant sa génèse. En effet, bien que l'adsorption/incorporation des espèces molybdéniques ne se passe pas au même moment et sur le même solide suivant la méthode de synthèse, il existe une similitude des espèces oxomolybdates (déterminées par LRS) présentes sur le solide quelle que soit la série. Les analyses physico-chimiques des catalyseurs séchés apporteront donc des éléments de réponse.

C.III. Les solides séchés : Génèse de la phase oxomolybdate supportée

C.III.1. Caractérisations physicochimiques : Résultats

Les caractérisations physicochimiques des solides avant calcination permettront de cerner la génèse des phases oxomolybdates en interaction avec le support alumine.

Dans la littérature (58), les précurseurs oxydes, obtenus après séchage à 100°C, n'ont été analysés que pour les solides préparés par imprégnation sur une alumine commerciale. L'auteur conclut que les espèces molybdate et polymolybdate présentes en solution se fixent dans la proportion déterminée par la concentration de la solution à l'intérieur des pores sur les points de fixation du support et ceci essentiellement lors de l'étape de séchage du solide à 100°C.

C.III.1.1. Etude spectroscopique

C.III.1.1.1. Les solides préparés par imprégnation sur alumine

Dans un premier temps des analyses IR et Raman ont été effectuées sur quelques solides préparés par imprégnation sur l'alumine Eurocat et l'alumine AlB3, afin de vérifier les résultats obtenus dans la littérature.

En IR la présence de molécules d'eau rend difficile l'étude dans les domaines spectraux inférieurs à 1000 cm^{-1} . Toutefois, aux teneurs élevées correspondant à l'apparition de composés massiques sur les solides calcinés, soit vers 14% en poids de Mo pour les solides de la série XEu et vers 25% en poids de Mo pour les solides de la série XAlB3I, on note la présence de bandes IR à 900 cm^{-1} et 655 cm^{-1} que l'on peut attribuer respectivement aux vibrations des liaisons Mo-O_t et Mo-O-Mo (Fig.II.21.(a)).

Les spectres Raman caractérisent, pour les fortes teneurs, le sel d'Anderson d'aluminium, avec les raies à $944, 901, 574, 359, 219\text{ cm}^{-1}$. Le spectre du solide 14Eu est donné comme exemple Fig.II.22.(a). Il semblerait donc qu'il existe plus qu'une forte interaction entre l'alumine et les espèces polymolybdates, et qu'on ait formation d'un composé mixte Mo-Al de surface, de structure très proche de celle de l'hétéropolyanion $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$. Ceci implique qu'on aurait une dissolution superficielle de l'alumine, comme ont pu le constater Clause et al. (32-34) lors de l'imprégnation d'une alumine γ avec du Ni (II) ou du Co(II) à un pH proche du point isoélectrique. Ce solide se transforme en MoO_3 et $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ après calcination à 500°C . A faible teneur, la présence des bandes à 920 cm^{-1} et 320 cm^{-1} permet d'attribuer le spectre obtenu à des espèces tétraédriques (Fig.II.22.(g)). Aux teneurs intermédiaires on obtient le spectre Raman attribué dans la littérature aux espèces polymolybdates bien dispersées à la surface de l'alumine (spectre identique à celui de la Fig.II.22.(d)). Cependant la similitude des spectres LRS avec celui des entités d'Anderson dispersés en solution permet de supposer qu'à ces teneurs on a des entités $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ dispersées et en interaction à la surface de l'alumine. En effet les spectres Raman du sel d'Anderson d'aluminium et de l'HMA en solution se différencient essentiellement par la position de la raie correspondant aux vibrations de type $\text{Mo}(\text{O}_2)_t$ qui se situe à plus haute fréquence pour le sel d'Anderson d'aluminium que pour l'HMA (950 cm^{-1} au lieu de 939 cm^{-1}), et par la position de la raie correspondant aux vibrations de type Al-O située à 560 cm^{-1} au lieu de 551 cm^{-1} pour la vibration de type $\text{O}(\text{Mo})_4$ pour l'HMA. Si l'on examine les positions des

Figure II.21.

Spectres IR des solides séchés pour différentes teneurs en Mo: (a) 14 Eu, (b) 48,9Al, (c) 40AlB₃SI, (d) 29,1AlB₃, (e) 30AlB₃SI, (f) 8,7AlB₃, (g) 10AlB₃SI

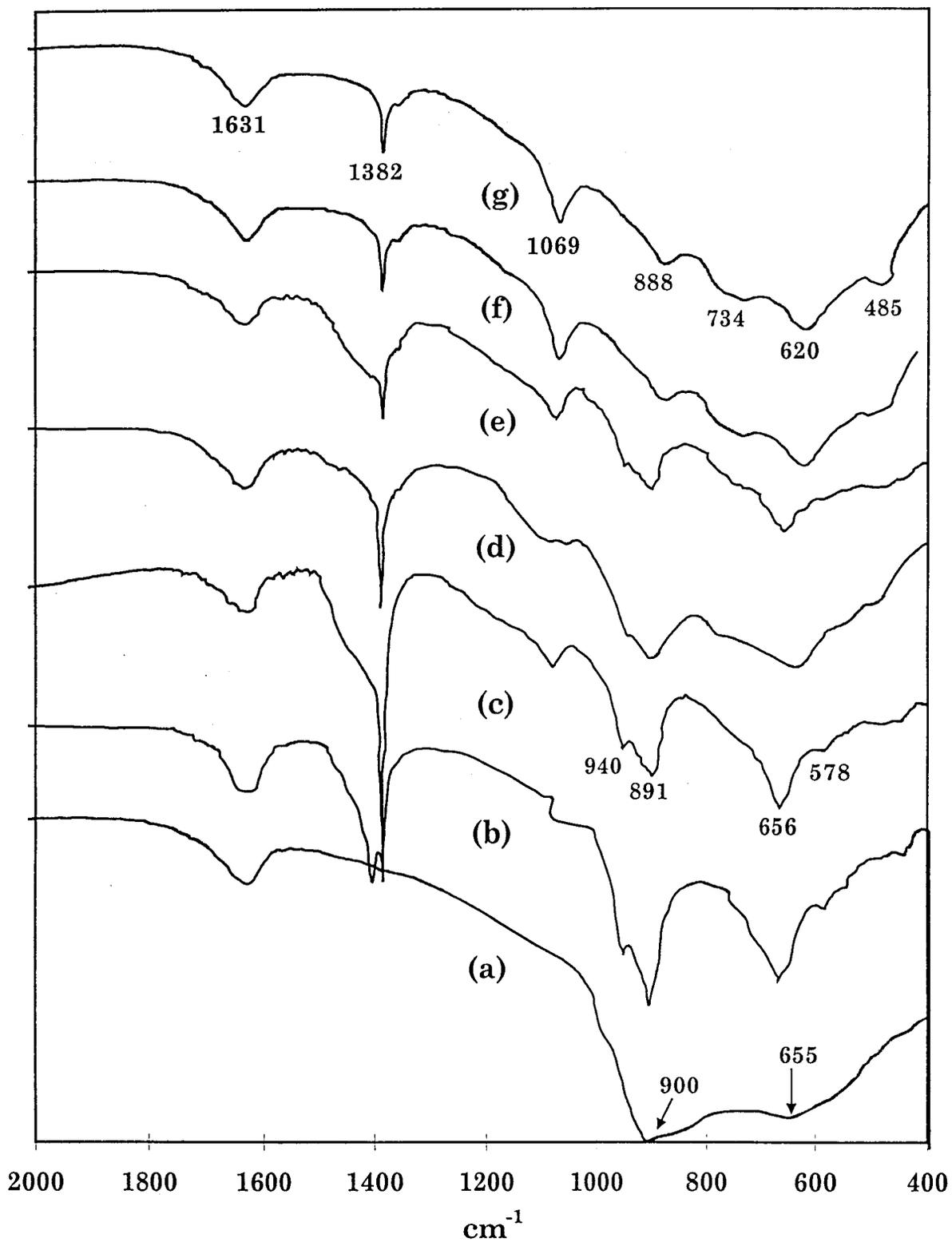
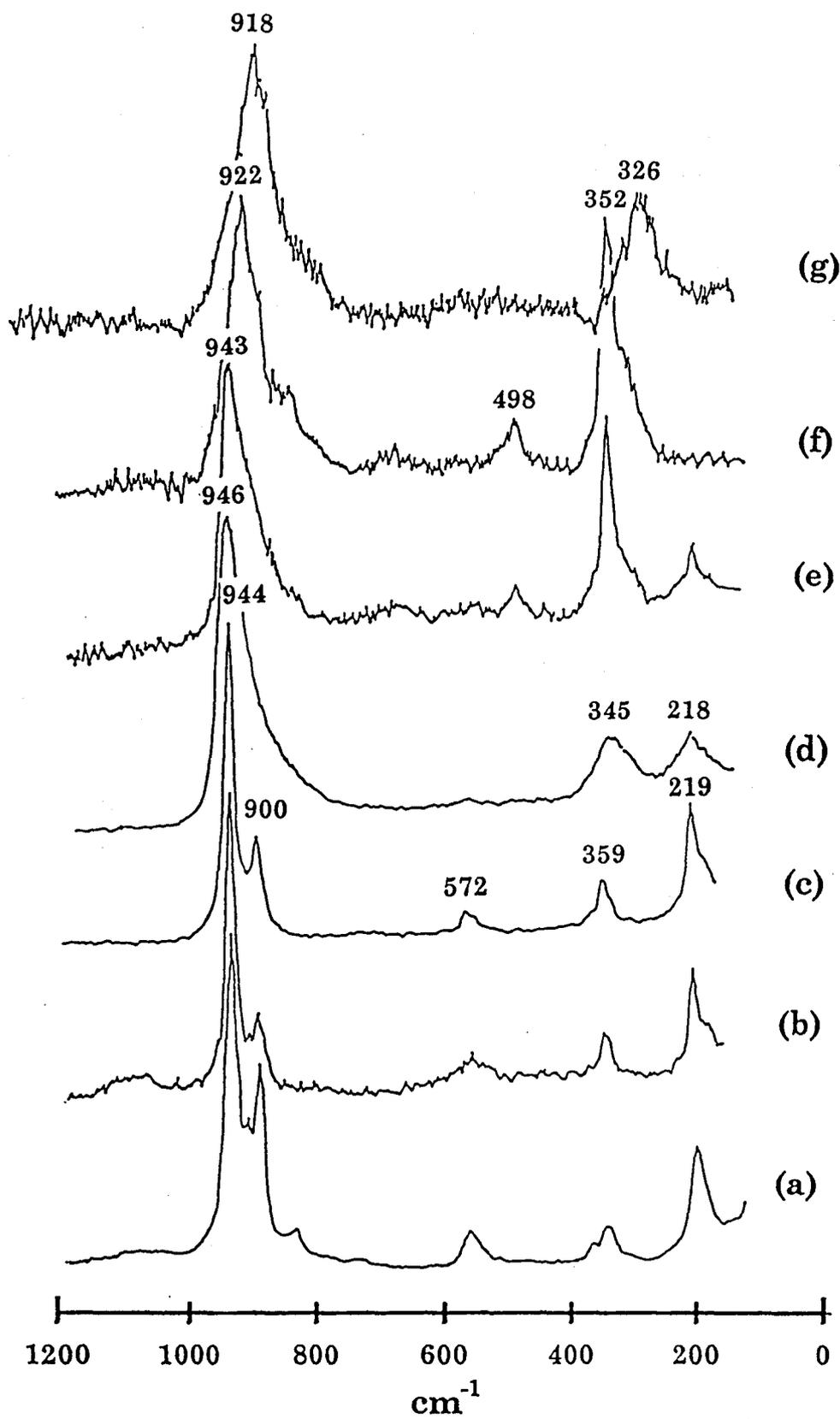


Figure II.22.

Spectres Raman des solides séchés pour différentes teneurs en poids de Mo :
(a) 14Eu, (b) 48,9Al, (c) 40AlB3SI, (d) 29,1AlB3, (e) 10AlB3SI, (f) 8,7AlB3, (g) 7AlB3I



raies sur les spectres Raman pour nos solides séchés ou calcinés aux teneurs intermédiaires on constate qu'elle correspondent davantage à celles du sel d'Anderson d'aluminium.

C.III.1.1.2. Les Solides préparés par incorporation

Pour les solides préparés par incorporation du molybdène, à faible teneur en Mo, on obtient le spectre IR de la boehmite (**Fig.II.21.(f)**), avec la bande à 1070 cm^{-1} qui correspond aux modes de déformation Al-OH, tandis que les trois autres bandes à 760 cm^{-1} , 620 cm^{-1} , 480 cm^{-1} sont dues aux vibrations Al-O (**71**). On constate également la présence d'une raie vers 888 cm^{-1} , qui peut correspondre à une vibration du type $\text{O}(\text{Mo})_2$. Lorsque la teneur en Mo augmente (**Fig.II.21.(b)** et **(d)**), on observe alors une diminution de l'intensité de la raie à 1070 cm^{-1} qui caractérise l'état de cristallisation de la boehmite (**60**), voir sa disparition. Une diminution de l'intensité des bandes correspondant aux vibrations d'élongation Al-O, et l'apparition de nouvelles bandes à 940 , 890 , 650 , 575 cm^{-1} que l'on attribue au composé $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ a également lieu.

Aux teneurs supérieures à 30% en poids de Mo, le spectre LRS est semblable à celui du sel d'Anderson d'aluminium (**Fig.II.22.(b)**). Aux faibles teneurs on observe les raies à 352 cm^{-1} et 498 cm^{-1} qui caractérisent une structure boehmitique (**69**) (**Fig.II.22.(f)**), ainsi que l'entité tétraédrique isolée. Aux teneurs intermédiaires le spectre présente des similitudes avec celui du sel d'Anderson d'aluminium en solution (**Fig.II.22.(d)**).

C.III.1.1.3. Les Solides préparés par imprégnation sur gel d'alumine séché

Afin de cerner davantage la nature de l'adsorption des espèces molybdéniques à la surface du support, des imprégnations ont été effectuées sur des gels d'alumine séchés de structure boehmitique.

L'analyse IR de ces solides a donné des résultats identiques à ceux obtenus pour les solides préparés par incorporation. Aux faibles teneurs (**Fig.II.21.(g)**), on observe essentiellement les raies caractéristiques de la structure boehmitique, mais on note aussi la présence d'une raie de faible intensité à 888 cm^{-1} attribuable aux vibrations des liaisons de type $\text{Mo}(\text{O}_2)_t$. Lorsque la teneur en Mo croît, le spectre évolue vers celui du sel d'Anderson d'aluminium (**Fig.II.21. (c)** et **(e)**).

Les résultats obtenus par spectroscopie Raman confirment ceux obtenus par analyse IR : présence de la structure boehmitique aux faibles teneurs avec la raie à 352 cm^{-1} et 498 cm^{-1} (**Fig.II.22.(e)**) et apparition du spectre Raman caractéristique

du sel d'Anderson d'aluminium pour des teneurs correspondant à la formation de composés massique type MoO_3 sur les solides calcinés à 500°C (**Fig.II.22.(c)**). Pour le reste, on note une évolution classique, avec la présence d'espèces tétraédriques aux basses teneurs (spectre identique à **Fig.II.22.(f)**), et ensuite lorsque la teneur croît, l'apparition du spectre généralement attribué aux espèces polymolybdates (spectre identique à **Fig.II.22.(e)**) mais présentant de grandes similitudes avec celui du sel d'Anderson d'aluminium en solution.

C.III.1.1.4. Imprégnation de sel d'Anderson d'aluminium

La similitude entre les spectres Raman obtenus pour les solides séchés quelle que soit la méthode de préparation pour des teneurs en poids de Mo inférieure à l'apparition de MoO_3 massique sur les solides calcinés et celui du sel d'Anderson d'aluminium en solution, nous a conduit à envisager des imprégnations de ce composé sur une alumine. La faible solubilité de ce sel dans l'eau n'a pas permis d'aller au delà de 4% en poids de Mo par imprégnation à sec sur l'alumine Al_2O_3 et ce en effectuant une double imprégnation. Les solutions d'imprégnation ont été préparées à pH naturel et à pH égal à 3.

Les spectres Raman enregistrés pour ces solides à l'état humide, séché et calciné sont présentés **Figure II.23.** Les spectres des solides séchés ou calcinés sont similaires à ceux obtenus pour des catalyseurs commerciaux de teneurs identiques. Mais les spectres obtenus pour les solides humides ne sont pas identiques à celui du sel d'Anderson d'aluminium en solution. L'alumine ayant un pouvoir basique fort, le sel d'Anderson d'aluminium est partiellement ou totalement décomposé. Ne sachant pas si on a réellement réussi à imprégner ce composé, il n'est pas possible de conclure que les spectres des échantillons séchés et calcinés correspondent à un solide sur lequel se serait directement fixé à la surface de l'alumine l'entité $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ ou $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{9-}$.

C.III.1.2. Etude DRX

Des solides préparés par imprégnation sur boehmite, pour des teneurs allant de 10% à 50% en poids de Mo ont été analysés par DRX (**Figure II.24.**). Pour les faibles teneurs, le diffractogramme caractérise la structure boehmitique (**fig.II.24.(a)**). Quand la teneur en Mo croît, les pics s'élargissent, et au delà de 30% en poids en Mo on obtient un mélange d'un composé amorphe avec un composé assez bien cristallisé (**fig.II.24.(b) et (c)**) caractérisé par des pics à $8,2^\circ$, $11,6^\circ$, 15° , $16,6^\circ$, $17,2^\circ$, soit aux mêmes positions que pour le diffractogramme du sel d'anderson d'aluminium

Figure II.23.

Spectres Raman des solides préparés par double imprégnation de sel d'Anderson d'aluminium sur alumine (AIB3) : (a) humide pH=3, (b) humide pH=5, (c) séché pH=3, (d) séché pH=5, (e) calciné pH=5

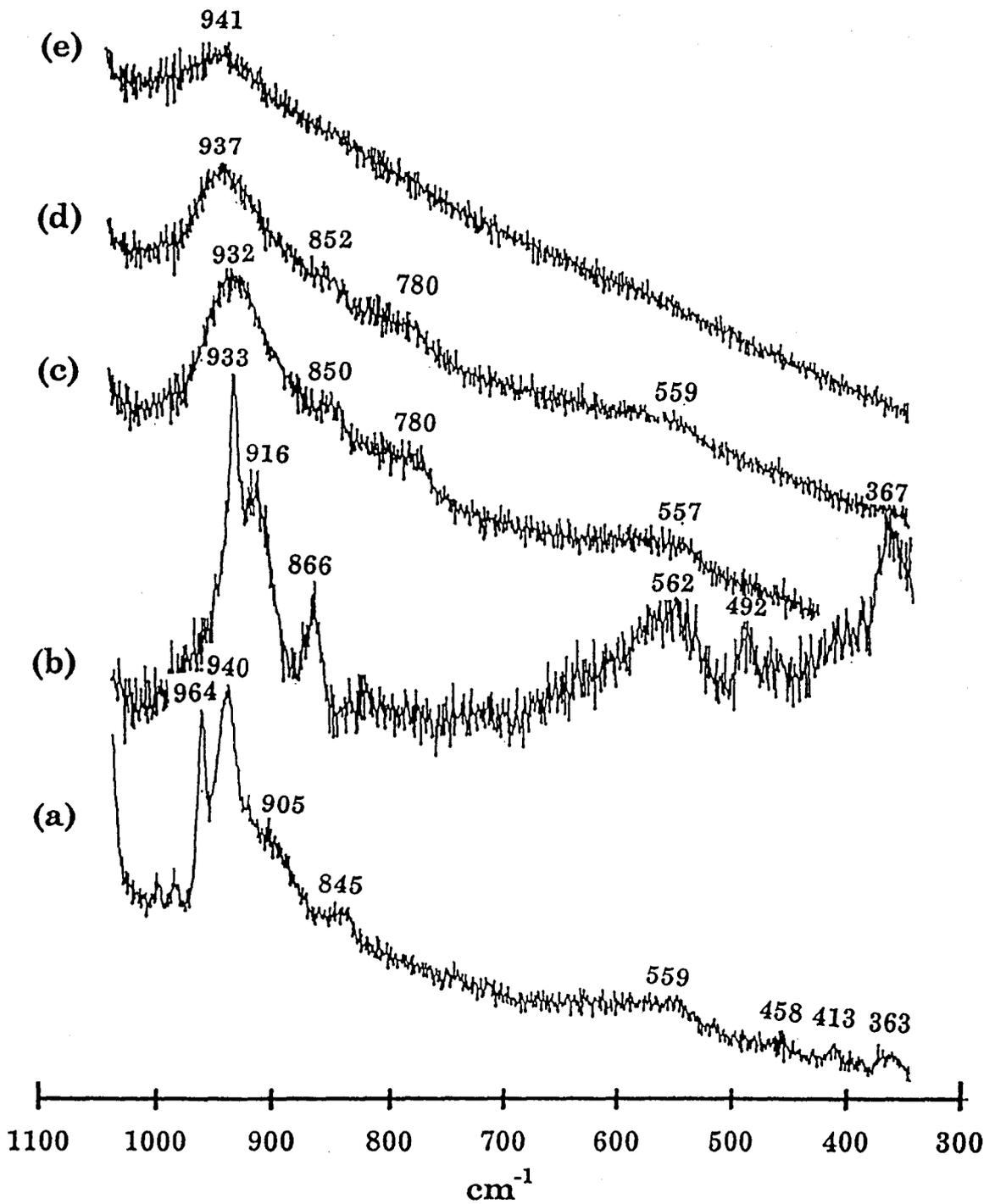
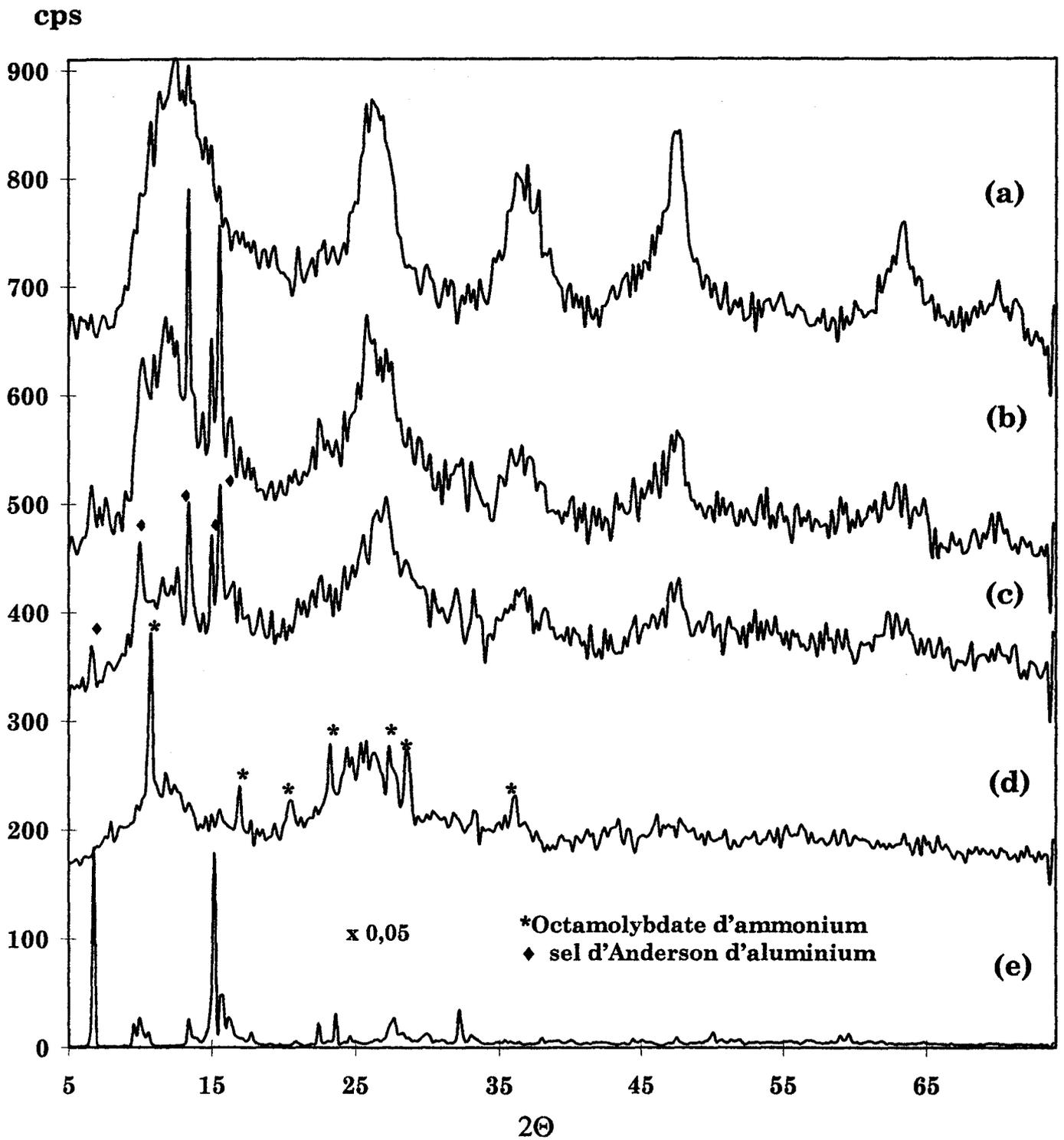


Figure II.24.

Diffractogrammes des solides séchés pour différentes teneurs en Mo :

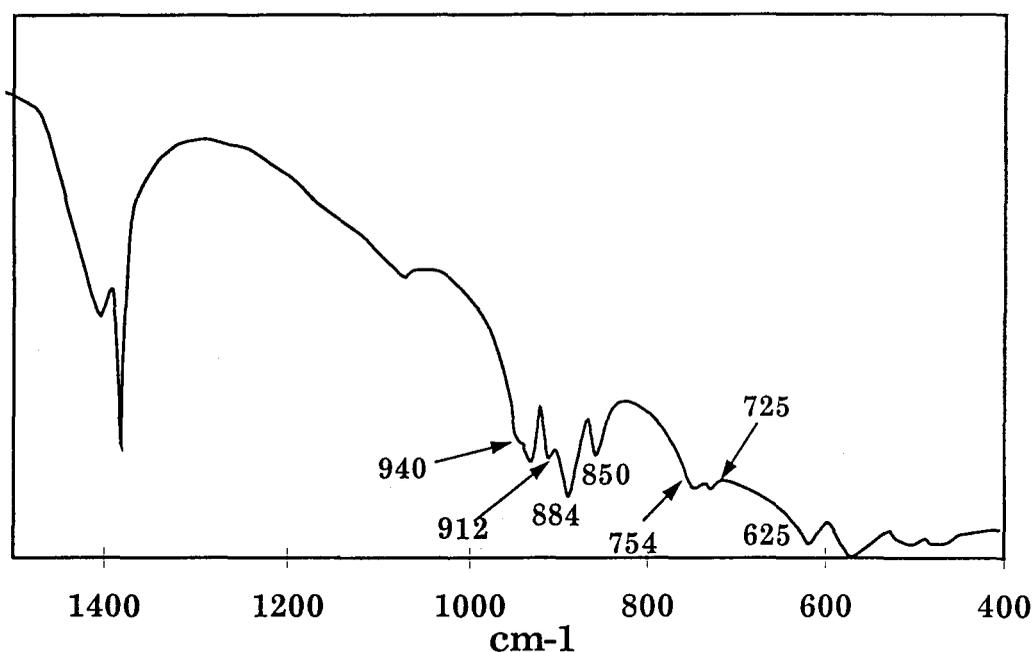
(a) 10AlB3SI, (b) 30AlB3SI, (c) 40AlB3SI, (d) 50AlB3SI (e) sel d'Anderson d'aluminium



(fig.II.24.(e)) mais qui diffèrent par les intensités (notamment, la raie de plus forte intensité pour le sel d'anderson d'aluminium, n'est pas la plus intense sur les diffractogrammes des solides).

Pour le solide 50AlB3SI, on observe les principales raies de diffraction de l'octamolybdate d'ammonium (fig.II.24. (d)). Ce résultat nous a amené à enregistrer son spectre IR qui est reporté sur la Figure II.25.. Il caractérise en effet l'octamolybdate d'ammonium plus ou moins hydraté. Pour une teneur aussi importante, on précipite donc obligatoirement un polymolybdate .

Figure II.25.
Spectre IR du solide 50AlB3SI



C.III.2. Discussion

Les analyses physico-chimiques révèlent qu'aux teneurs auxquelles apparaissent les composés massiques sur les solides calcinés, on a le spectre du sel d'Anderson d'aluminium quelle que soit la série de solides étudiée. Aux très faibles teneurs, la faible quantité de molybdène, la plus faible acidité de la solution et le pouvoir tampon du support, ne permettent pas la formation d'un composé de structure proche de celle de l'hétéropolyanion. On observe donc la formation d'espèces

tétraédriques en interaction avec le support. D'après la littérature, aux teneurs correspondant à la formation d'espèces polymolybdates, on constate que le spectre Raman obtenu présente de grandes similitudes avec celui du sel d'Anderson d'aluminium en solution, c'est à dire d'entités $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ isolées. On propose donc qu'à ces teneurs le molybdène se présente sous la forme d'espèces isolées de type Anderson. En effet Clause et al. (31-34) précisent que même à un pH voisin du P.I.E. de l'alumine on a dissolution d'aluminium ; on peut donc avoir formation d'un composé mixte Mo-Al identique au sel d'Anderson en solution. Ce composé en faible concentration reste bien dispersé et plus ou moins en interaction à la surface de l'alumine lors de l'étape de séchage et de calcination. La diminution de pH lorsque la teneur en Mo croît permet d'être dans le domaine de stabilité du sel d'Anderson. Aux fortes teneurs en Mo, l'acidité de la solution et la forte concentration en molybdène favorisent la formation du sel d'Anderson d'aluminium. Sa plus forte concentration en solution qu'aux teneurs intermédiaires favorise sa précipitation, notamment lors de l'étape de séchage sous la forme de sel d'Anderson d'aluminium solide interagissant peu avec la surface de l'alumine. On peut rapprocher ce résultat des travaux de Van Veen et al. (16) qui avaient constaté la formation d'un précipité sur l'alumine à forte teneur en Mo avec augmentation du pH attribué à l'espèce $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{6-}$. Ils ont observé un spectre Raman que nous attribuons à la formation de $(\text{NH}_4)_3(\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)$ qui de la même manière en emprisonnant six hydrogènes dans sa structure induit une augmentation du pH. Le sel d'Anderson cristallin formé aux fortes teneurs en Mo va se transformer en MoO_3 massique et en molybdate d'aluminium lors de la calcination à 500°C .

D CONCLUSION

Les nouvelles méthodes de synthèse par voie sol-gel ont permis de préparer des alumines de grandes aires spécifiques. Ainsi, il a été possible de déposer jusqu'à 24% en poids de Mo, tout en gardant une bonne dispersion, soit une teneur bien supérieure à celle obtenue sur une alumine commerciale. Dans le cas des solides préparés par incorporation, l'ajout d'HMA lors de la synthèse du gel d'alumine modifie les caractéristiques texturales de l'alumine obtenue par rapport à l'alumine seule. On obtient ainsi des alumines de grandes aires spécifiques, ce qui permet de garder une bonne dispersion du molybdène déterminée par SPX et Raman jusqu'à 30% en poids en Mo. Compte tenu des aires spécifiques obtenues pour les différentes méthodes de préparation, on a au maximum 5,5 atMo/nm² à la limite de bonne dispersion ce qui correspond aux valeurs les plus élevées obtenues sur les solides de type Mo/Al₂O₃ dans la littérature. Pour les séries XA1 et XA1A1, l'incorporation du molybdène induit la formation d'une alumine peu stable, à l'inverse de la série XA1B3.

Dans tous les cas, les espèces observées sur ces solides sont identiques à celles caractérisées dans la littérature pour ce type de solide, seules changent les teneurs auxquelles elles apparaissent. La variété des méthodes de préparation ne permet donc pas de changer radicalement le type d'espèces présentes dans le solide, ni de modifier considérablement la limite de bonne dispersion exprimée en atMo/nm².

Compte tenu de la similitude des espèces présentes par imprégnation sur alumine et boehmite, par incorporation ou par coprécipitation, il nous a semblé intéressant d'étudier la nature de la phase oxomolybdate. Les résultats obtenus par spectroscopie Raman et IR sur les solides séchés comparés à ceux obtenus pour notre composé de référence le sel d'Anderson d'aluminium, nous permet de proposer la formation aux teneurs intermédiaires en Mo d'entités du type AlMo₆O₂₄H₆³⁻ bien dispersées, plus ou moins en interaction à la surface de l'alumine. La formation du composé massique qui se dégrade sous la forme de MoO₃ et de molybdate d'aluminium est observée aux fortes teneurs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) (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
- (2) A. Iannibello, F. Trifiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 413, 293, 1975
- (3) Y. Sasaki, I. Lindquist, L.G. Sillen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9, 93, 1959
- (4) 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
- (5) H. Vivier, thèse d'état, Besançon, 1978
- (6) G.A. Tsigdinos, "Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten", ed: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New-York, 1978
- (7) L.C.W. Baker, G. Forster, W. Tan, F. Scholnick and T. P. McCutcheon, "Heteropoly 6-Molybdates : Formula, Acid, Structural Considerations", 77, 2136-2142, 1954
- (8) J.S. Anderson, *Nature*, 850, 1937
- (9) B.F. Ivanov-Emin, L.A. Filatenko, S. Ol'gin Kin'ones, et G.Z. Kaziev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 23 (9), 1978
- (10) L.A. Filatenko, B.N. Ivanov-Emin, S. Ol'gin Kin'ones, B.E. Zaitsev, V.I. Ivlieva, et A.I. Ezhov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 18 (3), 1973
- (11) A. Perloff, *Inorg. Chem.*, 9, 10, 1970
- (12) H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 17, 31, 1978
- (13) K. Wefers, C. Mistra, "Oxides and Hydroxides of Aluminium", Alcoa Laboratories, 1987
- (14) W.S. Millman, M. Crespin, A.C. Cirillo J.R., S. Abdo, W. Keith Hall, *J. Catal.* 60, 404, 1979
- (15) A. Iannibello, S. Marengo, F. Trifiro and P.L. Villa in "2nd International Symposium on Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts." Louvain La Neuve, Belgium, 1978
- (16) J.A.R. Van Veen and P.A.J.M. Hendricks, *Polyedron* 5, 75, 1986
- (17) H. Jeziorowski and H. Knözinger, *J. Phys. Chem.*, 83, 1166, 1979
- (18) A. Iannibello and P.C.H. Mitchell, in "2nd International Symposium on Scientific Basis for the preparation of heterogeneous catalysts" Louvain La Neuve, Belgium, 1978
- (19) J.A.R. Van Veen, H De Wit, C.A. Emeis and P.A.J.M. Hendricks, *J. Catal.*, 107, 579, 1987
- (20) N. Yamaga, Y. Owada, S. Okasaki, K. Tanabe, *J. Catal.*, 47, 358, 1977
- (21) (a) L. Wang, W.K. Hall, *J. Catal.*, 66, 251, 1980

-
- (b) L. Wang, W.K. Hall, *J. Catal.*, 77, 232, 1982
- (22) S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, E. Payen, H. Toulhoat and Y. Jacquin, *Appl. Catal.*, 7, 91, 1983
- (23) C.V. Caceres, L.G. Fierro, A.L. Agudo, M.N. Blanco and H.J. Thomas, *J. Catal.*, 95, 501, 1985
- (24) M. Houalla, C.L. Kibby, L. Petrakis and D.M. Hercules, *J. Catal.*, 83,
- (25) N.P. Luthra and W.C. Cheng, *J. Catal.*, 107, 154, 1987
- (26) H. Knozinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17, 31, 1978
- (27) P. Sarrazin, S. Kasztelan, E. Payen, J.P. Bonnelle and J. Grimblot, *J. Phys. Chem.*, 97, 5954-5961, 1993
- (28) F.M. Mulcahy, M.J. Fay, A. Proctor, M. Houalla, D.M. Hercules, *J. Catal.*, 124, 231, 1990
- (29) C.T.J. Mensch, J.A.R. Van Veen, B. Van Wingerden, M.P. Van Dijk, *J. Phys. Chem.*, 92, 4961, 1988
- (30) J.A.R. Van Veen, P.A.J.M. Hendricks, E.J.G.M. Romers and R.R. Andréa, *J. Phys. Chem.*, 94, 5275, 1990
- (31) J.B. d'Espinose de la Caillerie, C. Bobin, B. Rebours et O. Clause, Sixième symposium internationale de Louvain-La-Neuve (Belgique), 169-184, Sept 5-8, 1994
- (32) J.L. Paulhiac et O. Clause, *J. Amer. Chem. Soc.*, 115, 1993
- (33) J. B. d'Espinose de la Caillerie, M. Kermarec et O. Clause, *J. Amer. Chem. Soc.*, 117, 11471-11481, 1995
- (34) J. B. d'Espinose de la Caillerie et O. Clause, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 101, 1321-1330, 1996
- (35) O.I. Goncharova, G.K. Boreskov, T.M. Yurieva, E.N. Yurchenko et N.N. Boldiera, *React. Kinet. Katal. Lett.* 16, 4 (349), 1981
- (36) A. Spozhakina, S. Damyanova, V. Sharkova, D. Shopov, T. Yrrieva, *Proc. VIth Int. Symp. Heterogeneous Catalysis, Sofia, part 1*, 503, 1987
- (37) N. Spanos and A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, 147, 57-71, 1994
- (38) J. Leyer, M.I. Zaki, and H. Knözinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 4775-4780, 1986
- (39) E. Payen, J. Grimblot, and S. Kasztelan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 6642, 1987
- (40) J. Grimblot, Thèse d'Etat, LILLE, (1977)
- (41) P. Dufresne, Thèse Docteur-Ingénieur, LILLE, (1981)
- (42) H. Praliaud "The 2th International Climax Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum", 1976
- (43) J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, *J. Catal.*, 15, 174, 1969

-
- (44) J. Medema, C. Van Stam, V.H.J. de Beer, A.J.A. Konings, D.G. Konings Berger, *J. Catal.*, 53, 386, 1978
- (45) E. Payen, J. Barbillat., J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, 85, 2344, 1981
- (46) E. Payen, Thèse d'état, Lille n°603, 1983
- (47) D.S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, and I.E. Wachs, *J. Catal.*, 136, 539-553, 1992
- (48) C.P. Cheng, G.L. Schrader, *J. Catal.*, 60, 276, 1979
- (49) M. Del Arco, S.R.G. Carrazan, V. Rives, *Spectr. Lett.*, 25 (1), 73, 1992
- (50) H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijima, *J. Catal.*, 138, 746, 1992
- (51) J.C. Edwards, R.D. Adams, P.D. Ellis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 112, 8349, 1990
- (52) P. Blanchard, Thèse de doctorat, LILLE, 1995
- (53) R. Thomas, F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer, *J. Catal.*, 61, 559, 1980
- (54) P. Chiplunker, N.P. Martinez, P.C.H. Mitchell, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90, 1319, 1981
- (55) G.C.A. Schuit, B.C. Gates, *AIChE J.*, 19, 417, 1973
- (56) F.E. Massoth, *J. Catal.*, 30, 204, 1973
- (57) W.K. Hall, F.E. Massoth, *J. Catal.*, 34, 41, 1974
- (58) S. Kasztelan, Thèse Docteur-Ingénieur, LILLE, n° 349, 1984
- (59) W.K. Hall "The 4th Climax International Conference of Chemistry and Uses of Molybdenum", 1982
- (60) H. Weigold, *J. Catal.*, 34, 41, 1974
- (61) K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai et M. Miwa, *polyhedron*, 6 (2), 213-218, 1987
- (62) C. I. Cabello, I. L. Botto et H. J. Thomas, *Thermochimica Acta*, 232, 183-193, 1994
- (63) I.L. Botto, A.C. Garcia et H.J. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, 53 (8), 1075-1080, 1992
- (64) Y. Okamoto, T. Gomi, Y. Mori, T. Imanaka, S. Teranishi, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 22 (3-4), 417-420, 1983
- (65) A. M. Maitra, N. W. Count, D. L. Trimm, *Appl. Catal.*, 48, 187-197, 1989
- (66) E. Ponthieu, thèse de doctorat, LILLE, 1995
- (67) S. Colque, E. Payen, P. Grange, *J. Mater. Chem.*, 4 (8), 1343-1348, 1994
- (68) N.Giordano, J.C.J. Bart, A. Vaghi, A. Castellan, et G. Martinotti, *J. Catal.*, 36, 81-92, 1975

-
- (69) R.C.T. Slade, J.C. Southern, I.M. Thompson, *J. Mater. Chem.*, 1 (5), 875-879, 1991
- (70) P. Blanchard, C. Mauchassée, E. Payen, J. Grimblot, O. Poulet, N. Boisdron, R. Loutaty, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91, 1037-1049, 1995
- (71) A. B. Kiss, G. Keresztury et L. Farkas, *Spectrochimica acta*, 36A, 653-658, 1980

CHAPITRE III
NOUVELLES SYNTHÈSES DE
CATALYSEURS $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:
CARACTÉRISATIONS ET TESTS
CATALYTIQUES

A.I. Introduction

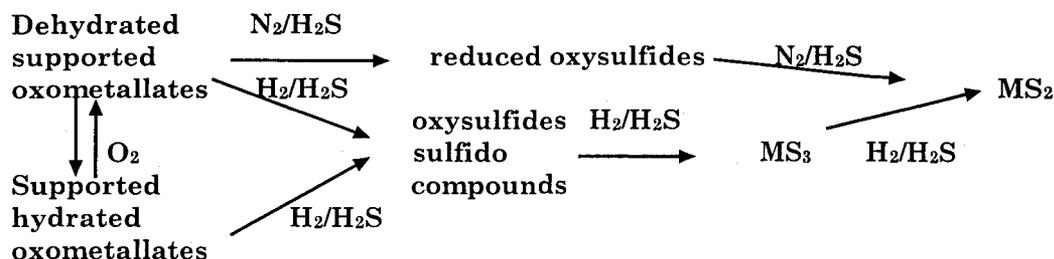
La phase active, constituée de nanocrystallites de MoS₂ dispersés, est généralement obtenue par sulfuration du précurseur oxyde MoO₃/Al₂O₃. La procédure de sulfuration la plus classique consiste à maintenir le catalyseur sous un flux H₂/H₂S (90/10) à une température donnée (350°C à 400°C) pendant trois ou quatre heures. En Laboratoire, le diméthylsulfure (DMDS) qui se décompose vers 250°C pour donner H₂S peut-être également utilisé. Dans les unités industrielles, le catalyseur est directement sulfuré par la charge pétrolière soufrée à laquelle peut-être ajouté un agent sulfurant en très petite quantité (souvent DMDS). Des sulfures de molybdène peuvent également être obtenus par décomposition de tétrathiomolybdate d'ammonium (ATTM). Certains auteurs (1-3) ont d'ailleurs imprégné de l'alumine avec de l'ATTM afin d'obtenir un solide « présulfuré ». De plus, il a été constaté qu'il pouvait y avoir formation d'ATTM lors de la sulfuration des précurseurs oxydes (4), d'où l'intérêt de son utilisation directement comme précurseur. L'ATTM est généralement synthétisé à partir d'HMA ou de molybdate de sodium (5). Ce solide peut être activé thermiquement sous hélium, sous H₂ ou sous un mélange H₂/H₂S, afin d'obtenir un solide sulfuré du type MoS₂/Al₂O₃.

A.II. La sulfuration

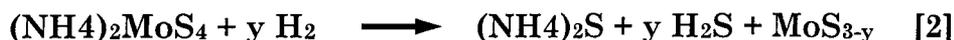
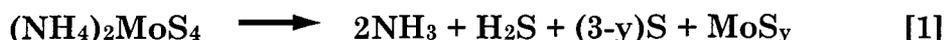
La Figure III.1. décrit les intermédiaires (identifiés par spectroscopie Raman) formés lors du processus de sulfuration des précurseurs oxydes (6). Ce processus est complexe et dépend de la température, de l'état d'hydratation initial de la phase oxomolybdate supportée et de la composition du mélange sulfurant. Toutefois le composé obtenu lors des sulfurations les plus classiques de la phase oxomolybdate dispersé est toujours le disulfure de molybdène (7). La plupart des auteurs sont d'accord pour dire qu'on obtient généralement un très bon taux de sulfuration (8,9).

Figure III.1

Intermédiaires formés lors de la sulfuration de polyoxometallates supportés sur alumine (M= Mo,W) (6)



Dans le cas des solides présulfurés préparés avec de l'ATTM, la phase active est obtenue par décomposition sous hélium [1] ou hydrogène [2] suivant les réactions (2) :



A.III. Propriétés structurale de MoS₂

La molybdénite MoS₂ cristallise dans une structure feuilletée avec une faible liaison de Van Der Waals entre les feuillets, empilés selon l'axe c. Chaque feuillet peut-être décrit par un plan d'atomes du métal à symétrie hexagonale compacte compris entre deux feuillets semblables d'atomes de soufre, décalés de telle sorte que chaque atome de molybdène soit au centre de six atomes de soufre disposés aux sommets d'un prisme triangulaire (10) (Figure III.2.). On distingue les plans de base des plans de bord qui interrompent la structure. Les plans basaux sont inertes chimiquement car les atomes de soufre les constituant ont chacun trois liaisons avec des cations molybdène et ont ainsi complété leur couche 3s² 3p⁶, alors que les atomes de soufres des plans frontaux ont moins de trois liaisons avec le molybdène et sont coordinativement insaturés. Ainsi, pour se stabiliser, les feuillets de MoS₂ auront tendance à perdre des atomes de soufre des plans de bords ou à accroître leur taille. Il a été montré qu'aux températures auxquelles ont lieu les réactions (vers 673 K), la neutralité électrique est plutôt

A.IV. Catalyseurs MoS₂/Al₂O₃

A.IV.I. Description de la phase sulfure

L'examen par microscopie électronique du précurseur oxyde après sulfuration, révèle la présence de nanocrystallites de MoS₂, visualisés sous la forme de tirets noirs qui correspondent à l'image de la longueur des feuillets en position de diffraction. Chaque tiret correspond à un feuillet élémentaire (2 plans de soufre et un plan de molybdène) (11) (Figure III.3.). La taille et l'empilement de ceux-ci dépendent de divers paramètres tels que la procédure de sulfuration, et en particulier la température et la durée de sulfuration, ainsi que de la teneur en Mo. Pour les solides préparés classiquement, par sulfuration du précurseur oxyde, l'empilement moyen n'excède pas deux feuillets élémentaires tandis que leur longueur est en moyenne de 30Å (12). Cependant, il existe un débat quant à la signification des informations structurales obtenues par cette méthode analytique. Récemment, à partir d'une étude semi-quantitative de clichés MEHR, Eijsbouts et al. (13) ont émis l'hypothèse que les entités visualisées en MEHR n'étaient pas représentatives de l'ensemble des entités actives. Ils considèrent que la grande majorité du molybdène est présent sous forme de petits ilots de sulfure de molybdène (de l'ordre de trois atomes) qui ne sont pas détectables par microscopie. L'activité serait donc corrélable, d'après ces auteurs, à une entité molybdène-soufre très dispersée et donc très accessible aux réactifs mais non visible par cette technique. D'autre part, on note que dans le cas de l'utilisation d'un précurseur soufré proche de l'ATTM, c'est à dire (NH₄)₂[Mo₃^{IV}S₁₃], l'obtention d'une phase identique à celle des précurseurs oxydes, mais avec des feuillets de MoS₂ sensiblement plus longs et plus empilés, a été obtenue pour une imprégnation sur une alumine commerciale (14). Enfin, il est important de préciser que l'oxyde tridimensionnel MoO₃ est difficilement sulfurable et conduit lors de cette étape à la formation de gros nodules, dont le cœur est mal sulfuré (17) et dont la structure, mal définie, est bien visible en microscopie électronique (15). 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. Par contre, l'utilisation de précurseurs de type thioanions permet de limiter fortement la présence d'oxygène sur les catalyseurs sulfurés (3) et la formation de nodules mal sulfurés aux fortes teneurs.

Sur les catalyseurs supportés préparés à partir des précurseurs oxydes, la position des feuillets par rapport au support a été l'objet de nombreux débats. Il est difficile à l'heure actuelle de préciser si tous les feuillets sont parallèles ou

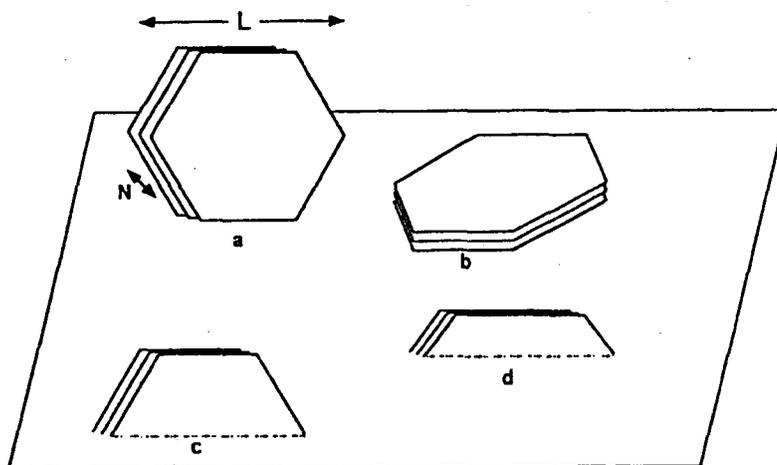
Figure III.3.
Cliché MEHR d'un catalyseur $\text{Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$



liés par les bord à la surface des cristallites d'alumine (16-18) (Figure III.4.). Il semble que suivant la température de sulfuration, l'orientation de ces plaquettes par rapport au support varie (7). Aux basses températures de sulfuration, l'interaction molybdène-support se fait par des atomes de molybdène du feuillet liés au support via des liaisons Mo-O-Al et le cristallite est alors orienté parallèlement au support. Une sulfuration à des températures de plus en plus élevées conduit à briser ces liaisons Mo-O-Al, provoquant ainsi une orientation à 90° des plans de base MoS_2 , ceci en raison de la grande réactivité des plans frontaux. Par la suite, à des températures très élevées, les cristallites s'orientent parallèlement au support quand les liaisons Mo-O-Al des plans frontaux sont rompues, et on constate également un empilement des pavés de MoS_2 probablement parce que les liaisons résiduelles avec le support sont rompues.

Récemment, Faye et al. (19) ont montré par modélisation moléculaire que quelle que soit la surface du support, une orientation d'un pavé de MoS₂ parallèle à la surface du support est plus stable qu'une orientation perpendiculaire à celle-ci.

Figure III.4.
Différentes orientations possibles des cristallites de MoS₂
sur la surface de l'alumine



Cependant plus l'empilement est important et moins la différence est grande entre ces deux positions. 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(20,21).

A.IV.2. Nature des sites actifs

Différents types de sites actifs ont été discutés dans la littérature :

- Les paires de soufre S₂⁻ (22), localisés sur les plans de bord des cristallites de MoS₂. Leur présence peut venir d'une décomposition incomplète de la phase MoS₃ en MoS₂ lors du processus de sulfuration. Néanmoins, aucun élément décisif ne permet d'affirmer que les paires d'ions résiduelles jouent le rôle catalytique prépondérant.
- Les espèces de type SH (23-25), dont l'existence est souvent invoquée comme participant au site actif, en association avec des lacunes anioniques (23).

- Les lacunes anioniques, souvent mises en jeu dans un bon nombre de mécanismes réactionnels, notamment lors de l'HDS du thiophène, et ce en association avec des groupements sulfhydrils (23,25). Ces lacunes anioniques sont obtenus par un traitement sous H_2 , du solide sulfuré, entraînant un départ de sulfures labiles de bord sous la forme d' H_2S (26).

L'ensemble des auteurs s'accordent à dire que les sites actifs se situent principalement sur les bords des feuillets de MoS_2 et non sur les plans de base qui présentent des sulfures peu labiles (27-29). Kasztelan et al.(30) ont déduit à partir de l'allure de la courbe d'activité par gramme de molybdène en fonction de la teneur en molybdène que seuls les atomes de bord par opposition aux atomes de coins (des plans de bords) étaient actifs en HDS du thiophène. Il a également été montré par Brunier et al. (31) que l'adsorption la plus plausible pour la molécule de thiophène correspondait à une position perpendiculaire de cette dernière par rapport au site actif, le soufre étant lié à deux atomes de molybdène d'un plan $\bar{1}010$ du feuillet de MoS_2 . Il faut cependant remarquer que limiter l'activité à la présence d'atomes de bords est en contradiction avec les résultats d'Eijbouts et al. (13), pour qui l'activité est principalement due à la présence de petits îlots associant quelques atomes de Mo à du soufre pour lesquels on ne peut plus parler d'atomes de bords.

A.IV.3. Modèles géométriques : importance de la dimension et de l'empilement des feuillets de MoS_2

Deux modèles géométriques mettent en valeur l'importance de la dimension et de l'empilement des feuillets de MoS_2 :

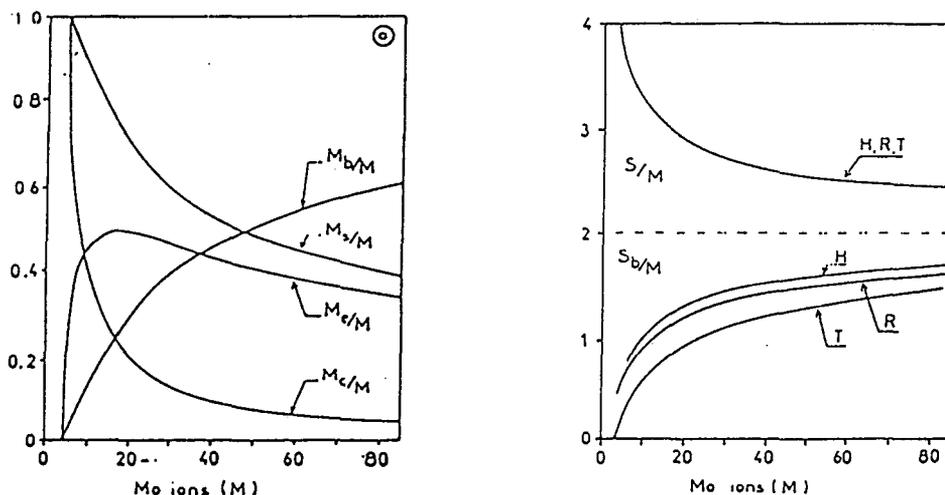
Le modèle géométrique des monofeuillets de disulfure de molybdène de Kasztelan et al. (30), suppose une croissance des cristallites lorsque la teneur en Mo croît. Il montre que le rapport $Mo(\text{bord})/Mo(\text{basal})$ diminue légèrement lorsque le nombre d'atomes de Mo par cristallite est supérieur à 40 (Figure III.5.). La dimension moyenne des feuillets est donc une donnée très importante car elle détermine le nombre d'atomes de molybdène de bord et par conséquent le nombre de sites actifs potentiels.

Figure III.5.

Influence de l'augmentation du nombre d'atomes de molybdène (M) d'un feuillet de MoS₂ rhomboédrique symétrique sur :

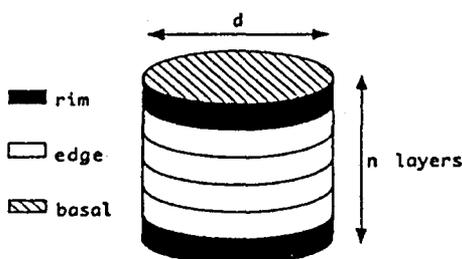
(a) : les rapports M_c/M , M_e/M , M_b/M et M_s/M (avec M_c = atomes de coin, M_e = atomes de bords, $M_s = M_c + M_e$)

(b) : sur la stoechiométrie en soufre (S= totalité des sulfures du feuillet, S_b = soufre des plans de base)



Le modèle de Daage et al. (32), établi à partir de données sur MoS₂ 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 III.6.). On distingue deux types de sites : (a) les sites de bords (edges 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. Selon ce modèle, seuls les « rim sites » participent à l'hydrogénation (HYD) tandis que les deux types de sites participent à l'HDS. On peut donc moduler la sélectivité HDS/HYD en faisant varier l'empilement des feuillets de MoS₂.

Figure III.6.
Modèle du rim-edge



A.V. Conclusion

Cette étude bibliographique met donc en évidence la complexité des systèmes étudiés. Il en ressort que les conditions de préparation des précurseurs oxydes et d'activation influencent fortement les taux de sulfuration obtenus, la nature et la dispersion de la phase sulfure. Il a été montré qu'une phase sulfure bien dispersée composée de mono ou de bifeuillets (mise en évidence par MEHR) est la phase active en HDS. Les sites actifs se situant sur les plans frontaux des feuillets de MoS_2 correspondent à des lacunes anioniques créées par le départ de soufre labiles. La taille optimale des pavés de MoS_2 pour laquelle on a une proportion maximale de sites actifs, est sujet à discussion. Kasztelan et al. (30) proposent que seuls les atomes de bords des pavés de MoS_2 sont actifs en HDS, ce qui correspond à une taille de pavé optimale de l'ordre 20Å comprenant 37 atomes de Mo, alors que Eijbouts et al. (13) suggèrent que l'activité est principalement due à la présence de très petits ilots de sulfure de molybdène. La présence de MoO_3 massique sur les précurseurs oxydes étant néfaste à l'activité, il est important de garder une bonne dispersion du molybdène lorsque la teneur en Mo croît afin d'augmenter l'activité du catalyseur.

Afin de surmonter toutes ces difficultés, il est intéressant de préparer des solides présentant une bonne dispersion de la phase sulfure pour des fortes teneurs en molybdène, ainsi qu'un bon taux de sulfuration. La préparation par la méthode sol-gel semble pouvoir répondre à la première condition, l'utilisation d'un précurseur de molybdène de type thioanion répondant à la seconde condition. D'autre part, l'utilisation d'un précurseur de molybdène soufré peut changer la nature de la phase sulfure présente sur l'alumine, notamment en modifiant la taille et l'empilement des feuillets de MoS_2 . Certaines réactions avec des grosses molécules de haute masse moléculaire (ex : les différents dibenzothiophène) étant limitées par des effets stériques, une augmentation sensible de l'empilement, tout en gardant une bonne dispersion, permettrait de limiter ces effets stériques avec le support.

B. LES METHODES DE PREPARATION

Deux méthodes de préparation ont été utilisées pour l'obtention des catalyseurs $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ à savoir :

- Par sulfuration classique du précurseur oxyde $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$: **méthode I**
- Par sulfuration d'un précurseur présulfuré synthétisé à partir d'ammonium tétrathiomolybdate (ATTM) : **méthode II**

B.I. La méthode I

Les différentes méthodes de préparation du précurseur oxyde sont détaillées dans le chapitre II. La sulfuration du précurseur oxyde est effectuée par un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ dans les proportions 90/10 et sous un débit de 6 l/h. L'hydrogène est purifié des traces d'oxygène par un piège à zéolithe et des traces d'eau par un piège contenant un mélange de carboglace et d'acétone maintenu à -80°C .

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

B.II. La méthode II

B.II.1. Préparation de l'ATTM : $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

La méthode que nous avons adoptée est décrite par Y. Bensimon (33). Elle consiste à traiter l'heptamolybdate d'ammonium dissout dans l'ammoniaque concentrée (0,87 mol/l) par de l'hydrogène sulfuré. Le bilan réactionnel est le suivant :



On a dissout 130g d'heptamolybdate d'ammonium dans 1000 cm^3 d'ammoniaque diluée dans 300 cm^3 d'eau. Puis, on sulfure la solution, qui, dès le début se colore en rouge-orangé, teinte caractéristique du thiosel. Au fur et à mesure de la sulfuration, la solution devient rouge sombre. A ce stade des cristaux de thiomolybdate peuvent déjà apparaître. La réaction complète a lieu

après 2 ou 3h de sulfuration. Le mélange est alors filtré et les cristaux rouges carmin sont rincés à l'alcool éthylique, puis séchés sous azote et conservés dans un dessiccateur à l'abri de la lumière.

B.II.2. Préparation des catalyseurs

L'imprégnation d'une alumine γ par de l'ATTM a déjà été envisagée et n'a pas donné de résultats très intéressants (1,2,14). D'autre part la faible solubilité de l'ATTM dans l'eau demanderait de procéder à des imprégnations successives pour arriver à des teneurs comparables aux catalyseurs commerciaux. Cette méthode de préparation n'a donc pas été retenue. Il a donc été décidé de procéder de façon similaire aux synthèses par méthode sol-gel avec incorporation du précurseur lors de la préparation du gel d'alumine (cf chap.II), dans le cas présent l'ATTM remplaçant l'AHM, afin d'obtenir un solide présulfuré. Deux séries de solides ont été préparées, correspondant à l'alumine préparée sans complexant (Al) et à l'alumine préparée avec le 1,3-butanediol pour le rapport C=3 (AlB3). La nomenclature choisie est identique à celle des catalyseurs oxydes correspondant, la lettre T précisant qu'il s'agit de solide préparés avec l'ATTM comme précurseur et non l'AHM. On aura donc :

Les séries **XAIT** et **XAlB3T** : X correspondant à la teneur en molybdène, Al et AlB3 aux types d'alumine préparées et T au précurseur présulfuré l'ATTM.

C. CARACTERISATIONS PHYSICOCHEMIQUES

Les solides synthétisés par les méthodes de préparation décrites ci-dessus, ont été analysés par différentes techniques, afin d'obtenir des informations structurales et texturales.

C.I. Les solides synthétisés par la méthode I

C.I.1. Résultats

Ces solides ont été caractérisés après sulfuration.

C.I.1.1. Surface spécifique :

Les analyses ont été effectuées après sulfuration. Les valeurs obtenues sont reportés dans le **Tableau III.1.** et sont comparées à celles obtenues pour les précurseurs oxydes. Quelle que soit la série envisagée, on observe une diminution de l'aire spécifique après activation. La variation la plus importante a lieu pour les échantillons des séries XAl et XAlA1. Les aires spécifiques restent cependant élevées après la sulfuration.

Tableau III.1.

Comparaison des surfaces spécifiques des solides des séries XAIB3, XAIB3I, XAIA1 et XAI obtenues avant et après sulfuration

Séries % Mo	Surface spécifique oxyde (S ₁) m ² /g	Surface spécifique sulfure (S ₂) m ² /g	(S ₁ -S ₂)/S ₁ %
XAIB3			
8,7	451	434	3,8
10	582	507	13
18,5	549	442	19,5
29,1	430	390	9,3
42	173	117	32,4
56	38	29	23,7
XAIB3I			
18,8	342	263	23,1
21,7	242	240	1
XAIA1			
10,9	550	288	47,6
28,9	366	161	56
XAI			
18	536	402	25
28,7	392	222	43,4
48,9	145	115	20,1

C.I.1.2. Etude par SPX

Les analyses par SPX ont été réalisées sur les catalyseurs sulfurés afin de déterminer le taux de sulfuration des catalyseurs et la dispersion du molybdène par rapport au support.

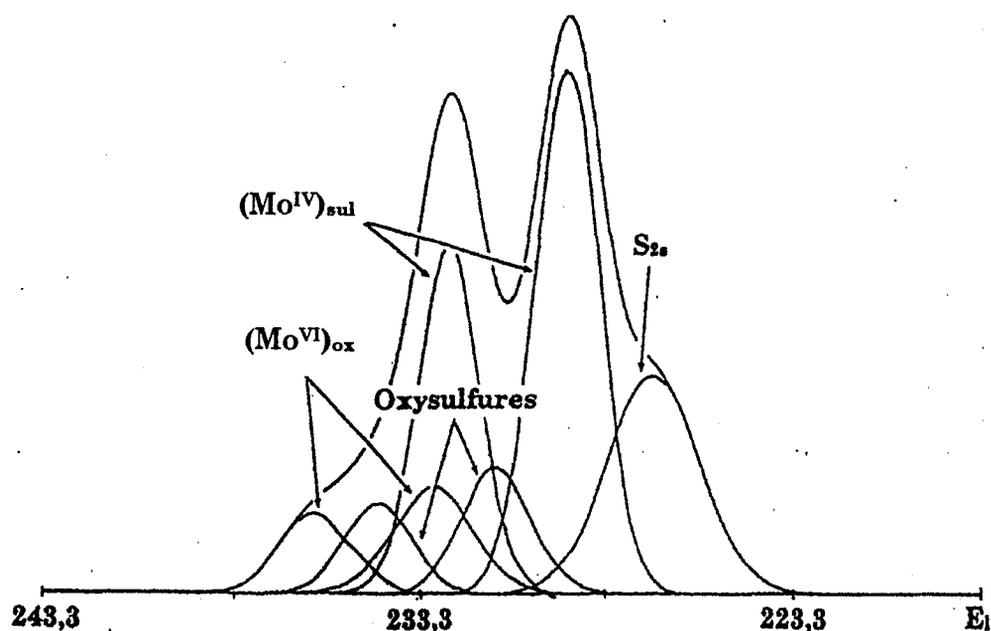
Les spectres obtenus pour le molybdène dans le catalyseur sulfuré présentent deux pics attribuables aux niveaux 3 d_{5/2} et 3 d_{3/2} du molybdène à

l'état IV (respectivement à $E_1 = 229,1$ eV et $E_1 = 232,2$ eV) correspondant à du molybdène IV sulfuré ($\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{sul}}$). Le pic d'énergie le plus faible visible sur ces spectres correspond au niveau 2s du soufre ($E_1 = 226$ eV).

Une décomposition du spectre (**Figure III.7.**) peut être effectuée en respectant les rapports d'intensité des pics Mo $3d_{5/2}$ et Mo $3d_{3/2}$ ($[I(3d_{5/2})/I(3d_{3/2})] \approx 1,5$), la différence entre leur énergie de liaison ($\approx 3,2$ eV) ainsi que l'ordre de grandeur des largeurs à mi-hauteur [$L(3d_{3/2}) - L(3d_{5/2}) \approx 0,1$ eV]. La décomposition des spectres met en évidence la présence du molybdène à l'état VI en environnement oxyde ($\text{Mo}^{\text{VI}}_{\text{ox}}$ ($E_1 = 236,2$ et $E_1 = 233$ eV). L'autre couple de pics à $E_1 = 234,1$ eV et $E_1 = 231$ eV pourrait correspondre à des oxysulfures de molybdène de degré V ou VI.

Figure III.7.

Exemple de décomposition du spectre SPX du molybdène obtenu pour les précurseurs oxydes après sulfuration



Le pourcentage de Mo à l'état MoS_2 par rapport à la totalité de Mo présent dans le solide, ainsi que les rapports atomiques S/Mo obtenus par SPX et par dosage chimique, sont indiqués dans le **Tableau III.2.** Les taux de sulfuration observés sont semblables à ceux couramment observés pour des catalyseurs préparés à partir d'alumines commerciales (9). Il est important de préciser que

les taux de sulfuration obtenus correspondent à une limite inférieure des valeurs réelles. En effet les pics obtenus par analyse SPX sont en réalité légèrement dissymétriques. La prise en compte de ce phénomène lors de la décomposition, permettrait d'obtenir des taux de sulfuration sensiblement plus importants que ceux reportés ici.

Tableau III.2.

Analyse quantitative : détermination du taux de sulfuration et des rapports S/Mo déterminés par analyse SPX et absorption atomique

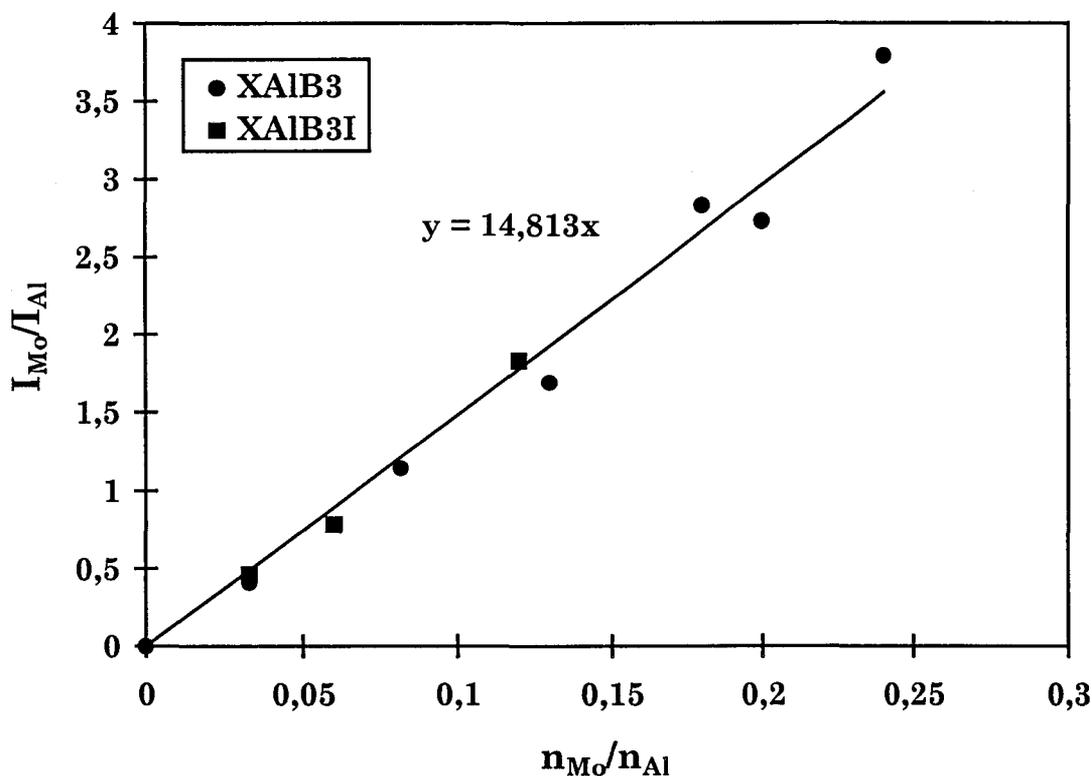
Catalyseurs % Mo	(Mo ^{IV}) _{sul} %	(Mo ^{VI}) _{ox} %	oxysulfures %	S/Mo SPX	S/Mo nominal
AIB3					
5,8	80	7,5	12,5	3,9	2,4
15,3	85	6	9	2,7	2,2
22,2	76	11	13	2,7	2
23,8	73	13	14	2,5	1,8
27,1	79	10	11	2,6	/
42	85	8	7	2,1	1
AIB3I					
5,8	71	9	20	3,2	2,9
9,5	65	18	17	3,7	2,2
21,7	75	10	15	2,3	1,9
23,9	78	8	14	2,3	1,5

Le rapport S/Mo obtenu par SPX prend en compte tout le soufre (même celui éventuellement engagé dans les oxysulfures) et uniquement le molybdène à l'état 4+ sulfuré, la valeur calculée est donc plus élevée que la valeur réelle. Le rapport calculé à partir des dosages chimiques englobe tout le molybdène et est donc plus faible que la valeur réelle. La tendance générale correspond à une diminution du rapport (S/Mo)_{nom} quand la teneur en molybdène augmente. En ce qui concerne le solide 42AIB3, la valeur obtenue (S/Mo)_{spX} pour ce solide est proche de celle de MoS₂ massique, de plus, le taux de sulfuration est élevé. Une explication possible pour ces résultats est que la présence de MoO₃ massique avant sulfuration entraîne la formation de gros nodules de molybdène bien sulfurés en surface (donc d'une structure proche de MoS₂) mais probablement pas

dans le cœur (d'où un rapport $(S/Mo)_{nom}$ bien inférieur à 2). Le molybdène vu par l'analyse SPX se limitant au molybdène de surface de ces nodules, on obtient une composition proche du MoS_2 massique.

La courbe donnant le rapport I_{Mo}/I_{Al} obtenu par SPX en fonction du rapport n_{Mo}/n_{Al} nominal (Figure III.8.) a été tracée pour les séries XAIB3 et XAIB3I. On obtient une droite de pente identique à celle de la droite théorique de Kerkhof-Moulijn, qui indique qu'on garde une bonne dispersion du molybdène après sulfuration de nos solides. Cette courbe a été tracée uniquement pour des teneurs inférieures à la limite de bonne dispersion déterminée pour les oxydes. On peut remarquer que les solides des deux séries se situent sur la même droite, alors que pour les oxydes la droite obtenue pour la série AIB3I se situait légèrement au dessus de celle de la série AIB3 qui correspondait à la droite de théorique de Kerkhof-Moulijn.

Figure III.8.
Variation du rapport (I_{Mo}/I_{Al}) obtenu par SPX
en fonction du rapport (n_{Mo}/n_{Al}) nominal



C.I.1.3. Morphologie des cristallites de disulfure de molybdène

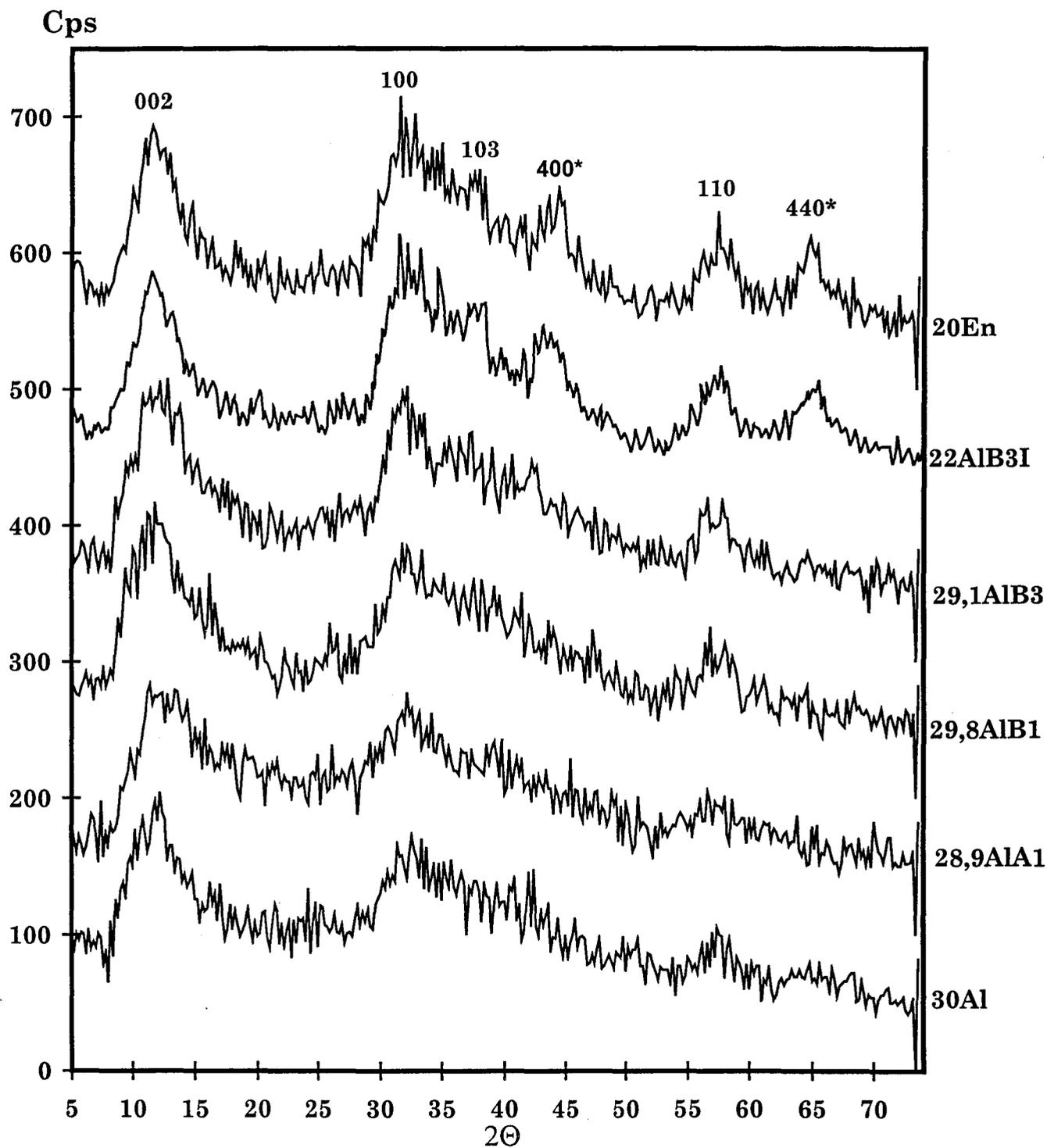
C.I.1.3.1. Etude DRX

Les diffractogrammes de nos solides pour les teneurs en Mo correspondant à la bonne dispersion déterminée par analyse Raman pour les précurseurs oxydes sont présentés **Figure III.9**. On constate qu'on obtient le diffractogramme attribuable au MoS₂ de structure hexagonale faiblement cristallisé (**34**). L'empilement des feuillets (selon l'axe C) a été déterminé à partir de l'élargissement de la raie de diffraction (002) à $2\theta = 13,6^\circ$. Les valeurs obtenues, répertoriées dans le **Tableau III.4.**, montrent que l'empilement varie peu suivant les séries, celles-ci étant comprises dans l'intervalle 2-3. Le solide **20En** préparé par imprégnation avec ajout d'éthylène diamine dans la solution d'imprégnation, ce qui permet d'avoir une bonne dispersion du Mo sur une alumine commerciale (350 m²/g) à haute teneur en Mo (**35**), a été choisi comme solide de référence. Cette méthode a été choisie afin de comparer les valeurs obtenues pour nos solides à celle d'un catalyseur commercial de teneur en poids de Mo voisine.

Tableau III.4.
Détermination de l'empilement pour
les solides après sulfuration

Catalyseurs	Taille Scherrer (Å)	Empilement
29,8AIB1	13	2,2
29,1AIB3	12	2
30A1	17	2,8
28,9A1A1	13	2,2
20En	18	3
22A1B3I	17	2,8

Figure III.9.
Diffractogrammes des catalyseurs oxydes obtenus
après sulfuration sous H_2/H_2S à $400^\circ C$
*pics attribuables à l'alumine γ



C.I.1.3.2. Etude MEHR

L'étude par microscopie électronique à transmission a été effectuée sur quelques catalyseurs des différentes séries et les clichés caractéristiques sont présentés sur la **figure III.10.** Le sulfure de molybdène apparaît sous la forme de petits cristallites à structure lamellaire, constitués d'un ou de plusieurs feuillets bien dispersés sur l'alumine (**cliché 1**). Ces feuillets sont séparés par environ 0,6 nm, ce qui est en bon accord avec la structure MoS₂. Pour les fortes teneurs en Mo pour lesquelles du MoO₃ massique avait été mis en évidence à l'état oxyde, on peut observer également la présence de nodules entourés de feuillets de MoS₂ sur les bords et avec un coeur amorphe probablement mal sulfuré, ceci en accord avec la littérature (7) (**cliché 2**). L'observation des clichés montre une présence importante de mono et de bifeuillets comme dans le cas des catalyseurs préparés à partir d'une alumine commerciale (20En). Les résultats obtenus par analyse statistique (**Figure III.11.**) effectuée pour trois de nos solides ont été comparés à ceux obtenus pour le catalyseur commercial 20En (**Tableau III.5.**).

Tableau III.5.
Longueur moyenne et empilement moyen déterminés par MEHR

solides	L _{moy} (Å)	N _{moy}
18AIB3I	26	1,4
22AIB3	23	1,1
48AI	26	1,1
20En	33	1,4

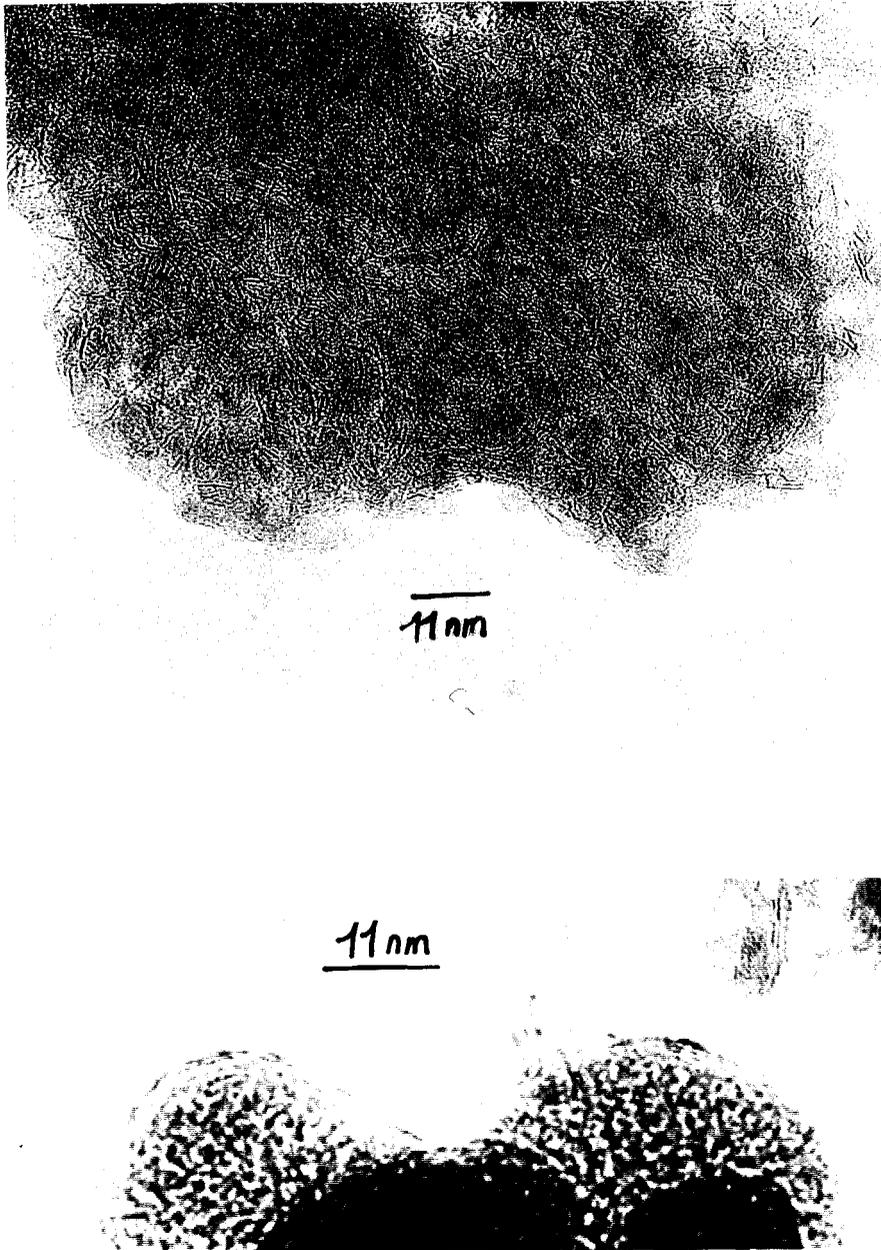
Les longueurs moyennes obtenues pour nos trois solides sont légèrement plus faibles que celle obtenue pour le catalyseur de référence. D'autre part, les solides préparés par incorporation du molybdène lors de la synthèse de l'alumine présentent un empilement légèrement inférieur à celui du solide préparé par imprégnation sur l'alumine AIB3 qui a un empilement identique à celui du solide 20En. L'obtention d'une alumine très divisée semble favoriser la formation de petits feuillets de MoS₂. On observe même une diminution de l'empilement dans le cas des solides préparés par incorporation. L'effet de la teneur en molybdène affecte peu la taille des pavés de MoS₂. Cependant, les différences avec le catalyseur commercial demeurent peu importantes.

Figure III.10.

clichés MEHR des différentes phases sulfures présentes pour les catalyseurs obtenus à partir des précurseurs oxydes

cliché 1 : phase de disulfure de molybdène bien dispersé à la surface de l'alumine

cliché 2 : gros nodules de molybdène mal sulfurés



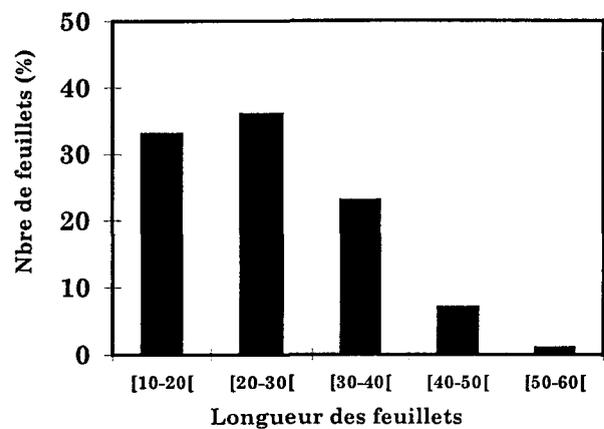
cliché 1

cliché 2

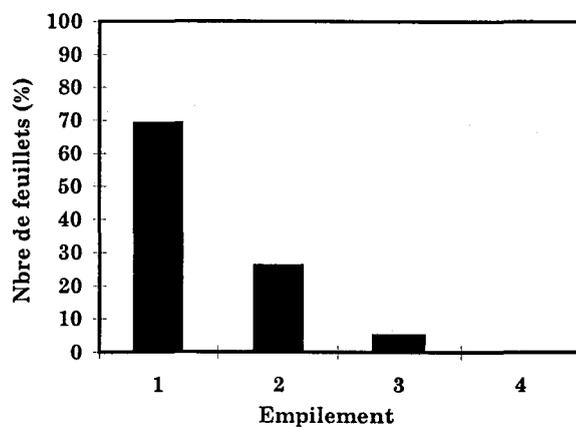
Figure III.11.

Histogrammes de distribution des feuillets de MoS₂ par empilement et par intervalle de longueurs pour divers catalyseurs Mo/Al₂O₃ sulfurés : a. 18AlB3I, b. 22AlB3I, c. 48Al

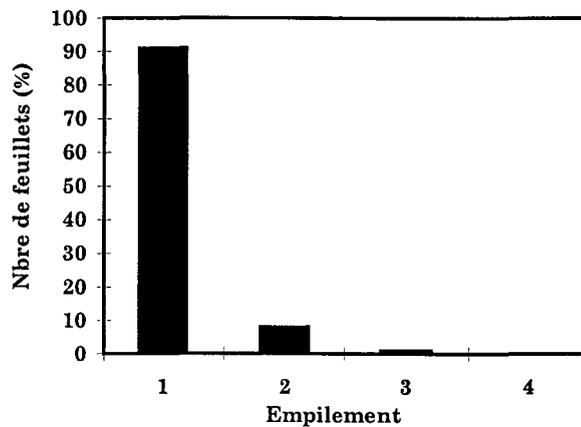
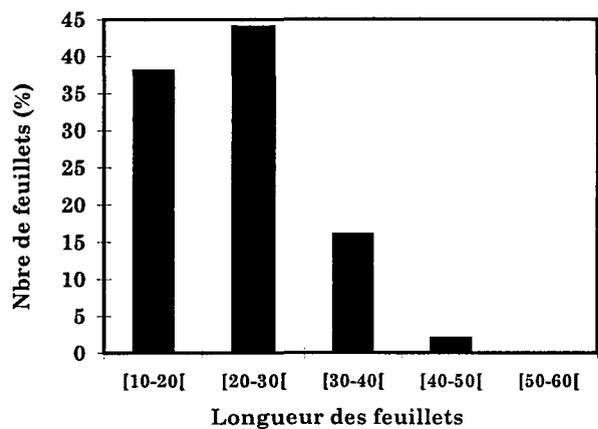
Longueur moyenne des feuillets de MoS₂



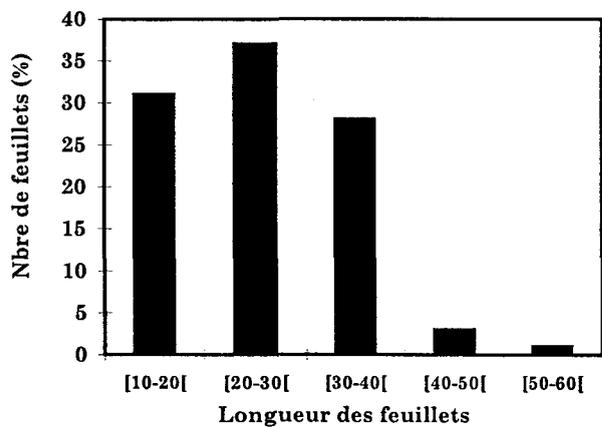
Empilement des feuillets de MoS₂



a



b



c

C.I.2. Discussion

La sulfuration des solides sous H_2/H_2S à $400^\circ C$ des précurseurs oxydes doit provoquer un frittage des solides pour les séries XAl et XAlA1, ce qui se traduit par une diminution importante de l'aire spécifique, les solides des séries XAlB3 et XAlB3I étant beaucoup moins affectés par la sulfuration de part la plus grande stabilité de l'alumine. L'évolution du rapport S/Mo déterminé par analyse SPX en fonction de la teneur en molybdène nous permet de supposer que la taille des pavés de MoS_2 évolue avec la teneur en molybdène, comme cela a déjà été évoqué dans la littérature (30). Aux faibles teneurs en poids de Mo (5,8%) le rapport S/Mo élevé suggère la présence de petits pavés de MoS_2 . Ensuite, ce rapport décroît fortement puis assez faiblement. On doit donc avoir dans un premier temps une augmentation importante de la taille des feuilletts de MoS_2 , taille qui ensuite tend à se stabiliser, et ce dans notre cas jusqu'à environ 30% en poids de Mo. Au delà de cette teneur (30%) la présence de MoO_3 massique détectée dans les précurseurs oxydes, conduit à des nodules bien sulfurés en MoS_2 à la surface mais pas dans le coeur. La stabilité des surfaces spécifiques obtenues après sulfuration pour les séries XAlB3 et XAlB3I est en bon accord avec une bonne dispersion conservée après sulfuration. Les analyses DRX et MEHR permettent de mettre en évidence la présence d'une phase de disulfure de molybdène bien dispersée à la surface de l'alumine pour les solides sulfurés. Les valeurs de l'empilement obtenues par DRX sont sensiblement plus élevées que celles déterminées par MEHR (12). Notamment, une analyse statistique effectuée sur des clichés MEHR pour les échantillons 18AlB3I, 22AlB3 et 48Al a donné un empilement moyen de l'ordre de 1 à 1,4 sensiblement identique à celui du solide 20En mais près de deux fois inférieur à ceux obtenus par DRX. L'analyse DRX ne prend en compte que les cristallites comportant au minimum deux feuilletts. Comme l'ont précisé Utz et al. (36), pour le diffractogramme des monofeuilletts de MoS_2 , il n'y pas de pic (002) car ces cristallites sont considérés comme étant bidimensionnels. La largeur à mi-hauteur du pic (002) ne sera donc caractéristique que de la taille moyenne, suivant l'axe c, des cristallites présentant un empilement supérieur ou égal à deux feuilletts de MoS_2 (12Å). La valeur de l'empilement déterminée par DRX est donc une limite supérieure de l'empilement moyen vrai des cristallites prenant en compte les nodules lorsqu'ils existent. Par contre, l'étude MEHR permet de déterminer l'empilement moyen des cristallites bien dispersés en prenant en compte les monofeuilletts, mais elle présente également une limite de détection. Il s'avère difficile de déterminer avec certitude la présence de feuilletts de MoS_2 dont la longueur est inférieure à 10Å. Il

est donc possible comme l'a évoqué Eijbouts (13), qu'il existe des clusters de disulfure de taille inférieure non détectés et donc qui ne sont pas pris en compte lors de l'étude statistique. Ces clusters présenterait, toujours d'après Eijbouts, une grande activité en HDS. Les résultats indiquant que la taille des pavés de MoS₂ est sensiblement inversement proportionnelle à la teneur en poids de molybdène, on devrait obtenir une activité par gramme de Mo qui décroît quand la teneur en Mo croît.

C.I.3. Conclusion

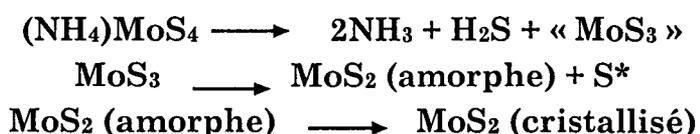
La conservation de la bonne dispersion et les bons taux de sulfuration pour les séries XAlB3 et XAlB3I, l'obtention d'une phase sulfure identique à celle identifiée dans la littérature, laissent à penser que ces solides devraient présenter une bonne activité en test d'HDS, et ce jusqu'à la limite de bonne dispersion, soit bien au delà des teneurs classiques. Compte tenu de l'évolution des aires spécifiques des solides des séries XAlA1 et XAl lors de la sulfuration, on peut s'attendre à obtenir pour ceux-ci de moins bonnes activités en test catalytique.

C.II. Les catalyseurs sulfures préparés avec l'ATTM

Le catalyseur présulfuré est activé par sulfuration sous un mélange H₂/H₂S dans les proportions 10/90 et sous un débit de 6 litres/heure. La sulfuration se fait à 400°C pendant 2 heures avec une montée en température de 6 °C/minute.

C.II.1. Etude de la décomposition de l'ATTM

La décomposition de l'ATTM d'après Naumann et al. (37) est schématisée de la façon suivante :



* ou H₂S s'il y a présence de H₂ dans le mélange réactif

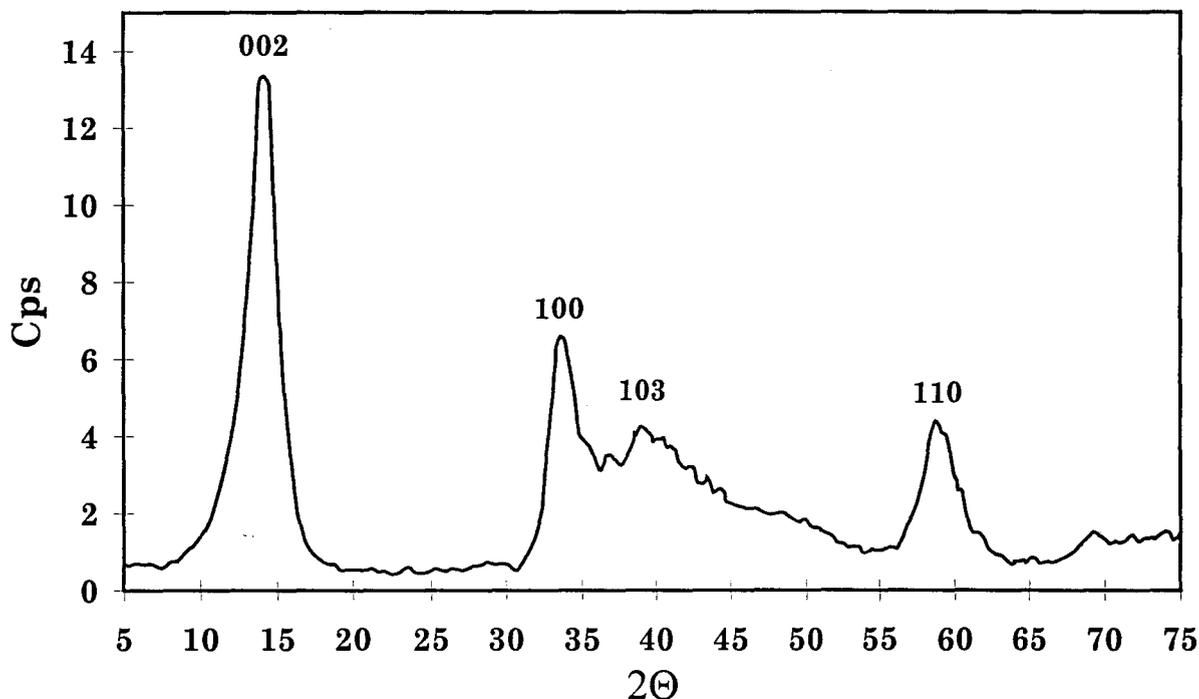
D'après Prasad et al. (38) la décomposition commence vers 155 °C , la transformation en MoS₃ est maximale vers 220°C et est pratiquement complète

vers 280°C. Jusqu'à 335°C le MoS₃ est stable, ensuite il se décompose pour donner le disulfure de molybdène.

Une analyse par DRX a permis de constater qu'on obtient le disulfure de molybdène de structure hexagonale faiblement cristallisé après activation, comme le confirme la **figure III.12.**, et ceci en accord avec Chianelli et al. (34). Le nombre moyen de feuillets a été déterminé grâce à l'équation de Sherrer à partir du pic 002. La valeur obtenue (32 Å) correspond à des cristaux comportant 5 feuillets, résultat en accord avec ceux obtenus par Chianelli et al. (34). De même, l'aire spécifique de MoS₂ est de 18 m²/g, valeur en accord avec la bibliographie (39) qui indique des aires comprises entre 10 et 30 m²/g.

Figure III.12.

Diffractogramme du MoS₂ massique obtenu par décomposition de l'ATTM sous H₂/H₂S à 400°C



C.II.2. Résultats

C.II.2.1 Solides séchés

Les solides de la série XAIT ont été caractérisés par analyse par SPX avant sulfuration afin de voir si l'ATTM incorporé lors de la préparation subit des

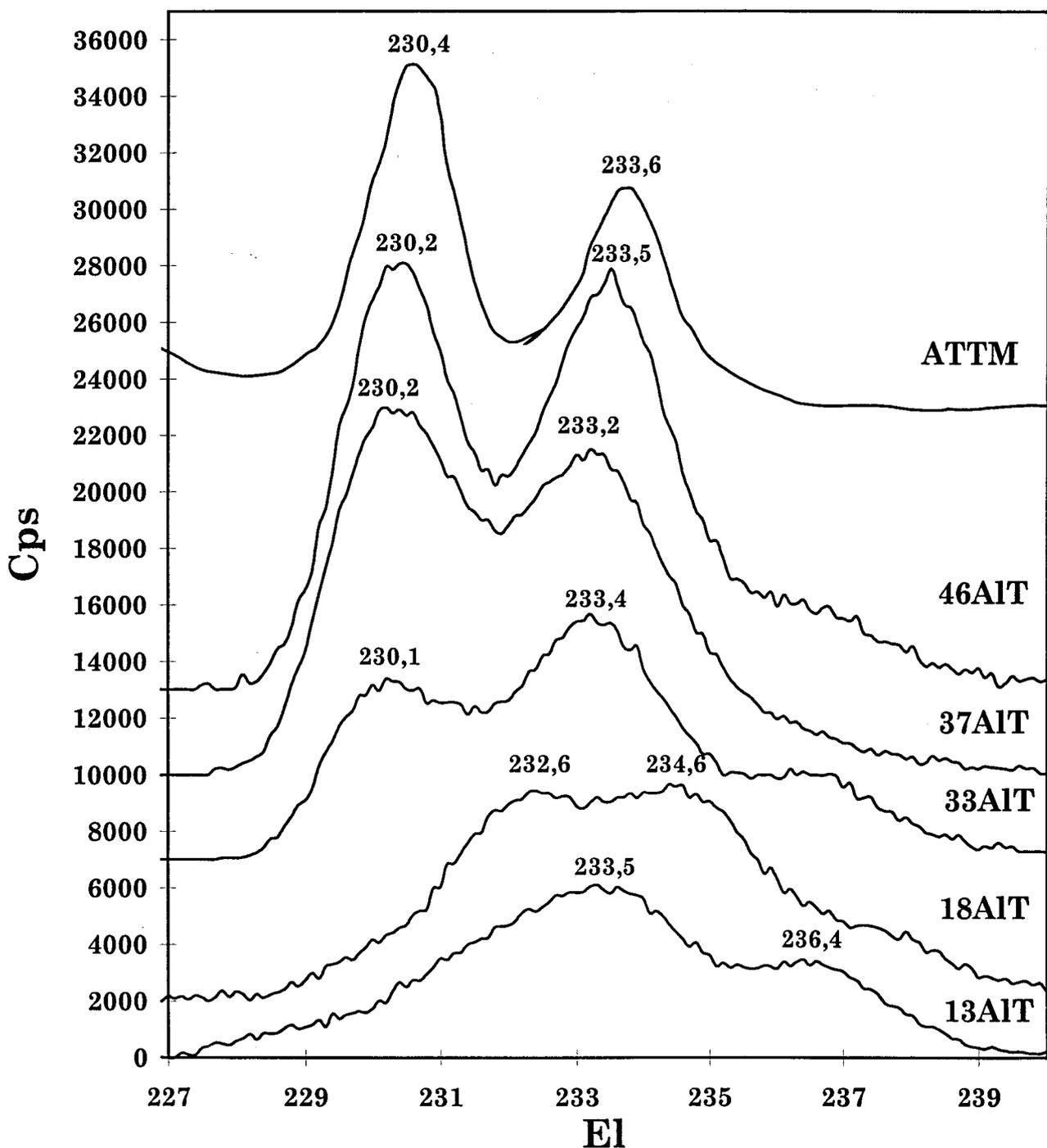
transformations. Pour chaque échantillon les rapports des intensités des pics du soufre correspondant aux sulfates et aux sulfures (S_1/S_2) ont été calculés, indiquant qu'on a une oxydation de l'ATTM, ce qui est confirmé par les décompositions des spectres du molybdène pour tous les échantillons. La décomposition a été effectuée de manière à obtenir une bonne simulation avec le minimum de couples de pics pour le molybdène. Les résultats obtenus et les spectres du molybdène sont présentés respectivement dans le **Tableau III.6.** et la **Figure III.13.** Les décompositions mettent en évidence la présence de molybdène (Mo^{VI})_{ox} (vers $E_1 = 236,2$ eV et $E_1 = 233,2$ eV), ainsi que la présence des pics caractéristiques de l'ATTM (vers $E_1 = 233,4$ eV et $E_1 = 230,4$ eV). Un doublet intercalé entre ces deux types de molybdène est également présent, et est généralement attribué dans la littérature à des oxysulfures. On note que le pourcentage de molybdène restant sous la forme de (Mo^{VI})_{sul} est d'autant plus faible que la teneur en molybdène est faible, et donc que la teneur en « alumine » est forte. Deux hypothèses peuvent être émises :

- Soit le gel d'alumine ou la procédure de préparation (présence d'alcool) agit comme un oxydant vis à vis de l'ATTM, on a alors une partie d'autant plus importante de l'ATTM qui s'oxyde sous la forme d'oxysulfures ou d'oxyde de molybdène quand la teneur en ATTM est faible.
- Soit on a une réoxydation à l'air des échantillons, réoxydation qui serait alors favorisée par la dispersion au sein de l'alumine et ceci d'autant plus que la teneur en ATTM est faible et celle en alumine grande.

Une analyse précise des résultats obtenus permet de constater que pour les solides 37AIT et 46AIT on a le même pourcentage de (Mo^{VI})_{sul}. Ce résultat serait en contradiction avec les hypothèses précédentes qui précisent que plus la teneur en ATTM est forte et plus le pourcentage de (Mo^{VI})_{sul} est grand. Par contre, le rapport des intensités des pics du soufre sous la forme de sulfates et de sulfure est plus faible pour le solide 46AIT. Or, le soufre présent sous la forme de sulfate provient de l'oxydation de l'ATTM, donc plus ce rapport est faible moins l'oxydation est forte. L'explication la plus probable de ces résultats est que le molybdène présent sous la forme de (Mo^{VI})_{ox} ou d'oxysulfure est probablement bien dispersé à la surface de l'alumine et donc totalement visible par analyse SPX, qui est une technique de surface, ce qui n'est pas le cas de l'ATTM présent sous la forme de gros cristallites. Ainsi, les pourcentages obtenus par décomposition des spectres du molybdène ne reflètent pas la répartition globale entre toutes les espèces présentes. D'autre part, la quantité de sulfate présente provenant de l'oxydation de l'ATTM dépend essentiellement de la quantité de (Mo^{VI})_{ox} présente. Ceci permet d'expliquer pourquoi malgré une forte

Figure III.13.

Spectre SPX du molybdène pour les solides séchés de la série XAIT obtenus après correction de la ligne de base et soustraction de la contribution du soufre 2s sous la forme de sulfates et de sulfures



augmentation de la teneur en molybdène, entre le solide 18AIT et 33AIT, on a une diminution assez faible du rapport S_1/S_2 . Compte tenu du non contrôle de la cinétique de la réaction d'oxydation, il est difficile d'expliquer les variations de proportion entre les $(Mo^{VI})_{ox}$ et les oxysulfures.

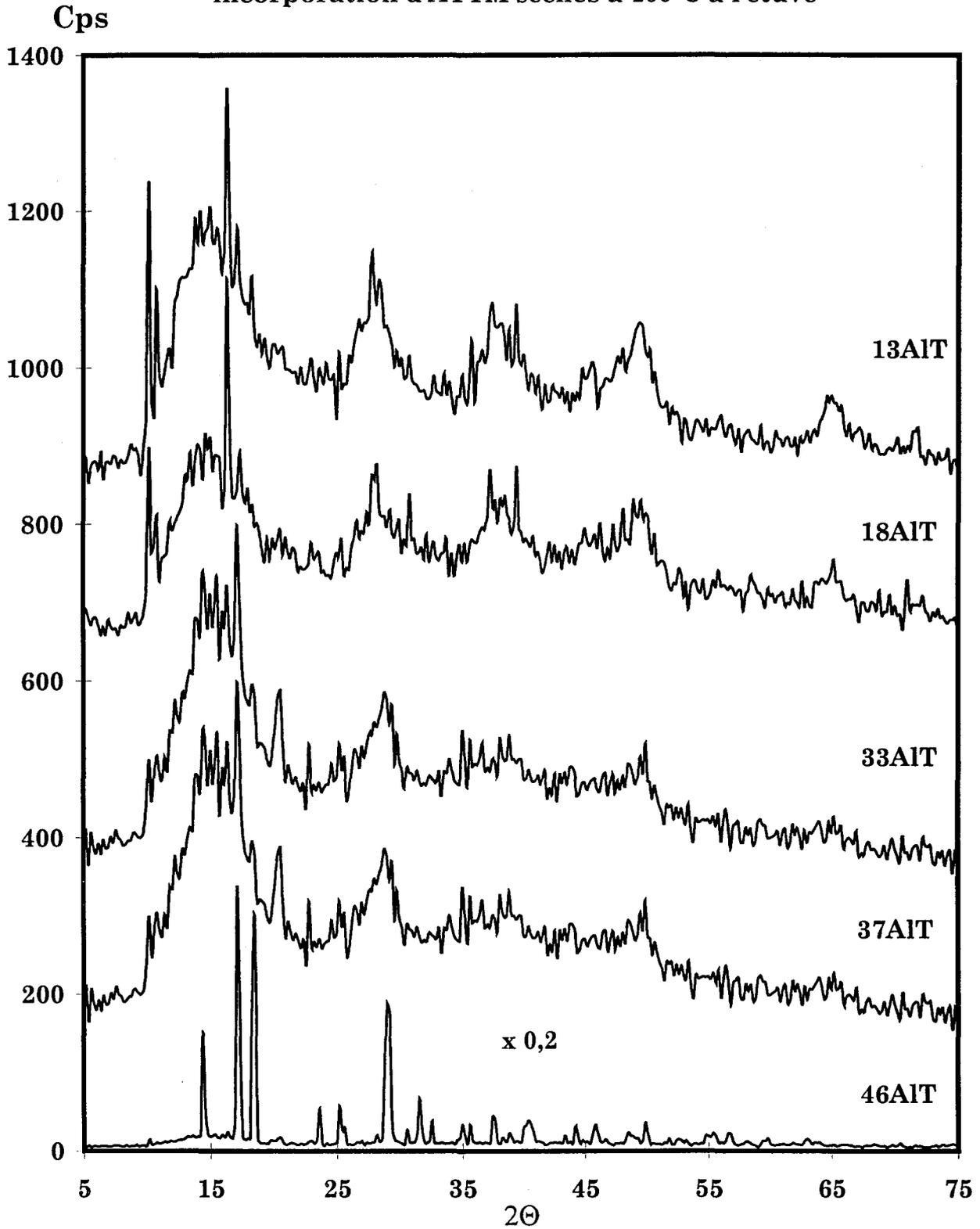
Tableau III.6.

Pourcentage obtenu pour chaque espèce mise en évidence par décomposition des spectres du molybdène pour les échantillons de la série XAIT séchés et rapport des intensité des pics du soufre sous forme de sulfate et de sulfures ($S_1/S_2=I_{sulfate}/I_{sulfure}$)

XAIT	$(Mo^{VI})_{sul}$ %	oxysulfures %	$(Mo^{VI})_{ox}$ %	S_1/S_2
13	16	25	59	1,1
18	26	42	32	0,95
33	57	/	43	0,83
37	76	15	9	0,35
46	76	/	24	0,23

Les solides de la série XAIT ont été analysés avant sulfuration par DRX (Figure III.14.). En dehors du solide 46AIT, dont le diffractogramme obtenu est identique à celui de l'ATTM, les diffractogrammes des autres solides, présentant des teneurs en molybdène inférieures, mettent en évidence la formation d'une phase amorphe semblable à celle observée lors de la synthèse des précurseurs oxydes par introduction de HMA dans le gel. On constate que, comme pour les solides préparés par introduction d'HMA, l'ajout de l'ATTM lors de la préparation du gel d'alumine empêche la formation de boehmite bien cristallisée. La largeur, l'intensité et la position des pics de diffraction indiquent qu'on obtient un gel d'alumine moins bien cristallisé que lors de la préparation du gel seul, et ceci d'autant plus que la teneur en molybdène est élevée. Des raies fines sont également présentes sur ces diffractogrammes à respectivement $10,2^\circ$, $10,7^\circ$, $16,4^\circ$ et $17,2^\circ$ pour les solides 13,2AIT et 18AIT et à 17° , $18,4^\circ$ et $20,5^\circ$ pour le solide 37AIT. Ces pics n'appartiennent pas pour la plupart au diffractogramme de l'ATTM, et n'ont pas pu être attribués à un composé défini avec certitude. Quelle que soit cette nouvelle phase cristalline, la faible intensité des raies de diffraction permet de dire qu'elle est présente en faible proportion dans le solide. Les

Figure III.14.
Diffractogrammes des solides préparés par
incorporation d'ATTM séchés à 100°C à l'étuve



résultats obtenus par analyse SPX donnent 76% du molybdène sous la forme de $(\text{Mo}^{\text{IV}})_{\text{sul}}$ pour le solide 37ALT. Ainsi, si ce molybdène est présent sous la forme d'ATTM bien cristallisé dans le solide on devrait obtenir le diffractogramme de l'ATTM, la phase amorphe de l'alumine ne devant pas être visible, ce qui n'est pas le cas. On doit donc avoir une faible quantité d'ATTM bien cristallisée, la majeure partie présentant un faible ordre cristallin. L'obtention du diffractogramme de l'ATTM pour le solide 46ALT indique la présence d'une quantité non négligeable d'ATTM bien cristallisé. Aucune raies caractéristiques de composés définis, comme le sulfate d'ammonium ou le sulfate d'aluminium, n'ont été observées sur les diffractogrammes des solides séchés.

Les analyses effectuées par SPX et DRX ont permis de montrer que l'ATTM avait subi des transformations soit lors de son incorporation pendant la préparation ou après exposition à l'air (la transformation étant favorisée par la dispersion de l'ATTM au sein de l'alumine). L'analyse SPX indique la présence de molybdène $(\text{Mo}^{\text{IV}})_{\text{ox}}$ ainsi que la présence d'espèces non identifiées, généralement attribuées à des oxysulfures ; cependant la présence de thiomolybdates de formulation différente de celle de l'ATTM n'est pas rejetée.

C.II.2.2. Solides après sulfuration

C.II.2.2.1. La mesure de surface spécifique

Les aires spécifiques obtenues restent grandes même pour des teneurs en molybdène très élevées (**Tableau III.7.**). La série préparée avec complexant présente une diminution moins importante de l'aire spécifique avec la teneur en molybdène, ce qui peut-être relié à la bonne stabilité de l'alumine correspondante. Il s'avère que pour des teneurs en molybdène proche du massique, on conserve des aires spécifiques élevées (ex : $115\text{m}^2/\text{g}$ pour 92% en poids en MoS_2), à comparer aux $18\text{ m}^2/\text{g}$ pour le MoS_2 pur obtenu par décomposition de l'ATTM seul. Ces résultats montrent que l'alumine joue bien un rôle de dispersant de la phase MoS_2 aux fortes teneurs..

Tableau III.7.

Aire spécifique des solides des séries XAIT et XAIB3T après sulfuration

XAIT		Aire Spécifique	XAIB3T		Aire spécifique
%Mo	%MoS ₂	m ² /g	%Mo	%MoS ₂	m ² /g
13,2	22	617	21	35	500
18,6	31	363	27	45	240
33	55	151	44	73	210
37	62	179	49	82	140
46	77	120	55	92	115
MoS ₂	100	18			

C.II.2.2.2. Etude de la morphologie

α) Etude DRX

Le diffractogramme obtenu pour le gel d'alumine séché après sulfuration (**Figure III.15.**) est identique à celui de l'alumine γ , il n'y a donc pas formation de sulfure d'aluminium lors de la sulfuration.

Les diffractogrammes de la série XAIT sont présentés **Figure III.16.** et correspondent à MoS₂. On constate l'affinement des pics caractéristiques de MoS₂ lorsque la teneur croît en Mo ainsi qu'une augmentation de l'intensité des pics. La taille des particules a été déterminée par l'équation de Scherrer. Les résultats sont répertoriés dans le **Tableau III.8.** Une augmentation de l'empilement a lieu quand la teneur en molybdène croît, jusqu'à obtenir un empilement supérieur à 5 feuillets de MoS₂, le diffractogramme obtenu pouvant être attribué au MoS₂ massique. A teneurs comparables, on constate que l'empilement pour les solides préparés avec l'ATTM est supérieur à celui obtenu pour les solides préparés à partir des précurseurs oxydes (**Tableau III.4.**). Les diffractogrammes obtenus pour la série XAIB3T sont identiques à ceux de la série XAIT et les tailles de particules sont du même ordre de grandeur. Il semble que le butanediol n'ait pas d'influence sur la structure cristalline des cristallites de MoS₂.

Figure III.15.
Diffractogramme du gel d'alumine séché (Al) obtenu
après sulfuration sous H_2/H_2S à $400^\circ C$

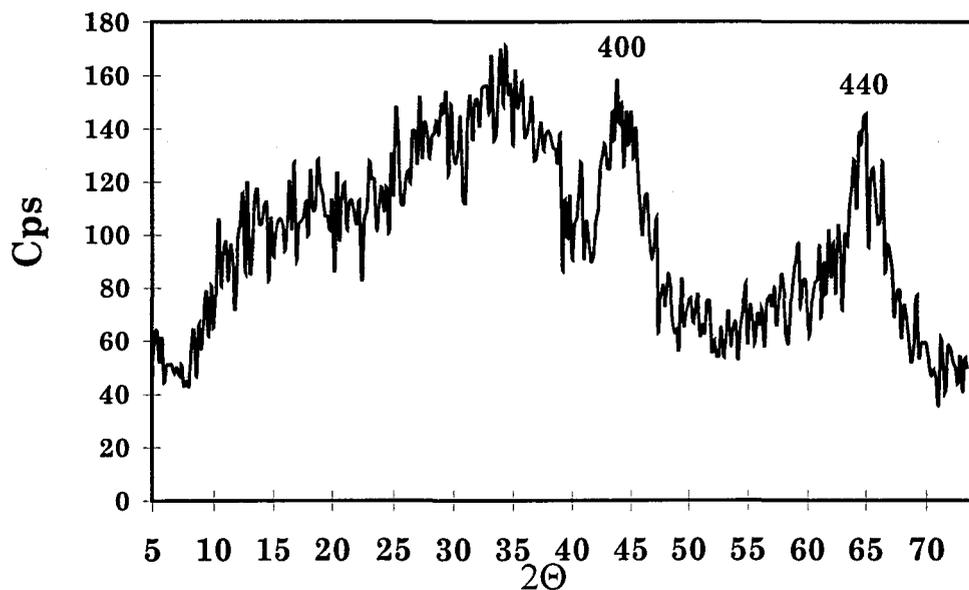


Figure III.16.
Diffractogramme des solides de la série XAIT obtenus
après sulfuration sous H_2/H_2S à $400^\circ C$

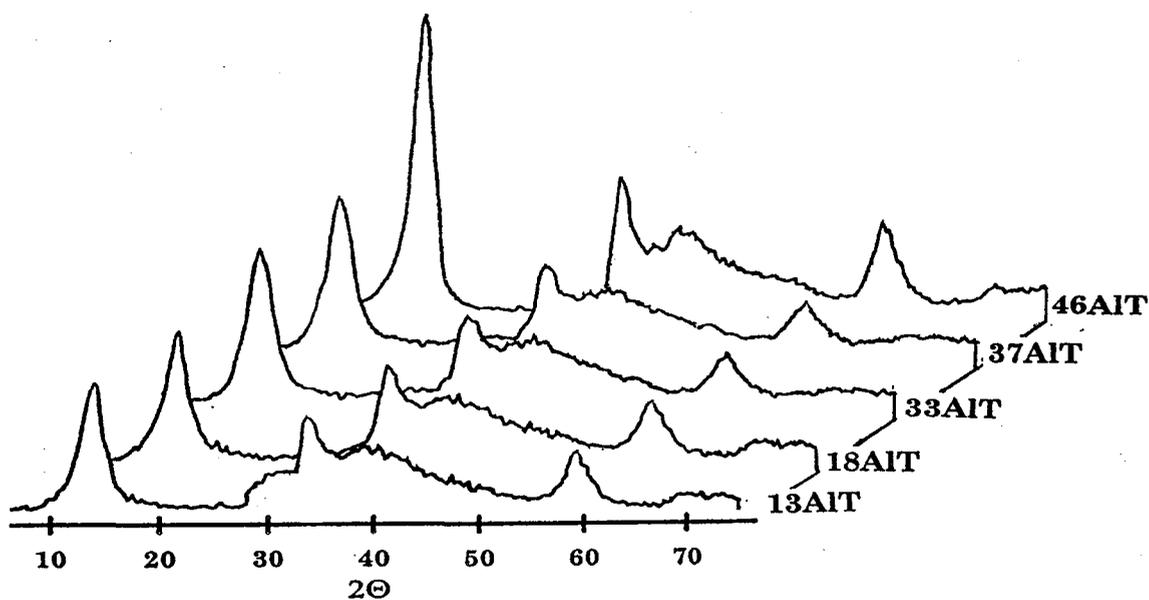


Tableau III.8.
Détermination de la taille des particules et de l'empilement
pour les solides de la série XAIT après sulfuration

XAIT % Mo	Taille Scherrer (Å)	Nombre de feuillets	XAlB3T % Mo	Taille Scherrer (Å)	Nombre de feuillets
46,2	33	5,5	60	32	5,3
33	29	4,8	53	28	4,7
37	25	4,2	47	25	4,2
18,6	22	3,7	33	19	3,2
13,2	19	3,2	20	18	3

β) Etude MEHR

L'analyse par microscopie électronique à transmission a été réalisée sur quelques catalyseurs de la série XAIT (**Figure III.17.**). Quelle que soit la teneur en Mo, on observe la présence de petits cristallites de MoS₂ constituées de plusieurs feuillets bien dispersés sur ou dans l'alumine (**cliché 1**), ainsi que la présence de nodules de MoS₂ (**cliché 2**). On note également la présence de monofeuillets de longueur bien plus importante que ceux vus sur le catalyseur de référence (**cliché 3**). Le cliché MEHR du MoS₂ massif met en évidence la présence de gros nodules de MoS₂, mais également la présence de petits cristallites de MoS₂ dont la taille est cependant supérieure à celle observée pour les échantillons XAIT.

C.II.2.2.3. Etude SPX

Les analyses SPX ont été réalisées sur l'ensemble des solides de la série XAIT et quelques solides de la série XAlB3T, afin de déterminer le taux de sulfuration de ces solides et d'étudier la dispersion du molybdène par rapport au support.

Les taux de sulfuration obtenus sont reportés dans le **Tableau III.9.** et sont de l'ordre de 90%, à l'exception du solide 33AIT qui n'a que 72% du molybdène bien sulfuré. Dans tous les cas la quantité de molybdène sous la forme de (Mo^{VI})_{ox} est très faible, la majeure partie du molybdène qui n'est pas sous la forme de (Mo^{IV})_{sul} étant présente sous la forme « d'oxysulfures ». Les rapports

Figure III.17.

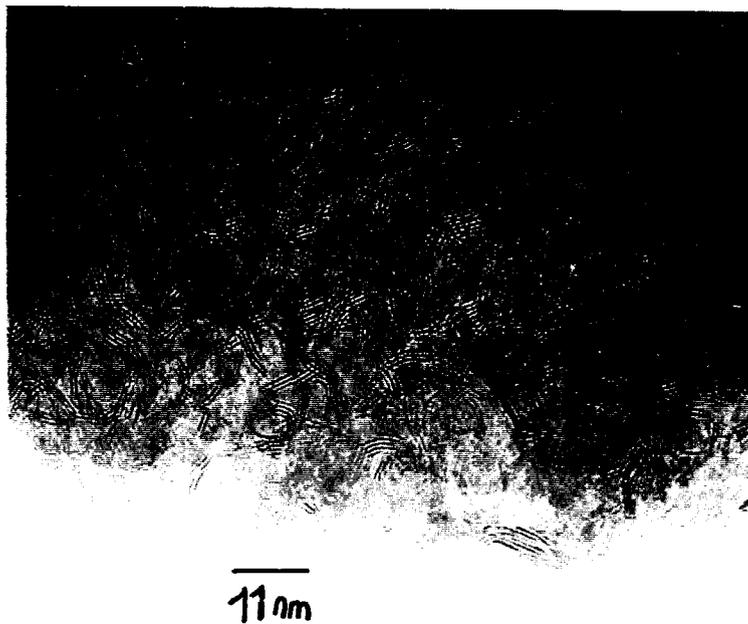
cliché MEHR obtenus pour les solides de la série XAIT après sulfuration

cliché 1 : MoS₂ massique divisé bien dispersé dans l'alumine

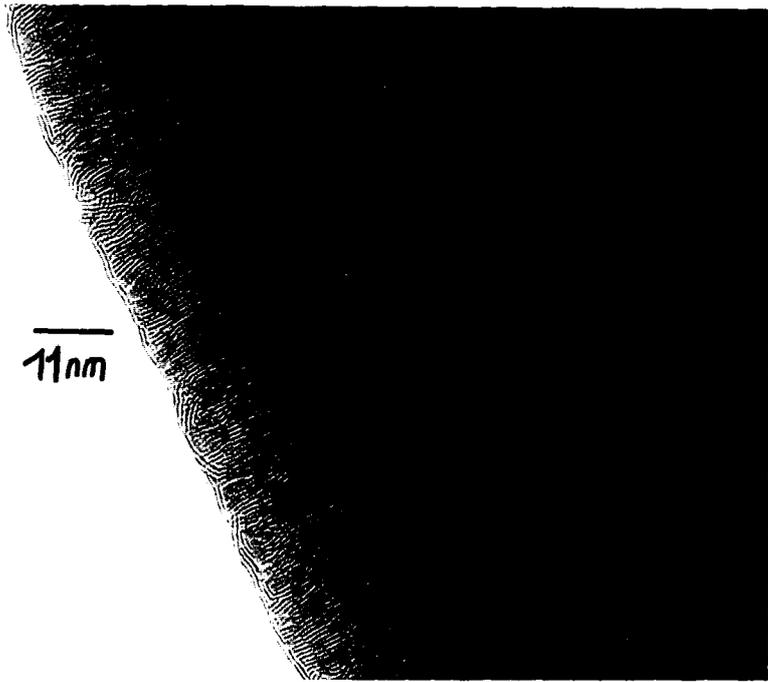
cliché 2 : gros nodule de moS₂

cliché 3 : disulfure de molybdène bien dispersé

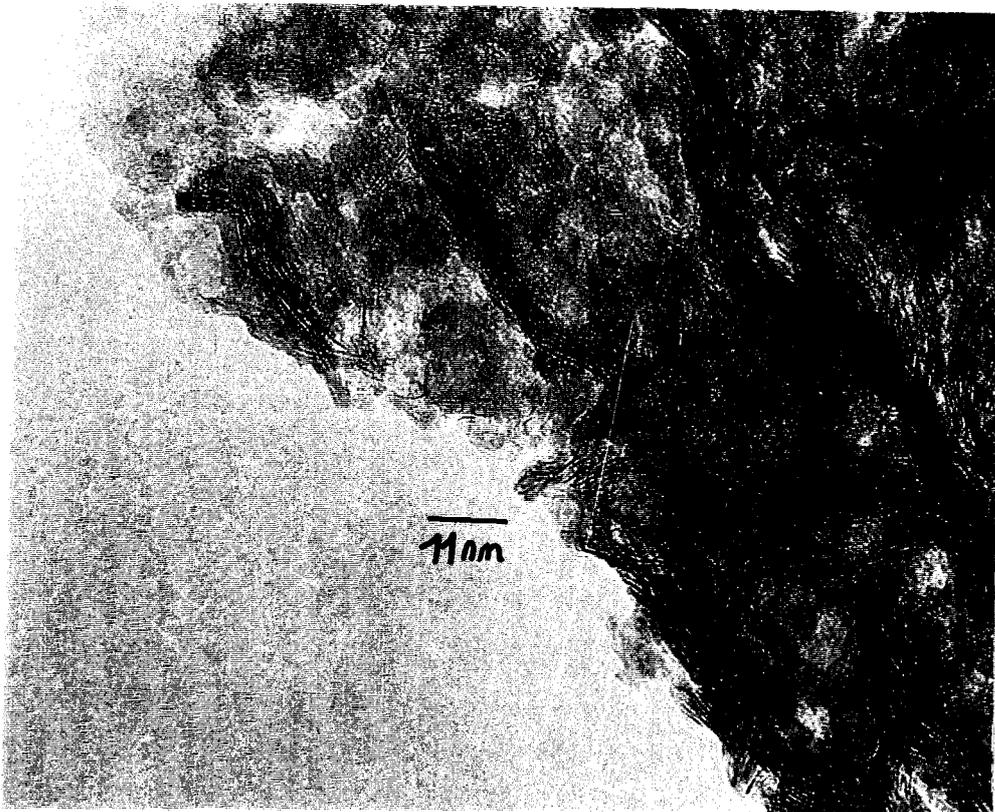
cliché 1



cliché 2



cliché 3



S/Mo (SPX ou nominaux) obtenus sont légèrement supérieurs à ceux d'un catalyseur MoS₂ massique. On peut donc supposer que les cristallites de sulfure de molybdène présentes au sein de l'alumine pour ces solides sont de tailles inférieures à celles obtenues pour le massique.

La courbe donnant le rapport I_{Mo}/I_{Al} obtenu par SPX en fonction du rapport n_{Mo}/n_{Al} nominal a été tracée pour la série XAIT (Figure III.18.). Il apparaît que seul le premier point correspondant à 13,2% en poids de Mo se situe sur la droite de bonne dispersion, les autres points qui correspondent aux teneurs de 18%, 33% et 37% en poids de Mo étant placés en dessous de la droite de bonne dispersion de Kerkhof-Moulijn. Ceci permet d'affirmer qu'au delà de 13% en poids de Mo, le molybdène n'est plus bien dispersé à la surface du support, qui aux teneurs élevées doit plutôt être considéré comme un dispersant du sulfure de molybdène.

Figure III.18.
Variation du rapport (I_{Mo}/I_{Al}) obtenu par SPX
en fonction du rapport n_{Mo}/n_{Al} nominal

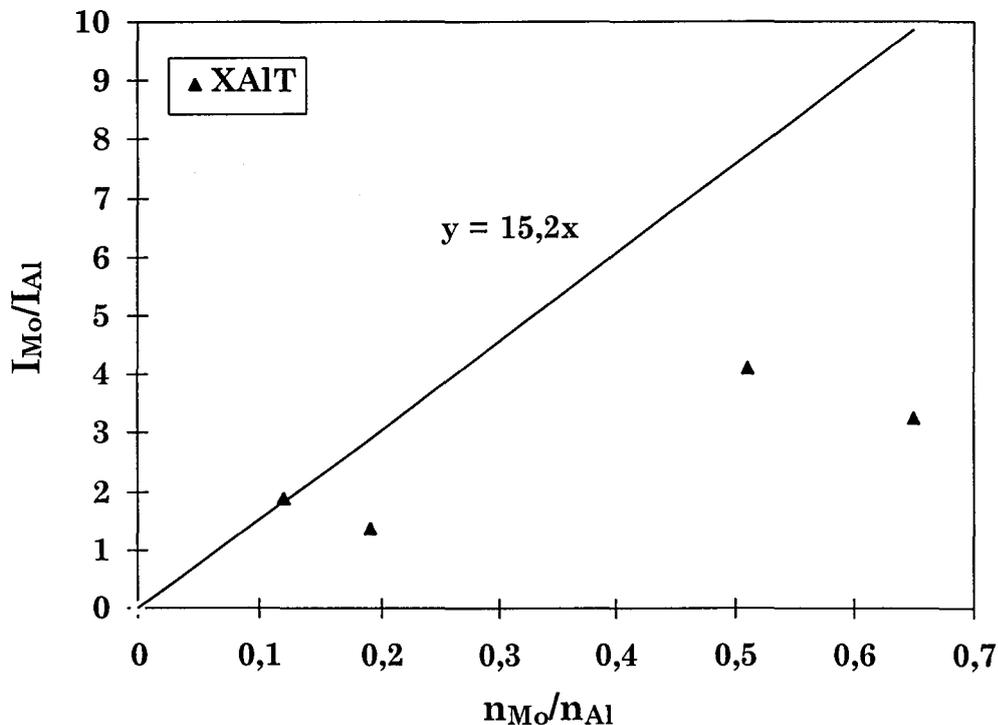


Tableau III.9.

Analyse quantitative : détermination du taux de sulfuration et des rapports S/Mo déterminés par analyse SPX et absorption atomique

Catalyseurs % Mo	(Mo ^{IV}) _{sul} %	(Mo ^{VI}) _{ox} %	oxysulfures %	S/Mo SPX	S/Mo nominal
XAIT					
13,2	93	3	4	2,9	
18,6	90	5	5	2,5	2,5
33	72	3	25	3	2,4
37	94	2	4	2,8	2,2
46	93	3	4	2,6	2,1
XAIB3T					
27	90	2	8	2,5	2,2
55	92	3	5	2,3	2,1

C.II.3. Discussion

L'analyse SPX des solides séchés de la série XAIT donne 59% du molybdène sous la forme de (Mo^{VI})_{ox} pour le solide 13AIT, cette oxydation a eu lieu soit lors de l'incorporation de l'ATTM lors de la synthèse du gel d'alumine soit lors de l'exposition prolongée des solides à l'air et favorisée par la grande dispersion de l'ATTM avec la surface de l'alumine. Les résultats obtenus par analyse de surface sur les catalyseurs sulfures ont montré que seul le catalyseur 13AIT montre une bonne dispersion de la phase disulfure de molybdène présente sous la forme de mono ou de bifeuillets à la surface de l'alumine, ceci identiquement aux catalyseurs obtenus à partir des précurseurs oxydes. On a donc obtenu pour le solide séché une phase oxyde (identique à celle des précurseurs oxydes) ou/et une phase sulfure bien dispersées et en interaction avec la surface de l'alumine, qui après sulfuration donne une phase de disulfure de molybdène présente sous la forme de monofeuillets en interaction avec la surface de l'alumine.

Lorsque la teneur en molybdène augmente, la proportion d'ATTM qui s'oxyde pour donner une phase bien dispersée et en interaction avec la surface de l'alumine diminue, la majeure partie du molybdène restant sous la forme d'ATTM comme le montrent les résultats d'analyse SPX sur les catalyseurs séchés. D'autre part, les résultats de DRX sur les solides séchés indiquent que l'ATTM présent au sein de l'alumine a perdu partiellement sa structure cristalline, ce qui doit correspondre à une dispersion importante de ce composé au sein de l'alumine. De plus, compte tenu des rapports S/Mo obtenus après sulfuration et des résultats en MEHR, on peut émettre l'hypothèse qu'une phase sulfure composée de cristallites de disulfure de taille plus petite que pour le MoS₂ pur, correspondant à un état de division du MoS₂ plus grand, est obtenue. Ceci se corrèle bien avec le fait d'avoir une bonne dispersion de l'ATTM au sein de l'alumine. Ainsi, après sulfuration on obtient non plus une phase de disulfure de molybdène bien dispersée à la surface de l'alumine comme pour le solide 13AlT, mais des cristallites de disulfure de molybdène de taille plus ou moins importante dispersée au sein de l'alumine, celle-ci jouant un rôle de dispersant de la phase MoS₂. Ceci est en accord avec les résultats SPX obtenus pour les solides après sulfuration, qui indiquent que la bonne dispersion caractéristique d'une phase sulfure composé de mono ou bifeuillet de sulfure de molybdène en interaction avec la surface de l'alumine, n'est pas conservée. Lorsque la teneur en Mo augmente, ceci se traduit par une augmentation de l'empilement.

Plusieurs auteurs (1,2,14) ont préparés des catalyseurs par imprégnation à sec ou en excès avec des solutions d'ATTM. Ils notent de manière générale une très bonne sulfuration de ces solides, mais une dispersion moins bonne que pour les catalyseurs classiques et ce pour des teneurs en poids de Mo bien inférieures aux nôtres. Ils obtiennent cependant des activités en HDS voisines de celles obtenues avec des catalyseurs préparés classiquement. Muller et al. (14) suggèrent que l'obtention de taux de sulfuration très élevés pour ce type de préparation est due à l'absence de liaisons Mo-O-Al néfastes à l'activité.

Dans notre cas nous suggérons, qu'aux faibles teneurs, l'ATTM se trouve bien dispersé à la surface de l'alumine, ce composé pouvant subir une oxydation partielle ou totale selon la quantité d'ATTM introduite lors de la préparation. On obtient alors une phase sulfure identique à celle observée pour les catalyseurs préparés classiquement. Les taux de sulfuration plus importants que ceux généralement observés proviennent de la conservation partielle d'une phase présulfurée bien dispersée à la surface de l'alumine. On a également une faible proportion d'ATTM moins bien dispersée, d'où l'obtention d'un empilement et d'une longueur de feuillets sensiblement supérieurs à ceux généralement

observés pour les catalyseurs préparés classiquement comme l'ont noté Muller et al.(14). Lorsque la teneur croît et à des teneurs encore relativement faibles (>13% en Mo) on commence à former des clusters d'ATTM qui, lors de la sulfuration, se transforment en MoS₂ massique divisé. Ceci est en accord avec une récente étude en modélisation (mécanique moléculaire) ne considérant qu'une interaction électrostatique entre la surface de l'alumine et le feuillet de MoS₂, qui a montré qu'un empilement de feuillets de MoS₂ en interaction avec l'alumine était beaucoup moins stable que des monofeuillets bien dispersés (19).

C.II.4. Conclusion

Il s'avère que la synthèse de catalyseur MoS₂/Al₂O₃ à partir d'ATTM ne permet pas d'obtenir une phase MoS₂ bien répartie sur la surface de l'alumine dont les cristallites sont empilés. La faible solubilité de l'ATTM doit limiter « l'adsorption » des anions MoS₄²⁻ (ou d'autres types d'anions oxydés) à la surface de l'alumine pour donner des monofeuillets dispersés à la surface de l'alumine. Aux teneurs élevées, on conserve cette phase dispersée, mais la majeure partie de l'ATTM incorporé lors de la préparation, donne naissance à la formation de cristallites de MoS₂ lors de la sulfuration dont l'état de division est supérieur à celui obtenu avec de l'ATTM pur. L'alumine joue alors un rôle de dispersant de la phase MoS₂.

D. RESULTATS CATALYTIQUES

Les catalyseurs ont été testés pour diverses réactions : (i) en hydrodésulfuration (HDS) du thiophène à pression atmosphérique et (ii) sous pression, (iii) en hydrogénation du toluène sous pression, et enfin (iv) en hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT).

D.1. Résultats

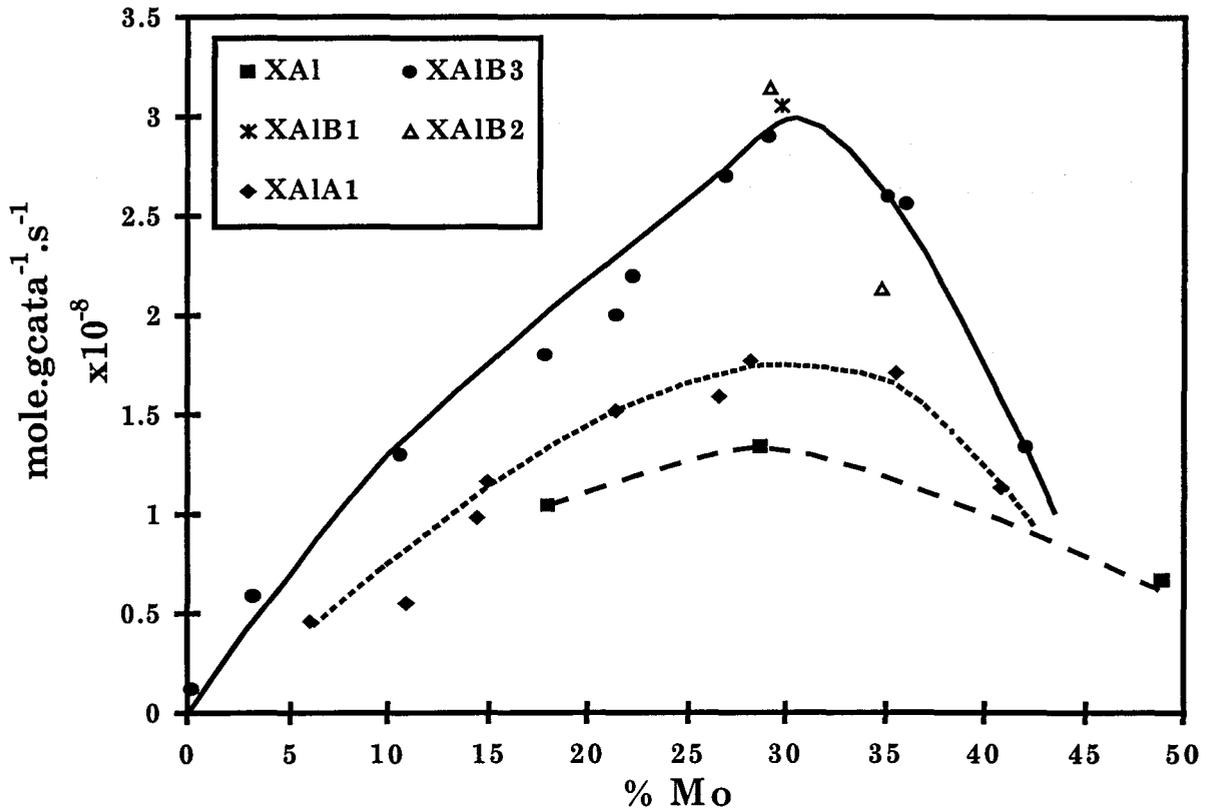
D.1.1. Test en HDS du thiophène

D.1.1.1. Test à pression atmosphérique

Dans un premier temps les activités catalytiques (exprimées en nombre de moles de thiophène converties par gramme de catalyseur et par seconde) obtenues pour les solides des séries préparées par la méthode sol-gel [1] ont été comparées les unes aux autres (**Figure III.19.**). Les courbes obtenues pour toutes les séries présentent un optimum vers 30% en poids de Mo, correspondant à la limite de bonne dispersion déterminée par analyse SPX ou encore à la teneur au delà de laquelle apparaissent des cristallites de MoO_3 vus par LRS sur les précurseurs oxydes. Les séries XA1A1 et XA1 présentent à teneurs égales des activités bien inférieures à celles obtenues pour les autres séries. Il apparaît que la quantité de butanediol n'a pas d'effet sur les résultats catalytiques, les trois séries XA1B3, XA1B2 et XA1B1 présentant des activités sensiblement identiques pour le même optimum soit 30% en poids de Mo. Au delà de 30% en poids de Mo, l'activité décroît quelle que soit la série. La présence de MoO_3 massique qui est difficilement sulfurable et donc peu actif en HDS du thiophène en est la cause.

Figure III.19.

Courbes d'activité en HDS du thiophène à pression atmosphérique pour les solides préparés par la méthode sol-gel [1]



La série XA1B3 a été comparée aux séries XA1B3I et XEu préparées par imprégnation (Figure III.20.). Il en ressort qu'à teneur égale en Mo les activités par gramme de catalyseurs (Fig.III.20.(a)) des trois séries sont similaires. La différence de comportement concerne la teneur pour laquelle on observe la diminution d'activité. Alors que pour la série XEu l'activité décroît à partir de 14% en poids de Mo, cette diminution n'a lieu que vers 24% en poids de Mo pour la série XA1B3I et vers 30% pour la série XA1B3. Comme précédemment, cette diminution de l'activité est corrélable à une diminution de la dispersion provoquée par l'apparition de MoO₃ massique. Il a donc été possible, grâce aux bonnes caractéristiques texturales des solides préparés par la méthode sol-gel, de continuer à faire croître l'activité, exprimée en nombre de moles converties par gramme de catalyseur et par seconde, au delà des teneurs pour lesquelles on avait classiquement une chute d'activité, une bonne dispersion du molybdène étant conservée jusqu'à 30% en poids de Mo.

Les courbes d'activité par gramme de Mo ont également été tracées pour ces trois séries (**Fig.III.20.(b)**). Il s'avère que les deux séries XAlB3I et XAlB3 présentent un comportement différent de celui de la série XEu. La courbe obtenue pour cette dernière série est similaire à celle décrite dans la littérature (**40,30**) pour de tels solides, à savoir :

- Une augmentation de l'activité jusque 5% en poids de Mo, soit environ 1,5 atMo/nm², teneur pour laquelle on a un maximum de sites actifs par gramme de Mo.
- Une diminution et un « plateau » aux teneurs intermédiaires, et donc une diminution du nombre de sites actifs par gramme de Mo.
- Une diminution aux fortes teneurs correspondant à l'apparition de MoO₃ massique sur le précurseur oxyde, qui se sulfurant mal présente une quantité faible de sites actifs par gramme de Mo.

Pour les deux autres séries, aux teneurs étudiées, on n'a pas observé de diminution de l'activité aux faibles teneurs en Mo.

Trois solides de la série XAlT ont également été testés en HDS du thiophène à pression atmosphérique, et leur activité a été comparée à celle des catalyseurs de la série XAlB3 (**Figure III.21.**). C'est le solide de plus faible teneur en poids de Mo (13,2%) qui a l'activité la plus élevée, comparable à celle d'un solide de la série XAlB3 à teneur identique. Ceci suggère qu'à cette teneur nous avons le même type de dispersion pour ces deux séries. Les deux autres solides (18% et 37% en Mo) présentent une activité par gramme de catalyseur sensiblement identique et plus faible que pour le solide 13,2AlT, suggérant une moins bonne dispersion du molybdène à ces teneurs (**Fig.III.21.(a)**). Cette diminution est due à la présence de disulfure de molybdène massique plus ou moins divisé. Par gramme de molybdène, on a l'activité qui décroît quand la teneur en Mo croît (**Fig.III.21.(b)**).

D.1.1.2. Test sous pression

Deux solides de la série XAlT (13,2AlT et 33AlT), un solide de la série XAlB3 (27AlB3) et le disulfure massique obtenu par décomposition sous H₂/H₂S d'ATTM ont été testés en hydrodésulfuration du thiophène sous pression (**Figure III.22.**). Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus en hydrodésulfuration à pression atmosphérique. L'activité par gramme de catalyseur la plus élevée pour les solides préparés avec l'ATTM est obtenue pour

Figure III.20.
 Activité en HDS du thiophène à pression atmosphérique
 en fonction de la teneur en Mo

(a) par gramme de catalyseur
 (b) par gramme de Mo

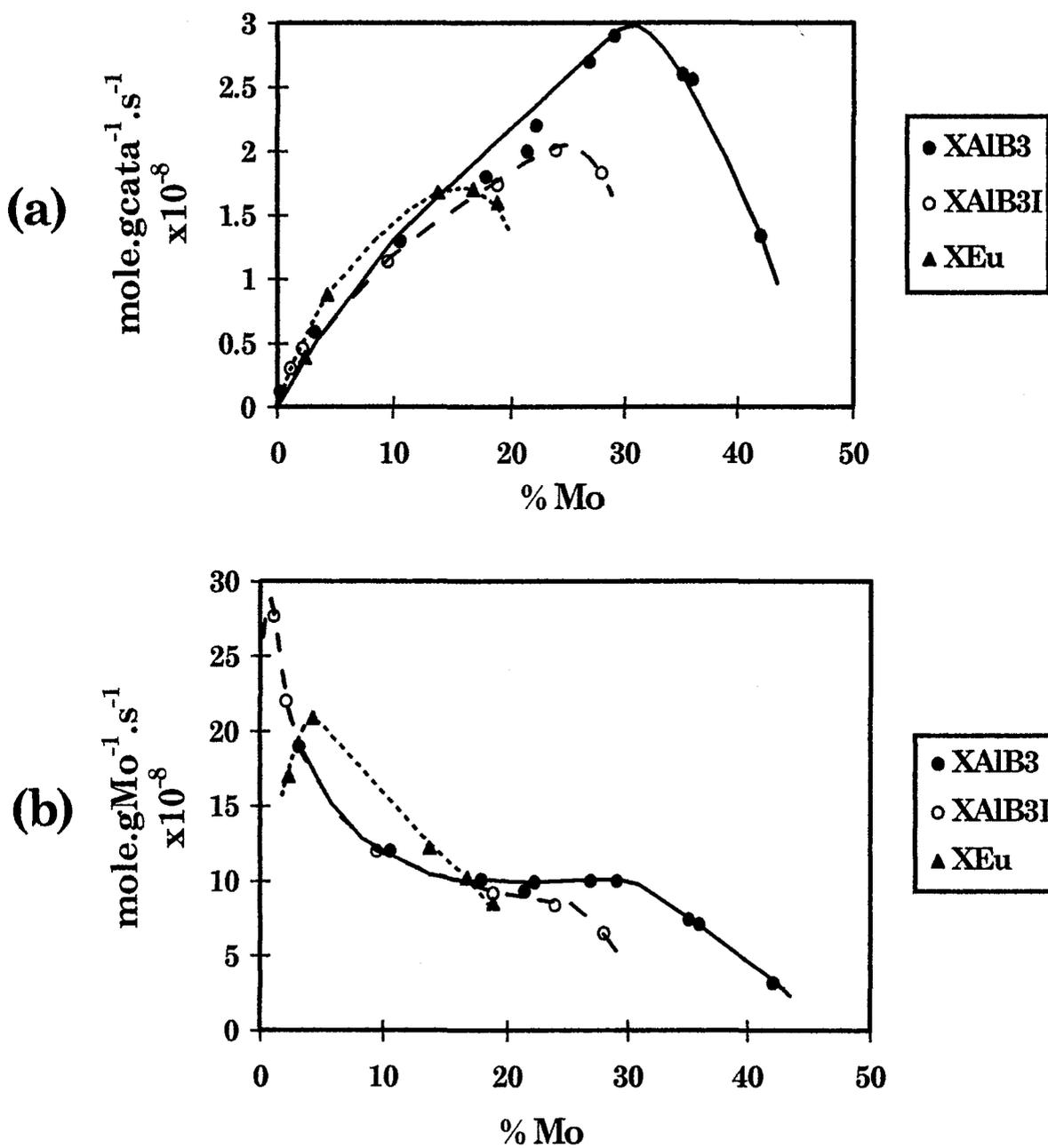
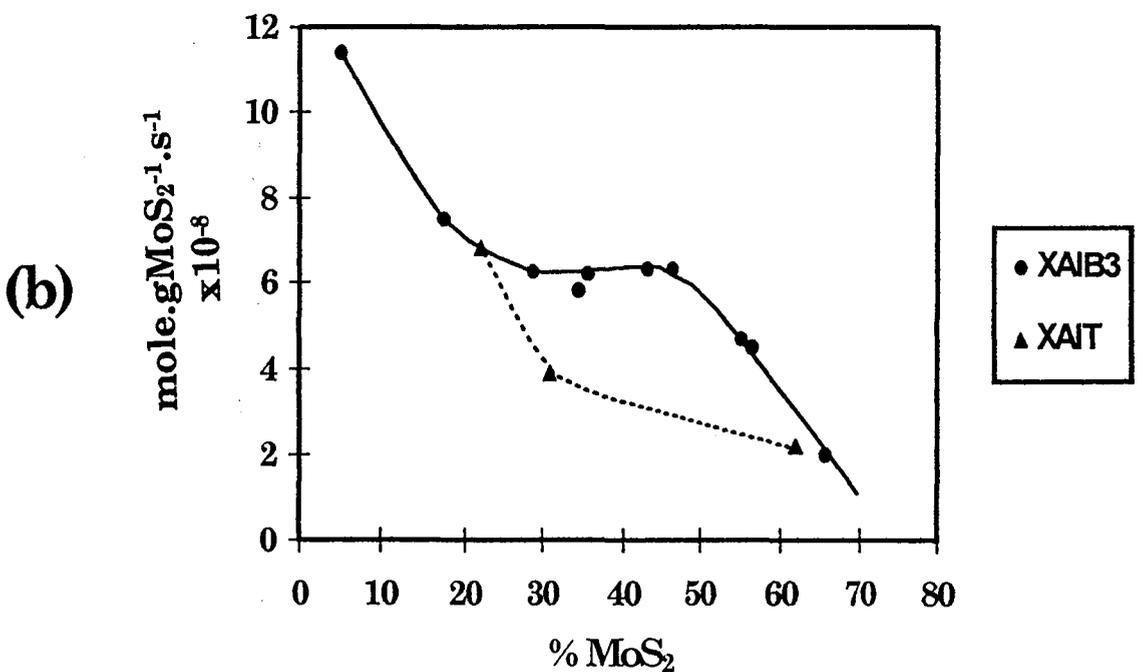
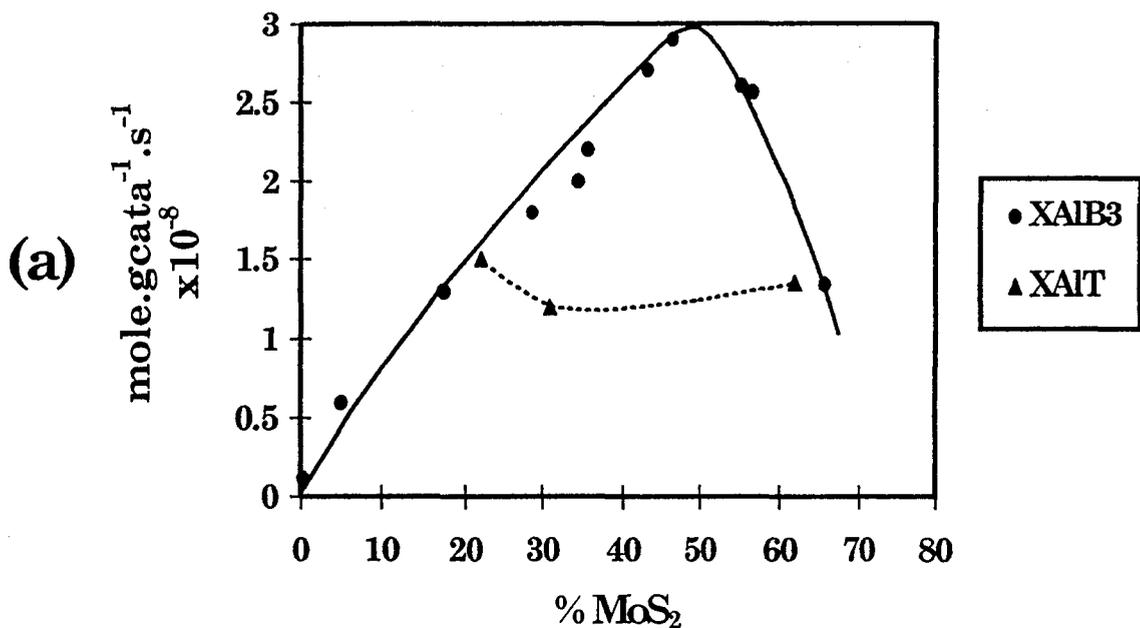


Figure III.21.
 Activité en Hydrodésulfuration du thiophène

(a) Activité par gramme de catalyseur
 (b) Activité par gramme de molybdène



le solide 13,2AIT, le disulfure massique présentant l'activité la plus faible (**Fig.III.22.(a)**). Le solide 27AIB3 a l'activité la plus élevée. Ceci correspond à une activité par gramme de Mo élevée pour le solide 13,2AIT, l'activité, supérieure même à celle du solide 27AIB3, suggérant une bonne dispersion de ce solide et un nombre de sites actifs par gramme de Mo sensiblement plus élevé que pour le solide 27AIB3 (**Fig.III.22.(b)**). Les deux autres solides présentent des activités par gramme de Mo beaucoup plus faibles.

D.1.2. Test en hydrogénation du toluène

Les mêmes solides que ceux utilisés en hydrodésulfuration du thiophène sous pression ont été testés en hydrogénation du toluène (**Figure III.23.**). C'est le MoS₂ massique qui présente l'activité par gramme de catalyseur la plus importante (**Fig.III.23.(a)**). L'activité par gramme de MoS₂ la plus élevée est obtenue pour le solide 33AIT (**Fig.III.23.(b)**). Contrairement aux résultats obtenus en hydrodésulfuration du thiophène, où l'activité la plus forte pour la série XAIT avait été obtenue pour le solide 13,2AIT (activité comparable à celle d'un catalyseur de teneur identique de la série XAIB3), pour lequel on avait une phase MoS₂ présente sous la forme de mono ou de bifeuillets, la phase sulfure du solide 33AIT est moins bien dispersée que celle du solide 13,2AIT. La bonne dispersion n'est donc pas le critère le plus important pour obtenir une bonne activité pour l'hydrogénation. Par contre, il s'avère qu'un état de division plus élevé pour le solide 33AIT que pour le MoS₂ pur, induit une activité en hydrogénation du toluène par gramme de molybdène plus grande.

D.1.3. Test en HDS du DBT

Quelques solides de la série XAIB3, deux solides de la série XAIT (fortes teneurs) et un disulfure massiques ont été testés en HDS du dibenzothiophène. Pour chaque solide la courbe donnant la constante de vitesse du biphényl et du tétrahydrodibenzothiophène exprimées en mole.g⁻¹.s⁻¹ en fonction de la teneur en MoS₂ est reportée.

L'évolution des valeurs obtenues de la constante de vitesse du biphényl pour les solides de la série XAIB3 (**Figure III.24.**) est similaire à celle observée pour le test en hydrodésulfuration du thiophène, avec une valeur maximale vers 30% en poids de Mo, que cette valeur soit exprimée par gramme de catalyseur ou

Figure III.22.

Activité en hydrodésulfuration du thiophène sous pression

(a) par gramme de catalyseur

(b) par gramme de MoS_2

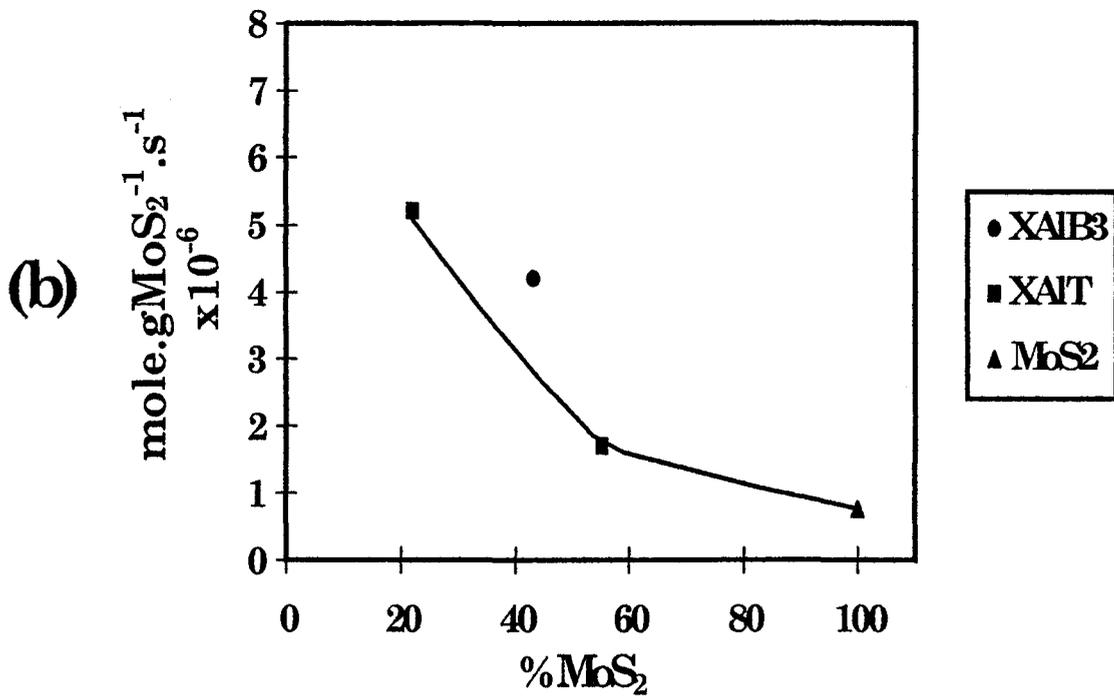
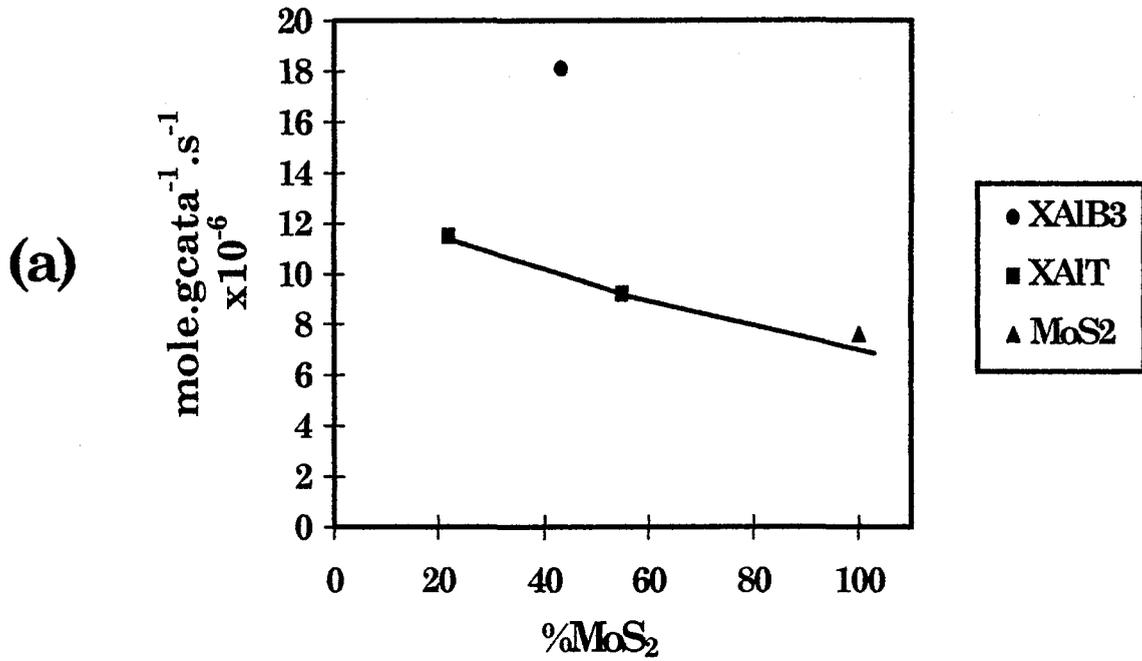
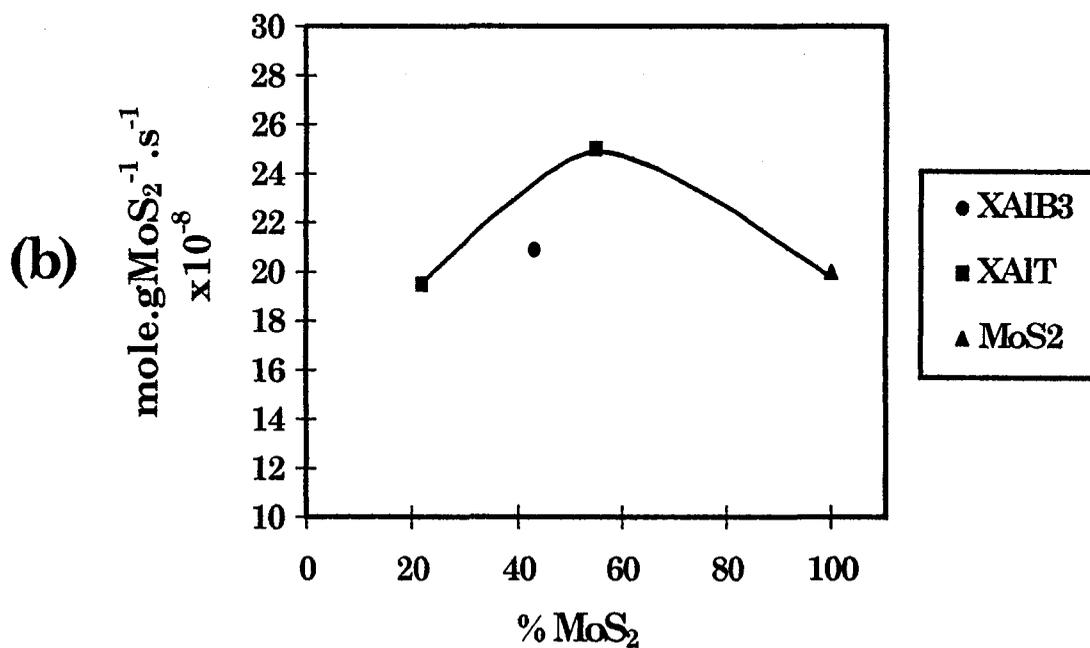
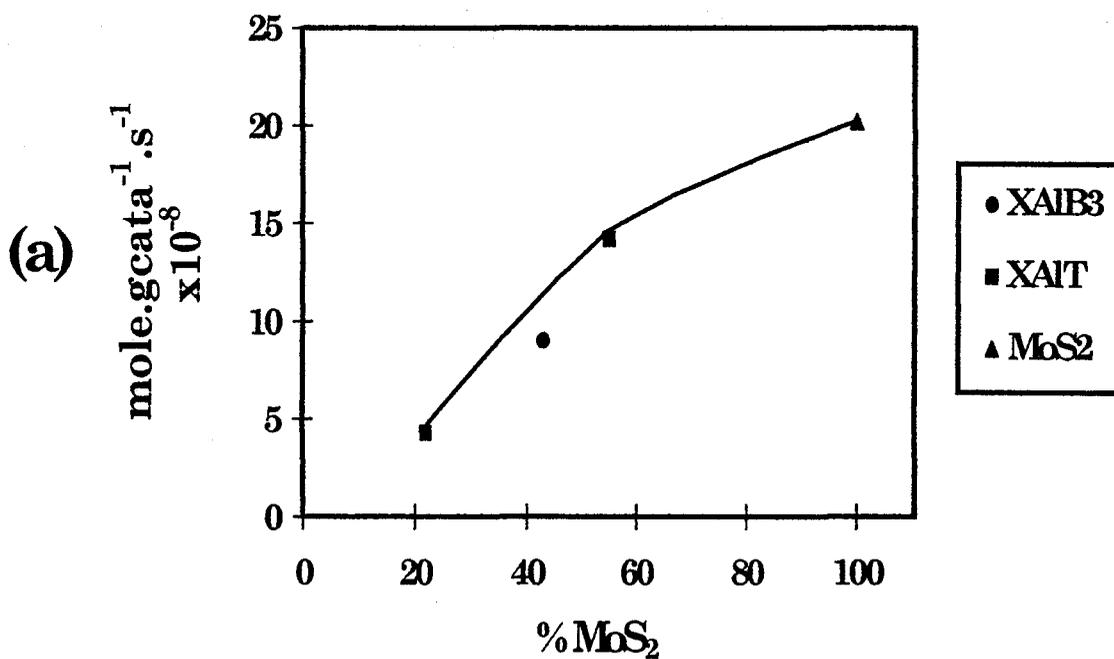


Figure III.23.

Activité en hydrogénation du toluène sous pression
en fonction de la teneur en MoS₂

(a) par gramme de catalyseur

(b) par gramme de MoS₂



de MoS₂. De même, pour les solides de la série XAIT et MoS₂ pur, comme pour les activités en hydrodésulfuration du thiophène (à pression atmosphérique ou sous pression de 30 bar), on observe une diminution de la valeur de la constante de vitesse de formation du biphényl lorsque la teneur en MoS₂ croît, la valeur la plus faible étant obtenue pour le MoS₂ pur. On constate que, la valeur obtenue pour la constante de vitesse du biphényl, exprimée par gramme de catalyseur (Fig.III.24.(a)), pour la série XAIB3 à l'optimum, n'est pas supérieure à la valeur la plus élevée obtenue pour la série XAIT, contrairement aux valeurs obtenues pour les activités en hydrodésulfuration du thiophène. Il est possible que, l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène soit limitée par des effets stériques pour les catalyseurs supportés contrairement au thiophène.

Par contre, les échantillons de la série XAIT ont l'activité hydrogénante du DBT la plus importante (Figure III.25.), que ce soit par gramme de catalyseur ou de MoS₂. Les valeurs des constantes de vitesse en tétrahydrodibenzothiophène obtenues pour la série XAIB3 sont bien plus faibles que celles obtenues pour la série XAIT, et notamment aux fortes teneurs. Ceci est corrélable à la présence aux fortes teneurs de MoO₃ qui se sulfure mal. Pour les échantillons de la série AIB3, on a alors, d'un coté, une phase sulfure bien dispersée mais en faible proportion et peu active en hydrogénation du dibenzothiophène, et d'un autre coté, une phase constituée de gros nodules sulfurés en surface mais pas dans le cœur encore moins active.

Le Tableau III.10. donne les valeurs obtenues pour les constantes de vitesse du biphényl (BP) et du tétrahydrodibenzothiophène (H4DBT). On constate que le rapport K(H4DBT)/K(DBT) reste constant pour les trois solides de la série XAIT.

Tableau III.10.

Constantes de vitesse de formation du BP et du H4DBT en HDS du DBT pour deux solides de la série XAIT et le MoS₂ pur

Séries	K(BP) gcata	K(H4DBT) gMoS ₂	K(BP) gcata	K(H4DBT) gMoS ₂	$\frac{K(H4DBT)}{K(BP)}$
Massique (100% MoS ₂)	9	28	9	28	3,1
55AIT (91% MoS ₂)	10.7	36.5	11,8	40,1	3,4
46AIT (77% MoS ₂)	13	39	17	50,6	3

Figure III.24
 Constante de vitesse de formation du biphényl dans la
 réaction d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène

(a) par gramme de catalyseur
 (b) par gramme de MoS_2

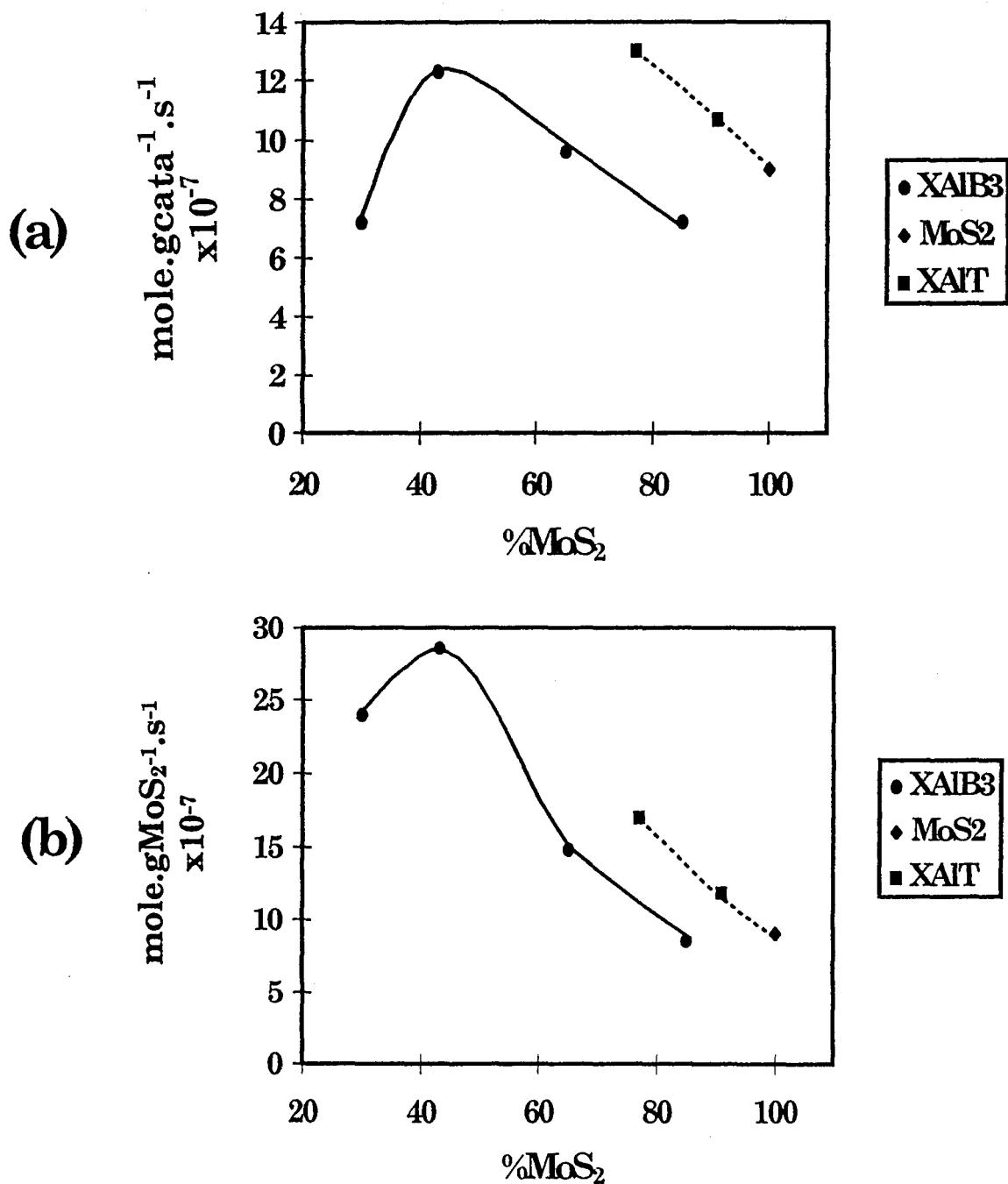
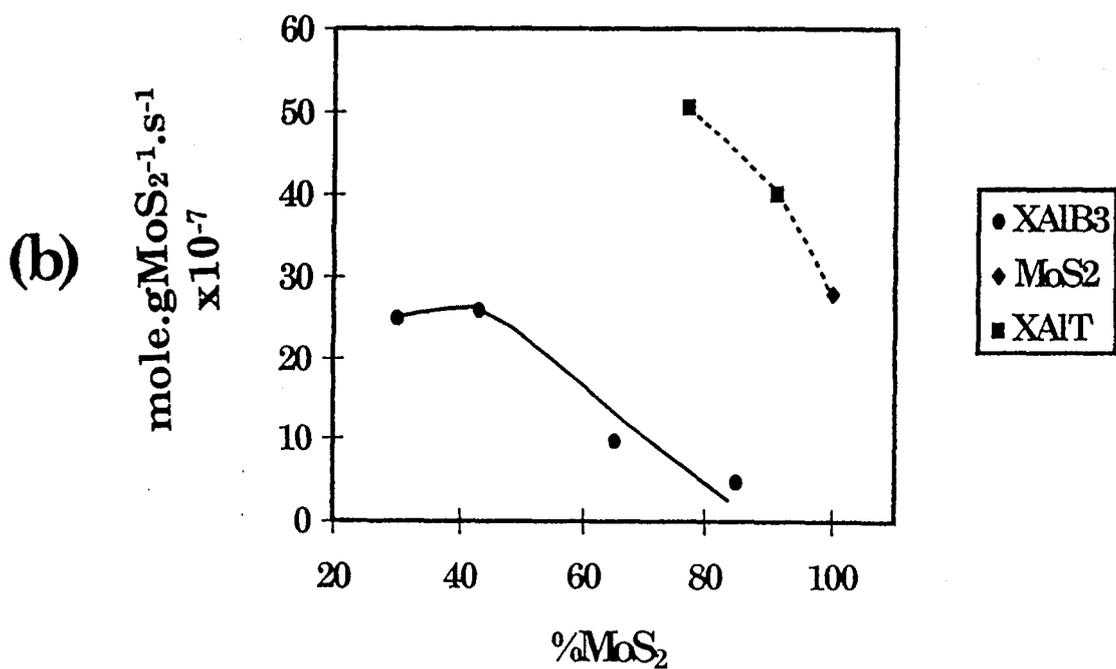
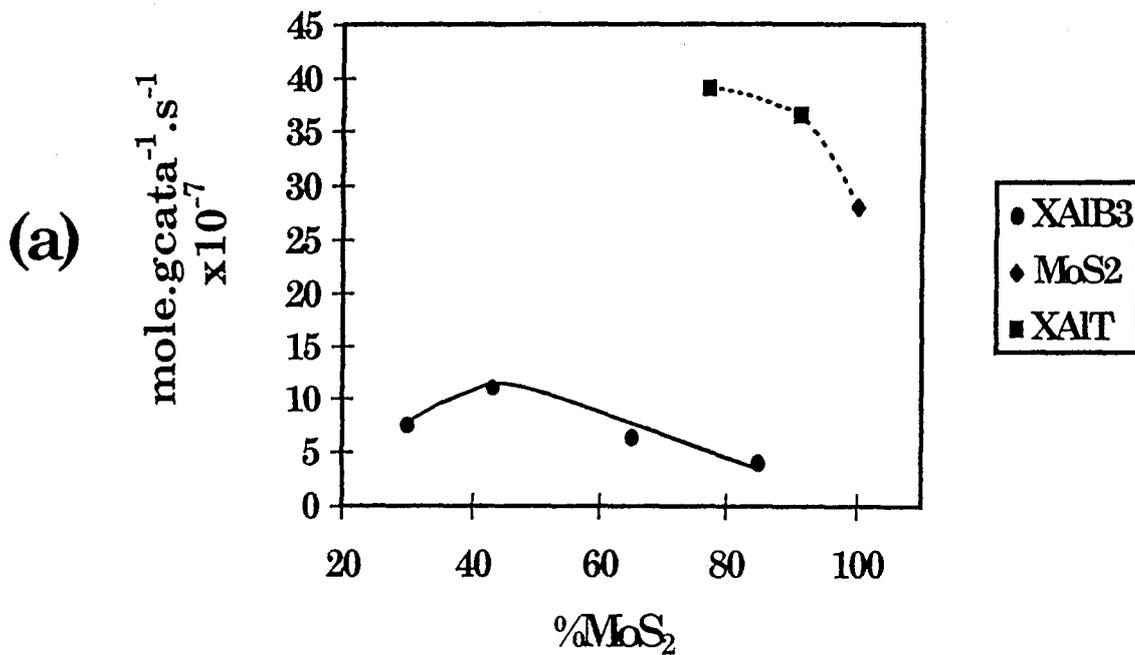


Figure III.25.

Constante de vitesse de formation du tétrahydrodibenzothiophène dans la réaction d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène

(a) par gramme de catalyseur

(b) par gramme de MoS_2



D.2. Discussion

L'analyse des résultats obtenus en HDS du thiophène à pression atmosphérique nous permet de dire que la différence d'activité entre les solides des séries préparés par la méthode sol-gel [1], est due à la chute importante d'aire spécifique des solides après sulfuration pour les séries XAlA1 et XAl. Les séries, pour lesquelles on avait obtenu les meilleures caractéristiques texturales pour l'alumine et une bonne stabilité de l'aire spécifique pour les précurseurs oxydes, obtiennent les activités les plus fortes. Cette stabilité des caractéristiques texturales pour ces solides (série XAlB3 ou XAlB2 ou XAlB1 ou XAlB3I), associée à des valeurs élevées pour l'ensemble de ces paramètres texturaux, a permis d'augmenter l'activité par gramme de catalyseur en augmentant la quantité de molybdène « déposée » sur alumine, tout en gardant une bonne dispersion de la phase de disulfure de molybdène à la surface de l'alumine.

L'autre particularité des résultats obtenus en HDS du thiophène à pression atmosphérique, réside dans l'allure des courbes d'activité par gramme de molybdène qui diffère par rapport à celle d'un catalyseur préparé par imprégnation sur une alumine commerciale, comme cela est le cas pour la série XEu. En effet, généralement on obtient une courbe en « cloche » avec l'optimum situé vers 5% en poids de Mo. Ce type de courbe avaient permis à Kasztelan et al (30) d'établir un modèle qui montrait que seuls les atomes de molybdène situés à la périphérie des feuillets de MoS₂ (atomes de bords) étaient actifs en HDS (Figure III.5.). A la teneur optimale, la taille des pavés de MoS₂ correspond à un rapport (M_b/M_T) maximum, M_b représentant les atomes de bords du pavé de MoS₂ et M_T la totalité des atomes de molybdène du pavé. Les séries XAlB3 et XAlB3I présentent des courbes pour lesquelles l'activité par gramme de Mo croît lorsque la teneur en poids de Mo diminue. Le profil de ces deux courbes est très proche de celui obtenu lorsqu'on considère que les molybdènes actifs sont ceux des bords et des coins des feuillets de MoS₂. Ce résultat atypique est à rapprocher des travaux de Eijbouts et al. qui considèrent qu'il existe des entités de petites tailles, invisibles par microscopie électronique, très actives en HDS (soit des feuillets ne comprenant guère plus de 7 atomes de molybdène, ne présentant donc aucun atome de bord mais uniquement des atomes de coins). La diminution de l'activité par gramme de Mo, observée pour les faibles teneurs en poids de Mo pour les catalyseurs commerciaux, est peut être due à une moins bonne sulfuration, qui selon J. Grimblot et al. (9) est difficile pour les espèces MoO₄²⁻ présentes aux faibles teneurs. L'obtention d'une alumine très divisée facilite probablement la sulfuration de ces espèces.

Les résultats obtenus en HDS du thiophène à pression atmosphérique et sous pression pour les échantillons de la série XAIT, ont permis de confirmer que l'obtention d'une phase de disulfure de molybdène composée de mono ou de bifeuillets de petites tailles en forte interaction avec la surface de l'alumine, était une condition nécessaire pour obtenir une bonne activité en HDS du thiophène. En effet, dans ce cas, on a un maximum d'atome de molybdène de bord par rapport à la totalité des molybdènes présents, et donc un maximum de sites actifs par gramme de Mo. L'activité diminue donc lorsqu'on forme du disulfure de molybdène massique possédant moins de sites actifs par rapport à la quantité totale de molybdène présent.

Les résultats obtenus en hydrogénation du toluène diffèrent de ceux obtenus en HDS du thiophène. En effet, les meilleures activités ne sont plus obtenues, comme pour l'HDS du thiophène, pour les solides où le molybdène est bien dispersé à la surface de l'alumine. Pourtant, les sites d'hydrogénation sont situés sur les bords des feuillets de disulfure de molybdène comme pour l'hydrodésulfuration. Par contre, l'adsorption de la molécule sur le site est différente, puisque pour le toluène on doit avoir adsorption par le cycle, alors que pour le thiophène on peut avoir adsorption par le soufre (31). Cette différence peut être à l'origine d'effets stériques avec le support qui auraient lieu dans le cas de l'hydrogénation du toluène et pas pour l'hydrodésulfuration du thiophène. Lorsqu'on est en présence de solide présentant une bonne dispersion du molybdène à la surface de l'alumine, on a essentiellement une phase MoS_2 présente sous la forme de mono ou de bifeuillets de petites tailles bien dispersés et en forte interaction avec la surface de l'alumine. On a donc une importante densité de sites actifs, mais la réaction d'hydrogénation serait limitée par des problèmes d'effets stériques entre la molécule de toluène et le support, l'empilement étant majoritairement égal à 1 voire 2. C'est ce qui se passe pour les solides 27AlB3 et 13AIT. Dans le cas du MoS_2 massique, on a des pavés de MoS_2 de tailles plus importantes et également plus empilés. On a donc diminution du nombre de sites actifs par gramme de Mo due à l'augmentation de la taille des pavés de MoS_2 (on peut également avoir des problèmes d'effets stériques dus à l'empilement). On obtient donc une activité par gramme de Mo assez faible. Si on prend le cas du solide 33AIT, on se trouve dans un cas intermédiaire. Ce solide présente une phase de disulfure de molybdène bien dispersée et en interaction avec le support donc peu active en hydrogénation. Mais la majorité du molybdène se présente sous la forme de cristallites de sulfure de molybdène de petites tailles plus ou moins empilés, dispersés au sein de l'alumine, et non pas supportés sur

l'alumine. L'obtention de cristallites de plus petites tailles que ceux de MoS₂ seul permet d'obtenir un plus grand nombre de sites actifs par gramme de Mo, et l'absence d'interaction avec l'alumine permet de diminuer les problèmes d'effets stériques, qui empêchent l'obtention d'une bonne activité en hydrogénation du toluène.

Les résultats obtenus en HDS du dibenzothiophène viennent appuyer cette hypothèse puisqu'on obtient une valeur de la constante de vitesse de formation d'H₄DBT plus élevée pour les solides de la série XAlT que pour les solides de la série XAlB₃ ou le disulfure de molybdène pur. Les activités en hydrodésulfuration et en hydrogénation évoluent de manière identiques pour les trois solides 46AlT, 55AlT et MoS₂ massique. Daage et al. (32) ont établi un modèle à partir de données obtenues avec le MoS₂ massique précisant que l'activité en hydrogénation variait davantage que l'activité en hydrodésulfuration lorsque l'empilement changeait. Une variation importante de l'empilement pour les trois solides étudiés devrait induire une variation du rapport $K(\text{H}_4\text{DBT})/K(\text{BP})$, or il est constant. On en déduit que, compte tenu des fortes teneurs en MoS₂ préparées, on a peu de variation de l'empilement pour ces trois solides, la différence d'activité étant principalement due à la plus grande division des cristallites de MoS₂ de plus petites tailles que dans le massique et ceci grâce à la présence de l'alumine. Le fait que pour la réaction d'hydrogénation du toluène, l'activité par gramme de catalyseur la plus élevée ait été obtenue pour le MoS₂ massique alors que pour l'hydrogénation du dibenzothiophène les constantes de vitesse du tetrahydrodibenzothiophène par gramme de catalyseur les plus grandes ont été obtenues pour les solides de la série XAlT, laisse à penser que l'optimum se situe au delà de 33% en poids de Mo. La présence de l'alumine permet donc d'obtenir une bonne dispersion des cristallites de disulfure de molybdène dans l'alumine jusqu'à des teneurs élevées, et ainsi de pouvoir augmenter la teneur en Mo sans pour autant diminuer la proportion de sites actifs par augmentation de la taille des cristallites.

E CONCLUSION

La synthèse de catalyseurs par la méthode sol-gel avec l'HMA comme précurseur, que ce soit par imprégnation sur alumine ou par incorporation du molybdène, a permis d'augmenter l'activité par gramme de catalyseur en HDS du thiophène en augmentant la quantité de molybdène bien dispersé à la surface de l'alumine. Cependant, l'activité par gramme de Mo aux teneurs correspondant à la limite de bonne dispersion reste identique. Aux faibles teneurs en Mo on observe une augmentation de l'activité par gramme de Mo, ce qui implique la présence de clusters de petites tailles très actifs en HDS. Des feuillettes de MoS₂ de plus grandes tailles apparaissent quand la teneur croît, on a alors une diminution du nombre de sites actifs par gramme de Mo, et donc une diminution de l'activité par gramme de Mo. Au vu des bons résultats catalytiques des solides préparés, l'ajout de promoteurs comme le cobalt a été réalisé par imprégnation et incorporation sur ces solides. Les résultats obtenus s'étant avérés intéressants, une étude plus poussée étudiant l'effet promoteur de ces ajouts sur ce type de solides est en cours au Laboratoire.

Les catalyseurs préparés par incorporation d'ATTM permettent d'obtenir également des monofeuillettes dispersés à la surface de l'alumine. Cependant, la faible solubilité de ce composé ne permet pas de déposer des quantités de molybdène aussi importantes qu'avec l'HMA tout en gardant une bonne dispersion de la phase sulfure à la surface de l'alumine, la formation de MoS₂ massique ayant lieu à des teneurs assez faibles. A forte teneur, on obtient majoritairement une dispersion de cristallites de disulfure plus ou moins divisés dans l'alumine. Ce précurseur permet d'obtenir des résultats comparables, voire sensiblement supérieurs, à ceux obtenus avec le catalyseur de référence pour de faibles teneurs en Mo en HDS du thiophène, soit tant que le molybdène est bien dispersé à la surface du support, dans notre cas vers 13% en poids de Mo. Au delà, l'obtention d'une phase de disulfure de molybdène massique très divisée dispersée au sein de l'alumine rend intéressante son utilisation pour des réactions limitées par des effets stériques dus au support comme dans le cas des molécules encombrantes telles que la molécule de dibenzothiophène.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P.T. Vasudevan and Fan Zhang, *Applied Catalysis A : General* 112 , 161-173, 1994
- (2) Fan Zhang and P.T. Vasudevan, *Journal of Catalysis*, 157, 536-544, 1995
- (3) P.T. Vasudevan and S.W. Weller, *J.Catal.*, 99, 235-238, 1986
- (4) B.R. Utz, A. V. Cugini and E. A. Frommell, *Am. Chem. Soc.*, chap. 27, 289-299, 1990
- (5) J.W. Mc Donald, G.D. Friesen, L.D. Rosenhein and W.E. Newton, *Inorganic Chimica Acta*, 72, 205-210, 1983
- (6) E. Payen, S. Kasztelan, S. Houssenbay, R. Szymanski and J. Grimblot, *J. Phys. Chem.*, 93, 6501, 1989
- (7) T. Hayden and J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 103, 366-384, 1987
- (8) L. Jalowiecki - Duhamel, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *J. Catal.*, 129, 511-518, 1991
- (9) J. Grimblot, P. Dufresnes L. Gengembre and J. P. Bonnelle, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90 (12), 1261, 1981
- (10) G.A. Tsiginos, *Aspects of molybdenum Chemistry, Topics in current Chemistry*, Springer Verlag Berlin, 76, 65 1978
- (11) C. Mauchaussé, thèse, Lyon n°113.88, 1988
- (12) E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet and J. Grimblot, *J. Catal.*, 147, 123-132, 1994
- (13) S. Eijsbouts, J.J.L. Heinerman and H.J.W. Elzerman, *Appl. Catal. A : General* 105, 53-68, 1993
- (14) A. Muller, E. Diemann, A. Branding, F. W. Baumann, M. Breyse and M. Vrinat, *App. Catal.*, 62, L13-L17, 1990
- (15) C. Deruy, C. Mauchaussée and E. Payen, *Résultats non publiés*
- (16) R. Prins, V.H.J. De Beer and G.A. Somorjai, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 31 (1,2), 1-41, 1989
- (17) K. C. Pratt, J. V. Sanders and V. Christov, *J. Catal.*, 124, 416-432, 1990
- (18) S. Srinivasan and A. K. Datye, *J. Catal.*, 137, 513-522, 1992
- (19) P. Faye, E. Payen and D. Bougeard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (13), 2437-2443, 1996
- (20) R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.Y. Topsøe, B.S. Clausenn, and H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (8-9), 763, 1984
- (21) G.L. Schrader and C.P. Cheng, *J. Catal.*, 80, 369-385, 1983

-
- (22) J.B. Goodenough, Proceedings of the climax 4th Int. Conf. Chem. And Uses of molybdenum, H.F. Barry, P.C.H. Mitchell, Eds, Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan, 1, 1982
- (23) B. Delmon, in « Catalysis in Petroleum Refinig », Studies in Surface and Catalysis, D.L. Trimm, S. Akashah, M. Absi-Halabi, A. Bishara, Eds, Elsevier, Amsterdam, 53, 1990
- (24) R.B. Moyes, in « Hydrogen effects in Catalysis - Fundamentals and practicals applications », Z. Paal and P.G. Menon Eds, Marcel Dekker Inc, New York, 583, 1988
- (25) V. Stuckly and L. Benarek, Appl. Catal., 35, 35-45, 1987
- (26) A. Wanbeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, J. Catal., 109, 320-328, 198
- (27) R.R. Chianelli, A. F. Ruppert, S. K. Behal, B. H. Kear, A. Wold and R. Kershaw, J. Catal., 92, 56, 1985
- (28) C. B. Roxlo, M. Daage, A. F. Ruppert, and R. R. Chianelli, J. Catal., 100, 176, 1986
- (29) H. Topsøe and B. Clausen, Appl. Catal., 25, 273, 1986
- (30) S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Appl. Catal., 13, 127, 1984 and C.R. Acad. Sci. 299 (II), 289, 1984
- (31) T. M. Brunier, M. G. B. Drew and P. C. H. Mitchell, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (21), 3225-3232, 1992
- (32) M. Daage and R.R. Chianelli, J. Catal., 149, 414-427, 1994
- (33) Y. Bensimon, thèse 3^{ème} cycle, Montpellier, 1989
- (34) K.S. Liang and R.R. Chianelli, J. Non Crist. Solid, 79, 251-273, 1986
- (35) P. Blanchard, thèse de doctorat, Lille, 1995
- (36) B. R. Utz, A. V. Cugini and E. A. Frommell, 1423-1430
- (37) A.W. Naumann, A.S. Behan and E.M. Thorsteinson, 1982
- (38) T. P. Prasad, E. Diemann and A. Muller, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1895-1904, 1973
- (39) L. Jalowiecki, A. Aboulaz, S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, J. Catal.65, 120, 108-117, 1989
- (40) J. Bachelier, M.J. Tilliette, J.C. Duchet, and D. Cornet, J. Catal., 76, 300-315, 1982

CONCLUSION GENERALE

L'utilisation de la méthode sol-gel comme nouvelle voie de synthèse de catalyseurs d'hydrotraitement de type Mo déposé sur alumine a donné des résultats intéressants.

Dans un premier temps, il a été possible de synthétiser des aluminés de grande aire spécifique et de grand volume poreux, avec une taille de pore suffisamment élevée pour éviter d'avoir des problèmes de diffusion des produits et réactifs dans les pores de l'alumine. L'utilisation d'agents complexants lors de la synthèse d'alumine a permis de mettre en évidence leur influence sur les caractéristiques texturales de l'alumine. Ainsi, il a été montré que l'utilisation du 1,3-butanediol permet d'obtenir une alumine avec de bonnes caractéristiques texturales, et une bonne tenue en température, à l'inverse de l'acétylacétone.

Ces aluminés sol-gel ont permis de préparer par imprégnation à sec des précurseurs oxydes à forte teneur en molybdène (jusqu'à 24% en poids en Mo), tout en gardant une bonne dispersion de la phase oxyde à la surface de l'alumine. La préparation par incorporation du molybdène lors de la synthèse du gel d'alumine a également donné des résultats intéressants, puisqu'une bonne dispersion du molybdène est conservée jusque 30% en poids en Mo. L'incorporation du molybdène lors de la synthèse du gel d'alumine induit des modifications des caractéristiques structurales et texturales de l'alumine par rapport à l'alumine seule, une alumine moins bien cristallisée et d'aire spécifique plus élevée est alors obtenue. Il s'avère que l'incorporation du molybdène est néfaste à la stabilité de l'alumine, puisqu'on a pu constater une évolution dans le temps des caractéristiques texturales des solides préparés. L'emploi du 1,3-butanediol comme agent complexant permet d'éviter la modification de ces propriétés structurales.

Les caractérisations effectuées sur les solides obtenus après calcination ont donné des résultats identiques quelle que soit la série considérée quant à la nature de la phase oxomolybdate supportée, les domaines d'existence de chacune des entités étant cependant dépendants de la méthode de préparation. Une étude des solides séchés nous a permis de mieux préciser la nature de cette phase. L'hypothèse a été émise que cette phase oxyde se présente sous la forme d'espèces tétraédriques aux faibles teneurs en poids de Mo conformément à la littérature. Aux teneurs intermédiaires, correspondant à la phase polymolybdate, il a été possible de suggérer l'existence de petites entités de type $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ ou $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{9-}$ bien dispersées et en interaction plus ou moins importante à la surface de l'alumine. Aux teneurs supérieures à la limite de bonne dispersion, on

observe la formation du sel d'Anderson d'aluminium massique, ce qui implique une dissolution partielle du support.

Pour les solides obtenus après sulfuration du précurseur oxyde, quelle que soit la série envisagée, on observe toujours la formation de monofeuillets bien dispersés à la surface de l'alumine pour les solides présentant une bonne dispersion à l'état oxyde. Une augmentation de l'activité en HDS du thiophène a ainsi été mesurée jusqu'à 24% en poids en Mo pour les solides préparés par imprégnation sur alumine sol-gel et 30% en poids en Mo pour les solides préparés par incorporation. Il est important de rappeler que la teneur optimale des catalyseurs classiques est de 14%. Ces teneurs correspondent à la limite de bonne dispersion déterminée pour les précurseurs oxydes. Les activités les plus élevées ont été obtenues pour les échantillons de la série XAlB3 préparés avec le 1,3-butanediol comme agent complexant. Par contre les solides préparés avec l'acétylacétone ou sans agent complexant n'ont pas donné de très bons résultats. Ceci est dû à une chute importante de l'aire spécifique lors de la sulfuration.

En raison de la faible solubilité du tétrathiomolybdate d'ammonium dans l'eau, il est impossible de préparer des solides par imprégnation à sec à des teneurs identiques à celles correspondant à la limite de bonne dispersion pour les précurseurs oxydes. Par incorporation de l'ATTM dans le gel d'alumine on observe aux faibles teneurs la formation de disulfure sous la forme de monofeuillets, bien dispersés à la surface de l'alumine, identiques à ceux obtenus à partir des précurseurs oxyde. Cependant, à des teneurs relativement faibles, on observe également la formation de cristallites de sulfure de molybdène massique, dont les tailles sont inférieures à celles observées pour le sulfure de molybdène pur. Ainsi, aux faibles teneurs on a des solides actifs en HDS du thiophène, compte tenu de la bonne dispersion du molybdène, et des bons taux de sulfuration. Aux plus fortes teneurs on a majoritairement la formation de cristallites de sulfure de molybdène bien dispersés au sein de l'alumine ce qui permet d'obtenir des activités en HDS de molécules lourdes supérieures à celles obtenues avec le disulfure pur ou les catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Compte tenu des résultats intéressants obtenus pour les solides de type $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par voie sol-gel, l'ajout de promoteur comme le cobalt a été effectué soit par imprégnation ou par incorporation et a déjà donné des résultats intéressants. Une étude plus approfondie concernant la synthèse par voie sol-gel de catalyseurs promus est actuellement en cours.

ANNEXES

POROSIMETRIE A L'AZOTE

I. Isotherme d'adsorption-désorption

Quand l'adsorbat est choisi, ici l'azote, et l'adsorbant correctement dégazé, on trace l'isotherme qui est la fonction qui relie, à température constante, la quantité de substance adsorbée (v) à l'équilibre, à la pression en adsorbat (P) dans la phase gaz. La quantité d'azote adsorbée est généralement donnée comme une fonction de la pression relative P/P_0 , soit P la pression dans la phase gaz divisée par P_0 la pression saturante (à la même température, généralement celle de l'azote liquide).

Le volume (v) est mesuré pour une augmentation de $P/P_0=0$ jusqu'à $P/P_0=1$ (branche d'adsorption) ou inversement (branche de désorption). Les branches des deux isothermes coïncident rarement: on a alors un hystérésis caractéristique de la forme moyenne des pores présent dans le solide.

Selon la classification **BDDT** (Brunauer-Deming-Deming-Teller), les isothermes d'adsorption-désorption peuvent se classer en cinq groupes (**Figure 1**) :

- type I : caractéristique de solides microporeux
- type II et III : Obtenu pour les solides macroporeux. L'isotherme de type II est courant, alors que celui de type III est plus rarement rencontré et correspond à une très faible interaction adsorbat-adsorbant.
- type IV et V : caractéristique des solides mésoporeux, l'isotherme de type V est peu courant pour la même raison que celles évoquées pour le type III.

Il faut cependant remarquer que cette classification a été faite sur des solides ne possédant qu'un type de pores et présentant des distributions de tailles de pores très fines. Si les solides présentent plusieurs types de pores et des distributions larges, il peut être difficile de relier l'isotherme à un groupe de la classification.

Une autre source d'information sur la texture poreuse du solide est la présence ou non d'un hystérésis et l'allure de celui-ci qui informe sur la forme des pores présents dans le solide. L'existence d'un hystérésis implique la présence de

Figure 1
Les 5 types d'isothermes d'adsorption selon la classification BDDT

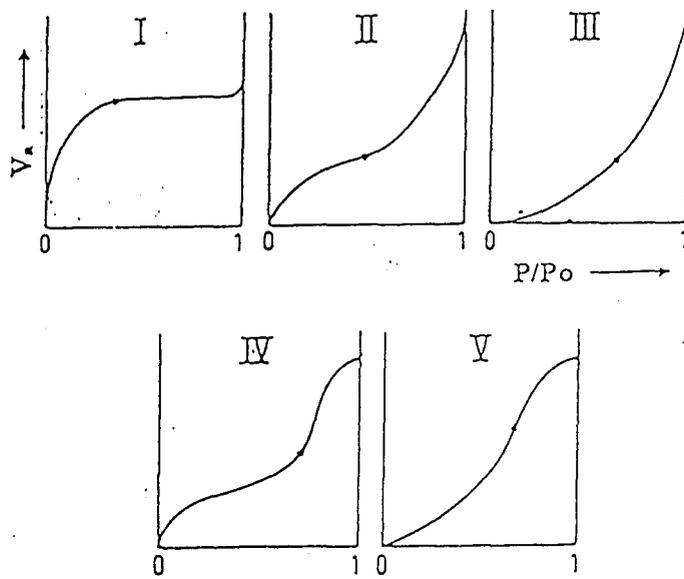
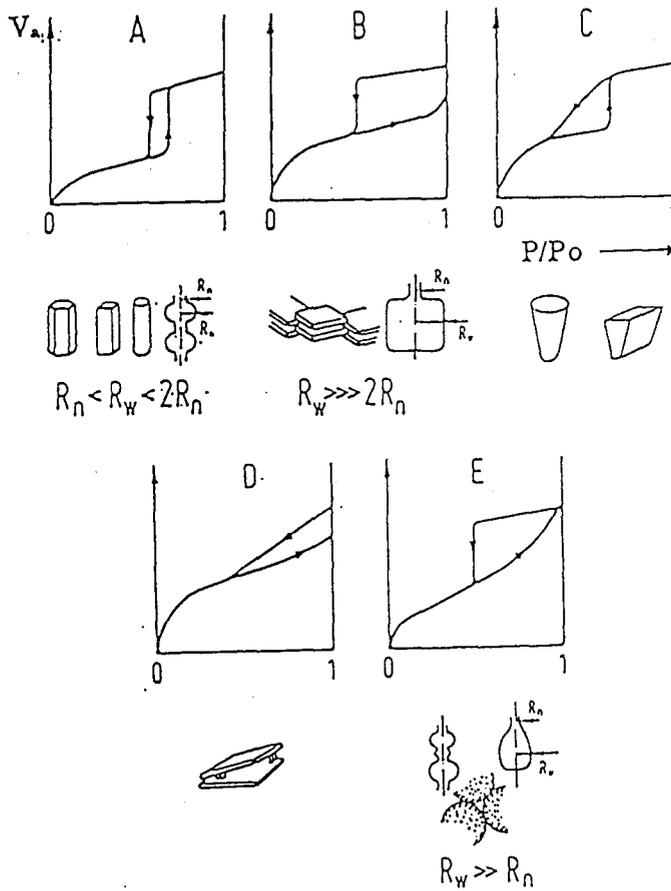


Figure 2
Les 5 types de courbes d'hystérésis et formes de pores associées proposés par Boer



mésopores. De la même manière que pour les isothermes, une classification des hystérésis en cinq groupes a été effectuée par Boer (Figure 2) :

- type A : associé à des pores de forme cylindrique de section constante.
- type B : indique la présence de pores de formes en feuillets.
- Type C et D : dérivent des hystérésis de type A et B, et caractérisent respectivement des pores de formes coniques et formés par des feuillets non parallèles. Ces deux types d'hystérésis sont rarement rencontrés.
- type E : très courant, correspond à des pores en forme de poires ou à des cavités formées par un assemblage de particules sphériques.

Ainsi une analyse de l'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption et de la forme de l'hystérésis (s'il existe) permet d'obtenir de bonnes informations sur les caractéristiques texturales du solide (taille des pores, forme des pores, volume poreux).

II. Détermination de la surface spécifique

La méthode B.E.T. est généralement utilisée pour déterminer l'aire spécifique de solides non poreux, macroporeux, mésoporeux et même microporeux pour des tailles de pores supérieures à 1nm. L'équation B.E.T. n'est valable que dans l'intervalle de pression relative 0,05-0,35, car à des pressions relatives inférieures les hétérogénéités de surface du solide affectent la partie basse pression de l'isotherme, tandis qu'aux hautes pressions relatives les interactions latérales entre les molécules d'adsorbant deviennent de plus en plus importantes. L'équation B.E.T. permet une détermination de la surface spécifique sans limitation et avec exactitude seulement pour les isothermes de type II et IV. L'équation B.E.T. simplifiée est :

$$\frac{x}{v_a(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} x$$

⇒ x : pression relative P/P₀

⇒ v_a : volume adsorbé par l'adsorbant par unité de masse d'adsorbant

⇒ v_m : volume adsorbé correspondant à la monocouche par unité de masse d'adsorbant

⇒ c : constante dépendant des interactions adsorbant-adsorbant

La droite B.E.T. nous permet de déterminer c et v_m et donc la surface spécifique:

$$S_{B.E.T.} = 4,37 \times 10^6 v_m$$

On note que si c est suffisamment grand, la méthode B.E.T. à un point est applicable.

D'autres méthodes, comme la « t-method », permettent également d'obtenir les aires spécifiques, ainsi que des informations sur la nature et la taille des pores.

Le principe de la t-méthode est de comparer l'isotherme d'adsorption obtenu pour un solide poreux, à celui d'un solide non poreux du même type. Pour cela, on trace la courbe donnant le volume d'azote (v_a) adsorbé par le solide poreux, à une pression relative P/P_0 , en fonction de l'épaisseur (t) de la couche adsorbée, donnée par la "universal t-curve" pour la même pression relative.

Tant que l'adsorption en multicouche n'est pas gênée sur le solide, la t-plot est une ligne qui passe par l'origine dont la pente nous permet de déterminer la surface spécifique du solide. Une déviation vers le haut de cette droite indique la présence de condensation capillaire et donc de mésopores, à l'inverse une déviation vers le bas signifie généralement la présence de microporosité.

III. Distribution de taille de pores : analyse BdB (Broekhoff-de Boer)

Les équations mathématiques qui permettent d'obtenir ces courbes de distributions diffèrent suivant le type de pores présent dans le solide. C'est pourquoi il est nécessaire d'étudier l'isotherme d'adsorption-désorption avant d'effectuer une distribution de taille de pores. A partir de la distribution de taille de pore, on obtient le volume poreux du solide, sa surface spécifique, et la taille moyenne des pores. La présence de différents types de pores dans le solide peut entraîner des différences entre les résultats obtenus avec la courbe de distribution et l'isotherme d'adsorption-désorption (volume poreux) ou la méthode B.E.T. (surface spécifique). Notamment dans le cas d'un solide avec des pores de forme cylindrique ou en forme de poires, l'aire spécifique calculée à partir de la courbe de distribution pour la branche de désorption (en prenant la forme cylindrique comme forme des pores) sera plus importante que celle obtenue par la méthode B.E.T.

En résumé :

- *L'isotherme d'adsorption-désorption* donne accès au volume poreux du solide et permet de connaître la forme des pores présents dans le solide ainsi que de se faire une idée sur le type de pores majoritairement présents (macro, méso ou micro). C'est la première étape avant toute autre analyse
- *L'analyse B.E.T.* donne accès à la surface spécifique du solide pour presque tous les types de solide avec une bonne précision.
- *La « t-method »* donne accès à la surface spécifique du solide ainsi qu'une idée sur la forme et la taille des pores présents dans le solide
- *L'analyse BdB* donne accès à la courbe de distribution de taille de pores d'où on tire la surface spécifique, le volume poreux et la taille moyenne des pores.

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 traités 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.

Détermination de la dispersion du molybdène à la surface de l'alumine pour les précurseurs oxydes de type $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

- **Modèle de Kerkhof et Moulijn appliqué aux solides de type $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.**

Ce modèle, représentant la morphologie de catalyseurs supportés de grande aire spécifique, permet de prédire à partir des variations du rapport des intensités $I_{\text{Mo}}/I_{\text{Al}}$, le passage d'un recouvrement en monocouche à la formation de cristallites induisant ainsi une moins bonne dispersion. L'équation générale est la suivante :

$$\frac{I_{\text{Mo}}}{I_{\text{Al}}} = \left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}} \right)_g \times K \times f(\alpha) \times f(\beta)$$

avec :

$I_{\text{Mo}}/I_{\text{Al}}$: rapport des intensité obtenues par SPX

$(\text{Mo}/\text{Al})_g$: rapport atomique global du solide

$$K = \frac{\sigma_{\text{Mo}}}{\sigma_{\text{Al}}} \times \frac{T(E_{\text{cin}}, \text{Mo})}{T(E_{\text{cin}}, \text{Al})}$$

avec $\sigma_{\text{Mo}}/\sigma_{\text{Al}}$ étant le rapport des sections efficaces et $T(E_{\text{cin}}, \text{Mo})/T(E_{\text{cin}}, \text{Al})$ étant égale au rapport des énergies cinétiques.

$f(\beta)$ est une fonction du support, généralement proche de 1 pour des solides de grande aire spécifique.

$f(\alpha)$ dépend de la taille des cristallites déposés sur le support. Pour des tailles de cristallites faibles ce qui est le cas pour un recouvrement en monocouche, on a $f(\alpha)$ proche de 1. Quand la taille des cristallites croît $f(\alpha)$ devient inférieure à 1.

L'équation simplifiée dans le cas où $f(\beta)$ et $f(\alpha)$ sont égaux à 1 est la suivante :

$$\frac{I_p}{I_s} = \left(\frac{p}{s} \right)_b \times K$$

On obtient donc l'équation d'une droite de pente K égale à 14,7 passant par l'origine correspondant à une répartition en monocouche.

SPECTROSCOPIE RAMAN LASER

Les spectres des solides et des solutions ont été obtenus avec la microsonde Raman Laser (XY,dilor). La longueur d'onde excitatrice choisie a été la raie à 514,5 nm d'un laser à argon. La puissance du laser a toujours été choisie de manière à n'avoir aucune dégradation de l'échantillon due à l'irradiation, sauf si cela était souhaité. Dans certains cas, des filtres ont été utilisés afin d'obtenir une puissance laser de l'ordre du mW.

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les études en microscopie ont été effectuées sur un microscope PHILIPS 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 (<10nm) transparent aux électrons est déposé sur la grille et l'échantillon est dispersé 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 feuillettes ont été faites à partir de l'observation d'un nombre de feuillettes compris entre 500 et 1000.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un appareil de marque Nicolet, de type FTIR 510. Les poudres à analyser sont mélangées à des teneurs variables (entre 0,5 et 1% de produit à analyser suivant l'intensité des raies à analyser) avec du KBr (qualité spectroscopique). Le mélange obtenu est broyé finement avant d'être pressé sous 10 T.cm^{-2} pendant 60 secondes. Pour les solutions, on a utilisé des cellules constituées de deux plaques d'AgCl n'absorbant pas dans le domaine IR étudié et non solubles dans l'eau. Une goutte de solution est déposée entre ces plaques, qui sont en suite pressées l'une contre l'autre.

LA DIFFRACTION DES RAYONS X (XRD)

L'appareillage utilisé est un diffractomètre SIEMENS D5000, équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur secondaire, dont la tension est ajustée à 50 kV (35 mA de courant). Ce diffractomètre permet d'effectuer des mesures sous air à température ambiante ainsi que des analyses à différentes températures sous atmosphère contrôlée. A température ambiante, l'échantillon à analyser est disposé sur la partie dépolie d'une plaque de verre placée sur un porte-échantillon tournant afin d'éviter d'éventuelles orientations préférentielles. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le faisceau diffracté est détecté par un compteur à scintillations. A un angle θ de diffraction correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre. Les enregistrements sont effectués avec un pas de mesure de $0,2^\circ$, un domaine en 2θ allant de 5° à 75° et un temps d'intégration choisi généralement égal à 30 secondes, ces conditions permettant d'améliorer sensiblement le rapport signal sur bruit.

La taille des particules selon l'axe c, à partir du pic 002, a été déterminée grâce à l'équation de Scherrer :

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta_{hkl} \cos\theta$$

avec :

D_{hkl} : dimension de la particule normale au plan hkl, on a pris le pic 002 pour faire le calcul

λ : longueur d'onde des rayons X

θ : angle de diffraction

β_{hkl} : ligne angulaire

K dépend de la forme de la particule

ANNEXES - II : TESTS CATALYTIQUES

TEST A PRESSION ATMOSPHERIQUE

(test en HDS du thiophène)

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 hydrogénolyse directe de la liaison C-S suivie d'une hydrogénation, soit par une hydrogénation du cycle suivie d'une hydrogénolyse 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 $6^\circ C/mn$ 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 du taux de conversion :

- Le taux de conversion : $\alpha = \frac{\sum_i A'_i}{\sum_i A'_i + A'_j}$ avec $A'_i = A_i/n_i$ et $A'_j = A_j/3,4$

- i est un des produits (hydrocarbures).

- j est le thiophène.

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

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

- M_i masse molaire du produit i.

- M_{but} masse molaire du n.butane

- n_i le nombre d'atomes de carbone.

L'activité donnée en $\text{mole.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ est calculée en multipliant le taux de conversion ramené par gramme de catalyseur par le débit en nombre de mole de thiophène exprimé en mole.s^{-1} , calculé à partir des différents paramètres du test catalytique (débit en hydrogène, pression partielle en thiophène, température...).

$$A = \frac{\alpha \times N_{thio}}{100 \times m}$$

avec :

- A : activité exprimée en $\text{mole.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$

- α : taux de conversion exprimé en %

- N_{thio} : débit en thiophène exprimé en mole.s^{-1} ($6,1.10^{-8}$ dans notre cas)

- m : masse de catalyseur exprimée en gramme (0,2 dans notre cas)

TEST MOYENNE PRESSION

Les tests en hydrogénation du toluène et hydrodésulfuration du thiophène sous pression ont été réalisés au laboratoire de catalyse hétérogène et homogène

de Lille I sur un appareillage capable de travailler sous pression d'hydrogène et possédant les sécurités permettant de mener des tests de manière continue, avec une analyse en ligne. Les tests en hydrodésulfuration du dibenzothiophène ont été réalisés par C. Mauchaussé aux laboratoires de recherche de la société Exxon dans le New Jersey (U.S.A.).

I) Hydrogénation du toluène et hydrodésulfuration du thiophène

• *Le prétraitement :*

Un mélange H₂/H₂S est utilisé pour sulfurer et réduire le précurseur oxyde. H₂S est obtenu à partir d'un composé organique, le diméthylsulfure (DMDS), en solution dans le n-heptane, et envoyé par la pompe haute pression (Heptane 66,6% et DMDS 33,3%). Le débit de H₂ est de 100ml/mn et le débit de liquide est de 0,05 ml/mn, la pression de 1 bar. Ces conditions permettent d'obtenir un mélange H₂/H₂S sensiblement inférieur à 10/90. L'hydrogène de qualité U (O₂< 5ppm, H₂O< 5ppm) est purifié des traces d'oxygène par un DEOXO (catalyseur au palladium permettant la réaction $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$; l'eau est piégée dans une colonne à tamis moléculaire). La température du réacteur est élevée à 150°C sous atmosphère d'hydrogène à pression atmosphérique, avant d'envoyer la charge sulfurante. On élève ensuite la température jusqu'à 350°C à la vitesse de montée en température de 750°C/h. Le catalyseur est maintenu pendant 4h à cette température sous débit de mélange sulfurant.

Le test catalytique est réalisé à la pression de 60 bars et de 33 bars respectivement pour l'hydrogénation du toluène et l'hydrodésulfuration du thiophène. Une masse de 200 mg de catalyseur est diluée avec des billes de verre de 1 mm de diamètre pour former un volume d'environ 2 cm³, puis placée au cœur du réacteur. L'activation est réalisée in situ.

• *La réaction en hydrogénation du toluène :*

La réaction d'hydrogénation du toluène est une réaction difficile à réaliser eu égard à l'énergie importante des liaisons à rompre. Elle nécessite notamment la perte d'aromaticité du cycle pour pouvoir se dérouler (énergie de liaison requise de l'ordre de 200 Kcal). Pour ces raisons, cette réaction exige des conditions opératoires sévères, haute température et haute pression. Le seul

produit d'hydrogénation observé en quantité significative lors de la réaction est le méthylcyclohexane.

Sous flux d'hydrogène, le four est refroidi de 350°C à 300°C, température à laquelle s'effectue la réaction. Le débit en H₂ est maintenu à 100 ml/mn. Le mélange réactionnel est composé de 68% d'heptane, 2% de DMDS et 30% de toluène. Le débit de liquide est de 0,02 ml/mn, la pression de 60 bars. La conversion devient stable après une douzaine d'heures, période nécessaire à la mise en régime. Des prélèvements sont ensuite effectués tous les ¼ h afin de vérifier que l'activité est constante.

• *Réaction en hydrodésulfuration du thiophène :*

Sous flux d'hydrogène, le four est refroidi de 350°C à 300°C, température à laquelle s'effectue la réaction. Le débit en H₂ est maintenu à 100 ml/mn. Le mélange réactionnel est composé de 10% de thiophène et 90% d'heptane. Le débit de liquide est de 0,032 ml/mn, la pression de 33 bars. Le temps de mise en régime est de 12h minimum.

• *Calcul du taux de conversion et de l'activité :*

⇒ *Taux de conversion*

- pour la réaction avec le toluène :

$$\alpha = \frac{A_i}{A_i + A_j}$$

avec :

i est le méthylcyclohexane

j est le toluène

A_i : aire du pic du chromatogramme pour le méthylcyclohexane

A_j : aire du pic du chromatogramme pour le toluène

- Pour la réaction en HDS du thiophène (voir HDS pression atmosphérique)

⇒ *Calcul de l'activité (toluène et thiophène) :*

$$A_s = \frac{\alpha(\%) \times \rho_{re} \times O_{hc} \times \%_{re}}{m_{cata} \times M \times 60 \times 100}$$

avec :

α : taux de transformation global

ρ_{re} : masse volumique du réactif

O_{hc} : débit de la charge en $\mu\text{l}/\text{mn}$

$\%_{re}$: proportion du réactif dans la charge

m_{cata} : masse du catalyseur en gramme

M : masse molaire du réactif



III) Réaction en HDS du dibenzothiophène (DBT)

Les conditions de test et la méthode de détermination des constantes de vitesse sont celles utilisées par Daage et Chianelli (ref. 32 chap.III.)

Dans cette réaction la molécule de DBT est utilisée comme molécule modèle pour l'hydrodésulfuration et l'hydrogénation. La réaction a été effectuée en autoclave destiné à autoriser un débit constant en hydrogène. Les conditions de test sont les suivantes :

- masse de catalyseur : 1 à 2 g
- débit en hydrogène : $100 \text{ cm}^3/\text{mn}$
- pression en hydrogène : 30 bars
- température de réaction : 350°C
- volume de la charge : 100 cm^3
- temps de contact : 1 à 7 heures

La charge contient 0,4% en poids de soufre sous la forme de DBT en solution dans du decahydronaphtalène.

Les deux principaux produits primaires de réaction sont le tétrahydrodibenzothiophène (H4DBT) et le biphényl (BP) qui caractérisent respectivement la réaction d'hydrogénation et la réaction d'hydrodésulfuration. Le cyclohexylbenzène est un produit secondaire provenant de la désulfuration de H4DBT.