

THESE

présentée à

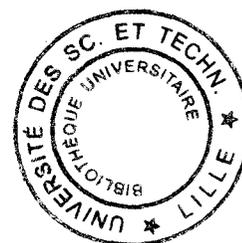
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

Par

Franck DUMEIGNIL



**AMELIORATION DE CATALYSEURS D'HYDRODESULFURATION
Co-Mo / ALUMINE ET MODIFICATION DU SUPPORT PAR AJOUT
DE BORE**

Soutenue le 25 novembre 1998 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J. FRAISSARD	Président du Jury
J. L. G. FIERRO	Rapporteur
F. TRIFIRO	Rapporteur
C. FERNANDEZ	Examineur
M. GUELTON	Examineur
R. HUBAUT	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 Monsieur Gérard HECQUET, le directeur actuel du laboratoire.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Jacques FRAISSARD, Professeur à l'Université de Paris 6, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Monsieur Jose-Luis FIERRO, Professeur à l'Université de Madrid, et Monsieur Feruccio TRIFIRO, Professeur à l'Université de Bologne, m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner de façon approfondie ce travail. Je les en remercie sincèrement.

Je remercie chaleureusement Monsieur Christian FERNANDEZ, Professeur à l'Université de Caen, et Monsieur Robert HUBAUT, Professeur à l'Université de Lille, qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Michel GUELTON, Professeur à l'Université de Lille, pour les discussions qui ont permis d'affiner l'interprétation des résultats de RMN.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Jean GRIMBLOT, Professeur à L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, qui a accepté de diriger ce travail. Je lui suis très reconnaissant pour les discussions fructueuses que nous avons eues sur l'interprétation des résultats. Je suis par ailleurs flatté de la confiance qu'il m'a accordée durant ces trois ans.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les partenaires du projet européen avec qui cela a été un grand plaisir de collaborer.

Je remercie Monsieur Léon GENGEMBRE, Monsieur Jacky LAUREYNS et Mademoiselle Virginie MOINEAU qui m'ont permis un accès aisé aux analyses SPX et Raman. Je tiens aussi à remercier Monsieur Bertrand REVEL et Mademoiselle Juliette QUARTARARO qui m'ont permis d'effectuer les expériences de RMN 1D ainsi que Monsieur Laurent DELEVOYE pour son aide sur la RMN multi-quanta. Je voudrais aussi remercier Madame Monique RIGOLE, Maître de Conférence à l'Université de Lille, pour m'avoir initié à l'utilisation du logiciel de simulation QUASAR et Monsieur Jean-Paul AMOUREUX, Professeur à l'Université de Lille,

pour m'avoir apporté des précisions très utiles quant à l'interprétation des résultats. Mes remerciements vont également à Monsieur Edmond PAYEN, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, qui m'a donné des informations profitables sur la méthode sol-gel et dont la connaissance de la spectroscopie Raman m'a été très utile. Je suis très heureux d'avoir travaillé avec Monsieur Ryuichiro IWAMOTO avec qui les discussions ont été très enrichissantes. Je remercie également Monsieur Lionel LE BIHAN et Monsieur Pascal BLANCHARD, Maître de Conférence à l'université de Lille, pour avoir pris le temps de m'apprendre à effectuer des tests catalytiques en HDS du thiophène. Je les remercie aussi de leur bonne humeur. Je tiens aussi à remercier Madame Mireille CHEVALIER pour l'aide précieuse qu'elle m'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 Laurent DELANNOY pour son jeu de fond de cours et Mesdemoiselles Anne GRIBOVAL et Sophie-Charlotte FOVEAU pour leur grande dextérité à soulager les contractures au dos.

Je ne saurais oublier Madame Claudette GUELTON, qui, par sa grande disponibilité et sa bonne humeur, a grandement facilité mon travail.

Enfin, je tiens également à remercier Monsieur Aimé JACQUET, Sélectionneur de l'Equipe de France de Football, pour avoir mené la France à la victoire lors du mondial 1998.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	7
PARTIE I. LES CATALYSEURS CoMo / Al₂O₃	13
<i>Chapitre I. Rappels bibliographiques.....</i>	<i>13</i>
I.1. Description des précurseurs oxydes calcinés	13
I.1.1. Le précurseur Mo / Al ₂ O ₃	13
I.1.2. Le précurseur Co / Al ₂ O ₃	14
I.1.3. Le précurseur CoMo / Al ₂ O ₃	16
I.2. Description de la phase active sulfurée	18
I.2.1. Le catalyseur promu.....	22
I.2.1.1. Le modèle de synergie de contact et de contrôle à distance	23
I.2.1.2. Le modèle de Topsøe (phase CoMoS)	23
I.3. Synthèse des catalyseurs	29
I.3.1. Imprégnation	29
I.3.1.1. Imprégnation à sec.....	29
I.3.1.2. Imprégnation avec excès	30
I.3.1.3. Etude de la solution d'imprégnation.....	31
I.3.1.3.1. Nature des espèces oxomolybdéniques présentes en solution	31
I.3.1.3.2. Nature des entités à base de cobalt présentes en solution.....	32
I.3.1.4. Interactions ions solvatés – surface de l'alumine	32
I.3.1.4.1. Description de la surface de l'alumine.....	32
I.3.1.4.2. Interaction molybdène en solution – surface de l'alumine	33
I.3.1.4.2.a. Le modèle d'adsorption électrostatique.....	33
I.3.1.4.2.b. Modèles mettant en jeu un échange anionique.....	34
I.3.1.4.2.c. Autres modèles.....	35
I.3.1.4.3. Interaction cobalt en solution – surface de l'alumine	35
I.3.2. Méthode sol-gel.....	36
I.3.2.1. Généralités	36
<i>Chapitre II. Partie expérimentale.....</i>	<i>39</i>
II.1. Présentation de l'alumine utilisée.....	39
II.1.1. Synthèse	39
II.1.2. Caractérisations	39
II.2. Synthèse des catalyseurs	43
II.2.1. Imprégnation de l'alumine.....	43
II.2.2. Synthèse par voie sol-gel	44
II.2.2.1. Synthèse avec le nitrate de cobalt et l'heptamolybdate d'ammonium.....	44
II.2.2.2. Synthèse avec d'autres précurseurs de cobalt	44

<i>Chapitre III. Résultats et discussion</i>	46
III.1. Composition des catalyseurs	46
III.1.1. Catalyseurs imprégnés	46
III.1.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel	47
III.1.3. Catalyseurs préparés à l'aide d'autres précurseurs du cobalt	48
III.2. Texture	49
III.2.1. Aires spécifiques et porosité	49
III.2.1.1. Catalyseurs imprégnés	49
III.2.1.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel	52
III.3. Structure et caractérisations spectroscopiques	54
III.3.1. Diffraction des rayons X.....	54
III.3.1.1. Catalyseurs imprégnés	54
III.3.1.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel	57
III.3.2. Spectroscopie Raman.....	64
III.3.2.1. Catalyseurs imprégnés	64
III.3.2.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel	67
III.3.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	70
III.3.3.1. Catalyseurs imprégnés	70
III.3.3.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel	73
III.4. Tests catalytiques	76
III.4.1. Test en HDS du thiophène à pression atmosphérique	76
III.4.1.1. Catalyseurs préparés par voie sol-gel	76
III.4.1.2. Catalyseurs imprégnés	79
III.4.2. Test réalisé au CSIC.....	83
III.4.3. Désactivation des catalyseurs.....	86
III.4.3.1. Surfaces spécifiques après test (HDS du thiophène)	86
III.4.3.1.1. Catalyseurs imprégnés	86
III.4.3.1.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel	87
III.4.3.2. Stœchiométrie S / Mo après test d'HDS du thiophène	89
III.4.3.2.1. Catalyseurs imprégnés	89
III.4.3.2.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel	90
III.5. Bilan et discussion des résultats de caractérisations	91
III.5.1. Catalyseurs imprégnés	91
III.5.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel	95
III.5.3. Comparaison entre les divers types de synthèse.....	97
III.6. Conclusion	99
PARTIE II. NOUVEAUX SUPPORTS BORE-ALUMINE	101
<i>Chapitre I. Bibliographie</i>	101
I.1. Introduction	101
I.2. Bore-alumine.....	102
I.2.1. Considérations générales sur le bore	102
I.2.1.1. Bore élémentaire.....	102

SOMMAIRE

I.2.1.2. Composés bore-oxygène.....	103
I.2.1.2.1. Phase liquide	103
I.2.1.2.2. Etat solide.....	103
I.2.1.3. Evaluation du recouvrement en monocouche de l'alumine par des espèces oxo-borées.....	106
I.2.1.4. Caractérisations des espèces oxo-borées.....	107
I.2.1.4.1.a. Spectroscopie de RMN en rotation à l'angle magique du ^{11}B (^{11}B MAS-NMR).....	107
I.2.1.4.1.b. Spectroscopie infra-rouge.....	108
I.2.1.4.1.c. SPX	109
I.2.2. Aluminium	109
I.2.2.1. Techniques de caractérisation	109
I.2.2.1.1. Spectroscopie de RMN en rotation à l'angle magique du ^{27}Al	109
I.2.2.1.2. Spectroscopie infra-rouge.....	111
I.2.3. Système bore-alumine ; diagramme de phases $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	111
I.2.4. Solides imprégnés.....	112
I.2.4.1. Synthèse	112
I.2.4.2. Caractérisations	113
I.2.4.2.1. Surfaces spécifiques et porosité.....	113
I.2.4.2.2. Structure.....	114
I.2.4.2.2.a. DRX	114
I.2.4.2.2.b. SPX.....	114
I.2.4.2.2.c. RMN.....	115
I.2.4.2.2.d. Spectroscopie infra-rouge.....	116
I.2.5. Echantillons coprécipités	117
I.2.5.1. Synthèse	117
I.2.5.2. Caractérisations	117
I.2.5.2.1. Surfaces spécifiques et porosité.....	117
I.2.5.2.2. DRX.....	118
I.2.5.2.3. RMN	118
I.2.6. Echantillons obtenus par décomposition en phase vapeur (DPV)	120
I.2.6.1. Synthèse	120
I.2.6.2. Caractérisations	121
I.2.7. Autres méthodes de synthèse : composés mixtes.....	121
I.2.7.1. Synthèse	121
I.2.7.2. Caractérisations	121
I.2.7.2.1. Surfaces spécifiques et porosité.....	121
I.2.7.2.2. DRX.....	122
I.2.7.2.3. RMN	123
I.2.7.2.4. Spectroscopie infrarouge	123
I.2.7.3. Texture.....	123
I.2.8. Acidité.....	124
I.2.8.1. Composés mixtes ("sol-gel", malaxage, coprécipitation).....	124
I.2.8.2. Oxyde de bore déposé (imprégnation, DPV).....	128
I.2.8.3. Modèle proposé pour les oxydes de bore déposés sur alumine	132

SOMMAIRE

I.2.9. Réactions étudiées en présence de catalyseurs B - Al ₂ O ₃	136
I.2.9.1. Réarrangement en phase vapeur de l'oxime de la cyclohexanone (réaction de Beckmann)	138
I.2.9.2. Déshydratation des alcools	139
I.2.9.3. Oxydation partielle des alcanes	140
I.2.9.4. Autres réactions	141
I.2.9.5. Catalyseurs contenant d'autres métaux	142
I.3. Catalyseurs d'hydrotraitement	142
I.3.1. B ₂ O ₃ / MoO ₃	142
I.3.2. Mo / Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃	143
I.3.3. Co / Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃	143
I.3.4. Ni / Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃	144
I.3.5. CoMo / Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃	145
I.3.6. NiMo / Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃	147
I.4. Conclusion	148
Chapitre II. Partie expérimentale	149
II.1. Synthèse des supports	149
II.2. Caractérisations	150
II.2.1. Solides séchés	150
II.2.1.1. Résonance magnétique nucléaire du ²⁷ Al et du ¹¹ B	150
II.2.1.1.1. Aluminium	150
II.2.1.1.2. Bore	155
II.2.1.2. Discussion	156
II.2.1.2.1. Discussion : exploitation du modèle proposé	165
II.2.2. Solides calcinés	170
II.2.2.1. Composition	170
II.2.2.2. Texture (surfaces spécifiques)	171
II.2.2.3. Structure	172
II.2.2.3.1. Diffraction des rayons X	172
II.2.2.3.2. RMN	174
II.2.2.3.2.a. Aluminium	174
II.2.2.3.2.b. Bore	177
II.2.2.4. Discussion	178
II.2.2.4.1. Spectroscopie de photoélectrons induits pas rayons X	183
II.2.2.4.1.a. Conclusion sur les solides calcinés	187
II.2.3. Conclusion	188
Chapitre III. Catalyseurs CoMo / B₂O₃ - Al₂O₃	190
III.1. Synthèse des précurseurs oxydes	190
III.2. Caractérisations	191
III.2.1. Composition	191
III.2.2. Texture (surfaces spécifiques et porosité)	191
III.2.3. Structure	192
III.2.3.1. Diffraction des rayons X	192
III.2.3.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	193

SOMMAIRE

III.2.3.3. Spectroscopie Raman	196
III.2.4. Tests catalytiques	197
III.2.4.1. Résultats et discussion	197
III.2.4.2. Désactivation des catalyseurs	201
III.2.4.2.1. Aires spécifiques après test d'HDS du thiophène	201
III.2.4.2.2. Stœchiométrie S / Mo après test.....	202
III.3. Discussion.....	203
III.4. Conclusion	206
CONCLUSION GENERALE	207
BIBLIOGRAPHIE.....	209
ANNEXES	227
ANNEXE I. ABRÉVIATIONS UTILISÉES	227
ANNEXE II. RÉACTIFS UTILISÉS.....	229
ANNEXE III. SCHÉMAS DES SYNTHÈSES	230
III.1. Synthèse de l'alumine "sol-gel"	230
III.2. Synthèse des catalyseurs "sol-gel"	231
III.3. Mode opératoire de l'imprégnation à sec.....	231
III.4. Synthèse de l'alumine boratée.....	232
ANNEXE IV. PRÉCISIONS SUR LES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION	233
IV.1. Composition	233
IV.2. Aires spécifiques.....	233
IV.3. Diffraction de rayons X.....	234
IV.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	235
IV.4.1. Modèle du solide binaire infiniment épais.....	235
IV.4.2. Modèle de Moulijn et Kerkhov.....	238
IV.5. Résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique	239
IV.5.1. RMN en rotation à l'angle magique.....	239
IV.5.2. RMN multi-quanta (MQMAS).....	239
IV.6. Spectroscopie laser Raman (SRL).....	239
ANNEXE V. DESCRIPTION DES TESTS CATALYTIQUES	241
V.1. Test réalisé à Lille : HDS du thiophène à pression atmosphérique	241
V.2. Test réalisé au CSIC	243

PREAMBULE

Les abréviations sont explicitées en **Annexe I p 227**. Les schémas des modes opératoires sont représentés dans l'**Annexe II p 229** et le détail des réactifs utilisés est reporté en **Annexe III p 230**. Le lecteur qui est intéressé par des précisions quant aux méthodes de caractérisations utilisées est invité à consulter l'**Annexe IV p 233**. Par ailleurs, les tests catalytiques sont décrits en **Annexe V p 241**.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le soufre contenu dans les carburants, notamment les essences, est reconnu comme étant une source importante de la pollution atmosphérique. Sa présence dans les gaz d'échappement, sous forme de SO_2 , affecte non seulement la qualité de l'air, surtout dans les zones urbaines, mais il perturbe également le fonctionnement et les performances des pots catalytiques des véhicules. En effet, les composés soufrés sont des poisons notables des catalyseurs. L'association de SO_2 avec les hydrocarbures imbrûlés, le monoxyde de carbone CO et les différents NO_x contribue aux pics de pollution enregistrés lors de certaines périodes.

C'est pour cette raison que le "California Air Resources Board" (CARB) a imposé une teneur moyenne en soufre dans les essences de 40 ppm en 1996. En Europe, le "European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies" (EPEFE) donnera les grandes lignes des futures législations et des mesures comparables à celles effectives aux USA sont attendues.

En conséquence, les raffineurs doivent se préparer à réduire significativement la teneur en soufre dans les essences, depuis les niveaux actuels (500 - 1000 ppm) jusqu'à des valeurs de l'ordre de 50 à 100 ppm. Il est reconnu qu'en moyenne 90 % du soufre total contenu dans les essences disponibles à la pompe a pour origine la fraction essence issue du craquage catalytique en lit fluidisé (FCC). Par conséquent, il importe de réduire considérablement la teneur en soufre de cette fraction qui en contient de 1000 à 2000 ppm. Sachant que la fraction FCC représente de 30 à 50 % de l'essence distribuée, il faut diminuer la teneur en soufre de cette fraction jusqu'à environ 150 ppm.

Il existe trois stratégies possibles pour réduire la teneur en soufre des fractions essences issues du craquage catalytique :

- i. Hydrotraiter la fraction lourde avant le craquage ;
- ii. Réduire la plage de température d'ébullition de la fraction craquée utilisée afin de l'appauvrir en molécules "lourdes" sulfurées ;
- iii. Hydrotraiter la fraction essence issue du craquage.

Ces trois stratégies peuvent être combinées mais elles représenteraient, dans ce cas, un coût trop important.

Rappelons ici que les hydrotraitements sont les grands procédés catalytiques industriels qui consistent à traiter sous hydrogène des charges pétrolières afin d'en extraire les hétéroatomes tels que les métaux, l'azote, l'oxygène et le soufre. Dans ce dernier cas, le procédé employé est nommé hydrodésulfuration (HDS).

La première option résout le problème mais implique de très gros investissements à cause de la grande taille des réacteurs requise ainsi que de la grande quantité d'hydrogène nécessaire. Cette solution est donc beaucoup trop onéreuse pour la plupart des raffineries.

La réduction de la température d'ébullition de l'essence FCC (c'est-à-dire la réduction de 30 °C du point final d'ébullition du combustible) diminue de façon très significative le taux de soufre. Cependant, pour la plupart des charges, cette diminution est insuffisante pour atteindre les spécifications requises. De plus, le rendement en essence serait significativement diminué.

La troisième voie, l'hydrotraitement de l'essence issue du craquage, semble être le moyen le plus simple et le moins coûteux pour atteindre les taux de soufre qui seront bientôt imposés. Cependant, actuellement, ce procédé utilise des catalyseurs traditionnels d'hydrotraitement à base de Co-Mo ou de Ni-Mo, performants pour l'HDS mais trop hydrogénants. En effet, ils peuvent hydrogéner une grande partie des oléfines présentes dans les charges, ce qui diminue l'indice d'octane du produit final. Il

est estimé que cette diminution de l'indice d'octane est de 8 à 10 points si l'on veut atteindre une valeur finale de 50 ppm en soufre. Cette diminution est bien sûr trop préjudiciable au rendement d'un moteur pour rendre ce procédé intéressant.

En conséquence, le projet dans lequel s'inscrit cette thèse propose le développement de nouveaux systèmes catalytiques performants et sélectifs, capables de désulfurer les essences issues du craquage (FCC) jusqu'à un niveau d'environ 150 ppm sans induire une perte significative de leur indice d'octane. De cette manière, il sera possible de diminuer la teneur totale en soufre jusqu'aux teneurs imposées par les futures spécifications (entre 50 et 100 ppm) tout en maintenant les caractéristiques de combustion des essences, ce qui serait une avancée significative par rapport aux systèmes connus.

Afin d'atteindre les objectifs, le projet a été divisé en différentes tâches :

A. Préparation de catalyseurs dont le rapport HDS / HYD est optimisé (HYD représente les performances hydrogénantes du catalyseur).

Ceci peut être effectué en augmentant l'HDS des catalyseurs, ce qui peut permettre d'obtenir la teneur en soufre désirée en travaillant à de plus basses températures pour lesquelles le rapport HDS / HYD est maximal. L'indice d'octane est ainsi préservé. L'utilisation de catalyseurs non-conventionnels, comme par exemple les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel, est proposée pour atteindre cet objectif.

B. Introduction d'une fonction acide dans la formulation des catalyseurs.

Cette fonction a pour but de compenser la perte d'indice d'octane (consécutif à l'hydrogénation inévitable des molécules insaturées) en isomérisant les molécules de la charge. On augmente alors la fraction des molécules branchées dont l'indice d'octane est supérieur à celui des hydrocarbures linéaires. Il est connu, en effet, que l'isomérisation, en faisant appel à des zéolites, permet de produire des essences à haut indice d'octane.

Ainsi, ce projet de recherche, financé par la communauté européenne (programme Joule III), a débuté en 1996. Il est dénommé "New catalytic system for preserving the octane value during hydrodesulfurization of FCC gasoline". Ce projet regroupe le Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de Lille avec les partenaires suivants :

- Repsol Petroleo (Espagne) ;
- Euron S. P. A. (Italie) ;
- Eniricerche (Italie) ;
- Elf Antar France ;
- Le Laboratoire de Catalyse de Bologne (Italie) ;
- Le "Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Instituto de Catálisis Y Petroleoquímica" (CSIC) de Madrid (Espagne).

Les tâches ont été divisées entre les différents partenaires afin de mener à bien ce projet. Elles vont de l'élaboration de solides et leurs caractérisations au stade du laboratoire jusqu'à la mise au point d'un catalyseur unique dont les performances sur charge réelle s'avèrent concluantes. Différents types de synthèse de catalyseurs ont été choisis, notamment la méthode sol-gel et l'imprégnation d'une alumine préparée par voie sol-gel qui sont présentées dans ce travail. Ces catalyseurs doivent satisfaire à trois contraintes principales préliminaires aux tests catalytiques : la surface spécifique doit être au moins de $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, le diamètre moyen de pore doit être supérieur à 40 \AA , et les catalyseurs doivent être pressés et tamisés de manière à ce que leur granulométrie soit comprise entre 0,25 mm et 0,30 mm.

Ce travail est divisé en deux parties principales. Premièrement, il a été nécessaire d'optimiser chaque méthode de préparation afin d'augmenter l'activité en désulfuration tout en essayant de contrôler le taux d'hydrogénation. Il s'est rapidement avéré que le test catalytique en HDS du thiophène à pression atmosphérique utilisé à Lille était nécessaire pour effectuer une première sélection des catalyseurs des différents partenaires en vue d'un test sous pression d'HDS du thiophène en présence de pent-1-ène, proposé par CSIC, beaucoup plus lourd et coûteux en temps. Deuxièmement, parmi les divers additifs (zéolites, bore, phosphore) proposés aux différents partenaires (introduction d'une fonction isomérisante) il nous a été confié l'ajout de bore que nous avons utilisé par modification d'une alumine sol-gel utilisée comme support.

D'abord, les catalyseurs issus de synthèse sol-gel et d'imprégnation d'une alumine sol-gel seront caractérisés et testés et l'un d'entre eux sera sélectionné en vue de lui ajouter une fonction isomérisante. Ensuite, de nouveaux supports préparés par synthèse sol-gel d'une alumine en présence d'un sel de bore seront proposés. Enfin, la formulation du catalyseur précédemment sélectionné sera appliquée aux nouveaux supports bore - alumine.

PARTIE I
LES CATALYSEURS CoMo / Al₂O₃

Partie I. Les catalyseurs CoMo / Al₂O₃

Chapitre I. Rappels bibliographiques

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont classiquement constitués d'une phase active constituée de nanocristallites de MoS₂ promus par des éléments comme le nickel ou le cobalt. Cette phase sulfurée est supportée sur une alumine de transition (γ -Al₂O₃) dans la plupart des cas. Ces catalyseurs sont schématiquement synthétisés en deux étapes distinctes. La première porte sur l'élaboration du précurseur oxyde. Après calcination, celui-ci est sulfuré pour obtenir la phase active. Cette procédure est souvent menée dans le réacteur utilisé pour les tests catalytiques sans remise à l'air des échantillons.

Cette partie décrit les précurseurs oxydes, le catalyseur sous forme sulfure et enfin les méthodes de synthèse des précurseurs oxydes.

I.1. Description des précurseurs oxydes calcinés

I.1.1. Le précurseur Mo / Al₂O₃

Pour les catalyseurs non promus, la nature de la phase oxyde supportée est essentiellement régie par la teneur en molybdène déposé. La spectroscopie Raman permet de distinguer cinq types d'espèces [1 à 15] :

De 0 à 0,6 atomes de Mo par nm² (3 % en masse de MoO₃ pour une alumine d'aire spécifique 250 m².g⁻¹), 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 Mo par nm² (17 % en masse de MoO₃ pour une alumine d'aire spécifique 250 m².g⁻¹), une espèce de type polymolybdate est mise en évidence par ses modes de vibration à 952 cm⁻¹, 860 cm⁻¹, 560 cm⁻¹ et 220 cm⁻¹. La dispersion de

ces espèces peut être également étudiée par spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X en suivant l'évolution du rapport I_{Mo3d} / I_{Al2p} [4] en fonction de la teneur en molybdène. Une relation linéaire est obtenue, indiquant que la surface est recouverte de façon uniforme jusqu'au point de saturation de la monocouche d'adsorption. Au-delà de cette limite, il y a formation d'oxyde de molybdène **MoO₃** mal dispersé que la spectroscopie Raman permet d'identifier principalement par deux raies intenses vers 996 cm⁻¹ et 920 cm⁻¹.

La formation de molybdate cristallin Al₂(MoO₄)₃ (phase orthorhombique) n'est généralement observée qu'à forte teneur (**4 à 5 atomes** de Mo par nm²) et pour des températures de calcination très élevées [9, 16].

I.1.2. Le précurseur Co / Al₂O₃

L'existence des oxydes de structure spinelle quasi normale CoAl₂O₄ (Co uniquement en sites tétraédriques) est connue depuis longtemps [17]. La localisation du cobalt a été bien étudiée par Topsøe et al. qui ont proposé les hypothèses suivantes [18 à 21] :

Pour une alumine de 230 m².g⁻¹, à de faibles teneurs en cobalt (< 2 %), une quantité importante de cet élément est supposée se trouver dans des sites octaédriques en surface ou très proche de celle-ci. Le restant de ces atomes se trouve dans des sites tétraédriques sous la surface. Le signal Mössbauer de cette espèce Co_{oct} n'est pas dû à la présence de phases "libres" telles CoO ou Co₃O₄ [21].

Lorsque l'on augmente la température de calcination, les ions cobalt diffusent des sites octaédriques vers les sites tétraédriques [18]. Ce phénomène est accompagné d'une évolution de la couleur des échantillons calcinés. Celle-ci passe du bleu-gris pour les faibles températures de calcination au bleu très intense pour les hautes températures. Toutefois, même après un traitement thermique à 650 °C, environ 15 % des ions cobalt resteraient en sites octaédriques [22].

Aux teneurs supérieures, l'oxyde massique Co₃O₄ est présent à la surface de l'alumine. Cependant, on aurait pu s'attendre à ce que le cobalt remplisse d'abord tous les sites disponibles dans l'alumine, puis se condense sous forme d'oxyde Co₃O₄ [23]. Or, diverses études [18, 20, 24] ont montré que lorsqu'on augmente la teneur en cobalt, la quantité de Co dans l'alumine passe par un maximum puis diminue aux dépens du cobalt contenu dans l'oxyde massique (**Figure I-1**). De plus, La formation de cet oxyde serait non seulement liée à la quantité de métal déposé mais également à la texture du support et notamment à la distribution de taille de pores [23, 24].

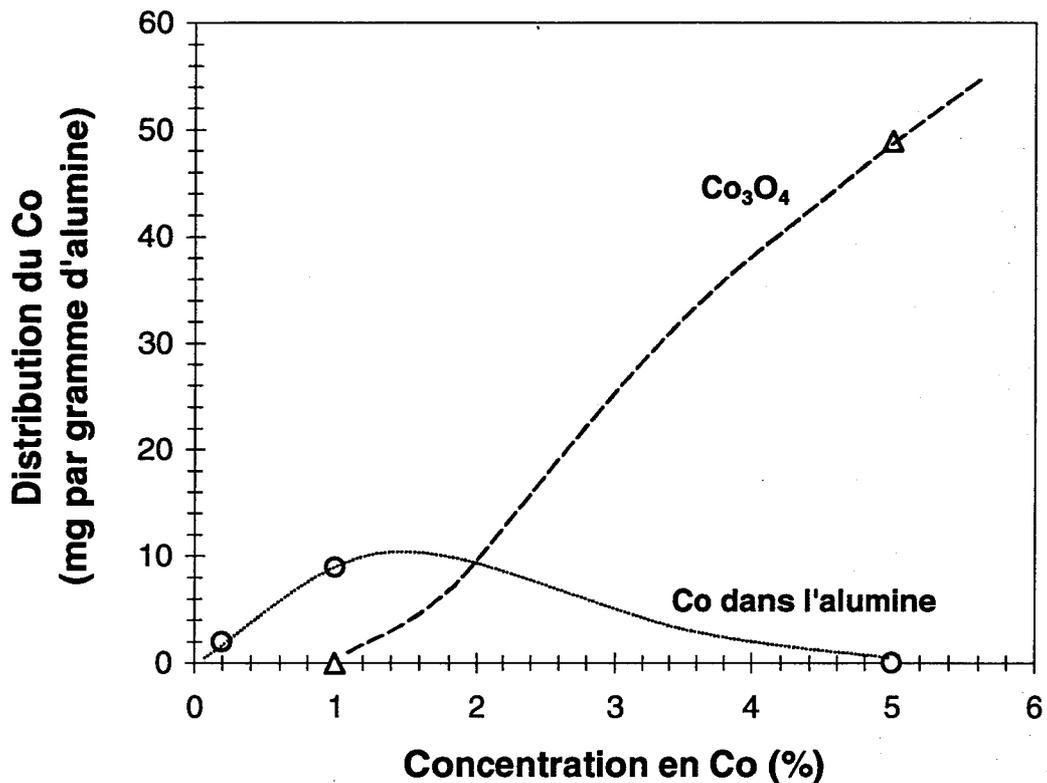


Figure I-1 : Répartition du cobalt dans diverses phases existant sur un système de type Co / Al₂O₃

Ces résultats ont conduit Topsøe et al. à établir un modèle de répartition des ions cobalt sur l'alumine (230 m².g⁻¹) en fonction de la teneur en métal (**Figure I-2**) et des résultats plus récents confirment ce modèle.

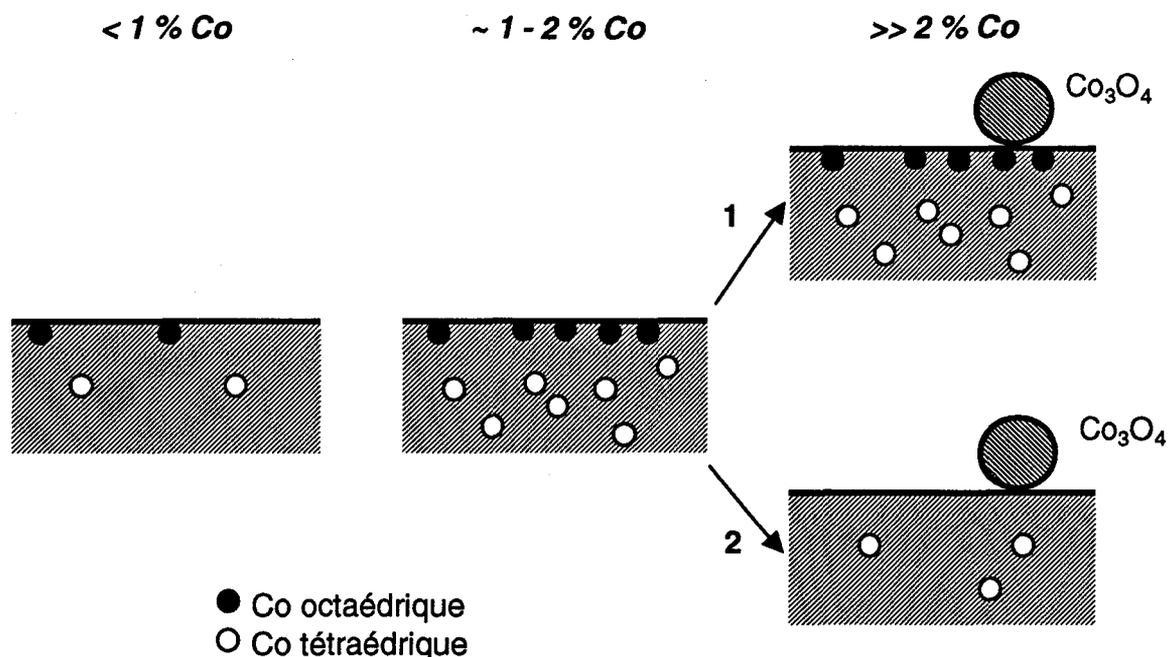


Figure I-2 : Représentation de la répartition du cobalt dans l'alumine en fonction de sa teneur

Il semble donc acquis que le cobalt [20] a accès aussi bien aux sites octaédriques que tétraédriques de l'alumine, la répartition dépendant du traitement thermique imposé au précurseur oxyde.

I.1.3. Le précurseur CoMo / Al₂O₃

L'addition d'un promoteur (P = Ni, Co) dans les systèmes Mo / Al₂O₃ augmente les performances du catalyseur pour de nombreuses réactions. Le maximum de promotion est en général compris entre $P / (P + Mo) = 0,25$ et $0,35$ pour des catalyseurs supportés sur alumine.

L'existence d'une interaction entre le molybdène et le promoteur à l'état oxyde a été suggérée depuis de nombreuses années [3, 25]. Plusieurs théories dont le modèle de bicouche [26, 27] et la présence d'une phase type "Mo₄Co" [28] ont été proposées pour décrire la nature de cette interaction. Cependant, des études de catalyseurs CoMo associant essentiellement la spectroscopie Mössbauer à d'autres techniques (SRD, ISS, RTP, EXAFS, IR) ont permis de proposer une localisation du promoteur et

du molybdène à la surface de l'alumine [18 à 21, 29 à 35], aujourd'hui reconnue par la communauté scientifique. Le molybdène est présent sous forme de polymolybdates bidimensionnels adsorbés. Le cobalt se trouve dans plusieurs environnements qui dépendent de la teneur en métal déposé, de la séquence d'imprégnation et de la température de calcination. Nous allons distinguer les différentes possibilités :

Le **cobalt octaédrique** est l'entité majoritaire présente à la surface du support pour une température de calcination inférieure à 550 °C [33, 36]. Ce type de cobalt se sulfurerait facilement [20]. Les atomes de cobalt sont alors situés très près de la surface en forte interaction avec les molybdates et ne sont pas présents sous la forme d'oxydes massiques tels CoO, Co₃O₄ ou CoMoO₄ [18 à 21, 29, 31]. Cependant, la nature de cette interaction n'est pas définie de façon claire. Topsøe n'exclut pas que cette phase Co-Mo puisse avoir une partie de sa structure identique à celle de CoMoO₄ et propose même, par analogie avec cet oxyde, que le cobalt se trouve sous la forme d'octaèdres CoO₆ associés aux molybdates dispersés à la surface du support [18]. Cette interprétation est confirmée par les travaux de Yokoama et al. [37]. On peut penser que c'est également cette phase que Payen et al. détectent par spectroscopie Raman (raie Raman à 938 cm⁻¹) [5]. La présence de microcristallites de CoMoO₄ a également été postulée [37].

Le **cobalt tétraédrique** donne une couleur au catalyseur en principe bleue (sauf si Co₃O₄ est présent), ce qui est caractéristique d'une fraction plus ou moins importante de cobalt présent dans ce type de sites. De même que pour les précurseurs Co / Al₂O₃, c'est l'entité majoritaire pour des températures de calcination élevées [36]. Des divergences existent dans la littérature quant à la sulfurabilité de cette entité. D'après Topsøe et coll., elle se situe sous la surface de l'alumine et n'est pas sulfurable. Toutefois, Van Veen et al. ont proposé récemment à partir de résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer qu'il était possible de sulfurer ce cobalt [29]. La répartition du cobalt dans les sites octaédriques et tétraédriques obtenue lors d'une imprégnation simultanée est la même que celle obtenue lors d'une double imprégnation, avec l'introduction du molybdène dans une première étape [20].

Par diffraction de rayons X et spectroscopie Mössbauer, Van Veen et al. démontrent que **CoMoO₄** apparaît aux fortes teneurs en Mo (14 % en masse de MoO₃) [29]. La formation de cet oxyde peut être due à une coprécipitation lors de l'imprégnation ou à une réaction des ions cobalt avec l'oxyde MoO₃ libre. On peut distinguer deux sortes de CoMoO₄ [5]. La première, appelée [a]CoMoO₄, est métastable à température ambiante. Cette forme est caractérisée en spectroscopie Raman par des raies à 820 cm⁻¹, 870 cm⁻¹, et un doublet à 938 cm⁻¹ et 942 cm⁻¹. La seconde, appelée [b]CoMoO₄, est beaucoup plus stable à basse température et ses atomes de molybdène sont en environnement octaédrique d'oxygène. Elle donne des pics à 700 cm⁻¹, 880 cm⁻¹ et 938 cm⁻¹ en SRL. On distingue ainsi aisément ces deux phases par SRL par la présence du pic principal sous la forme d'un doublet pour la phase [a]CoMoO₄ vers 940 cm⁻¹ alors que la phase [b]CoMoO₄ ne présente qu'un seul pic dans cette zone (pic principal) [38].

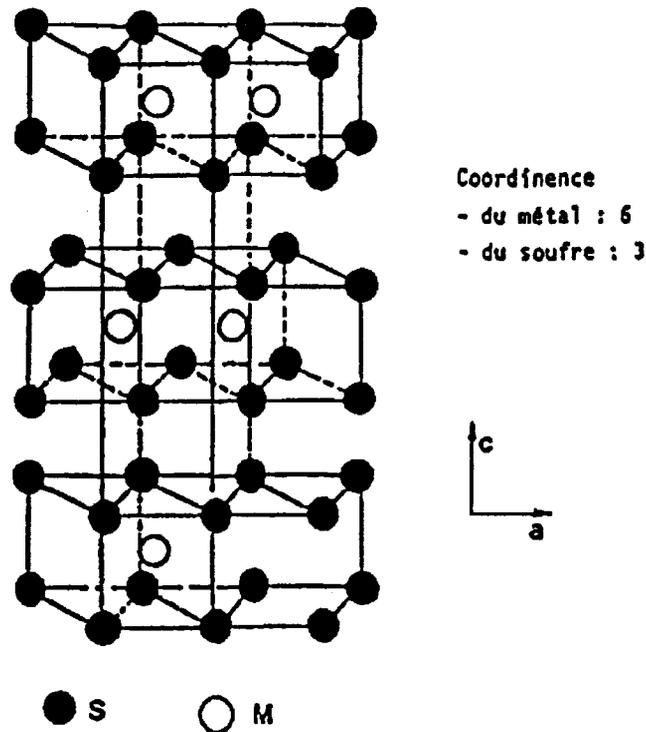
Co₃O₄ apparaît en général aux très fortes teneurs en Co [18] sur des catalyseurs préparés en une seule étape (Mo et Co simultanément). Pour les solides préparés par préimprégnation du cobalt, la présence de l'oxyde Co₃O₄ est liée à la teneur en Co déposé. Sur des catalyseurs de ce type (Co avant Mo), la formation de Co₃O₄ a lieu à des teneurs en cobalt pour un rapport atomique Co / Mo plus faible que sur les mêmes solides préparés dans l'ordre inverse (Mo avant Co) [25, 39].

I.2. Description de la phase active sulfurée

La procédure de sulfuration la plus classique consiste à maintenir le catalyseur sous un flux d'un mélange gazeux H₂ / H₂S (90 / 10) à une température donnée (350 à 400 °C) pendant trois ou quatre heures. Dans l'industrie, le catalyseur est soit directement sulfuré par la charge pétrolière soufrée à laquelle peut être ajouté un agent sulfurant en très petite quantité (souvent le DMDS), soit sulfuré *in situ* à partir d'un état dit de "présulfuration" (procédé Eurocat).

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

sulfuration, on observe toujours la formation de nanocristaux de disulfure de molybdène bien dispersés à la surface du support [40]. Ce composé, de structure hexagonale compacte, est lamellaire [41] (Figure I-3).



<i>Distance Mo-S :</i>	<i>0,24 nm</i>
<i>Distance entre deux atomes de Mo du même plan :</i>	<i>0,31 nm</i>
<i>Distance entre les métaux de deux plans successifs :</i>	<i>0,63 nm</i>
<i>Rayon covalent du molybdène :</i>	<i>0,13 nm</i>
<i>Rayon covalent du soufre :</i>	<i>0,10 nm</i>

Figure I-3 : Structure du disulfure de molybdène [42]

On distingue les plans de base des plans de bord qui interrompent la structure bidimensionnelle. Les plans basaux sont inertes chimiquement car les atomes de soufre les constituant sont fortement liés. Il est maintenant acquis que les sites actifs sont localisés sur les plans de bord. Ces sites sont supposés être des lacunes anioniques en soufre créées par traitement thermique sous hydrogène [43].

La morphologie des pavés de MoS₂ est donc un facteur important. Ceux-ci peuvent être visualisés par microscopie électronique en transmission à haute résolution

(METHR). On observe les cristallites de disulfure en position de diffraction directement (traits noirs) et il est possible de déterminer leur longueur (taille d'un feuillet élémentaire) et le nombre de feuillets empilés par entité [42].

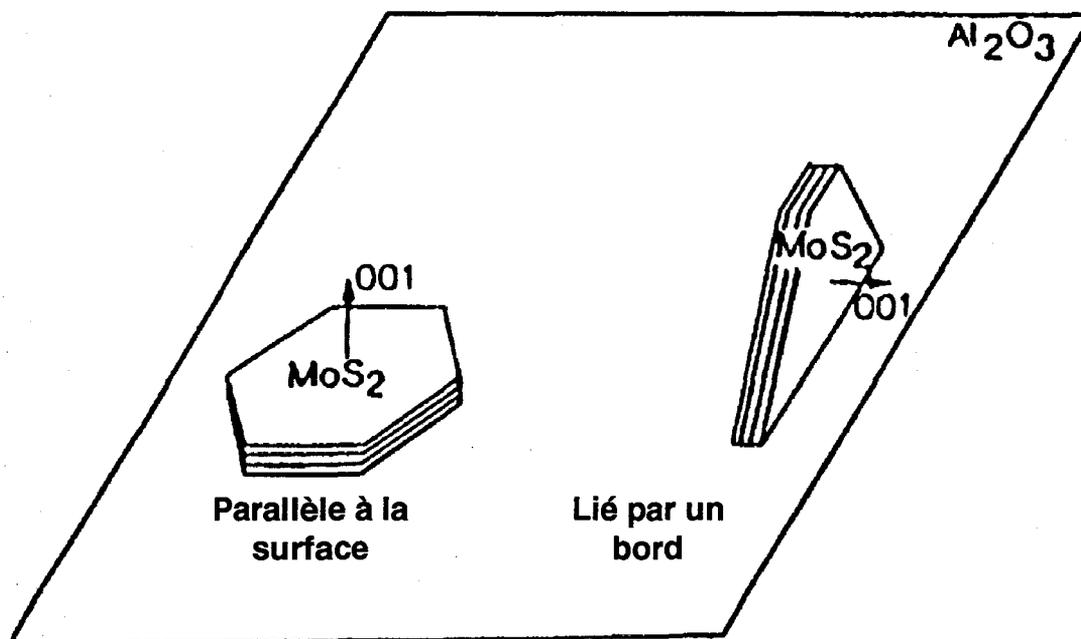


Figure I-4 : Différentes orientations possibles des cristallites de MoS₂ sur la surface de l'alumine [46]

En général, l'empilement moyen observé pour les catalyseurs d'hydrotraitement n'excède pas deux feuillets élémentaires tandis que leur longueur moyenne est de l'ordre de 30 Å. Cependant, il existe un débat quant à la signification des informations structurales obtenues par cette méthode analytique. Récemment, Eijsbouts et al. [44] ont contesté la validité des corrélations faites à partir d'observations METHR et considèrent que l'activité est due à un molybdène très dispersé, très accessible mais non visible par cette technique. De plus, l'utilisation de cette méthode analytique pour la détermination de la longueur des feuillets fait l'objet de controverses [45]. De même, la position des feuillets par rapport au support est toujours l'objet de nombreux débats et il est difficile à l'heure actuelle de préciser si tous les feuillets sont parallèles ou liés par un bord à la surface des cristallites d'alumine (Figure I-4) [46]. 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 [47, 48].

Deux modèles géométriques mettent en valeur l'importance de la morphologie des nanocristallites de MoS₂.

Tout d'abord, le modèle géométrique des nanocristaux de disulfure de molybdène, développé au laboratoire par Kasztelan et al., suppose une croissance des cristallites lorsque la teneur en Mo croît [49]. Il montre que le rapport $Mo_{\text{bord}} / Mo_{\text{basal}}$ (Mo_e / Mo_b) diminue légèrement lorsque le nombre d'atomes de Mo par cristallite est supérieur à 40 (Figure I-5). La dimension moyenne des feuillet est donc une donnée très importante car elle détermine le nombre d'atomes de molybdène de bords et, par conséquent, l'optimum de sites actifs potentiels.

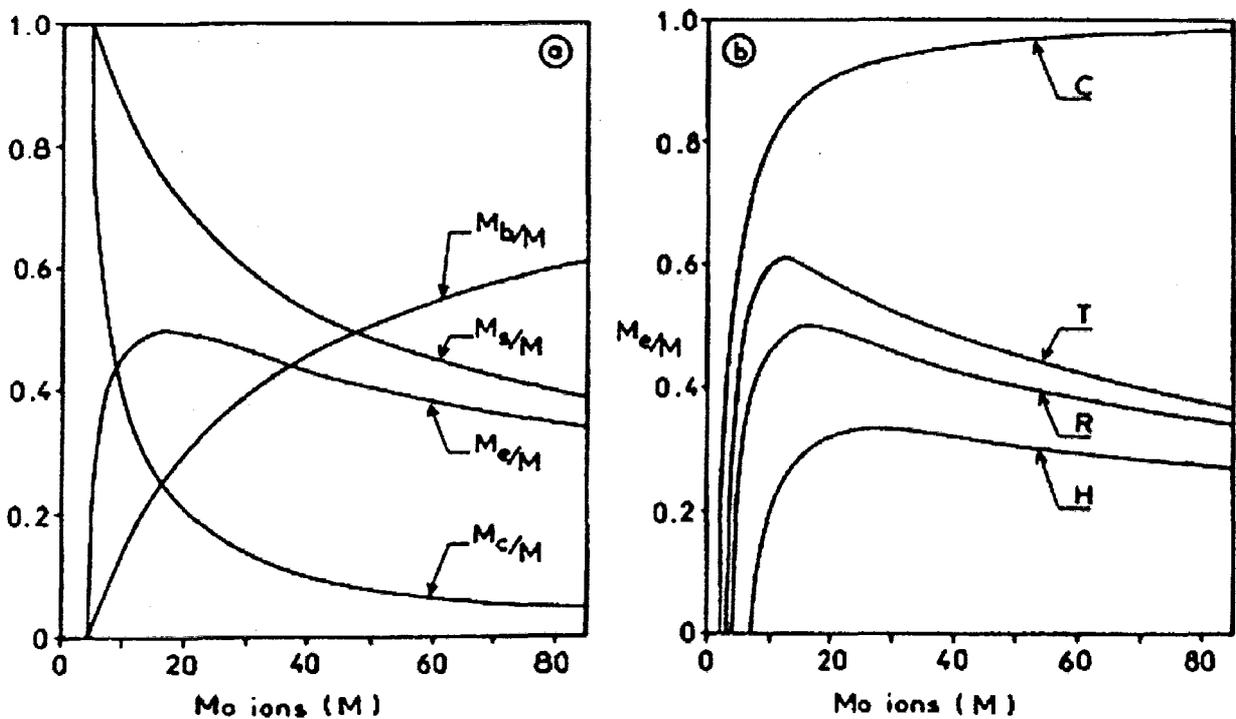


Figure I-5 : Rapport $Mo_{\text{bord}} / Mo_{\text{total}}$ en fonction du nombre total de Mo dans un feuillet de MoS₂ [49]

Le modèle de Daage et al., établi à partir de données sur MoS₂ massique, montre l'importance de l'empilement des feuillet sur la sélectivité en particulier dans les réactions d'HDS et d'HYD du dibenzothiophène (Figure I-6) [50].

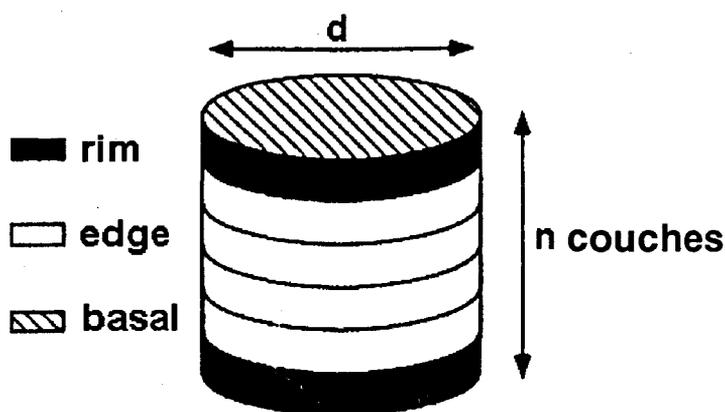


Figure I-6 : Modèle du "Rim – Edge" (rim = bord extérieur, edge = bord) [50]

On distingue deux types de sites : les sites de bord situés sur tous les feuillets et les sites situés sur les feuillets extérieurs du pavé. La densité relative des sites extérieurs diminue lorsque l'empilement augmente. Seuls ces sites extérieurs participent à l'hydrogénation 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.

Enfin, il est important de préciser que l'oxyde tridimensionnel MoO₃ est difficilement sulfurable. Il conduit lors de cette étape d'activation à la formation de gros nodules dont le cœur est mal sulfuré et dont la structure, mal définie, est bien visible en microscopie électronique [51]. 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 très faiblement active.

1.2.1. Le catalyseur promu

Un grand nombre de travaux a eu pour objet d'expliquer la forte activité catalytique des systèmes promus. Plusieurs modèles sur la localisation des ions cobalt (ou nickel) ont été discutés dont les modèles de la monocouche [52] ou de pseudointercalation du promoteur [53]. Cependant, ne sont présentés ici que les deux modèles les plus récents qui semblent faire l'unanimité dans la communauté scientifique.

I.2.1.1. Le modèle de synergie de contact et de contrôle à distance

Il a été établi par Delmon et al. à partir de systèmes préparés par comacération (préparation qui conduit à la formation de cristallites séparées de Co₉S₈ et de MoS₂) [54]. Le système catalytique est biphasique et l'effet de synergie est dû à un contact plus ou moins intime entre des cristallites de sulfure du groupe VI-A et du groupe VIII. La **Figure I-7** représente les différents contacts possibles entre les deux phases du système. La promotion aurait lieu par transfert électronique à la jonction Co₉S₈ – MoS₂ modifiant ainsi la densité électronique des sites actifs MoS₂. De plus, Co₉S₈ dissocierait l'hydrogène qui créerait des sites actifs sur le disulfure de molybdène, soit directement lorsque les deux phases sont en contact, soit par migration des atomes d'hydrogène via le support quand les cristallites ne sont pas en contact. C'est le modèle de contrôle à distance ("remote control") par épandage ("spillover") d'hydrogène.

L'explication d'une synergie dans les systèmes biphasiques par les modèles de contact ou de contrôle à distance est surtout contestée depuis l'apparition d'un nouveau modèle, celui de la phase "CoMoS" développé par Wivel et al. [55].

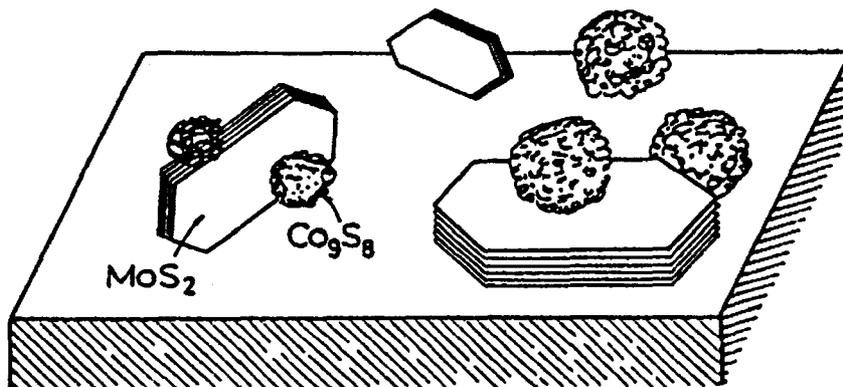


Figure I-7 : Différentes localisations du promoteur dans le modèle de synergie de contact [54(c)]

I.2.1.2. Le modèle de Topsøe (phase CoMoS)

Ce modèle repose sur une localisation particulière du cobalt pressentie par Clausen et al. à partir d'études par spectroscopie Mössbauer du système Co(Ni)Mo / Al₂O₃

sulfuré. Ce modèle a été conforté par un grand nombre de travaux (Mössbauer, adsorption de molécules sondes, EXAFS, ...) [20, 21, 29, 47, 55 à 78].

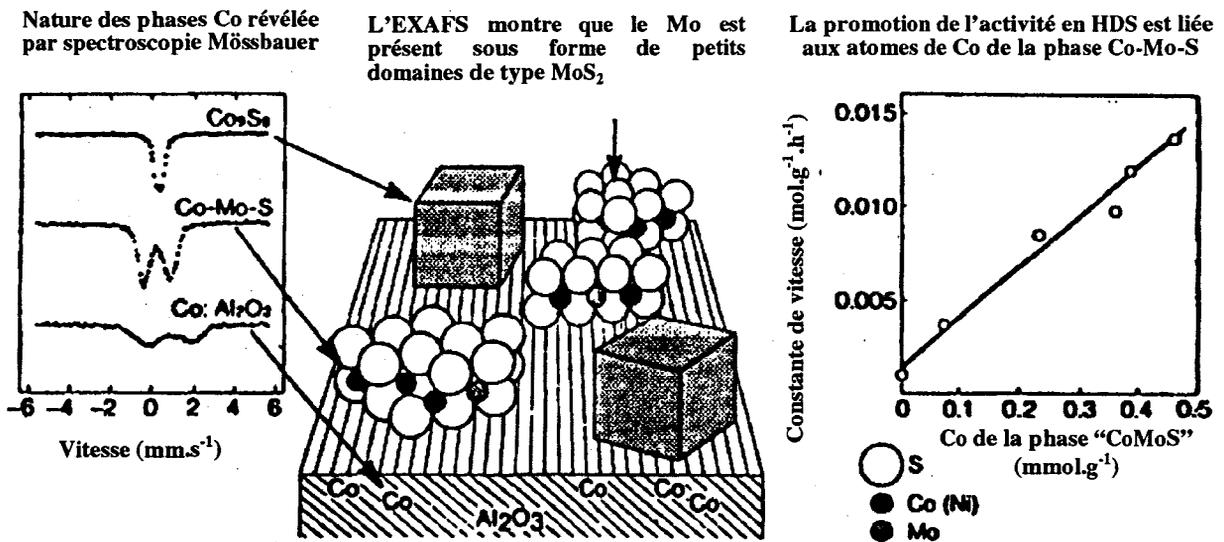


Figure I-8 : Différentes localisations du promoteur dans les catalyseurs

Co - Mo / Al₂O₃ [66]

Le cobalt est impliqué dans la formation d'une espèce particulière où il serait intimement lié aux nanocristaux de disulfure de molybdène et serait responsable de l'effet de promotion (Figure I-8). Cette phase, parfaitement caractérisée par spectroscopie Mössbauer, dans laquelle les atomes de cobalt (ou nickel) sont localisés sur les bords des cristallites de MoS₂ dans le même plan que les atomes de molybdène est appelée phase "CoMoS" ou "NiMoS". Des espèces analogues ont été observées pour les systèmes Fe-Mo [79]. La localisation précise du promoteur dans cette phase particulière a fait l'objet de nombreux travaux afin de déterminer la nature exacte du site actif et le mécanisme réactionnel mis en jeu.

Il est en effet possible d'envisager plusieurs hypothèses :

(a) Le promoteur agit sur les sites actifs dont les performances se voient exaltées. Certaines observations expérimentales d'un transfert électronique entre Co(Ni) et Mo seraient en faveur d'une telle interaction [60, 78, 80, 81].

(b) Le promoteur est lui-même site actif.

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

A l'heure actuelle, il est encore difficile de se prononcer et l'explication la plus plausible est proposée à partir de résultats obtenus par EXAFS [73 à 76]. Le calcul des distances interatomiques Co-S, Co-Co et Co-Mo a permis de localiser le promoteur dans une structure de type millérite (pyramide à base carrée) comme le montre la **Figure I-9**. Il est alors entouré de 5 ou 6 atomes de soufre. Dans ce cas, le disulfure de molybdène permet de stabiliser le promoteur dans cette structure. Bouwens et al. [73] et Louwers et Prins [74] postulent que les sulfures extérieurs à la base carrée pourraient être enlevés à température élevée ou sous flux d'hydrogène. Par conséquent, des sites actifs seraient créés pour la catalyse.

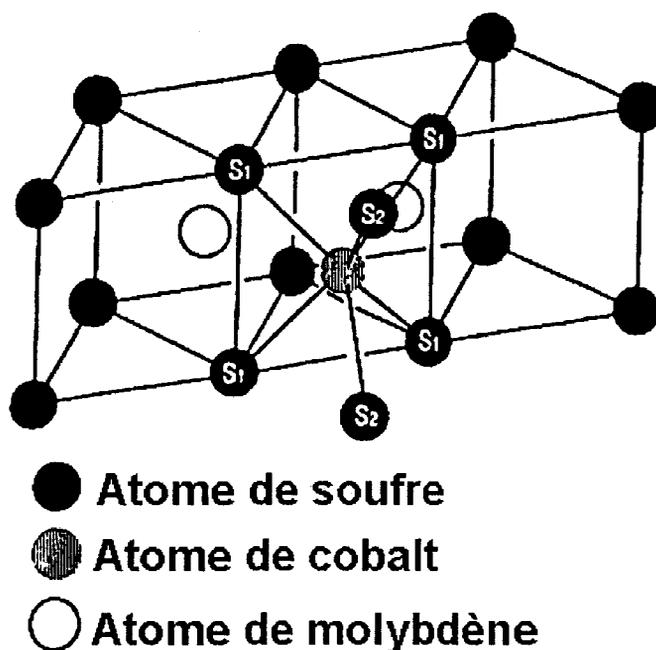


Figure I-9 : Localisation précise du promoteur sur le bord d'un feuillet de MoS₂ déterminée par EXAFS [74]

Plus récemment, des analogies avec les systèmes CoMo / carbone, où la phase CoMoS existe [82] tout en étant en interaction moindre avec le support [64], ont permis de postuler l'existence de deux phases CoMoS, indiscernables par spectroscopie Mössbauer mais ayant des activités catalytiques différentes [47, 66] :

- L'une, appelée CoMoS I, prédomine pour de faibles températures de sulfuration (**Figure I-10**) et est la moins active des deux phases. La présence de ponts Al-O-Mo (Al-S-Mo) aurait pour effet de rendre les transferts électroniques moins faciles [66].

- L'autre, appelée CoMoS II, prédomine aux hautes températures de sulfuration (**Figure I-10**). Les interactions avec le support seraient quasiment inexistantes (probablement de type Van der Waals). Cette phase totalement sulfurée serait la plus active.

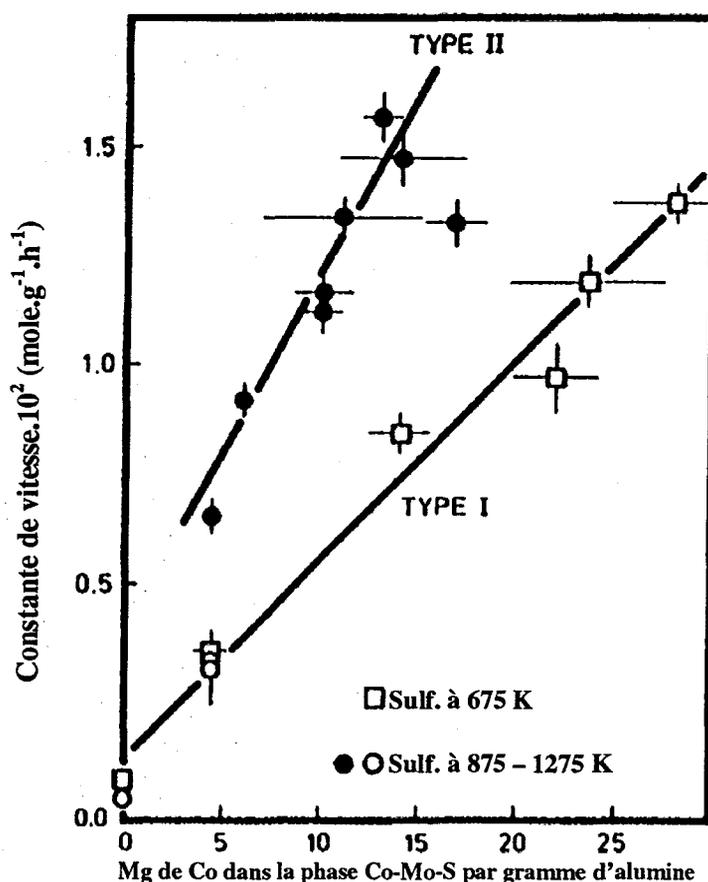


Figure I-10 : Activité en fonction de la teneur en cobalt dans la phase CoMoS pour des catalyseurs sulfurés à différentes températures [47]

Bouwens et al. [77] ont interprété les phénomènes qui gèrent l'activité de ces deux phases à partir de résultats obtenus par EXAFS et spectroscopies Mössbauer. Les différences d'activité seraient dues à une morphologie différente. La phase CoMoS II serait construite à partir de cristaux de MoS₂ empilés alors que la phase CoMoS I serait présente sous la forme de monofeuillets (**Figure I-11**). Ces morphologies induisent des environnements différents pour le cobalt.

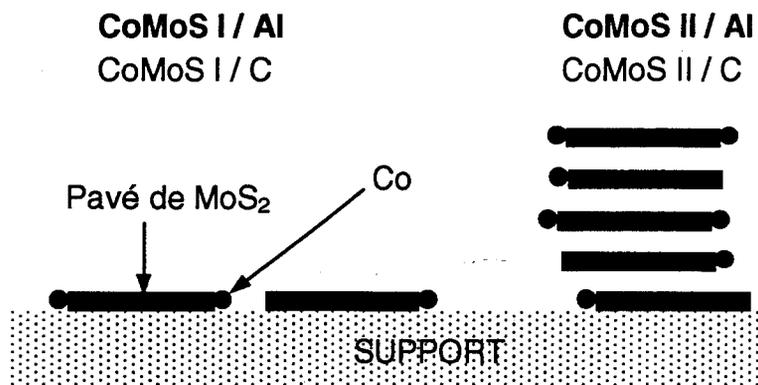


Figure I-11 : Modèles structuraux des phases CoMoS I et CoMoS II

D'après ces auteurs, la synthèse de la phase CoMoS I / Al₂O₃ est obtenue par l'imprégnation à sec d'une solution ammoniacale contenant de l'heptamolybdate d'ammonium et du nitrate de cobalt [68, 77, 83]. La calcination devra être faite à faible température afin d'éviter la migration d'une partie du cobalt dans le support. Van Veen et al. suggèrent également l'utilisation d'une double imprégnation à sec (2 calcinations) avec le molybdène introduit dans une première étape [83]. La synthèse de la phase CoMoS II / Al₂O₃ se fait par imprégnation d'une solution contenant les quantités nécessaires de nitrate de cobalt et d'oxyde de molybdène ainsi que de l'acide nitriolotriacétique (NTA) avec NTA / Mo = 1,2 [77]. Cet acide organique a pour rôle de complexer l'ensemble du cobalt et du molybdène et ainsi de maintenir ces deux éléments proches l'un de l'autre pendant les diverses étapes de préparation. Cette synthèse exclut évidemment l'étape de calcination du processus de préparation. On évite ainsi de dégrader le complexe Co-Mo-NTA. Un mélange de ces deux phases est obtenu lors de la préparation de catalyseurs dopés au phosphore [83].

Néanmoins, l'existence de cette phase a été contestée par Crajé et al. [84] qui ont observé que des solides Co / C sulfurés et très dispersés avaient la même empreinte Mössbauer et la même activité intrinsèque que les catalyseurs CoMo / C. Toutefois, sur la base d'études infra rouge montrant de façon claire que l'adsorption de NO sur le molybdène était modifiée par ajout de cobalt [61], ces auteurs ont admis l'existence d'une phase où le cobalt interagit avec les nanocristaux de MoS₂. Ils ont proposé une interprétation un peu différente sur la morphologie de la phase active sulfurée [69] : les feuillets de MoS₂ agissent en tant que support sur les bords duquel sont localisées des particules de sulfure de cobalt. En faisant varier le rapport Co / Mo, le nombre d'atomes de cobalt contenus dans chaque particule peut varier d'un seul atome (modèle de Topsøe) à un nombre suffisamment important pour créer du Co₉S₈ quasi-massique (modèle de la synergie de contact).

Après sulfuration des précurseurs oxydes, les atomes de promoteur peuvent également être impliqués dans d'autres espèces (**Figure I-8**) :

- En environnement oxyde sous / sur la surface de l'alumine : il est maintenant admis que le cobalt restant sous forme non sulfurée est situé dans des sites tétraédriques de l'alumine sous forme CoAl₂O₄.

- Sous la forme d'un sulfure massique peu actif dans la réaction d'hydrodésulfuration (Co₉S₈) : cette espèce, formée par sulfuration du précurseur Co / Al₂O₃, existe après sulfuration du système CoMo / Al₂O₃ à de hautes teneurs en éléments. Co₉S₈ massique, composé thermodynamiquement stable dans les conditions de réaction et très peu actif [85], est également présent lorsque le rapport Co / (Co + Mo) est supérieur à 0,3. En effet, tous les bords de la phase active sont alors occupés de telle sorte que l'excès de promoteur sera sous forme de sulfure mal dispersé.

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

Topsøe et al. ont mis en évidence la relation linéaire liant la quantité de cobalt octaédrique dans le précurseur oxyde, la quantité de cobalt présent dans la phase CoMoS et l'activité [64]. Les mêmes conclusions ont été obtenues dans le cas du nickel [30]. Les atomes de promoteur impliqués dans la formation de la phase Co(Ni)MoS proviennent de la sulfuration du cobalt (ou du nickel) en sites octaédriques (supposés être en interaction avec le molybdène). Il est également connu que la sulfuration des oxydes libres CoMoO₄ et Co₃O₄ conduit au sulfure massique Co₉S₈ [29].

I.3. Synthèse des catalyseurs

I.3.1. Imprégnation

L'imprégnation est une étape qui consiste à mouiller un solide poreux par une solution contenant le ou les éléments à déposer. Deux types d'imprégnation sont couramment utilisés, l'imprégnation à sec et l'imprégnation avec excès.

I.3.1.1. Imprégnation à sec

L'imprégnation à sec, utilisée pour la fabrication industrielle, consiste à mouiller le support avec un volume de solution égal à son volume poreux. Le principal intérêt de cette méthode est d'imposer la quantité de métal à déposer en préparant des solutions de concentration donnée. En effet, l'évaporation du solvant lors de l'étape de séchage entraîne le dépôt de toutes les entités présentes en solution. Les sels d'ammonium et les nitrates sont couramment employés car ils se décomposent facilement en oxydes et en produits volatils lors de la calcination. La solution (aqueuse) est préparée à partir d'heptamolybdate d'ammonium. Lorsque la quantité de métal à déposer est très importante, il est nécessaire de procéder à des imprégnations successives pour obtenir une bonne dispersion.

I.3.1.2. Imprégnation avec excès

L'imprégnation avec excès (dite aussi imprégnation à l'équilibre) consiste à immerger le support dans un très grand volume de solution du sel à déposer. Une forte agitation permet d'améliorer les échanges entre la solution et la surface du support. Au cours du temps, un équilibre s'établit entre la quantité de sel à la surface du support et celle dans la solution contenue dans les pores, puis entre celle-ci et la quantité restante dans la solution extérieure aux grains de support. Elle a pour avantage d'éviter de sursaturer la surface du support puisque la quantité adsorbée sur celui-ci ne l'est que par interaction libre avec les entités en solution. Par ailleurs, elle permet d'agir facilement sur certains paramètres tels le pH, la concentration en sel ou la température de la solution. Les deux inconvénients majeurs sont, d'une part, de ne pas connaître à priori la quantité de sel qui sera effectivement déposée, et d'autre part, de devoir procéder à une opération de filtration pour récupérer le solide humide.

La maturation a pour but de permettre la pénétration de la solution dans l'ensemble des pores du support pour que se fixent à la surface les espèces présentes en solution. Quelle que soit la méthode d'imprégnation, le solide est ensuite séché pour évacuer les solvants et calciné afin de décomposer les sels pour obtenir l'oxyde supporté.

L'introduction du promoteur peut être faite simultanément au molybdène ou par étapes successives. Dans ce dernier cas, la préparation des précurseurs oxydes s'affranchit en partie des problèmes liés à la préparation d'une solution dans laquelle on doit dissoudre simultanément deux sels, mais elle présente le gros inconvénient de faire intervenir deux calcinations. Or, les grandes quantités de catalyseur utilisées dans les raffineries ainsi que le coût énergétique lié à l'étape de calcination (400 °C à 500 °C pendant plusieurs heures) obligent les industriels à se tourner vers la méthode d'imprégnation simultanée.

C'est pour toutes ces raisons que nous avons choisi dans ce travail l'imprégnation à sec du cobalt et du molybdène simultanément. En effet, le volume poreux de l'alumine utilisée est suffisant pour s'affranchir des problèmes de précipitation de la solution d'imprégnation en préparant des solutions relativement peu concentrées, la teneur en métaux introduits est facile à connaître à priori, et une seule calcination est nécessaire.

1.3.1.3. Etude de la solution d'imprégnation

Pour les catalyseurs imprégnés, l'heptamolybdate d'ammonium et le nitrate de cobalt sont utilisés comme précurseurs car ils sont facilement dégradés durant la calcination en formant des espèces oxydes déposées et des composés gazeux (No_x, H₂O, ...) qui ne risquent pas de modifier la surface du catalyseur obtenu.

1.3.1.3.1. Nature des espèces oxomolybdéniques présentes en solution

Anions	MoO ₄ ²⁻	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	MoO ₂ ⁺
pH	←————— 7 6 1 —————→			
Température	←—————			
Concentration	————— 10 ⁻⁴ M —————→			

Tableau I-1 : Influence des conditions expérimentales sur le type d'anions oxomolybdates présents en solution

En solution, le molybdène VI a la particularité de former facilement des isopolyanions qui se développent selon une réaction de polycondensation qui dépend du pH, de la température et de la concentration de la solution. Le **Tableau I-1**,

représente les différentes espèces présentes en solution en fonction de ces trois paramètres [86, 87].

Alors qu'à faible concentration, l'existence des entités MoO₄²⁻, HMoO₄⁻ et H₂MoO₄ est reconnue, en milieu concentré, le pH joue un rôle prépondérant. A pH basique, le monomère MoO₄²⁻ est l'entité majoritaire. Dès que le pH diminue, il y a passage de l'environnement tétraédrique du molybdène (MoO₄²⁻) à un environnement octaédrique (Mo₇O₂₄⁶⁻) selon la réaction [88] :



Par suite, quand le pH diminue, de nombreuses espèces sont formées par polymérisation, notamment, les anions Mo₈O₂₆⁴⁻ ou Mo₃₆O₁₁₂⁸⁻ [86]. A pH très acide, l'espèce prédominante est le cation MoO₂⁺ [89].

1.3.1.3.2. Nature des entités à base de cobalt présentes en solution

En solution aqueuse, les sels de cobalt existent majoritairement sous forme d'ions hydratés [90] de type Co(H₂O)₆²⁺. Les hydroxydes de cobalt commencent à précipiter vers un pH voisin de 7.

1.3.1.4. Interactions ions solvatés – surface de l'alumine

1.3.1.4.1. Description de la surface de l'alumine

La surface de l'alumine est recouverte de groupements hydroxyles possédant un caractère acido-basique plus ou moins fort [91] (10 à 12 OH par nm² pour une surface complètement hydroxylée). Ce taux de recouvrement varie avec la température de calcination (4 à 5 OH par nm² pour une température de traitement de 500 °C) [92]. Il est reconnu que ces groupes OH sont impliqués dans les mécanismes d'adsorption des isopolyanions du molybdène se déroulant à la surface de l'alumine. Certains

travaux proposent également que des sites Al³⁺ (sites CUS: Coordinatively Unsaturated Sites) jouent également un rôle dans l'adsorption de ces espèces à pH neutre ou basique [12].

1.3.1.4.2. Interaction molybdène en solution – surface de l'alumine

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

1.3.1.4.2.a. Le modèle d'adsorption électrostatique

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



ou



Dans le premier cas, l'alumine se comporte comme une base et l'adsorption d'anions présents dans la solution d'imprégnation se fait de façon préférentielle. Dans le second, elle se comporte comme un acide et ce sont donc les cations qui interagissent avec sa surface (**Figure I-12**). Pour une alumine, le P. I. est compris entre 7 et 8.

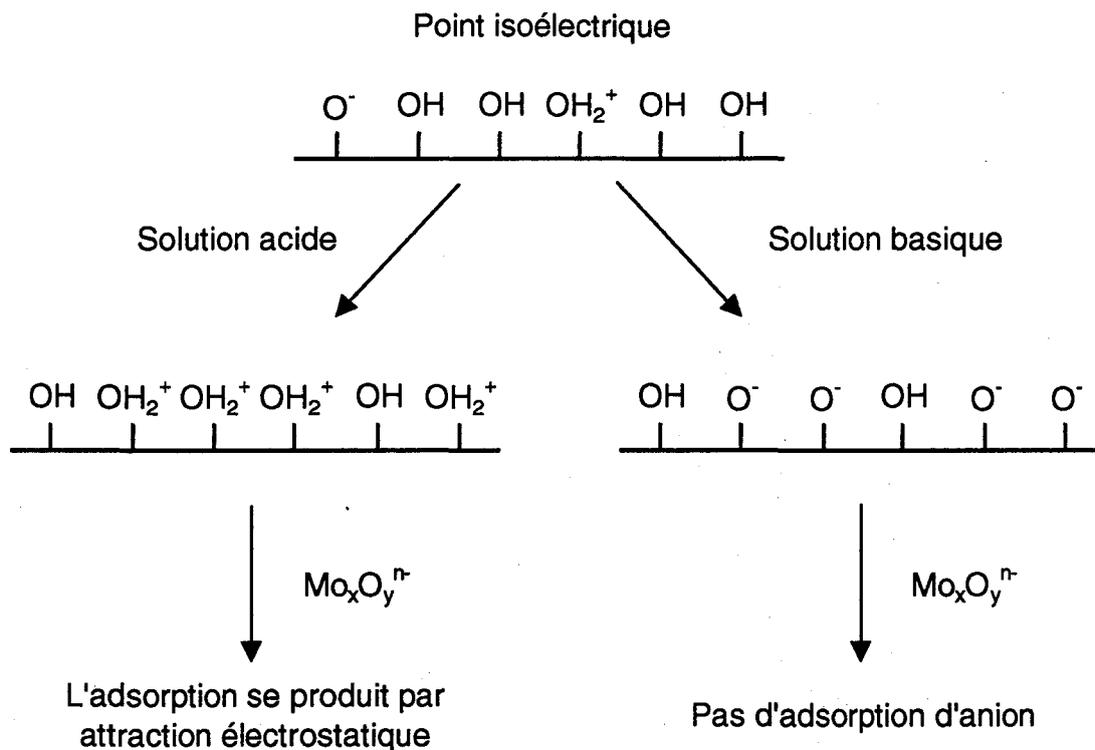


Figure I-12 : Schéma d'adsorption des anions Mo_xO_yⁿ⁻ selon le modèle d'interaction électrostatique

1.3.1.4.2.b. Modèles mettant en jeu un échange anionique

Il s'agit ici d'un échange du type :



Ce type d'échange pourrait avoir lieu soit avec des anions MoO₄²⁻ [1] soit avec des anions Mo₇O₂₄⁶⁻ [93] (Figure I-13) et OH⁻.

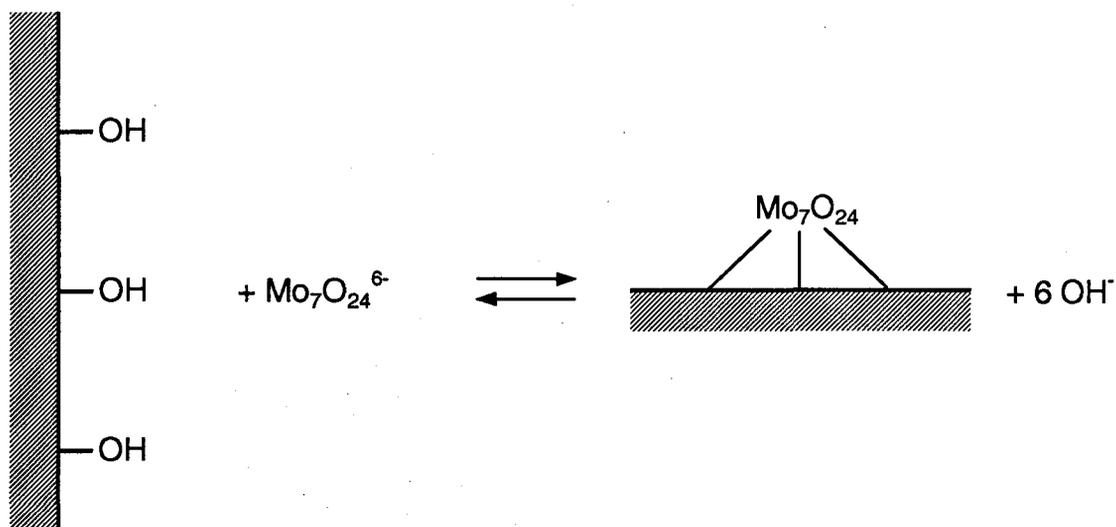


Figure I-13 : Schéma d'adsorption de l'heptamolybdate par échange anionique

1.3.1.4.2.c. Autres modèles

Récemment, des modèles mettant en jeu une réaction entre les anions oxomolybdéniques en solution et les groupes OH basiques ainsi que des interactions électrostatiques ont été suggérés [12, 94, 95].

1.3.1.4.3. Interaction cobalt en solution – surface de l'alumine

Tewari et Lee ont proposé que l'adsorption du cobalt pouvait se faire sur les OH de l'alumine [96]. Celle-ci serait favorisée vers pH 7. Cependant, cette étude n'a pas été effectuée à pH basique en raison de la précipitation d'hydroxydes.

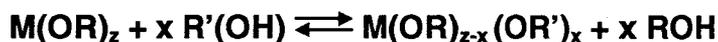
I.3.2. Méthode sol-gel

I.3.2.1. Généralités

La chimie du procédé sol-gel, décrite par Livage [97], est basée sur l'hydroxylation et la condensation de précurseurs moléculaires, ici des alcoolates de métaux (M-OR, R étant un groupement alkyle). Ces alcoolates, mélangés dans un solvant –souvent leur alcool parent–, sont hydrolysés pour aboutir à un réseau oxyde. Ce processus passe souvent par un sol qui désigne une suspension colloïdale de particules solides dans un liquide, ou par extension toute solution précurseur d'un gel même s'il n'y a pas d'étape sol. Le gel obtenu à partir du sol se caractérise par une viscosité élevée et est constitué d'un squelette solide continu dans une phase liquide continue. Divers processus chimiques peuvent se produire avant ou pendant la formation de ce gel :

■ *La permutation alcoolique*

Les alcoolates de métaux réagissent avec de nombreux alcools comme suit :



En Général, la facilité de permutation augmente quand l'encombrement stérique de R (groupement alkyle) diminue (OMe>OEt>OPrⁱ>OBu^t).

■ *L'hydrolyse*

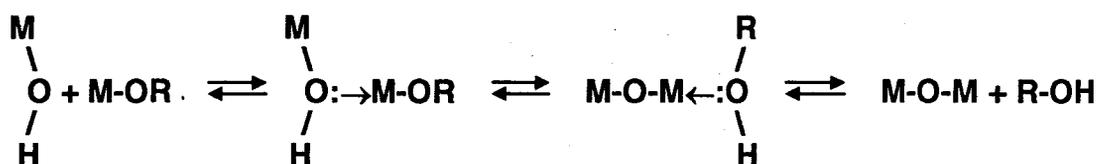
Le groupement OR rend le métal sensible aux attaques nucléophiles :



■ La condensation

La condensation fait entrer en jeu trois réactions compétitives qui sont l'alcoxolation, l'oxolation et l'olation :

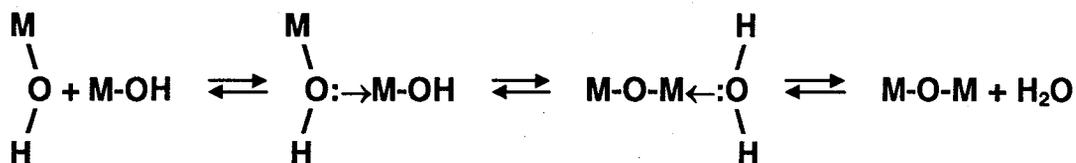
i) Alcoxolation



La thermodynamique et la cinétique de ces réactions sont gouvernées par les mêmes paramètres que l'hydrolyse.

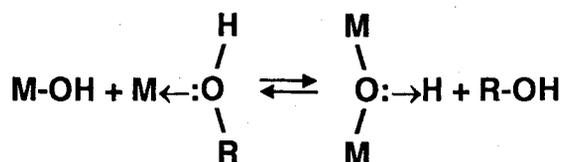
ii) Oxolation

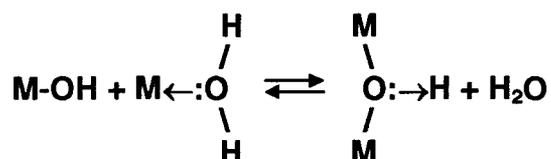
Elle suit le même mécanisme que l'alcoxolation à ceci près que le groupement partant est un proton.



iii) Olation

Elle intervient quand l'indice maximum de coordination du métal dans l'alcoolate n'est pas satisfait. Dans ce cas, on a formation de ponts hydroxy à travers l'élimination d'une molécule de solvant.





La structure de l'oxyde formé dépend de la contribution relative de chaque réaction. Ces contributions peuvent être ajustées en jouant sur les paramètres internes (nature du métal et des groupes alkyles, structure du précurseur moléculaire, ...) et externes (rapports eau / alcoolate [98], catalyse, concentration, solvant, température, agent complexant,...) [99].

Les catalyseurs Mo / Al₂O₃ [99, 100], NiP / Al₂O₃ et NiMo / Al₂O₃ [101] synthétisés par méthode sol-gel ont été étudiés au laboratoire.

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Présentation de l'alumine utilisée

II.1.1. Synthèse

L'alumine "sol-gel" utilisée dans ce travail a été choisie pour répondre aux critères imposés par le projet Joule III. En effet, les catalyseurs doivent posséder un diamètre de pore supérieur à 40 Å. En outre, l'alumine sélectionnée possède une grande aire spécifique parmi celles décrites par Le Bihan et al. [100] et dont le mode de préparation est présenté ci-après.

150 cm³ de butan-2-ol sont mélangés à 85 °C dans un appareil à reflux. Ensuite, sont ajoutés 50 cm³ d'aluminium tri-sec-butylate (ASB) et une fois l'équilibre thermique atteint, l'ASB est complexé avec du butan-1,3-diol dans les proportions [ASB] / [butan-1,3-diol] = 2 (35 cm³ de butan-1,3-diol). L'hydrolyse est ensuite effectuée avec de l'eau dans un rapport [H₂O] / [ASB] = 10 (35 cm³ d'eau distillée). La solution est agitée pendant une heure à 85 °C puis ensuite laissée au repos une heure à température ambiante. Le solvant résiduel est éliminé et le gel est séché dans un évaporateur rotatif à 45 °C. La poudre obtenue est séchée à 100 °C à l'étuve pendant 12 heures avant d'être calcinée sous air à 500 °C pendant 3 heures, cette température étant atteinte à la vitesse de 40 °C.h⁻¹.

II.1.2. Caractérisations

La composition de l'alumine est donnée dans le **Tableau I-2**. L'alumine séchée contient environ 9 % en masse de carbone. Ce carbone est dû aux composants organiques résiduels tels que le complexant et le solvant. La quantité de carbone est fortement diminuée à 0,3 % lorsque l'on calcine l'alumine, ce qui indique une pureté acceptable de l'alumine formée. Un calcul simple donne une formule globale du solide de Al₂O_{3,8}, qui est due à l'eau adsorbée dont la quantité est donc ici de 12 %. Ce

résultat est cohérent avec les valeurs obtenues lorsque l'on mesure la variation de masse de l'alumine avant et après un dégazage à 250 °C sous azote pendant 1 h.

Composition massique (%)	% Al	% O	% C
Théorique	52,9	47,1	0
Etat séché	34,4	45,4	8,7
Etat calciné	45,4	51,2	0,3

Tableau I-2 : Composition de l'alumine de base

Les surfaces spécifiques ont été mesurées par différentes méthodes. Dans le **Tableau I-3**, nous avons reporté les résultats non seulement pour l'alumine sous forme de poudre mais aussi sous forme de particules dont la taille est comprise entre 0,2 et 0,3 mm. Ces particules ont été obtenues en pressant la poudre dans une presse manuelle. En effet, le projet imposant cette taille de particule pour la réalisation de tests catalytiques, nous avons voulu vérifier si le pressage de l'alumine diminuait les propriétés de cette dernière.

La surface spécifique de l'alumine mesurée par Eniricerche est de 509 m².g⁻¹ tandis que nous avons obtenu 485 m².g⁻¹ par la méthode BET à un point. Si l'on considère la précision obtenue sur notre appareil qui est de 8 %, ces résultats sont cohérents et confirment que l'alumine "sol-gel" possède une surface spécifique supérieure à celles obtenues sur des alumines issues de préparations plus classiques, de 200 m².g⁻¹ à environ 350 m².g⁻¹ dans la plupart des cas. Par ailleurs, nous remarquons que la perte de surface spécifique est moins importante lorsque nous pressons l'alumine avant, plutôt qu'après la calcination (444 m².g⁻¹ au lieu de 477 m².g⁻¹). Cependant, la valeur obtenue pour l'échantillon pressé après calcination reste très acceptable et nous avons décidé de presser les catalyseurs après leur calcination pour des raisons pratiques.

Solide	Alumine (poudre)	Alumine (poudre)	Alumine pressée et tamisée avant calcination	Alumine pressée et tamisée après calcination
Technique de mesure	BET à un point	BET sur la courbe totale	BET à un point	BET à un point
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	485	509	477	444

Tableau I-3 : Aire spécifique de l'alumine de départ mesurée par diverses méthodes et après divers traitements

Sur le **Tableau I-4**, la valeur moyenne du volume poreux est de 0,95 cm³.g⁻¹ pour le volume poreux déduit de la courbe d'adsorption-désorption tandis que la valeur obtenue par la méthode du volume poreux à l'eau est de l'ordre de 1,6 cm³.g⁻¹. Cette différence provient des espaces interstitiels entre particules qui sont accessibles à l'eau. Le volume poreux à l'eau tient une place importante dans la synthèse des catalyseurs. En effet, il détermine la quantité maximum d'espèces pouvant être déposées sur le support lors d'une imprégnation à sec (ce maximum est limité par la solubilité des précurseurs utilisés et donc, plus le volume poreux est élevé, plus il est possible d'introduire des espèces solubilisées dans la porosité de l'alumine).

Volume poreux à l'eau (cm ³ .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹) (Eniricerche)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹) (Le Bihan [99])
1,63	1,09	0,82

Tableau I-4 : volume poreux de l'alumine

Pour le **Tableau I-5**, la principale conclusion obtenue concerne le diamètre moyen de pore. Celui-ci est supérieur à 40 Å, ce qui correspond au critère retenu par le projet. En outre, la distribution en taille de pores est étroite.

Diamètre poreux moyen	60 Å (Eniricerche) 87 Å (Le Bihan [99])
Diamètre requis	> 40 Å
Gamme de diamètres	entre 20 et 100 Å
20 Å < diamètre de pore < 200 Å	96 %
200 Å < diamètre de pore < 400 Å	1 %

Tableau I-5 : diverses caractéristiques de l'alumine en matière de diamètre de pores

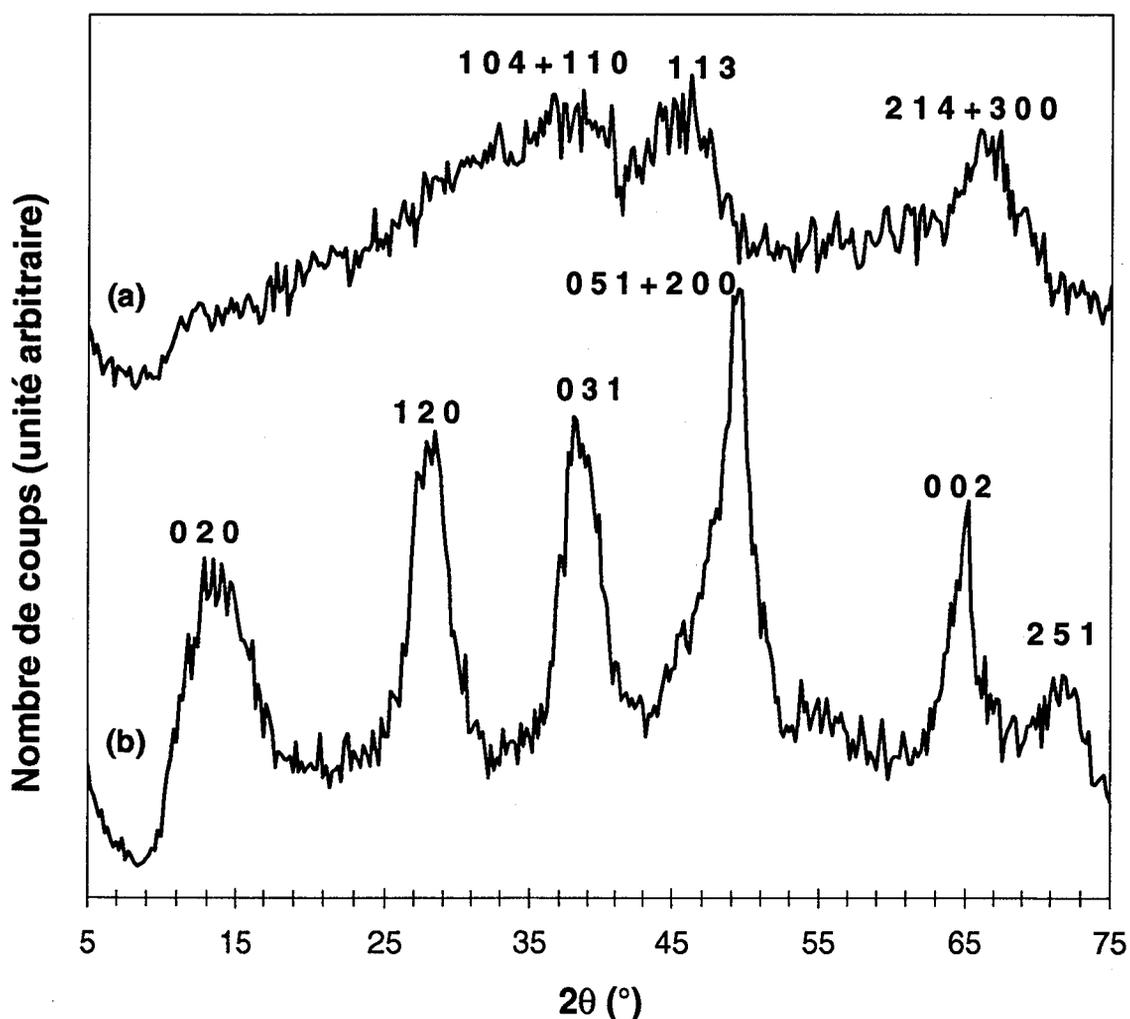


Figure I-14 : Diffractogrammes obtenus sur l'alumine calcinée (a) et séchée (b)

Les diffractogrammes DRX sont présentés sur la **Figure I-14**. Le solide séché présente le diffractogramme caractéristique d'une boehmite avec des pics à $2\theta \sim 14^\circ$, 28° , 38° , 49° , 65° et 72° (JCPDS 21-1307) tandis que le solide calciné présente une large bande vers $2\theta \sim 38^\circ$ et deux bandes à $2\theta \sim 47^\circ$ et 68° , indiquant la présence d'une alumine gamma peu cristallisée comme en témoignent les raies larges et peu intenses.

II.2. Synthèse des catalyseurs

II.2.1. Imprégnation de l'alumine

L'imprégnation a été effectuée sur l'alumine fraîchement synthétisée et calcinée, sous forme de poudre, par la méthode de l'imprégnation à sec. La solution d'imprégnation a été obtenue par dissolution d'heptamolybdate d'ammonium (HMA) dans de l'eau distillée sous agitation avant d'ajouter le nitrate de cobalt. L'alumine est ensuite imprégnée par cette solution contenant les précurseurs métalliques dans les quantités désirées. Après une agitation vigoureuse, la pâte obtenue est laissée à maturation pendant deux heures, à l'abri de l'air, afin d'augmenter l'homogénéité du système grâce aux phénomènes de diffusion. Tout comme l'alumine, le solide est ensuite séché à 100°C à l'étuve pendant 12 h puis calciné sous air à 500°C pendant 3 h, cette température étant atteinte à la vitesse de $40^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. Deux séries de catalyseurs ont été préparées. Elles contiennent respectivement 10 et 14 % en masse de molybdène. Elles seront nommées IrCoXMo avec I pour les systèmes imprégnés, X la teneur en molybdène (% en masse) et r le rapport atomique Co / (Co + Mo).

II.2.2. Synthèse par voie sol-gel

II.2.2.1. Synthèse avec le nitrate de cobalt et l'heptamolybdate d'ammonium

Les catalyseurs dits "sol-gel" ont été préparés exactement de la même façon que l'alumine. Le molybdène a été introduit dans la solution alcool - ASB en introduisant l'HMA en suspension dans le butan-1,3-diol. Le cobalt a été quant à lui ajouté sous forme de nitrate de cobalt dissout dans l'eau d'hydrolyse. Les catalyseurs "sol-gel" seront nommés XCorMo avec X la teneur en molybdène (% en masse) et r le rapport molaire atomique Co / (Co + Mo). Deux séries ont été préparées avec des quantités de molybdène prévues de 20 et 30 % en masse. Ces valeurs peuvent sembler élevées par référence aux catalyseurs dits "classiques" couramment décrits dans la littérature. Cependant, Le Bihan et al. [100] ont montré que cette procédure d'élaboration du gel d'alumine permet l'introduction de grandes quantités de molybdène tout en évitant la présence de l'oxyde massique MoO₃.

II.2.2.2. Synthèse avec d'autres précurseurs de cobalt

D'autres précurseurs de cobalt ont été utilisés, en reprenant la même procédure de synthèse. Les précurseurs de cobalt ont été introduits par dissolution dans l'eau d'hydrolyse lorsque cela était possible, sinon ils ont été introduits sous forme de suspension avec l'eau d'hydrolyse. D'autres essais ont été effectués en introduisant le molybdène seul ou avec le cobalt dans le complexant à 85 °C. Ces catalyseurs ont été préparés avec un rapport $r = 0,35$ et une quantité de molybdène de 20 % en masse.

Un dernier catalyseur a été synthétisé en complexant le cobalt avec de l'éthylène diamine dans un rapport $[En] / [Co] = 3,25$, ce qui est légèrement supérieur au rapport théorique qui est de 3 pour l'entité $Co(En)_3^{3+}$. Lors de cet essai, le molybdène a été introduit dans le butan-2-ol avant l'addition d'ASB. Le rapport r est de 0,28 et la

quantité de molybdène de 30 % en masse. La nomenclature de ces solides est donnée dans le **Tableau I-6**.

Précurseur ou préparation	Nom du catalyseur
Nitrate de cobalt	Nit.
Addition d'éthylène diamine	En.
Citrate de cobalt	Cit.
Acétate de cobalt	Ace.
Carbonate de cobalt	Car.
Stéarate de cobalt	Ste.
Oxalate de cobalt	Oxa.
Mo introduit avec le complexant à 85 °C	Mo°C
Mo + Co introduits avec le complexant à 85 °C	Co+Mo°C

Tableau I-6 : Nomenclature des catalyseurs "sol-gel" obtenus par utilisation de différents précurseurs du cobalt ainsi que par légère modification de la méthode de préparation

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1. Composition des catalyseurs

III.1.1. Catalyseurs imprégnés

La composition des échantillons est donnée dans le **Tableau I-7**. Nous voyons clairement que la composition des solides calcinés correspond de manière très satisfaisante à la composition désirée. De plus, la quantité de carbone présente sur les catalyseurs calcinés reste très faible, ce qui est prévisible compte tenu de la méthode de préparation utilisée qui ne fait pas appel à des précurseurs carbonés.

Nom théorique	Valeurs théoriques					Echantillons séchés						Echantillons calcinés						Nom
	%Co	%Mo	%Al	%O	%C	%Co	%Mo	%Al	%O	%C	%Co	%Mo	%Al	%O	%C			
I0Co10Mo	0,00	0,0	10,0	45,0	45,0	0,00	0,0	12,2	35,8	46,0	2,3	0,00	0,0	12,3	38,5	46,5	0,4	I0Co12,6Mo
I0,2Co10Mo	0,20	1,5	10,0	44,0	44,5	0,20	1,4	8,9	33,9	41,5	5,0	0,20	1,6	10,5	41,2	47,2	0,3	I0,20Co10,5Mo
I0,3Co10Mo	0,30	2,6	10,0	43,2	44,2	0,29	2,3	9,0	32,3	47,7	4,9	0,30	2,8	10,8	39,1	46,1	0,5	I0,30Co10,9Mo
I0,35Co10Mo	0,35	3,3	10,0	42,8	43,9	0,34	2,7	8,6	31,3	43,1	4,3	0,34	3,6	11,1	39,5	42,6	0,3	I0,34Co11,5Mo
I0,4Co10Mo	0,40	4,1	10,0	42,2	43,7	0,39	3,6	9,1	32,8	43,5	0,9	0,38	3,6	9,5	34,3	50,2	0,5	I0,38Co9,7Mo
I0,45Co10Mo	0,45	5,0	10,0	41,6	43,4	0,44	4,4	9,0	31,8	47,6	0,9	0,40	4,2	10,2	35,6	41,8	0,4	I0,40Co11,1Mo
I0,5Co10Mo	0,50	6,1	10,0	40,8	43,0	0,49	5,2	8,9	31,0	42,3	0,9	0,50	6,2	10,2	35,5	43,1	0,3	I0,50Co10,7Mo
I0Co14Mo	0,00	0,0	14,0	41,8	44,2	0,00	0,0	11,9	33,6	46,8	4,1	0,00	0,0	13,1	34,3	42,0	0,3	I0Co14,7Mo
I0,2Co14Mo	0,20	2,1	14,0	40,4	43,5	0,20	1,9	12,8	33,5	43,4	0,4	0,21	2,2	13,8	38,6	42,6	0,3	I0,21Co14,2Mo
I0,3Co14Mo	0,30	3,7	14,0	39,3	43,0	0,29	3,1	12,4	32,1	51,0	0,4	0,29	3,2	12,6	33,0	46,1	0,3	I0,29Co13,2Mo
I0,34Co14Mo	0,35	4,6	14,0	38,7	42,7	0,34	3,7	11,5	30,2	49,0	0,5	0,35	4,0	12,4	32,4	43,2	0,3	I0,35Co13,5Mo
I0,4Co14Mo	0,40	5,7	14,0	37,9	42,3	0,40	4,7	11,7	29,9	39,0	0,6	0,40	5,9	14,4	35,2	44,3	0,3	I0,40Co14,4Mo
I0,45Co14Mo	0,45	7,0	14,0	37,1	41,9	0,44	5,4	11,0	28,5	45,7	0,7	0,47	7,3	13,4	35,3	43,5	0,3	I0,47Co13,5Mo

Tableau I-7 : Composition des catalyseurs imprégnés dans l'état séché et l'état calciné

III.1.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel

Nom théorique	Valeurs théoriques					Echantillons séchés						Echantillons calcinés						Nom
	r	%Co	%Mo	%Al	%O	r	%Co	%Mo	%Al	%O	%C	r	%Co	%Mo	%Al	%O	%C	
0Co20Mo	0,00	0,0	20,0	37,0	43,0	0,00	0,0	12,7	25,5	42,3	10,8	0,00	0,0	16,7	34,6	47,4	0,2	0Co16,9Mo
0,2Co20Mo	0,20	3,1	20,0	35,0	42,0	0,27	2,1	9,3	21,9	37,6	13,3	0,26	2,7	12,5	31,4	46,2	0,2	0,26Co13,5Mo
0,3Co20Mo	0,30	5,3	20,0	33,5	41,2	0,34	3,1	9,8	19,0	38,7	16,1	0,31	4,9	17,3	32,2	45,0	0,2	0,31Co17,4Mo
0,4Co20Mo	0,40	8,2	20,0	31,5	40,3	0,44	4,7	9,6	17,9	42,9	14,8	0,46	7,7	14,9	29,3	43,5	0,3	0,46Co15,6Mo
0,5Co20Mo	0,50	12,3	20,0	28,8	38,9	0,56	6,8	8,6	15,4	40,7	14,8	0,55	11,8	15,5	26,2	37,7	0,3	0,55Co17Mo
0,6Co20Mo	0,60	18,4	20,0	24,6	36,9	0,57	8,9	11,0	12,4	39,2	13,7	0,62	16,4	16,4	22,9	37,1	0,3	0,62Co17,7Mo
0Co30Mo	0,00	0,0	30,0	29,1	40,9	0,00	0,0	16,0	19,3	37,2	15,3	0,00	0,0	22,3	26,1	40,8	0,3	0Co25Mo
0,2Co30Mo	0,20	4,6	30,0	26,0	39,4	0,23	3,1	16,5	16,4	38,4	12,1	0,23	4,3	22,7	23,9	37,8	0,3	0,23Co25,6Mo
0,3Co30Mo	0,30	7,9	30,0	23,8	38,3	0,35	4,7	14,1	16,0	40,0	12,9	0,32	7,7	26,3	24,6	41,8	0,3	0,32Co26,2Mo
0,4Co30Mo	0,40	12,3	30,0	20,8	36,9	0,36	7,1	20,4	12,0	39,8	12,0	0,44	11,9	24,4	20,8	36,7	0,3	0,44Co26Mo
0,5Co30Mo	0,50	18,4	30,0	16,7	34,9	0,56	11,7	14,8	10,7	37,1	11,0	0,50	17,2	27,7	15,7	34,1	0,3	0,50Co29,2Mo
0,6Co30Mo	0,60	27,6	30,0	10,5	31,9	0,64	27,9	25,8	10,0	35,9	0,5	0,63	28,5	27,2	10,8	36,7	0,3	0,63Co26,3Mo

Tableau I-8 : Composition des catalyseurs "sol-gel" dans l'état séché et l'état calciné

Les résultats sont présentés dans le **Tableau I-8**. Pour les solides séchés préparés par voie sol-gel, la quantité de carbone est bien évidemment supérieure à celle observée pour les solides préparés par imprégnation. Cette quantité est aussi supérieure à celle observée pour l'alumine séchée. Ceci indique que la phase de séchage est moins efficace lorsqu'il y a adjonction des sels de cobalt et de molybdène lors de la synthèse du gel.

Il a également été difficile d'obtenir les compositions désirées. En effet, le rapport r est très souvent plus élevé que le rapport prévu. En effet, la quantité de molybdène effectivement présente sur les solides calcinés est toujours inférieure à celle attendue. Il existe au moins trois raisons qui expliquent cette difficulté pour contrôler la composition des échantillons :

- La quantité d'ASB n'est pas facilement contrôlable à cause de sa viscosité relativement grande. Cependant, cette quantité ne saurait varier dans de larges proportions.

- Avant de sécher le solide à l'évaporateur rotatif, le solvant résiduel est éliminé avec probablement une partie du molybdène et du cobalt. En effet, pour les plus grandes quantités de cobalt, le solvant résiduel présente une teinte rosâtre.

- La quantité de molybdène introduit est toujours inférieure à la quantité théorique tout simplement parce qu'il est introduit en suspension dans le butan-1,3-diol qui est un liquide visqueux. Sans une opération supplémentaire de rinçage, une partie de l'HMA reste ainsi dans la verrerie avec une petite partie du complexant.

III.1.3. Catalyseurs préparés à l'aide d'autres précurseurs du cobalt

Catalyseur	Echantillons séchés						Echantillons calcinés					
	r	%Co	%Mo	%Al	%O	%C	r	%Co	%Mo	%Al	%O	%C
Nit.	0,44	4,2	8,6	19,0	ND	13,9	0,44	6,4	13,2	34,7	49,3	0,2
En.	0,38	3,7	9,7	16,4	ND	15,7	0,37	6,3	17,8	28,4	42,5	0,2
Cit.	0,39	4,8	12,3	19,4	ND	12,7	0,41	7,6	17,4	29,9	46,1	0,3
Ace.	0,40	4,1	10,1	19,7	ND	16,5	0,42	7,2	16,4	28,5	47,0	0,3
Car.	0,28	3,0	12,2	22,5	ND	11,2	0,30	4,3	16,4	30,2	43,7	0,3
Ste.	0,37	3,2	8,9	15,6	27,8	29,3	0,34	5,4	17,3	26,2	43,6	0,37
Oxa.	0,37	4,2	11,5	19,2	41,6	13,2	0,23	3,1	16,6	29,7	43,3	0,3
Mo°C	0,38	4,6	12,1	19,9	ND	10,5	0,37	6,8	19,1	30,1	44,4	0,3
Co+Mo°C	0,35	3,8	11,7	17,6	ND	14,6	0,23	3,3	18,2	29,6	43,0	0,3

Tableau I-9 : Composition des catalyseurs "sol-gel" dans l'état séché et l'état calciné pour les différents précurseurs de cobalt et différentes méthodes de préparation

Le **Tableau I-9** présente les compositions pour les différents précurseurs du cobalt et pour différentes préparations. La composition théorique de ces catalyseurs donne un rapport r de 0,35 et une teneur en molybdène de 20 %. Tout d'abord, pour les échantillons séchés, la teneur en carbone résiduel dépend du nombre de carbones présents dans le précurseur de cobalt utilisé. Ainsi il est normal que l'échantillon préparé à partir du stéarate de cobalt présente la plus grande teneur en carbone. Cependant pour tous les catalyseurs calcinés, la teneur en carbone est faible, d'environ 0,3 %. Pour tous les précurseurs de cobalt, excepté pour le nitrate de cobalt, la teneur obtenue en molybdène est de 16 ~ 17 %, ce qui est proche de la valeur théorique (20 %). Cependant le rapport r subit plus de fluctuations. En effet, il varie de

0,23 à 0,42 suivant le précurseur utilisé. Il est fort probable que ce rapport dépende de l'affinité entre le précurseur de cobalt utilisé et le précurseur de molybdène et / ou le gel formé. Ainsi, les précurseurs ayant peu d'affinité avec le gel sont présents dans la phase aqueuse éliminée avant le séchage, diminuant ainsi le rapport r global final. Les précurseurs ayant le plus d'affinité sont donc le citrate de cobalt et l'acétate de cobalt. Le rapport r pour le nitrate de cobalt est élevé mais la teneur en molybdène effectivement déposé est seulement de 13 %. L'utilisation de complexant chaud permet d'introduire la quantité de molybdène désirée (~ 18 - 19 %). Lorsque le cobalt est introduit avec l'eau d'hydrolyse, la composition est très proche de celle attendue, alors que l'introduction du cobalt dans le complexant chaud conjointement au molybdène ne permet pas d'obtenir un rapport r satisfaisant. L'utilisation de l'éthylène diamine pour complexer le cobalt induit un meilleur contrôle du pourcentage de molybdène lorsque l'on compare l'échantillon préparé avec du nitrate de cobalt avec celui préparé avec du nitrate de cobalt complexé avec de l'éthylène diamine.

III.2. Texture

III.2.1. Aires spécifiques et porosité

Les surfaces spécifiques sont données pour les précurseurs oxydes pressés et tamisés selon la procédure imposée par le projet.

III.2.1.1. Catalyseurs imprégnés

Pour la série à 10 % en molybdène (**Figure I-15**), la décroissance de la surface spécifique n'est pas très prononcée quand r augmente (c'est-à-dire lorsque la quantité totale de métaux imprégnés augmente). Nous en concluons que la porosité n'est pas perturbée par les oxydes métalliques et qu'ainsi la surface n'est pas saturée. On remarque aussi que quelques-uns de ces échantillons pressés possèdent une surface spécifique supérieure à celle de l'alumine pressée. Une explication pourrait être que l'alumine imprégnée possède de meilleures propriétés mécaniques que l'alumine seule,

la rendant moins sensible aux contraintes subies durant le pressage. La série à 14 % donne une décroissance de l'aire spécifique plus importante lorsque r augmente, indiquant une saturation plus prononcée de la surface.

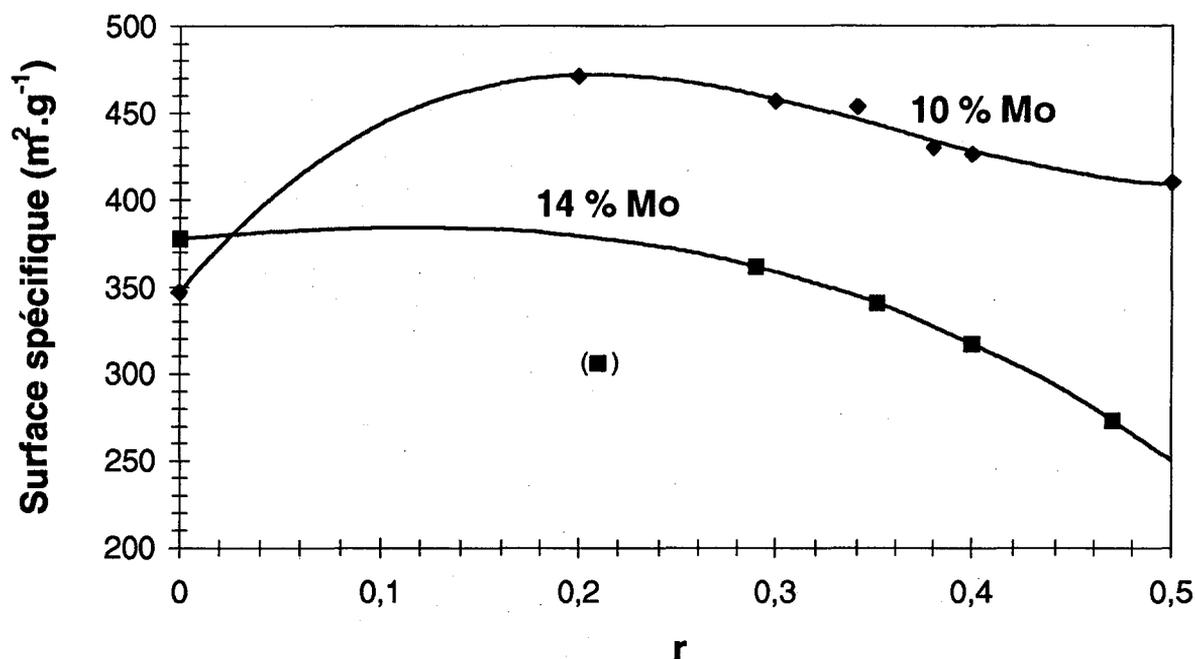


Figure I-15 : Evolution de la surface spécifique des catalyseurs imprégnés

La Figure I-16 présente les surfaces spécifiques corrigées des teneurs en oxydes de métaux en supposant les formules MoO₃ et CoO. Si la série à 14 % en Mo présente une aire spécifique corrigée légèrement supérieure à celle de l'alumine, excepté pour la plus forte teneur en cobalt, la série à 10 % en Mo possède un comportement singulier. En effet, seul le catalyseur sans cobalt possède une aire spécifique corrigée compatible avec celle de l'alumine. Par contre, l'ajout de cobalt induit une aire spécifique corrigée plus importante que celle de l'alumine seule. Ceci semble indiquer que la texture des solides de cette série est notablement différente de celle de l'alumine initiale.

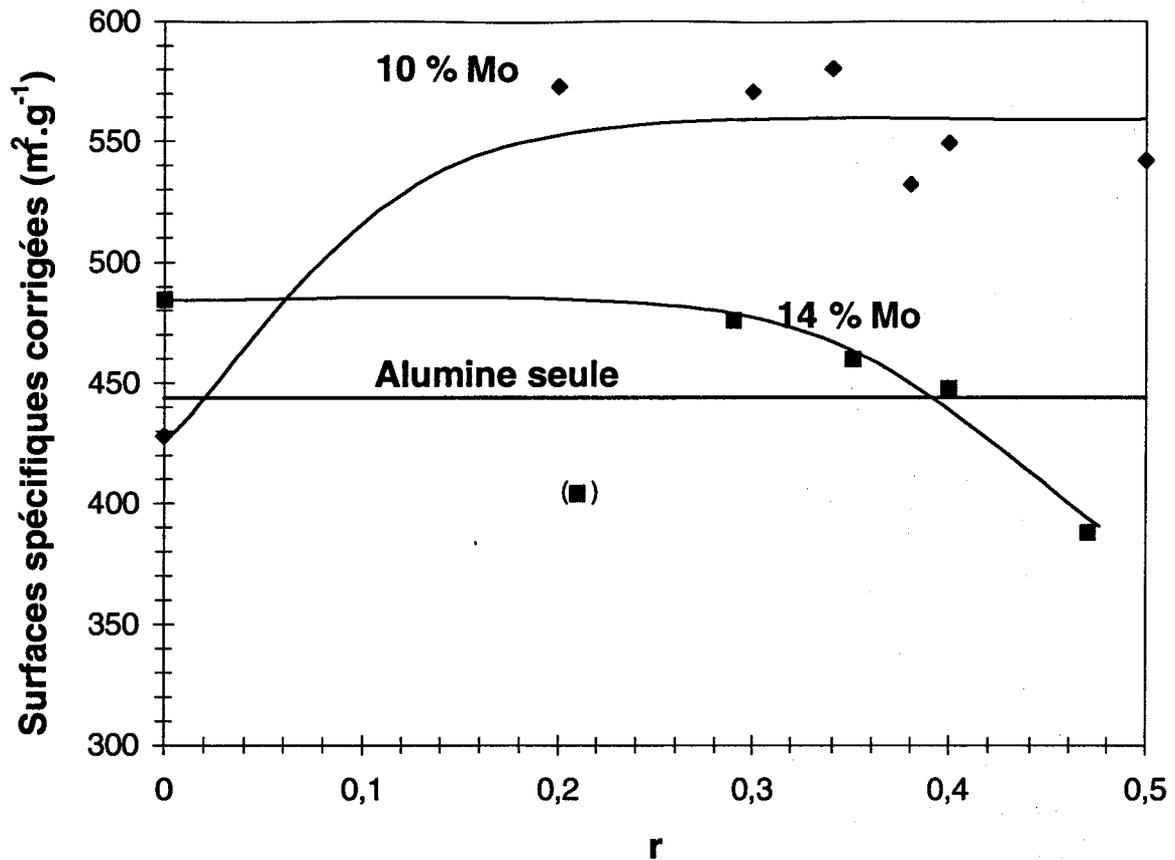


Figure I-16 : Aires spécifiques des catalyseurs imprégnés, corrigées des teneurs en oxydes métalliques introduits

Dans le **Tableau I-10**, les surfaces spécifiques mesurées par Eniricerche sur des échantillons sélectionnés sont compatibles avec nos mesures. De plus, le diamètre de pore des échantillons imprégnés n'est pas modifié par rapport à celui de l'alumine (~ 60 Å), ce qui confirme la bonne dispersion des espèces métalliques introduites qui n'obstruent pas les pores. La différence observée au niveau du volume poreux spécifique est expliquée simplement par l'influence de la masse des espèces introduites.

Catalyseur	Aire BET (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre de pore moyen (Å)	Gamme de diamètres (Å)	Vol. por. 20 < d < 100 (Å)	Vol. por. 200 < d < 400 (Å)
Alumine	509	1,09	60 Å	entre 20 et 100 Å	96 %	1 %
10,3Co10,9Mo	364	0,73	~ 70	30 - 100	93%	-
10,34Co11,5Mo	326	0,59	~ 60	40 - 80	97%	-
0Co16,9Mo	585	1,36	~ 60 ~ 70	20 - 120	88 %	6 %
0Co22Mo	525	1,2	~ 60	20 - 120	83 %	6 %
0,31Co17,4Mo	385	0,68	~ 40	30 - 60	83 %	6 %
0,46Co15,6Mo	284	0,48	~ 50	20 - 40	82 %	4 %

Tableau I-10 : Résultats de porosimétrie sur quelques catalyseurs (mesures effectuées par Eniricerche)

Ainsi, il semble que pour la série à 10 % en Mo, les résultats soient compatibles avec la présence d'une phase mixte Co-Mo-O développant une aire spécifique suffisamment importante pour augmenter l'aire spécifique globale.

III.2.1.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel

Les surfaces spécifiques des échantillons préparés par voie sol-gel (**Figure I-17**) diminuent quasi linéairement avec la charge relative en cobalt. Cette diminution est légèrement plus prononcée pour la série possédant 30 % de molybdène que pour la série possédant 20 % de molybdène. On remarque par ailleurs que l'introduction de molybdène seul, comme cela a été montré par Le Bihan et al. [100], entraîne une augmentation de l'aire spécifique. Pour les différents précurseurs de cobalt et les différentes méthodes de préparation (**Figure I-18**), l'aire spécifique est plutôt constante

entre 300 et 350 m².g⁻¹ pour tous les échantillons sauf pour celui préparé à partir de l'oxalate de cobalt qui se distingue par son aire spécifique supérieure à 400 m².g⁻¹.

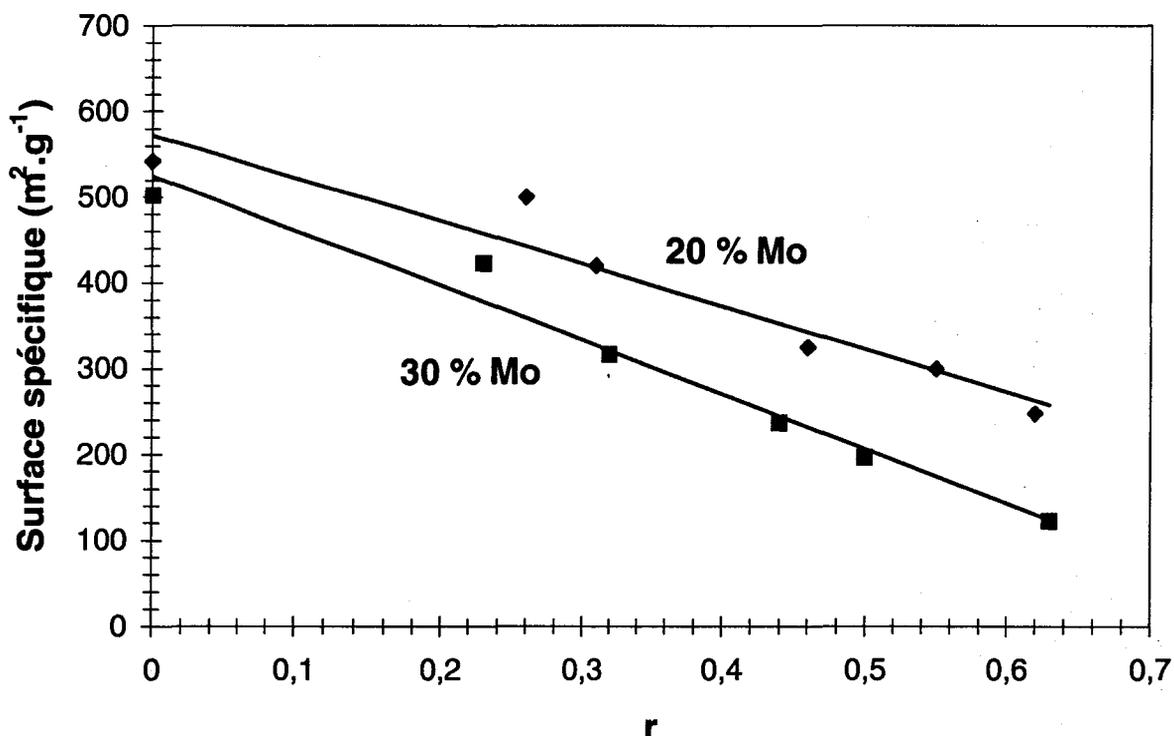


Figure I-17 : Surfaces spécifiques des catalyseurs préparés par voie sol-gel

L'examen du Tableau I-10 permet de constater que l'augmentation de l'aire spécifique des catalyseurs "sol-gel" ne possédant que du molybdène est due à la création de nouveaux pores. En effet, le diamètre moyen de pore est le même que celui de l'alumine seule et la distribution en taille de pore est équivalente. Seul le volume poreux augmente de manière significative et la plus grande valeur observée correspond à l'aire spécifique la plus grande. Cependant, l'introduction de cobalt entraîne une diminution du diamètre moyen de pore avec une distribution en taille de pores resserrée.

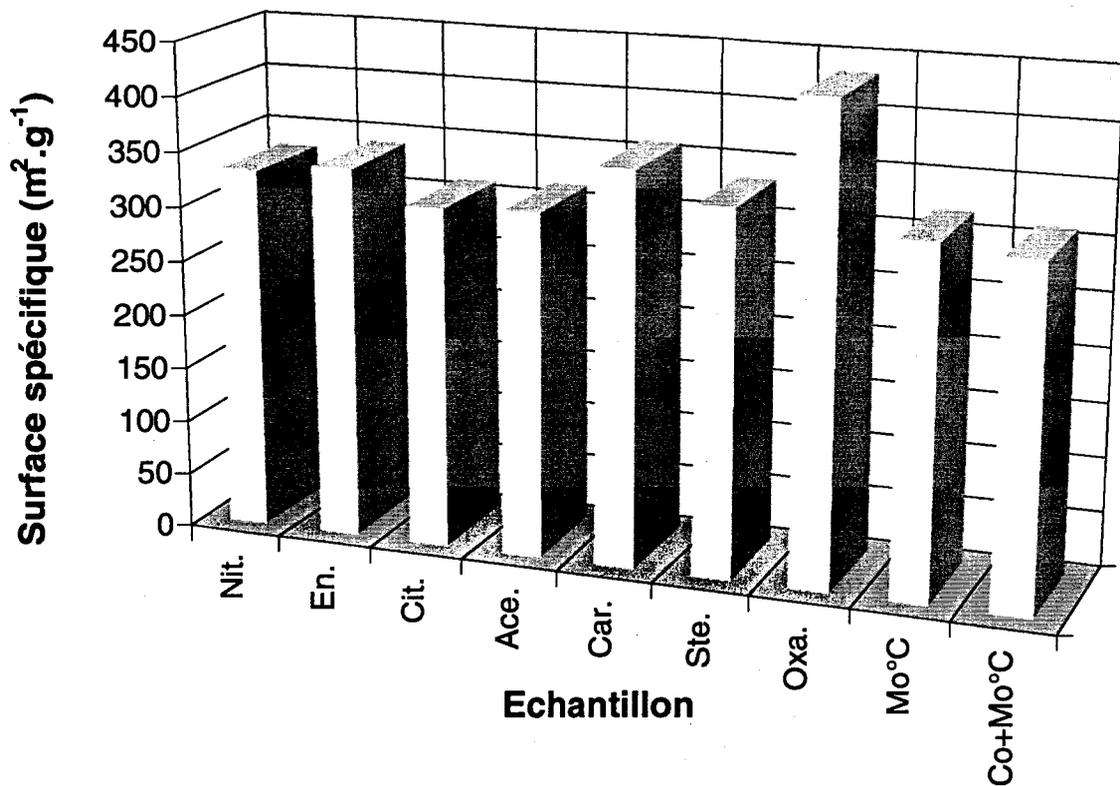


Figure I-18 : Surfaces spécifiques des catalyseurs préparés avec différents précurseurs de cobalt et pour différentes méthodes de préparation

III.3. Structure et caractérisations spectroscopiques

III.3.1. Diffraction des rayons X

III.3.1.1. Catalyseurs imprégnés

La diffraction des rayons X nous a permis de déterminer la présence éventuelle à la surface des catalyseurs d'oxydes mal dispersés et peu sulfurables, donc peu actifs en catalyse.

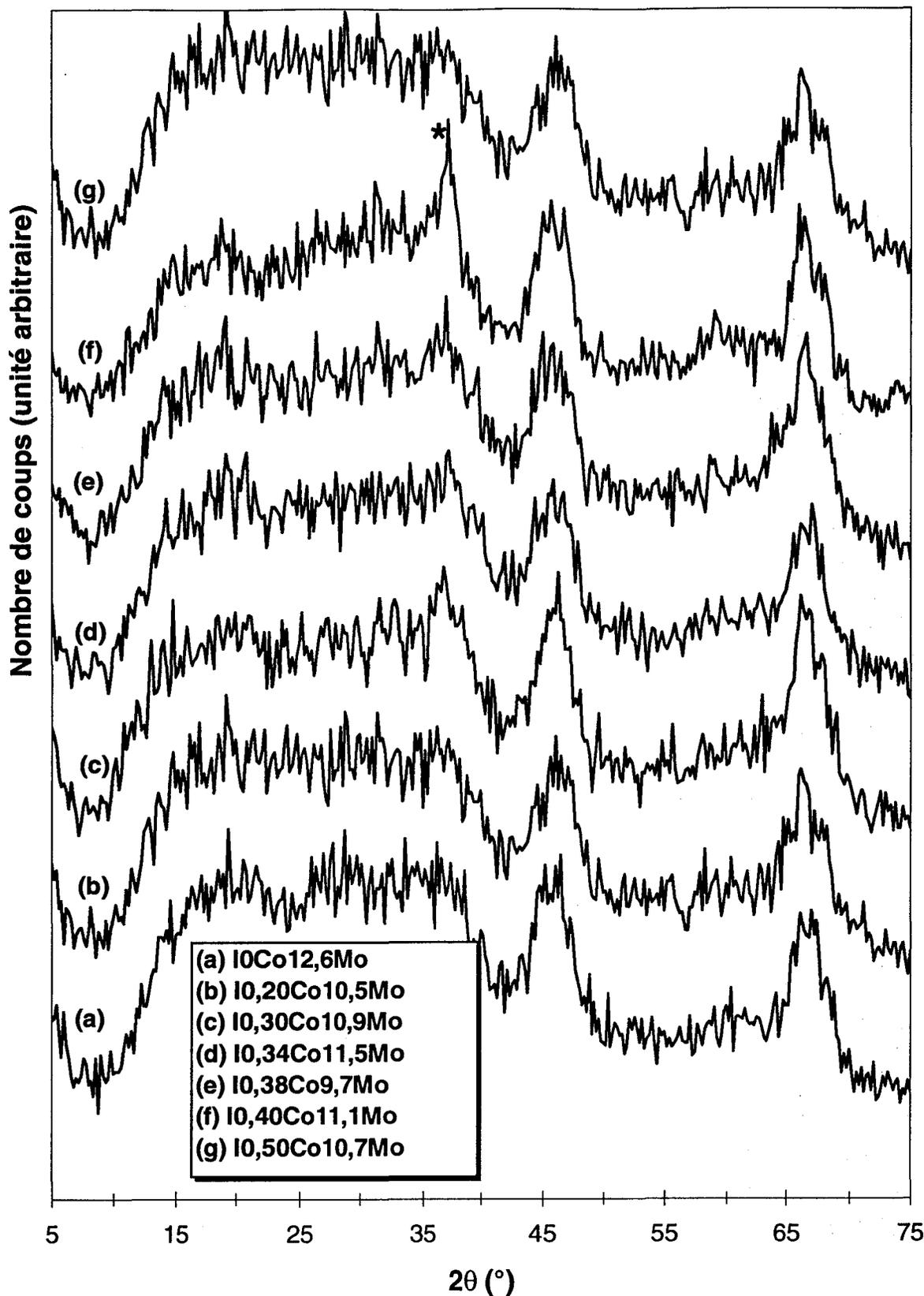


Figure I-19 : Diffractogrammes de la série des imprégnés à 10 % en molybdène calcinés (l'astérisque indique une raie caractéristique de Co₃O₄)

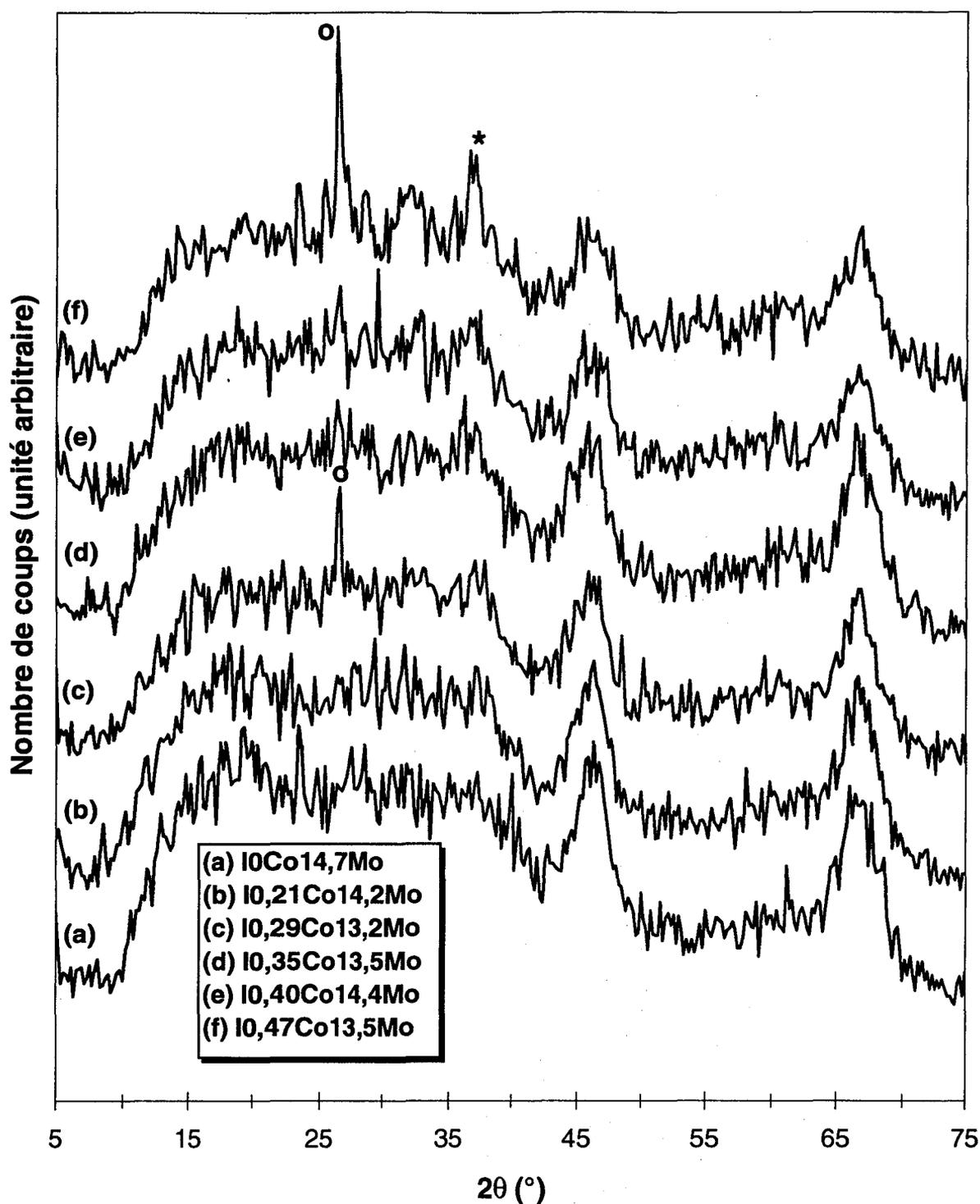


Figure I-20 : Diffractogrammes de la série des imprégnés à 14 % en molybdène calcinés (* Co₃O₄, o MoO₃)

Les **Figure I-19** et **Figure I-20** présentent les spectres obtenus pour les deux séries à 10 et 14 % en molybdène. D'une façon générale, les oxydes mal dispersés indésirables ne sont présents dans ces précurseurs oxydes qu'en très faible quantité. On peut toutefois noter que l'on distingue une raie caractéristique de Co₃O₄ vers 2θ ~ 37° pour l'échantillon I0,40Co11,1Mo alors que pour la série à 14 % en Mo, seul l'échantillon I0,47Co13,2Mo présente une raie fine de MoO₃ à 2θ ~ 27° et une raie caractéristique de Co₃O₄. Cependant la quantité de ces oxydes apparaît suffisamment négligeable pour ne pas perturber les performances catalytiques.

III.3.1.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel

Pour les catalyseurs "sol-gel", nous avons enregistré les spectres sur les solides séchés et calcinés. Les spectres de la série à 20 % en Mo à l'état séché sont présentés sur la **Figure I-21**. Ils présentent la disparition de la structure boehmite observée sur le gel séché d'alumine lorsque la quantité totale d'éléments Co et Mo augmente. Ceci implique donc soit l'incorporation de ces éléments dans le réseau boehmitique, soit la destruction complète de cette structure. Pour la série à 30 % en Mo à l'état séché (**Figure I-22**), les raies de la boehmite restent détectables lorsqu'il n'y a pas de cobalt dans la formulation du solide. Par contre, l'introduction de cet élément conduit à l'apparition de raies fines attribuables à des oxydes de cobalt ou de cobalt et molybdène plus ou moins hydratés.

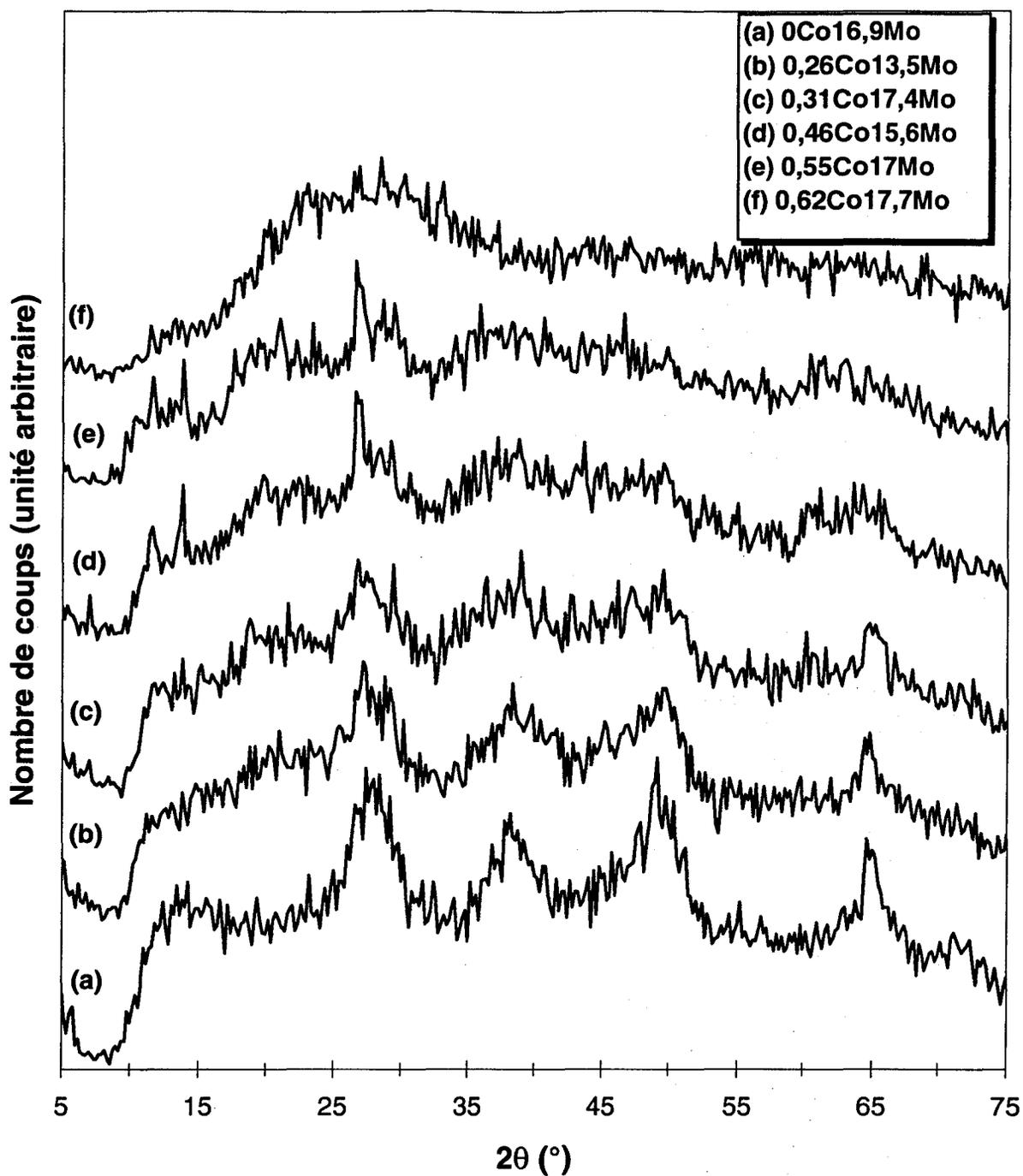


Figure I-21 : Diffractogrammes des échantillons "sol-gel" séchés pour la série à 20 % en molybdène

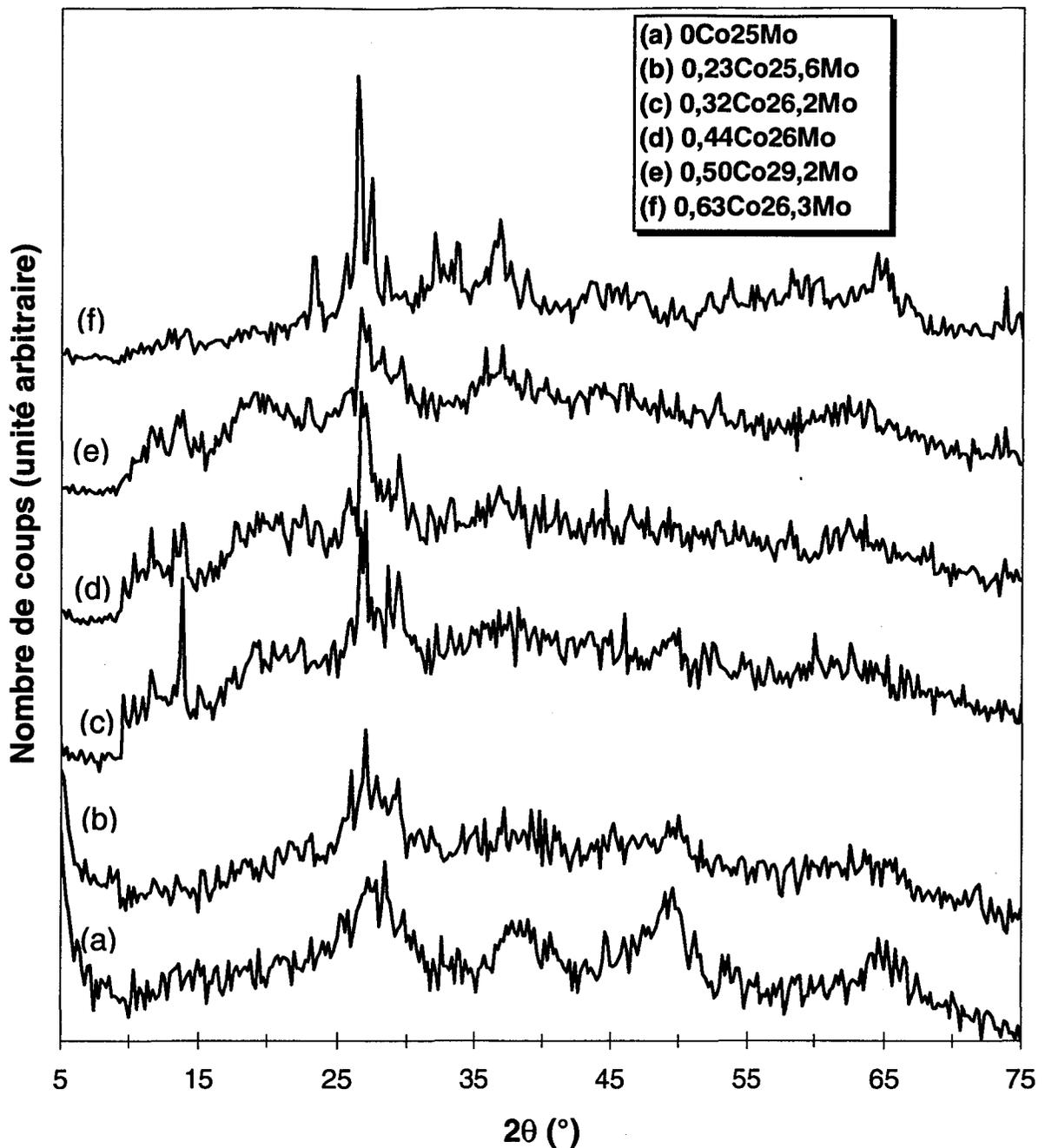


Figure I-22 : Diffractogrammes des échantillons "sol-gel" séchés pour la série à 30 % en molybdène

A l'état calciné, la série à 20 % en molybdène commence à présenter les raies de MoO₃ et CoMoO₄ à partir d'un rapport $r = 0,31$ (Figure I-23) tandis que la série à 30 % présente ces mêmes raies immédiatement après l'introduction du cobalt (Figure I-24). Cela n'est pas étonnant si l'on considère que la série à 30 % en molybdène est proche de la teneur maximale en molybdène acceptable pour ce type de préparation sans

entraîner l'apparition de MoO₃ et ainsi, l'ajout d'une quantité supplémentaire de métal (ici le cobalt) conduit à un dépassement de la saturation maximale du support et donc à la formation d'oxydes et oxydes mixtes indépendants ou inclus dans la matrice alumine.

On ne peut pas conclure quant à la présence ou non de l'oxyde Co₃O₄. En effet, les pics principaux dus à cet oxyde se superposent à des pics de CoMoO₄ et / ou MoO₃. Cependant, l'examen de la zone des pics moins intenses de Co₃O₄ permet de dire que si cet oxyde est présent, sa quantité est très faible.

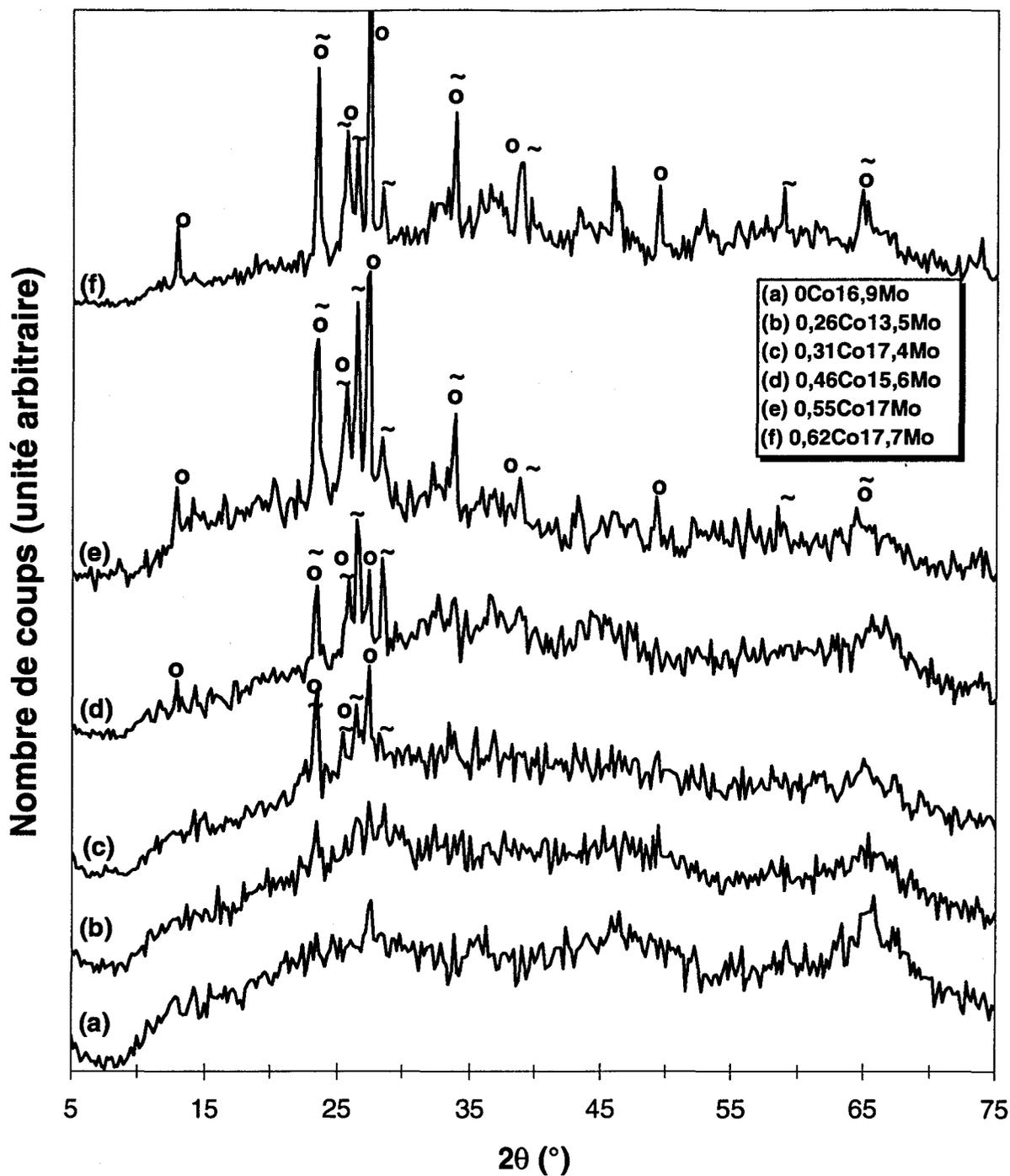


Figure I-23 : Diffractogrammes des échantillons "sol-gel" calcinés pour la série à 20 % en molybdène (o MoO₃, ~ CoMoO₄)

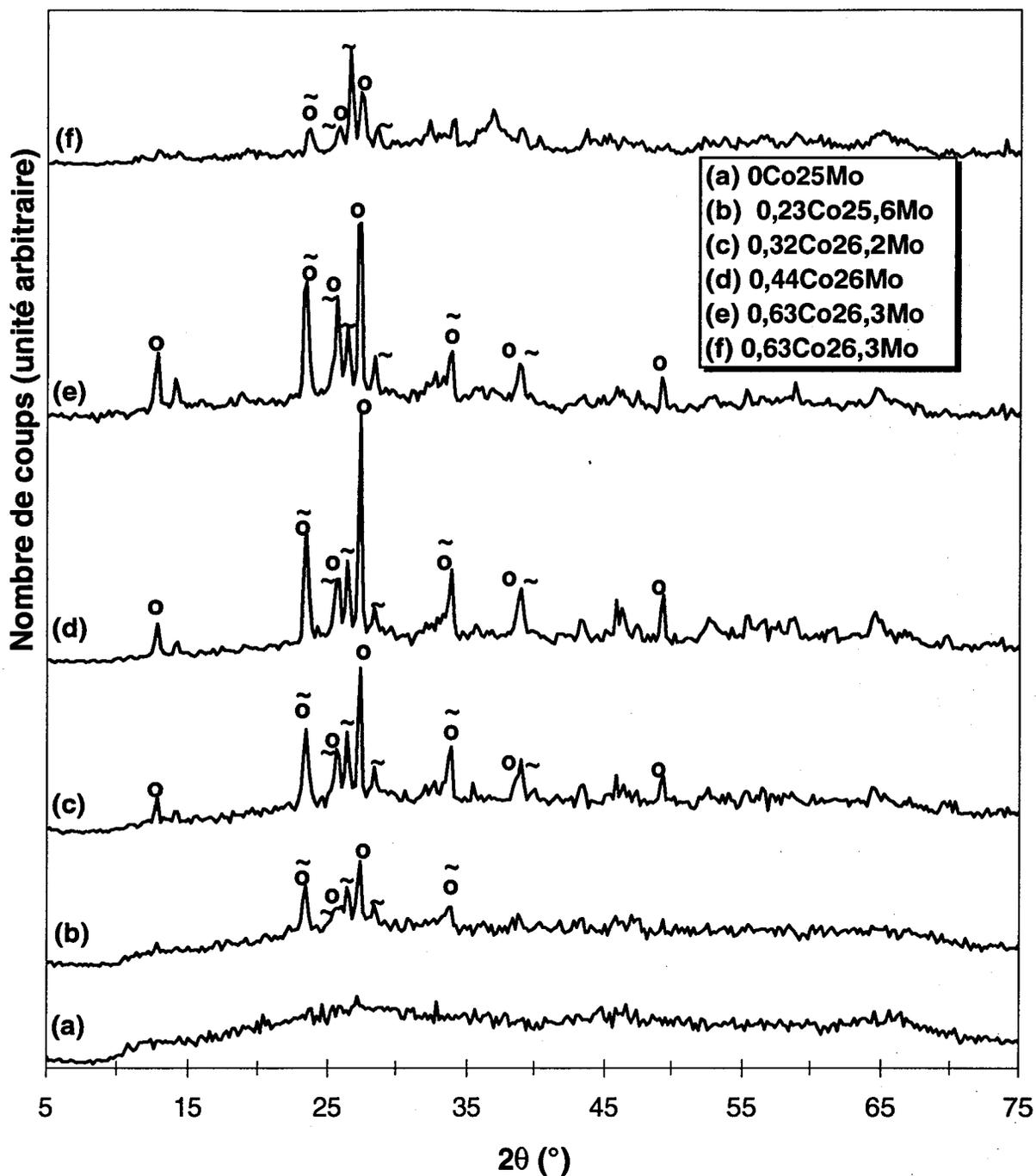


Figure I-24 : Diffractogrammes des échantillons "sol-gel" calcinés pour la série à 30 % en molybdène (o MoO₃, ~ CoMoO₄)

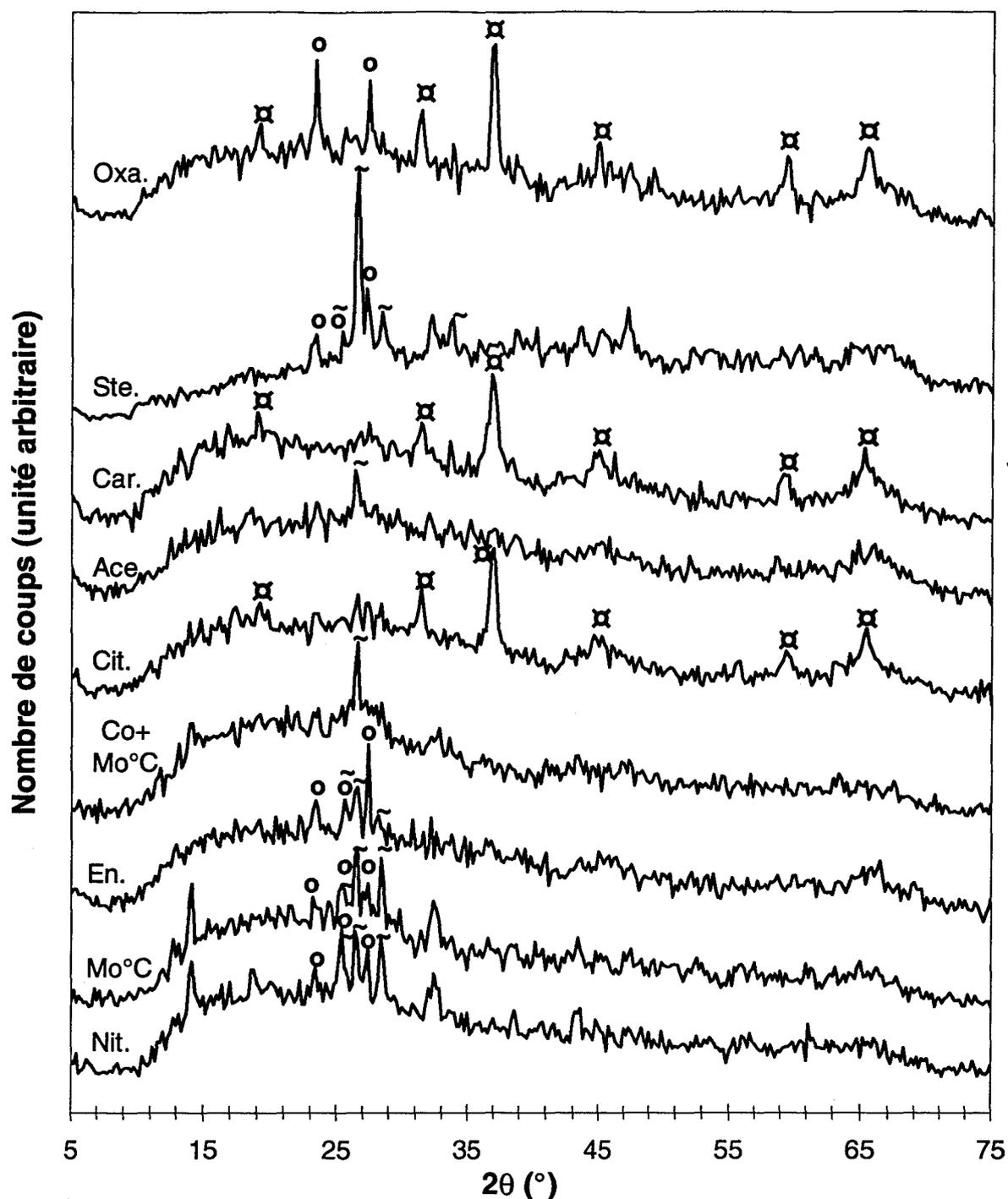


Figure I-25 : Diffractogrammes des catalyseurs préparés avec divers précurseurs de cobalt et pour diverses méthodes de préparation (o MoO_3 , ~ CoMoO_4 , x Co_3O_4)

Sur la Figure I-25, nous voyons que l'échantillon servant de base de comparaison (Nit.) présente des raies peu intenses de CoMoO_4 et de MoO_3 , tout comme l'échantillon préparé en introduisant le molybdène dans le complexant chaud (Mo°C). Cependant, l'introduction de cobalt et de molybdène dans le complexant chaud ($\text{Co+Mo}^\circ\text{C}$) permet

de diminuer la teneur en oxydes indésirables, une seule raie du CoMoO₄ étant détectée. Deux autres échantillons, En. et Ste., présentent les raies caractéristiques des oxydes MoO₃ et CoMoO₄. Trois précurseurs oxyde se distinguent, Cit., Car. et Oxa., par la présence de l'oxyde Co₃O₄, avec pour le dernier la présence concomitante de MoO₃. L'échantillon préparé avec de l'acétate de cobalt (Ace.) ne présente quant à lui qu'une raie très peu importante de CoMoO₄, indiquant que la préparation à partir de ce précurseur de cobalt est très satisfaisante tout comme l'introduction du nitrate de cobalt avec l'HMA dans le butan-1,3-diol à 85 °C.

III.3.2. Spectroscopie Raman

III.3.2.1. Catalyseurs imprégnés

Les résultats pour la série à 10 % en molybdène sont présentés sur la **Figure I-26**. Pour les échantillons 10Co12,6Mo et 10,2Co10,5Mo nous avons obtenu les spectres caractéristiques d'espèces polyoxomolybdates (raie principale vers 950 cm⁻¹) dont on sait qu'elles sont aisément sulfurables, mises en évidence avec la raie principale vers 950 cm⁻¹. Pour toutes les autres quantités de cobalt (jusque $r = 0,5$), nous avons obtenu deux bandes larges, la première ayant un nombre d'onde de l'ordre de 983 cm⁻¹ et la seconde se déplaçant de 907 cm⁻¹ jusque 873 cm⁻¹ lorsque r augmente. En fait, ces spectres indiquent également la présence d'espèces molybdène polymériques comme pour les échantillons précédents. Mais cette fois, ces espèces oxomolybdates sont en interaction avec le cobalt et il pourrait s'agir de la présence du précurseur de la phase CoMoS largement décrite dans la littérature [20, 21, 29, 47, 55 à 78] sur les catalyseurs "CoMo" sulfurés. En effet, lorsque les espèces de molybdène polymériques contiennent de plus en plus de cobalt, le processus de déshydratation, sous l'action du faisceau laser, est de plus en plus facile et conduit à l'apparition des deux bandes précitées. Ce comportement n'est pas classique pour les précurseurs de catalyseurs "CoMo" pour lesquels la formation de CoMoO₄ se produit souvent lorsque r est supérieur à 0,3, ce qui diminue l'activité globale du catalyseur sulfuré. Ce comportement particulier peut être expliqué par au moins deux raisons. Tout d'abord, l'alumine élaborée par voie sol-gel possède une grande aire spécifique qui laisse

espérer une très grande dispersion des espèces déposées. Ensuite, la surface de l'alumine "sol-gel" est certainement très distordue (solide à comportement fractal), ce qui peut gêner la migration des atomes durant la calcination et ainsi minimiser les probabilités de formation d'oxydes massiques.

Toutefois, la fraction de cobalt réellement en interaction avec les espèces oxomolybdates ne peut pas être déterminée par la spectroscopie Raman qui n'est quantitative qu'avec énormément de précautions. Il est tout à fait possible que les espèces molybdates étant très bien dispersées, une grande partie des atomes de cobalt soient plutôt en interaction avec la matrice alumine ou incorporés dans cette matrice, ce qui augmente artificiellement le rapport r pour lequel on observerait l'apparition d'oxydes. En effet, lorsque la quantité de cobalt augmente, la probabilité qu'un atome de cobalt soit proche d'une entité oxomolybdate augmente. Mais compte tenu de la quantité de métaux utilisés rapportée à l'aire spécifique très importante de l'alumine, cette probabilité reste faible.

En bref, les résultats de la spectrométrie Raman sur la série à 10 % en molybdène indiquent que les échantillons imprégnés semblent avoir une morphologie à l'état oxyde adaptée pour des réactions d'hydrodésulfuration, même si une petite quantité de Co et Mo pourrait être intégrée dans une structure CoMoO₄ peu propice à une bonne activité en désulfuration.

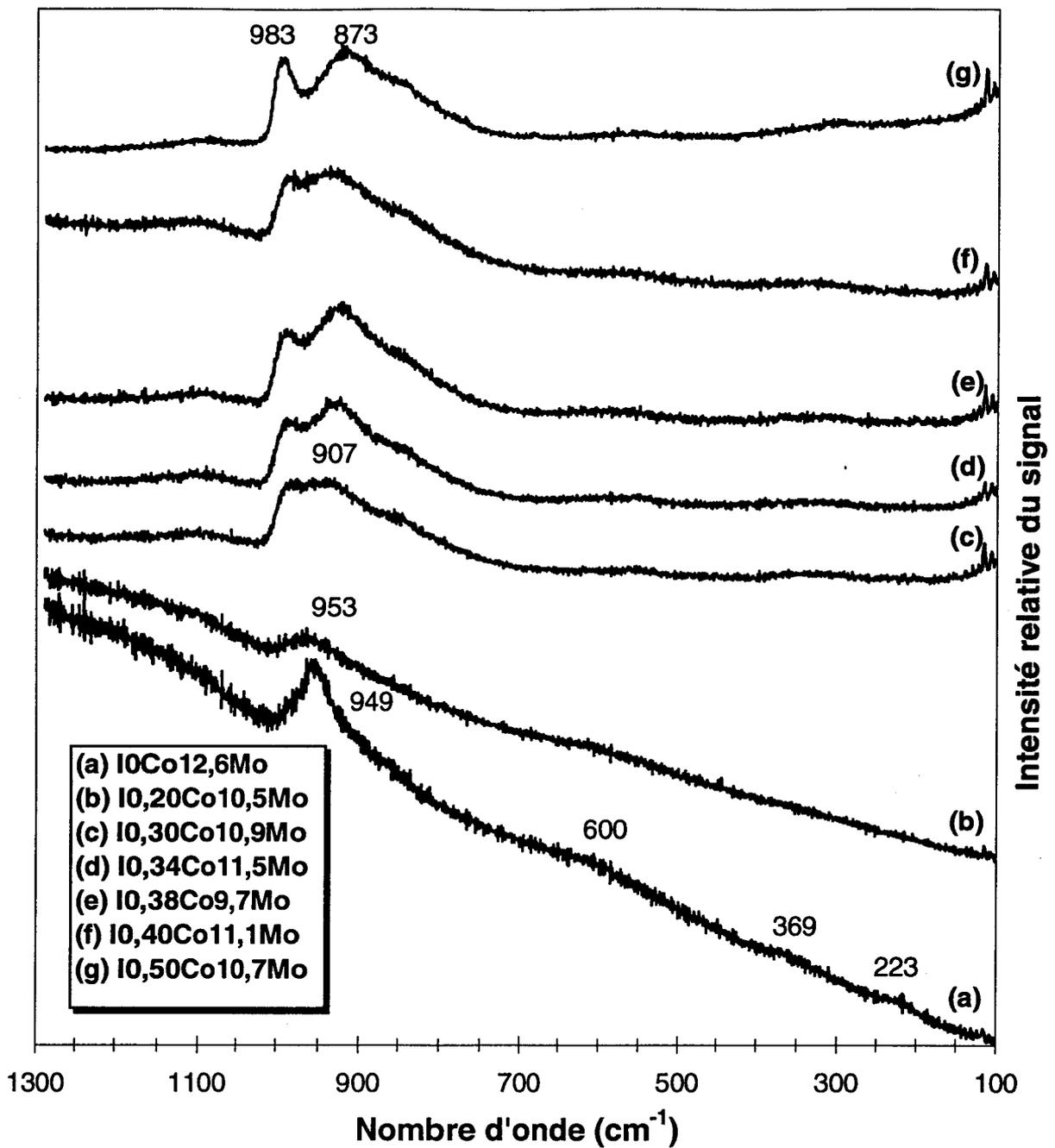


Figure I-26 : Spectres Raman des catalyseurs imprégnés et calcinés à 10 % en molybdène

III.3.2.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel

Les résultats et conclusions obtenus par spectroscopie Raman sur les catalyseurs "sol-gel" sont les mêmes que ceux obtenus par la diffraction des rayons X. En effet, L'introduction de cobalt conduit préférentiellement à l'apparition d'oxydes CoMoO₄ et MoO₃ plutôt qu'à une phase "Co-Mo-O" facilement sulfurable. En fait, la couleur des échantillons contenant du CoMoO₄ observée dans le réacteur de calcination est très souvent à dominante bleu foncé. Ceci indique que nous avons obtenu la phase [a] CoMoO₄, stable à haute température. Il semble possible de conserver cette phase en diminuant lentement la température après la calcination. En effet, une fois la calcination achevée, le réacteur est refroidi lentement pendant environ 7 heures jusqu'à la température ambiante. La phase [a] étant métastable, nous avons observé un changement de couleur immédiat dès que la poudre était soumise à une contrainte mécanique, même faible, telle que l'agitation, le pressage, etc. Cependant, le but de cette étude étant de fabriquer des catalyseurs actifs en hydrodésulfuration, il ne nous a pas apparu nécessaire de déterminer avec précision la répartition des différentes phases qui ne sont pas facilement sulfurables et donc pas ou peu actives en hydrodésulfuration. De plus, les solides étant pressés avant test catalytique, la phase [a]CoMoO₄ se transforme toujours en phase [b]CoMoO₄.

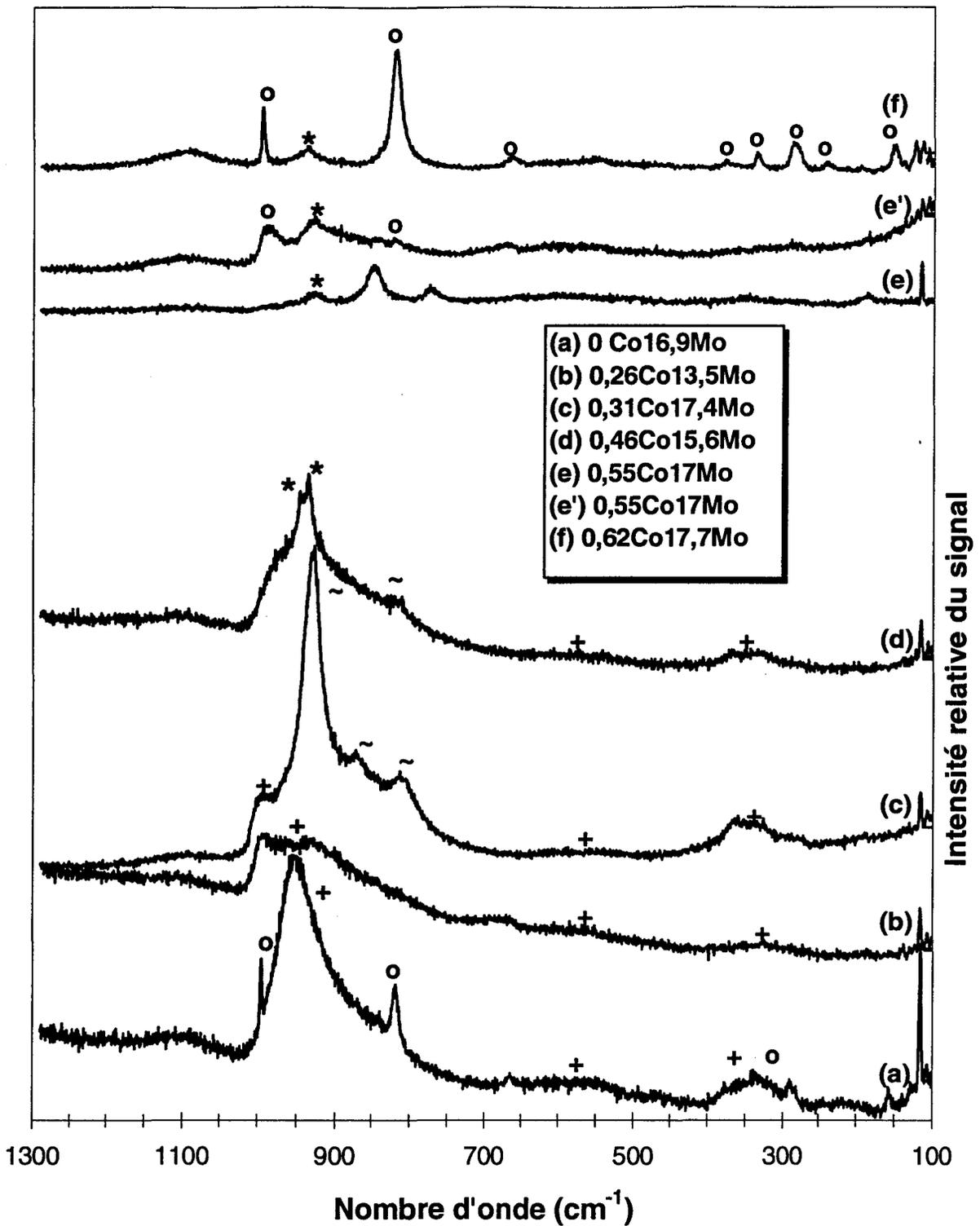


Figure I-27 : Spectres Raman des catalyseurs "sol-gel" calcinés à 20 % en molybdène (o MoO₃, ~ [b]CoMoO₄, * [a]CoMoO₄, + espèces molybdène bien dispersées)

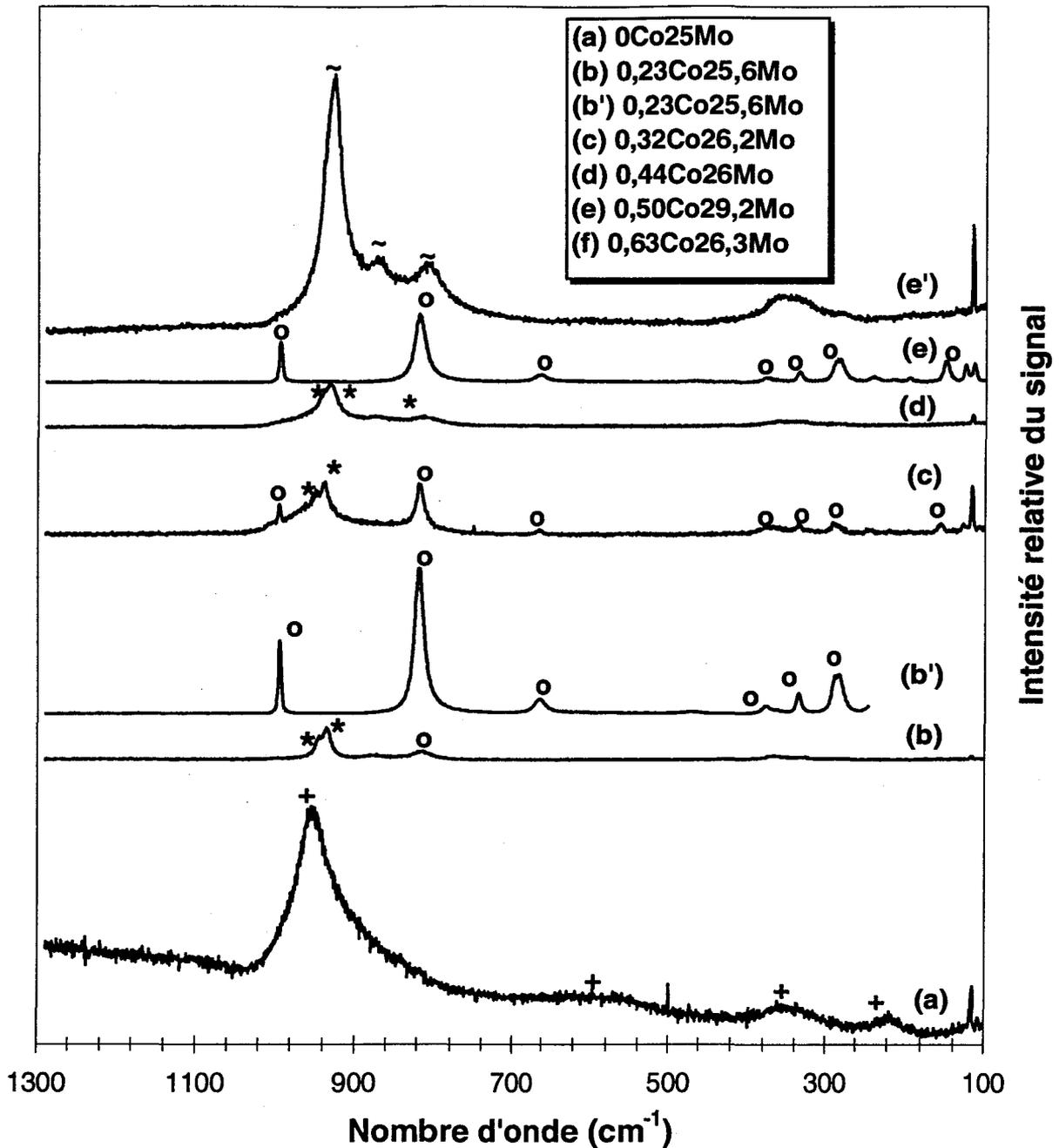


Figure I-28 : Spectres Raman des catalyseurs "sol-gel" calcinés à 30 % en molybdène (o MoO₃, ~ [b]CoMoO₄, * [a]CoMoO₄, + espèces molybdène bien dispersées)

En bref, lorsque les échantillons ne contiennent pas de cobalt, nous obtenons les spectres caractéristiques d'espèce polymériques de molybdène (la série à 20% en Mo présente aussi des raies fines et peu intenses de l'oxyde de molybdène MoO₃). Lorsque le cobalt est introduit, la présence d'oxydes indésirables est détectée. De plus,

en focalisant le laser sur divers grains, les spectres obtenus sont différents, ce qui indique une inhomogénéité des solides étudiés. En effet, lorsque la quantité de cobalt augmente, les échantillons présentent diverses couleurs comme le bleu ([a]CoMoO₄), le vert ([b]CoMoO₄) et le blanc terne (MoO₃).

III.3.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Que ce soit pour les précurseurs oxydes "sol-gel" ou pour les précurseurs oxydes imprégnés, les spectres du niveau 3d du molybdène présentent deux pic assez bien résolus correspondant au niveau 3d_{3/2} et 3d_{5/2}. Pour les spectres du niveau 2p du cobalt, on distingue quatre composantes, les composantes des niveaux 2p_{1/2} et 2p_{3/2} à chacune desquelles est associée une structure satellite caractéristique du cobalt 2+.

III.3.3.1. Catalyseurs imprégnés

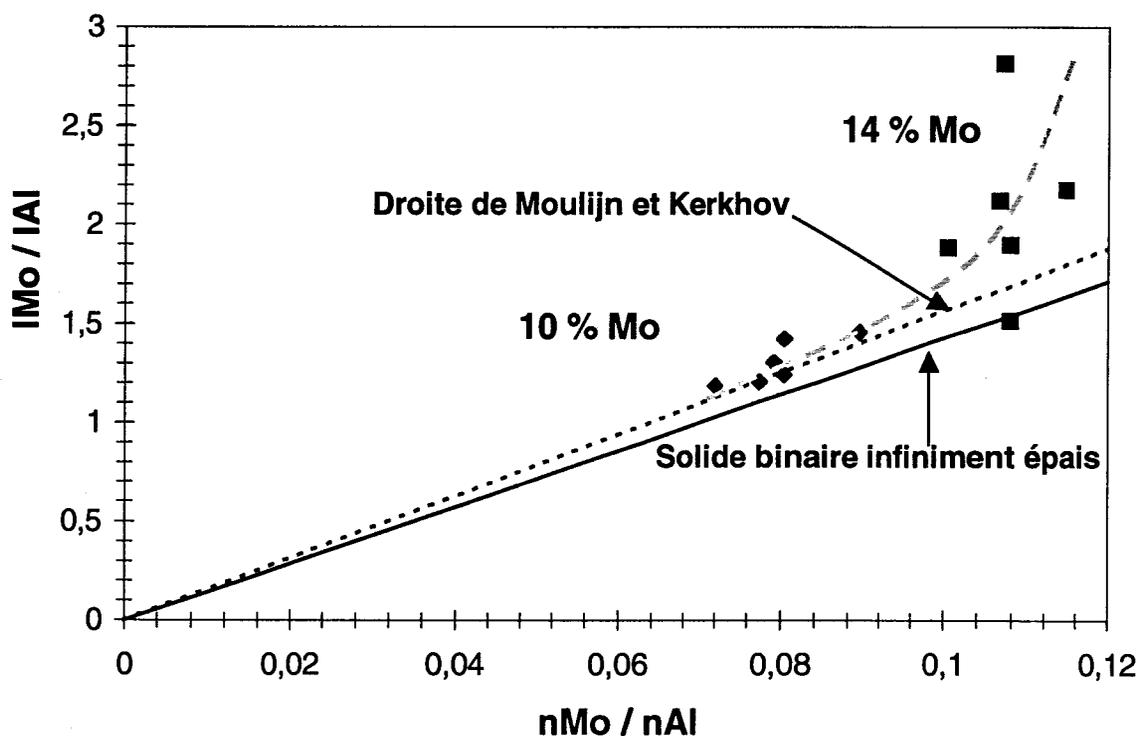


Figure I-29 : I_{Mo} / I_{Al} en fonction de n_{Mo} / n_{Al} global pour les catalyseurs imprégnés

Pour tous les échantillons imprégnés, la composante 3d_{5/2} du molybdène est située à 233,4 ± 0,1 eV ce qui correspond au molybdène VI dans un environnement oxygène, en bon accord avec la littérature pour de tels composés [102]. Bien qu'il soit difficile de tirer des conclusions sur la position des pics du cobalt, les calculs de différence d'énergie entre ces pics et le pic du niveau 3d_{5/2} du molybdène n'ont pas permis, comme on pouvait s'y attendre à l'examen des spectres SRL et DRX, de conclure à la présence de CoMoO₄.

Sur la **Figure I-29**, on remarque que tous les résultats expérimentaux sont situés au dessus de la droite théorique si l'on considère un solide binaire infiniment épais. Cependant, lorsque l'on passe de 10 % en Mo à 14 % en Mo, les résultats expérimentaux s'éloignent un peu plus de la droite théorique avec une assez grande dispersion des points. Ainsi, la distribution du molybdène est plutôt homogène dans le cas de la série à 10 % en molybdène tandis qu'un enrichissement de surface est observé dans le cas de la série à 14 % en molybdène.

Si l'on considère maintenant le modèle de Moulijn et Kerkhov, les résultats expérimentaux pour la série à 10 % en molybdène sont en bon accord, les points expérimentaux étant très proches de la droite théorique. Pour la série à 14 % en molybdène, la conclusion est identique à celle apportée par le modèle du solide binaire infiniment épais, indiquant une mauvaise répartition des espèces molybdène dans le solide.

Afin de vérifier l'influence de la quantité de cobalt sur la dispersion du molybdène, nous avons reporté R_{Mo} en fonction de r sur la **Figure I-30**. R_{Mo} est défini de la façon suivante : il s'agit du rapport nMo / nAl calculé à partir de la composition atomique globale du solide divisé par le rapport nMo / nAl déduit des mesures SPX en considérant le modèle du solide binaire infiniment épais. Si les espèces oxomolybdates sont réparties de façon homogène dans la matrice solide, R_{Mo} doit être égal à 1. Lorsque R_{Mo} est inférieur à 1, il y a inhomogénéité dans la répartition du Mo avec enrichissement en Mo à la surface des grains. Dans le cas contraire (R_{Mo} > 1), il peut s'agir d'un appauvrissement superficiel en Mo ou d'une très mauvaise dispersion (cristallites de MoO₃ ou CoMoO₄).

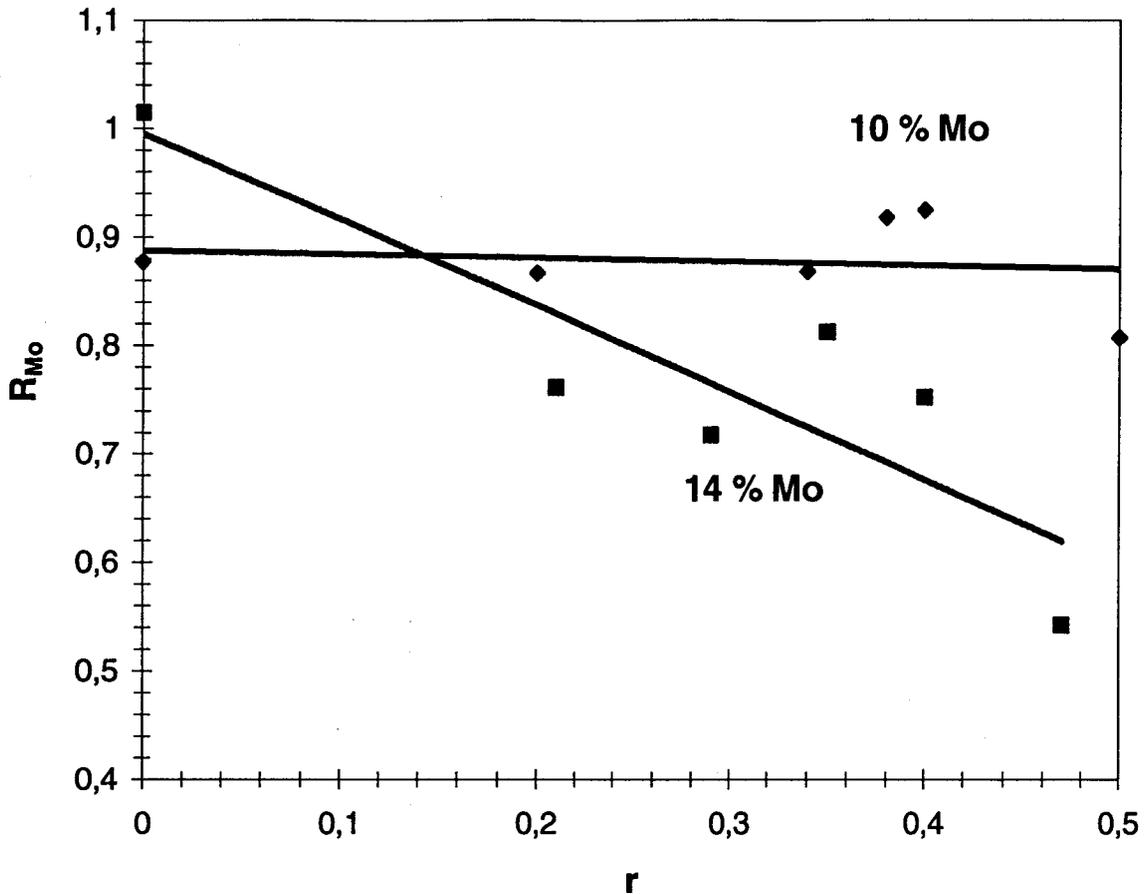


Figure I-30 : R_{Mo} en fonction du rapport r pour les catalyseurs imprégnés

La valeur de R_{Mo} est constante vers 0,9 pour la série à 10 % en molybdène, indiquant un léger enrichissement de surface en molybdène, indépendant de la charge en cobalt. Cependant, pour la série à 14 % en molybdène, on remarque que l'ajout de cobalt entraîne une diminution de ce rapport, ce qui peut indiquer que le cobalt induit une ségrégation du molybdène vers l'extérieur des grains.

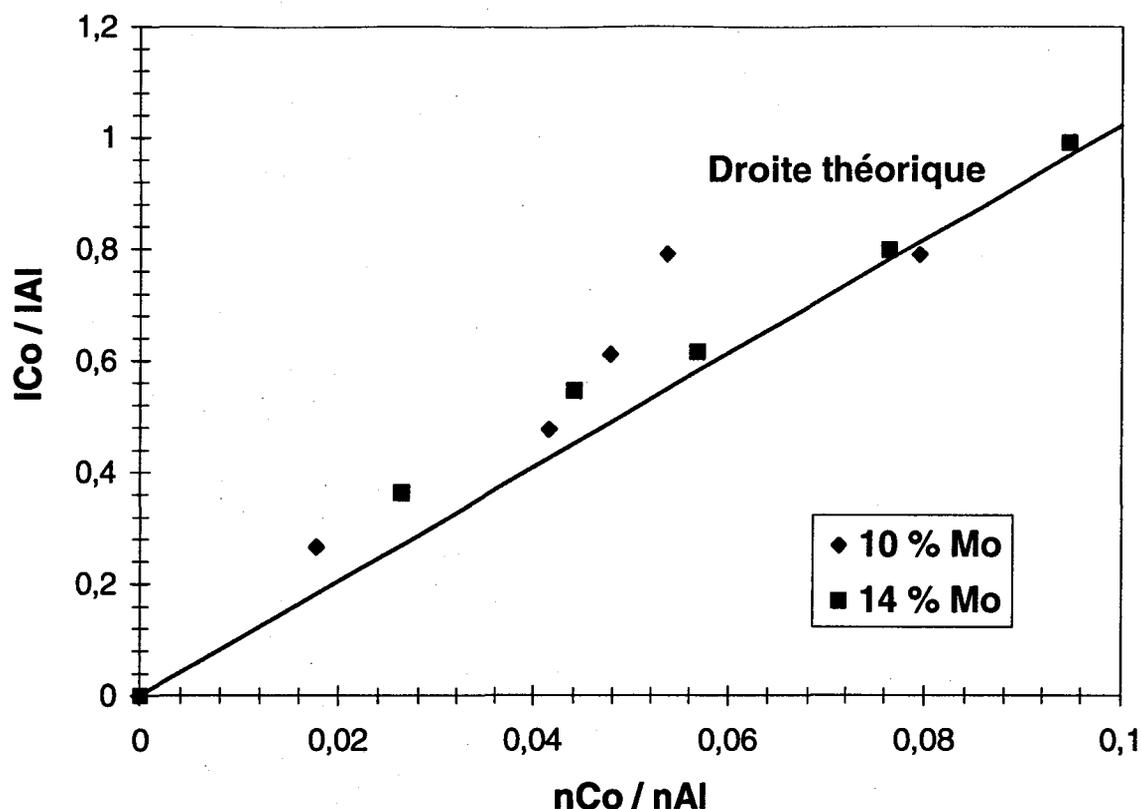


Figure I-31 : ICo / IAl en fonction du rapport nCo / nAl pour les catalyseurs imprégnés

Comme on peut le remarquer en appliquant le modèle du solide binaire infiniment épais au cobalt et à l'aluminium sur la **Figure I-31**, la distribution du cobalt semble plutôt correcte quelle que soit la quantité de cobalt. On peut quand même conclure à un léger enrichissement de surface en cobalt, eu égard au rapport ICo / IAl légèrement supérieur à celui calculé sur la droite théorique.

III.3.3.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel

La **Figure I-32** montre d'une part, que l'énergie de liaison du niveau 3d_{5/2} du molybdène a une valeur comparable à celle des solides imprégnés pour $r = 0$ (~ 233,3 eV) et que, d'autre part, elle diminue pour des rapports r plus élevés. On peut attribuer ce glissement chimique à l'apparition progressive des espèces CoMoO₄ qui donnent une énergie de liaison du niveau 3d_{5/2} du molybdène de

232,7 eV et 232,5 eV respectivement pour les phases [a]CoMoO₄ et [b]CoMoO₄. Ainsi, les spectres obtenus sont issus de la superposition des signaux du Mo 3d_{5/2} pour des espèces oxomolybdates et de CoMoO₄. La présence de cet oxyde est confirmée en examinant les spectres du niveau 2p du Co dont la composante 2p_{3/2} possède une énergie de liaison qui diminue de la série à 20 % en Mo pour laquelle elle est stable à 782,4 eV jusque la série à 30 % en Mo pour laquelle elle décroît avec le rapport r pour atteindre 781,6 eV pour r = 0,63. En effet, les phases [a] et [b] du CoMoO₄ donnent des énergies de liaison du niveau 2p_{3/2} du cobalt respectivement de 781,2 eV et 781 eV.

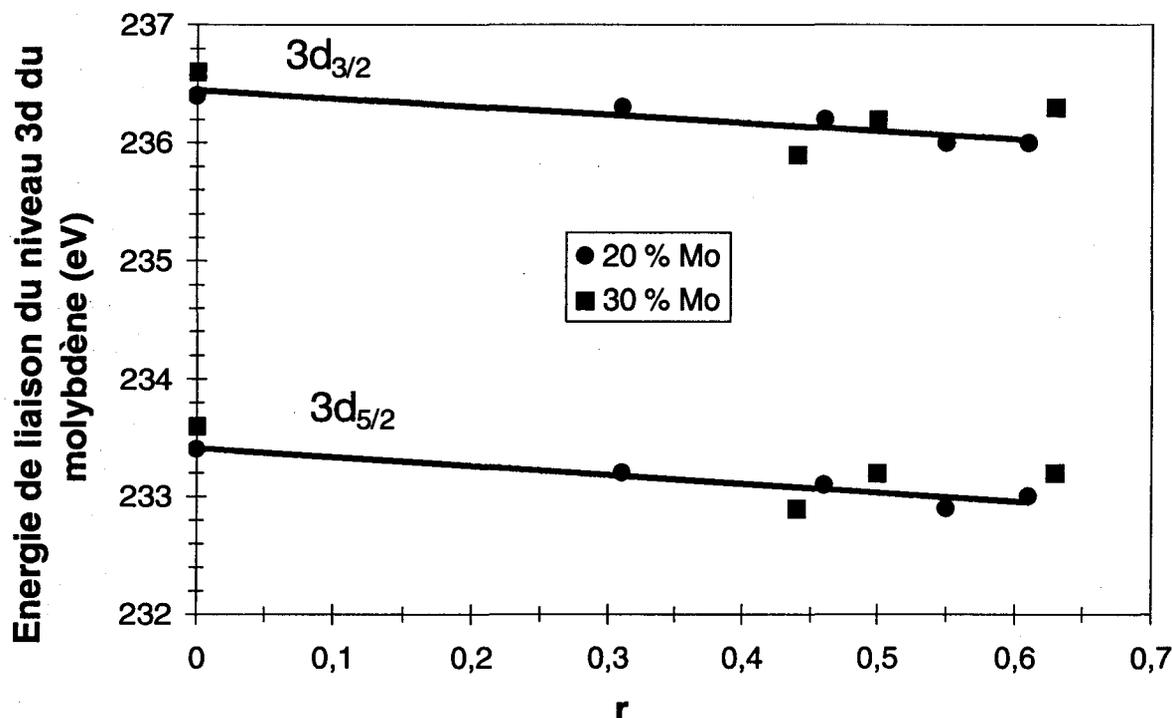


Figure I-32 : Evolution de l'énergie de liaison des pics du niveau 3d du molybdène des "sol-gel" en fonction de r

Sur la Figure I-33, on voit que la série "sol-gel" à 20 % en Mo se comporte comme la série à 14 % en Mo des échantillons imprégnés. En effet, on remarque une mauvaise distribution du molybdène avec une ségrégation de ce dernier vers l'extérieur des particules lorsque la teneur en cobalt augmente. Pour la série à 30 % en molybdène, la courbe obtenue est plus complexe. En effet, elle semble tout d'abord décroître tout comme la courbe à 20 % en molybdène jusque r ~ 0,4 puis elle augmente

très rapidement conduisant à un R_{Mo} supérieur à 1. Ce résultat est interprété par une mauvaise distribution du molybdène tout comme la série à 20 % en masse de Mo jusque $r \sim 0,4$, puis, comme nous l'avons vu en DRX, l'apparition massive d'oxydes indésirables (CoMoO₄ et MoO₃) sous forme de cristallites entraîne l'augmentation de R_{Mo} .

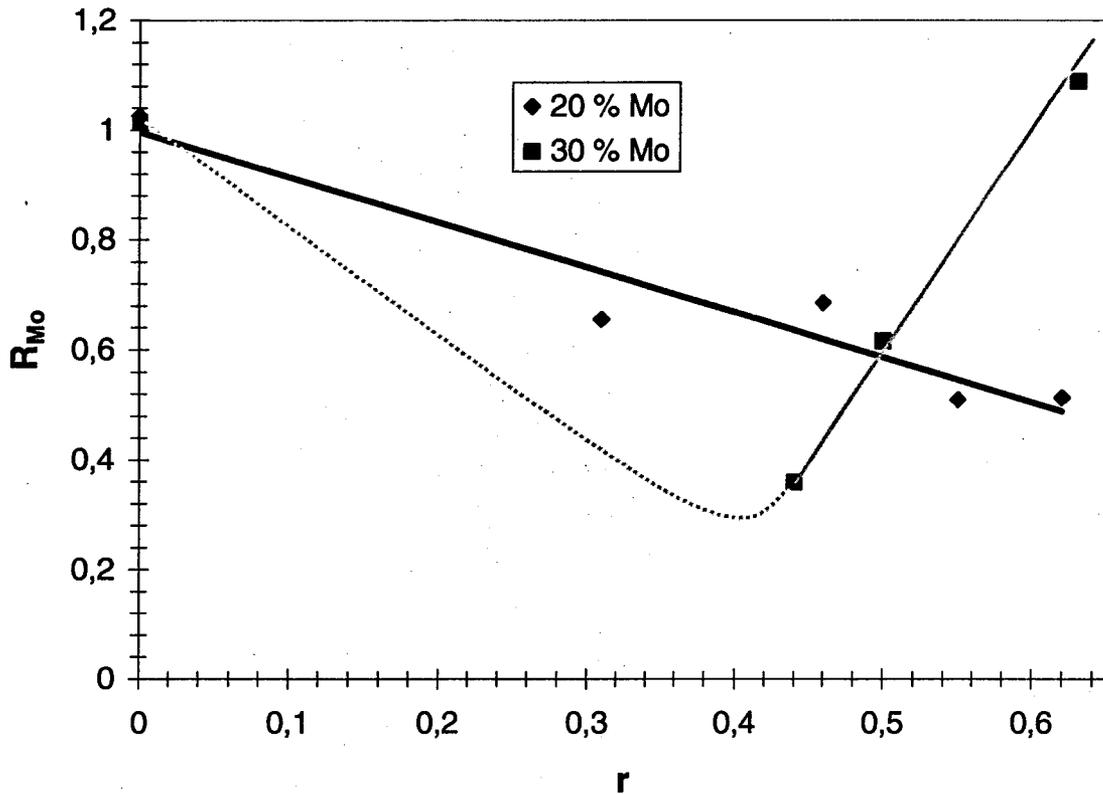


Figure I-33 : R_{Mo} en fonction de r pour les catalyseurs "sol-gel"

La distribution du cobalt suit la même tendance que sur les échantillons imprégnés pour les deux séries "sol-gel", à savoir un léger enrichissement de surface (Figure I-34).

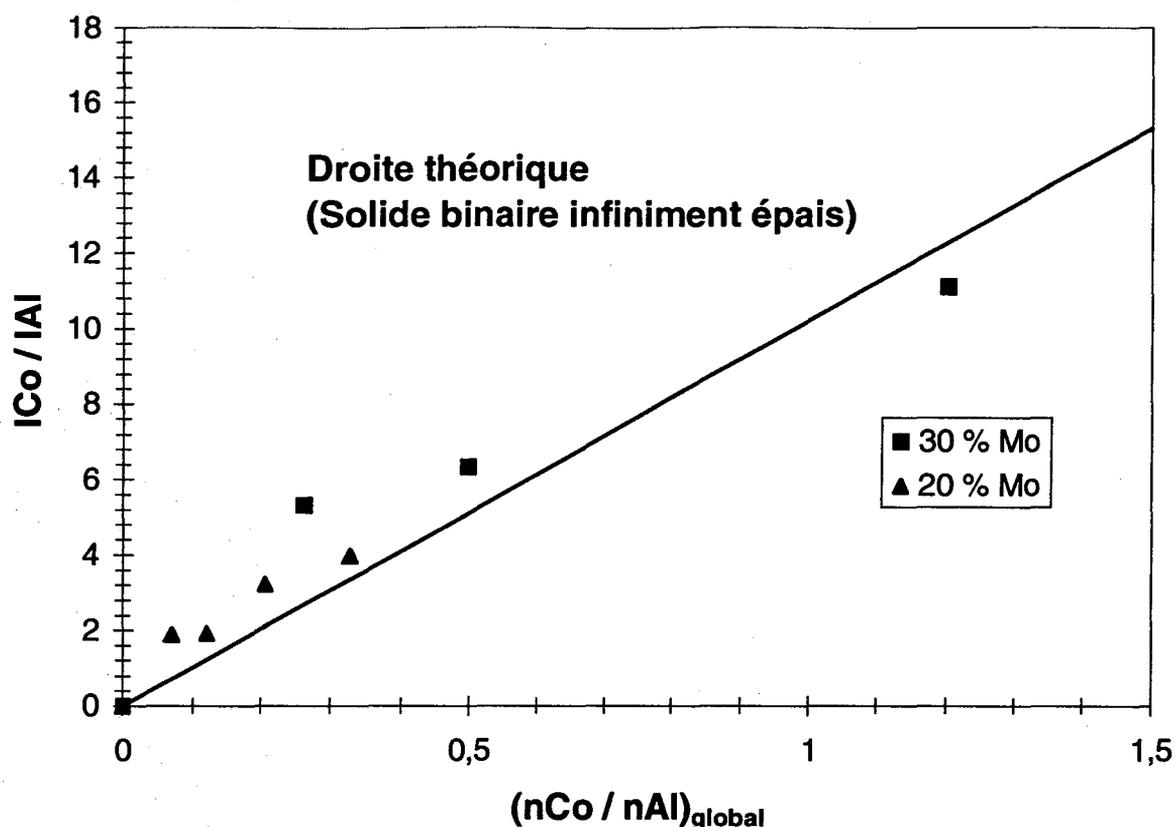


Figure I-34 : Modèle du solide binaire infiniment épais appliqué au cobalt et à l'aluminium pour les catalyseurs "sol-gel"

III.4. Tests catalytiques

III.4.1. Test en HDS du thiophène à pression atmosphérique

III.4.1.1. Catalyseurs préparés par voie sol-gel

La Figure I-35 montre que la série à 20 % en Mo possède un comportement catalytique classique avec une courbe en volcan dont le maximum est compris entre $r = 0,31$ et $r = 0,46$. Cependant, la dispersion des teneurs en molybdène ne nous a pas permis de tracer une courbe permettant d'extrapoler la valeur de r optimale. L'activité de la série à 30 % en Mo est inférieure à celle de la série à 20 % en Mo et son comportement peut être jugé classique avec une courbe en volcan dont le maximum serait pour r compris entre 0,23 et 0,32. La sélectivité en butane suit la même tendance pour les deux séries à savoir une diminution lorsque r augmente.

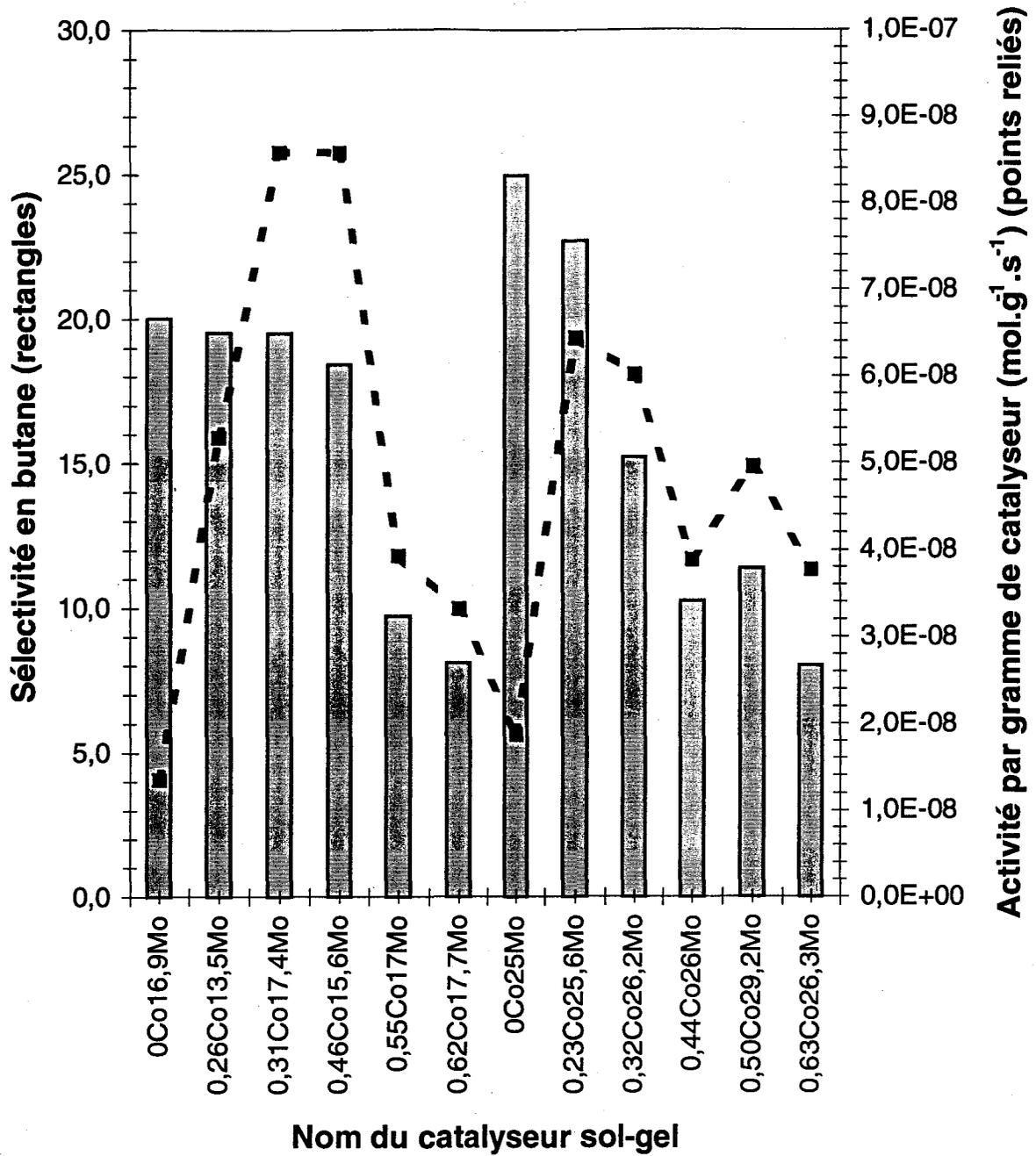


Figure I-35 : Activité par gramme de catalyseur et sélectivité en butane des catalyseurs préparés par voie sol-gel

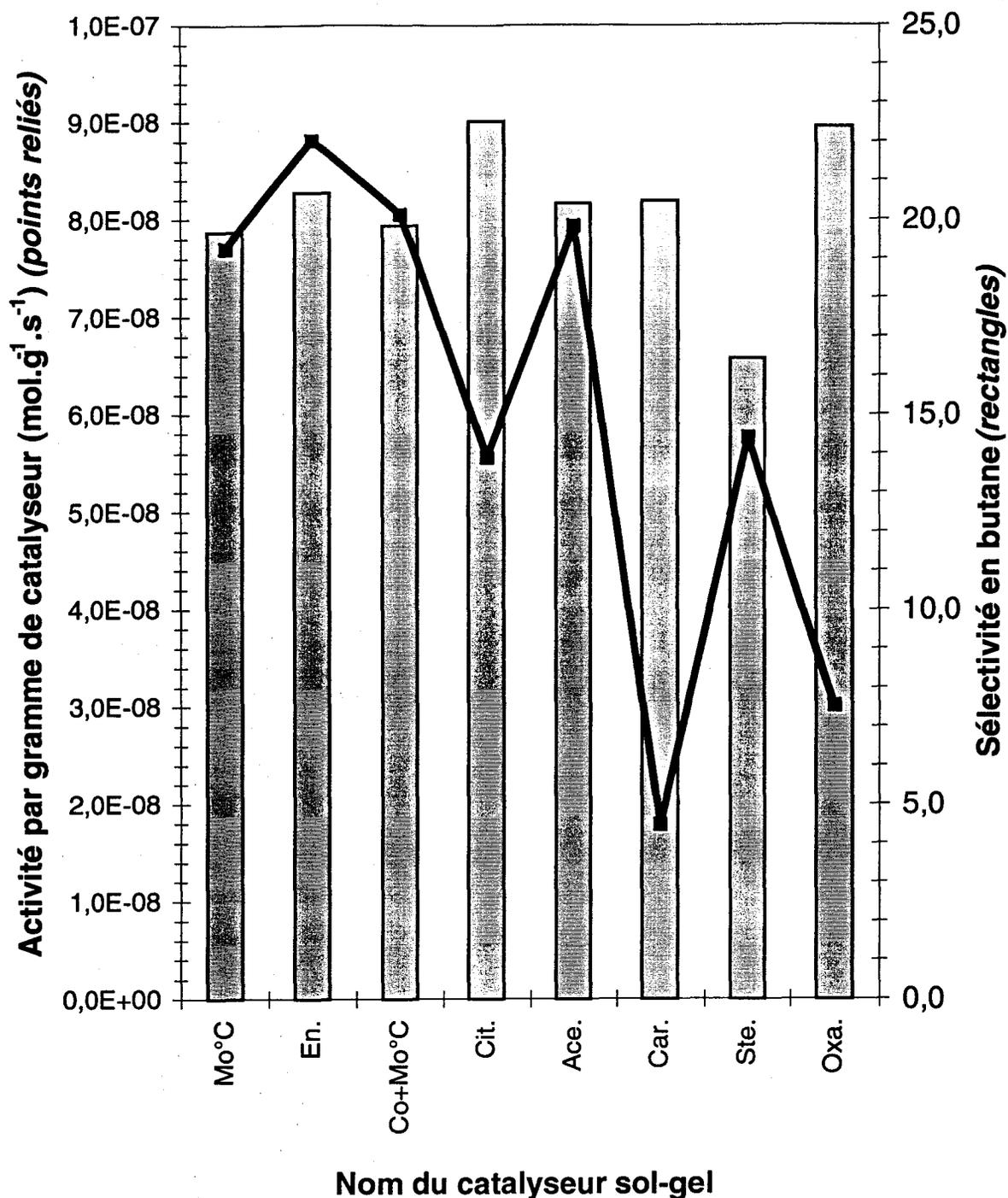


Figure I-36 : Activité par gramme de catalyseur et sélectivité en butane des divers précurseurs et méthodes de préparation des catalyseurs "sol-gel"

Pour les différents précurseurs de cobalt et les différentes préparations, **Figure I-36**, les meilleures activités sont obtenues pour les échantillons préparés avec de l'éthylène diamine, de l'acétate de cobalt, et pour les méthodes de préparation faisant intervenir le complexant chaud. Elles deviennent intermédiaires pour les catalyseurs préparés à

partir de citrate de cobalt et de stéarate de cobalt et très diminuées pour les échantillons préparés à partir de carbonate de cobalt et d'oxalate de cobalt. C'est d'ailleurs pour ces deux derniers échantillons que les sélectivités en butane sont les plus élevées (environ 22 %) au contraire du stéarate de cobalt qui donne la plus faible sélectivité (environ 16 %). Tous les autres échantillons donnant une sélectivité intermédiaire vers 20 %.

III.4.1.2. Catalyseurs imprégnés

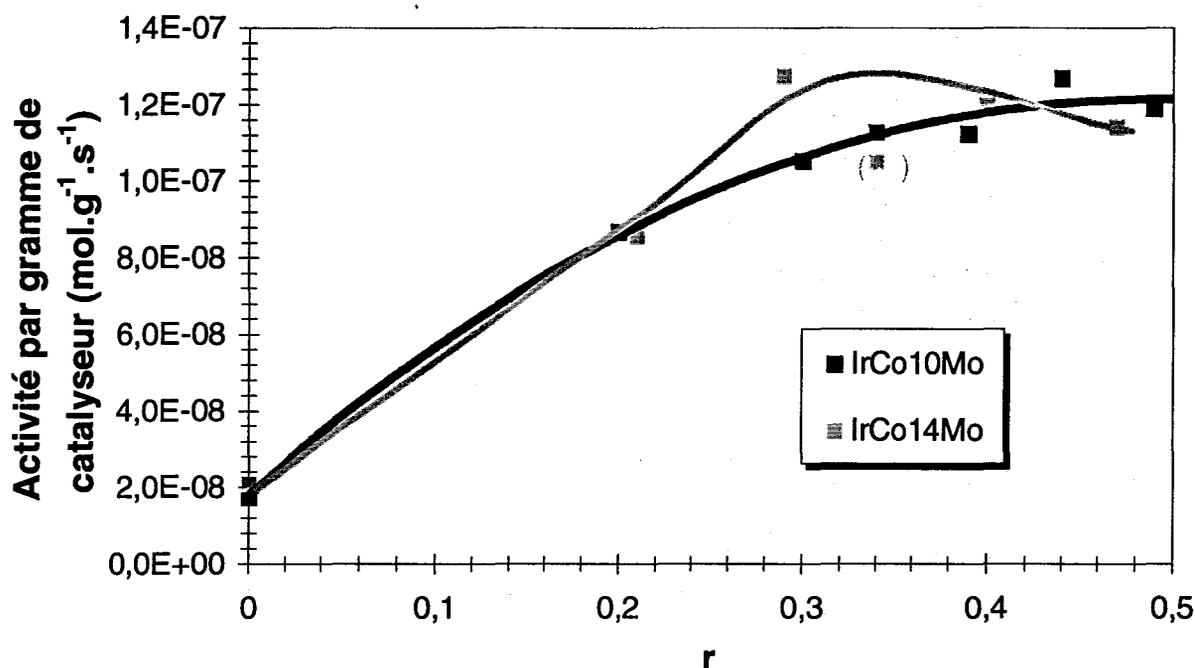


Figure I-37 : Activité par gramme de catalyseur en fonction de r pour les catalyseurs imprégnés

Les catalyseurs imprégnés de la série à 10 % en masse de Mo possèdent un comportement catalytique assez inhabituel. En effet, au lieu de donner une courbe en volcan (Figure I-37), l'activité augmente jusqu'à $r = 0,5$ (soit le rapport r le plus grand étudié) et contrairement aux échantillons "sol-gel", la sélectivité en butane est constante avec r (Figure I-38).

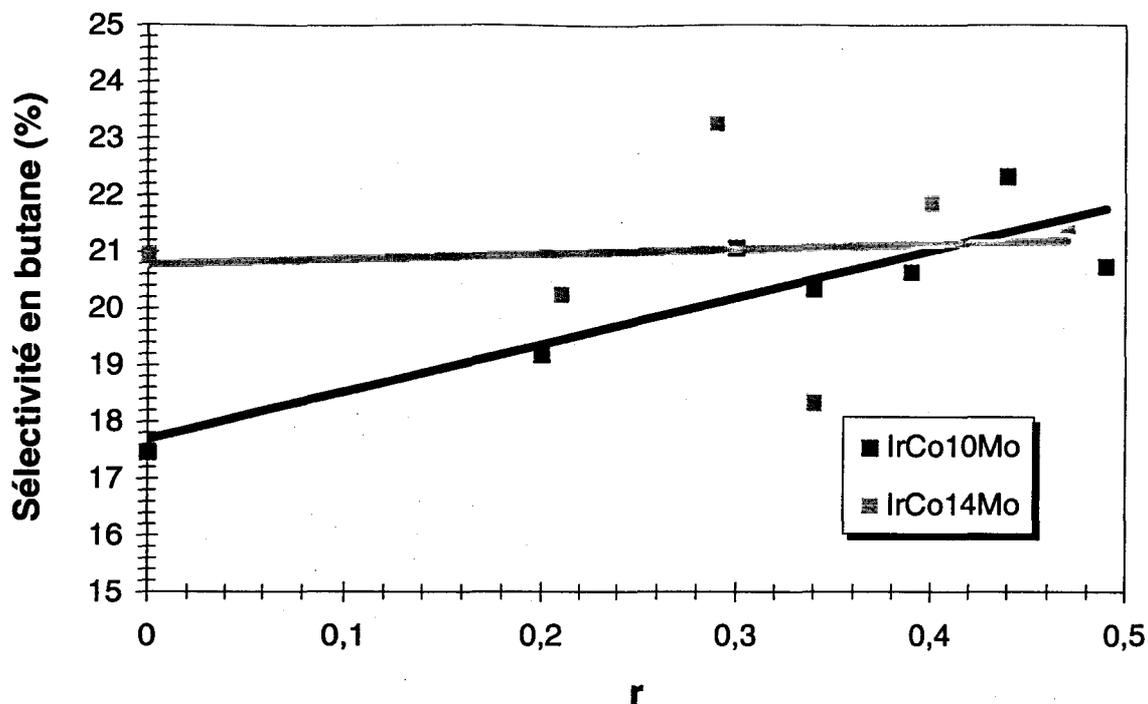


Figure I-38 : Sélectivité en butane des catalyseurs imprégnés en fonction de r

Pour la série à 14 % en Mo, le comportement de l'activité est plus classique avec une courbe en volcan possédant un maximum pour r compris entre 0,3 et 0,4 et la sélectivité en butane est plutôt constante. Le comportement de l'activité est compatible avec les résultats de DRX et de SRL qui ont montré que ni MoO₃, ni CoMoO₄ n'étaient présents sur les catalyseurs à 10 % en molybdène mais qu'ils apparaissaient légèrement pour la série à 14 % en molybdène pour lesquels nous avons détecté la présence de Co₃O₄, indiquant une mauvaise dispersion du cobalt.

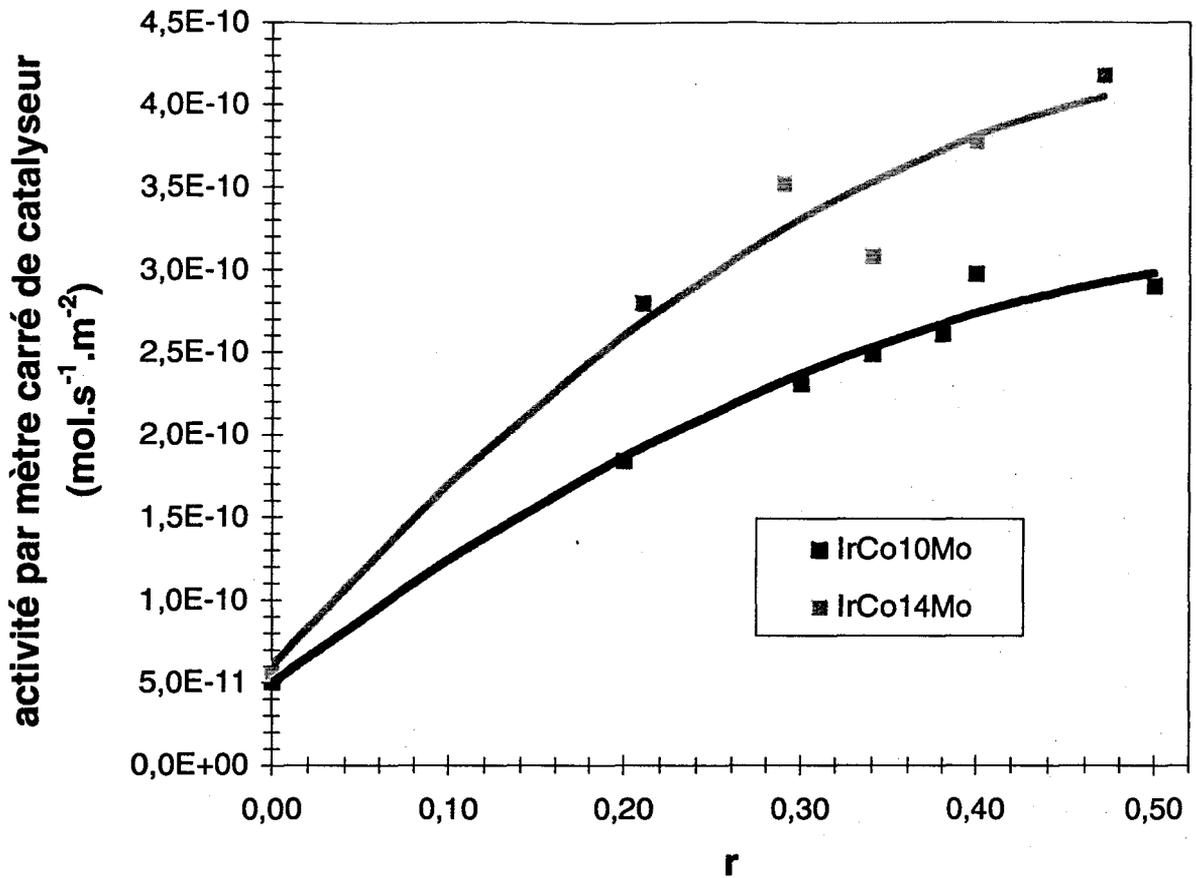


Figure I-39 Activité par mètre carré de catalyseur des catalyseurs imprégnés en fonction de r

Compte tenu de l'aire spécifique de la série à 14 % en masse de Mo qui est inférieure à celle de la série à 10 % en masse de Mo et compte tenu que les activités par gramme de catalyseur pour les deux séries sont équivalentes (**Figure I-37**), il n'est pas étonnant d'observer sur la **Figure I-39** que l'activité par mètre carré de catalyseur est supérieure pour la série à 14 % en masse de Mo par rapport à la série à 10 % en masse de Mo.

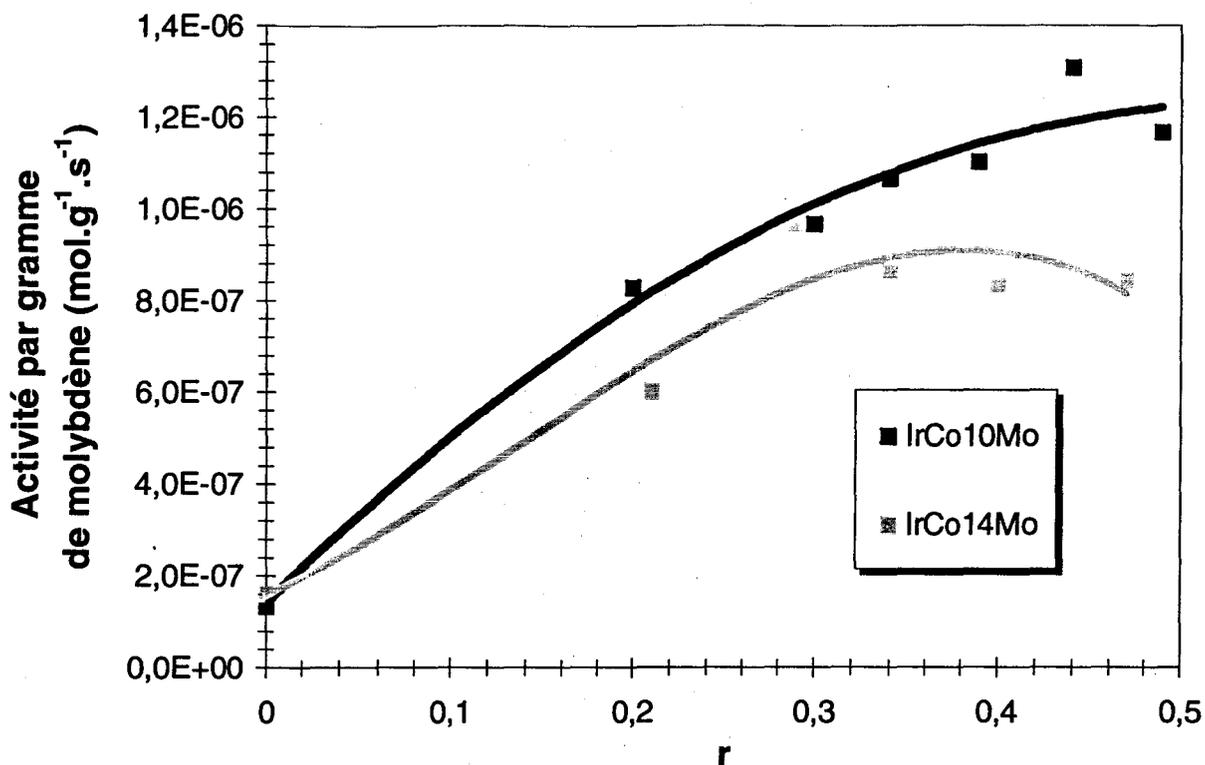


Figure I-40 : Activité par gramme de molybdène pour les catalyseurs imprégnés en fonction de r

De plus, nous observons une courbe inattendue quand on trace l'activité par gramme de molybdène en fonction de r pour la série à 10 % en molybdène (**Figure I-40**). En effet, si le cobalt décorait seulement les pavés de MoS₂, la courbe obtenue serait croissante jusqu'au rapport r optimal pour lequel nous observerions une légère diminution comme nous l'observons pour la série à 14 % en molybdène. Nous en déduisons qu'il est possible que le molybdène soit de plus en plus décoré lorsque le rapport r augmente, c'est-à-dire que l'activité par gramme de molybdène augmente toujours avec r . Nous pouvons donner deux explications à ce phénomène. Premièrement, on peut présumer que des pavés de MoS₂ de différentes tailles sont formés suivant la teneur en Mo (10 ou 14 %) et qu'ainsi, sur les petits pavés et sur les gros pavés, l'effet promoteur n'est pas le même (lorsque tous les molybdènes de bord sont décorés par un atome de cobalt). La seconde hypothèse est que nous perdons des atomes de cobalt dans la structure de l'alumine et plus particulièrement pour la série à 10 %. En effet, les pavés de MoS₂ sont très certainement petits compte tenu de la surface spécifique qui leur est accessible, et un grand espace d'alumine

libre est disponible. Ainsi, le cobalt peut promouvoir statistiquement MoS₂ ou peut être déposé sur l'alumine, ce qui ne donne pas d'effet promoteur. Une preuve de ce comportement est la série à 14 % en molybdène qui donne un comportement classique. En fait, la plus grande quantité de molybdène permet au cobalt de se trouver statistiquement plus en contact avec la phase MoO₃ que dans le cas de la série à 10 % en Mo.

III.4.2. Test réalisé au CSIC

Les résultats du test réalisé au CSIC, sont présentés dans le **Tableau I-11**. Trois catalyseurs sélectionnés ont été choisis. 10,40Co11,1Mo est le catalyseur imprégné ayant obtenu la meilleure activité sur notre test catalytique à pression atmosphérique. 10,30Co10,9Mo fait partie de la même série d'échantillons. 0,23Co25,6Mo est un catalyseur "sol-gel" choisi arbitrairement. Le catalyseur de référence est un catalyseur industriel. Trois températures de test ont été étudiées, 225°C, 250°C et 280°C, et quelle que soit la température, les catalyseurs imprégnés sont plus performants en terme d'HDS que le catalyseur de référence au contraire du catalyseur "sol-gel" aux performances assez décevantes. Cependant le rapport HDS / HYD est toujours favorable au catalyseur de référence, quelle que soit la température. Toutefois, pour le catalyseur 10,40Co11,1Mo, l'HDS étant de 100 % à 280 °C, on pourrait diminuer la température du test pour atteindre la température optimale de fonctionnement en HDS (100 % d'HDS) et ainsi, on peut diminuer l'HYD. En effet, à 250 °C, ce catalyseur donne une HDS de 90,7 % avec un rapport HDS / HYD de 1,5 comparable au rapport de 1,7 obtenu à 280 °C pour le catalyseur de référence avec une HDS de 97,3 %.

Catalyseur de référence	225°C	250°C	280°C
<i>HDS (%)</i>	26,8	73,4	97,3
<i>HYD (%)</i>	9,8	29,6	56
<i>HDS / HYD</i>	2,7	2,5	1,7
10,40Co11,1Mo	225°C	250°C	280°C
<i>HDS (%)</i>	38,1	90,7	100
<i>HYD (%)</i>	18,3	61,3	100
<i>HDS / HYD</i>	2,1	1,5	1
10,30Co10,9Mo	225°C	250°C	280°C
<i>HDS (%)</i>	34,5	88,2	100
<i>HYD (%)</i>	16,4	55,3	97,5
<i>HDS / HYD</i>	2,1	1,6	1
0,23Co25,6Mo	225°C	250°C	280°C
<i>HDS (%)</i>	15,4	44,1	80,1
<i>HYD (%)</i>	8,9	21,4	51,7
<i>HDS / HYD</i>	1,7	2,1	1,5

Tableau I-11 : Résultats du test mené au CSIC

Lors du projet Joule III, nous avons effectué une première sélection des échantillons à envoyer en test CSIC en choisissant les échantillons les plus actifs sur notre test. Nous avons vérifié si une corrélation était possible entre les deux tests sur la **Figure I-41**. Pour le catalyseur de référence et les catalyseurs imprégnés, les résultats sont très proches entre le test CSIC à 225 °C et le test à pression atmosphérique que nous utilisons. Pour l'échantillon "sol-gel", le résultat est quelque peu différent et il convient donc d'être prudent pour ce type de préparation. Néanmoins, notre test à été choisi en "pré-test" afin de sélectionner les échantillons, aussi bien les nôtres que ceux des autres partenaires, avant de les envoyer en test CSIC.

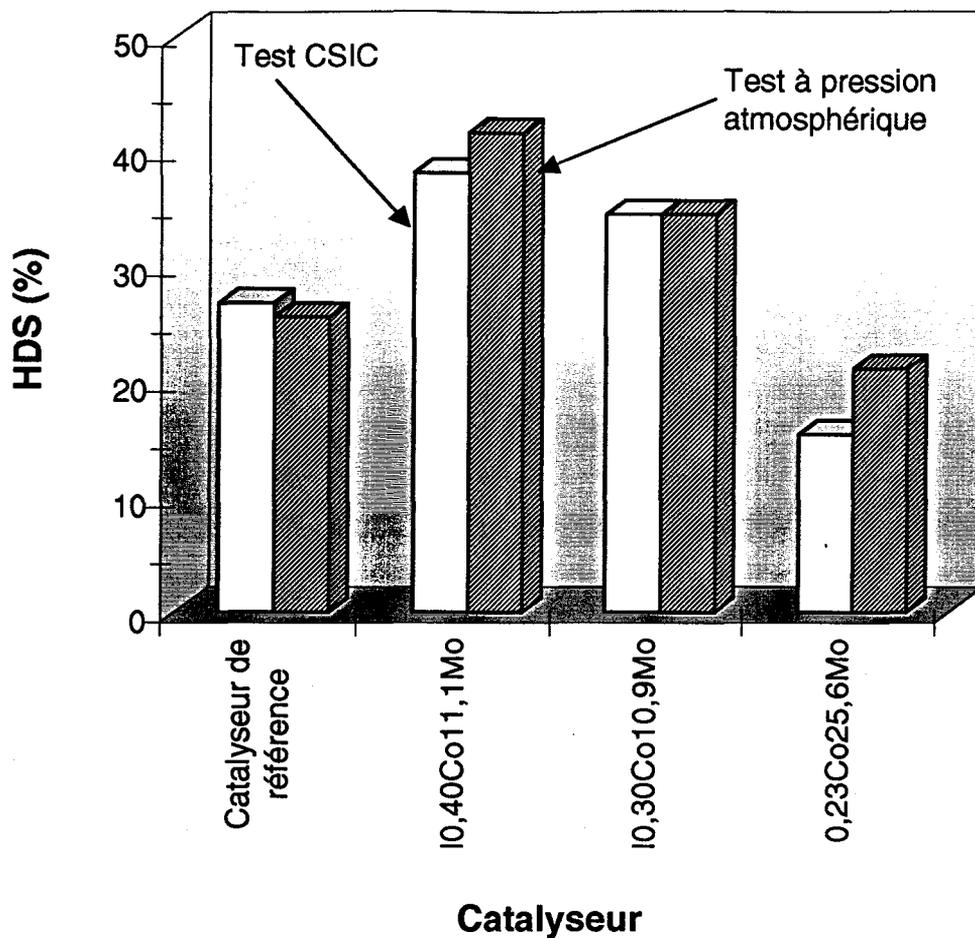


Figure I-41 : Comparaison des résultats d'HDS des deux tests catalytiques (test CSIC pris à 225 °C)

III.4.3. Désactivation des catalyseurs

III.4.3.1. Surfaces spécifiques après test (HDS du thiophène)

Dans la suite, nous allons appeler R_{test} , le rapport de l'aire spécifique après test sur l'aire spécifique avant test.

III.4.3.1.1. Catalyseurs imprégnés

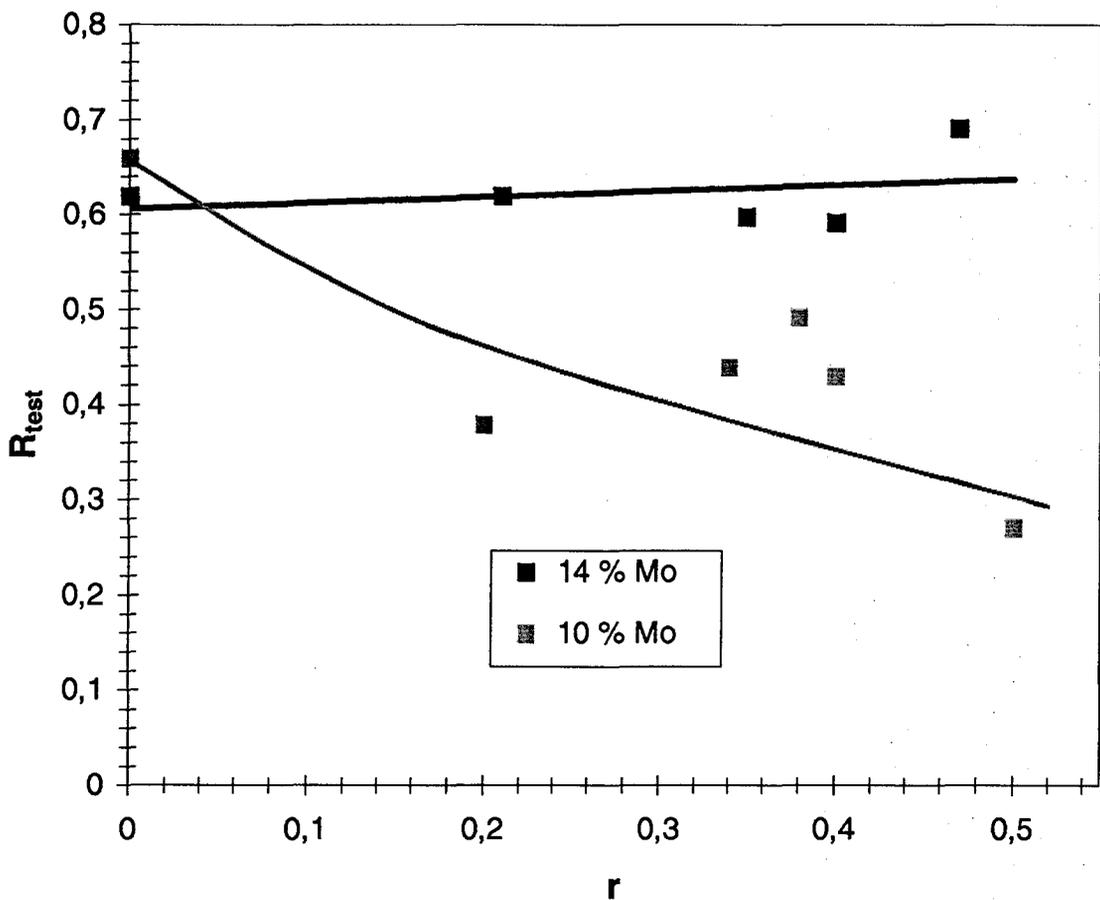


Figure I-42 : R_{test} en fonction de r pour les catalyseurs imprégnés

La Figure I-42 montre deux comportements différents pour les séries à 10 % en Mo et 14 % en Mo. En effet, bien que R_{test} soit identique en absence de cobalt

($R_{\text{test}} \sim 0,65$), la tendance est différente entre les deux séries lorsque r croît. L'adjonction de cobalt n'a pas d'influence sur R_{test} pour la série à 14 % en Mo. Par contre, une diminution de R_{test} est constatée lorsque r augmente pour la série à 10 % en Mo.

III.4.3.1.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel

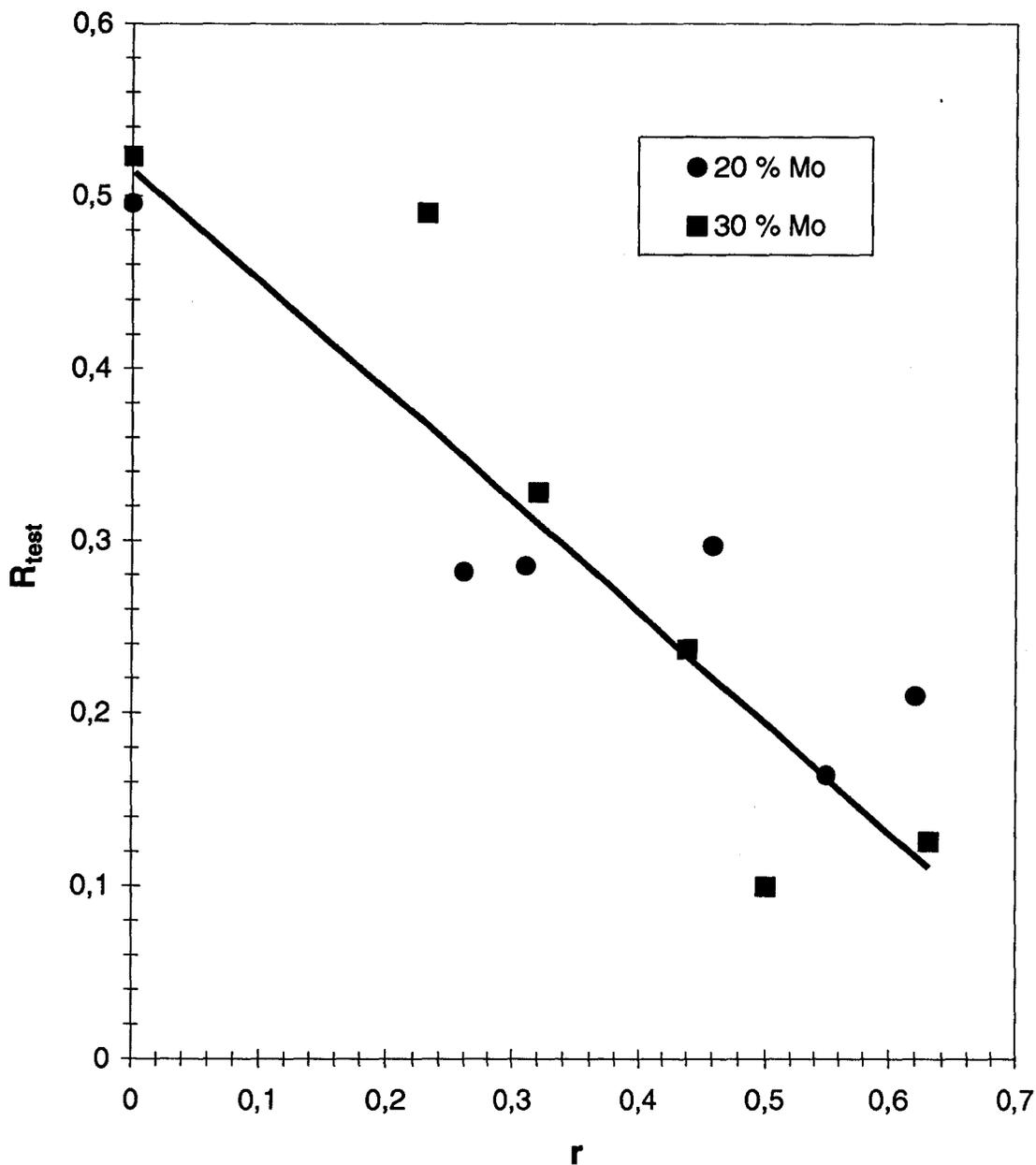


Figure I-43 : R_{test} en fonction de r pour les catalyseurs "sol-gel"

Les deux séries de catalyseurs préparés par voie sol-gel montrent la même tendance sur la **Figure I-43**. La valeur de R_{test} est inférieure à celle des catalyseurs imprégnés pour $r = 0$ ($R_{\text{test}} = 0,5$ pour les catalyseurs "sol-gel" et $R_{\text{test}} = 0,65$ pour les catalyseurs imprégnés) et une diminution brutale de ce rapport est obtenue lorsque r augmente. En effet, pour r compris entre 0,5 et 0,7, R_{test} descend jusque 0,1, ce qui signifie une diminution de 90 % de l'aire spécifique après test. On ne peut pas exclure que la diminution de R_{test} soit due, tout du moins en partie, à un cokage du catalyseur durant le test qui, par augmentation de la masse de solide, diminue artificiellement l'aire spécifique exprimée en mètre carré par gramme.

Afin de vérifier si l'étape de test catalytique est seule en cause dans la diminution d'aire spécifique ou si la sulfuration participe à ce phénomène, nous avons sélectionné deux échantillons, 0,63Co26,3Mo et 0,62Co17,7Mo, pour lesquels la valeur de R_{test} était particulièrement faible. Nous avons sulfuré ces deux échantillons dans les conditions classiques de test (2 h) puis dans des conditions plus dures (16 h) avant de mesurer à nouveau l'aire spécifique. Nous appelons R_{sulf} le rapport de l'aire spécifique du catalyseur sulfuré non testé sur l'aire spécifique du précurseur oxyde.

Catalyseur	R_{test}	R_{sulf} (2 h)	R_{sulf} (16 h)
0,63Co26,3Mo	0,13	0,40	-
0,62Co17,7Mo	0,21	0,50	0,41

Tableau I-12 : Résultats d'aires spécifiques après sulfuration et après test

Le **Tableau I-12** montre bien que si la sulfuration joue un rôle très important dans la perte de l'aire spécifique, le test catalytique y participe aussi de façon significative. Cependant, on ne peut pas exclure que la perte d'aire spécifique consécutive au test soit due, au moins en partie, au cokage du catalyseur. Par ailleurs, une sulfuration de 16 h par rapport à une sulfuration de 2 h n'a que peu d'incidence sur la perte d'aire spécifique.

III.4.3.2. Stœchiométrie S / Mo après test d'HDS du thiophène

Dans la suite, R_s désigne le rapport entre le nombre de moles de soufre théorique (calculé en supposant que MoO₃ donne MoS₂ et que CoO donne CoS) et le nombre de moles de soufre mesuré par analyse élémentaire après le test catalytique.

III.4.3.2.1. Catalyseurs imprégnés

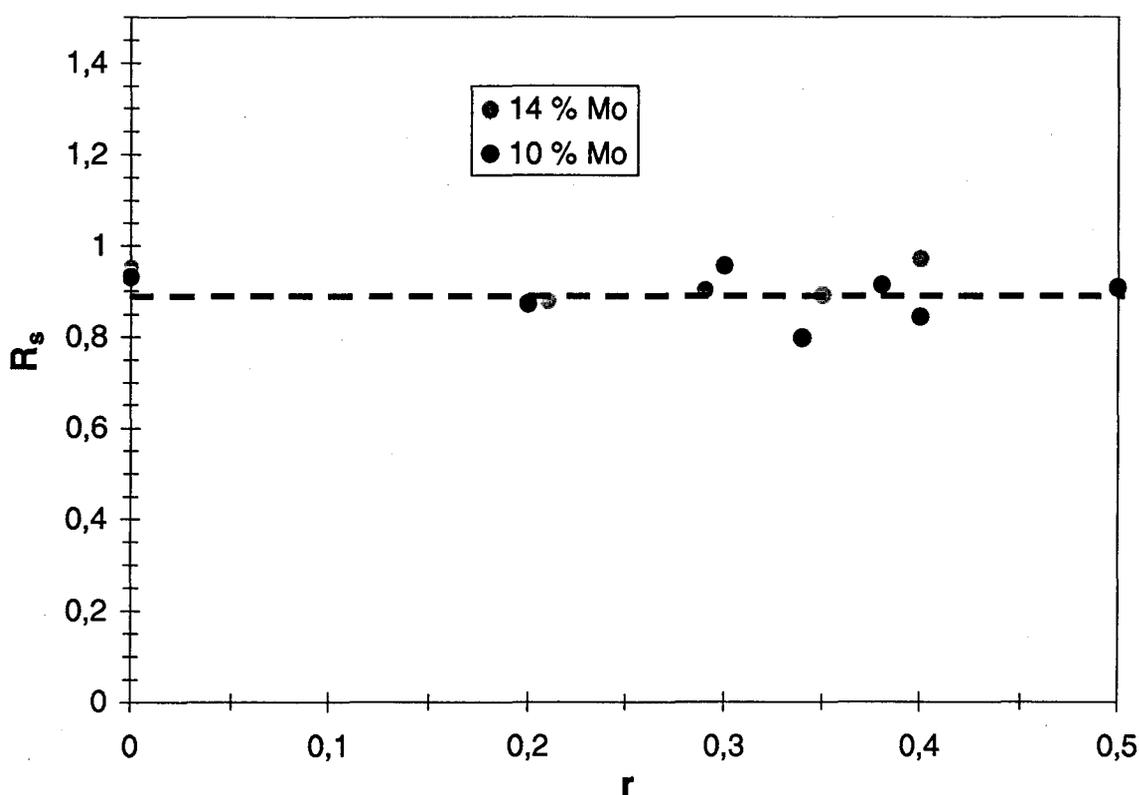


Figure I-44 : R_s en fonction de r pour les catalyseurs imprégnés

Contrairement à ce que nous avons observé pour R_{test} , R_s est stable pour les deux séries de catalyseurs imprégnés avec une valeur d'environ 0,9 qui signifie un léger déficit en soufre par rapport à la valeur théorique. Ce déficit pourrait correspondre à des ions cobalt tétraédriques perdus dans la matrice d'alumine et dont la sulfurabilité est sujette à débats [29].

III.4.3.2.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel

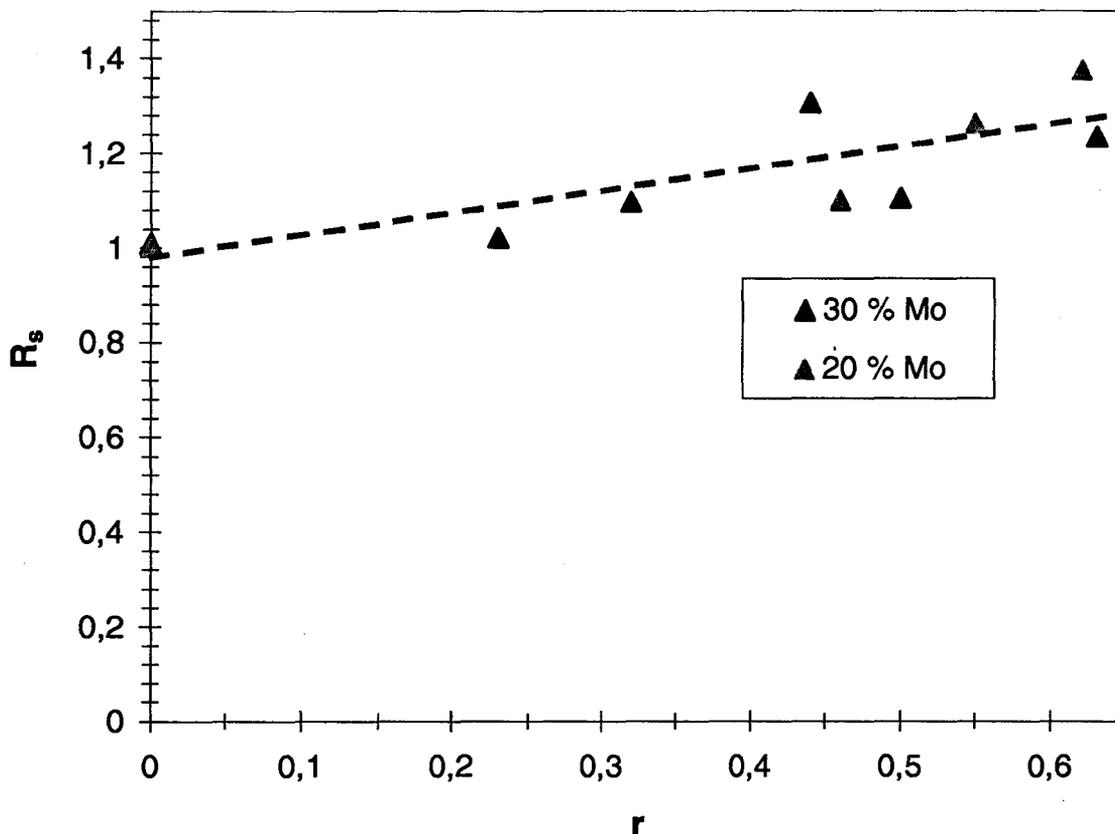


Figure I-45 : R_s en fonction de r pour les catalyseurs "sol-gel"

Alors que R_s est égal à 1 pour les "sol-gel" Mo / Al₂O₃ (Figure I-45), il augmente lorsque le rapport r augmente jusqu'à une valeur de environ 1,3 pour r = 0,65. Le taux de soufre de ces échantillons est donc supérieur à celui attendu. Cela amène trois constats. Tout d'abord, les oxydes indésirables tels que le MoO₃, le Co₃O₄ et le CoMoO₄ sont certainement sulfurés et cela semble être inhérent à la méthode sol-gel qui pourrait donner ces phases dans un état plus ou moins "vitreux", assez bien dispersé, dont la réactivité est supérieure à celle des grosses cristallites équivalentes. Ensuite, il se peut aussi que du soufre élémentaire se dépose sur ces échantillons. En effet, il n'était pas rare, lors des tests catalytiques, d'observer un dépôt jaune en sortie du réacteur correspondant à du soufre en fleur. Enfin, on peut émettre l'hypothèse que l'effondrement de l'aire spécifique des échantillons "sol-gel" après test peut conduire à

un piégeage de molécules de thiophène (avec des produits de réaction) au sein de la matrice d'alumine, ce qui augmente la teneur en soufre mesurée, et qui diminue encore l'aire spécifique par augmentation de la masse globale du solide.

III.5. Bilan et discussion des résultats de caractérisations

III.5.1. Catalyseurs imprégnés

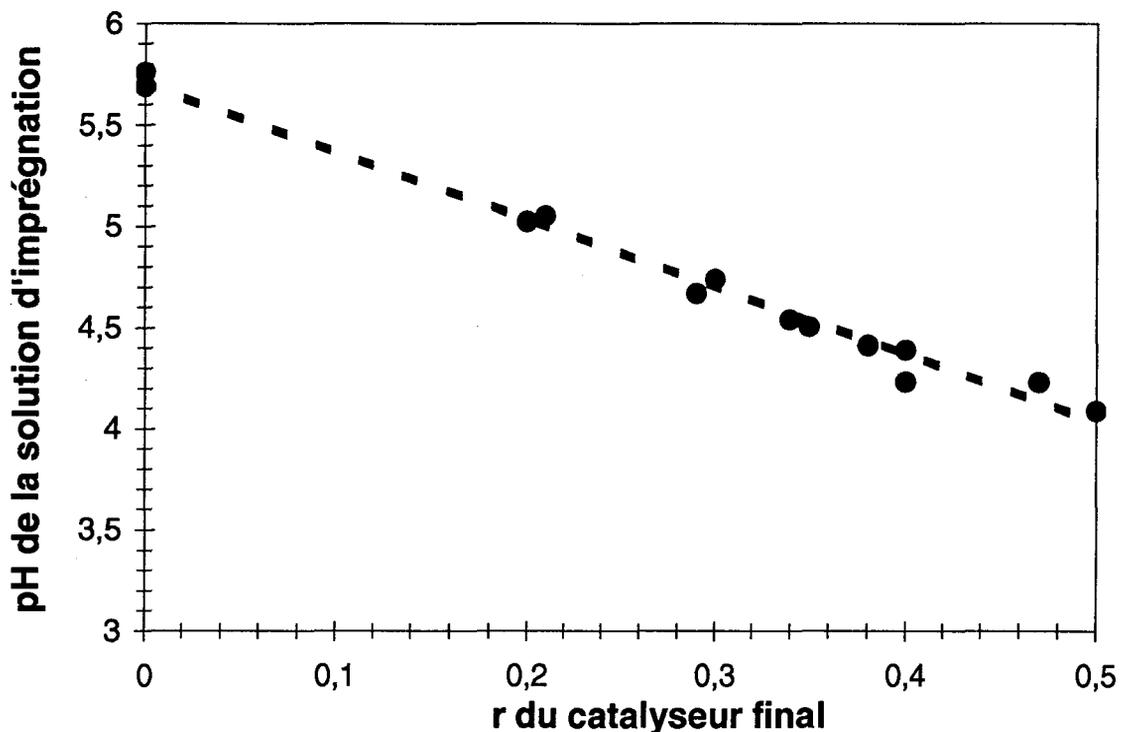


Figure I-46 : pH de la solution d'imprégnation en fonction du rapport r du précurseur oxyde obtenu

Le pH de la solution d'imprégnation a été relevé sur la **Figure I-46**. Ce pH est compris entre 5,7 pour $r = 0$ et environ 4 pour $r = 0,5$. Ce pH correspond à des espèces $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ou MoO_4^{2-} en solution. L'alumine est connue pour avoir un fort effet basique (P. I. de l'ordre de 8) qui va modifier le rapport des concentrations de ces deux espèces par rapport à celui de la solution initiale. Cependant un autre phénomène peut intervenir. En effet, lors de l'étape de séchage, l'évaporation de l'eau provoque une augmentation de la concentration en Mo et donc une diminution de pH, ce qui se

traduit par une augmentation de la concentration en espèces Mo₇O₂₄⁴⁻. De plus, l'évaporation des espèces ammonium contribue également à l'acidification du milieu et donc à la formation d'espèces Mo₇O₂₄⁴⁻. Lors de l'imprégnation, il semble donc que des espèces mono et hepta molybdates s'adsorbent à la surface de l'alumine. En fait, ce sont des espèces polymolybdates qui sont détectées par SRL, ce qui n'exclue pas la présence d'espèces monomolybdates en moins grande quantité.

Aux teneurs utilisées, aucun oxyde indésirable (ou seulement une quantité négligeable) n'est présent à la surface des précurseurs oxydes pour ces deux séries à 10 et 14 % en Mo (SRL, DRX, SPX). Cependant, la SPX permet de mettre en évidence un léger enrichissement de surface en cobalt et en molybdène pour les deux séries. Bien que cet enrichissement de surface en molybdène soit constant avec la teneur en cobalt pour la série à 10 % en Mo, il croît pour la série à 14 % en Mo lorsque le rapport r augmente.

Ces deux séries de précurseurs oxydes se distinguent aussi par leur aire spécifique. En corrigeant celle-ci des teneurs en oxyde de molybdène et de cobalt, la série à 14 % donne une aire corrigée proche de celle de l'aire de l'alumine "sol-gel" de départ utilisée comme support. Cependant cette valeur est quand même supérieure à celle de l'alumine. En fait, elle se rapproche plus de celle observée pour l'alumine sous forme de poudre que de celle de l'alumine pressée et tamisée que nous prenons comme référence, les aires spécifiques des précurseurs oxydes étant mesurées sur les échantillons pressés et tamisés. Ainsi, l'incorporation de cobalt et de molybdène pour cette série à 14 % permet de stabiliser l'aire spécifique lors du pressage. Cependant, pour $r > 0,3$ l'aire spécifique diminue, indiquant que des pores de l'alumine commencent à être bouchés, ce qui est cohérent avec l'enrichissement de surface observé pour le molybdène en SPX. La série à 10 % en molybdène, quant à elle, donne des aires spécifiques corrigées bien supérieures à celle de l'alumine de départ lorsque le cobalt est ajouté. Ces résultats sont compatibles avec la présence d'une phase Co-Mo-O qui ne serait pas en forte interaction avec le support d'alumine, cette première développant une aire spécifique propre.

Les résultats de test catalytique en HDS du thiophène à pression atmosphérique vont dans ce sens. En effet, alors que le comportement observé pour la série à 14 %

peut être qualifié de classique avec une courbe en volcan possédant un maximum vers $r = 0,35$, le comportement pour la série à 10 % est bien différent. Cette série présente un accroissement de l'activité dans toute la gamme des teneurs en cobalt étudiées (jusque $r = 0,5$). Cet accroissement d'activité pourrait être relié à l'accroissement de la quantité d'espèces "CoMoO" libres (ou en faible interaction avec le support) créées lorsque la teneur en cobalt augmente. Cette particularité est soulignée par des mesures de chimisorption pulsée d'oxygène réalisées par Eniricerche. Le résultat obtenu pour l'échantillon 10,4Co11,1Mo est exceptionnel lorsqu'on le compare aux autres catalyseurs testés. En effet, dans cet échantillon, 26 % du molybdène est impliqué dans l'adsorption d'O₂, ce qui représente 11 % de taux de recouvrement alors que les valeurs moyennes observées pour les autres échantillons (catalyseurs "sol-gel" de Eniricerche et 0,31Co17,4Mo) sont en moyenne de 7 % de molybdène impliqué pour environ 2 à 3 % de taux de recouvrement. Malheureusement, nous ne disposons pas de mesures sur un échantillon de la série à 14 % en Mo.

Tout comme dans l'état oxyde, l'aire spécifique mesurée après test suit deux tendances différentes pour les deux séries étudiées. Alors que le facteur de diminution est constant quel que soit r pour la série à 14 % en Mo, le rapport R_{test} diminue avec la charge en cobalt pour la série à 10 % en Mo. Encore une fois, on peut invoquer la stabilisation de l'aire spécifique de l'alumine par la présence d'une phase de type CoMo pour la série à 14 % en Mo. Il est par ailleurs possible que du cobalt tétraédrique inclus dans le réseau d'alumine renforce la structure globale du catalyseur. Cependant, cela remet en cause l'hypothèse avancée pour la série à 10 % en molybdène pour laquelle nous avons émis, entre autres hypothèses, que le cobalt perdu dans la matrice d'alumine sous forme de cobalt tétraédrique augmentait artificiellement le rapport r optimal. Par contre, ceci renforce l'hypothèse selon laquelle la série à 10 % en Mo présenterait une phase "CoMoS" plutôt peu liée à l'alumine, comme la phase CoMoS II, et qui ainsi ne permet pas de stabiliser l'alumine lors du test. En effet, pour $r = 0$, la diminution de l'aire spécifique due au test est équivalente pour les deux séries. Ensuite, pour cette série à 10 % en Mo, on observe un effondrement progressif de l'aire spécifique avec l'introduction de cobalt. Ainsi, l'introduction progressive de cobalt induit la création d'une phase CoMoS peu liée, ce qui déstabilise la tenue de l'aire spécifique de l'alumine dans les conditions du test. Compte tenu des aires spécifiques

des précurseurs oxydes, un précurseur de cette phase serait déjà présent dans l'état oxyde.

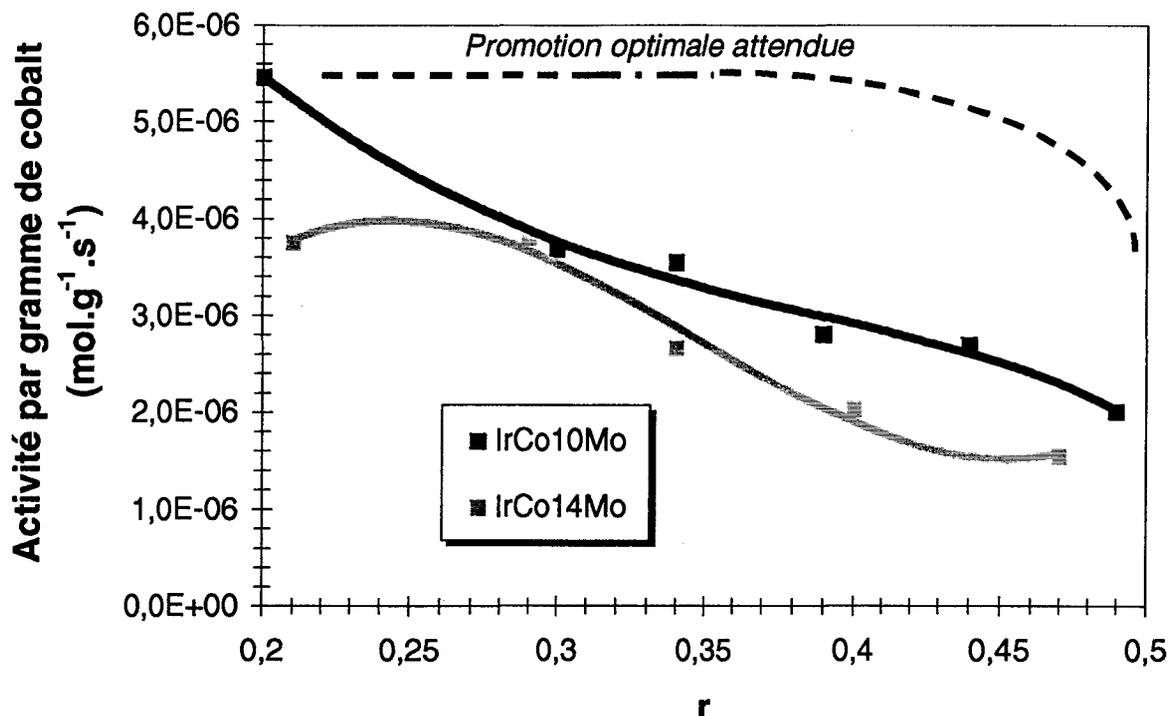


Figure I-47 : Activité par gramme de cobalt pour les catalyseurs imprégnés en fonction de r

Si l'on trace l'activité par gramme de cobalt (**Figure I-47**), les déductions précédentes sont étayées. En effet, cette activité est toujours supérieure pour la série à 10 % en Mo. Ainsi, la série à 14 % en Mo possède moins de cobalt en position de promotion sur un feuillet de MoS₂ et ce cobalt "perdu" stabilise la surface de l'alumine lors du test. Cependant, la diminution de l'activité par gramme de cobalt diminue pour les deux séries. Par conséquent, du cobalt est aussi perdu pour la série à 10 % en Mo (cependant en moindre quantité que pour la série à 14 % en Mo). Le cobalt de la série à 10 % en Mo induit la création progressive de pavés de MoS₂ promus, supposés de petite taille, peu liés à la surface de l'alumine. Cette phase CoMoS peu liée mobilise du molybdène progressivement (**Figure I-40**), en le séparant de la surface de l'alumine, ce qui fragilise la texture de l'alumine lors du test.

III.5.2. Catalyseurs préparés par voie sol-gel

Tout d'abord, l'aire spécifique des précurseurs oxydes préparés par méthode sol-gel est supérieure à celle de l'alumine dans le cas où seul du molybdène est introduit, comme cela a été montré auparavant [100]. Cependant, l'introduction de cobalt entraîne rapidement la diminution de cette aire spécifique. Ceci est dû à la création des oxydes indésirables, MoO₃, [a]CoMoO₄ et [b]CoMoO₄ (SRL, DRX) qui peuvent se trouver dans ces solides dans un état plus ou moins "vitreux". La présence de la phase [a] stable à haute température et métastable à basse température est imputable à la méthode sol-gel qui permet de la stabiliser, dans ce cas, à basse température, tout du moins partiellement. En effet, la moindre contrainte mécanique sur le solide entraîne la transformation de la phase [a] en phase [b]. Par ailleurs, la destruction du réseau d'alumine, consécutive à sa dislocation par la présence de ces oxydes indésirables entraîne l'apparition de pores de diamètre supérieur à 200 Å au détriment des pores dont le diamètre est compris entre 100 Å et 200 Å tout en diminuant le diamètre moyen de 60 Å environ à 40 Å.

La SPX permet de constater que la distribution de cobalt est assez homogène pour les deux séries étudiées avec toutefois un léger enrichissement de surface. Alors que la distribution en molybdène est très homogène lorsque la teneur en cobalt est nulle, l'introduction de ce dernier dans le système induit très rapidement une perte d'homogénéité de la distribution du molybdène dans le solide. Le modèle du solide binaire infiniment épais nous permet en effet de constater un enrichissement de surface en molybdène progressif lorsque la charge en cobalt augmente avec, de plus, pour la série à 30 % en molybdène, la création de grosses cristallites de surface qui sont certainement du MoO₃ plutôt que du CoMoO₄ étant donnée la relative bonne dispersion du cobalt par rapport à celle du molybdène. Ainsi, on en déduit que, dès la synthèse sol-gel (DRX des échantillons séchés), pour les fortes teneurs en cobalt et molybdène, le molybdène inclus dans le réseau d'alumine est préférentiellement mobilisé par le cobalt sous la forme de l'oxyde indésirable CoMoO₄, alors que la quantité restante de molybdène est condensée en surface pour donner MoO₃ après calcination.

L'activité des échantillons "sol-gel" en HDS du thiophène à pression atmosphérique est moins élevée que celle des échantillons imprégnés. Ceci est attribuable à la création des oxydes indésirables qui est probablement la cause de la chute importante de l'aire spécifique après test. Il est par ailleurs probable que la chute de l'aire spécifique soit responsable d'un piégeage de molécules de réactifs dans la matrice du catalyseur.

Il est à noter que la méthode de synthèse peut être optimisée en utilisant de l'acétate de cobalt comme précurseur ou en ajoutant le molybdène et éventuellement le cobalt dans le complexant à 85 °C.

III.5.3. Comparaison entre les divers types de synthèse

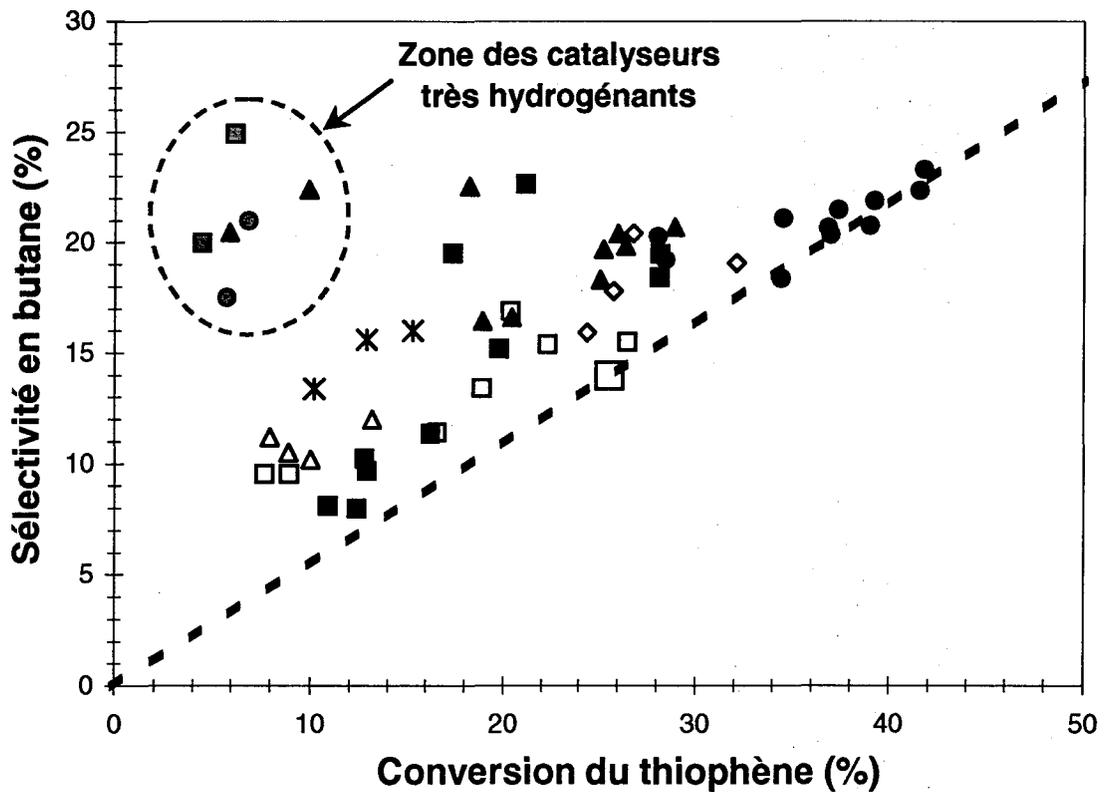
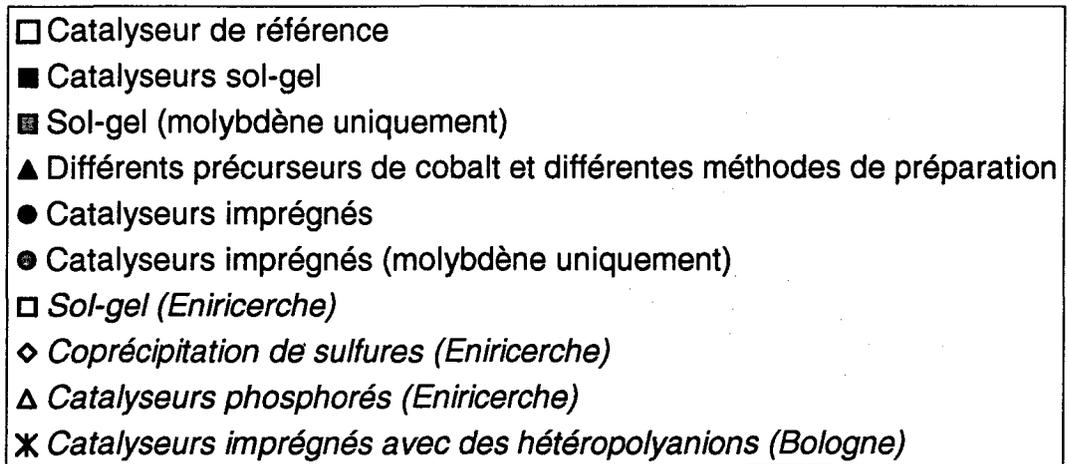


Figure I-48 : Sélectivité en butane en fonction du taux de conversion pour tous les catalyseurs testés en HDS du thiophène à pression atmosphérique

Des mesures d'activités ont été effectuées sur le test en HDS du thiophène à pression atmosphérique non seulement sur nos échantillons "sol-gel" et imprégnés mais aussi sur le catalyseur industriel de référence, sur des catalyseurs "sol-gel" et coprécipités préparés par Eniricerche et sur des échantillons préparés à l'université de Bologne par imprégnation d'hétéropolyanions. Tous les résultats sont consignés dans la **Figure I-48**.

Tout d'abord, on remarque que des catalyseurs sont plus actifs que le catalyseur de référence. C'est le cas notamment de nos catalyseurs imprégnés qui possèdent la meilleure activité avec au maximum 60 % d'activité en plus que le catalyseur de référence. En outre, les points expérimentaux pour ces catalyseurs sont situés sur la droite passant par l'origine et le point expérimental obtenu pour le catalyseur de référence. Ceci traduit le fait que le ratio sélectivité en butane / activité en HDS est identique à celui du catalyseur de référence, ce qui est intéressant par rapport à tous les autres échantillons. En effet, peu de points s'approchent de cette droite, tous les points étant situés au-dessus. La sélectivité en butane, et donc la capacité hydrogénante du catalyseur, est donc trop élevée pour tous les autres catalyseurs. Les tentatives d'introduction de phosphore d'Eniricerche et d'utilisation d'hétéropolyanions de Bologne ne permettent pas de diminuer la sélectivité en butane et ont par ailleurs le désavantage de donner un taux de conversion relativement faible.

En fait, une tendance linéaire générale est discernable sur cette courbe avec cependant 6 points que l'on peut considérer comme marginaux. Tout d'abord, quatre d'entre eux correspondent aux catalyseurs Mo - Al₂O₃ quelle que soit la méthode de préparation qui, non seulement donnent une sélectivité en butane assez élevée, mais aussi un taux de conversion faible. Ceci implique que le type de sites créés dans ce cas ne sont pas les mêmes que lorsqu'on ajoute du cobalt, et ces sites sont plutôt hydrogénants que désulfurants. Deux autres points, correspondants à deux catalyseurs préparés à partir du carbonate de cobalt et de l'oxalate de cobalt, sont situés dans la même zone. Ces deux catalyseurs présentent exclusivement les raies de l'oxyde Co₃O₄ en XRD. Ainsi ces deux précurseurs de cobalt ne donnent pas lieu à une interaction Mo - Co lors de la synthèse mais seulement une interaction Co - Co induisant l'apparition de Co₃O₄ et créant uniquement des sites du type hydrogénant comme cela est observé pour les Mo - Al₂O₃.

III.6. Conclusion

La méthode d'imprégnation que nous avons mise en œuvre permet d'obtenir des catalyseurs plus performants en HDS que la méthode sol-gel. Ces catalyseurs présentent un comportement différent selon la charge en molybdène (séries à 10 et à 14 % en Mo). En effet, il semble que la phase active présente une morphologie différente pour les deux séries étudiées. Alors que pour la série à 14 % en Mo, le comportement catalytique est classique avec une courbe en volcan lorsque la teneur en promoteur augmente, la série à 10 % en Mo donne une activité qui croît avec la teneur en cobalt. Ainsi, nous en avons déduit que la série à 10 % en Mo possède une phase active "CoMoS" peu liée à la surface de l'alumine.

Les faibles performances des catalyseurs "sol-gel" proviennent, au moins en partie, de l'effondrement de la structure (frittage) aussi bien lors de l'étape de sulfuration que lors du test catalytique.

Nous avons choisi une formulation qui nous semble optimale (catalyseur imprégné), à savoir 10 % en molybdène et un rapport $r = 0,4$. Ce catalyseur donne en effet, pour une faible teneur en Mo, une activité qui est 60 % supérieure à celle observée sur le catalyseur de référence. C'est cette formulation qui sera utilisée pour préparer des nouveaux catalyseurs qui seront imprégnés sur des alumines dopées au bore décrites dans la partie suivante.



Partie II

NOUVEAUX SUPPORTS BORE-ALUMINE

Partie II. Nouveaux supports bore-alumine

Ces supports seront nommés B - Al₂O₃ (bore-alumine), cette nomenclature ayant pour avantage de ne pas préciser l'état chimique du bore sur les solides.

Chapitre I. Bibliographie

I.1. Introduction

Il est maintenant admis que tous les éléments de la classification périodique de Mendeleiev ont été synthétisés au cœur même des étoiles dans les quelques minutes qui suivirent le big-bang. Seuls quatre isotopes stables dérogent à cette règle [103] : le lithium 6, le béryllium 9, le bore 10 et le bore 11. Le bore représente seulement 4.10^{-4} % de la totalité des éléments sur terre. Il fut isolé en 1808 par Davy par électrolyse de l'acide borique en voie humide, et aussi par Thenard et Gay-Lussac qui eux l'obtinrent en chauffant du potassium en présence de fluorure de bore gazeux. Aucune de ces découvertes ne conduisit à classer le bore comme un élément à part entière. C'est seulement seize ans plus tard que Berzelius, discutant le travail de Davy, Gay-Lussac et Thenard, identifia le bore comme un élément. Le bore fut tout d'abord nommé "Bauraq", ce qui signifie blanc en perse car le borax était utilisé à cette époque comme agent blanchissant pour le linge. En fait, le bore est un métalloïde noir appartenant à la famille IIIb et dont le numéro atomique est de cinq. Cependant il possède peu de similarités avec les autres éléments de ce groupe (l'aluminium, le gallium, l'indium et le thallium). Etant l'élément le plus électronégatif du groupe – 2,04 (B) ; 1,61 (Al) ; 1,81 (Ga) ; 1,78 (In) ; 2,04 (Tl), électronégativités de Pauling –, il se comporte en général comme les non-métaux et est le seul élément du groupe III qui forme des séries d'hydrures. Le bore possède une chimie relativement riche et assez particulière, formant des composés tels que les borures, les carbures [104], les halogénures [104], les nitrures [104], les oxydes [104], les borates [104,

106] et les boranes [104, 107, 108]. Il peut réagir avec l'aluminium en donnant des borures [109], des matériaux dits "composites" [110], et des oxydes mixtes. Bien que ces derniers soient intéressants pour changer les propriétés des alumines ou des catalyseurs supportés sur alumines et que quelques procédés catalytiques industriels soient cités dans certains brevets, les alumines dopées au bore ont été bien moins étudiées que celles dopées au phosphore [111].

Dans la suite de ce travail, nous allons présenter quelques considérations générales sur la chimie du bore ainsi que sur les caractérisations, structures, synthèses, activités catalytiques et acidité des systèmes oxydes mixtes B - Al₂O₃. Afin de comparer les résultats des différentes études, la quantité de bore dans les bore-alumines sera donnée par le rapport atomique B / Al. Lorsque les solides sont préparés à partir d'une alumine d'aire spécifique connue, le taux de recouvrement est indiqué entre parenthèses comme, par exemple, B / Al = 0,10 (2,3 MC) où MC indique le nombre de monocouches d'espèces oxo-borées. La manière de calculer ce recouvrement théorique sera proposée dans la partie I.2.1.3 p 106.

I.2. Bore-alumine

I.2.1. Considérations générales sur le bore

I.2.1.1. Bore élémentaire

Le bore, dont le numéro atomique est cinq, est l'élément de la période IIIb possédant la plus grande électronégativité ($\chi_B = 2,04$) et il donne un très petit cation B³⁺ de rayon 0,27 Å. Il possède deux isotopes stables de masse 10 et 11, le dernier ayant une abondance naturelle de 81,17 %. Le ¹¹B possède un spin nucléaire de 3 / 2 tandis que celui du ¹⁰B est de 3. Les abondances naturelles ainsi que les moments dipolaires magnétiques ($\mu = 2,6880$ pour ¹¹B et 1,8006 magnétons nucléaires pour ¹⁰B) font que le premier est plus facilement détectable par RMN.

1.2.1.2. Composés bore-oxygène

1.2.1.2.1. Phase liquide

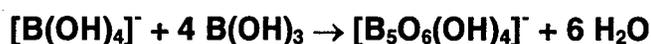
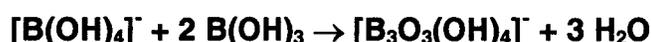
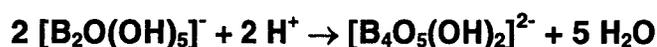
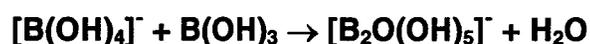
Deux types d'espèces oxo-borées peuvent coexister en solution aqueuse : l'ion borate tétraédrique $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ stable à $\text{pH} > 11$ et l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ stable à $\text{pH} < 7$, possédant un pK_a de 9,5. L'acide borique est un acide de Lewis et réagit avec OH^- comme suit :



ou



Entre $\text{pH} 7$ et $\text{pH} 11$, l'ion borate et l'acide borique coexistent en solution aqueuse. Par acidification d'une solution de borate, on crée successivement des entités dimériques, tétramériques, trimériques et l'entité pentamérique dont l'existence est controversée. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



1.2.1.2.2. Etat solide

A l'état solide, l'acide borique donne des cycles constitués de monomères trigonaux reliés entre eux par des liaisons hydrogènes (**Figure II-1 (a)**).

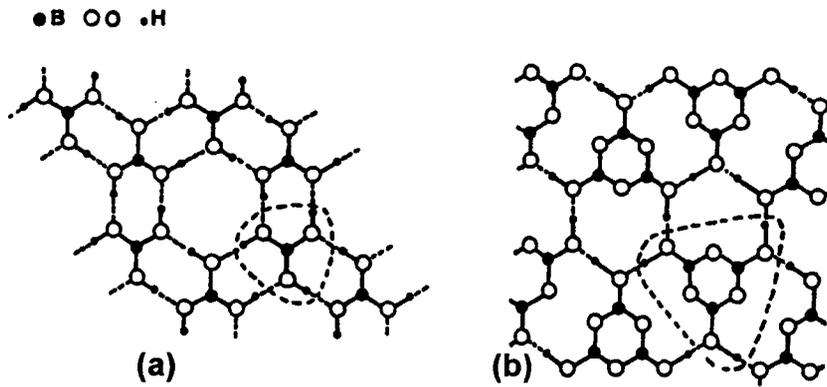


Figure II-1 : Représentations schématiques de l'acide borique (a) et de la forme orthorhombique de l'acide métaborique (b)

La déshydratation du trimère à $T > 100\text{ °C}$ conduit à la formation de l'acide métaborique HBO_2 [$\text{B(OH)}_3 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$] dont la forme orthorhombique est représentée sur la **Figure II-1 (b)**. Dans cette phase, des trimères cycliques $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ sont reliés les uns aux autres par des liaisons hydrogène. Cette dernière espèce trimérique semble jouer un rôle important lors de la genèse des catalyseurs B - Al_2O_3 . En effet, Izumi et al. [112], par ATD et DRX, suggèrent que l'acide borique est déshydraté en acide métaborique qui serait un intermédiaire réagissant avec une alumine anhydre à environ 130 °C en créant des centres actifs. Ceci a aussi été observé par Xiaoding et al. [113] avec la déshydratation de l'acide métaborique en anhydride borique à 560 K . D'après des études infrarouges sur les catalyseurs boratés supportés sur alumine, il a été présumé que l'alumine réagit avec l'acide borique et que des liaisons B-O-Al sont formées en surface du catalyseur.

Deux formes d'anhydride borique B_2O_3 peuvent se former, la forme I et la forme II. Cependant nous discuterons implicitement uniquement de la forme I, celle-ci étant la seule stable dans des conditions modérées de température et de pression.

Bien qu'il fût d'abord pensé que l'oxyde de bore était constitué d'espèces trigonales et tétraogonales de bore [114], B_2O_3 est en fait seulement constitué d'espèces trigonales BO_3 reliées ensembles [115 à 117]. La **Figure II-2** présente la structure proposée par Gurr et al. [116] et montre clairement que cet oxyde est constitué de rubans de bore trigonal dans lesquels nous pouvons distinguer deux types d'unités

BO_3 (Figure II-3) qui diffèrent très légèrement par les angles de liaisons ainsi que par la longueur des liaisons B-O.

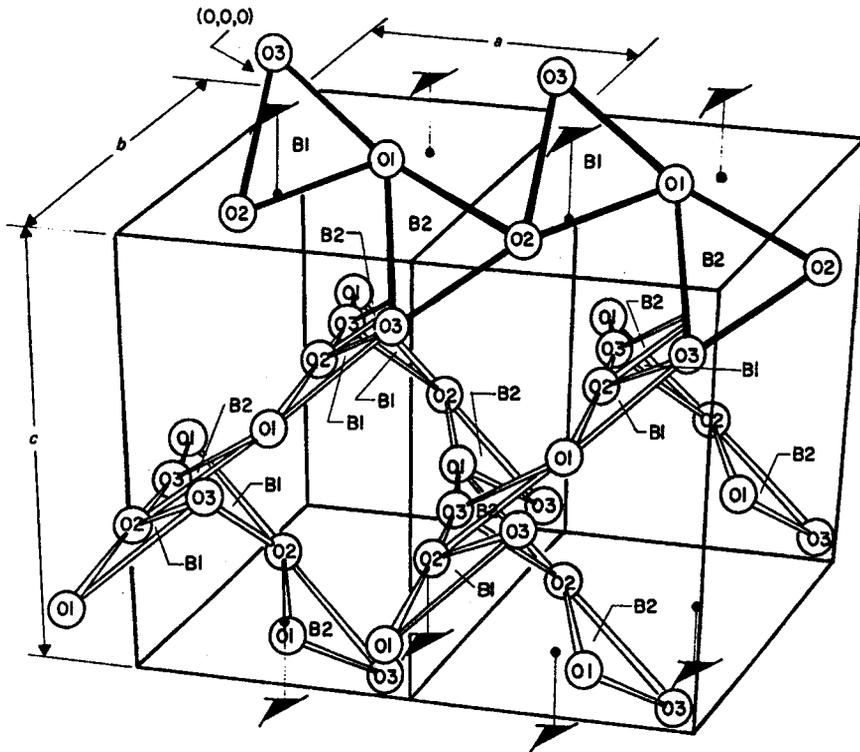


Figure II-2 : Deux mailles élémentaires de la structure de B_2O_3 (d'après la référence 116)

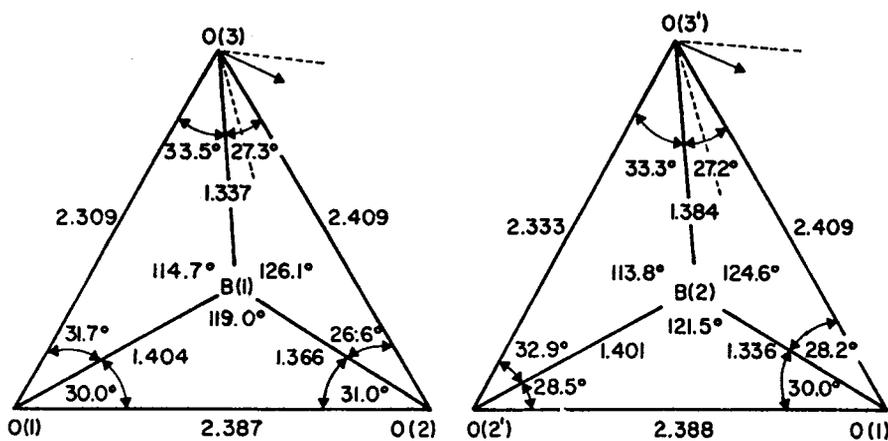


Figure II-3 : Dimensions des deux espèces distinctes de BO_3 présentes dans la structure cristallographique de B_2O_3 (d'après la référence 116)

1.2.1.3. Evaluation du recouvrement en monocouche de l'alumine par des espèces oxo-borées

Si nous considérons que les espèces oxo-borées forment une monocouche sur une surface d'alumine considérée comme le support, elles s'organisent vraisemblablement selon une structure du type B_2O_3 , avec des espèces polymériques (des rubans de BO_3) comme dans la structure 3D de B_2O_3 (Figure II-2).

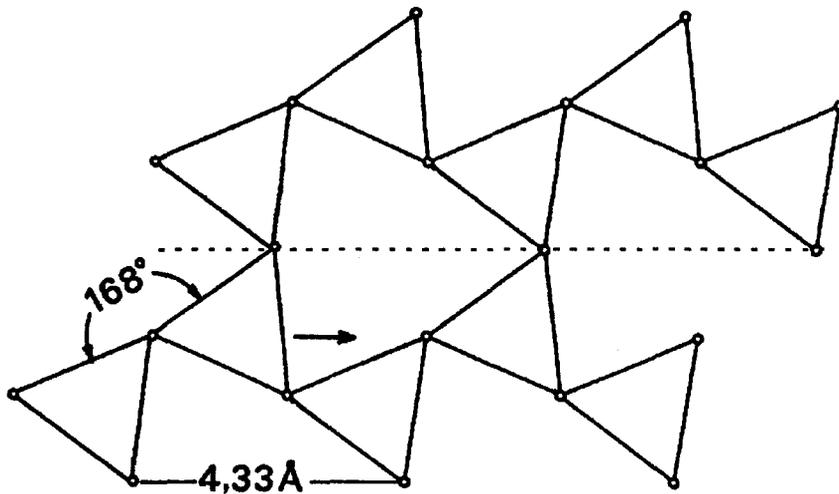


Figure II-4 : Deux chaînes de BO_3 reliées ensemble

Sur la Figure II-4, nous avons relié schématiquement deux chaînes de BO_3 , ce qui ne saurait être le cas dans un réseau tridimensionnel de B_2O_3 possédant des rubans inter croisés. Cependant, sur une surface d'alumine, cette hypothèse semble correcte pour au moins deux raisons. Premièrement, la structure fractale de la surface des alumines de transition possédant une grande surface spécifique ne peut pas conduire à une notion d'ordre à longue distance sur un système strictement planaire et ainsi, la représentation de la Figure II-4 est la représentation plane d'un système très distordu. Deuxièmement, on peut imaginer un triangle BO_3 lié avec un aluminium du support ainsi qu'avec un autre BO_3 , lui-même libre de toute liaison Al-O. Ce second BO_3 peut être distordu de manière à ce que son orientation soit parallèle à la surface de l'alumine et ainsi puisse être relié à deux autres BO_3 ou à un BO_3 et un aluminium. Ce second cas conduit nécessairement à un BO_3 qui doit être parallèle à la surface afin de

rejoindre deux espèces BO_3 , plus ou moins orientées perpendiculairement par rapport à la surface de l'alumine. Maintenant, si l'on considère que quelques espèces OH terminales existent au sein du réseau de BO_3 , la structure réelle de la surface est entre celle proposée sur la **Figure II-4** et celle d'une monocouche de la structure de l'acide borique. Cependant, en considérant les températures auxquelles sont effectués les tests catalytiques (principalement au-dessus de 300°C), une structure de type B_2O_3 est plus concevable dans ces conditions.

La structure proposée sur la **Figure II-4** implique que chaque triangle de BO_3 occupe une aire d'environ $2,5 \text{ \AA}^2$ mais, comme il reste de la surface libre entre les triangles, l'occupation moyenne d'une espèce oxo-borée est d'environ $7,8 \text{ \AA}^2$. D'après cette valeur, on peut attendre, par exemple, qu'une alumine de $100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ possédera une monocouche (MC) pour 7,3 % de B_2O_3 (ou 2,3 % de bore) soit un rapport atomique $\text{B} / \text{Al} \sim 0,115$.

I.2.1.4. Caractérisations des espèces oxo-borées

Nous allons développer dans ce paragraphe les techniques d'analyses permettant de caractériser les espèces oxo-B, oxo-Al ainsi que le système mixte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

I.2.1.4.1.a. Spectroscopie de RMN en rotation à l'angle magique du ^{11}B (^{11}B MAS-NMR)

Bien que des données de RMN du liquide soient déjà reportées [118], nous allons ici nous intéresser à la spectroscopie de RMN à l'état solide. Les espèces BO_3 et BO_4 sont classiquement détectées et peuvent être séparées en utilisant un champ magnétique élevé combiné avec une grande vitesse de rotation à l'angle magique [119, 120]. Selon le champ appliqué et la vitesse de rotation, les signaux obtenus peuvent être très différents pour les espèces BO_3 et BO_4 . En effet, pour de relativement bas champs [121, 122], le signal attribué aux espèces BO_4 est situé dans le signal complexe dû aux espèces BO_3 . La complexité de ce signal est engendrée par une

interaction quadripolaire du second ordre avec $e^2 \cdot q \cdot Q / h \sim 2,5 \text{ MHz}$ [119, 123 à 127] qui dédouble le signal et crée un épaulement dans la région des bas déplacements chimiques.

L'analyse quantitative des espèces BO_3 et BO_4 n'est pas très simple en RMN à l'état solide puisque l'intensité des signaux dépend de l'interaction quadripolaire sur chaque espèce qui peut être assimilée comme un facteur de réponse. Cependant, Turner et al. [119] ont démontré que des rapports quantitatifs $\text{BO}_4 / \text{BO}_3$ ont été obtenus pour quelques échantillons de borates, en utilisant des champs magnétiques élevés. Ainsi, la spectroscopie de RMN en rotation à l'angle magique du ^{11}B est une technique utile pour caractériser les bore-alumines [121, 122, 128].

Bien que le XANES permette aussi de distinguer entre ces deux espèces de bore et d'estimer leurs quantités relatives [129], il n'a jamais été utilisé, à notre connaissance, pour caractériser des alumines boratées.

1.2.1.4.1.b. Spectroscopie infra-rouge

Les bandes dans la région $1500\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ sont typiquement dues aux modes d'élongation B-O de groupes planaires de BO_3^{3-} comme dans les orthoborates de terres rares ayant des structures de type calcite et aragonite [$\nu_{\text{as}}(\text{BO}_3)$ dans la région $1300\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$] [130]. De plus, dans le cas de structures de borates planaires condensés, comme dans B_2O_3 , une absorption due à l'élongation asymétrique de B-O s'étend de 1260 cm^{-1} (principal maximum) jusque 1450 cm^{-1} (épaulement) [131]. Les espèces BO_4 sont caractérisées par des absorptions complexes dues aux modes d'élongations symétriques et asymétriques de BO_4 dans la région $1100\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ [132, 133].

Bien que des données soient référencées pour les composés oxygénés du bore [134], la spectroscopie Raman n'a pas été utilisée efficacement pour caractériser des B - Al_2O_3 . En effet, Sibeijn et al. [135] ont observé beaucoup de fluorescence due aux impuretés présentes dans l'alumine utilisée. Par ailleurs, des données Raman pour l'acide borique ont été reportées par Ogden et al. [136].

^e est la valeur absolue de la charge de l'électron, eq est la valeur du gradient de champ électrique, Q est le moment quadripolaire intrinsèque au noyau et h représente la constante de Planck.

1.2.1.4.1.c. SPX

Les énergies de liaison du niveau B 1s des composés de référence B_2O_3 et H_3BO_3 sont respectivement de 193,5 et 193,2 eV [137 à 139]. Murakami et al. [140] ont observé un pic asymétrique du niveau B 1s pour B_2O_3 supporté sur l'alumine. Le pic principal à 193,2 eV a été attribué à du B_2O_3 cristallin et l'épaule à 189,9 eV à des petits agrégats "B-O" dans lesquels le bore possède un degré d'oxydation inférieur à +3. Des effets induits par la spectroscopie SPX (réduction *in situ*, différents procédés de relaxation pour les espèces supportées) pourraient être la raison de telles observations. Il pourrait aussi être possible que des sites électrodonneurs (sites basiques), présents sur la surface de l'alumine, induisent la présence de bas degrés d'oxydations du bore. Par ailleurs, la phase $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ donne une énergie de liaison du niveau B 1s de 192,5 eV [141].

1.2.2. Aluminium

1.2.2.1. Techniques de caractérisation

1.2.2.1.1. Spectroscopie de RMN en rotation à l'angle magique du ^{27}Al

Sur le **Tableau II-1** sont reportées des données typiques en ^{27}Al MAS-RMN pour des alumines de différentes origines, obtenues par voie sol-gel et pour des systèmes mixtes de bore-alumines.

ppm	Attribution	Composé	Réson. (MHz)	Pulse (μ s)	Temps	Rot. (kHz)	Standard	Réf
75-73	Al tétraédrique	Alumine- γ						[142]
67	Al tétraédrique	Alumine "sol-gel" calcinée	104,26				$\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[143]
58	$\text{Al}[\text{OAl}]_4$	A_9B_2	104,1	1,5 μ	0,1	3-4	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[145]
53	Al tétraédrique	Alumine "sol-gel" calcinée	78,2	3	2	3,5	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[144]
40	$\text{Al}[\text{OB}]_4$	A_9B_2	104,1	1,5 μ	0,1	3-4	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[145]
30	Al(5) or Al(4) tricluster	verre Al-Si						[146]
29-27	$\text{Al}(\text{OAl})_5$							[147]
20-0	Al octaédrique	Alumine "sol-gel"						[144]
10-8	Al octaédrique	Alumine- γ						[142]
7	Al octaédrique	Alumine "sol-gel" calcinée	104,26				$\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[143]
6	$\text{Al}[\text{OAl}]_6$	A_9B_2	104,1	1,5 μ	0,1	3-4	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[145]
5	Al octaédrique	Alumine- α	70,4	1,6		2,6	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[148]
4	Al octaédrique	Alumine "sol-gel"	78,2	3	2	3,5	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[144]
4	$(\text{Al}_2(\text{OH})_5)^+$, $(\text{Al}_3(\text{OH})_8)^+$, $(\text{Al}_4(\text{OH})_{10})^{2+}$...	Alumine séchée	104,26			3,2	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[143]
0	monomère $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$	Alumine séchée	104,26			3,2	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[143]
0	$(\text{Al}(\text{OH}_2)_m(\text{OHC}_3\text{H}_8)_{6-m})^{3+}$	Alumine "sol-gel" séchée	104,26			3,2	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[143]
-19	$\text{Al}[\text{OB}]_6$	A_9B_2	104,1	1,5 μ	0,1	3-4	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	[145]

Tableau II-1 : Déplacements chimiques en ^{27}Al MAS-NMR

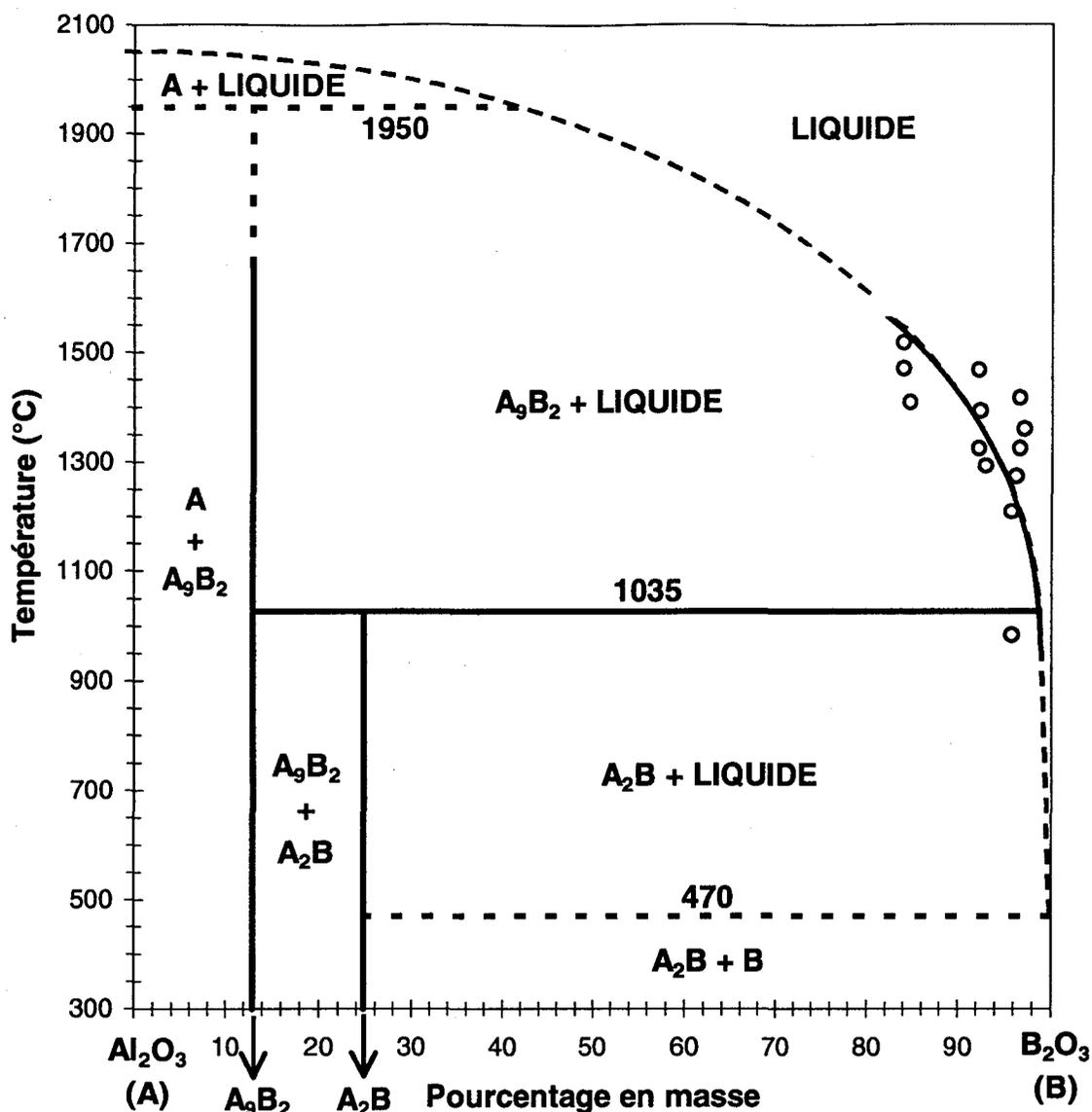
1.2.2.1.2. Spectroscopie infra-rouge

Knözinger et al. [91] ont reporté cinq bandes infra rouge caractéristiques des groupements hydroxyles présents sur les alumines. Parmi eux, on peut distinguer facilement des OH basiques (3775 cm^{-1}), neutres (3730 cm^{-1}) et acides (3690 cm^{-1}) [91, 149].

1.2.3. Système bore-alumine ; diagramme de phases $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

De nombreuses méthodes de synthèse ont été utilisées pour obtenir des bore-alumine dont les caractéristiques et propriétés (surfaces spécifiques, dispersion, structure, etc.) sont extrêmement variées et seront discutées séparément par souci de clarté. Pour la fabrication de catalyseurs, les propriétés des alumines par elles-mêmes sont plus intéressantes que celles de l'oxyde de bore (aire spécifique, texture, résistance mécanique, ...) de sorte que seuls les systèmes avec du bore déposé sur alumine sont à considérer dans ce cas. Les principales méthodes de synthèse sont l'imprégnation et la déposition en phase vapeur.

A la lumière du diagramme de phases $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [150] (Figure II-5), nous voyons que les composés susceptibles d'être formés sont l'oxyde de bore, l'alumine et deux borates d'aluminium. L'alumine et la phase $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (A_9B_2) sont formés entre 0 et 13 % d'oxyde de bore ($\text{B} / \text{Al} = 0,22$) et ensuite, entre 13 % et environ 26 % en masse d'oxyde de bore ($\text{B} / \text{Al} = 0,51$), les deux phases A_9B_2 et $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (A_2B) sont présentes. Une augmentation de la teneur en bore exprimée en % en masse de B_2O_3 entraîne la présence d'oxyde de bore avec la phase A_2B .

Figure II-5 : Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (d'après Giellisse et al. [150])

I.2.4. Solides Imprégnés

I.2.4.1. Synthèse

L'imprégnation d'une alumine est la méthode la plus employée pour préparer des solides B - Al_2O_3 , probablement de par sa facilité de mise en œuvre. L'imprégnation est effectuée dans la plupart des cas par une solution d'acide borique (H_3BO_3) sur de l'alumine gamma [113, 128, 135, 140, 141, 151 à 173] ou de la boehmite [174] (qui est la phase précurseur de l'alumine gamma), ou encore sur un gel d'alumine hydraté

obtenu par mélange de nitrate d'aluminium et d'hydroxyde d'ammonium [112, 175, 176]. Au moins un brevet mentionne l'utilisation de HBF_4 [177].

1.2.4.2. Caractérisations

1.2.4.2.1. Surfaces spécifiques et porosité

Les surfaces spécifiques décroissent pour les échantillons imprégnés sur l'alumine [135, 140, 151, 154, 165 à 167, 169, 173] tandis qu'elles augmentent pour les échantillons préparés à partir de boehmite [122, 174]. La perte de surface spécifique est expliquée par la saturation et l'obstruction de pores de l'alumine par l'oxyde de bore [140, 151, 153]. Dans un cas, en utilisant de la boehmite [174], l'augmentation de la surface spécifique a été expliquée par une augmentation du volume poreux, principalement causée par la création de pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm, tandis qu'en même temps, le rayon des micropores est diminué. Il a été déduit que la diminution du rayon des micropores était reliée avec la contraction du réseau due à l'insertion de bore et la présence de macropores nouvellement créés fut attribuée au fait que le bore, au contraire de l'aluminium, est seulement capable d'occuper des sites trigonaux ou tétraédriques. Ainsi, la substitution d'ions aluminium octaédriques par des ions bore entraîne la destruction du réseau, créant de nouveaux pores. D'autres auteurs ont trouvé une diminution du volume poreux avec l'ajout de bore, conduisant à des diamètres de pore diminués de 25 % [135]. Dans le cas de l'imprégnation de la boehmite [174], l'insertion d'une petite quantité de bore entraîne une diminution du diamètre de pores puis des quantités plus grandes de bore conduisent à une réaugmentation du diamètre de pores jusqu'à retrouver les valeurs typiques de l'alumine initiale.

1.2.4.2. Structure

1.2.4.2.2.a. DRX

Dans la plupart des cas, les échantillons sont plus ou moins amorphes pour de basses températures de calcination (jusque 500 °C) pour des teneurs en bore assez faibles (en général jusque B / Al ~ 0,15) [112, 135, 141, 153, 155, 170, 185]. En fait, les intensités des pics de diffraction de l'alumine gamma sont diminuées lors de l'augmentation de la quantité de bore. Dans certains cas, une augmentation de la quantité de bore entraîne l'apparition d'une phase oxyde de bore plus ou moins bien cristallisé [112, 135, 140, 151, 153 à 155, 167, 169]. Seuls Buyesvskaya et al. [154] ont obtenu la phase borate d'aluminium A_2B pour une température de calcination de 600 °C et pour un rapport B / Al = 0,63 (4,8 MC), ce qui est une température relativement basse pour obtenir ce type de composé. En effet, Li et al. [185] n'ont pas trouvé la présence de phases mixtes même après une calcination à la température de 1000 °C.

1.2.4.2.2.b. SPX

Quelques auteurs ont utilisé la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X [141, 170] en complément de la DRX qui n'avait pas donné de raies caractéristiques de borate d'aluminium sur leurs échantillons. L'énergie de liaison du niveau B 1s des alumines modifiées est indépendant de la charge en bore et donne une moyenne de $192,5 \pm 0,1$ eV. Cette valeur est incompatible avec le présence de B_2O_3 ou H_3BO_3 , ce qui est confirmé par la spectrométrie Raman. Cependant, la valeur obtenue pour le niveau B 1s du borate d'aluminium $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ étant de 192,5 eV, on peut présumer de la présence de cette phase en surface. Cette hypothèse devrait être confirmée par d'autres caractérisations. De plus, le modèle de Moulijn et Kerkhov [178], qui consiste en la présence de petites cristallites d'oxyde de bore intercalées dans la texture de l'alumine, a montré une bonne dispersion du bore dans l'alumine [141, 170], comme

cela avait été présumé auparavant [153]. Cucinieri-Colorio et al. [167], qui avaient détecté la phase B_2O_3 par DRX, ont bien entendu obtenu une énergie de liaison constante pour le niveau B 1s à 193,1 eV quelle que soit la quantité de bore. De plus, en recalculant le rapport atomique B / Al d'après les résultats SPX, ils ont trouvé, tout comme Murakami et al. [140], une augmentation de ce rapport en comparaison des analyses élémentaires. Ces derniers auteurs ont par ailleurs conclu à la présence de deux types de bore, les premiers appartenant à la phase classique B_2O_3 et les seconds étant inclus dans des agrégats dans lesquels le degré d'oxydation du bore est supposé inférieur à trois.

1.2.4.2.2.c. RMN

L'interaction quadripolaire due aux espèces BO_3 est grandement minimisée à l'aide d'un spectromètre fonctionnant à 600 MHz [128] qui permet de bien séparer les espèces BO_3 et BO_4 en deux pics fins. Ces deux pics bien définis ont été observés sur les échantillons stockés en contact avec l'air ambiant après leur calcination. Par contre, une fois que les échantillons ont été déshydratés à 500 °C sous air pendant 3 heures, le signal dû aux espèces BO_4 disparaît. Il est réobtenu si on remet l'échantillon à l'air. Cela montre que les espèces BO_4 sont changées réversiblement en BO_3 lors d'un processus de déshydratation-réhydratation. A cause de la grande instabilité des espèces BO_3 à l'air, il a été admis que les espèces BO_3 produites lors de la déshydratation sont des espèces très contraintes. A notre connaissance, une seule étude RPE a été effectuée par adsorption d'antraquinone sur des alumines boratées afin de mieux comprendre la géométrie de surface de l'alumine [162].

1.2.4.2.2.d. Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie IR a été aussi utilisée par quelques auteurs. L'addition de bore a induit l'apparition d'une nouvelle bande [135] à 3695 cm^{-1} due à des groupements hydroxyles liés au bore, en plus des bandes OH dues aux hydroxyles liés à l'alumine [91, 149]. L'addition de bore entraîne la diminution de l'intensité des bandes dues aux Al-OH jusqu'à leur complète disparition pour un rapport B / Al de 0,26, soit l'équivalent d'une monocouche [135] tandis que Buyevskaya et al. [154] ont trouvé une disparition quasi complète de ces bandes pour un rapport B / Al = 0,63 (4,8 MC). Ces derniers auteurs observent aussi une diminution de l'intensité due aux espèces B-OH qui restent néanmoins toujours détectables. Il fut déduit par Sibeijn et al. [135], d'après les résultats de spectroscopie infrarouge combinés à des mesures d'adsorption de pyridine, que le bore forme une monocouche de chaînes linéaires de B_2O_3 possédant des OH en bout de chaîne (Figure II-6). Bautista et al. [176] ont trouvé quant à eux une prédominance des espèces BO_3 bien que la quantité de BO_4 augmente avec l'addition de bore.

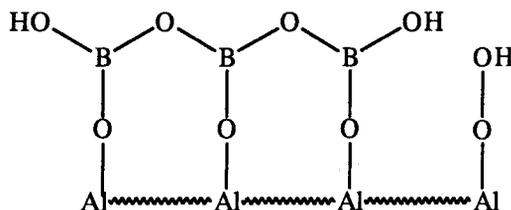


Figure II-6 : Modèle de surface de Sibeijn et al. [135]

I.2.5. Echantillons coprécipités

I.2.5.1. Synthèse

Au contraire de la méthode d'imprégnation, la méthode de coprécipitation a pour but d'obtenir un matériau mixte plus homogène. Dans tous les cas, les bore-alumines ont été obtenus par précipitation de nitrate d'aluminium avec de l'acide borique en présence d'ammoniaque [121, 157, 179 à 186].

I.2.5.2. Caractérisations

I.2.5.2.1. Surfaces spécifiques et porosité

Comme dans le cas des échantillons imprégnés sur boehmite, une augmentation [121, 181] ou une stabilisation [182] de la surface spécifique a été observée pour des teneurs intermédiaires en bore (en général entre $B / Al \sim 0$ et $B / Al \sim 0,20$). L'aire spécifique est trouvée maximale pour un rapport $B / Al = 0,10$ [121]. Pour tous les échantillons, l'examen de la distribution de taille des pores montre l'absence d'une répartition bimodale, ce qui indique que ces échantillons ne sont pas constitués d'un mélange de deux matériaux différents [121, 181, 185]. Tsai et al. [181] observent une diminution du diamètre de pore avec un diamètre de 40 Å pour l'alumine boratée au lieu de 80 Å pour l'alumine pure. La même tendance est notée par Chen et al. [183] avec une alumine pure possédant un diamètre moyen de pores de 174 Å qui diminue à une valeur moyenne de 65 Å dans le cas de l'oxyde mixte. Cependant, d'autres auteurs n'ont pas trouvé de modification du volume poreux avec l'introduction de bore [121]. De plus, le traitement hydrothermal d'alumines boratées conduit à la destruction de micropores et l'apparition de mésopores [181].

1.2.5.2.2. DRX

Tout comme dans le cas des échantillons imprégnés, les échantillons copécipités sont amorphes pour des températures de calcination relativement basses (500 °C) et jusqu'au moins $B / Al = 1$ [182]. En effet, les borates d'aluminium sont détectés pour des températures de calcination plutôt élevées (900-1000 °C) [121]. Peil et al. [121, 182] ont montré, pour une température de calcination de 500 °C, qu'aucun borate d'aluminium n'est détecté. Toutefois, une température de calcination de 1000 °C induit la formation de $A_2B + A_9B_2$ pour $0,14 < B / Al < 0,30$ et de A_2B for $0,50 < B / Al < 1$, ce qui est cohérent avec le diagramme de Gielisse et al. [150] (Figure II-5).

1.2.5.2.3. RMN

Peil et al. [121] ont aussi examiné leurs échantillons par spectroscopie de RMN du solide. Les échantillons calcinés à 500 °C présentent trois pics à environ 5, 30 et 65 ppm attribués respectivement par les auteurs à de l'aluminium octaédrique ($Al[OAl]_6$) et à de l'aluminium tétraédrique ($Al[OB]_4 + Al[OAl]_4$). En fait, le signal à 30 ppm est plutôt caractéristique d'aluminium pentaédrique et par conséquent l'interprétation des auteurs est sujette à débats. En effet, après calcination de ces échantillons à plus haute température (1000 °C), au moins deux nouveaux pics apparaissent aux environs de -10 et 40 ppm. En fait, Dupree et al. [187] ont synthétisé à 1000 °C A_9B_2 avec probablement A_2B et ont obtenu principalement 4 pics à -19, 6, 40 et 58 ppm attribués à $Al[OB]_6$, $Al[OAl]_6$, $Al[OB]_4$ and $Al[OAl]_4$. Ainsi, il est fortement probable que Peil et al. [121] n'ont pas obtenu de déplacement chimique sur leurs espèces $Al[OB]_x[OAl]_{4-x}$ quand on passe de 500 à 1000 °C mais tout simplement l'apparition de pics dus à des espèces $Al[OB]_4$ générées par les phases A_9B_2 et A_2B , en plus de l'aluminium résiduel de l'alumine. D'après l'interprétation que nous proposons, leurs résultats d'intégration de pics peuvent être rediscutés. Pour les échantillons calcinés à 500 °C, aucun changement significatif de la concentration relative des différentes espèces n'est observé tandis que pour ces mêmes échantillons calcinés à

1000 °C, la quantité relative des espèces $\text{Al}[\text{OB}]_4$ augmente jusque $\text{B} / \text{Al} = 0,6$ et se stabilise ensuite. Dans le même temps, une diminution de la quantité d'espèces aluminium tétraédrique est observée avec une stabilisation pour le même rapport $\text{B} / \text{Al} = 0,6$. Ce phénomène est aussi lié à l'apparition de borates d'aluminium dont les spectres de RMN montrent des intensités comparables pour les espèces $\text{Al}[\text{OB}]_4$ et $\text{Al}[\text{OB}]_6$ tandis que des alumines gamma, kappa ou alpha alumina donnent d'autres proportions [187]. Dans le cas de l'alumine gamma, les pics pour l'aluminium tétraédrique et octaédrique possèdent une intensité similaire. Ainsi, la diminution de la quantité des espèces $\text{Al}[\text{OB}]_4$ et la diminution de celle des espèces $\text{Al}[\text{OAl}]_6$ serait représentative de la création d'espèces borate d'aluminium, donnant une quantité maximum pour un rapport $\text{B} / \text{Al} \sim 0,6$. Cependant, il serait difficile d'essayer d'interpréter et de corréler des résultats quantitatifs et qualitatifs en RMN de l'aluminium et du bore puisque, jusqu'à présent, aucun auteur n'a élucidé le type de connections entre les diverses espèces dans les solides bore-alumines. Une récente technique de RMN, nommée REDOR [188, 189] permet cependant de déterminer les angles et les longueurs de liaisons entre les différentes espèces. Cette méthode a déjà été appliquée aux verres contenant bore et aluminium.

Peil et al. [121] ont utilisé une intégration directe des pics de BO_3 et BO_4 qui ne permet pas de s'affranchir de la perturbation quadripolaire importante sur les espèces BO_3 (en effet, l'interaction quadripolaire ne permet pas une intégration directe des pics pour obtenir des résultats quantitatifs d'autant plus que, comme nous allons le montrer sur nos solides, l'interaction quadripolaire dépend de la teneur en bore). Ils ont trouvé (Figure II-7) que, pour les échantillons calcinés à 500 °C, le rapport $\text{BO}_3 / \text{BO}_4$ diminue depuis $\text{B} / \text{Al} = 0$ jusqu'à 0,4 et ensuite se stabilise. Pour les échantillons calcinés à 1000 °C, ce rapport est nul jusque $\text{B} / \text{Al} = 0,1$ et atteint un maximum pour $\text{B} / \text{Al} \sim 0,3$ avant de diminuer puis de se stabiliser vers $\text{B} / \text{Al} = 0,5$. En fait, nous remarquons que lorsque les espèces trigonales de bore ne sont pas détectées, c'est de l'alumine gamma qui est obtenue tandis que l'apparition de cette espèce trigonale correspond à la diminution des pics de l'alumine gamma en DRX. Nous en concluons que c'est une preuve de l'insertion des espèces BO_3 dans le réseau de l'alumine, induisant sa dislocation, comme discuté précédemment. De plus, cela montre que les espèces BO_4

sont effectivement situées, du moins en partie, à la surface des solides comme présumé par certains auteurs [128].

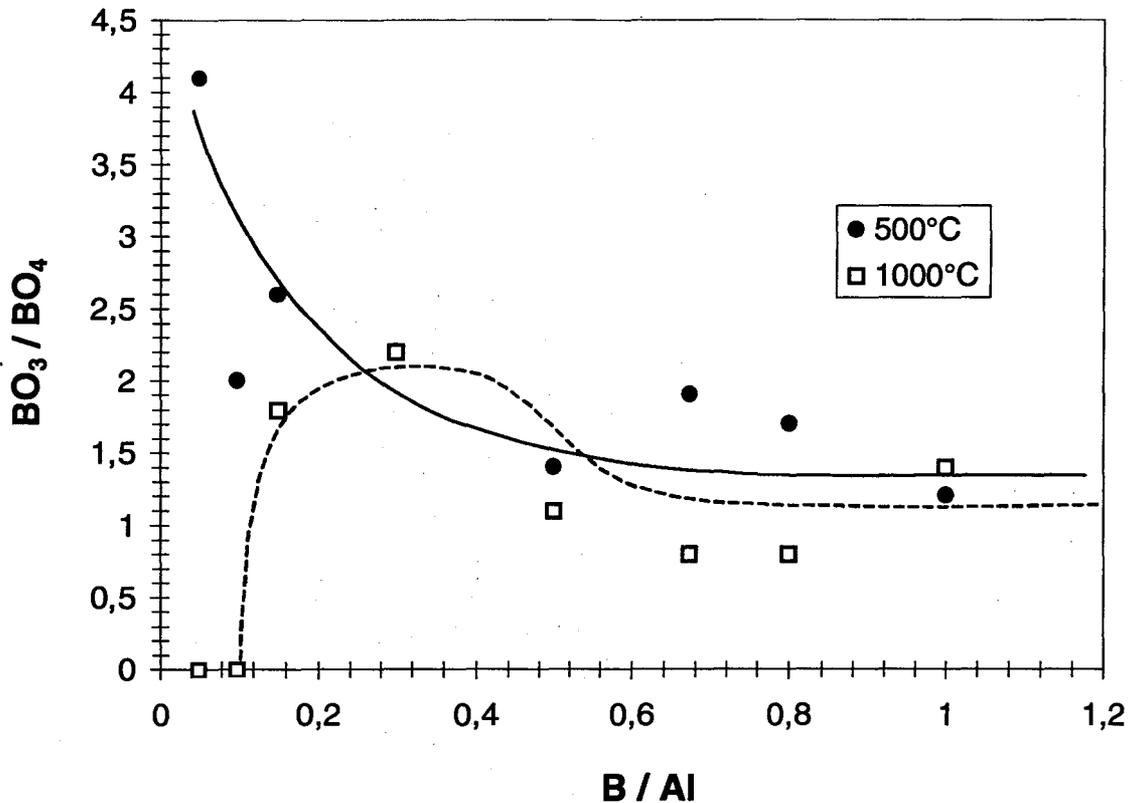


Figure II-7 : Evolution du rapport BO_3 / BO_4 déterminé par Peil et al. [121]

1.2.6. Echantillons obtenus par décomposition en phase vapeur (DPV)

1.2.6.1. Synthèse

Quelques auteurs ont utilisé la décomposition en phase vapeur afin d'obtenir une bonne dispersion du bore sur la surface de l'alumine. Cette méthode consiste à utiliser un flux de gaz comme $B(OEt)_3$ [151, 190], BF_3 , BBr_3 [192], BCl_3 [192], $BH_3 \cdot Me_2S$ [192], à différentes températures et / ou sous différents flux afin de contrôler la quantité de bore déposée. Comme les derniers précurseurs cités contiennent d'autres éléments que le bore, les résultats obtenus sur ceux-ci ne seront pas discutés. Cependant certains de ces solides ont un comportement "superacide" [191].

1.2.6.2. Caractérisations

Le but des études effectuées sur ces catalyseurs a été essentiellement de les comparer avec des catalyseurs imprégnés. Nous discuterons de ces catalyseurs principalement en terme d'acidité dans le paragraphe 1.2.8.2 p 128. Cependant le résultat marquant de cette méthode de préparation est une meilleure dispersion du bore par rapport à celle observée sur les catalyseurs imprégnés.

1.2.7. Autres méthodes de synthèse : composés mixtes

1.2.7.1. Synthèse

La méthode sol-gel consiste en l'hydrolyse d'alcoolates de bore et d'aluminium afin d'obtenir un oxyde mixte [184, 193 à 195]. Quelques catalyseurs ont été obtenus par malaxage de la pseudo-boehmite avec H_3BO_3 dans un four à 600 °C avant de les extruder [122, 196] et nous considérerons que cette procédure est à peu près équivalente à la méthode d'imprégnation. Une méthode très originale de préparation a été effectuée en mélangeant du nitrate d'aluminium avec de l'acide borique en présence d'un agent réducteur, le glycérol [197, 198] (des études précédentes avaient été faites pour préparer de l'alumine seule en utilisant cette fois ci l'acide tartrique comme agent réducteur [199, 200]). Enfin, citons la synthèse à l'état solide des B - Al_2O_3 à partir de mélange des oxydes Al_2O_3 et B_2O_3 [201].

1.2.7.2. Caractérisations

1.2.7.2.1. Surfaces spécifiques et porosité

Le malaxage [122] donne une augmentation de la surface spécifique qui est maximale pour le rapport B / Al = 0,04. Parmi toutes les méthodes de préparation étudiées, seul le malaxage d'une pseudo-boehmite donne lieu à une distribution bimodale de pores dans la zone des mésopores [122]. Cependant, après extrusion de

la pâte obtenue, une distribution monomodale est retrouvée. La méthode de préparation avec le nitrate d'aluminium, l'acide borique et un agent réducteur [197] donne une courbe de distribution en taille de pores avec une forme de type zéolitique et dont le maximum est centré sur un très petit diamètre de pores (12 - 18 Å). L'absence de distribution bimodale indique l'absence de deux phases distinctes comme cela est observé en général pour toutes les méthodes de préparation.

1.2.7.2.2. DRX

Comme nous l'avons vu pour la plupart des méthodes de préparation, la DRX permet de constater que les échantillons sont plutôt amorphes pour les faibles teneurs de bore [122, 197]. En fait, les borates d'aluminium cristallisés sont détectés surtout pour les échantillons préparés par coprécipitation ou par la méthode sol-gel et calcinés à haute température (900-1000 °C) [122, 193, 194] et aussi pour les réactions en phase solide [201]. Dubois et al. [122] ont trouvé uniquement A_9B_2 pour $0,018 < B / Al < 0,10$ et $A_9B_2 + A_2B$ pour $B / Al = 0,10$ pour leurs échantillons préparés par malaxage et calcinés à 900 °C. Cette différence de comportement entre les basses et les hautes températures peut être expliquée en examinant le diagramme de phases (Figure II-5). En effet, comme un état partiellement liquide est obtenu au-dessus de 1035 °C dans la zone entre A_9B_2 et A_2B , il peut facilement conduire à une phase bien ou partiellement cristallisée lorsque l'on refroidit le système. L'analyse thermique différentielle [122] montre un pic exothermique à 900 °C, caractéristique de la phase A_2B (comme cela a été aussi observé pour les échantillons coprécipités [121]) qui se décompose pour donner la phase A_9B_2 à 1030 °C [176, 193, 194]. Cette relativement haute température est la raison pour laquelle la phase A_2B est prédominante en DRX [121], parce que la cristallisation de A_9B_2 a seulement commencé à la température de calcination employée. De plus, le procédé de formation de la phase A_9B_2 par préparation sol-gel [194] est supposé passer tout d'abord par des gels $AlO(OH)$ avec substitution par des B^{3+} qui conduit à un état amorphe donnant après calcination une structure spinelle Al-B mal cristallisée vers 870 °C, et ensuite A_9B_2 à 1000 °C, ce qui est en bon accord avec d'autres résultats [121].

1.2.7.2.3. RMN

Bien que d'autres auteurs aient suggéré que les espèces BO_4 sont situées en surface, Dubois et al. [122] ont attribué la présence de BO_4 dans leurs solides à une dissolution du bore dans l'alumine. Toutefois, comme ils n'ont pas utilisé le test d'hydratation-déshydratation, cette conclusion demande vérification.

1.2.7.2.4. Spectroscopie infrarouge

Par transmission infrarouge, Delmastro et al. [197] ont détecté des octaèdres AlO_6 dans l'alumine pure grâce à la présence de deux bandes non résolues [202] vers 680 cm^{-1} et 580 cm^{-1} . L'absence de bandes dans la région $900\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ indique l'absence de tétraèdres AlO_4 . L'addition de bore induit l'apparition de nouvelles bandes. Premièrement, une nouvelle bande [197] vers 3695 cm^{-1} , due aux groupements OH liés au bore est observée comme dans le cas des échantillons imprégnés [135]. Ensuite, en augmentant encore la quantité de bore introduite, des bandes dans la région $1250\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ voient leur intensité croître linéairement avec l'ajout de bore. Ces bandes, dues aux espèces BO_3 , sont aussi observées par Dubois et al. [122] dans la région $1200\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$. Les espèces BO_4 tétraédriques, aussi observées par Dubois et al. [122], pourraient être responsable des épaulements [132, 133] vers 1050 et 900 cm^{-1} . En comparant des intensités expérimentales relatives des espèces BO_4 et BO_3 dans borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ qui présente la même quantité de ces deux espèces, les auteurs ont conclu que leurs solides présenteraient une prédominance des espèces BO_3 sur les espèces BO_4 .

1.2.7.3. Texture

Dubois et al. [122] ont trouvé que la résistance à l'écrasement des aluminés boratés préparés par imprégnation est préservée lors d'imprégnations ultérieures sur ce support au contraire d'une alumine seule qui présente des craquelures lors d'une imprégnation [203 à 205]. Une des explications vient du fait que le bore est facilement

extrait du support à l'aide d'eau chaude [140, 160, 175]. Il a été trouvé que pratiquement 100% du bore peut être soluble dans l'eau suivant l'échantillon étudié. Ainsi, lorsque l'on imprègne des supports bore-alumine, le bore migre tout simplement d'une place à une autre sur l'alumine. C'est pourquoi Dubois et al. n'ont pas hésité à qualifier les solides B - Al₂O₃ de "matériaux intelligents" à cause de leur faculté à se réparer eux-mêmes par migration du bore.

I.2.8. Acidité

I.2.8.1. Composés mixtes ("sol-gel", malaxage, coprécipitation)

Tanabe [206] a proposé une règle empirique pour prédire l'existence et le type d'acidité dans des systèmes composés d'oxydes mixtes. Cette hypothèse est basée sur l'idée que la génération de sites acides est due à un excès local de charges dans le composé mixte. Le modèle structural est construit autour de deux postulats. Premièrement, la coordination de chaque cation reste la même dans l'oxyde mixte que celle généralement observée dans les oxydes seuls correspondant. Deuxièmement, les anions, ici des anions oxygène, dans le composé mixte adoptent la coordination de l'oxyde majoritaire dans le mélange. Dans le cas présent, nous allons fixer le composant majoritaire comme étant l'alumine et ainsi les espèces oxygène vont adopter un environnement moyen tétraédrique quelle que soit la quantité de B₂O₃ du système mixte. En effet, si l'on considère que six liaisons sont formées autour d'un aluminium et que l'on conserve la stœchiométrie Al₂O₃, chaque oxygène doit avoir un environnement local de quatre aluminiums (**Figure II-8** où chaque oxygène voit sa charge partagée en quatre).

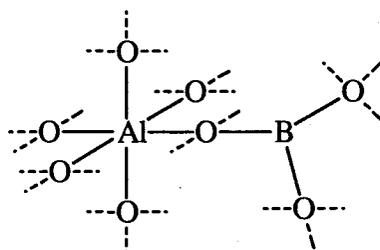


Figure II-8 : Modèle de Tanabe [206] appliqué aux bore-alumine

Nous pourrions aussi considérer les aluminiums tétraédriques. Cependant, les solides sont plutôt amorphes ou alors constitués d'un alumine gamma peu cristallisée (2 sites octaédriques pour un site tétraédrique plus de l'aluminium pentaédrique comme on le voit en RMN). Ainsi, la discussion sera essentiellement centrée autour des aluminiums octaédriques, comme cette hypothèse a déjà été retenue par d'autres auteurs [207]. En fait, la représentation proposée par Tanabe est une description moyenne globale du système où un aluminium est à proximité de quatre oxygènes.

La coordination du bore est de 3 comme dans B_2O_3 , mais chaque oxygène autour du bore est entouré de quatre cations. En effet, le bore est minoritaire, les oxygènes se comportent comme dans l'alumine pure. Ensuite, les trois charges positives de B^{3+} sont partagées sur trois liaisons et les deux charges négatives de chaque oxygène lié à un bore sont partagées sur quatre liaisons. On obtient donc une différence de distribution de charge sur une liaison B-O de $(3 / 3 +) + (2 / 4 -) = (1 / 2 +)$, ce qui induit une **augmentation** de l'acidité de Lewis dans le solide mixte B - Al_2O_3 lorsqu'on le compare avec chaque oxyde pris séparément.

Peil et al. [121, 182] (échantillons coprécipités) ont utilisé la méthode de Benesi [208, 209] basée sur l'adsorption d'indicateurs colorés. Si l'indicateur donne la couleur relative à sa forme acide, l'échantillon examiné possède des sites acides d'une force de Hammet (H_o) au plus égale à celle de l'indicateur adsorbé. L'analyse quantitative est effectuée par le titrage des indicateurs acides adsorbés avec une solution de n-butylamine et la valeur retenue est la valeur pour le nombre total de sites possédant un $H_o \leq + 1,5$ [210]. La force des sites acides les plus forts est trouvée pour une force H_o entre - 3,3 et - 8,7, la valeur de - 8,7 étant atteinte très rapidement pour un rapport B / Al = 0,14. Ils ont montré un effet prononcé de l'introduction du bore sur la force relative des sites acides (Figure II-9).

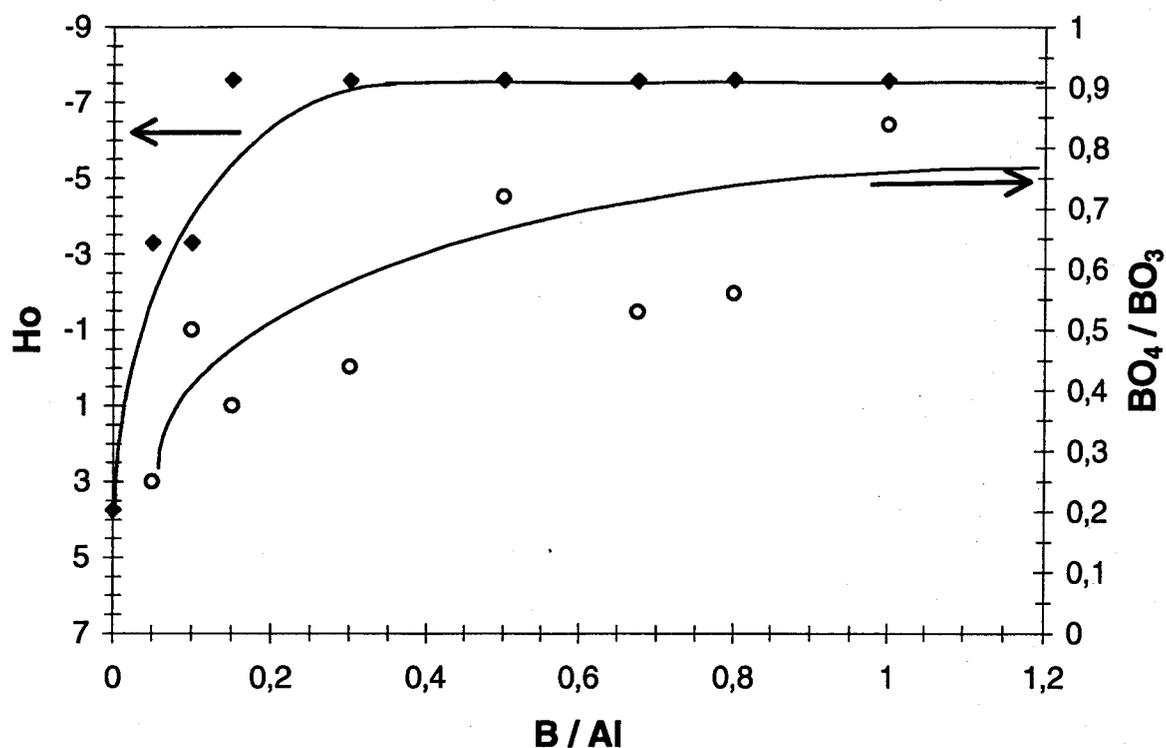


Figure II-9 : Evolution de l'acidité Ho et du rapport BO_4 / BO_3 déterminés par Peil et al. [121, 182]

En effet, l'acidité augmente très fortement lorsque l'on compare l'alumine pure et l'alumine boratée avec un rapport $B / Al = 0,15$ et ensuite se stabilise lorsque la quantité de bore augmente. Sur la **Figure II-9** est aussi reportée la relation entre le rapport BO_4 / BO_3 obtenu par RMN en fonction du rapport nominal B / Al . Peil et al. ont déduit d'après cette courbe que l'acidité est liée à la présence des espèces BO_4 . Cependant, la validité de leurs données quantitatives obtenues par RMN est limitée par les interactions quadripolaires comme nous l'avons dit précédemment. Par ailleurs, une proportion de bore dissout dans la matrice d'alumine peut être présente dans la matrice même, sous forme BO_4 et donc peut ne pas participer au comportement acide des solides. Malheureusement, ceci n'a pas été vérifié dans la présente étude.

Wang et al. [179] ont utilisé la thermo-désorption programmée de NH_3 pour caractériser des échantillons copécipités. Comme pour Peil et al. [121], leur méthode n'est pas adaptée pour distinguer l'acidité de Lewis de l'acidité de Brønsted. Ils ont trouvé une acidité totale sur les bore-alumines supérieure à celle trouvée sur des

phosphore-alumines (**Figure II-10**) mais ils n'ont pas fourni de données sur les proportions relatives de BO_3 et BO_4 .

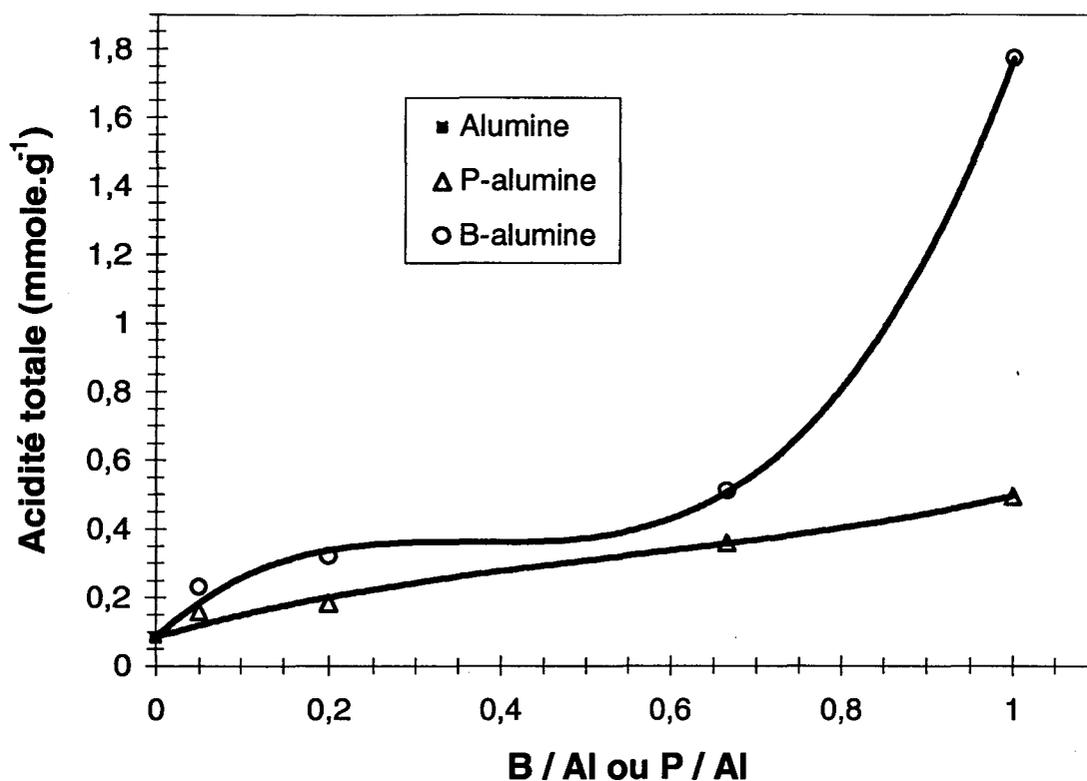


Figure II-10 : Comparaison entre l'acidité induite par le bore et l'acidité induite par le phosphore (Wang et al. [179])

L'adsorption de pyridine fut employée par Delmastro et al. [197]. Ils ont trouvé que l'acidité de Lewis des B - Al_2O_3 n'est pas plus grande que celle d'une alumine pure amorphe. Ils attribuent ce fait à la relative absence de BO_4 qui pourrait se comporter comme un site de Lewis fort. Cependant, cette hypothèse est exclue par l'analyse combinée de la RMN et de mesures d'acidité sur des catalyseurs imprégnés (dans le **II.2.8.3 p 132**). Leur seconde hypothèse expliquant la diminution de l'acidité de Lewis après ajout de bore semble être plus probable. En effet, si l'on considère que l'addition de bore empêche la formation d'aluminium tétraédrique d'après leurs résultats de spectroscopie infrarouge, l'espèce prédominante est l'aluminium octaédrique qui, une fois exposée à la surface, contrairement aux espèces aluminium tétraédrique, agit comme un acide de Lewis plutôt faible.

I.2.8.2. Oxyde de bore déposé (imprégnation, DPV)

Sato et al. [151] ont effectué une étude assez complète sur des catalyseurs préparés par imprégnation et par DPV. Premièrement, ils ont déterminé H_o comme étant supérieur ou égal à - 8,2 dans le cas des échantillons pour lesquels $B_2O_3 \leq 12 \%$ et $H_o \geq -3,0$ pour $B_2O_3 \geq 3 \%$ [151, 216]. Par thermodésorption programmée [128], le type, la force et la quantité de sites acides sont précisés. Ils ont comparé les profils de TPD de la 2,6-DMP qui s'adsorbe sur les sites acides de Brønsted avec ceux de la 3,5-DMP qui s'adsorbe aussi bien sur les sites acides de Brønsted que sur les sites acides de Lewis. La quantité de sites acides de Lewis est maximale pour 3% en B_2O_3 et diminue légèrement avec l'ajout ultérieur de bore. D'un autre côté, la quantité de sites acides de Brønsted augmente linéairement avec la quantité de bore. Les résultats de Sato et al. [128] sont reportés sur la **Figure II-11** recalculés en terme de % de BO_4 et BO_3 (déterminés par RMN) et les acidités sont présentées en termes de % d'acidité de Brønsted et % d'acidité de Lewis.

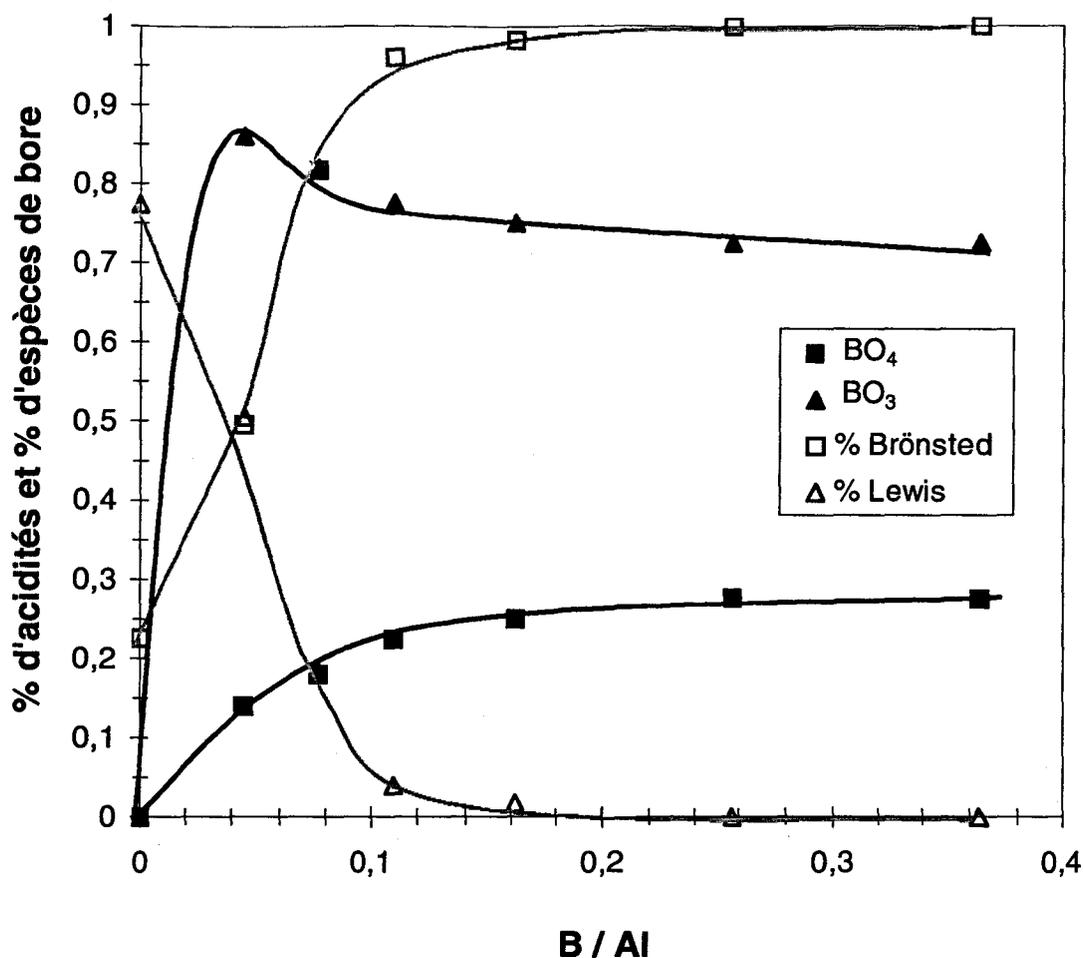


Figure II-11 : Quantités relatives de BO_3 , BO_4 , acidité de Lewis et acidité de Brønsted recalculés d'après Sato et al. [128]

Nous remarquons sur cette figure que le pourcentage d'acidité de Brønsted augmente très rapidement jusque 100 % pour $\text{B} / \text{Al} \sim 0,2$. Après dégazage à 400 °C et 450 °C (Figure II-12), on détecte la présence de sites acides de Brønsted forts dont le pourcentage atteint un maximum pour $\text{B} / \text{Al} \sim 0,15$. Cette augmentation est liée à l'augmentation du pourcentage d'espèces BO_4 . Ainsi, comme l'ont déduit les auteurs, la présence de sites acides forts de Brønsted est due pour $\text{B} / \text{Al} < 0,15$ à la création d'espèces BO_4 .

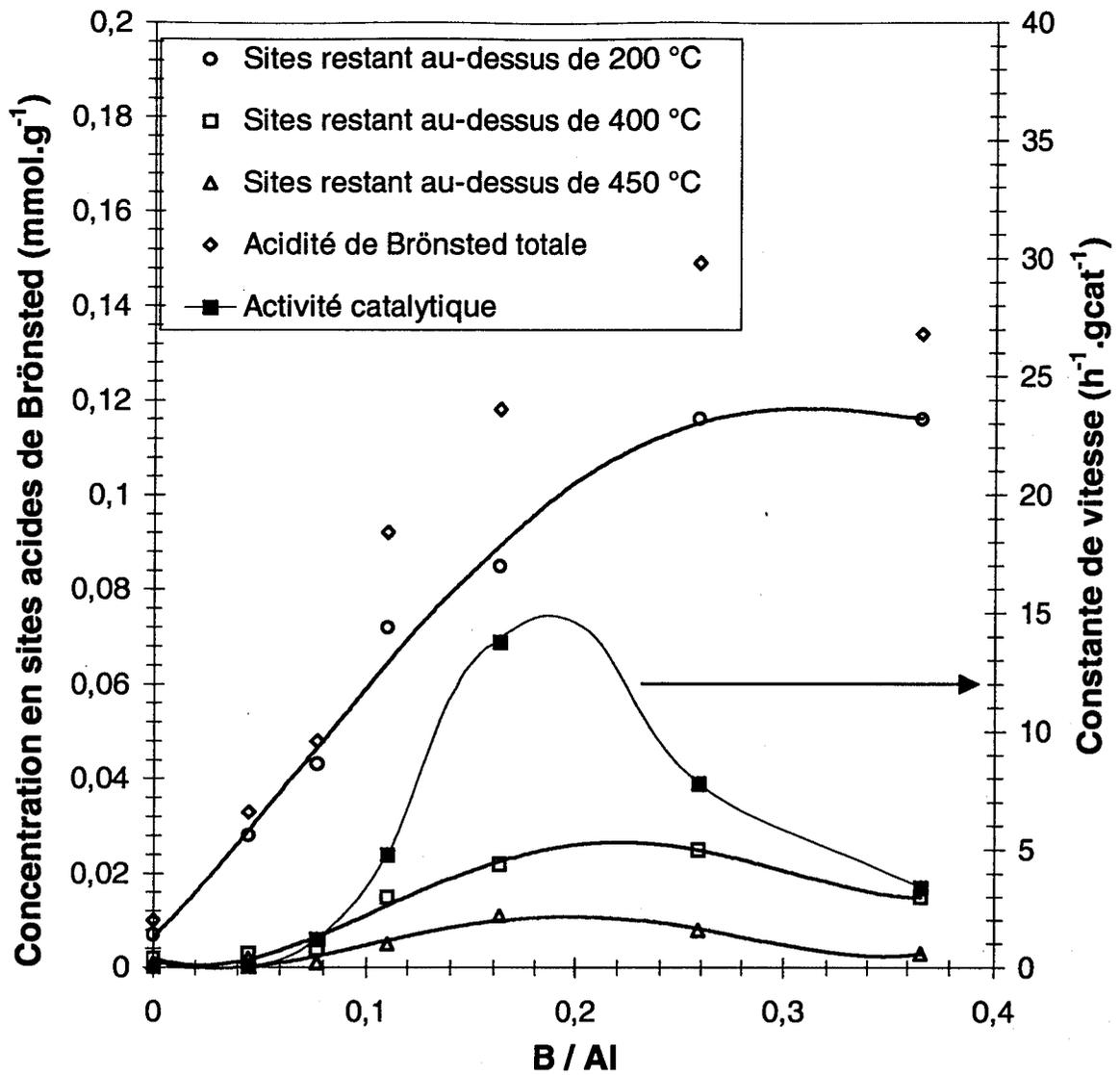


Figure II-12 : Activité en isomérisation du but-1-ène et distribution en sites acides de Brønsted

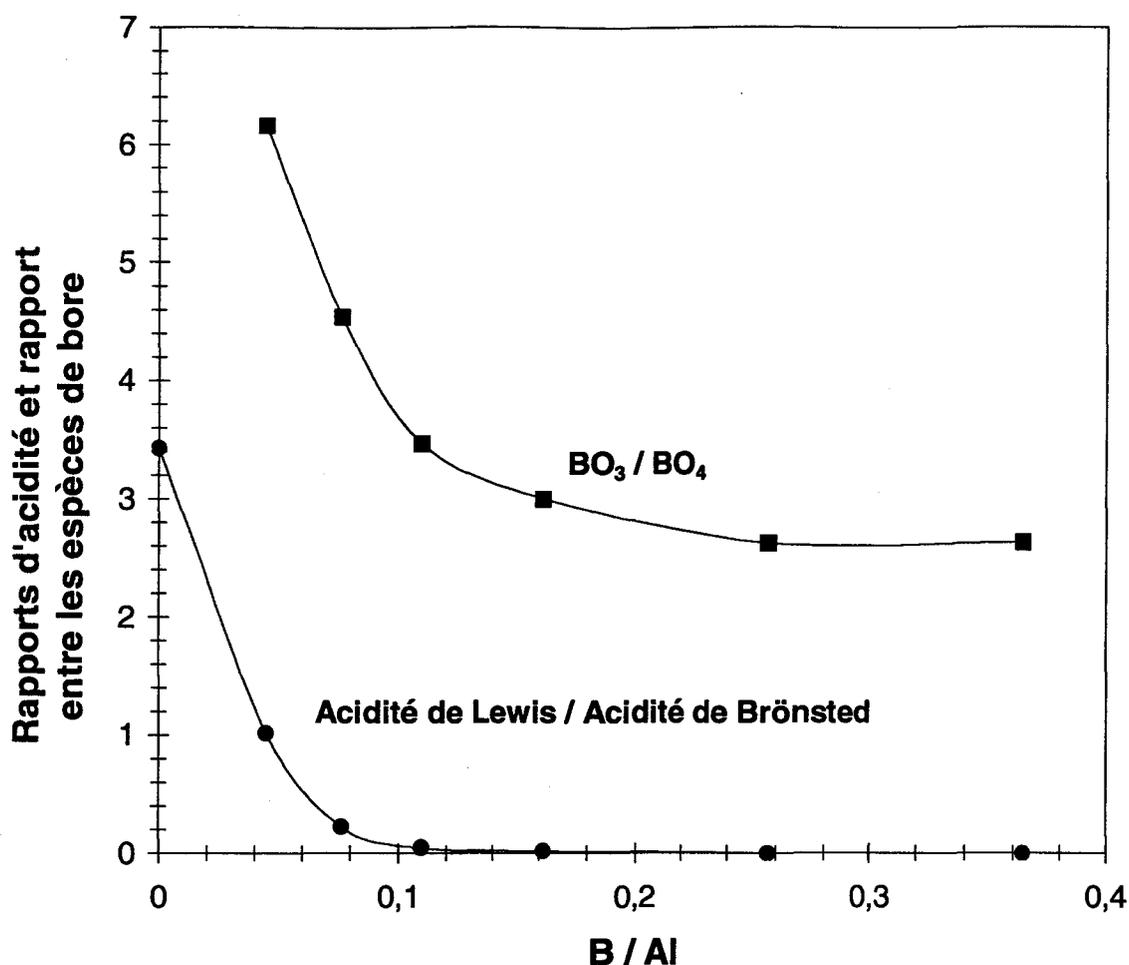


Figure II-13 : Evolution des rapports BO_3 / BO_4 et des acidités de Lewis / Brönsted en fonction du rapport B / Al

Ceci est plus évident si l'on reporte le rapport BO_3 / BO_4 en fonction du rapport % d'acidité de Lewis sur % d'acidité de Brönsted (**Figure II-13**). En effet, les deux courbes diminuent pour atteindre une valeur constante pour $B / Al \sim 0,15 \sim 0,20$. Ces résultats sont en accord avec ceux de Sibeijn et al. [135] et Buyreskaya et al. [154] qui ont présumé que l'imprégnation de bore induit un recouvrement de la surface d' Al_2O_3 . Le bore se lierait sur les sites hydroxyles de surface, en masquant les sites de Lewis de l'alumine. En effet, Sibeijn et al. [135] ont détecté de l'acidité de Brönsted sur leurs catalyseurs hydratés à 423 K (absorbance à 1540 cm^{-1}). Cependant, la calcination induit la disparition des sites acides de Brönsted et ils attribuent ce phénomène à la condensation de deux B-OH appartenant à des espèces trigonales BO_3 avec élimination d'une molécule d'eau. Cependant, comme Sato et al. [128] ont mis en

évidence un procédé d'hydratation-déshydratation des espèces BO_3 par spectroscopie de RMN du solide, nous ne pouvons pas exclure un procédé de déshydratation des espèces de bore tétraogonales, alors que le modèle de Sibeijn et al. [135] ne présente que les espèces de bore trigonales (ce point n'ayant pas été vérifié par ces auteurs). De plus, Buyevskaya et al. [154] ont utilisé la réaction d'échange H-D sur le propane (C_3D_8) avec les groupements OH de surface. L'échange est réalisé sur l'alumine avec la formation de $\text{C}_3\text{D}_7\text{H}$ mais ne se produit pas sur leurs catalyseurs fortement dopés au bore, ce qui indique que les groupements OH de l'alumine sont recouverts ou consommés par des espèces oxo-borées. De plus, ils ont aussi observé, par spectroscopie infrarouge, la quasi élimination des bandes OH de l'alumine après addition d'une grande quantité de bore. L'analyse thermique différentielle avec l'ammoniaque et la pyridine a été utilisée par Colorio et al. [165, 166, 190]. Ils ont trouvé un nombre de sites acides forts à peu près constant jusque $\text{B} / \text{Al} = 0,37$ et beaucoup plus grand pour le catalyseur avec un rapport $\text{B} / \text{Al} = 0,63$. La thermo-désorption programmée, effectuée par Curtin et al. [153, 169], a permis de trouver une augmentation de la quantité totale de sites acides jusqu'au rapport B / Al le plus grand étudié (0,37). Cette augmentation est due aux sites faibles et de force intermédiaire. En effet, la quantité de sites acides forts est constante sauf pour l'échantillon à 20 % en B_2O_3 pour lequel elle augmente significativement. Izumi et al. [112] ont trouvé principalement de l'acidité de Brønsted sur leurs solides avec une diminution rapide de l'acidité de Lewis avec l'introduction de bore. Le maximum d'acidité de Brønsted est trouvé pour $\text{B} / \text{Al} \sim 0,26$. Ramírez et al. [173] ont trouvé une acidité maximale pour un rapport B / Al de seulement 0,02 et ont attribué l'augmentation de l'acidité à la condensation de H_3BO_3 sur la surface du support d'alumine et à la formation consécutive de liaisons Al-O-B.

1.2.8.3. Modèle proposé pour les oxydes de bore déposés sur alumine

A l'examen de tous les résultats de la littérature précédemment citée, nous proposons le modèle suivant pour l'acidité de surface des échantillons préparés par imprégnation et DPV.

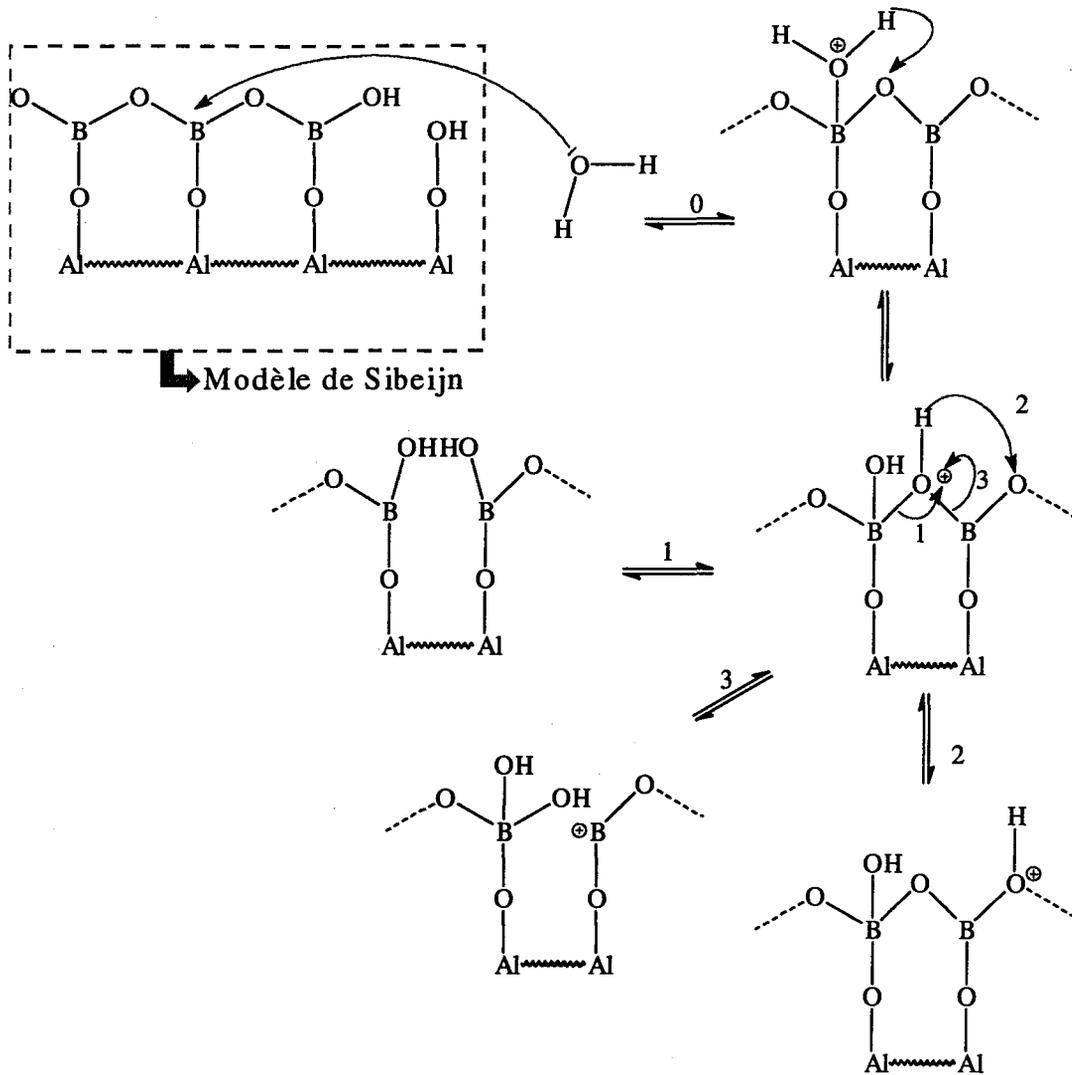


Figure II-14 : Modèle proposé pour l'acidité des bore-alumines dans le cas du bore déposé sur l'alumine

Sur la **Figure II-14**, nous avons représenté schématiquement l'état de surface du catalyseur après calcination d'après le modèle de Sibeijn et al. [135]. Nous postulons que les espèces BO_3 possèdent au moins une faible acidité de Lewis (orbitale 2p libre) et en présence de vapeur d'eau, la réaction équilibrée 0 se produit. Un ion H^+ peut ainsi être transféré sur un oxygène de pont proche. A partir de ce moment, il y a trois possibilités. La voie 1 conduit à une rupture dans la couche de BO_3 , en créant deux espèces $\text{BO}_2(\text{OH})$ qui peuvent se recondenser comme l'ont décrit Sibeijn et al. [135]. La voie 2 consiste en un second transfert de l'ion H^+ sur l'oxygène ponté le plus proche et ainsi de suite, à condition que la longueur de la couche de BO_3 soit suffisante, c'est-

à-dire pour des quantités de bore assez élevées. La voie 2 explique la formation des espèces tétraogonales BO_4 observées par Sato et al. [128] et Peil et al. [121], qui sont en fait des espèces $\text{BO}_3(\text{OH})$, ainsi que la formation des acidités de Brønsted fortes et faibles. En effet, par analogie avec l'acide borique, les espèces $\text{BO}_3(\text{OH})$ sont présumées se comporter comme des sites de Brønsted faibles. D'après nous, l'acidité forte de Brønsted est générée par des ions H^+ très mobiles à travers les oxygènes de pontage du réseau polymérique d'espèces BO_3 . De plus, la distribution entre sites acides de Brønsted plus ou moins forts observée par Sato al. [128] pourrait être expliquée par la présence de chaînes de BO_3 de longueur variable. Plus la chaîne est longue, plus grande est la probabilité pour un H^+ mobile de se déplacer sur le réseau polymérique de BO_3 et plus faible est la probabilité pour cet H^+ d'être impliqué dans un procédé d'abstraction d'eau pendant le procédé de déshydratation. Ainsi, l'acidité de Brønsted serait maximale près d'un recouvrement en monocouche. Elle diminuerait ensuite à cause de l'empilement d'espèces BO_3 (formation de B_2O_3) induisant une plus faible mobilité des espèces H^+ due à l'implication de l'hydroxyle d'un groupement $\text{BO}_3(\text{OH})$ pour la condensation d'une espèce BO_3 de la même manière que cela se produit sur les groupements hydroxyles de l'alumine. Ainsi, Sato et al. [128] ont trouvé une concentration maximale de sites acides de Brønsted entre 12 % et 15 % en B_2O_3 . En considérant l'aire spécifique de l'alumine utilisée par Sato et al. pour l'imprégnation qui est de $203 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, la monocouche est atteinte pour 14 % en B_2O_3 ce qui correspond effectivement à la quantité maximum observée de sites acides de Brønsted. A ce niveau de la discussion, nous pouvons formuler une remarque sur le modèle de Sibeijn et al. [135]. En effet, ils ont utilisé une alumine de $209 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et la spectroscopie infrarouge leur a indiqué la disparition totale des groupements hydroxyles de surface de l'alumine entre 5 et 10 % de B_2O_3 ce qui est inférieur à la quantité nécessaire pour atteindre la monocouche (14 % en B_2O_3). Cela signifie que le vrai comportement du solide n'est pas aussi simple que celui qu'ils ont proposé. Il semble qu'il n'y ait pas un groupement hydroxyle de surface de l'alumine pour un triangle de BO_3 et que des BO_3 soient reliés ensemble depuis un ou plusieurs OH de l'alumine comme point de départ. Ainsi, on suppose que l'adsorption d'un BO_3 sur un OH de surface de l'alumine est le point de départ de la condensation d'une phase de type B_2O_3 qui peut recouvrir l'alumine, sans forcément interagir complètement avec tous les hydroxyles de surface

de l'alumine qu'elle recouvre. Cette hypothèse est étayée par les mesures de Sibeijn et al. [135] qui ont mesuré le nombre de sites de Lewis en utilisant l'adsorption de pyridine. En effet, la quantité de sites de Lewis reste constante entre 0 et 10 % de B_2O_3 , ce qui ne serait pas le cas s'il n'y avait pas de sites de Lewis restant sur l'alumine.

Dans un second point, après que la quantité de sites acides de Brønsted observée par Sato et al. [128] soit atteinte, c'est-à-dire lorsque la monocouche de B_2O_3 est formée, elle reste constante avec une addition ultérieure de bore. Ceci est évidemment dû au fait que la surface de la couche de bore est presque constante et que l'eau "voit" toujours le même nombre de sites de bore où elle peut s'adsorber et ainsi elle sature la couche de bore de la même façon que sur une monocouche. Sato et al. [128] ont observé une augmentation linéaire de la concentration en BO_4 , et même après l'obtention de la monocouche. La raison de ce phénomène est simple si l'on considère que quand la monocouche est atteinte, il reste une petite quantité d'espèces $BO_2(OH)$ à la fin des espèces polymériques de bore mais surtout des espèces tétraédriques $BO_3(OH)$ sur lesquelles une nouvelle condensation peut se produire. Ces espèces restent tétraédriques après la condensation et de nouvelles espèces de bore tétraédriques sont formées sur la seconde couche de BO_3 , induisant une augmentation linéaire de la quantité d'espèces BO_4 dans le solide. Colorio et al. [165] ont trouvé par TG-ATD que les solides B - Al_2O_3 adsorbent réversiblement de l'eau et Sato et al. [128] ont mis en évidence un processus d'hydratation-déshydratation des espèces BO_3 sur l'un de leurs échantillons (MAS-NMR) mais ils n'ont pas précisé la teneur de bore de l'échantillon étudié. Cet échantillon devait être relativement pauvre en bore. En effet, si notre hypothèse est correcte, après que la monocouche soit complète, des espèces BO_4 sont incluses entre l'alumine et la seconde couche de la phase de type B_2O_3 (qui serait responsable de l'apparition de la phase B_2O_3 observée en DRX par de nombreux auteurs pour des teneurs assez fortes en bore). Ces entités ne sont pas accessibles à l'eau et ainsi, elles ne peuvent être impliquées dans un processus d'hydratation-déshydratation. Leur quantité pourrait être vérifiée par RMN. Dans un dernier point, notre modèle explique aussi pourquoi une courbe en volcan est observée par Sato et al. [128], pour qui la concentration en sites acides forts de Brønsted est maximale entre 10 et 15 % de B_2O_3 (c'est-à-dire pour la quantité correspondant à la monocouche). En

effet, quand la seconde couche de bore est formée, des oxygènes de surface sont impliqués dans de nouvelles liaisons et la probabilité pour qu'un H^+ mobile se déplace sur la surface diminue. Ainsi, des nouvelles espèces $BO_3(OH)$, facilement déshydratables, pourraient être créées sur la première couche d'oxyde de bore. Ceci est corrélé avec les résultats de Sato et al. [151] qui ont observé par MEB que leur alumine à 25 % en B_2O_3 préparée par la méthode d'imprégnation donne des cristallites de B_2O_3 . D'autre part, une meilleure activité pour la même teneur en B_2O_3 est trouvée sur les catalyseurs préparés par DPV qui eux présentent une bonne dispersion du B_2O_3 sur l'alumine. Une seconde explication pour la décroissance dans la concentration des sites acides forts de Brønsted pourrait être que la mobilité de H^+ est effective sur les oxygènes pontés des Al-O-B-O mais pas sur les oxygènes pontés des B-O-B-O. Ainsi, l'alumine permet de donner des sites acides de Brønsted forts que l'acide borique seul ne permet pas.

De plus, ce modèle peut aussi expliquer la possibilité de retirer une partie du bore dans de l'eau chaude. En effet, l'hydratation peut se produire sur deux BO_3 appartenant au même ruban, mais entre ces deux BO_3 , aucune liaison Al-O-B n'existe. Ainsi, le ruban est libéré de la surface de l'alumine et peut être éliminé par lavage à l'eau. Dans le cas d'une imprégnation à sec, ce ruban est déplacé et peut se réadsorber lors du séchage, ce qui précise le processus d'auto-réparation des solides B - Al_2O_3 par migration du bore, observé par Dubois et al. [175].

La voie 3 semble, quant à elle, peut probable ou alors donnerait naissance à des espèces extrêmement réactives qui possèderaient une durée de vie négligeable.

I.2.9. Réactions étudiées en présence de catalyseurs B - Al_2O_3

A cause de l'absence de propriétés redox des bore-alumines, l'activité est déterminée par les propriétés acido-basiques de surface. De nombreuses réactions ont été étudiées sur les bore-alumines, elles sont reportées dans le **Tableau II-2** qui donne aussi le rapport B / Al correspondant au maximum d'activité.

Réaction	Voie de synthèse	B / Al optimal	Référence
Réarrangement de Beckmann de l'oxime de la cyclohexanone	DPV	~ 0,39	[151]
	Imp	~ 0,46	
Réarrangement de Beckmann de l'oxime de la cyclohexanone	Imp	Au moins 0,37	[153]
Réarrangement de Beckmann de l'oxime de la cyclohexanone	DPV	0,39	[216]
	Imp	0,34	
Réarrangement de Beckmann de l'oxime de la cyclohexanone	Cop	Non précisé	[215]
Réarrangement de Beckmann de l'oxime de la cyclohexanone	Imp	Non précisé	[160]
Réarrangement de Beckmann de l'oxime de la cyclohexanone	Imp	Non précisé	[169]
Réarrangement de Beckmann de l'oxime de la cyclohexanone	Imp	Non précisé	[161]
Déshydratation du méthanol	Cop	$0,25 < (B / Al)_{opt} < 1$	[197]
Déshydratation du propan-2-ol	Cop	~ 0,5	[121]
Déshydratation du propan-2-ol	Cop	Non précisé	[179]
Déshydratation du butanol	Imp	Non précisé	[174]
ODH du propane	Imp	Non précisé	[154]
Oxydation de l'éthane	Imp	Stable près de $B / Al = 0,37$	[165]
Oxydation de l'éthane	Imp	0,49 sur alumine non poreuse et non précisé sur alumine poreuse	[167]
Oxydation de l'éthane	Imp	0,79 (acétaldéhyde)	[140]
Oxydation de l'éthane	Imp	~ 0,49	[190]
	DPV	au moins 0,63	

Isomérisation du but-1-ène	Imp	~ 0,24	[128]
Craquage du cumène	Imp	Non précisé	[174]
Isomérisation du m-xylène	DPV et Imp	0,20	[216]
Isomérisation du m-xylène	Imp	Non précisé	[112]
“Disproportionation” du toluène	Imp	0,26	[211]
Transalkylation de composés aromatiques	Non précisé	Non précisé	[221]
“Disproportionation” du toluène	Imp	0,26	[112]
Isomérisation de l'o-xylène	Imp	Non précisé	[112]
“Hydroconversion” du n-octane	Cop	Non précisé	[182]

Tableau II-2 : Différentes réactions effectuées sur des solides B – Al₂O₃ et le rapport B / Al correspondant au maximum d'activité (Imp = imprégné, Cop = coprécipité)

I.2.9.1. Réarrangement en phase vapeur de l'oxime de la cyclohexanone (réaction de Beckmann)

Cette réaction de Beckmann est une des plus étudiées sur les bore-alumines et quelques brevets déclarent l'utilisation de ce système comme catalyseur dans le réarrangement en phase vapeur [212 à 214]. En comparant des catalyseurs Al₂O₃, SO₄ / Al₂O₃, PO₄ / Al₂O₃, Cl / Al₂O₃, Na / Al₂O₃ et B₂O₃ / Al₂O₃, Curtin et al. [169] ont trouvé que le catalyseur B₂O₃ / Al₂O₃ était de loin le meilleur en termes de sélectivité et de rendement en caprolactame tout en donnant une relativement faible déposition de coke [169] et ceci spécialement aux fortes de teneurs en bore [153]. Cependant, Izumi et al. [161] ont trouvé une meilleure conversion et une meilleure sélectivité pour un catalyseur B₂O₃ / hydroxyapatite comparé à son homologue B₂O₃ / Al₂O₃. De plus, Murakami et al. [215], comparant des catalyseurs SiO₂ / MgO, SiO₂ / Al₂O₃, Al₂O₃ / B₂O₃, SiO₂, et Al₂O₃ ont mis en évidence que les catalyseurs SiO₂ / Al₂O₃ présentent la plus grande activité et sélectivité et que le catalyseur B₂O₃ - Al₂O₃ est similaire à celui-ci en terme d'activité mais moins bon en terme de sélectivité. Aucune

corrélation entre la conversion et l'acidité des solides n'est constatée. Cependant, la sélectivité en caprolactame est corrélée à la concentration en sites d'acidité intermédiaire [153]. De plus, Curtin et al. [153] remarquent que la désactivation des alumines boratées est diminuée lorsque la quantité de bore augmente. Ils attribuent ce comportement particulier à du B_2O_3 cristallin (présent pour de hautes teneurs en bore) qui pourrait se comporter comme un réservoir qui complète la surface de bore lorsque celle-ci se trouve diminuée par volatilisation ou par réaction solide-solide avec l'alumine [160]. De plus, la désactivation des B - Al_2O_3 est expliquée par la conversion des espèces de bore solubles dans l'eau (sélectives pour la formation des lactames) en bore insoluble dans l'eau. Sakurai et al. [216] ont comparé les B - Al_2O_3 préparés par DPV avec ceux préparés par imprégnation. Tandis que la sélectivité en ϵ -caprolactame est équivalente pour les deux méthodes de préparation, la DPV donne de meilleures conversions. Ils attribuent ce comportement à la meilleure dispersion du bore sur l'alumine engendrée par le procédé DPV tandis que sur les catalyseurs imprégnés, des cristallites de B_2O_3 sont présentes. Sato et al. [151], en comparant aussi ces deux types de préparation, trouvent un résultat différent. En effet, bien que la conversion de l'oxime soit à peu près la même pour les deux types de préparation, ils obtiennent une meilleure sélectivité en lactame pour les catalyseurs préparés par DPV. Ce résultat est aussi expliqué par la meilleure dispersion du B_2O_3 obtenue par DPV.

1.2.9.2. Déshydratation des alcools

Quelques alcools ont été utilisés comme le méthanol [197], l'isopropanol [179,121] et le butanol [174]. Les B - Al_2O_3 sont trouvés bien moins actifs que l'alumine gamma cristalline [197] et l'activité des bore-alumines atteint un maximum pour B / Al compris entre 0,25 et 1. Ce comportement est interprété d'après les résultats FTIR en considérant que le bore diminue d'abord le nombre et / ou la force des cations Al^{3+} de surface présentant la plus grande acidité de Lewis sur l'alumine amorphe mais donne des sites acides de Brønsted dont l'activité devient prédominante pour les plus grandes teneurs en bore. Concernant la déshydratation du butanol [174], le catalyseur F - Al_2O_3 est trouvé être plus actif que le catalyseur B - Al_2O_3 . Wang et al. [179] ont observé uniquement des produits de déshydratation sur les alumines boratées et phosphorées

avec une meilleure activité pour les premières. Ils ont attribué ce comportement à différentes quantités de sites acides, et non pas à la force acide de ces catalyseurs. Peil et al. [121] trouvent aussi uniquement des produits de déshydratation et aucune trace d'acétone n'est détectée comme cela pourrait l'être en présence de sites basiques. Ils attribuent la forte activité à l'inclusion de bore tétraédrique dans le réseau de l'alumine. Mais, d'après notre modèle, ces espèces particulières de BO_4 sont très certainement situées, tout du moins partiellement, à la surface du solide.

1.2.9.3. Oxydation partielle des alcanes

Deux alcanes ont été étudiés : l'éthane [140, 165, 167, 190] et le propane [154]. Pour le propane, l'addition de B_2O_3 à de l'alumine gamma entraîne une augmentation significative de la sélectivité en propène et une décroissance de la sélectivité en CO et CO_2 . L'augmentation de la sélectivité en propène est supposée être due, tout du moins en partie, au changement de l'acidité de surface causé par l'absence de groupements hydroxyles isolés. Colorio et al. [167] ont trouvé que les sélectivités en CO et CO_2 sont diminuées, spécialement pour les échantillons préparés sur les alumines poreuses plutôt que sur celles non poreuses [190], et ceci au fur et à mesure que l'on ajoute du bore (le produit principal de la réaction est C_2H_4). Les basses sélectivités en CO et CO_2 sont attribuées au fait que la monocouche de bore est assez dense pour empoisonner complètement les sites acides de l'alumine. L'activité semble plutôt corrélée à la distribution de la force acide plutôt qu'au nombre total de ces sites [165]. Colorio et al. [167] ont obtenu un maximum en conversion d'acétaldéhyde à 3 % en bon accord avec les résultats de Murakami et al [140] (2,7 %) lors de leur étude cinétique de cette réaction sur les catalyseurs B - Al_2O_3 .

1.2.9.4. Autres réactions

Des B - Al₂O₃ ont été brevetés comme catalyseurs de craquage [217 à 220]. Le craquage du cumène [174] est plus complet sur les catalyseurs F - Al₂O₃ que sur les catalyseurs B - Al₂O₃. L'isomérisation du but-1-ène a été effectuée par Sato et al. [128]. Ils trouvent une bonne corrélation entre l'activité et la quantité de sites acides de Brønsted (**Figure II-12**) sur lesquels la pyridine peut s'adsorber même à des températures de 450 °C. Ces sites de Brønsted sont supposés être générés par des espèces BO₄ présentes à la surface de l'alumine. Sakurai et al. [216] ont utilisé l'isomérisation du m-xylène dont la cinétique de réaction a été étudiée par Izumi et al. [112]. Cette réaction est plus efficace sur les échantillons préparés par DPV que sur les échantillons préparés par imprégnation à sec. La courbe en volcan obtenue lorsque l'on trace l'activité en fonction du pourcentage de bore est expliquée par le fait qu'en dessous de 12 % en B₂O₃, tout le bore introduit forme un composé de surface par réaction avec l'alumine, indépendamment de la méthode de préparation en formant des sites de Brønsted forts (H_o ≥ - 8,2) qui catalysent l'isomérisation. Pour de plus grandes quantités de bore, H_o est supérieur à - 3,0 et les sites acides de B₂O₃ libre prédominent sur les sites acides de Brønsted (Le réarrangement de Beckmann de l'oxime de la cyclohexanone est favorisé). La "disproportionation" du toluène [221], dont l'étude cinétique sur les B - Al₂O₃ a été effectuée par Izumi et al. [112], se corrèle bien avec l'acidité de Brønsted, mais pas significativement avec l'acidité de Lewis, pas plus qu'avec l'acidité totale. L'augmentation de l'activité sur les bore-alumines est supposée être due au changement de la force des sites acides de Brønsted. La plus grande activité en transalkylation des composés aromatiques semble être due essentiellement à la plus grande concentration en sites acides sur B₂O₃ / Al₂O₃ que sur SiO₂ / Al₂O₃.

1.2.9.5. Catalyseurs contenant d'autres métaux

Les B - Al₂O₃ ont été utilisés comme supports pour imprégner différents métaux ou par imprégnation simultanée du bore avec des métaux actifs sur une alumine. Les catalyseurs Re₂O₇ / Al₂O₃ - B₂O₃, utilisés pour des réactions de métathèse sont obtenus par imprégnation de NH₄ReO₄ [113, 135]. L'hydrogénation en phase liquide du cyclohexène [183], la conversion du n-heptane [174], la déhydrocyclisation [222] et l'hydroconversion du n-octane [182] ont été effectuées sur des catalyseurs Pt / Al₂O₃-B₂O₃. Les catalyseurs Ru / Al₂O₃ - B₂O₃ ont été utilisés pour l'hydrogénation du CO [168].

Les catalyseurs contenant du bore ont été bien moins étudiés que les catalyseurs contenant du phosphore pour les réactions d'hydrotraitement, bien qu'ils soient commercialement disponibles et décrits dans quelques brevets [156 à 158, 177, 184, 195, 217, 223 à 226]. Dans la partie suivante, nous allons discuter des réactions d'hydrotraitement effectuées sur des catalyseurs dopés au bore.

1.3. Catalyseurs d'hydrotraitement

1.3.1. B₂O₃ / MoO₃

Les solides MoO₃ - B₂O₃ ont été préparés par évaporation de solutions d'acide borique et d'HMA [227]. Pour des teneurs en MoO₃ inférieures à 25 %, seul B₂O₃ est détecté par DRX mais, pour de plus hautes teneurs, MoO₃ est aussi présent. De plus, on trouve que les deux phases sont mélangées sous la forme d'une phase vitreuse de B₂O₃ avec des inclusions d'oxyde de molybdène très distordu (MoO₄ + MoO₆). Bien qu'aucun borate de molybdène ne soit formé, ces deux phases semblent être liées par des ponts B-O-Mo.

I.3.2. Mo / Al₂O₃ - B₂O₃

Les catalyseurs Mo / Al₂O₃ - B₂O₃ ont été préparés par imprégnation d'HMA [170] sur des B - Al₂O₃ préparés précédemment par imprégnation. Le modèle de Moulijn et Kherkov [178] montre une diminution de la dispersion du molybdène lorsque la quantité de bore augmente mais, ni MoO₃ ni H₃BO₃ ne sont détectés pour des teneurs de bore relativement élevées (10 %). Un résultat intéressant est obtenu par RTP qui montre que la teneur en espèces Mo réductibles à plus basse température augmente avec l'addition de bore. Cela est interprété par le fait que l'introduction de bore affaiblit l'interaction entre les espèces molybdène et la surface de l'alumine.

I.3.3. Co / Al₂O₃ - B₂O₃

Les catalyseurs Co / Al₂O₃ - B₂O₃ sont préparés par imprégnation de nitrate de cobalt [141, 152] sur des alumines gamma précédemment imprégnées avec de l'acide borique. Le bore induit une meilleure dispersion des espèces cobalt sur l'alumine. En effet, l'utilisation conjointe de la spectroscopie Raman, de la XRD et de la SRD [141] montre que, pour des catalyseurs contenant 3 % de cobalt, l'addition de bore entraîne la disparition de Co₃O₄ jusque B / Al = 0,073. Ensuite, en comparant deux séries de catalyseurs préparées sur deux supports différents (B / Al = 0 et B / Al = 0,15) et possédant différentes teneurs en cobalt, les auteurs trouvent que l'apparition de Co₃O₄ est effective pour des plus hautes teneurs en cobalt pour la série de catalyseurs dopés au bore (3 % en masse de Co pour B / Al = 0 et 8 % en masse de Co pour B / Al = 0,15). De plus, le rapport Co / Al obtenu par SPX augmente d'un facteur 7 entre les catalyseurs possédant 0 % en masse de B₂O₃ et les catalyseurs possédant 10 % en masse de B₂O₃, ce qui indique une meilleure dispersion des espèces cobalt avec l'addition de bore. Le modèle de Moulijn et Kerkhov [178], appliqué au ratio Co / Al [141], montre qu'à l'état séché, ce rapport est inférieur à la valeur théorique de la monocouche et diminue encore plus avec l'ajout de bore. Il réaugmente avec la calcination sans cependant atteindre la valeur théorique pour la monocouche. Ceci indique que la décroissance de la dispersion du cobalt se produit en résultat de la calcination mais que cette diminution de la dispersion est minimisée par l'introduction

de bore, ce qui est confirmé par des mesures d'ISS. Qualitativement, la SPX donne une énergie de liaison du niveau B 1s du bore de 192,6 eV pour la série à 3 % en cobalt, c'est-à-dire la même énergie de liaison que celle observée sur l'alumine boratée seule. La présence d'une structure satellite shake-up à 786,6 eV dans tous les spectres indique qu'une phase du type CoAl_2O_4 existe sur la surface de ces catalyseurs. La SRD indique par ailleurs que le bore promeut fortement l'interaction entre le cobalt et l'alumine [152] avec une augmentation de la quantité des espèces Co^{2+} octaédriques pour toutes les teneurs en cobalt étudiées.

En bref, l'augmentation de la dispersion du cobalt est observée lors de l'introduction du bore. Le bore augmente cette dispersion de manière plus prononcée pour les plus grandes teneurs en cobalt pour lesquelles la dispersion du cobalt sur le catalyseur non modifié au bore est mauvaise [141]. Il a aussi été trouvé que le bore inhibe la formation de phases cobalt réductibles pour des catalyseurs contenant entre 1,5 et 6 % de cobalt [141].

1.3.4. Ni / Al_2O_3 - B_2O_3

Les catalyseurs Ni / Al_2O_3 - B_2O_3 sont obtenus par coprécipitation de nitrate de nickel, d'acide borique et d'hydroxyde d'aluminium [228]. La surface spécifique est trouvée maximale vers 10 % en bore, au sommet d'une courbe en volcan. Les thermogrammes et la DRX montrent qu'à 100 °C, il n'existe pas de profonde interaction dans le système à trois composants. $\text{Al}(\text{OH})_3$ et H_3BO_3 interagissent à 120 °C et cette interaction augmente avec la température. A 350 - 450 °C, lorsque le nitrate de nickel est totalement décomposé, des aluminoborates amorphes apparaissent et leur formation est terminée au-dessus de 600°C. Enfin, ils deviennent cristallins vers 820 °C. Il a été observé par spectroscopie UV que NiO est capable de dissoudre B_2O_3 dans des quantités inférieures à 10 % et les aluminoborates ont la capacité de diviser des agrégats Ni-O-Ni. Par ailleurs, ils retardent la formation du spinelle de façon très nette tout en stabilisant les ions Ni^{2+} sur la surface. Les centres nickel qui sont formés possèdent une coordination octaédrique et contiennent des entités bore-oxygène et aluminium-oxygène dans leur sphère de coordination. C'est seulement à des températures supérieures à 800 °C que ces structures oxydes de nickel-bore-

aluminium sont détruites pour former des structures oxydes nickel-aluminium. La vitesse de cette transformation est inversement proportionnelle à la teneur en bore dans le système.

I.3.5. CoMo / Al₂O₃ - B₂O₃

Les catalyseurs CoMo / Al₂O₃-B₂O₃ ont été préparés par imprégnation successive de nitrate de cobalt et d'HMA sur des alumines boratées préalablement préparées [173, 180, 185, 186, 229, 230]. Les surfaces spécifiques sont maximales entre B / Al = 0,05 et B / Al = 0,29 [185, 186] avec une assez grande dispersion dans les résultats. Li et al. [180] ont trouvé que l'incorporation d'une petite quantité de bore conduit à une diminution de la surface spécifique et du volume poreux et qu'une augmentation de la quantité de bore conduit à une courbe en volcan avec une valeur maximale pour B / Al = 0,29. L'absence d'une distribution bimodale de pores indique que ces solides ne sont pas juste un mélange d'alumine et d'oxyde de bore [180, 185]. L'incorporation de bore a un petit effet sur la structure poreuse dont le diamètre de pore moyen est d'environ 50 ~ 70 Å entre B / Al = 0,05 et B / Al = 0,29 et augmente jusque 150 Å pour B / Al = 1 [180, 186]. Tous les échantillons sont trouvés amorphes par DRX [180] avec l'apparition de faibles raies de MoO₃ pour B / Al = 0,5 et 1 [185]. Ceci est attribué aux surfaces spécifiques inférieures des alumines boratées sur lesquelles sont imprégnés les précurseurs des métaux actifs. Une seconde raison est que les catalyseurs pour lesquels B / Al = 0,5 et 1 pourraient avoir des propriétés acides plus importantes, ce qui favoriserait la formation des espèces oxydes polymériques de Mo tandis que pour des quantités de bore inférieures, l'acidité est moindre et les espèces molybdate monomériques seraient plus aisément formées. La spectroscopie UV [173] montre que l'introduction du bore conduit à une diminution de l'interaction du cobalt avec le support alumine et à une suppression progressive de l'apparition d'espèces Co₃O₄. Les espèces bore sont bien dispersées comme en témoigne la spectroscopie infra-rouge. L'analyse SEM-EDX montre que le molybdène migre à la surface des particules avec l'introduction de bore. Ce molybdène semble interagir de moins en moins avec le support conduisant à des espèces molybdène de plus en plus aisément sulfurables tandis qu'un peu de Co est perdu dans la matrice d'alumine.

Différentes réactions d'hydrotraitement (HDS, HDM, HDN) ont été menées sur ces catalyseurs [173, 180, 185, 186, 229]. Les meilleurs catalyseurs d'HDM correspondent à $B / Al = 1$ et une bonne corrélation a été établie entre l'activité en HDM et le diamètre de pore [185]. Bien que Muralidhar et al. [230] aient trouvé un effet négatif de l'introduction du bore pour l'HDS (mais une augmentation très significative de la conversion en hydrocraquage), les meilleurs catalyseurs en HDS correspondent à des rapports $B / Al = 0,29$ [180, 185, 186], $B / Al = 0,08$ [173] ou encore B / Al entre 0,1 et 0,35 en fonction de la température [229] (de même pour l'HDN). Ceci est expliqué en partie au fait que ces échantillons possèdent un diamètre de pores qui semble être optimal pour les réactions d'HDS [186]. De plus, une bonne corrélation entre la réductibilité du catalyseur et l'activité désulfurante est trouvée pour le catalyseur ayant un rapport $B / Al = 0,29$ qui est un des catalyseurs possédant la plus grande réductibilité [186]. Des mesures en RTP [185] montrent en effet que la réductibilité du Mo est élevée jusque $B / Al \sim 0,25$. Une autre raison pour cette bonne activité obtenue pour $B / Al = 0,29$ est une relation avec l'acidité des catalyseurs. En effet, la TPD de NH_3 [180] donne une courbe en volcan avec le maximum pour $B / Al = 0,29$ probablement à cause de la grande surface spécifique de cet échantillon. D'autre part, la température maximale de désorption se situe dans la gamme de températures de 180-190 °C, indiquant que ces catalyseurs possèdent des sites acides de force moyenne mais que ceux-ci sont bien plus forts que ceux observés pour des catalyseurs $CoMo / Al_2O_3$. Les activités en HDS sont interprétées en terme de présence d'une phase boratée très bien dispersée à la surface de l'alumine. Le bore ayant une plus grande électronégativité que l'aluminium, les B-OH possèdent une force acide supérieure à celle des Al-OH. Ceci conduit à des espèces $Mo_7O_{24}^{6-}$ liées à des B^{3+} plutôt qu'à des Al^{3+} . De plus, il est fort probable que davantage d'entités "CoMoO" soient présentes à la surface des $Al_2O_3 - B_2O_3$ qu'à la surface de Al_2O_3 . Comme preuve, une relation linéaire entre la quantité de sites acides et l'activité en HDS est trouvée.

I.3.6. NiMo / Al₂O₃ - B₂O₃

Les catalyseurs NiMo / Al₂O₃ - B₂O₃ sont préparés soit par coimprégnation de nitrate de nickel et d'HMA sur un support préalablement préparé par imprégnation d'acide borique sur une alumine gamma [155], soit par coimprégnation d'heptamolybdate d'ammonium, (HCOO)₂Ni.2H₂O et H₃BO₃ sur une alumine gamma [231] ou enfin par stabilisation sur une alumine boratée avec de l'acide citrique ou du peroxyde d'hydrogène [232]. D'après des résultats de mesures de susceptibilité magnétiques et d'après la détermination des paramètres cristallins de l'alumine [233], il est déduit que la promotion par B₂O₃ tend à minimiser l'interaction entre le nickel et l'alumine. Cependant, le bore favorise l'interaction nickel-molybdène en donnant plus d'oxydes mixtes "Ni-Mo", diminuant ainsi la quantité de nickel dissout dans l'alumine. Li et al. [155] trouvent à l'aide du XANES que des espèces de bore trigonales sur leurs catalyseurs induisent seulement une petite augmentation de l'acidité (TPD de NH₃) en bon accord avec l'absence d'espèces BO₄. Le bore trigonal est monodispersé lorsque la quantité de bore est faible puis un système en multicouches se forme pour de plus grandes teneurs pour lesquelles l'interaction bore-alumine devient faible. De plus, pour B / Al = 0,05, B₂O₃ apparaît sur les précurseurs oxydes. La SPX permet de trouver une augmentation de la dispersion en nickel dans l'état calciné et l'état sulfuré et une meilleure dispersion du molybdène dans l'état calciné jusque B / Al = 0,01 avec une diminution de la dispersion lorsque la quantité de bore est supérieure à ce rapport. Cependant, dans l'état sulfuré, la dispersion du molybdène est maximale pour de plus petites teneurs en bore (B / Al = 0,05). L'EXAFS montre que la dispersion du Mo sur les bords des feuillets est d'abord diminuée par l'addition de faibles quantités de bore puis augmente légèrement pour des quantités plus importantes de bore. Le taux de conversion en HDS du DBT atteint un maximum pour B / Al = 0,01 et ensuite diminue avec des ajouts de plus grandes quantités de bore, en bon accord avec les résultats de dispersion des espèces actives. L'activité en HDS du benzothiophène est inférieure sur les aluminés dopés au bore par rapport aux aluminés seules avec cependant une meilleure activité pour le catalyseur stabilisé avec de l'acide citrique que pour celui stabilisé avec du peroxyde d'hydrogène [232].

I.4. Conclusion

Dans cette partie nous avons proposé un modèle d'acidité des B - Al₂O₃ qui rend compte des observations relevées dans la littérature. Une conclusion importante ressort de cette étude sur l'acidité : il semble acquis que les sites "BO₄" soient responsables d'une augmentation de l'acidité de Brønsted, et des sites assez forts pourraient être générés.

De nombreuses réactions ont par ailleurs été étudiées sur les systèmes B - Al₂O₃, mais aussi sur ces derniers utilisés comme supports de catalyseurs à base de platine, de rhénium ou de ruthénium. Les catalyseurs d'hydrotraitement supportés sur des alumines boratées ont, quant à eux, fait l'objet de peu de travaux.

Nous avons par ailleurs passé en revue de nombreuses méthodes de synthèse proposées pour modifier les alumines avec du bore. Nous allons présenter, dans la partie suivante, une méthode de synthèse originale par rapport à toutes celles recensées dans la littérature. Les supports obtenus seront ensuite imprégnés avec des sels de cobalt et de molybdène pour préparer des catalyseurs d'hydrotraitement.

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Synthèse des supports

Les supports bore-alumine ont été synthétisés de la même manière que l'alumine décrite précédemment (**Partie I.II.1.139**). 150 cm³ de butan-2-ol sont agités à 85 °C dans un montage à reflux et le bore est introduit sous forme de (NH₄)₂B₄O₇·4H₂O. Ce précurseur n'a jamais été utilisé, à notre connaissance, dans la littérature pour la synthèse de tels solides. Ensuite, 50 cm³ d'aluminium-tri-sec-butoxide sont ajoutés, la solution incolore devient blanchâtre à cause de l'hydrolyse partielle de l'alcoolate avec l'eau de cristallisation du sel de bore. Ensuite, après l'équilibre thermique, l'ASB est complexé avec du butan-1,3-diol dans un rapport [ASB] / [butan-1,3-diol] = 2 (35 cm³ de butan-1,3-diol). L'hydrolyse est effectuée avec 35 cm³ d'eau ([H₂O] / [ASB] = 1). La solution est agitée une heure à 85 °C et ensuite laissée au repos à température ambiante une heure de plus. Le gel avec le solvant résiduel est séché à l'évaporateur rotatif sous vide primaire à 45 °C. La poudre obtenue est ensuite séchée à 100 °C à l'étuve pendant 12 h avant d'être calcinée pendant trois heures sous air à 500 °C, cette température étant atteinte à la vitesse de 40 °C.h⁻¹.

II.2. Caractérisations

II.2.1. Solides séchés

II.2.1.1. Résonance magnétique nucléaire du ^{27}Al et du ^{11}B

II.2.1.1.1. Aluminium

Les spectres d'aluminium sont présentés sur la **Figure II-15**. L'espèce prédominante est l'aluminium octaédrique vers 0-10 ppm, classiquement détectée sur les alumines séchées préparées par voie sol-gel (**Tableau II-1 p110**). Vers les fortes teneurs de bore ($\text{B} / \text{Al} = 0,263$), on voit clairement l'apparition d'un autre signal vers 65 ppm qui accompagne celui vers 0 ppm attribués respectivement à de l'aluminium tétraédrique et octaédrique (**Tableau II-1**). La région concernée est agrandie sur la figure **Figure II-16**. On observe un déplacement chimique de l'espèce tétraédrique vers les basses fréquences (ppm) quand la teneur en bore augmente, ainsi qu'une augmentation de sa proportion relative par rapport à l'aluminium octaédrique. Il est toutefois à noter que le signal semble être constitué de plusieurs pics.

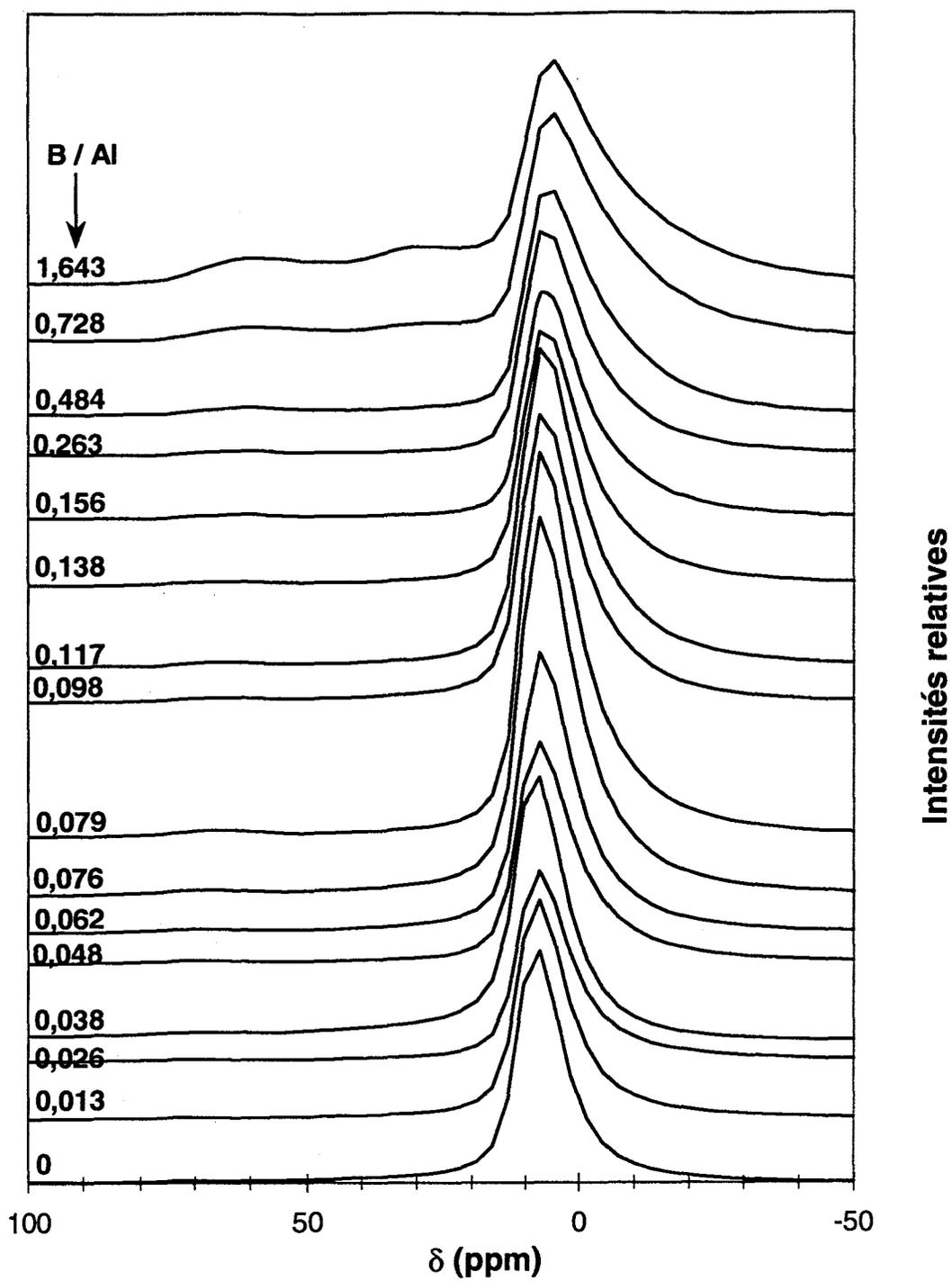


Figure II-15 : Spectres ^{27}Al des solides séchés

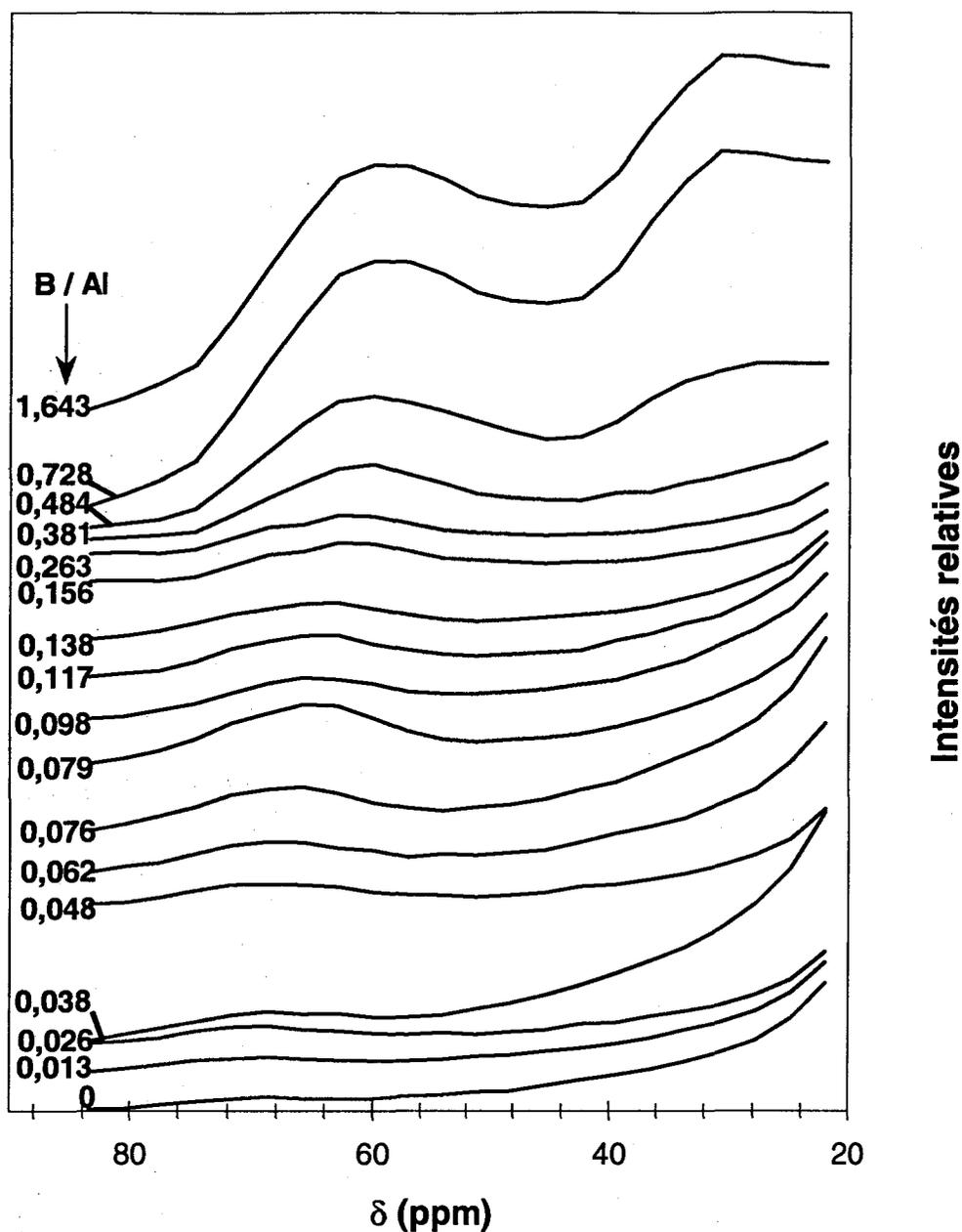


Figure II-16 : Spectres RMN ^{27}Al amplifiés dans la région des aluminiums en symétries tétraédrique et pentaédrique

Sur la **Figure II-17**, on voit clairement l'apparition de quatre domaines distincts. Le domaine I entre $B / \text{Al} = 0$ et $B / \text{Al} \sim 0,05$ pour lequel la quantité d'aluminium tétraédrique formé augmente linéairement, le domaine II entre $B / \text{Al} \sim 0,05$ et $B / \text{Al} \sim 0,14$ où cette quantité reste constante. Ensuite, le domaine III entre $B / \text{Al} \sim 0,14$ et $B / \text{Al} \sim 0,47$ pour lequel la quantité d'aluminium tétraédrique augmente plus fortement et aussi pour lequel on observe l'apparition d'une troisième espèce

d'aluminium, l'aluminium pentaédrique qui est formé vers $B / Al = 0,26$ et dont la quantité augmente ensuite linéairement. Enfin, le domaine IV à partir de $B / Al \sim 0,47$ qui voit les quantités d'aluminium pentaédrique et tétraédrique se stabiliser. En examinant la **Figure II-18** sur laquelle nous avons reporté les déplacements chimiques apparents des aluminiums tétraédriques et octaédriques ainsi que la **Figure II-19** qui dilate la zone des basses teneurs en bore, on voit se dessiner une fois encore ces quatre domaines distincts. Dans le domaine I, le déplacement chimique de l'aluminium tétraédrique est constant et celui de l'aluminium octaédrique diminue linéairement jusqu'au domaine III. Dans le domaine II, la diminution linéaire du déplacement chimique de l'aluminium octaédrique s'accompagne de celle du déplacement chimique de l'aluminium tétraédrique. Alors que la décroissance du déplacement chimique de l'aluminium octaédrique continue linéairement dans le domaine III, celle de l'aluminium tétraédrique devient moins prononcée. Enfin, dans le domaine IV, le déplacement chimique de l'espèce octaédrique semble se stabiliser pendant que la légère décroissance du déplacement chimique de l'espèce tétraédrique semble poursuivre.

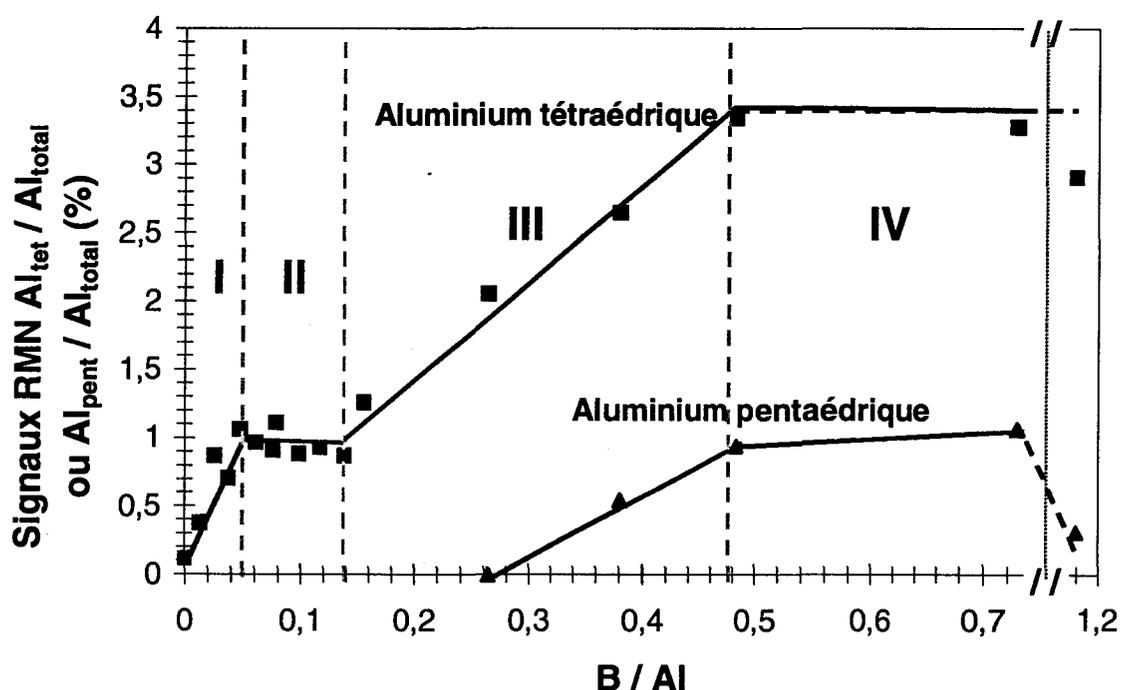


Figure II-17 : Quantités d'espèces aluminium tétraédriques et pentaédriques sur les alumines boratées séchées

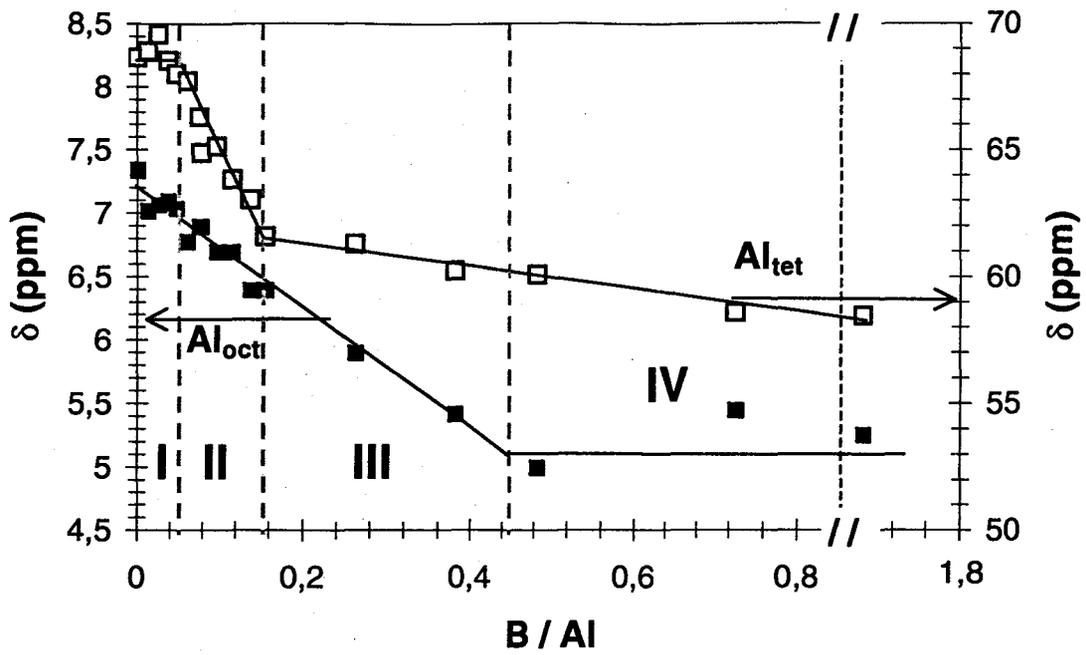


Figure II-18 : Déplacements chimiques des aluminiums sur les bore-aluminés séchés

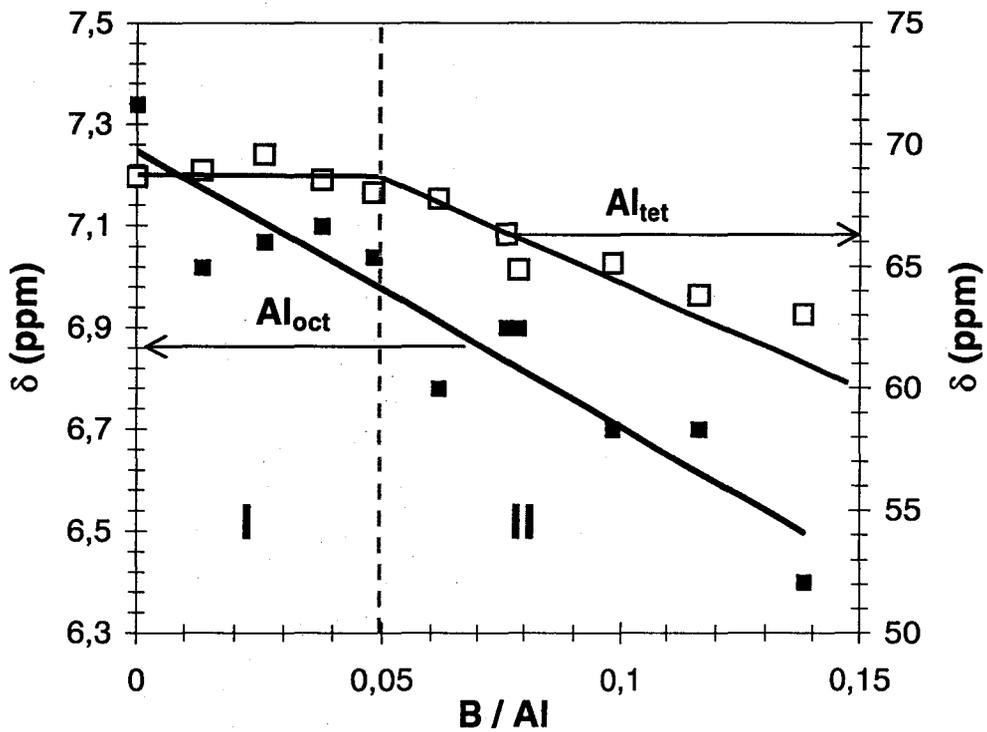
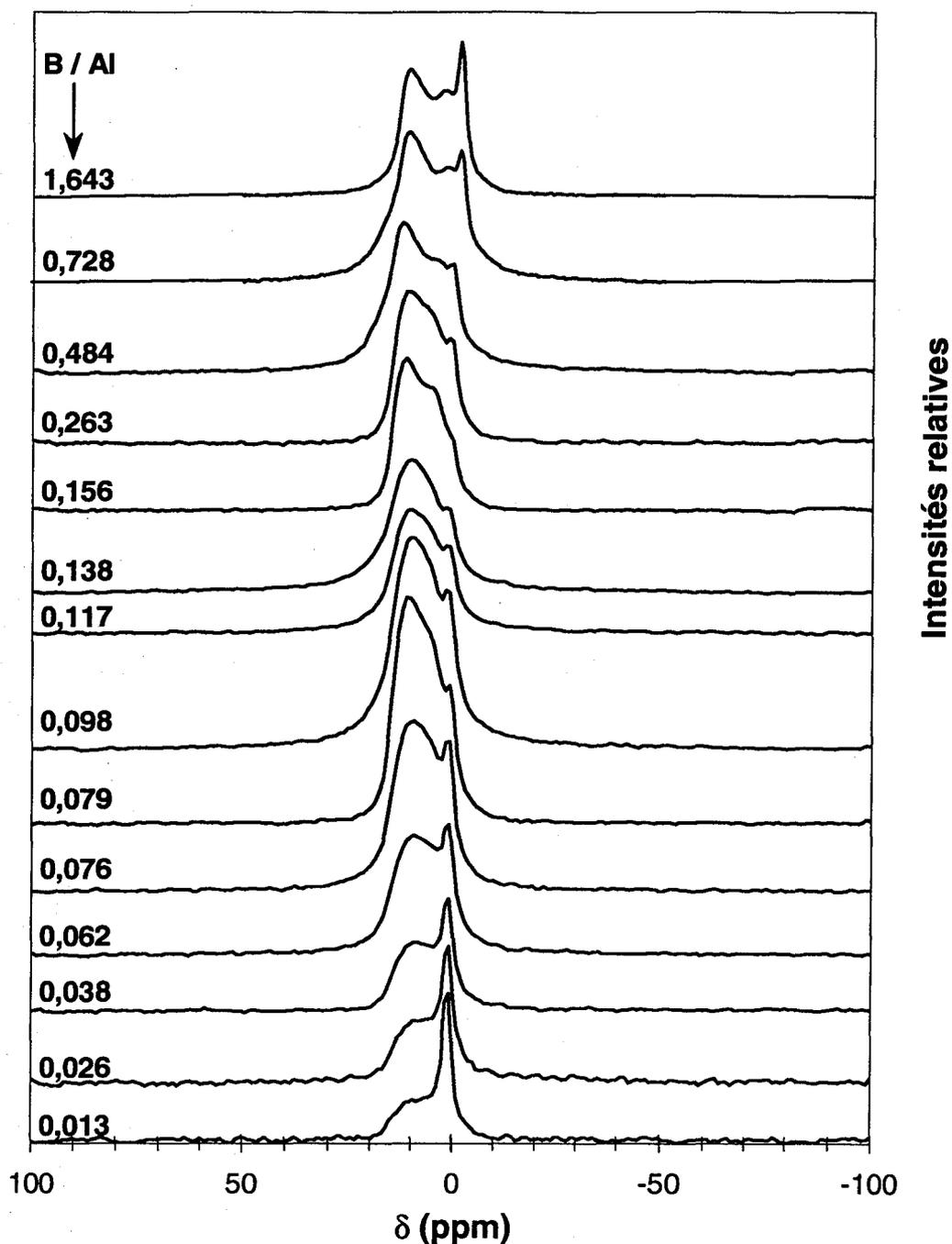


Figure II-19 : Déplacements chimiques des aluminiums sur les bore-aluminés séchés, faibles teneurs en bore

II.2.1.1.2. Bore

Figure II-20 : Spectres ^{11}B des solides séchés

Comme nous en avons discuté précédemment (voir I.2.1.4.1.a p 107), on remarque que le signal du bore (**Figure II-20**) est constitué de deux composantes jusque B / Al = 0,138 (domaines I et II). La composante vers les hautes fréquences (ppm) est due au bore trigonal noté BO_3 et est affectée par une interaction quadripolaire du second ordre

qui élargit le signal tout en le déplaçant vers les bas ppm. La deuxième partie du signal est due aux espèces de bore tétraédrique notées BO_4 dont la quantité diminue avec l'augmentation de la teneur en bore jusque $\text{B} / \text{Al} = 0,138$ (domaines I et II) puis réaugmente. A partir de ce rapport, un troisième signal apparaît dans la vallée entre les signaux de bore trigonal et tétragonal. Ce signal est dû à une interaction dipolaire entre des atomes d'hydrogène et des atomes de bore.

II.2.1.2. Discussion

Les proportions des deux espèces BO_3 et BO_4 ont été déterminées par l'utilisation d'un logiciel de simulation de spectres, QUASAR, développé par C. Fernandez et J. - P. Amoureux à l'Université de Lille I [234]. Ce logiciel permet de s'affranchir de l'interaction quadripolaire en la quantifiant. Ainsi, le déplacement chimique "vrai" des espèces est recalculé et la quantité relative des deux espèces est estimée. Divers paramètres ont été introduits avant chaque simulation. En effet, nous devons donner une estimation des déplacements chimiques vrais, des interactions quadripolaires, de l'asymétrie de cette interaction qui influe aussi sur la forme des raies, des élargissements de raies et d'autres paramètres inhérents au spectromètre utilisé tels que la vitesse de rotation à l'angle magique, le facteur de réponse des bobines de détection, le temps mort du spectromètre, etc. Une fois tous ces paramètres entrés, si le spectre simulé a une allure qui semble convenir, on peut affiner la simulation avec l'utilisation de l'algorithme simplex qui permet de minimiser les différences entre le spectre simulé et le spectre réel en modifiant le jeu de paramètres entrés dans une gamme délimitée par l'utilisateur.

Dans un souci de clarté, nous allons diviser la discussion en deux parties :

Basses teneurs en bore (domaines I et II)

Sur la **Figure II-21**, nous pouvons voir que les espèces BO_3 donnent un déplacement chimique calculé (environ 16 ppm) plus grand que celui observé (environ 10 ppm). Ceci s'explique par l'interaction quadripolaire relativement élevée vers 2,25 MHz (**Figure II-22**) qui, non seulement induit un élargissement de la raie, mais aussi un déplacement chimique vers les bas ppm. Pour les espèces BO_4 , comme cette interaction est plus faible (entre 0,3 et 0,85 MHz) (**Figure II-22**), le déplacement chimique observé est plus proche du déplacement chimique calculé vers 2 ppm (**Figure II-21**). Par ailleurs, l'effet quadripolaire sur les espèces BO_4 est affecté par l'ajout de bore. En effet, après avoir augmenté dans le domaine I, il devient constant à 0,85 MHz.

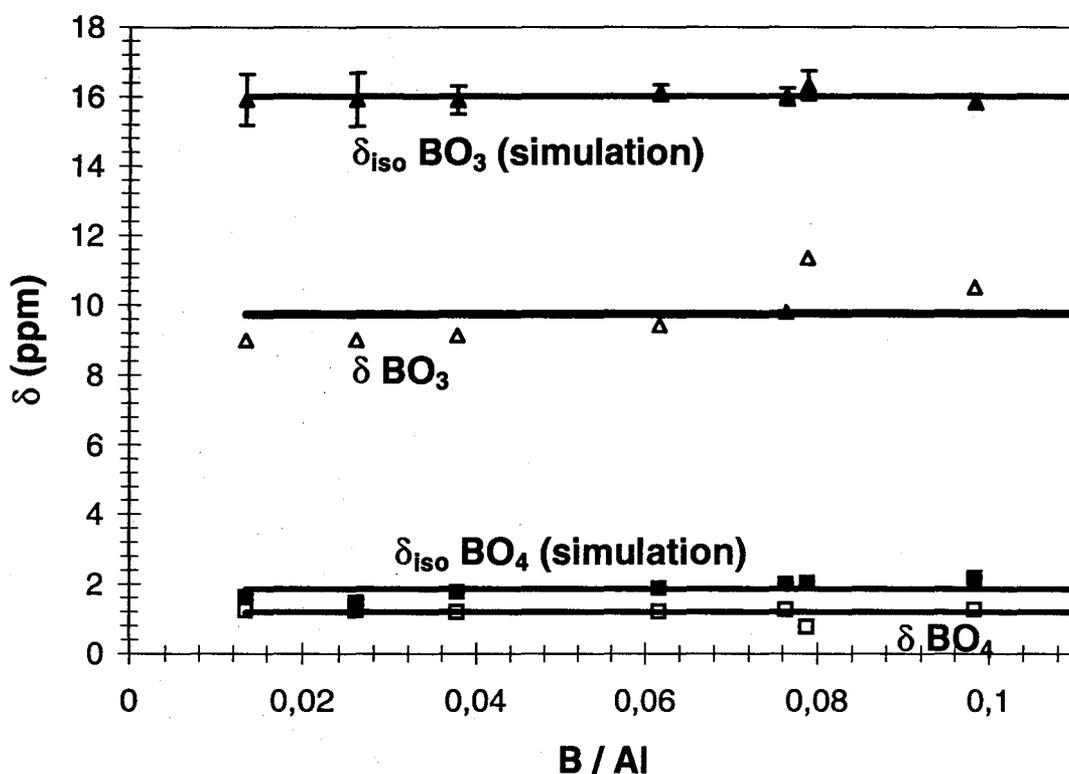


Figure II-21 : Déplacements chimiques observés et recalculés pour les espèces bore sur les solides séchés

Domaine I :

Nous proposons que dans le domaine I, les espèces aluminium tétraédrique sont générées par des liaisons Al-O-B qui donnent des espèces $\text{Al}_{\text{tétra}}(\text{OAl})_{4-x}(\text{OB})_x$ ($x = 1$ à 4). En examinant la **Figure II-17**, le rapport B / Al = 0,05 (fin du domaine I), pour lequel on observe une stabilisation de la quantité d'aluminium tétraédrique, correspond à approximativement 1 % d'aluminium tétraédrique. Cet ordre de grandeur est remarquable car il est très proche de quatre bores pour un aluminium tétraédrique. Ceci pourrait indiquer une décoration progressive des aluminiums tétraédriques, en accord avec la relative complexité apparente du signal sur la **Figure II-16**. Nous allons maintenant tenter de préciser la nature de ces quatre bores dans les espèces $\text{Al}_{\text{tétra}}(\text{OB})_4$ que nous appelons espèces aluminiums tétraédriques "saturées".

Il est connu que les espèces BO_4 sont créées par une réaction réversible d'hydratation-déshydratation des espèces BO_3 [128]. Ainsi, une espèce BO_3 peut devenir une espèce BO_4 à condition qu'elle soit en surface, donc facilement hydratable. Par conséquent, les espèces BO_4 sont des espèces de surface. L'augmentation de l'interaction quadripolaire sur ces espèces BO_4 dans le domaine I (**Figure II-22**) est ainsi expliquée par la présence tout d'abord d'un seul BO_4 peu contraint puis par l'arrivée d'un deuxième BO_4 sur le même aluminium tétraédrique avec une augmentation de la contrainte sur toutes les espèces avoisinantes. Donc, afin d'accepter une seconde hydratation d'un BO_3 , l'aluminium tétraédrique ainsi que le premier BO_4 qui lui est lié subissent une distorsion traduite par l'augmentation de l'interaction quadripolaire. Une valeur de deux BO_4 pour un aluminium tétraédrique semble raisonnablement le maximum possible compte tenu des contraintes engendrées par la conformation des espèces, nécessaire pour permettre le procédé d'hydratation de surface évoqué plus haut.

De plus, si l'on extrapole la courbe présentant l'interaction quadripolaire des espèces BO_4 à B / Al = 0, on obtient l'interaction quadripolaire pour une seule espèce BO_4 liée à un aluminium tétraédrique sans contrainte imposée par un autre BO_4 soit environ 0,4 MHz. Ensuite, cette interaction augmente avec l'ajout de bore jusqu'à la fin

du domaine I. Cela traduit, comme nous venons de le dire, l'hydratation progressive de deux BO_3 au maximum sur un aluminium tétraédrique. L'augmentation observée sur la **Figure II-22** est donc due à une moyenne pondérée entre les aluminiums tétraédriques possédant un seul BO_4 et les aluminiums tétraédriques en possédant deux. La stabilisation de l'interaction quadripolaire à la fin du domaine I montre que toutes les espèces aluminium tétraédrique de surface seraient alors liées à deux BO_4 . Par ailleurs, étant donnée la proportion importante des espèces BO_3 par rapport à celle des espèces BO_4 à la fin du domaine I (**Figure II-23**), il existe à peu près 6 BO_3 pour 1 BO_4 . Ainsi, on peut calculer qu'environ 70 % des espèces aluminium tétraédriques seraient formées dans la matrice même du solide et 30 % le seraient en surface.

En conclusion, tous ces résultats sont compatibles avec la présence de différentes entités :

- Dans le domaine I seraient présentes des espèces de surface $\text{Al}_{\text{tétra}}(\text{OAl})_{4-x}(\text{BO}_3\text{OH})_y(\text{BO}_3)_z$ ($x = y + z$, et y et z étant inférieurs à 2) et des espèces $\text{Al}_{\text{tétra}}(\text{OAl})_{4-w}(\text{BO}_3)_w$ (w compris entre 1 et 4) incluses dans la matrice.
- A la fin du domaine I, on aurait environ 70 % d'espèces $\text{Al}_{\text{tétra}}(\text{BO}_3)_4$ et environ 30 % d'espèces $\text{Al}_{\text{tétra}}(\text{BO}_3\text{OH})_2(\text{BO}_3)_2$.

Domaine II :

Dans le domaine II, l'espèce BO_3 est très prédominante parmi les espèces bore (**Figure II-23**) et ainsi le bore commence très certainement à former des chaînes de BO_3 , ce qui est une tendance générale de cet élément. Par conséquent, dans le domaine II, la diminution linéaire du déplacement chimique des espèces aluminium tétraédrique (**Figure II-19**) est probablement due au fait que ce dernier est affecté par le développement des rubans de BO_3 (effet de chaîne), dont la polymérisation commence donc sur les espèces bore liées à un aluminium tétraédrique "saturé" par quatre atomes de bore ($\text{Al}_{\text{tétra}}(\text{BO}_3\text{OH})_2(\text{BO}_3)_2$ ou $\text{Al}_{\text{tétra}}(\text{BO}_3)_4$).

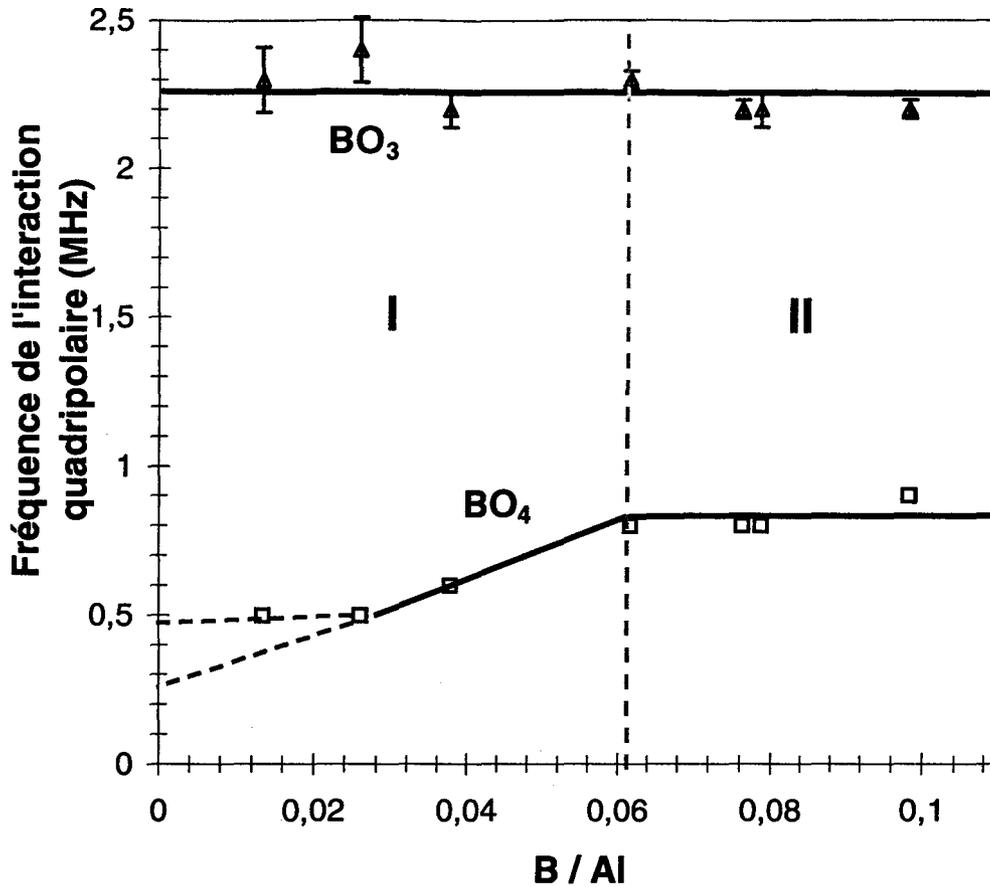


Figure II-22 : Fréquence de l'interaction quadripolaire sur les solides séchés pour les basses teneurs en bore

En conclusion, nous supposons que deux familles d'espèces pourraient coexister dans le domaine II, les espèces $\text{Al}_{\text{tétra}}(\text{BO}_3)_m(\text{BO}_3)_n(\text{BO}_3)_o(\text{BO}_3)_p$ et les espèces $\text{Al}_{\text{tétra}}(\text{BO}_3\text{OH}(\text{BO}_3)_{m'})_n(\text{BO}_3\text{OH}(\text{BO}_3)_{n'})_o(\text{BO}_3)_q(\text{BO}_3)_r$ (m, n, o, p, m', n', o' et q indiquent la longueur de chaîne).

En résumé :

- L'introduction de bore entraîne la création de liaisons Al-O-B qui induisent l'apparition d'espèces particulières d'aluminium tétraédrique (de surface et de réseau) ;

- Le nombre d'aluminium tétraédriques atteint une valeur limite ;

- En supposant que les aluminums tétraédriques de surface formés peuvent posséder au maximum deux BO_4 , il est possible de proposer un modèle cohérent avec les observations RMN ;

- Une fois les aluminums tétraédriques "saturés" en bore à raison de $2 \text{BO}_3 + 2 \text{BO}_4$ pour les aluminums de surface et 4BO_3 pour les aluminums de matrice, des chaînes de BO_3 se forment.

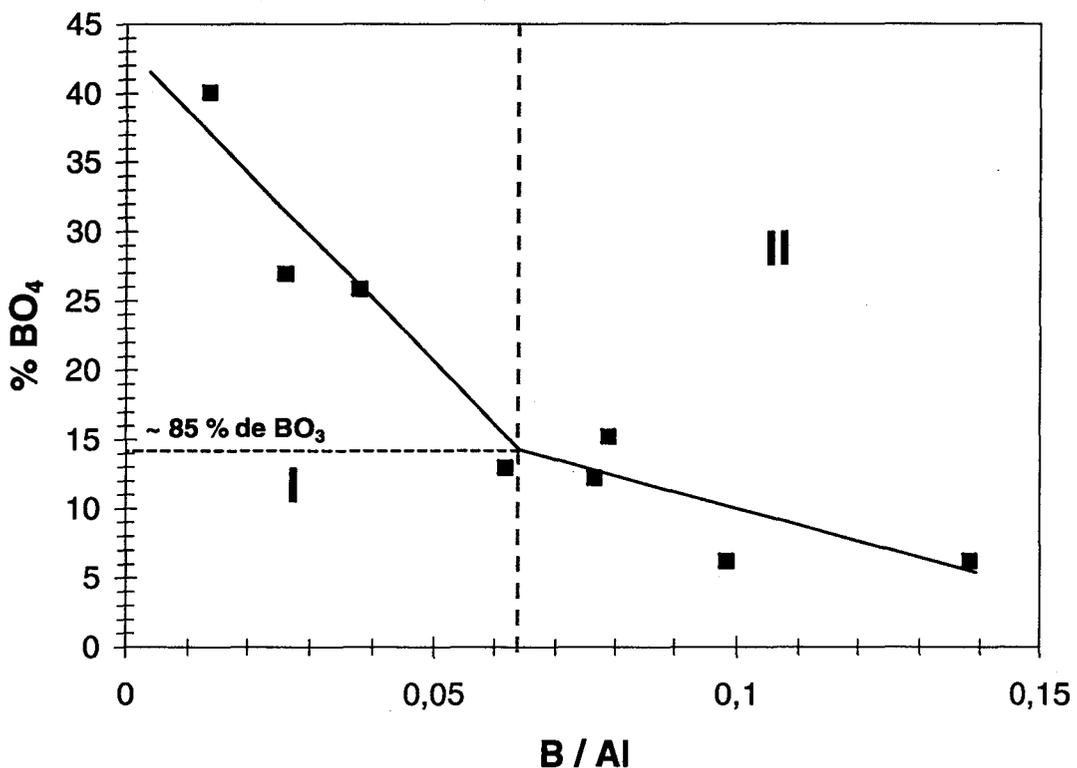


Figure II-23 : Pourcentage d'espèces BO_4 sur les solides séchés déterminé par simulation

Fortes teneurs en bore (domaines III et IV)

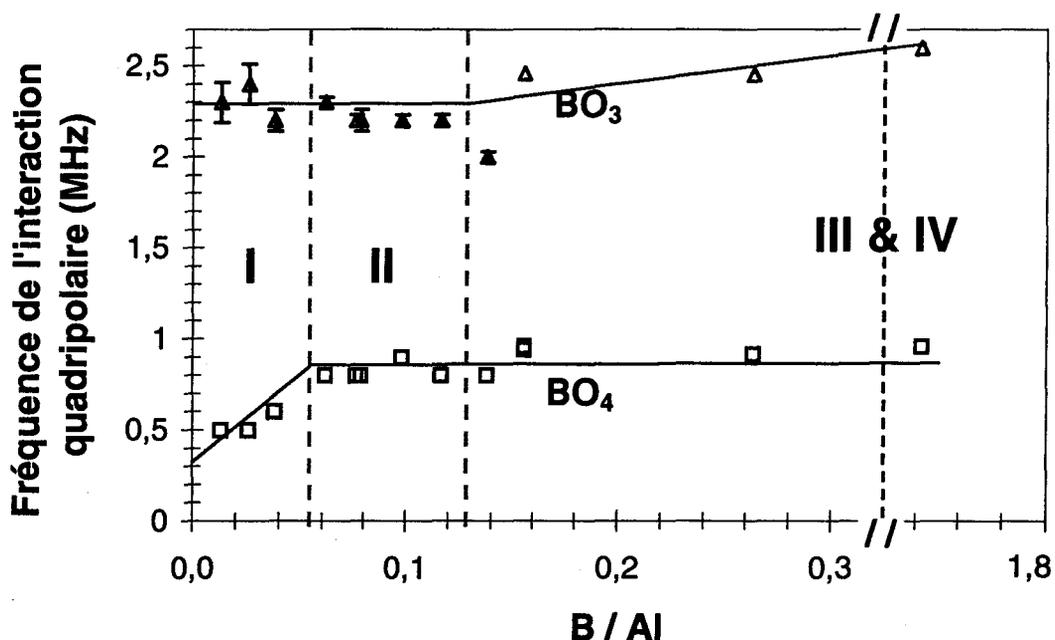


Figure II-24 : Fréquence de l'interaction quadripolaire sur les solides séchés pour toute la gamme de quantités de bore utilisées

Tandis que l'interaction quadripolaire reste constante pour les espèces BO_4 pour les plus fortes teneurs en bore (Figure II-24), l'interaction quadripolaire sur les espèces BO_3 augmente dans le domaine III, domaine dans lequel nous avons observé une nouvelle création d'espèces aluminium tétraédriques (Figure II-17) avec une stabilisation du déplacement chimique de ces mêmes espèces (Figure II-18). Les espèces aluminium tétraédrique nouvellement créées sont donc des espèces du même type que celles créées pour le rapport $\text{B} / \text{Al} \sim 0,15$, elles possèdent un déplacement chimique équivalent. D'après notre hypothèse précédente, à savoir que la longueur de chaînes de BO_3 influe sur le déplacement chimique de l'aluminium tétraédrique, les nouveaux aluminiums tétraédriques créés sont donc liés à des chaînes de longueur moyenne identiques à celles liées aux aluminiums tétraédriques qui ont été formés jusqu'à la fin du domaine II. Ceci n'est possible que si un aluminium tétraédrique est créé en bout d'une chaîne déjà existante. On peut supposer que les rubans de BO_3 créés, inclus dans la matrice de boehmite et donc peu hydratables, traversent une

couche de matrice pour ressortir de l'autre côté, s'hydrater, tout en créant un aluminium tétraédrique qui serait de nouveau le siège d'une polymérisation de BO_3 . Ainsi, le pourcentage de BO_4 qui diminuait constamment à cause de la croissance des chaînes de BO_3 et de la création d'aluminiums tétraédriques dans la matrice même se trouve stabilisé par la création concomitante des deux espèces (**Figure II-25**). De plus, la quantité d'aluminiums tétraédriques formés à la fin du domaine I est de l'ordre de 1 %. Or, nous supposons que chacune de ces espèces peut donner quatre chaînes de BO_3 donc générer quatre nouveaux aluminiums tétraédriques. Par conséquent, on devrait avoir en tout 5 % d'espèces aluminium tétraédrique créées au maximum, en tout cas dans un premier temps. En fait, si l'on additionne le nombre d'espèces aluminium tétraédriques et pentaédriques présentes en fin de zone III, on obtient environ 4,5 %, ce qui est cohérent avec l'hypothèse formulée. En effet, nous pouvons supposer que les aluminiums pentaédriques seraient créés par une distorsion extrême d'aluminiums tétraédriques particuliers. En effet, l'interaction quadripolaire des espèces BO_3 est augmentée dès le rapport $\text{B} / \text{Al} = 0,15$. Cela est dû à la création de chaînes de BO_3 possédant à chaque extrémité un aluminium tétraédrique lié à deux BO_3 hydratés, ce qui impose une double contrainte sur ces chaînes dont la torsion doit satisfaire deux exigences de conformation privilégiée de part et d'autre, ce qui augmente l'interaction quadripolaire.

Par ailleurs, comme on pouvait s'y attendre, les déplacements chimiques vrais des deux espèces BO_3 et BO_4 sont peu affectés (**Figure II-26**).

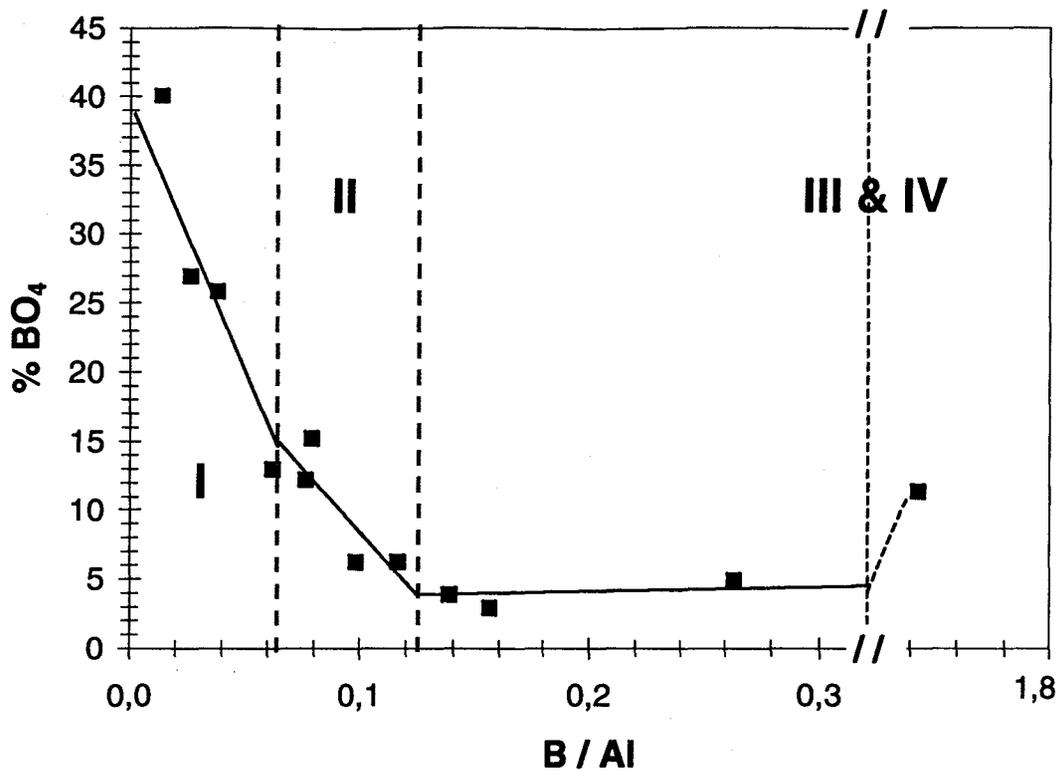


Figure II-25 : Pourcentage d'espèces BO_4 créées sur les solides séchés

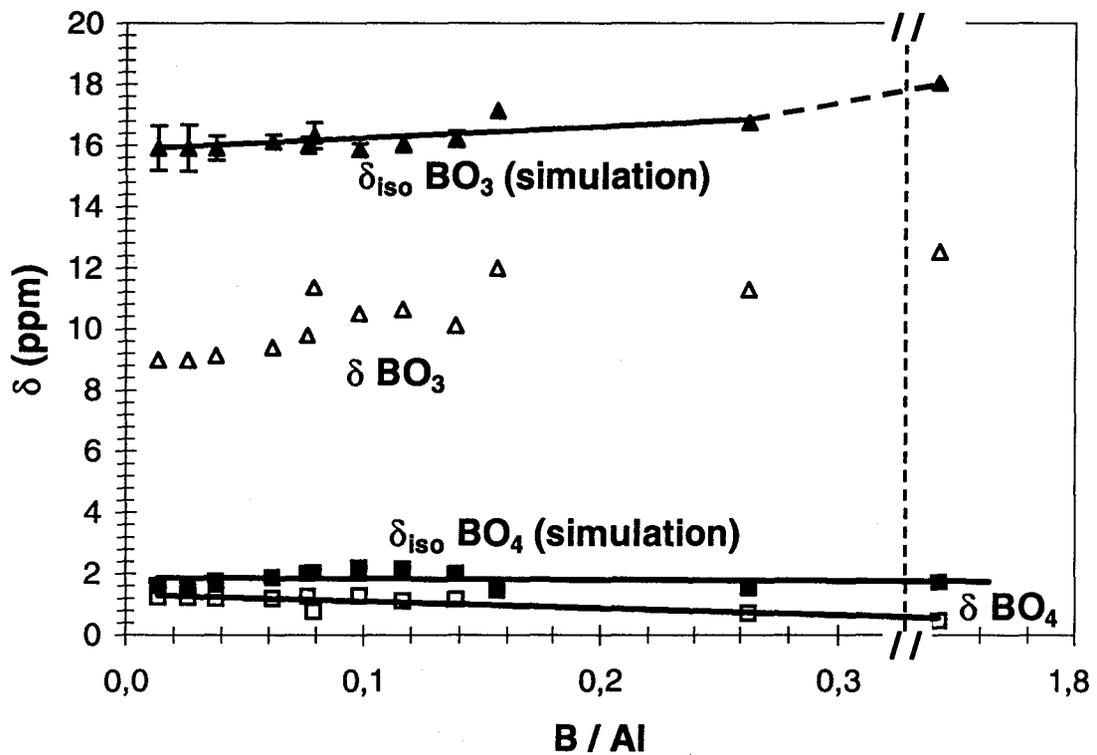


Figure II-26 : Déplacement chimique des espèces bore

II.2.1.2.1. Discussion : exploitation du modèle proposé

La **Figure II-27** résume les résultats de l'étude RMN sur les solides séchés.

Nous avons d'abord la phase d'induction du système sur les figures (a), (b) et (c) :

En (a), le bore arrive dans le système sous forme de BO_4 de surface qui engendre la création d'un aluminium tétraédrique proche de la surface ou sous la forme de BO_3 dans la matrice qui induit la création d'un aluminium tétraédrique de matrice.

En (b), des aluminiums tétraédriques de surface possèdent progressivement deux BO_4 et deux BO_3 , tandis que les aluminiums tétraédriques de matrice sont décorés progressivement par 4 BO_3 .

En (c), les aluminiums tétraédriques de surface sont liés avec 2 BO_4 et 2 BO_3 et les aluminiums tétraédriques de matrice sont liés avec 4 BO_3 . Les BO_3 et BO_4 liés aux aluminiums tétraédriques sont le siège d'une polymérisation de chaînes de BO_3 .

Après cette phase d'induction, le système se développe sur les figures (d) et (e) :

En (d), des chaînes de BO_3 émergent de la matrice d'aluminium octaédrique et des BO_4 terminaux sont créés par hydratation. Ces BO_4 terminaux induisent l'apparition d'un nouvel aluminium tétraédrique de surface.

En (e), des aluminiums pentaédriques sont créés. Ceux-ci sont très vraisemblablement créés à partir d'aluminiums tétraédriques extrêmement contraints. En effet, il existe, dans le système, des aluminiums tétraédriques de surface extrêmement contraints par la présence de 2 BO_4 et d'une double distorsion d'une ou plusieurs chaînes de BO_3 .

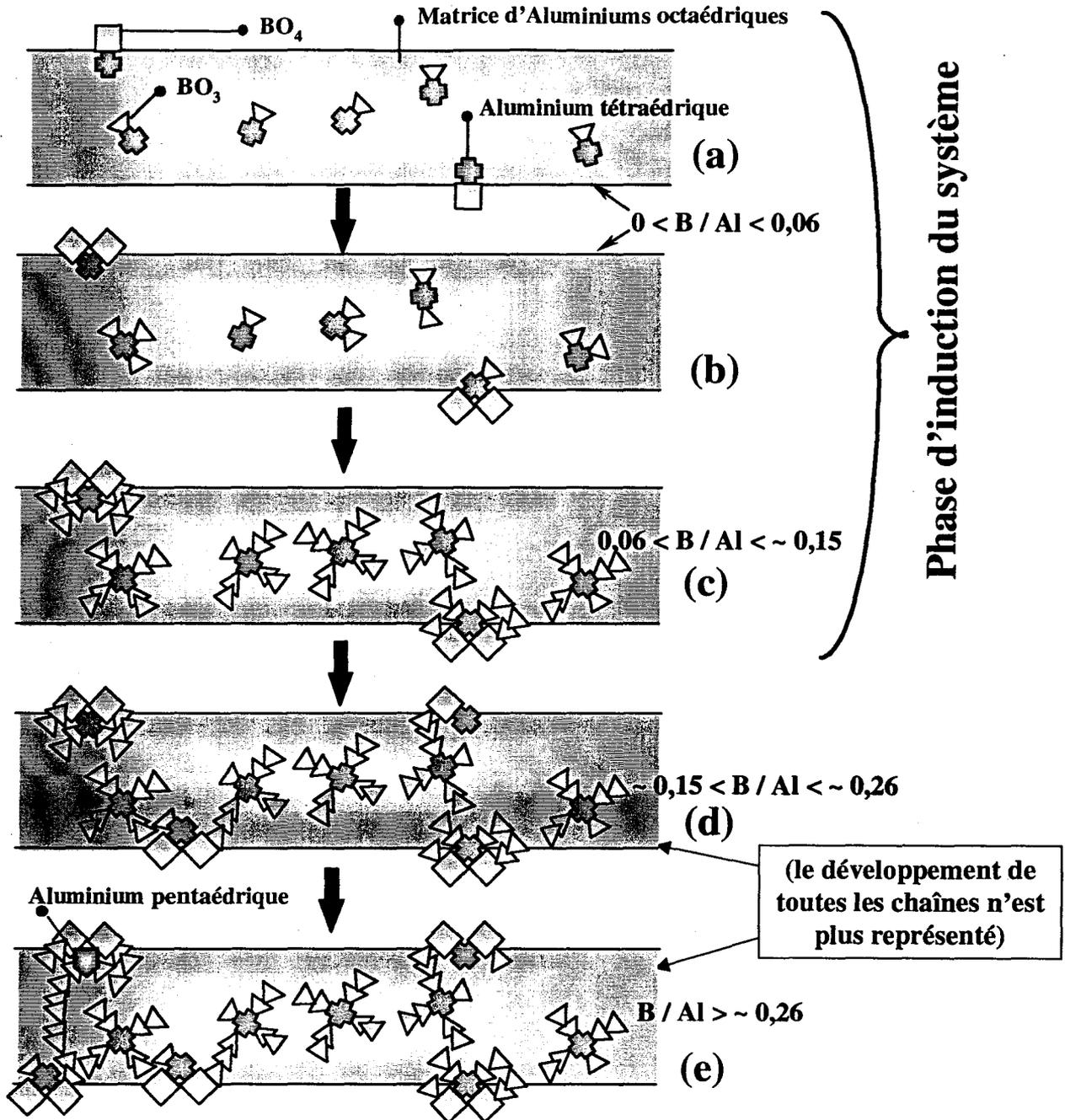


Figure II-27 : Modèle schématique proposé pour la structure des aluminés boratés séchés

- (a) Création des aluminiums tétraédriques à partir de BO₄
- (b) Double hydratation des bores liés aux aluminiums tétraédriques
- (c) Développement des chaînes de BO₃
- (d) Emergence de chaînes de BO₃ avec création de BO₄ qui crée lui-même un aluminium tétraédrique
- (e) Evolution du système, création d'aluminium pentaédrique

L'étape (d) explique en outre les très grandes aires spécifiques des solides obtenus pour des rapports B / Al élevés. Le système est en effet disloqué comme l'ont présumé certains auteurs car il est progressivement traversé de part en part par des chaînes de BO_3 qui limitent la croissance des particules en les divisant.

Nous allons maintenant discuter la progressivité de l'apparition des nouvelles espèces aluminiums tétraédriques de surface dans le domaine III.

Tout d'abord, il est possible de calculer l'épaisseur moyenne τ d'un feuillet de matrice, connaissant la masse volumique ρ de la boehmite (environ 3 g.cm^{-3}) et la surface spécifique moyenne S des échantillons séchés pour les basses teneurs en bore ($\sim 500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). La formule $\tau = 2 / \rho.S$ donne une épaisseur moyenne de 13 \AA .

Nous avons supposé que l'émergence de la matrice des chaînes de BO_3 induit la création d'espèces aluminiums tétraédriques de surface. Cette couche de 13 \AA peut être traversée de plusieurs manières. En premier lieu, les chaînes de BO_3 peuvent se développer dans toutes les directions par rapport à celle de la surface d'un feuillet, celles se développant perpendiculairement au feuillet ayant le plus de chance d'émerger en premier. Si l'on suppose que la probabilité de croissance de chaque chaîne est identique, c'est-à-dire que la longueur de toutes les chaînes est identique (ce qui semble raisonnable), l'apparition progressive des nouveaux aluminiums tétraédriques de surface correspond à la distribution angulaire des chaînes de BO_3 par rapport à la surface des feuillets de la matrice de boehmite. En effet, plus la direction d'une chaîne s'éloigne de la normale avec la surface du feuillet, plus elle doit être longue pour pouvoir émerger à sa surface. Il faut tout de même noter que cette notion de "normalité" est à nuancer car elle est juste indicative compte tenu du caractère fractal de la surface des solides.

Dans un second point, il est clair que les premières chaînes qui émergeront sont des chaînes issues des aluminiums tétraédriques de matrice plutôt que des aluminiums tétraédriques de surface, le chemin à parcourir étant plus faible (**Figure II-27(d)**). Nous avons vu auparavant que la première chaîne semble traverser la matrice pour un rapport B / Al $\sim 0,15$ et pour environ 1 % d'aluminium tétraédrique. Ainsi, au moment où

la première chaîne traverse la matrice, il y a en moyenne à peu près 15 bores par aluminium tétraédrique, soit des chaînes contenant quatre bore.

La **Figure II-28** représente la conformation de l'aluminium tétraédrique qui donne la première chaîne qui sortira de la matrice compte tenu de toutes les hypothèses précédentes.

Rappelons uniquement les hypothèses principales :

- Les longueurs de chaîne sont identiques
- La chaîne qui sort en premier est issue d'un aluminium de matrice
- Une chaîne perpendiculaire à la surface émerge en premier (le plus court chemin)
- L'épaisseur moyenne d'un feuillet est de 13 Å

Par ailleurs, nous considérons que les chaînes de BO_3 sont du type de celles représentées sur la **Figure II-4 p 106** et ainsi sont linéaires. Pour les calculs, nous considérons que la distance Al-B est identique à la distance B-B. Ainsi, l'ensemble des hypothèses formulées nous permet de préciser la position des aluminiums de matrice.

D'après toutes les hypothèses formulées, il se pourrait que la plupart des aluminiums tétraédriques de matrice soient localisés vers une même profondeur (à environ 4 Å de la surface) que celui, particulier il est vrai, représenté sur la **Figure II-28**. En effet, d'après cette figure, d'autres positions entraîneraient la création d'aluminiums de surface pour des chaînes de BO_3 contenant moins de quatre bores. Ainsi, nous pouvons supposer que la plus grande partie des aluminiums de matrice serait située à environ 4 Å de la surface avec une distribution d'orientations qui ne permet pas aux chaînes de BO_3 de sortir de la matrice par le plus court chemin. En outre, cette position particulière est imposée par la localisation du BO_3 qui induit l'apparition d'un nouvel aluminium tétraédrique de surface. Cette localisation ne serait donc pas due à une distribution au hasard dans la matrice mais serait plutôt gouvernée par des impératifs structuraux voire thermodynamiques. Cependant, les résultats présentés ici ne permettent pas de préciser plus la nature du système étudié qui est bien évidemment plus complexe que le modèle simpliste présenté car ce dernier possède nécessairement des propriétés fractales.

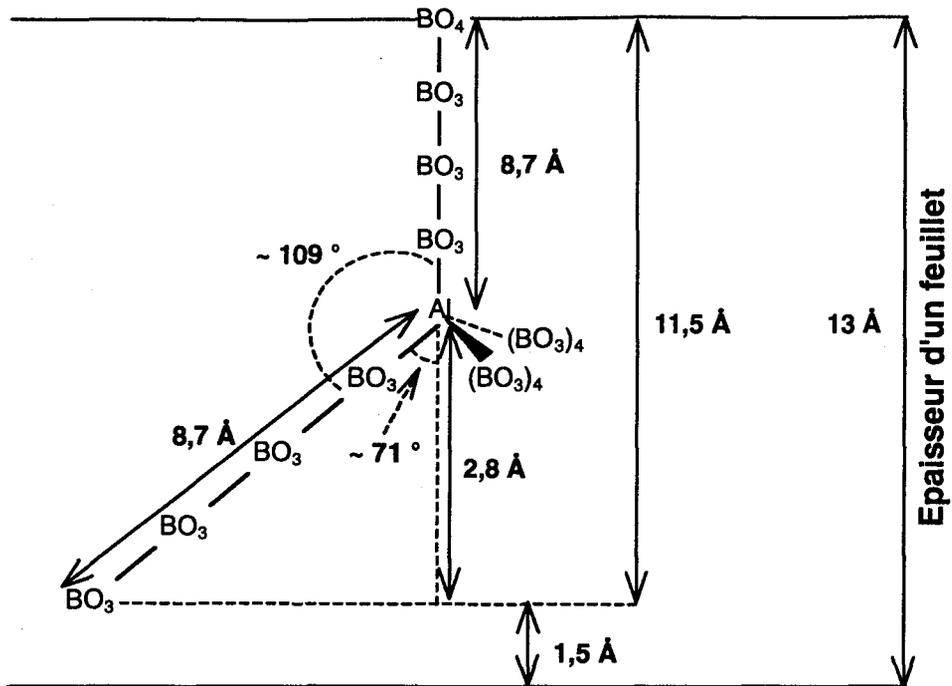


Figure II-28 : Représentation schématique de la conformation géométrique privilégiée de l'aluminium tétraédrique portant la première chaîne de BO_3 qui émerge de la matrice

II.2.2. Solides calcinés

II.2.2.1. Composition

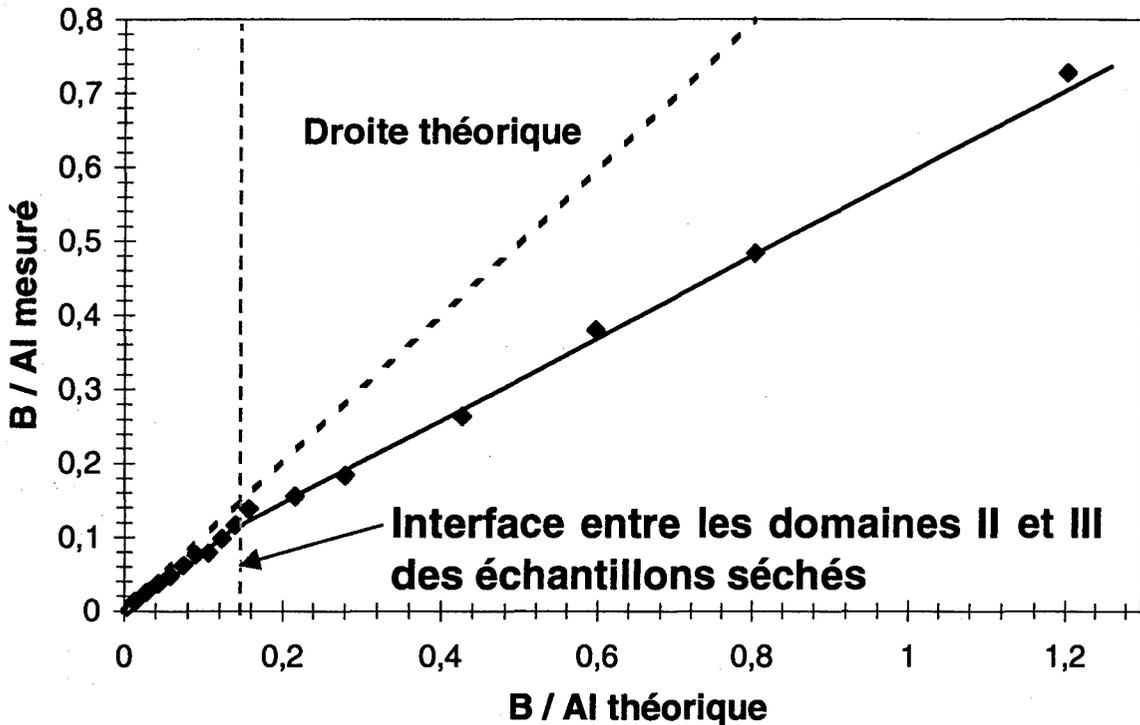


Figure II-29 : B / Al mesuré en fonction de B / Al théorique

Sur la **Figure II-29**, nous remarquons que rapport B / Al mesuré est égal au rapport B / Al prévu lors de la synthèse jusqu'à la zone de transition entre les domaines II et III, observée sur les échantillons séchés, où l'on obtient un déficit en bore. On peut lier ce phénomène à la présence des rubans de BO_3 qui traversent complètement la structure à l'état séché à partir du rapport B / Al $\sim 0,15$. En effet, il a déjà été observé que vers $500\text{ }^\circ\text{C}$, les oxydes de bores ou les structures proches de ces oxydes (chaînes de BO_3 polymériques) sont volatils [160], en bon accord avec le diagramme de Giellisse et al. (**Figure II-5 p 112**) qui montre que B_2O_3 est fusible vers $470\text{ }^\circ\text{C}$. Il est donc logique qu'une partie du bore présent sous forme de plus ou moins longues chaînes de BO_3 se volatilise lors de la calcination à $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Par ailleurs, le pourcentage de carbone mesuré après calcination est d'environ 0,5 % pour tous les échantillons, indiquant que la calcination permet bien d'éliminer les groupements carbonés présents lors de l'étape de synthèse.

II.2.2.2. Texture (surfaces spécifiques)

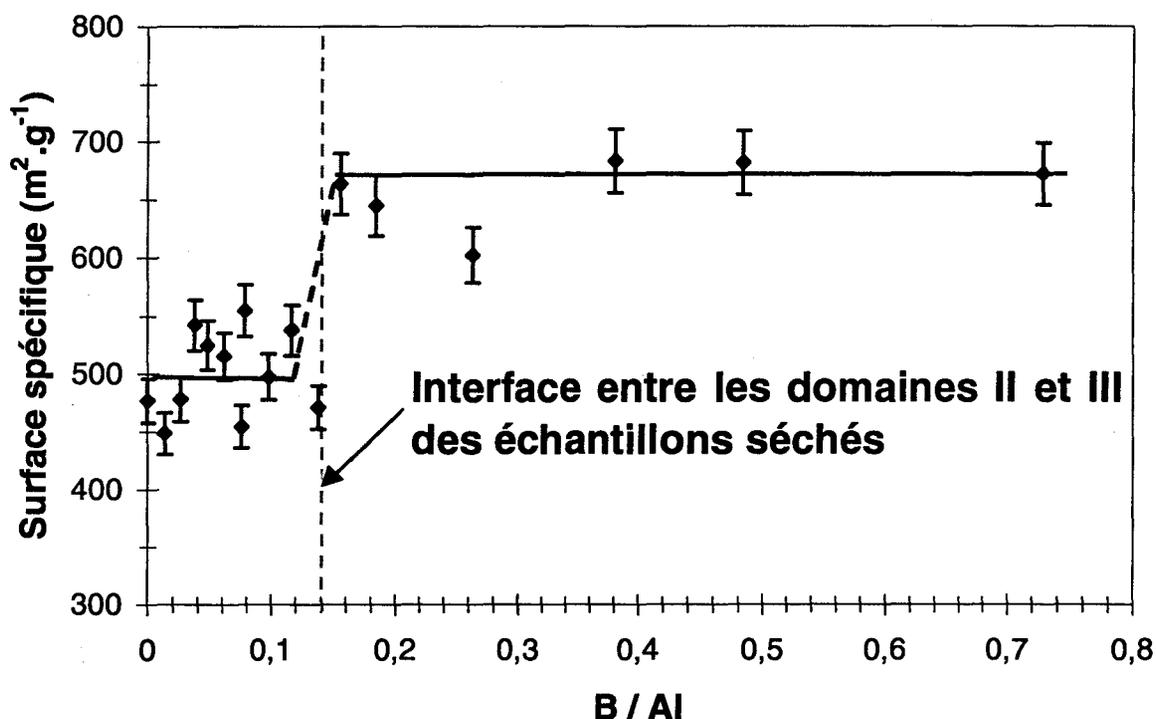


Figure II-30 : Surfaces spécifiques des bore-alumines en fonction de B / Al

Sur la Figure II-30, nous voyons que les surfaces spécifiques sont sensiblement constantes avec la teneur en bore jusque environ $B / Al \sim 0,15$ puis augmentent brutalement pour des valeurs très élevées d'environ $650 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette valeur de 0,15 correspond au début du domaine III des échantillons séchés. A ce moment, les chaînes de BO_3 traversent la matrice de boehmite, ce qui crée une dislocation de cette dernière. Ainsi, des particules de solide très petites sont créées car leur croissance est limitée par l'ajout de bore. Il faut évoquer la volatilisation de B_2O_3 qui disloque aussi les feuillets de boehmite lors de la calcination.

Les volumes poreux à l'eau, quant à eux, sont très peu affectés par l'ajout de bore. Cependant, on ne peut pas exclure, eu égard aux très grandes aires spécifiques obtenues, que pour les fortes teneurs en bore, celles-ci soient principalement dues à des espaces interstitiels entre les particules.

II.2.2.3. Structure

II.2.2.3.1. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction de rayons X sont présentés sur la **Figure II-31**. En examinant le **Tableau II-3**, on remarque que l'interprétation des spectres DRX n'est pas aisée, d'autant plus que les raies sont peu intenses et larges.

Composé	Fiche ASTM	Principales raies (2 θ) (intensités relatives)			
B₂O₃	13-0570	27,8° (100)	14,6° (35)	23,4° (25)	
H₃BO₃	30-0199	28° (100)	14,6° (30)	15° (20)	
A₂B	47-0319	16,4° (100)	26,1 (78)	41,5 (51)	
A₉B₂	32-0003	16,5° (100)	20,4° (50)	26,4° (40)	33,3 (40)

Tableau II-3 : Principales raies DRX pour les composés susceptibles d'être formés lors des synthèses de bore-alumine

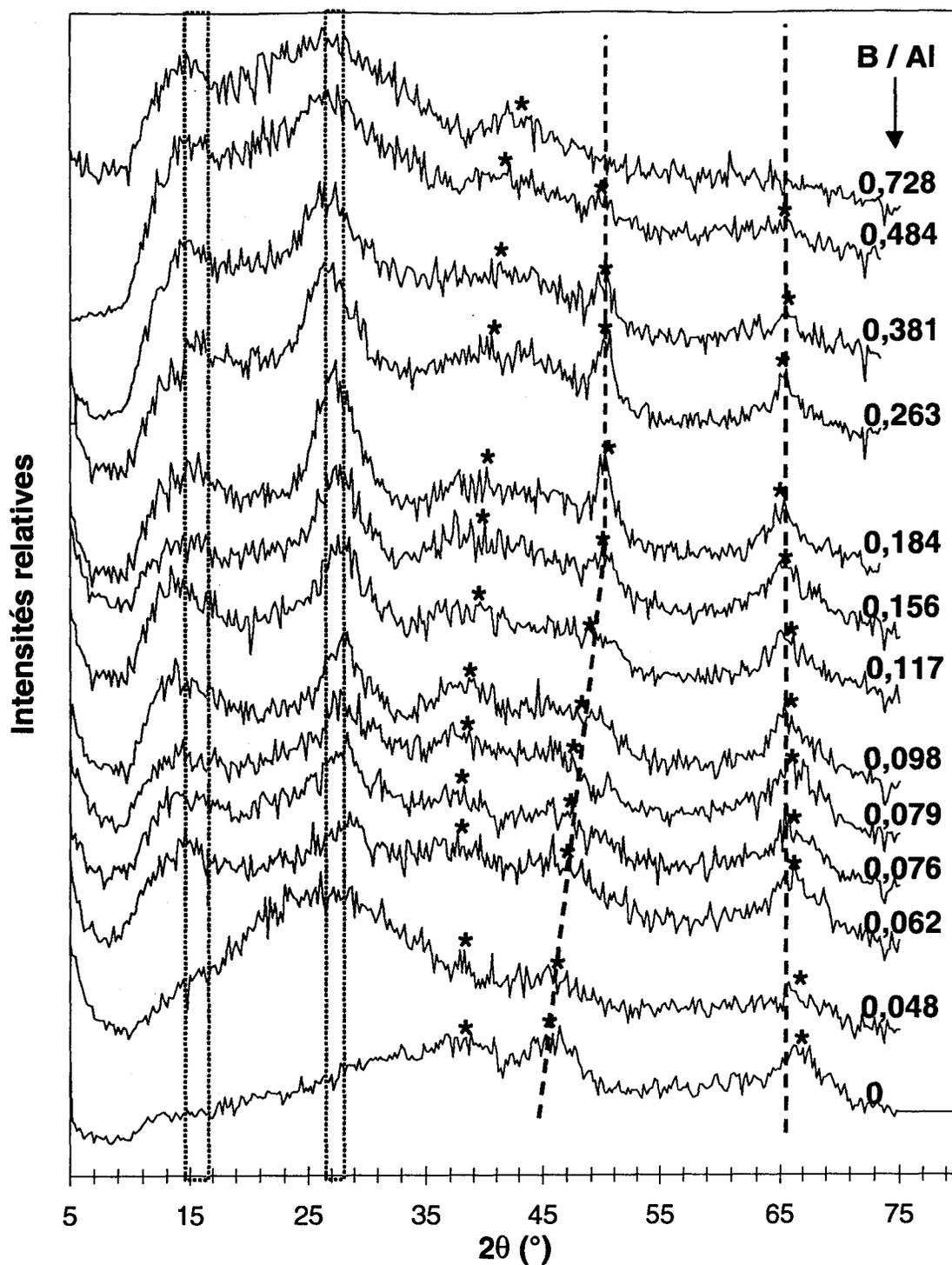


Figure II-31 : Spectres DRX des aluminés boratés (* raies de l'alumine gamma, les rectangles verticaux vers 16° et 26° indiquent les positions des raies principales de B_2O_3 , A_9B_2 , H_3BO_3 et A_2B)

On ne peut pas attribuer les pics dans les rectangles en pointillés. La phase formée peut être A_9B_2 , A_2B , H_3BO_3 ou B_2O_3 ou une combinaison de tout ou partie de ces phases dans un état toutefois mal cristallisé.

Une des raies de l'alumine gamma, celle correspondant au plan (1 1 3) vers $2\theta \sim 45^\circ$, est déplacée vers de plus grands angles quand la teneur en bore augmente, jusqu'au rapport B / Al $\sim 0,15$ pour lequel cette raie se stabilise vers $2\theta \sim 50^\circ$. C'est encore une fois à la frontière entre les domaines II et III observée sur les solides séchés que l'on observe un comportement particulier. On peut supposer que le réseau d'alumine est perturbé par l'inclusion de rubans de BO_3 dont le développement dans la matrice modifie sa structure. Une fois que les rubans ont traversé la structure d'alumine (au début du domaine II), la structure de cette dernière est disloquée et est forcément moins affectée si d'autres rubans se créent. Ainsi, le déplacement de la raie jusque B / Al $\sim 0,15$ est la conséquence du développement de chaînes de BO_3 qui modifient la structure du réseau jusqu'à une modification extrême lorsque le réseau est complètement traversé. De plus, étant donné qu'un seul plan de l'alumine est perturbé, on en déduit que le développement des chaînes de BO_3 n'est pas aléatoire à l'intérieur de l'alumine. Il est fort probable que la frontière entre l'aluminium et le bore dans la matrice soit du type A_9B_2 ou A_2B et qu'une croissance plus ou moins épitaxique se produise.

II.2.2.3.2. RMN

II.2.2.3.2.a. Aluminium

La **Figure II-32** présente les spectres RMN du ^{27}Al des solides calcinés. Ceux-ci sont très différents de ceux des solides séchés avec une nette augmentation de la quantité des aluminiums tétraédriques et pentaédriques. La forme des spectres évolue sensiblement avec la teneur en bore. En effet, si la proportion relative de chaque espèce semble plus ou moins identique pour des rapports B / Al compris entre 0 et 0,263, on remarque pour de plus hautes teneurs en bore, une augmentation très significative de la proportion des aluminiums pentaédriques et tétraédriques par rapport à l'aluminium octaédrique lorsque l'on compare avec les spectres des

échantillons séchés. En fait, les spectres obtenus pour les très fortes teneurs en bore sont très proches de ceux caractéristiques de la phase A_9B_2 [145].

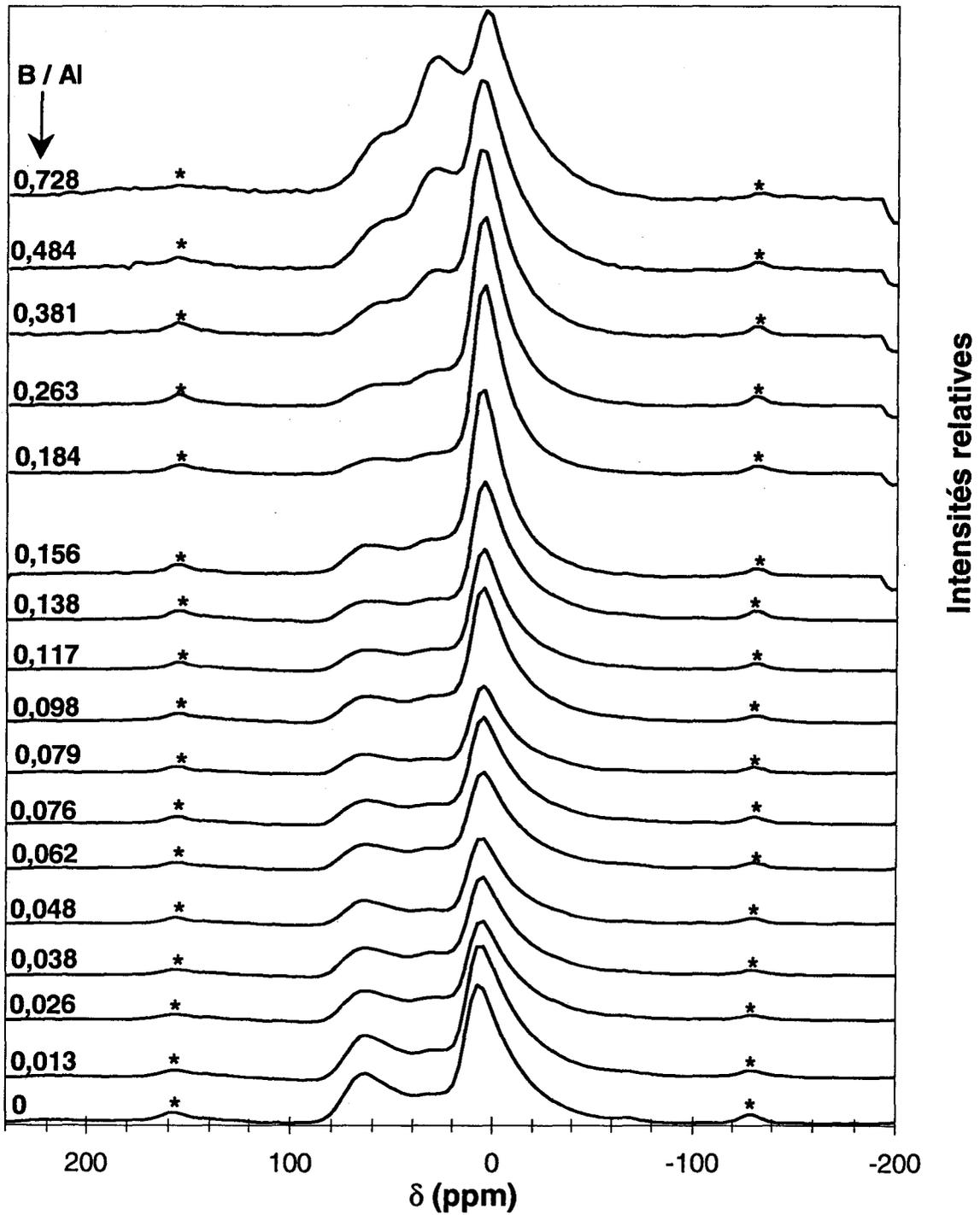


Figure II-32 : Spectres RMN du ^{27}Al des solides calcinés

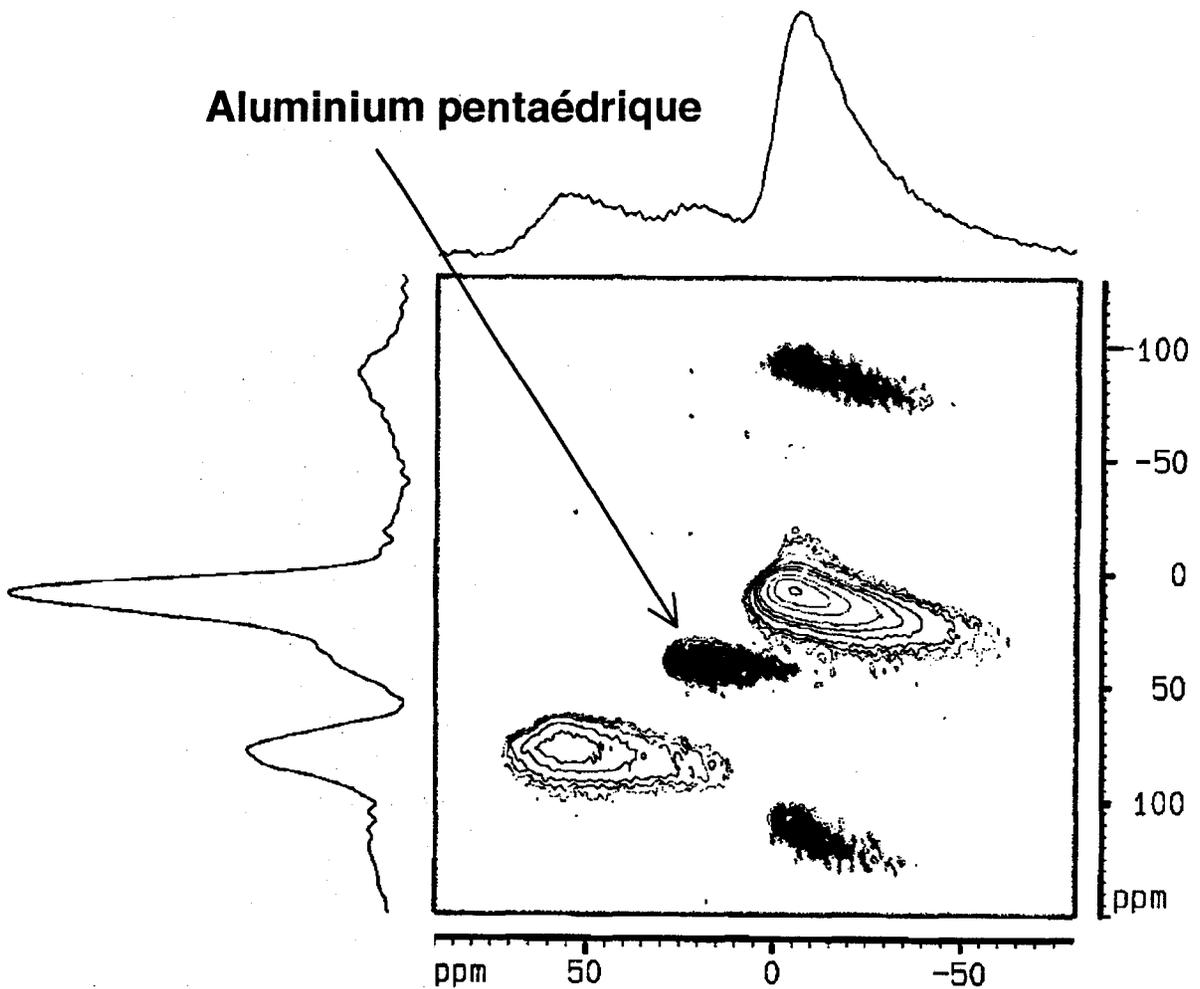


Figure II-33 : Spectre ^{27}Al -MQMAS d'un support calciné (B / Al = 0,138)

La Figure II-33, qui présente le spectre MQMAS [235, 236] d'un solide calciné, confirme, après un traitement mathématique non détaillé ici, la présence d'aluminium pentaédrique et non d'une espèce aluminium tétraédrique déplacée chimiquement par la proximité d'atomes de bore (ponts Al-O-B). Cet aluminium pentaédrique pourrait être en partie créé à partir des espèces tétraédriques particulières observées sur les échantillons séchés. En effet, sur la Figure II-32 on remarque que la proportion d'aluminium tétraédrique diminue avec la teneur en bore. Bien que cela n'ait pas été vérifié, on peut supposer par conséquent que cette diminution se fait au profit des aluminiums pentaédriques.

II.2.2.3.2.b. Bore

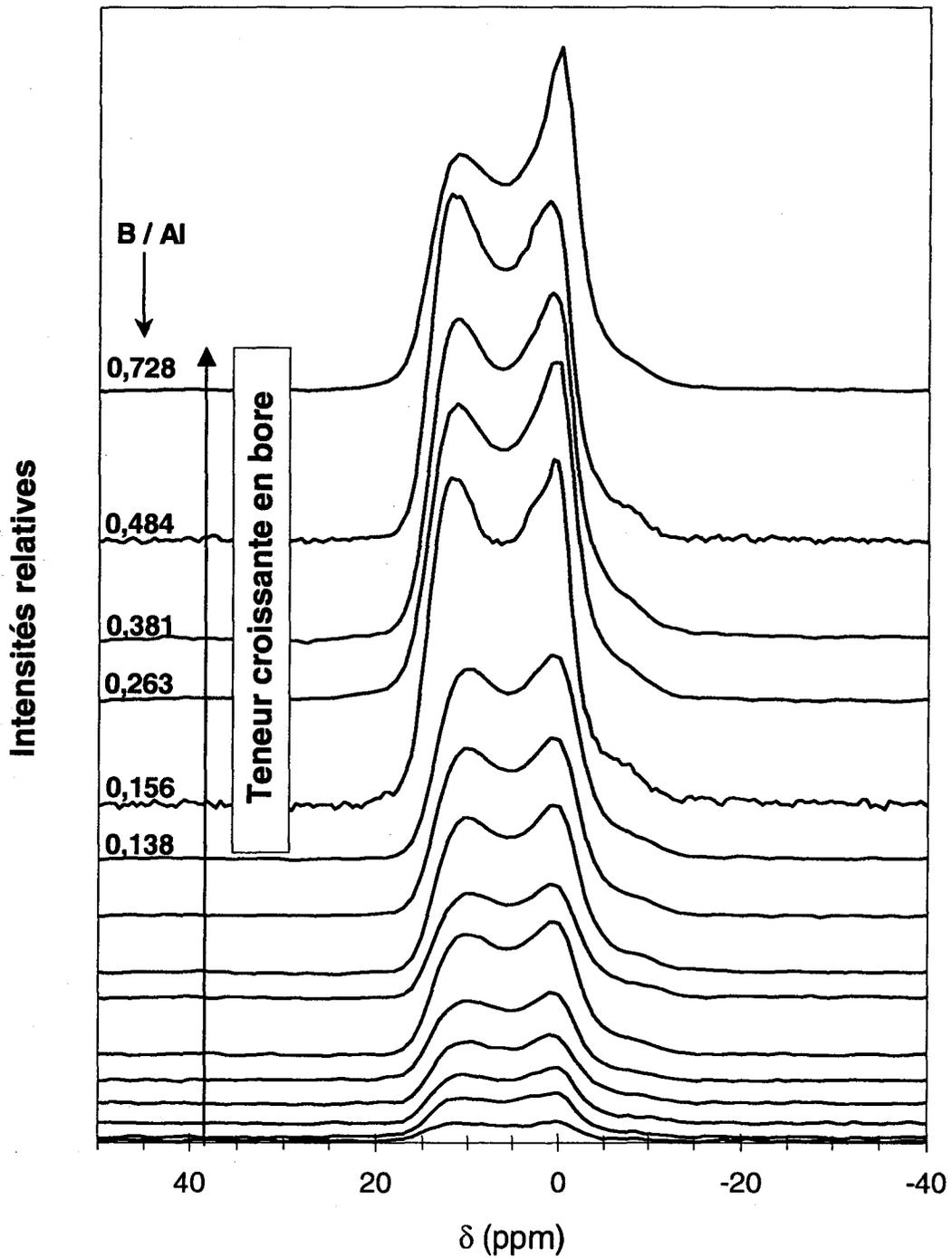


Figure II-34 : Spectres ^{11}B des aluminés boratées calcinées

Les spectres des solides calcinés sont présentés sur la **Figure II-34**. Leur forme est différente de celle des séchés. Ils présentent un doublet apparent avec un petit épaulement vers les bas ppm, surtout visible pour les plus hautes teneurs en bore. Ce signal complexe est en fait dû à une interaction quadripolaire du second ordre sur le signal du BO_3 , interaction qui, comme nous allons le voir dans la discussion qui va suivre, est plus élevée que dans le cas des séchés. Le signal du BO_4 est, quant à lui, inclus dans une des composantes du doublet apparent, vers les bas ppm. On observe clairement son émergence seulement pour les hautes teneurs en bore ($\text{B} / \text{Al} = 0,728$).

II.2.2.4. Discussion

Basses teneurs en bore (domaines I et II des échantillons séchés)

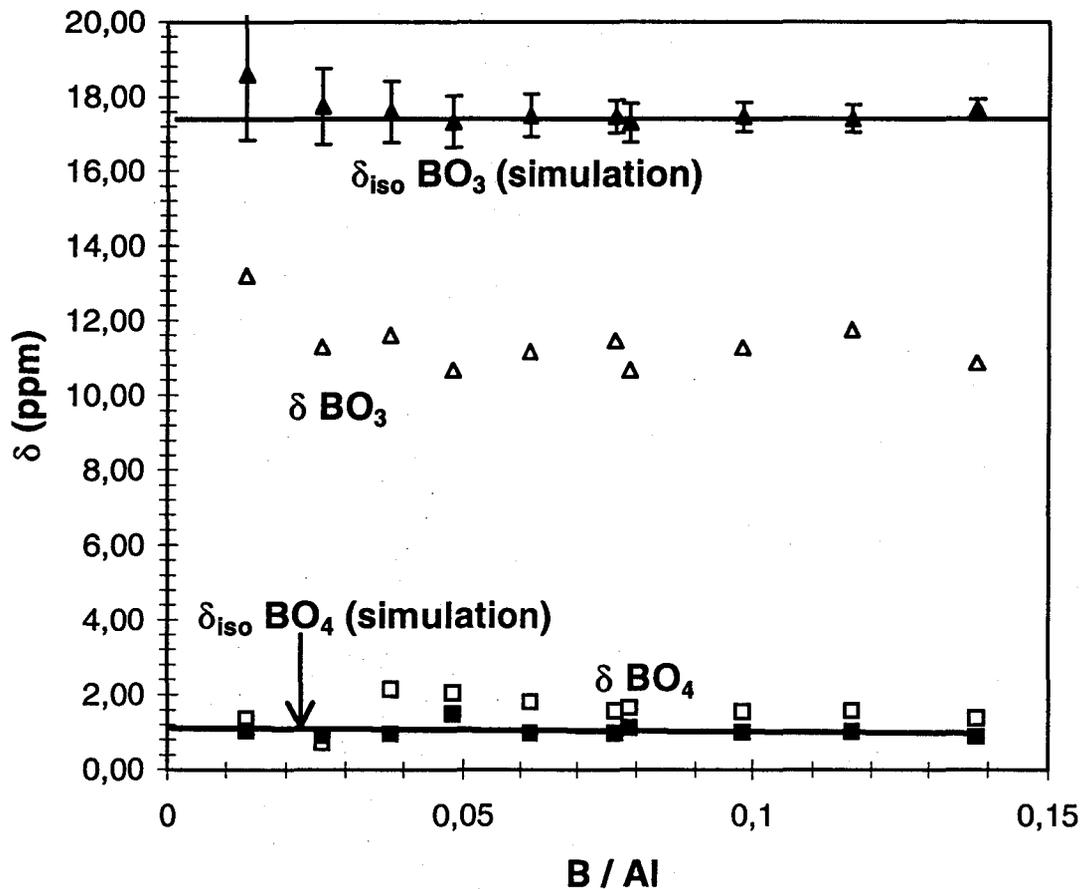


Figure II-35 : Déplacements chimiques observés et calculés pour le bore sur les solides calcinés (faibles teneurs en bore)

Les déplacements chimiques des pics du bore sont modifiés par la calcination. En effet, ils évoluent de 16 à 17,5 ppm, et de 2 à 1,1 ppm, respectivement pour les espèces BO_3 et BO_4 quand on passe de l'état séché à l'état calciné (Figure II-21 et Figure II-35).

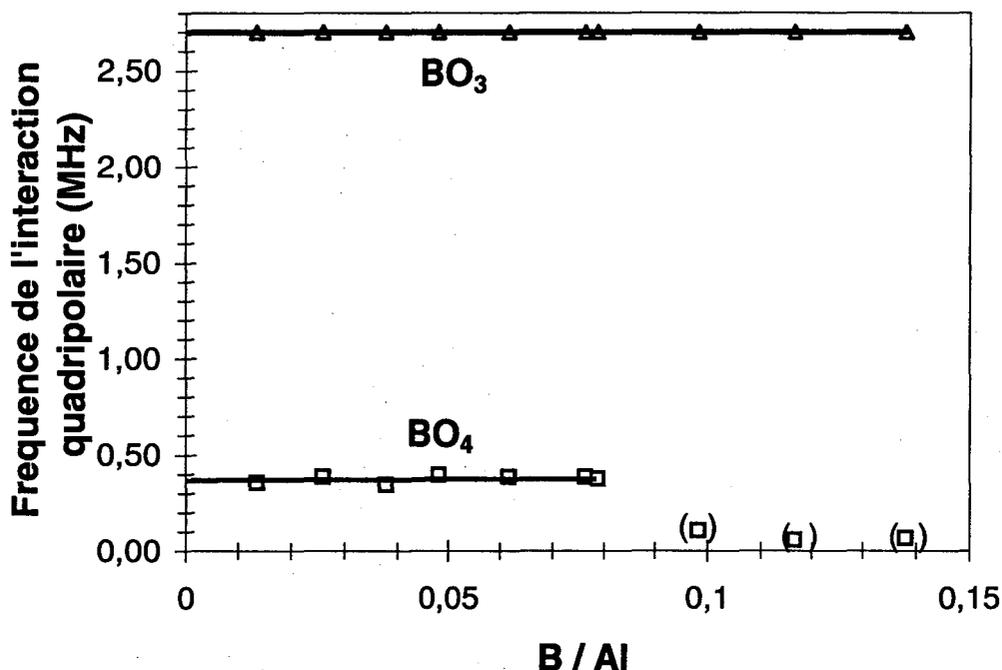


Figure II-36 : Fréquence de l'interaction quadripolaire pour les solides calcinés (faibles teneurs en bore)

De plus, l'interaction quadripolaire sur les BO_3 passe d'environ 2,3 MHz à 2,7 MHz avec la calcination (Figure II-36), ce qui est le reflet d'une plus grande distorsion de ces espèces, plus ou moins contraintes de s'inclure dans le réseau de type alumine. Pour les BO_4 , cette interaction est constante à environ 0,4 MHz jusqu'à $\text{B} / \text{Al} \sim 0,08$ et ensuite devient nulle. Ceci est tout à fait compatible avec le résultat obtenu sur les séchés. En effet, nous avons extrapolé la valeur de l'interaction quadripolaire pour un BO_4 "isolé" à environ 0,4 MHz. Lors de la calcination à 500 °C, tous les BO_4 deviennent des BO_3 soit partiellement inclus dans le réseau de l'alumine, soit en surface. Lorsque l'échantillon est remis à l'air, il est thermodynamiquement plus avantageux pour le système de n'hydrater qu'un seul BO_3 par aluminium, afin de minimiser les contraintes

de surface par rapport au solide séché peu organisé. D'un autre côté, la proportion de bore tétraédrique est plus faible que dans le cas des séchés (Figure II-37). Cela est dû à la première raison évoquée, à savoir un état thermodynamiquement plus stable.

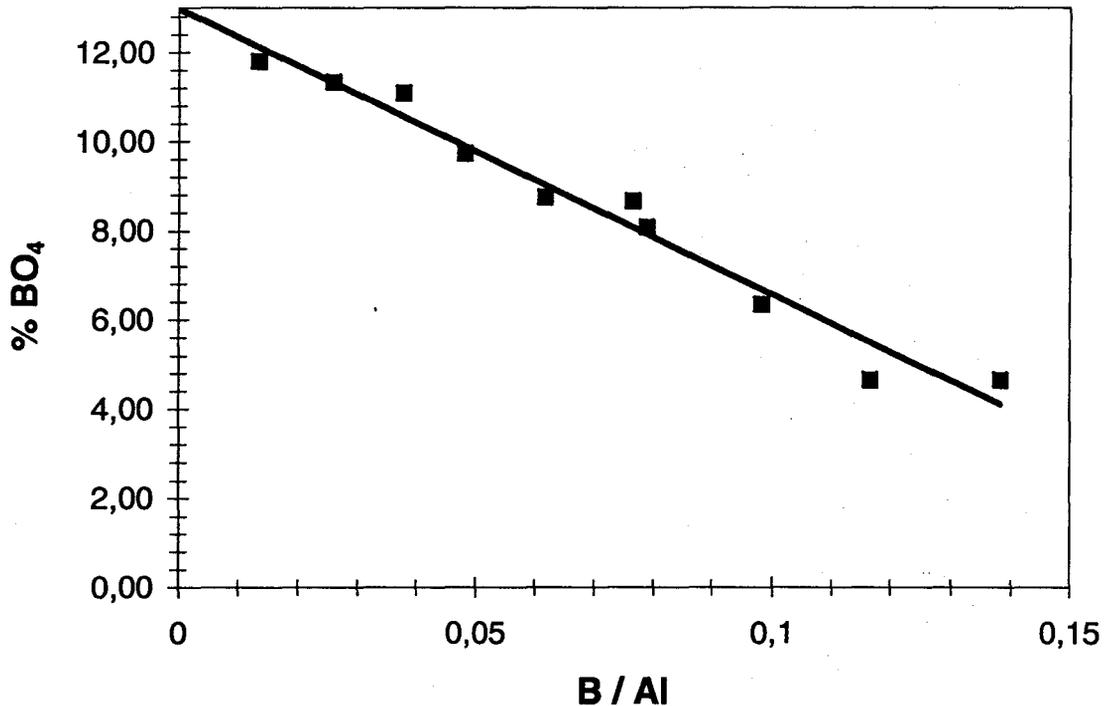


Figure II-37 : Pourcentage de BO₄ dans les solides calcinés déterminé par QUASAR (faibles teneurs en bore)

Fortes teneurs en bore (domaines III et IV des séchés)

Pour les fortes teneurs, l'interaction quadripolaire sur les BO₃ est conservée (Figure II-38). Cependant l'interaction sur les BO₄ augmente de 0,4 à 0,9 MHz pour environ B / Al = 0,15 (interface entre les domaines II et III des échantillons séchés). Entre ces deux parties de courbe, l'interaction quadripolaire est donnée à 0 MHz. Ceci n'est pas significatif car les quantités de BO₄ pour ces teneurs étant très faibles, l'interaction quadripolaire n'est pas un paramètre sensible à la simulation. Il est plus judicieux de rejoindre les deux parties de courbe par une partie linéaire. L'augmentation d'interaction quadripolaire est facilement explicable. En effet, pour environ B / Al < 0,1, nous sommes une phase d'induction du système. Cette phase voit l'émergence d'espèces BO₄ à la surface du solide, prolongées par des chaînes de BO₃

et par des espèces aluminium. Ensuite, à plus forte teneur, un réarrangement apparaît dans lequel les espèces BO_4 de surface sont le siège d'une recondensation d'une couche de $\text{BO}_3 + \text{BO}_4$. Ainsi les BO_3OH créés lors de la phase d'induction du système deviennent des BO_4 de réseau, recouverts d'une couche de BO_3 qui s'est redéposée. La présence de BO_4H est cependant maintenue par l'hydratation de la nouvelle couche externe de BO_3 . Ceci est compatible avec l'hypothèse selon laquelle la structure de type B_2O_3 peut se volatiliser vers $470\text{ }^\circ\text{C}$ [150, 160] et dans notre cas, cela se traduit par une restructuration de l'état séché vers l'état calciné. Tout comme pour les solides séchés, les déplacements chimiques des espèces bores ne semblent pas significativement affectés par la teneur en bore (Figure II-39).

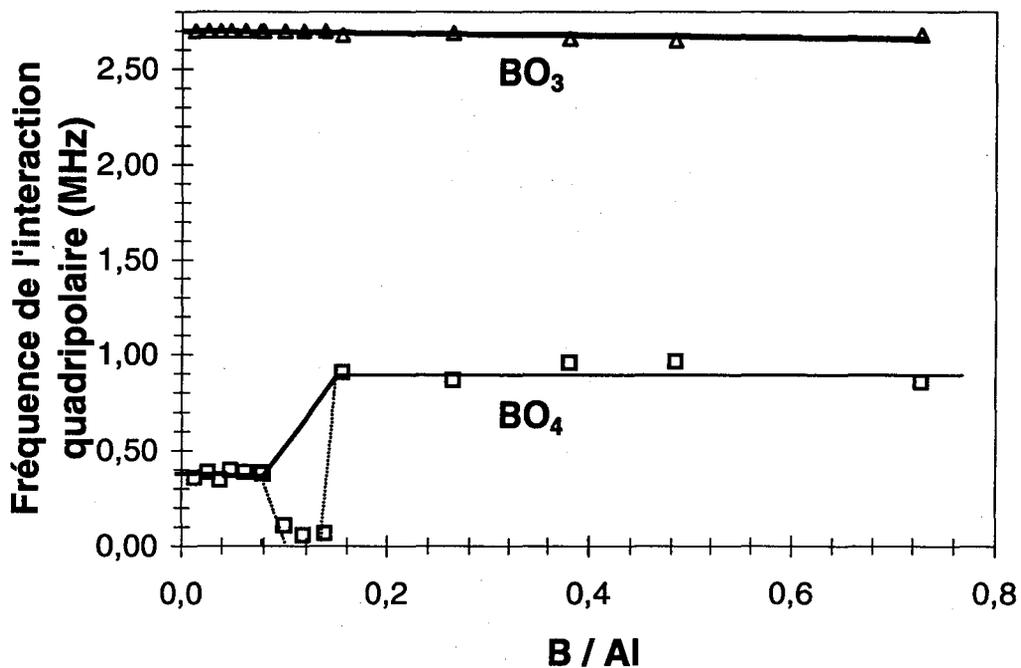


Figure II-38 : Fréquence de l'interaction quadripolaire des espèces bore des calcinés

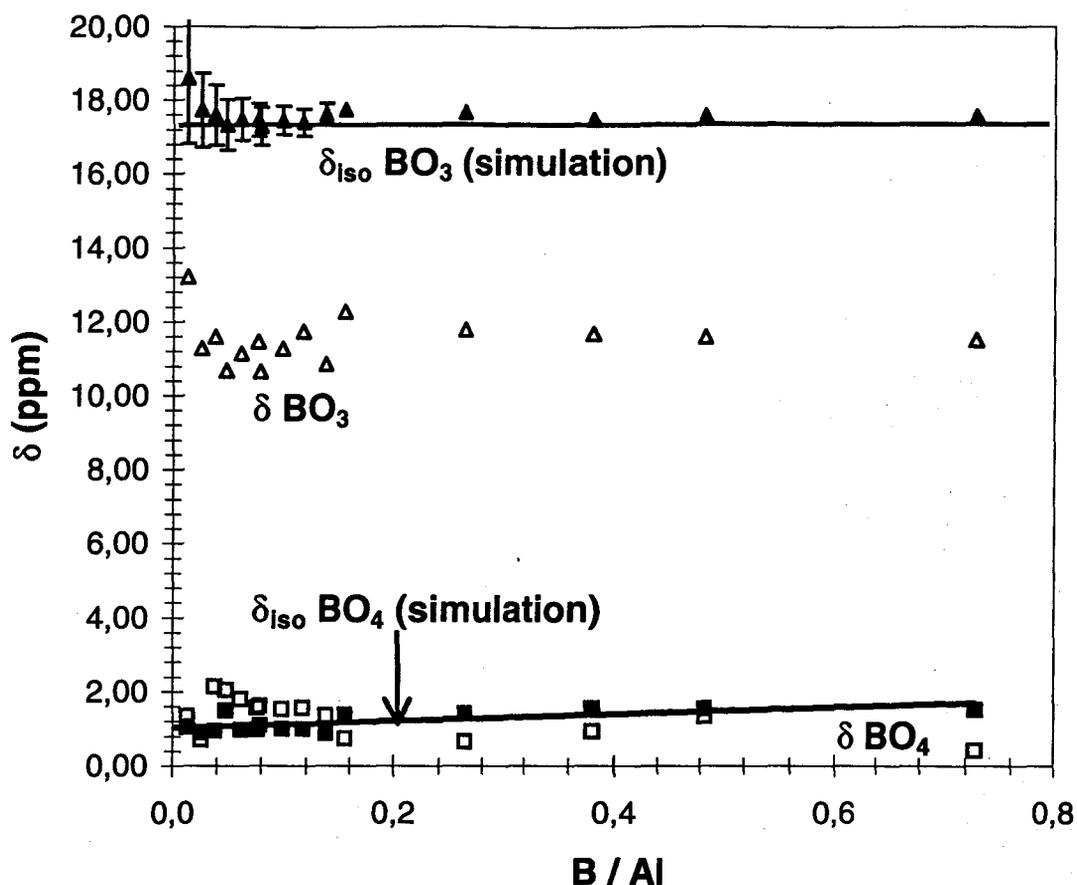


Figure II-39 : Déplacements chimiques des espèces bore dans les solides calcinés

Sur la Figure II-40, on voit que l'évolution du pourcentage d'espèces BO_4 présente quatre domaines : le premier domaine, correspondant aux domaines I et II des séchés, pour lequel le pourcentage de BO_4 diminue linéairement, le deuxième de $B / \text{Al} \sim 0,13$ à $B / \text{Al} \sim 0,25$ où ce pourcentage augmente linéairement avant de se stabiliser dans le troisième domaine de $B / \text{Al} \sim 0,25$ à $B / \text{Al} \sim 0,50$, et enfin le quatrième domaine, correspondant au domaine IV des séchés, pour lequel le pourcentage réaugmente. Ces valeurs correspondent aux valeurs du diagramme de phase (Figure II-5). En effet, L'alumine et la phase A_9B_2 sont formées entre $B / \text{Al} = 0$ et $B / \text{Al} = 0,22$ et ensuite, entre $B / \text{Al} = 0,22$ et $B / \text{Al} = 0,51$, les deux phases A_9B_2 et A_2B sont présentes. Une augmentation de la teneur bore entraîne ensuite la présence d'oxyde de bore avec la phase A_2B .

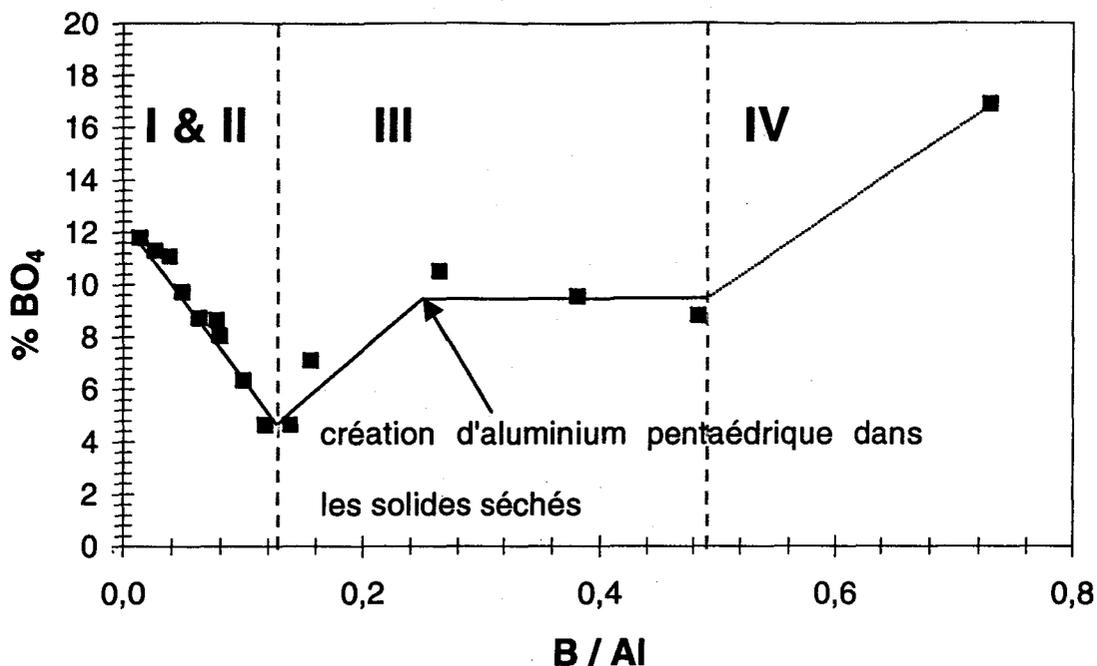


Figure II-40 : % de BO₄ sur les solides calcinés

II.2.2.4.1. Spectroscopie de photoélectrons induits pas rayons X

La **Figure II-41** présente le déplacement chimique du niveau B 1s du bore en fonction du rapport nominal B / Al et la **Figure II-42** représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic du niveau B 1s en fonction de ce même rapport. L'énergie de liaison a été calculée en fixant l'énergie de liaison du niveau Al 2p à 74,8 eV, ce qui correspond à de l'alumine gamma. Cette référence est validée par la présence des raies de l'alumine gamma en DRX.

L'énergie de liaison du niveau O 1s est constante à $531,9 \pm 0,1$ eV, la largeur à mi-hauteur des pics correspondants étant de $3,3 \pm 0,1$ eV quel que soit l'échantillon.

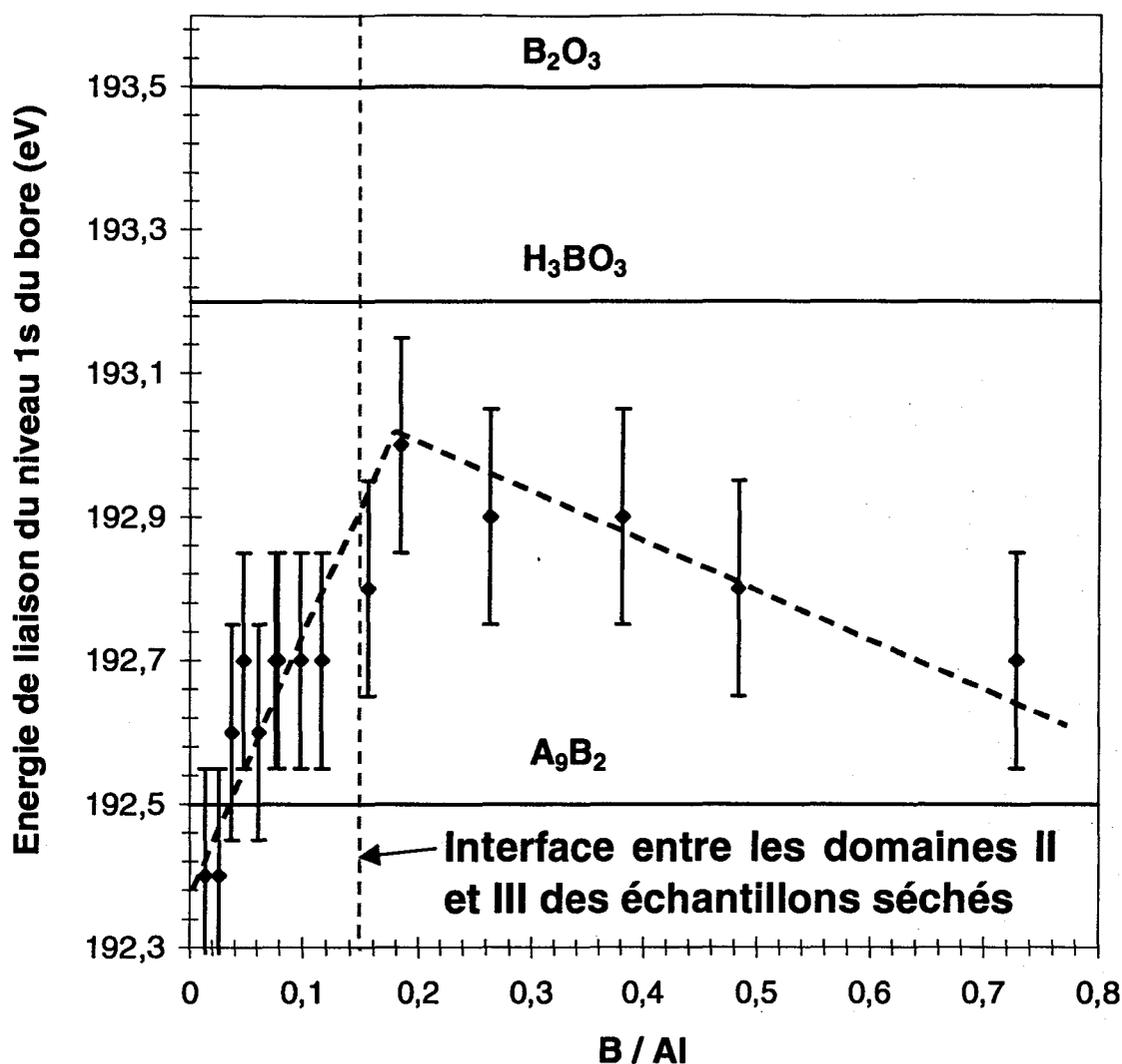


Figure II-41 : Déplacement chimique du niveau B1s bore en fonction du rapport effectif B / Al

Jusque $B / Al \sim 0,18$, valeur qui est proche de la transition entre les domaines II et III observés sur les échantillons séchés, l'énergie de liaison du niveau B 1s croît avant de diminuer pour des rapports B / Al plus élevés. L'électronégativité du bore est d'environ 2 et celle de l'aluminium d'environ 1,5. Ainsi, la présence d'une liaison Al-O-B induit une charge négative sur le bore, ce qui déplace l'énergie de liaison du niveau B 1s vers des valeurs plus basses. Si l'on extrapole la courbe obtenue pour l'énergie liaison à $B / Al = 0$, on obtient l'énergie de liaison d'un seul bore dans un environnement aluminium, soit environ 192,4 eV. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour A_9B_2 qui est de 192,6 eV. En effet, dans ce cas, nous avons 2 bores pour 9 aluminiums. Ensuite, le bore décore de plus en plus l'aluminium, ce qui induit une charge très

positive sur l'aluminium. Ainsi, l'énergie de liaison du niveau B 1s calculée par rapport à une valeur fixe de 74,8 eV pour le niveau 2p de l'aluminium, croît. De plus, des chaînes de BO_3 se créant, le bore est de moins en moins isolé donc dans un environnement de plus en plus de type " B_2O_3 " et ainsi son énergie de liaison augmente d'autant plus. Ensuite, après le rapport B / Al = 0,18, nous supposons que les chaînes de BO_3 sont volatiles et peuvent se redéposer et donc se recondenser sur des groupements BO_3OH et sur les OH de l'alumine. Ainsi, une partie du bore est à nouveau dans un environnement d'aluminium et l'énergie du niveau B 1s diminue.

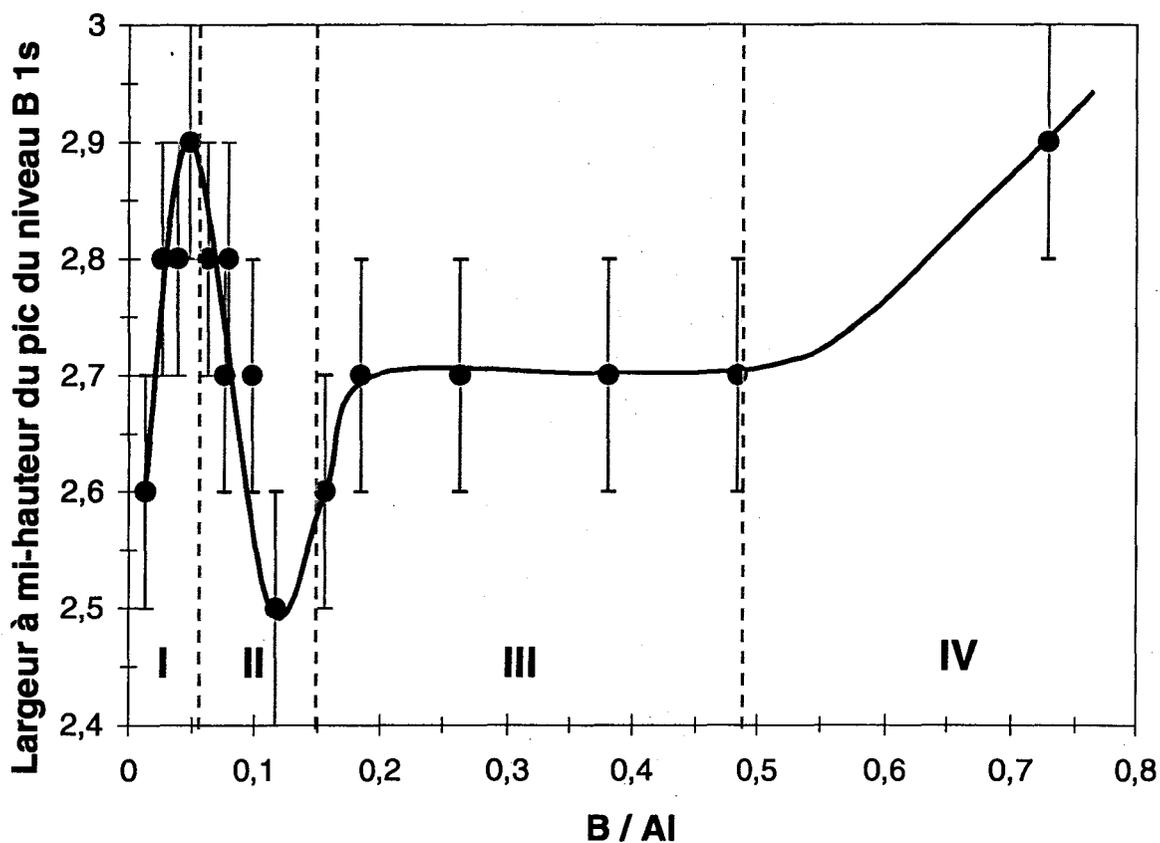


Figure II-42 : Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic du niveau B 1s

Examinons maintenant la **Figure II-42** où l'on peut distinguer les quatre domaines observés sur les échantillons séchés. Dans le domaine I, la largeur à mi-hauteur du niveau B 1s augmente. Elle est certainement représentative de la distribution entre les espèces BO_3 et BO_4 . Dans le domaine II, on a le développement de chaînes de BO_3 , donc l'environnement du bore s'harmonise et la largeur à mi-hauteur du signal diminue. Au moment où les chaînes de BO_3 émergent, la nouvelle création d'aluminiums

tétraédriques (ou pentaédriques après calcination) induit la création d'espèces aluminium liées directement au bore et ainsi la distribution des espèces de bore réaugmente, ce qui a pour conséquence une augmentation de la largeur à mi-hauteur. Dans le domaine III, le système est disloqué, la largeur à mi-hauteur du signal est constante, la distribution entre les espèces bore créées en prolongement des chaînes et les espèces bores liées à de nouveaux aluminiums tétraédriques (ou pentaédriques) est constante. Enfin, dans le domaine IV, la largeur à mi-hauteur augmente, le système est complètement disloqué et possède un grand désordre.

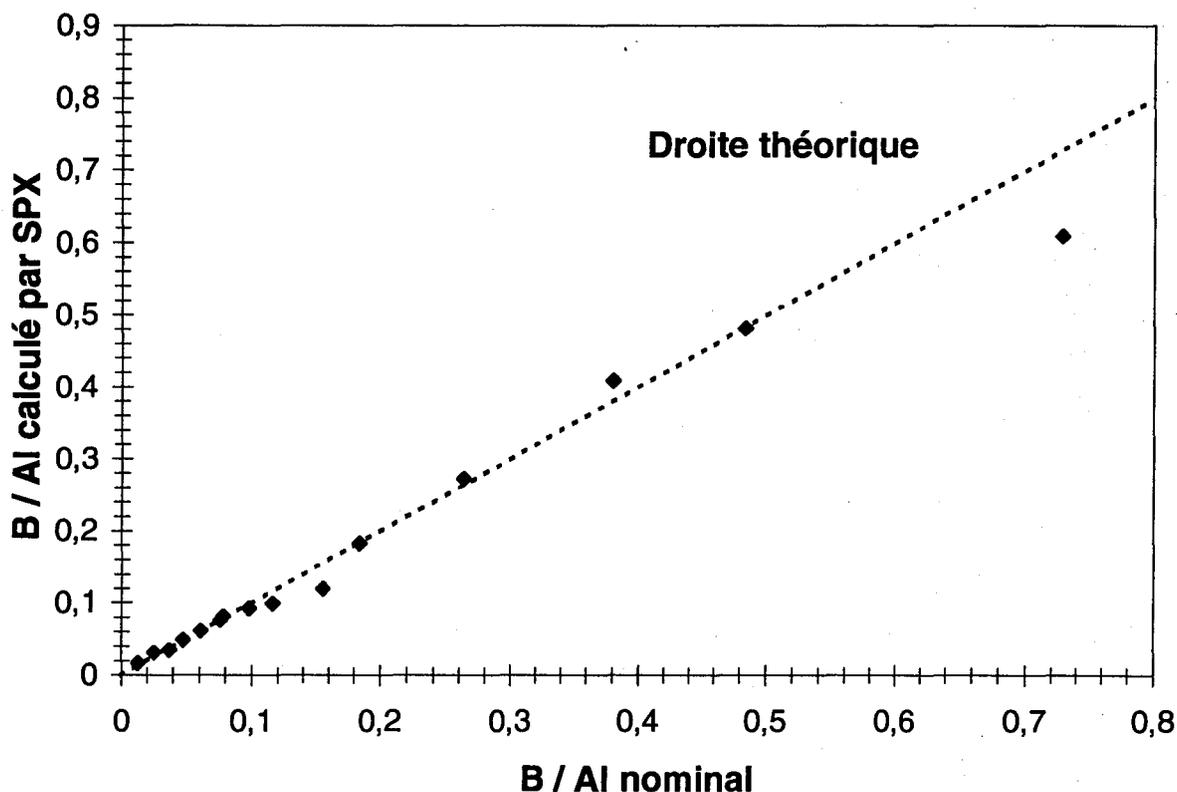


Figure II-43 : Rapport B / Al calculé d'après les aires des pics SPX en fonction du rapport B / Al nominal dosé

Le rapport B / Al a été recalculé d'après les résultats SPX en utilisant le modèle du solide binaire infiniment épais (**Figure II-43**). Le rapport recalculé est très proche du rapport nominal, ce qui indique une très grande homogénéité du système. Cependant, en toute rigueur, la SPX ne permet pas dans ce cas de donner des conclusions fiables quant à la distribution des espèces. En effet, les aires spécifiques sont très élevées

(500 ~ 700 m².g⁻¹) et laissent supposer un solide extrêmement divisé avec des grains très petits. Ainsi, même si le solide était constitué de très petites particules (taille de l'ordre du nanomètre) de différents natures chimiques (B₂O₃, Al₂O₃, oxydes mixtes), la spectroscopie de photoélectrons X donnerait le même résultat quantitatif que dans le cas d'un solide homogène très divisé.

En bref, tous ces résultats sont compatibles avec la RMN.

II.2.2.4.1.a. Conclusion sur les solides calcinés

Toutes les techniques utilisées montrent que le moment où les chaînes de BO₃ émergent à la surface pour l'état séché est crucial pour l'état calciné. Ces chaînes, non seulement, disloquent le système, lui conférant une grande surface spécifique, mais aussi, sont partiellement volatilisées lors de la calcination et seule une partie d'entre elles peut se redéposer sur le solide dans les conditions utilisées.

Il est par ailleurs remarquable de retrouver sur les échantillons calcinés les quatre domaines observés sur les échantillons séchés

II.2.3. Conclusion

L'étude RMN a permis d'élaborer un modèle cohérent de structure des B - Al₂O₃ préparés par voie sol-gel. Il convient cependant de le valider par d'autres techniques et expériences.

L'état séché est l'empreinte du calciné. Quatre domaines distincts se dessinent dans les deux cas. Il est donc nécessaire de bien connaître l'état séché pour essayer de contrôler les caractéristiques de l'état calciné.

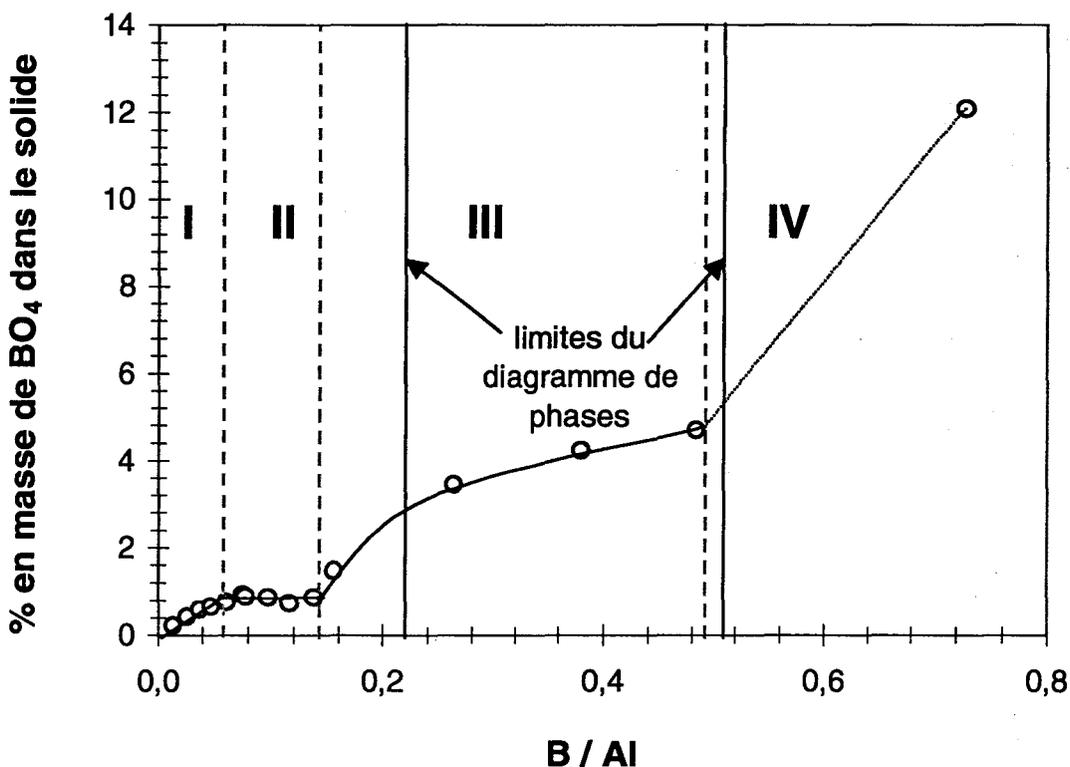


Figure II-44 : % en masse de BO₄ dans le solide

Comme nous l'avons vu précédemment dans la partie bibliographique, les BO₄ sont des sites acides de Brønsted très importants pour la catalyse. La **Figure II-44** reporte donc le pourcentage d'espèces BO₄ cette fois en masse dans le solide global, en fonction du rapport B / Al. Il est marquant que les quatre domaines qui se dessinent

soient exactement les mêmes que ceux observés pour les solides séchés. Si l'on regarde le diagramme de Gielisse et al. (**Figure II-5 p 112**), on remarque que les deux valeurs critiques pour les bores alumines sont $B / Al \sim 0,22$ et $B / Al \sim 0,51$, ce qui est aussi en relativement bon accord avec la courbe.

Il serait intéressant de vérifier si cette courbe est vraiment représentative par des mesures d'acidité voire des réactions catalytiques telles que celles décrites dans la partie bibliographique. Par ailleurs, une méthode analytique de mesure d'acidité sur les solides, récemment développée par Fraissard et al. [237 à 239], pourrait fournir de précieux renseignements afin de valider le modèle structural proposé et préciser le ou les liens qui peuvent exister entre ce modèle et l'acidité du système.

Chapitre III. Catalyseurs CoMo / B₂O₃ - Al₂O₃

III.1. Synthèse des précurseurs oxydes

Les précurseurs oxydes ont été synthétisés de la même manière que les catalyseurs préparés précédemment par imprégnation de l'alumine. La formulation de base est le catalyseur 0,35Co10Mo qui possède la meilleure activité lorsque l'alumine seule est utilisée comme support. La solution d'imprégnation est obtenue par dissolution de l'heptamolybdate d'ammonium dans de l'eau distillée sous agitation avant d'ajouter le nitrate de cobalt. Le support est ensuite imprégné par cette solution contenant les précurseurs métalliques dans les quantités désirées. Après une agitation vigoureuse, la pâte obtenue est laissée à maturation pendant deux heures, à l'abri de l'air, afin d'augmenter l'homogénéité du système grâce aux phénomènes de diffusion. Tout comme pour l'alumine imprégnée, le solide est séché à 100 °C à l'étuve pendant 12 h puis calciné sous air à 500 °C pendant 3 h, cette température étant atteinte à la vitesse de 40 °C.h⁻¹. Les catalyseurs obtenus seront nommés Cat(XB) avec X étant le rapport B / Al du support donc du précurseur oxyde. Nous avons uniquement étudié les rapports B / Al des domaines I et II précédemment décrits, c'est-à-dire jusque B / Al ~ 0,15.

III.2. Caractérisations

III.2.1. Composition

Les compositions obtenues sont proches des compositions prévues, la méthode d'imprégnation permettant de contrôler précisément la quantité d'éléments introduits.

III.2.2. Texture (surfaces spécifiques et porosité)

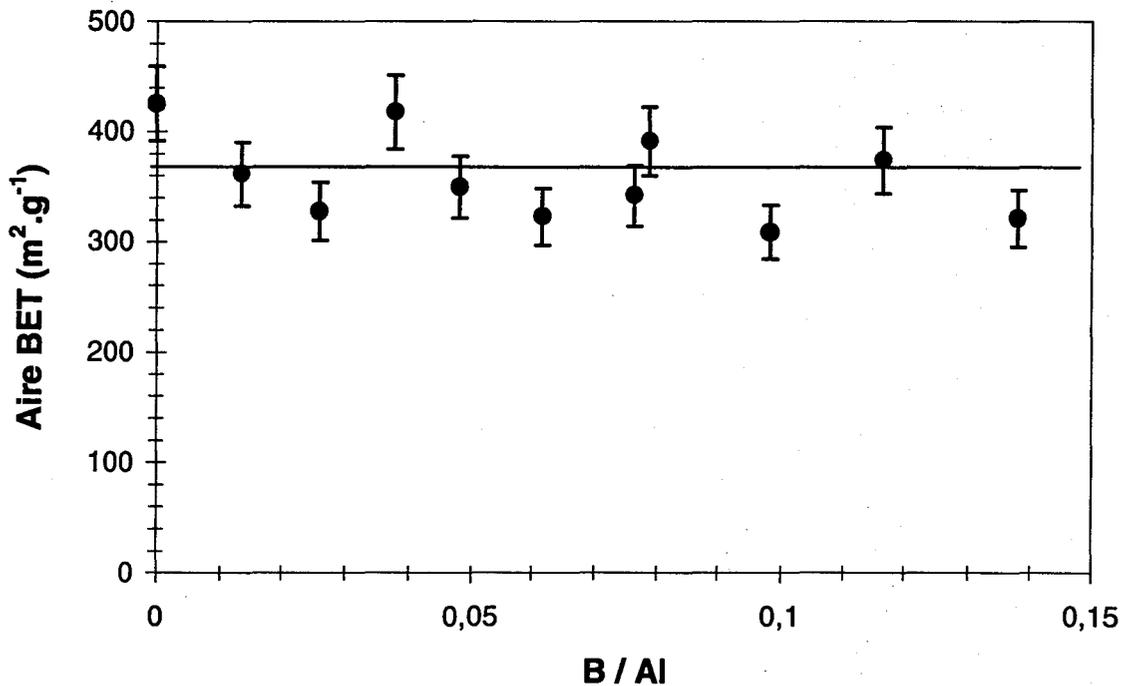


Figure II-45 : Aire spécifique des précurseurs oxydes CoMoB / Al₂O₃

Les surfaces spécifiques des précurseurs oxydes CoMoB / Al₂O₃ (**Figure II-45**) sont à peu près constantes quel que soit le rapport B / Al du support initial. On note tout de même une assez grande dispersion des résultats. Cette dispersion est confirmée par les mesures de Enircherche (**Tableau II-4**).

Echantillon	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen de pore (Å)	Majorité des pores (Å)	20 < d < 100 (Å)
Cat(0B)	299	0,58	60	40 - 80	94 % < 120 Å
Cat(0,038B)	400	0,71	60	40 - 80	88 %
Cat(0,117B)	360	0,63	60	40 - 80	83 %

Tableau II-4 : Résultats de porosimétrie effectuée par Eniricerche sur des échantillons sélectionnés

Le diamètre moyen des pores (**Tableau II-4**) reste identique quelle que soit la teneur en bore et ainsi est acceptable compte tenu des impératifs du projet ($D > 40 \text{ \AA}$).

III.2.3. Structure

III.2.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (**Figure II-46**) montre uniquement un amoindrissement progressif de l'intensité des raies de l'alumine gamma. Aucun oxyde n'est observé, ce qui permet de supposer qu'une bonne dispersion des espèces déposées est obtenue quelle que soit la teneur en bore (jusqu'au moins $B / Al \sim 0,15$). Les solides possèdent également un caractère amorphe très prononcé.

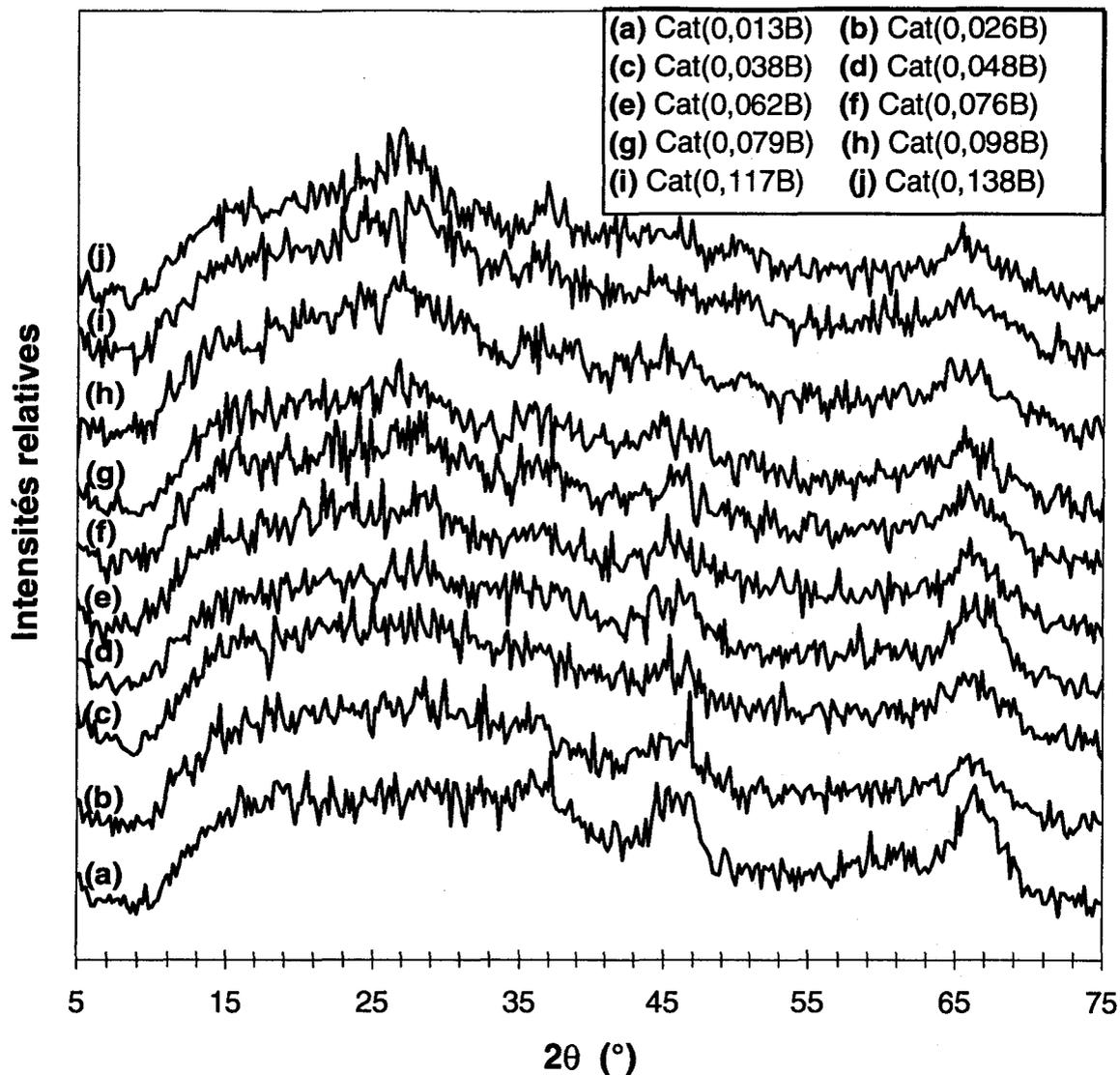


Figure II-46 : Diffractogrammes des précurseurs oxydes CoMoB / Al₂O₃

III.2.3.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

L'énergie de liaison du niveau B 1s est à peu près constante pour les échantillons étudiés ($0,7 < B / Al < 0,12$) à $192,6 \pm 0,1$ eV, ce qui est identique à la valeur obtenue sur les supports correspondants. L'énergie de liaison du niveau 3 d_{5/2} du molybdène est, elle aussi, constante vers $233,5 \pm 0,1$ eV. Elle est indicative de la présence de Mo^{VI} probablement dans des structures de type polymolybdate.

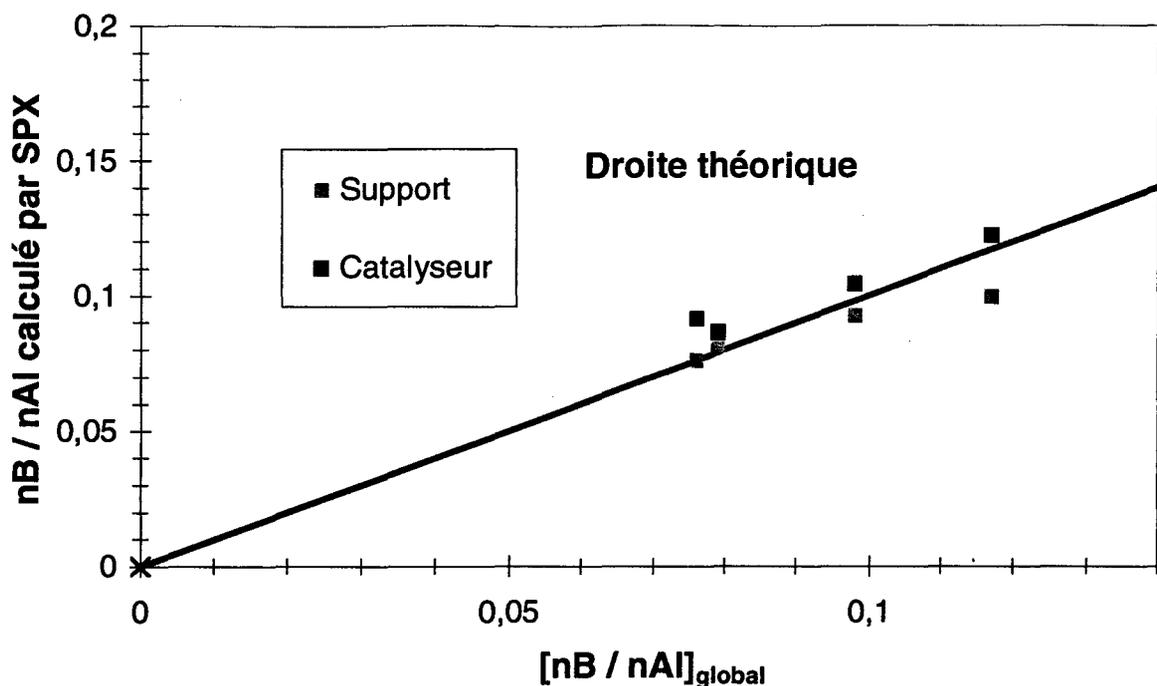


Figure II-47 : nB / nAl calculé par SPX en fonction du rapport nB / nAl global

La **Figure II-47** montre qu'une redistribution du bore se produit lors de l'imprégnation. En effet, il semble qu'entre chaque support et le catalyseur lui correspondant, le bore ait une légère tendance à migrer vers la surface, le rapport nB / nAl calculé par SPX étant supérieur dans le cas des $CoMoB / Al_2O_3$. Ceci est compatible avec l'hypothèse de Dubois et al. [122] qui qualifient les oxydes mixtes $B_2O_3 - Al_2O_3$ de supports intelligents car ils peuvent modifier la localisation du bore lors d'une imprégnation. En effet, dans ces solides, au moins une partie du bore est soluble dans l'eau. Afin de le vérifier, nous avons lavé 1 g du support pour lequel $B / Al = 0,138$ par filtration à l'aide d'eau distillée à 100 °C. Environ 10 % du bore est éliminé lors du lavage.

La **Figure II-48** montre que jusque $B / Al \sim 0,09$, la distribution du molybdène, caractérisée par le rapport R_{Mo} , n'est pas modifiée par ajout de bore. Cependant, pour des rapports B / Al supérieurs, on note une augmentation de l'enrichissement de surface en molybdène. A l'inverse, jusque $B / Al \sim 0,12$, le cobalt semble bien réparti dans le solide. En effet, la **Figure II-49** montre que le défaut de surface assez

important en absence de bore est significativement atténué par ajout de ce dernier. Cependant, un enrichissement de surface en cobalt est observé pour $B / Al > 0,12$.

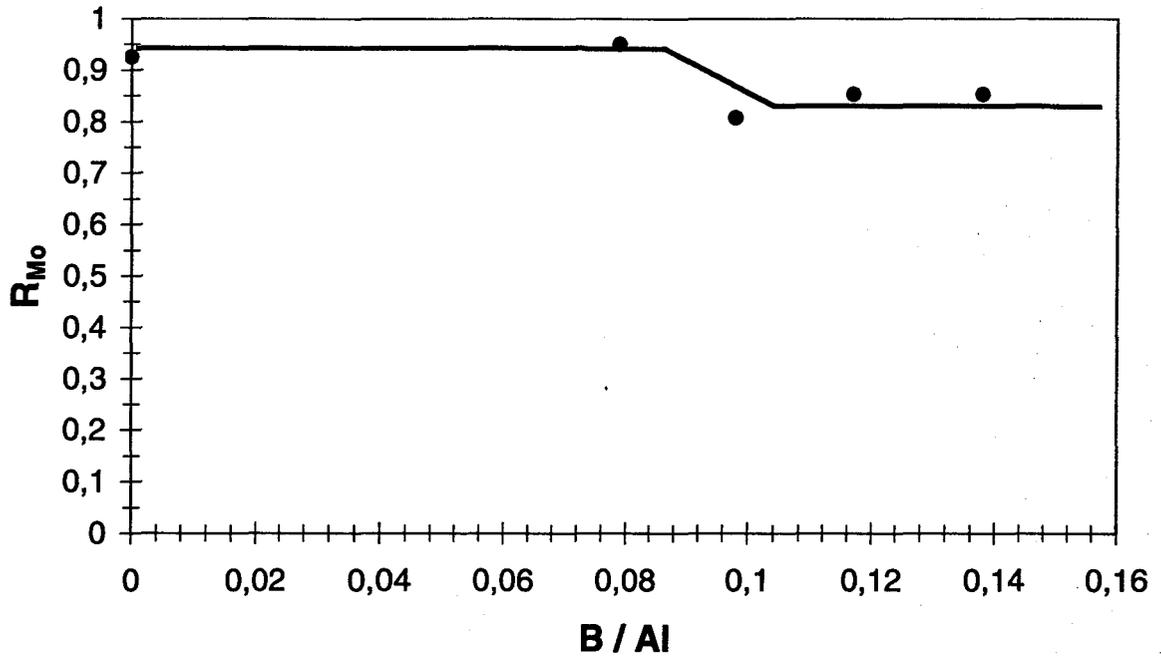


Figure II-48 : R_{Mo} en fonction du rapport B / Al

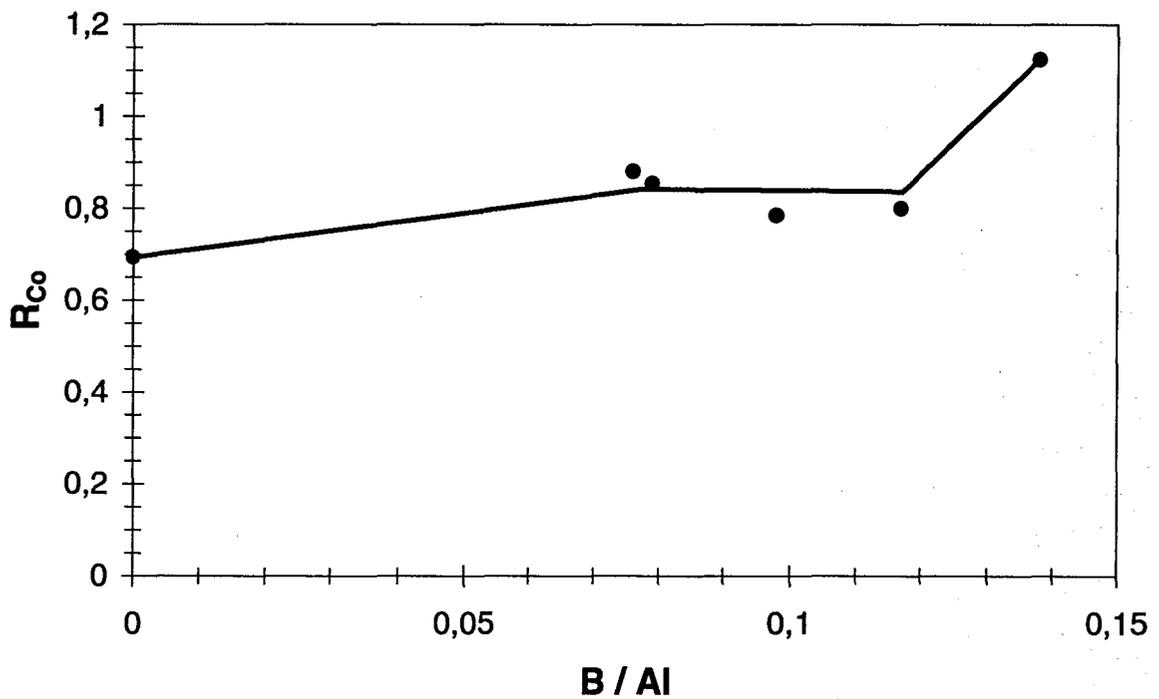


Figure II-49 : R_{Co} (défini de la même manière que R_{Mo}) en fonction de B / Al

III.2.3.3. Spectroscopie Raman

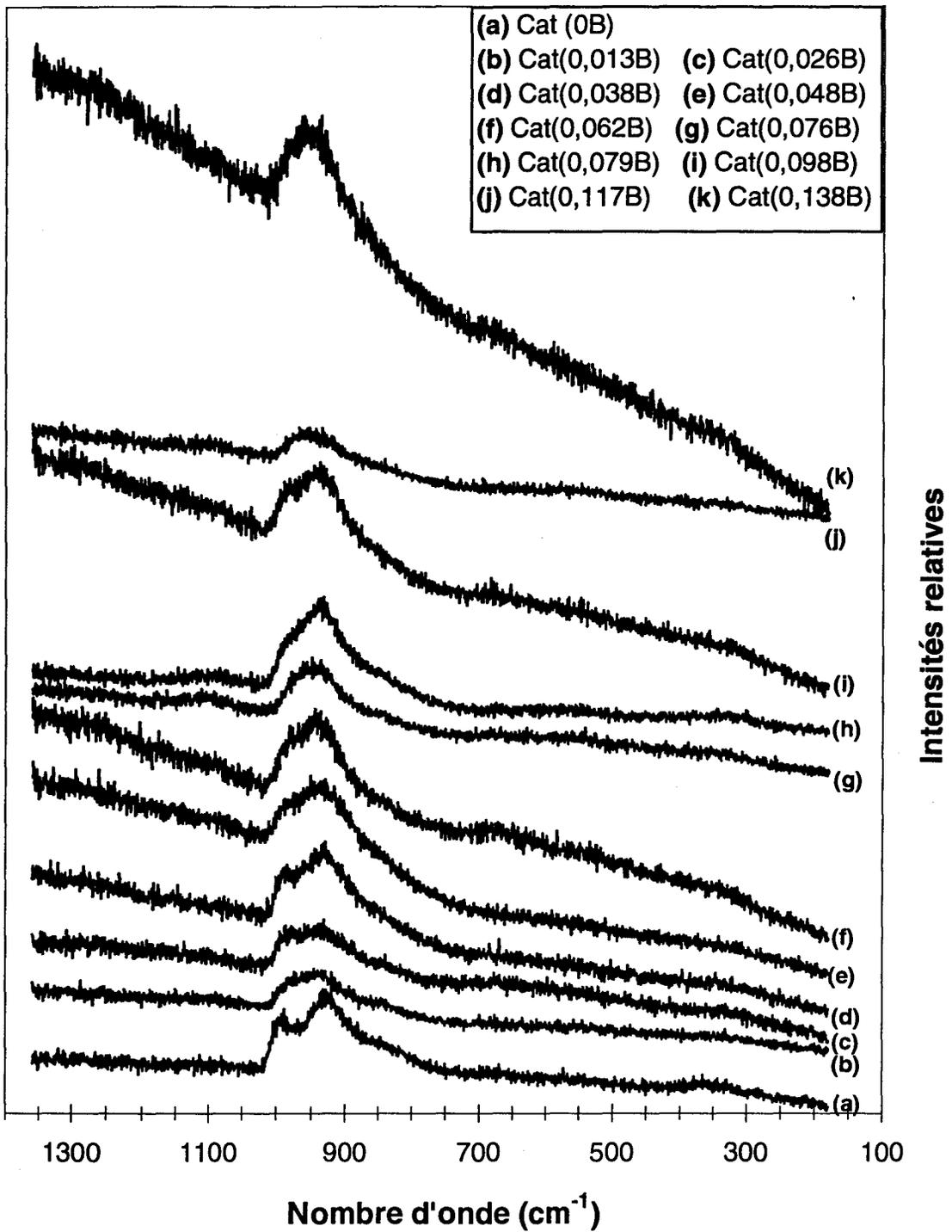


Figure II-50 : Spectres Raman des précurseurs oxyde CoMoB / Al_2O_3

Les spectres Raman sont présentés sur la **Figure II-50**. La présence d'un pic vers 950 cm^{-1} , plus ou moins dédoublé selon la déshydratation de l'échantillon sous l'action de la chaleur induite par le faisceau laser d'analyse comme discuté précédemment, indique que les échantillons sont constitués de polymolybdates bien dispersés. Ce résultat est conforme aux résultats de la DRX.

III.2.4. Tests catalytiques

III.2.4.1. Résultats et discussion

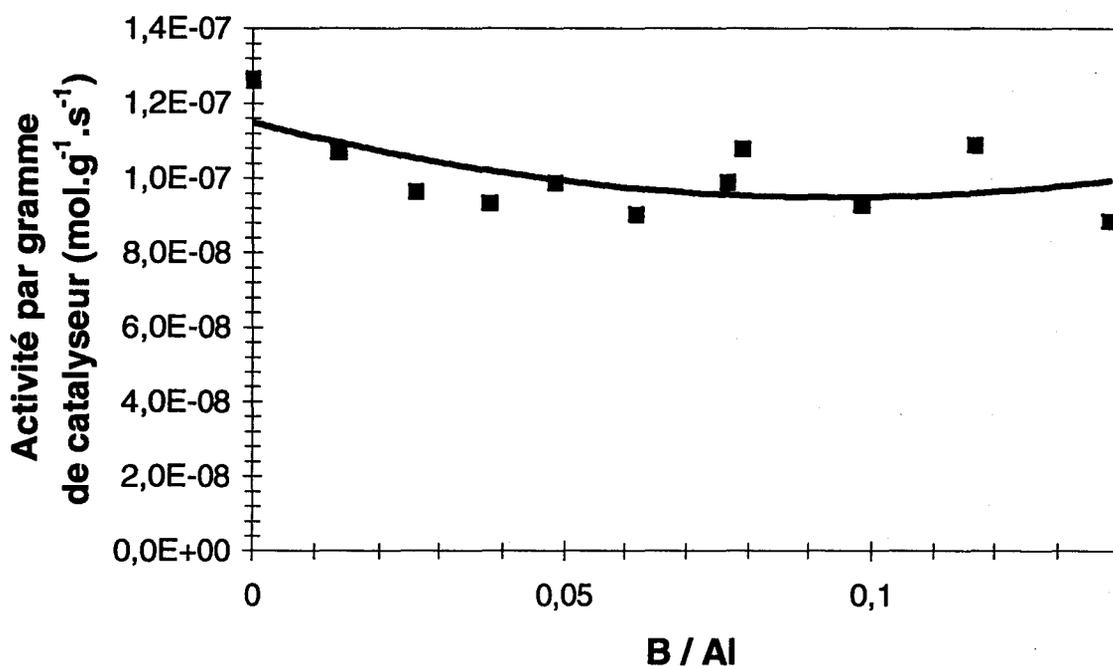


Figure II-51 : Activité par gramme de catalyseur CoMoB / Al₂O₃ en fonction du rapport B / Al

L'activité en HDS du thiophène par gramme de catalyseur (**Figure II-51**) présente une dispersion dans les résultats qui est expliquée par la dispersion des aires spécifiques des précurseurs oxydes observée précédemment. En effet, sur la **Figure II-52** qui présente les activités par mètre carré de catalyseur, on remarque que l'ajout de bore n'a aucun effet sur l'activité, en tout cas pour les teneurs étudiées. L'ajout de bore ne diminue pas significativement la sélectivité en butane (**Figure II-53**).

L'objectif du projet, qui est d'obtenir des formulations catalytiques performantes en HDS mais peu hydrogénantes, n'est donc pas atteint de façon nette lorsque le support alumine est modifié par ajout de bore, en tout cas pour les quantités de bore étudiées.

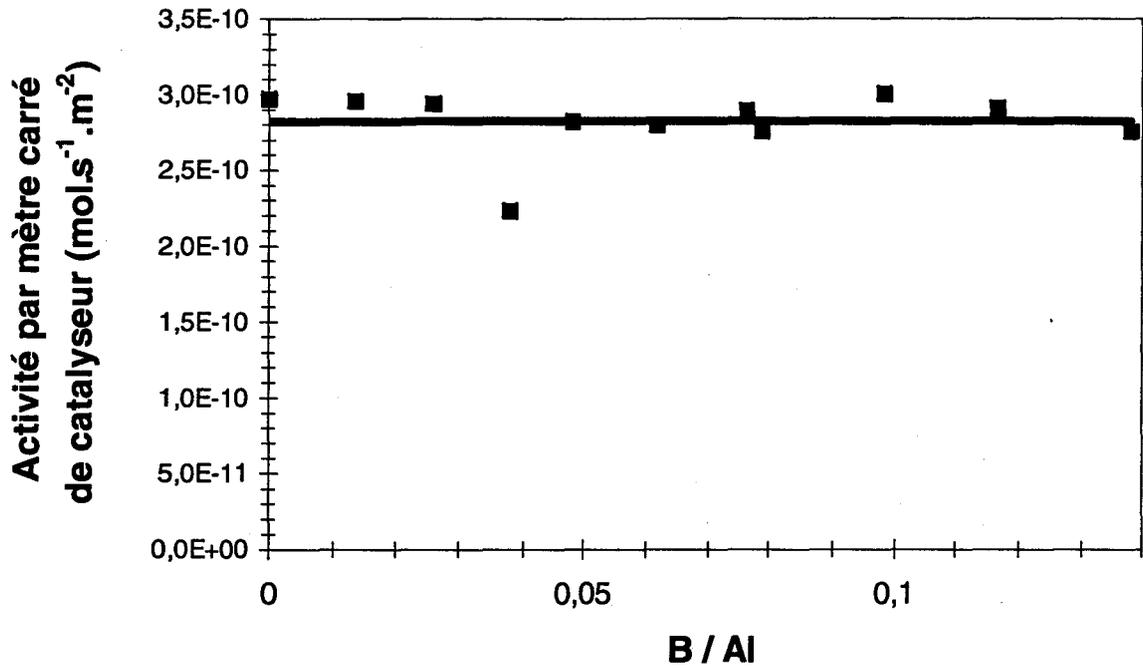


Figure II-52 : Activité par mètre carré de catalyseur CoMoB / Al₂O₃ en fonction du rapport B / Al

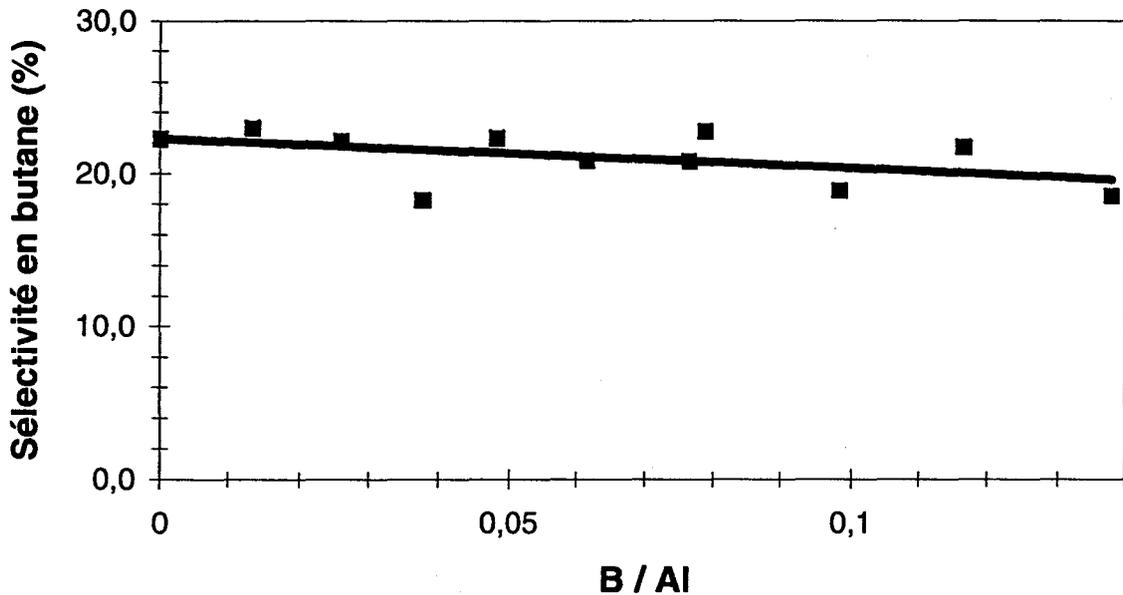


Figure II-53 : Sélectivité en butane des catalyseurs CoMoB / Al₂O₃ en fonction du rapport B / Al

Cependant, le test réalisé par CSIC donne des résultats plus différenciés (**Tableau II-5**). En général, pour toutes les températures étudiées, nos catalyseurs sont plus performants en HDS que le catalyseur de référence. Cependant, ce dernier se distingue par une activité en HYD plus faible dans tous les cas.

L'examen des résultats à 280 °C montre que l'augmentation de la teneur en bore ne modifie quasiment pas le pourcentage d'HDS qui est très proche de 100 %, soit supérieur à celui du catalyseur de référence (~ 97 %). De plus, on note une diminution significative, mais pas suffisante par rapport à celle du catalyseur de référence, du pourcentage d'hydrogénation avec la teneur en bore. Par ailleurs, le pourcentage d'isomérisation augmente légèrement. Il semble donc que l'étude de catalyseurs ayant des teneurs supérieures en bore pourrait donner des résultats intéressants.



	Cat (0B)	Cat (0,038B)	Cat (0,117B)	Référence
%HDS (thiophène) (Lille)	41,6	30,6	35,7	25,6
%butane (thiophène) (Lille)	22,3	18,3	21,7	14
%HDS / %butane (Lille)	1,9	1,7	1,6	1,8
%HDS 225°C CSIC	38,1	34,8	32,8	26,8
%HYD 225°C CSIC	18,3	17,3	15,7	9,8
HDS / HYD 225°C	2,1	2,0	2,1	2,7
%ISOM. 225°C	1,3	1,1	1,1	?
%HDS 250°C CSIC	90,7	86,2	71,1	73,4
%HYD 250°C CSIC	61,3	57,4	33,1	29,6
HDS / HYD 250°C	1,5	1,5	2,1	2,5
%ISOM. 250°C	1,9	1,8	1,5	?
%HDS 280°C CSIC	100	99,7	99,3	97,3
%HYD 280°C CSIC	100	96,8	89	56
HDS / HYD 280°C	1	1,0	1,1	1,7
%ISOM. 280°C	2,6	2,8	3,0	?

Tableau II-5 : Résultats du test CSIC

III.2.4.2. Désactivation des catalyseurs

III.2.4.2.1. Aires spécifiques après test d'HDS du thiophène

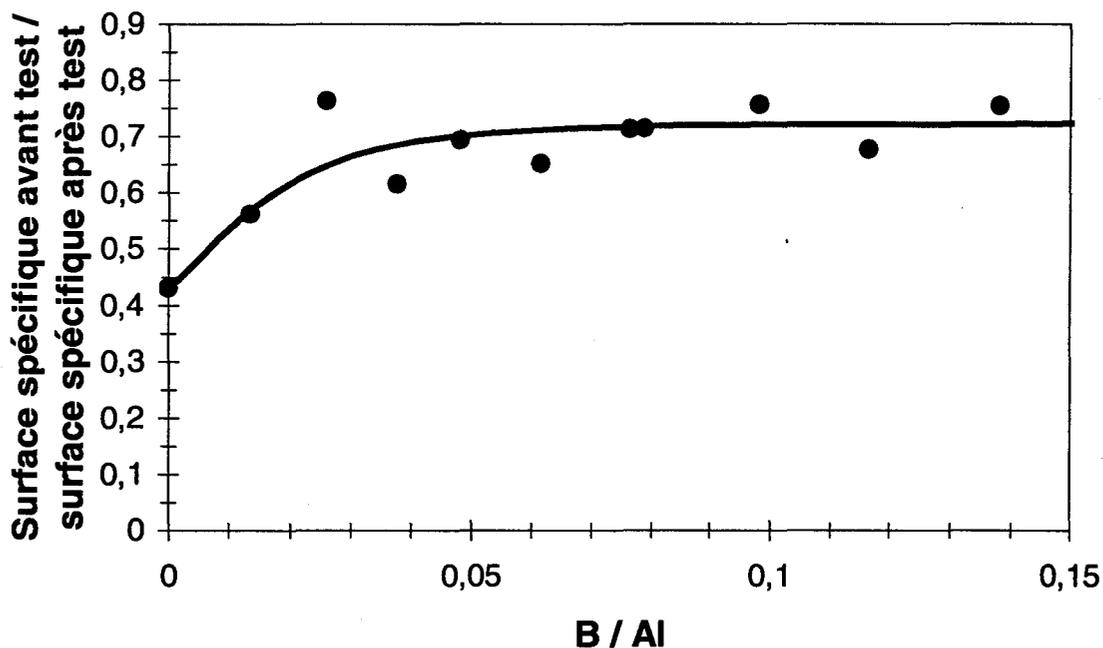


Figure II-54 : Aire spécifique avant test divisée par l'aire spécifique après test

La Figure II-54 montre que l'insertion de bore stabilise significativement l'aire spécifique lors du test. En effet, alors que l'aire spécifique est diminuée d'environ 60 % pour le catalyseur ne contenant pas de bore, l'ajout de petites quantités de cet élément réduit cette valeur à environ 30 %. Ceci est très intéressant lorsqu'on compare ces résultats avec ceux obtenus sur les catalyseurs préparés sur alumine. En effet, une perte de plus en plus importante de l'aire spécifique après test a été observée pour la série à 10 % en molybdène lorsque le rapport r augmente.

III.2.4.2.2. Stœchiométrie S / Mo après test

La stœchiométrie en soufre (Figure II-55) n'est pas affectée par l'ajout de bore.

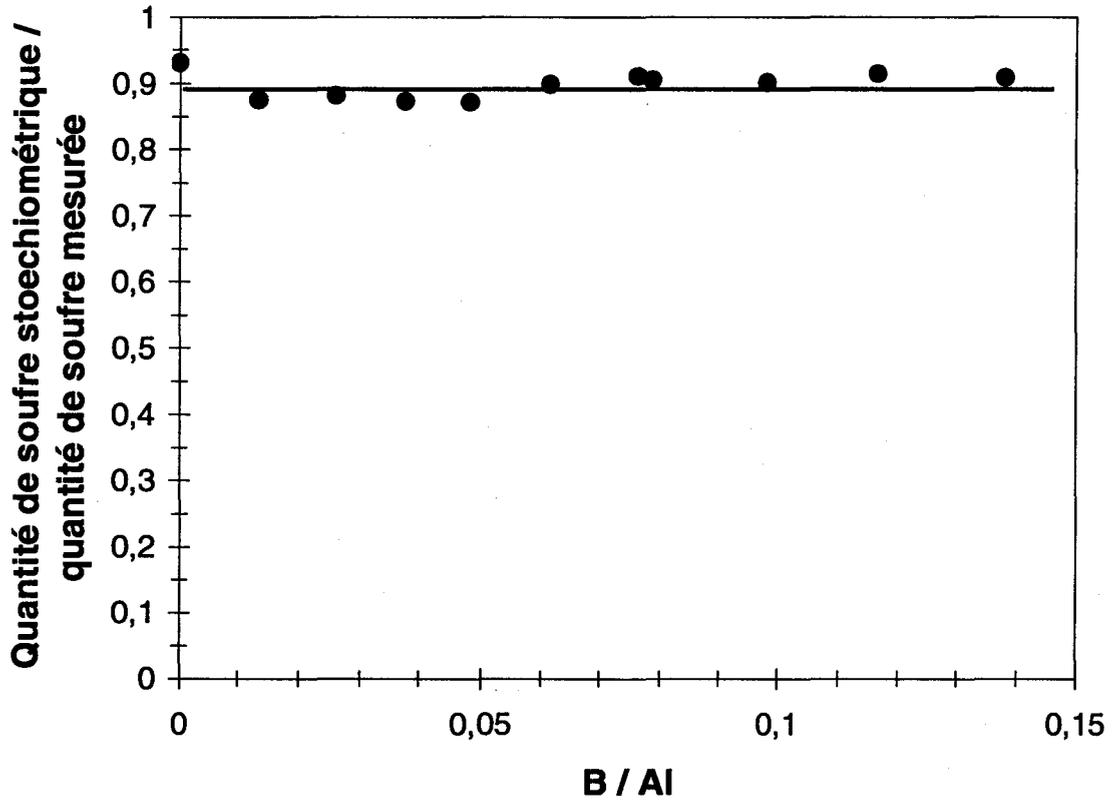


Figure II-55 : Quantité de soufre théorique / quantité de soufre mesurée

III.3. Discussion

La présence de ponts B-O-Mo a été pressentie dans les système $\text{MoO}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ [227]. Sur un système $\text{CoMoB} / \text{Al}_2\text{O}_3$ (ou $\text{MoB} / \text{Al}_2\text{O}_3$), le bore étant plus électronégatif que l'aluminium, les groupements hydroxyles B-OH possèdent une force acide supérieure à celle des Al-OH, et l'existence de ponts B-O-Mo pourrait alors être induite par une adsorption préférentielle des ions $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ sur les B^{3+} plutôt que sur les Al^{3+} . Cependant, certains auteurs ont présumé que, sur des systèmes $\text{MoB} / \text{Al}_2\text{O}_3$, l'introduction du bore affaiblit l'interaction entre les espèces molybdène et la surface du support [170], ce qui se traduit par une mauvaise distribution des espèces molybdène. Pour les systèmes $\text{CoMoB} / \text{Al}_2\text{O}_3$, l'affaiblissement de l'interaction entre le molybdène et la surface du support s'accompagne d'une migration du molybdène à la surface du support [173].

La distribution du Mo, observée par SPX sur nos catalyseurs, n'est pas optimale avec un enrichissement en Mo dans le cœur du solide pour $\text{B} / \text{Al} > 0,12$. Cependant, cette relative mauvaise répartition est peut être la conséquence d'une meilleure distribution des espèces cobalt, observée par SPX lorsque le rapport B / Al augmente. L'étude de systèmes $\text{CoB} / \text{Al}_2\text{O}_3$ a par ailleurs montré que la perte de la bonne distribution en cobalt pour des catalyseurs non boratés lors de la calcination est minimisée par l'introduction de bore [141]. Par ailleurs, les mêmes auteurs ont noté une augmentation de l'interaction du cobalt avec le support, en conséquence de quoi, la quantité d'espèces cobalt octaédrique augmente. Ceci est rigoureusement l'inverse de ce qui est trouvé sur des systèmes $\text{CoMoB} / \text{Al}_2\text{O}_3$ [173] avec une diminution de l'interaction entre le cobalt et l'alumine.

Ainsi, sur nos catalyseurs, nous en déduisons que la meilleure distribution du cobalt se fait au détriment de la distribution du molybdène. Par contre, il n'est pas possible de se prononcer quant à savoir si l'interaction entre les espèces actives et le support est modifiée par l'ajout de bore. Ceci est d'autant plus difficile que nous avons précédemment émis l'hypothèse que pour les catalyseurs sans bore (10 % en masse de molybdène), la phase active serait en faible interaction avec le support.

Par ailleurs, il a été montré que le bore inhibe la formation de phases cobalt réductibles [141] au contraire du molybdène qui serait plus facilement réductible, donc plus facilement sulfurable, lorsque l'on ajoute du bore, à cause de la faible interaction entre le molybdène et les supports B - Al₂O₃. Ainsi, dans notre cas, la sulfurabilité du molybdène ne serait pas modifiée par l'ajout de bore, le premier étant déjà en faible interaction avec le support. Le taux de sulfuration de nos catalyseurs après test ne semble pas modifié après calcination. Nous ne voyons donc aucun effet du bore dans ce cas.

A cause de l'absence de données pour les domaines III et IV (catalyseurs avec B / Al > 0,15), il est difficile de comparer les résultats obtenus sur les supports aux résultats obtenus sur les précurseurs oxydes (et par extension sur les catalyseurs à l'état sulfure). Cependant, on remarque que la cassure observée sur la **Figure II-48** est située vers B / Al ~ 0,9, ce qui correspond à la teneur pour laquelle une redéposition de chaînes de BO₃ induites par la calcination se produit sur le solide. Cette valeur correspond donc à une augmentation de la probabilité de contact direct de surface entre le molybdène et le bore, ce qui induirait une ségrégation du molybdène vers le cœur de la matrice.

La **Figure II-56** inclus les résultats du test thiophène sur les catalyseurs boratés. Ceux-ci suivent la tendance générale décrite précédemment. Ils sont un peu moins actifs que leurs homologues imprégnés non boratés mais ils présentent toutefois de meilleures performances en HDS que les catalyseurs issus d'autres préparations. Ils ont par ailleurs l'avantage d'être plus stable lors du test. En effet, leur aire spécifique est moins diminuée lors du test que celle des catalyseurs imprégnés ne contenant pas de bore. Cependant, l'hydrogénation augmente, à l'inverse de l'effet cherché.

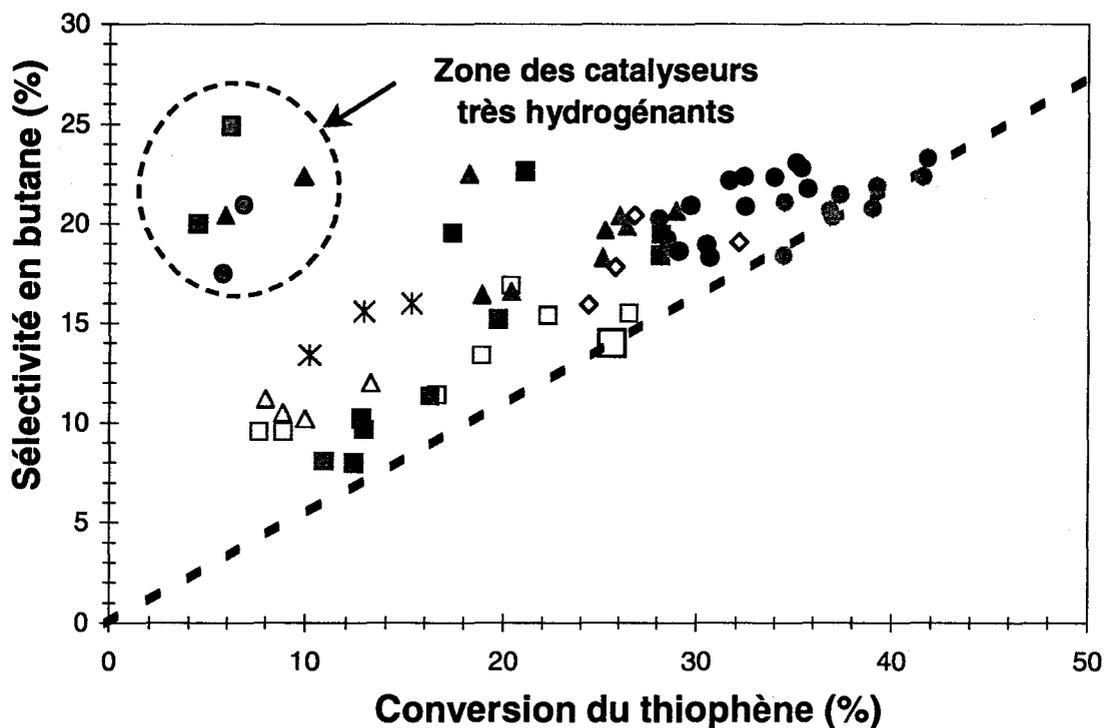
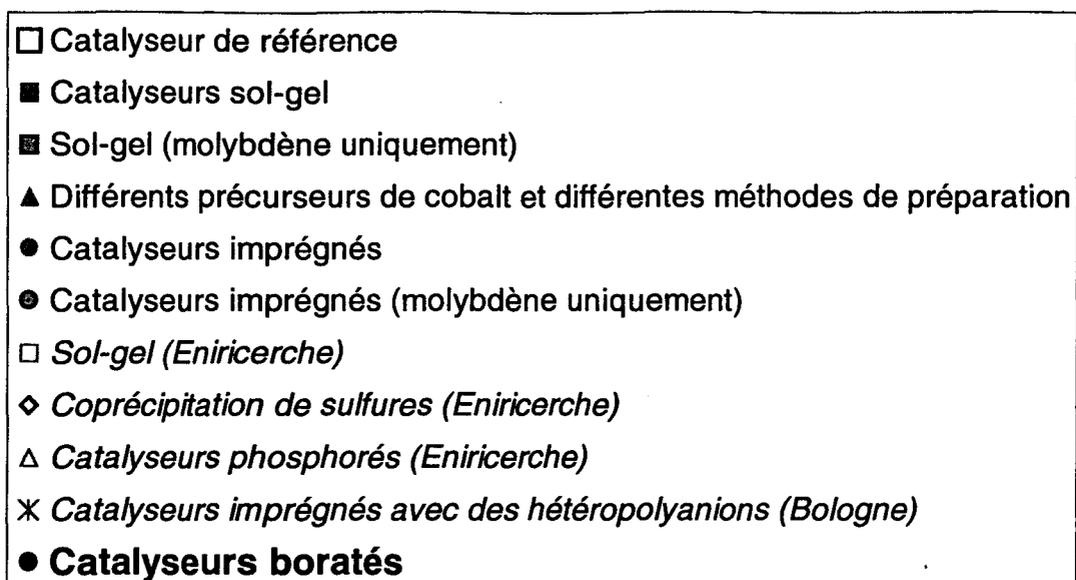


Figure II-56 : Sélectivité en butane en fonction du pourcentage de conversion en thiophène pour tous les catalyseurs testés

III.4. Conclusion

Le test thiophène n'a pas révélé de différence significative entre le catalyseur supporté sur alumine et ses homologues supportés sur des aluminés modifiés avec du bore dans la gamme représentative des domaines I et II, c'est-à-dire pour $B / Al < 0,15$.

Cependant, les résultats obtenus sur le test sous pression du CSiC sont encourageants car l'hydrogénation est diminuée en même temps que le pourcentage d'isomérisation augmente tout en préservant une activité désulfurante de quasiment 100 % à 280 °C. De plus, seuls les catalyseurs faiblement chargés en bore ont été utilisés (moins de 2 % en bore) et nous n'avons peut-être donc pas atteint la composition optimale pour minimiser l'hydrogénation.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le premier objectif du projet nous concernant a été rempli. En effet, nous avons obtenu des catalyseurs très actifs en HDS (tests basse et haute pression), le meilleur étant à peu près 60 % plus actif que le catalyseur industriel de référence. Le catalyseur le plus prometteur est I0,40Co10Mo, qui est un catalyseur imprégné contenant 10 % en masse de molybdène, ce qui est une teneur généralement retenue dans des catalyseurs industriels, et dont le rapport r est de 0,40. Ce rapport r est une spécificité de nos catalyseurs imprégnés sur une alumine "sol-gel" de grande aire spécifique. En effet, les formulations classiquement optimales possèdent un rapport $r = \text{Co} / \text{Co} + \text{Mo}$ en général compris entre 0,25 et 0,35. Nous avons attribué ce comportement particulier à la genèse d'une phase active spécifique qui serait peu liée au support. Les catalyseurs préparés voie sol-gel en une seule étape ne possèdent pas une activité en HDS suffisante pour rivaliser avec celle des catalyseurs préparés par imprégnation. La formation d'oxydes indésirables se produit en effet très rapidement, pour des teneurs en cobalt relativement faibles et très certainement dès la genèse du gel. Cependant, l'utilisation de précurseurs tels que l'acétate de cobalt et l'optimisation du mode opératoire pourraient s'avérer favorables.

Le deuxième objectif n'a, quant à lui, pas été atteint de manière satisfaisante. En effet, bien qu'on note une diminution de l'HYD pour des catalyseurs contenant du bore, celle-ci n'est pas suffisante.

Le troisième objectif, qui était de créer une fonction isomérisante pour compenser la perte d'indice d'octane consécutive à l'HDS n'a pas été rempli. Même si nous avons observé une augmentation de l'isomérisation sur les catalyseurs imprégnés sur une alumine contenant du bore, cette augmentation reste minime. De plus, les formulations à base de zéolite ont été trouvées bien plus performantes pour isomériser la charge traitée. Il serait très intéressant d'essayer cet additif sur notre meilleur catalyseur qui est, et de loin, le plus performant en HDS de tous ceux testés sur le test thiophène.

CONCLUSION GENERALE

En bref, bien que nous ayons obtenu des catalyseurs très performants en HDS, l'HYD n'a pas été significativement diminuée et le pourcentage d'isomérisation obtenu n'est pas suffisant pour espérer conserver un indice d'octane correct. Néanmoins, nous possédons une bonne maîtrise de la synthèse et de la caractérisation de solides B - Al₂O₃ qui pourraient déboucher sur des applications catalytiques autres que les hydrotraitements.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Jeziorowski, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1166 (1979)
2. J. Medema, C. Van Stam, V. H. J. de Beer, A. J. A. Konings, D.G. Konings Berger, *J. Catal.*, **53**, 386 (1978)
3. E. Payen, J. Barbillat, J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *Spectr. Lett.*, **11**, 997 (1978)
4. P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2344 (1981)
5. E. Payen, *Thèse d'Etat*, Lille n° 603 (1983)
6. H. Knözinger, H. Jeziorowski, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2002 (1978)
7. C. P. Cheng, G. L. Schrader, *85th Nat. AIChE Meet.*, Philadelphia (1978)
8. C. P. Cheng, G. L. Schrader, *J. Catal.*, **60**, 276 (1979)
9. D. S. Zingg, L.E. Makowski, R.E. Tischer, F. R. Brown, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2898 (1980)
10. J. A. R. Van Veen, P. A. J. M. Hendriks, *Polyhedron*, **5 (1/2)**, 75 (1986)
11. S. Kasztelan, E. Payen, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *Polyhedron*, **5 (1/2)**, 157 (1986)
12. J.A.R. Van Veen, P. A. J. M. Hendriks, E. J. G. M. Romers, R. R. Andréa, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5275 (1990)
13. M. del Arco, S. R. G. Carrazan, V. Rives, *Spectr. Lett.*, **25 (1)**, 73 (1992)
14. H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijima, *J. Catal.*, **138**, 746 (1992)
15. J. C. Edwards, R. D. Adams, P. D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8349 (1990)

16. R. Thomas, F. P. J. M. Kerkhov, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. de Beer, *J. Catal.*, **61**, 559 (1980)
17. N. Greenwood, *"Ionic crystal lattice defects and nonstoichiometry"*, Butterworths, London, 1968
18. N. Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **75**, 354 (1982)
19. N. Y. Topsøe, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90 n°12**, 1311 (1981)
20. C. Wivel, B. S. Clausen, R. Candia, S. Morup, H. Topsøe, *J. Catal.*, **87**, 497 (1984)
21. R. Candia, N. Y. Topsøe, B. S. Clausen, C. Wivel, R. Nevald, S. Morup, H. Topsøe, *Proc. Inter. Conf. Chem. Uses. Molybdenum*, 4th Golden Col. USA (1982)
22. B. S. Clausen, *PhD dissertation*, Stanford University (1975)
23. P. G. Dimitrova, D. R. Mehandjiev, *J. Catal.*, **145**, 356 (1994)
24. M. A. Stranick, M. Houalla, D. Hercules, *J. Catal.*, **103**, 151 (1987)
25. M. Lo Jacono, A. Cimino, G. C. A. Schuit, *Gaz. Chim. Ita.*, **103**, 1281 (1973)
26. F. Delannay, E. N. Haeussler, B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **89 (4)**, 255 (1980)
27. F. Delannay, E. N. Haeussler, B. Delmon, *J. Catal.*, **66**, 469 (1980)
28. J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **9**, 449 (1976)
29. J. A. Rob Van Veen, E. Gerkema, A. M. Van der Kraan, P. A. J. M. Hendriks, H. Beens, *J. Catal.*, **133**, 112 (1992)
30. A. Morales, M. M. Ramirez de Agudelo, *Appl. Catal.*, **23**, 23 (1986)
31. X. Gao, Q. Xin, *Catal. Lett.*, **18**, 409 (1193)
32. J. L. Brito, J. Laine, *J. Catal.*, **139**, 540 (1993)

33. B. S. Clausen, B. Lengeler, H. Topsøe, *Polyhedron*, **5** (1 / 2), 199 (1986)
34. J. Abart, E. Delgado, G. Ertl, H. Jeziorowski, H. Knözinger, N. Thiele, X. ZH. Wang, *Appl. Catal.*, **2**, 155 (1982)
35. H. Knözinger, H. Jeziorowski, E. taglauer, *Proc. 7th Inter. Cong. Catal.*, Tokyo, 1980, Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, **1**, 604 (1981)
36. C. V. Caceres, J. L. G. Fierro, M. N. Blanco, H. J. Thomas, *Appl. Catal.*, **10**, 333 (1984)
37. Y. Yokoama, K. Teranishi, A. Nishijima, N. Matsubayashi, H. Shimada, M. Nomura, *Proc. 7th Int. Conf. X-Ray Absorption Fine Structure*, Kobe, 1992 – *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, Suppl. **32(2)**, 466 (1993)
38. E. Payen, M. C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *Applied spectroscopy*, **36** n°1, 30 (1982)
39. M. Breyse, B. A. Bennett, D. Chadwick, M. Vrinat, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90**, 1271 (1981)
40. T. Hayden, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, **103**, 366 (1987)
41. G. A. Tsigdinos, *Aspects of Molybdenum Chemistry, Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag Berlin, **75**, 65 (1978)
42. C. Mauchaussé, *Thèse*, Lyon (1988)
43. A. Wanbeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *J. Catal.*, **109**, 320 (1988)
44. S. Eisjsbouts, J. J. L. Heinerman, H. J. W. Elzerman, *Appl. Catal. A : General*, **105**, 53 (1993)
45. S. Srinivasan, A. K. Datye, C. H. F. Peden, *J. Catal.*, **137**, 513 (1992)

46. R. Prins, V. H. J. de Beer, G. A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31** (1-2), 1 (1989)
47. R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N. Y. Topsøe, B. S. Clausen, H. Topose, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93** n° 8-9, 763 (1984)
48. G. L. Schrader, C. P. Cheng, *J. Catal.*, **80**, 369 (1983)
49. S. Kaztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, **13**, 127 (1984)
et *C. R. Acad. Sci.*, **299** (II), 289 (1984)
50. (a) M. Daage, R. R. Chianelli, A. F. Rupperts, "Proceedings, 10th Int. Cong. On Catalysis, Budapest, 1992", L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tétényi (Editeurs), 571, Akadémiai Kiado, Budapest (1993)
- (b) M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, **149**, 414 (1994)
51. C. Deruy, C. Mauchausé, E. Payen, *Résultats non publiés*
52. V. H. J. De Beer, G. C. A. Schuit, "Preparation of catalysts", B. Delmon, P. A. Jacob, G. Poncelet (Editeurs), Elsevier, Amsterdam, 343 (1976)
53. (a) R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuver, *J. Catal.*, **23**, 228 (1971)
- (b) R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuver, *J. Catal.*, **23**, 243 (1971)
- (c) A. L. Farragher, P. Cossee, "Catalysis", *Proc. 5th Int. Cong. Catalysis*, J. W. Hightower (Editeur), North Orleans, Amsterdam, 1301 (1973)
- (d) A. L. Farragher, *Symposium on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis*, ACS Meeting, New Orleans, 20-25 mars (1977)
54. (a) P. Grange, B. Delmon, *J. Less-Common Met.*, **36**, 353 (1974)
- (b) G. Hagenbach, Ph. Courty, B. Delmon, *J. Catal.*, **31**, 264 (1973)
- (c) B. Delmon, *Preprints, Div. Petrol. Chem. ACS*, **22**, 503 (1977)

BIBLIOGRAPHIE

55. C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Morup, H. Topsøe, *J. Catal.*, **68**, 453 (1981)
56. R. Candia, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90 n° 12**, 1225 (1981)
57. H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, *J. Catal.*, **68**, 433 (1981)
58. B. S. Clausen, B. Lengeler, R. Candia, J. Als-Nielsen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90 n°12**, 1249 (1981)
59. R. Candia, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.*, **77**, 564 (1982)
60. I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.*, **77**, 397 (1982)
61. N. Y. Topose, H. Topsøe, *J. Catal.*, **84**, 386 (1983)
62. R. Candia, B. S. Clausen, J. Bartholdy, N. Y. Topsøe, B. Lengeler, H. Topsøe, *8th Int. Cong. On Catalysis*, Berlin (1984)
63. N. Y. Topsøe, H. Topsøe, O. Sorensen, B. S. Clausen, R. Candia, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93 n°8-9** (1984)
64. H. Topsøe, R. Candia, N. Y. Topsøe, B. S. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93 n°8-9**, 783 (1984)
65. O. Sorensen, B. S. Clausen, R. Candia, H. Topsøe, *Appl. Catal.*, **13**, 363 (1985)
66. H. Topsøe, B. S. Clausen, *Appl. Catal.*, **25**, 273 (1986)
67. B. Scheffer, E. M. van Oers, P. Arnoldy, V. H. J. de Beer, J. A. Moulijn, *Appl. Catal.*, **25**, 303 (1986)
68. J. A. Rob van Veen, E. Gerkema, A. M. Vans der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1684 (1987)

69. A. M. van der Kraan, E. Boellaard, M. W. J. Crajé, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B76**, 6 (1993)
70. M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, A. M. van der Kraan, *J. Catal.*, **143**, 601 (1993)
71. J. L. Brito, J. Laine, *J. Catal.*, **139**, 540 (1993)
72. W. Niemann, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.*, **4**, 355 (1990)
73. S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. de Beer, R. Prins, *J. Phys. Chem.*, **95**, 123 (1991)
74. S. P. A. Louwers, R. Prins, *J. Catal.*, **133**, 94 (1992)
75. S. P. A. Louwers, R. Prins, *Proc. 7th Int. Conf. X-Ray Absorption Fine Structure*, Kobe, 1992 – Jpn., *J. Appl. Phys.*, **32**, Suppl. **32(2)**, 457 (1993)
76. S. P. A. Louwers, R. Prins, *J. Catal.*, **139**, 525 (1993)
77. S. M. A. M. Bouwens, F. B.M. van Zon, M. P. van Dijk, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, **146**, 375 (1994)
78. S. Houssenbay, S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. - P. Bonnelle, J. Grimblot, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7176 (1989)
79. W. L. T. H. Ramselaar, M. W. J. Crajé, E. Gerkema, V. H. J. de Beer, A. M. van der Kraan, *Appl. Catal.*, **54**, 217 (1989)
80. S. Harris, *Polyhedron*, **5**, 151 (1986)
81. L. Blanchard, J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *J. Catal.*, **98**, 229 (1986)
82. M. Breyse, B. A. Bennet, D. Chadwick, M. Vrinat, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90**, 1271 (1981)

83. J. A. Rob Van Veen, E. Gerkema, A. M. Van Der Krann, P. A. J. M. Hendricks, H. Beens, *J. Catal.*, **133**, 112 (1992)
84. (a) M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, A. M. van der Kraan, *Hyperfine Interactions*, **69**, 795 (1991)
- (b) M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, A. M. van der Kraan, *Appl. Catal.*, **70**, L7 (1991)
- (c) M. W. J. Crajé, S. P. A. Louwers, V. H. J. de Beer, R. Prins, A. M. van der Krann, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5445 (1992)
- (d) M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, A. M. van der Kraan, *Appl. Catal. A : General*, **100**, 97 (1993)
- (e) M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, A. M. van der Krann, *Hyperfine Interactions*, **69**, 799 (1991)
85. T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, **67**, 430 (1981)
86. (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)
87. A. Ianibello, F. Trifiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **413**, 293 (1975)
88. Y. Sasaki, I. Lindquist, L. G. Sillen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 93 (1959)
89. G. P. Haight, D. R. Boston, "First Climax Int. Conf. Chem. And Uses of Molybdenum", H. F. Barry et P. C. H. Mitchell (Editeurs) (1973)
90. T. W. Swaddle, L. Fabes, *Can. J. Chem.*, **58**, 1418 (1980)
91. H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.Sci. Eng.*, **17**, 31 (1978)
92. W. S. Millman, M. Cresmin, A. C. Cirillo, J. R. S. Abdo, W. Keith Hall, *J. Catal*, **60**, 404 (1979)

BIBLIOGRAPHIE

93. N. Yamage, Y. Owada, S. Okasaki, K. Tanabe, *J. Catal.*, **47**, 358 (1977)
94. C. T. J. Mensch, J. A. R. van Veen, B. van Wingerden, M. P. van Dijk, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4961 (1988)
95. N. Spanos, A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, **147**, 57 (1994)
96. P. H. Tewari, W. Lee, *J. Colloid. Interface Sci.*, **52**, 77 (1975)
97. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.*, **18**, 259 (1988).
98. J. - Y. Chane-Ching, L.C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1), 86 (1988)
99. L. Lebihan, *Thèse*, Lille (1997)
100. L. Lebihan, C. Mauchaussé, L. Duhamel, J. Grimblot, *J. Sol-Gel Sci. And Technol.*, **2**, 837 (1994)
101. R. Iwamoto, *Thèse*, Lille, (1997)
102. J. Grimblot, *Thèse d'Etat*, Lille (1977)
103. V. E. Viola, *AIP conference proceedings*, **231**, 1 (1991)
104. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (4^{ème} Edition), 833 (1975)
105. G. L. Gal'Chenko, E. G. Lavut, E. A. Lavut, L. M. Vidavski, *Boron and refractory borides*, Matkovic (Editeurs), 331 (1977)
106. V. F. Ross, J. O. Edwards, *The chemistry of boron and its compounds*, E. Muetterties (Editeur), 155 (1977)
107. A. Suzuki, *Special Publication - Royal Society of Chemistry*, **143**, 3 (1994)
108. A. Pelter, *Special Publication - Royal Society of Chemistry*, **143**, 13 (1994)

109. O. A. Golikova, M. M. Kazanin, Z. Mirzazhonov, T. Khomidov, Yu. A. Shiyarov, *AIP Conference Proceedings*, **231**, 117 (1990)
110. S. T. Mileiko, N. S. Sarkissyan, A. V. Serebryakov, S. V. Trifonov, *Composites science and Technology*, **50**, 423 (1994)
111. R. Iwamoto, J. Grimblot, soumis à *Advances in Catalysis* (1998)
112. Y. Izumi, T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37** n°12, 1797 (1964)
113. X. Xiaoding, C. Boelhouwer, J. I. Benecke, D. Vonk, J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 1945 (1986)
114. S. V. Berger, *Acta Chemica Scandinavia*, **7**, 611 (1953)
115. S. L. Strong, R. Kaplow, *Acta Cryst.*, **B24**, 1032 (1968)
116. G. E. Gurr, P. W. Montgomery, C. D. Knutson, B. T. Gorres, *Acta Cryst.*, **B26**, 906 (1970)
117. S. L. Strong, A. F. Wells, R. Kaplow, *Acta Cryst.*, **B27**, 1662 (1971)
118. R. G. Kidd, *NMR of newly accessible nuclei*, P. Laszlo (Editeur), **2**, 49 (1983)
119. G. L. Turner, K. A. Smith, R. J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Magn. Reson.*, **67**, 544 (1986)
120. S. F. Dec, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.*, **87**, 153 (1990)
121. K. P. Peil, L. G. Galya, G. Marcelin, *J. Catal.*, **115**, 441 (1989)
122. J.L. Dubois, S. Fujieda, *PREPARATION OF CATALYSTS VI, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, G. Poncelet et al. (Editeurs), 833 (1995)
123. P. J. Bray, J. O. Edwards, J. G. O'Keefe, V. F. Ross, I. Tatsuzaki, *J. Chem. Phys.*, **35**, 435 (1961)

124. H. J. Kriz, S. B. Bishop, P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, **49**, 557 (1968)
125. K. C. Lal, H. E. Petch, *J. Chem. Phys.*, **43** (1), 178 (1965)
126. K. F. M. G. J. Scholle, W. S. Veeman, *Zeolites*, **5**, 118 (1985)
127. J. Zhong, P. J. Bray, *J. Non-cryst. Solids*, **111**, 67 (1989)
128. S. Sato, M. Kuroki, T. Sodesawa, F. Nozaki, G. E. Maciel, *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, **104**, 171 (1995)
129. D. Li, G. M. Bancroft, M. E. Fleet, P. C. Hess, Z. F. Yin, *American Mineralogist*, **80**, 873 (1995)
130. J. P. Laperches, P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1201 (1966)
131. P. Broadhead, G. D. Newman, *Spectrochim. Acta*, **28** (A), 1915 (1972)
132. J. H. Denning, S. D. Ross, *Spectrochim. Acta*, **28** (A), 1775 (1972)
133. S. D. Ross, *Spectrochim. Acta*, **28** (A), 1555 (1972)
134. J. H. Hibben, J. Hibben & E. Teller (Editeurs), "*The Raman Effect and its Chemical Applications*", 431 (1939)
135. M. Sibeijn, J. A. R. van Veen, A. Bliiek, J. A. Moulijn, *J. Catal.*, **145**, 416 (1994)
136. J. S. Ogden, N. A. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **6**, 1645 (1988)
137. D. J. Joyner, D. M. J. Hercules, *J. Chem. Phys.*, **72**, 1095 (1980)
138. D. N. Hendrickson, J. M. Hollander, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, **9**, 612 (1970)
139. V. I. Nefedov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Segurshin, Ya. V. Salyn', *Russ. J. Inorg. Chem.*, **20**, 1279 (1975)

140. Y. Murakami, K. Otsuka, Y. Wada, A. Morikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** n°2, 340 (1990)
141. M. A. Stranick, M. Houalla, D. M. Hercules, *J. Catal.*, **104**, 396 (1987)
142. T. Tsuchida, S. Ohta, K. Horigome, *J. Mater. Chem.*, **4** (9), 1503 (1994)
143. Y. Kurokawa, Y. Kobayashi, S. Nakata, *Heterogeneous Chem. Rev.*, **1**, 309 (1994)
144. I. H. Cho, S. B. Park, J. H. Kwak, *J. Mol. Catal.*, **104** (A), 285 (1996)
145. R. Dupree, D. Holland, D. S. Williams, *Physics and Chemistry of glasses*, **26** (2), 50-52 (1985)
146. S. H. Risbud, R. J. Kirkpatrick, A. P. Tagliavere, B. Montez, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1), C10 (1987)
147. R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (8); 2293 (1990)
148. D. Muller, W. Gessner, H. J. Behrens, G. Scheler, *Chem. Phys. Lett.*, **79** (1), 59 (1981)
149. J. B. Peri, R. B. Hannan, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1526 (1960)
150. P. J. M. Gielisse, W. R Foster, *Nature*, **195**, 69 (1962)
151. S. Sato, S. Hasebe, H. Sakurai, K. Urabe, Y. Izumi, *Appl. Catal.*, **29**, 107 (1987)
152. M. Houalla, B. Delmon, *Appl. Catal.*, **1**, 285 (1981)
153. T. Curtin, J. B. Mcmonagle, B. K. Hodnett, *Appl. Catal. A : General*, **93**, 91 (1992)
154. O. V. Buyevskaya, M. Kubik, M. Baerns, *Symposium on Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc.*

- 211th National Meeting, American Chemical Society, New Orleans, LA, 24-29 Mars, 163 (1996)
155. D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. H. Shimada, A. Nishijima, *J. Catal.*, **170**, 357 (1997)
156. A. J. de Rosset, US Patent 2938001
157. M. J. O'Hara, US Patent 3453219
158. R. A. Plundo, US Patent 3617532
159. H. Lafitau, E. Neel, J. C. Clement, in B. Delmon, P. A. Jacobs et G. Poncelet. (Editeurs), "*Preparation of catalysts*", Elsevier, Amsterdam, 393 (1976)
160. T. Curtin, J. B. Mcmonagle, B. K. Hodnett, *Heterogeneous Catalysis and fine chemicals II*, M. Guisnet et al. (Editeurs), 531-538 (1991)
161. Y. Izumi, S. Sato, K. Urabe, *Chemistry Letters*, **inconn.**, 1649 (1983)
162. R. I. Samoilova, S. A. Dikanov, A. V. Fionov, A. M. Tyryshkin, E. V. Lunina, M. K. Bowman, *J. Phys. Chem.*, **100 (44)**, 17621 (1996)
163. Mac Arthur, US Patent 3856705
164. E. Fedorynska, P. Winiarek, *React. Kinet. Lett.*, **54 (1)**, 73 (1995)
165. G. Cucinieri Colorio, A. Auroux, B. Bonnetot, *Journal of Thermal Analysis*, **40** (1993)
- 166.. G. C. Colorio, A. Auroux, B. Bonnetot, *Journal of Thermal Analysis*, **38**, 2565 (1992)
167. G. Cucinieri Colorio, B. Bonnetot, J. C. Vedrine, A. Auroux, V. Cortés Corberán et S. Vic Bellón (Editeurs), *New Developments in Selective Oxidation II*, Elsevier Science B. V., 143 (1994)
168. T. Okuhara, H. Tamura, M. Misono, *J. Catal.*, **95**, 41-48 (1995)

169. T. Curtin, J. B. McMonagle, B. K. Hodnett, *Applied Catalysis A : General*, **93**, 75 (1992)
170. H. Morishige, Y. Akai, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104 (4-5)**, 253 (1995)
171. M. Houalla, B. Delmon, *Applied Catalysis*, **1**, 285 (1981)
172. D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. Shimida, A. nishijima, *J. Catal.*, **170**, 357 (1997)
173. J. Ramírez, P. Castillo, L. Cedeño, R. Cuevas, M. Castillo, J. M. Palacios, A. López-Agudo, *Applied Catalysis A : General*, **132**, 317 (1995)
174. S. Engels, E. Herold, H. Lausch, H. Mayr, H. - W. Meiners, M. Wilde, *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, 19-24 Juillet, Budapest, Hongrie, 2581 (1992)
175. J. - L. Dubois, S. Fujieda, *Preprints of the 37th Congress of the Japan Petroleum institute*, Spring Meeting, 18 mai 1994, Tokyo
176. F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, M. C. Moreno, A. A. Romero, J. A. Navio, M. Macias, *J. Catal.*, **173**, 33-344 (1998)
177. Polard, US Patent 4139492 (1979)
178. F. P. J. M. Kerkhov, J. A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1962 (1979)
179. W. - J. Wang, Y. - W. Chen, *Catal. Lett.*, **10**, 297 (1991)
180. C. Li, Y. - W. Chen, S. - J. Yang, J. - C. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1573 (1993)
181. M.C. Tsai, Y. W. Chen, *Catal. Lett.*, **6**, 225 (1990)
182. K. P. Peil, L. G. Galya, G. Marcelin, *Catalysis : Theory to Practice*, 9th International Congress on Catalysis, Canada, 1712 (1988)

183. Y.W. Chen, C. Li, *Catal. Lett.*, **13**, 359-361 (1992)
184. P. Dufresne, C. Marcilly, French Patent 2561945
185. M. - C. Tsai, Y. - W. Chen, B. - C. Kang, J. - C. Wu, L. J. Leu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1801 (1991)
186. Y. M. Chen, M. C. Tsai, B. C. Kang, J. C. Wu, *AiChe Summer National Meeting*, 101 (1990)
187. R. Dupree, I. Farnan, A. J. Forty, S. El-Mashri, L. Botlyan, *Journal de Physique*, Colloque C8, **supplément au n°12, Tome 45**, décembre 1985, C8-113 (1985)
188. L. van Wüllen, B. Gee, L. Züchner, M. Bertemer, H. Eckert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100, 9**, 1539 (1996)
189. M. L. Balmer, H. Eckert, N. Das, F. F. Lange, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **79 n°2**, 321 (1996)
190. G. Colorio, J. - C. Védrine, A. Auroux, B. Bonnetot, *Applied Catalysis A : General*, **137**, 55 (1996)
191. M. Marczewski, H Marczewska, K. Witolawski, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **128**, 366 (1991)
192. M. B. McGinnis, K. Vagle, J. F. Green, L. C. Tan, R. Palmer, J. Siler, R. M. Pagni, G. W. Kabalka, *J. Org. Chem.*, **61**, 3496 (1996)
193. O. Yamaguchi, M. Tada, K. Takeoka, K. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52 (7)**, 2153 (1979)
194. O. Yamaguchi, S. Nakamura, K. Shimizu, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1, 5** (1972)
195. L. A. Pine, US Patent 3954670
196. M. L. Ocelli, T. P. Debies, *J. Catal.*, **115**, 441 (1989)

197. A. Delmastro, G. Gozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (14), 2065 (1992)
198. S. Simon, A. van der Pol., E. J. Reijerse, A. P. M. Kentgens, G. J. van Moorsel, E. de Boer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2663 (1994)
199. F. Abbattista, S. Delmastro, G. Gozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, *J. Catal.*, **117**, 42 (1989)
200. M. Vallino, D. Mazza, S. Delmastro, G. Gozzelino, F. Abbattista, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3653 (1990)
201. Von Horst Scholze, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **284**, 272 (1956)
202. P. Tarte, *Spectrochim. Acta Part A*, **23**, 2127 (1967)
203. C. Marcilly, J. - P. Franck, *Revue de l'Institut Français du pétrole*, **39** (3), 337 (1984)
204. R. Poison, J. - P. Brunelle, P. Nortier, in A. B. Stiles (Ed.), *Catalyst supports and supported catalysts*, Butterworth Publishers, 11 (1987)
205. J. - F. Page et al., "*Catalyse de Contact, Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*", Editions Technip, Paris (1978)
206. K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47** (5), 1064 (1974)
207. C. L. Thomas, *Industrial and engineering chemistry*, **41**, 2564 (1949)
208. H. A. Benesi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5490 (1956)
209. H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, **61**, 970 (1957)
210. L. P. Hammet, A. J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932)

211. Y. Izumi, N. Idemoto, T. Shiba, *Shokubai Catalysts and Catalysis*, **5(3)**, 277 (1963)
212. L. Werke, East Ger. Patent 10920 (1955)
213. BASF, Ger. Patent, 1227028 (1976)
214. Bayer, Japan Kokai 1978-37, 686
215. Y. Murakami, Y. Saeki, K. Ito, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1**, 21 (1972)
216. H. Sakurai, S. Sato, K. Urabe, Y. Izumi, *Chem. Lett.*, 1783 (1985)
217. L. Pine, U.S. Patent 3993557 (1976)
218. W. A. Bailey, US Patent 2377744 (1945)
219. N. V. de B. P. M., Dutch Patent 65287
220. N. V. de B. P. M., Dutch Patent 62287
221. K. Tanabe, "*Solid Acids and Bases, their catalytic properties*", Academic Press, New York - London, 131 (1970)
222. N. K. Nadirov, V. F. Vozdvizhenskii, N. I. Kondratkova, A. A. Fatkulina, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27 (1)**, 191 (1985)
223. M. J. O'Hara, US Patent 3525684
224. M. J. O'Hara, US Patent 3666685
225. R. J. Bolard, J. D. Voorhies, US Patent 4139492
226. H. Toulhoat, European Patent 0297949
227. V. N. Vorob'ev, D. R. Agzamkhodshaeva, V. P. Mikita, M. F. Abidova, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **28**, 2201 (1983)

228. V. N. Vorob'ev, D. R. Agzamkhodzhaeva, V. P. Mikita, M. F. Abidove, *Kinetika i Kataliz*, **25**, 154 (1984)
229. J. L. Dubois, S. Fujieda, *Catalysis Today*, **29**, 191 (1996)
230. G. Muralidhar, F. E. Massoth, J. Shabtai, *J. Catal.*, **85**, 44 (1984)
231. H. Lafitau, E. Neel, J. C. Clement, *Preparation of Catalysts*, édité par B. Delmon, P. A. Jacobs et J. Poncelet, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 393 (1976)
232. F. P. Mertens, E. P. Dai, B. H. Bartley, L. D. Neff, *Symposium on Advances in Hydrotreating Catalysts Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. 208th National Meeting, American Chemical Society Whashington, D. C., Août 21-26*, 566 (1994)
233. H. Lafitau, E. Neel, J. C. Clement, *Preparation of Catalysts*, édité par B. Delmon, P. A. Jacobs et J. Poncelet, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 393 (1976)
234. J. - P. Amoureux, C. Fernandez, L. Carpentier, E. Cochon, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **132**, 461 (1992)
235. C. Fernandez, J. - P. Amoureux, J. - M. Chezeau, L. Delmotte, H. Kessler, *Microporous Mater.*, **6**, 331 (1996)
236. C. Fernandez, J. - P. Amoureux, *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 449 (1995)
237. P. Batamack, C. Dorémieux-Morin, R. Vincent, J. Fraissard, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9779 (1993)
238. C. Dorémieux-Morin, J. Fraissard, *Spectroscopy Europe*, **9 n°5**, 8 (1977)
239. L. Heeribout, V. Semmer, P. Batamack, C. Dorémieux-Morin, R. Vincent, J. Fraissard, Proc. 11th Inter. Cong. Catal., 30 juin - 5 Juillet, Baltimore (1996)

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

ANNEXES

Annexe I. Abréviations utilisées

ASB :	Aluminium tri-sec-butoxyde
ATD :	Analyse Thermique Différentielle
ATG :	Analyse Thermo Gravimétrique
BET :	Isotherme d'adsorption, modèle de Brunauer, Emmett, et Teller
DMDS :	Diméthyl-disulfure
DMP :	Diméthyl-pyridine
DPV :	Déposition en Phase Vapeur
DRX :	Diffraction des Rayons X
En :	Ethylène diamine
EXAFS :	Spectroscopie d'absorption des rayons X
HDM :	Hydrodémétallation
HDN :	Hydrodézazotation
HDS :	Hydrodésulfuration
HMA :	Heptamolybdate d'ammonium
HYD :	Hydrogénation
IR :	Infra Rouge
IRFT :	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
ISS :	"Ion Scattering Spectroscopy" (spectroscopie d'ions rétrodiffusés)
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
METHR :	Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution
MAS :	"Magic Angle Spinning" (rotation à l'angle magique)
MQ :	Multi Quanta
NTA :	Acide nitrilotriacétique
ODH :	Oxydéshydrogénation
P. I. :	Point Isoélectrique
ppm :	Partie par million
REDOR :	"Rotational Echo Double Resonance"

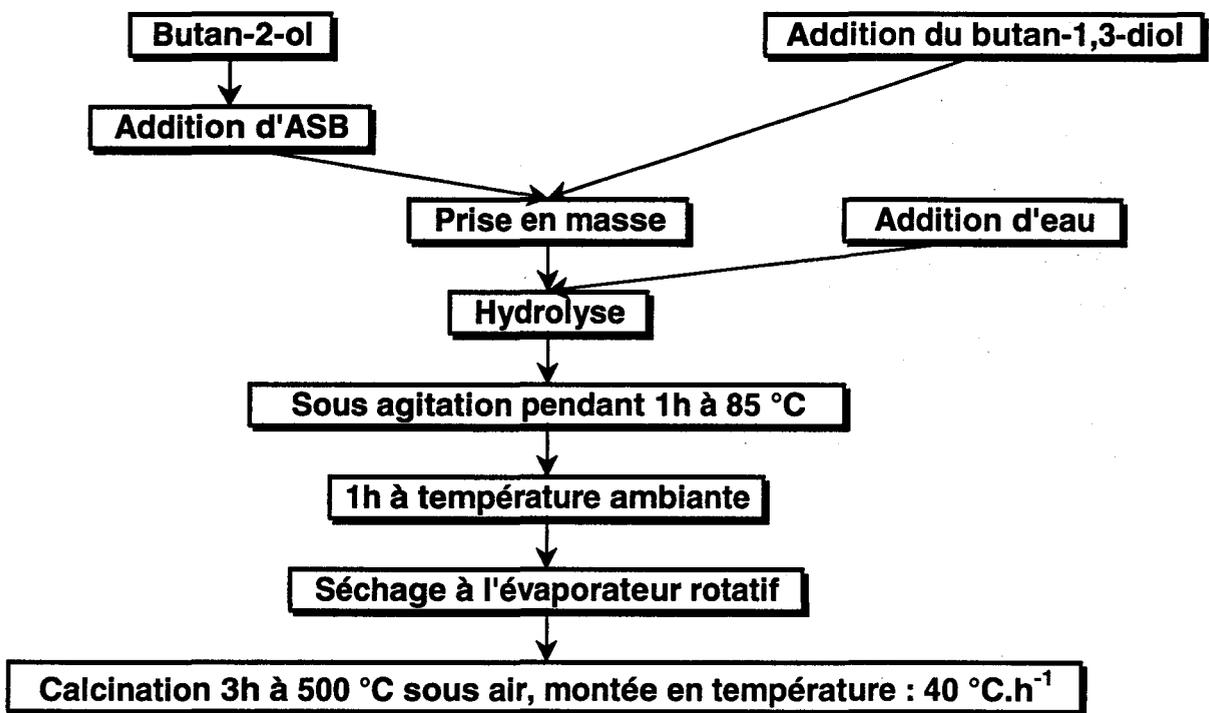
- RMN :** Résonance Magnétique Nucléaire
- SPX :** Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X
- SRL :** Spectroscopie Raman Laser
- TPR :** Thermo-Réduction Programmée
- UV :** Ultra-Violet
- SEM-EDX :** "Scanning Electron Microscopy - X-ray dispersive Analysis"
= Microscopie électronique à balayage couplée à une analyse à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie
- SRD :** Spectroscopie en Réflexion Diffuse
- XANES :** "X-ray Absorption Near Edge Structure"

Annexe II. Réactifs utilisés

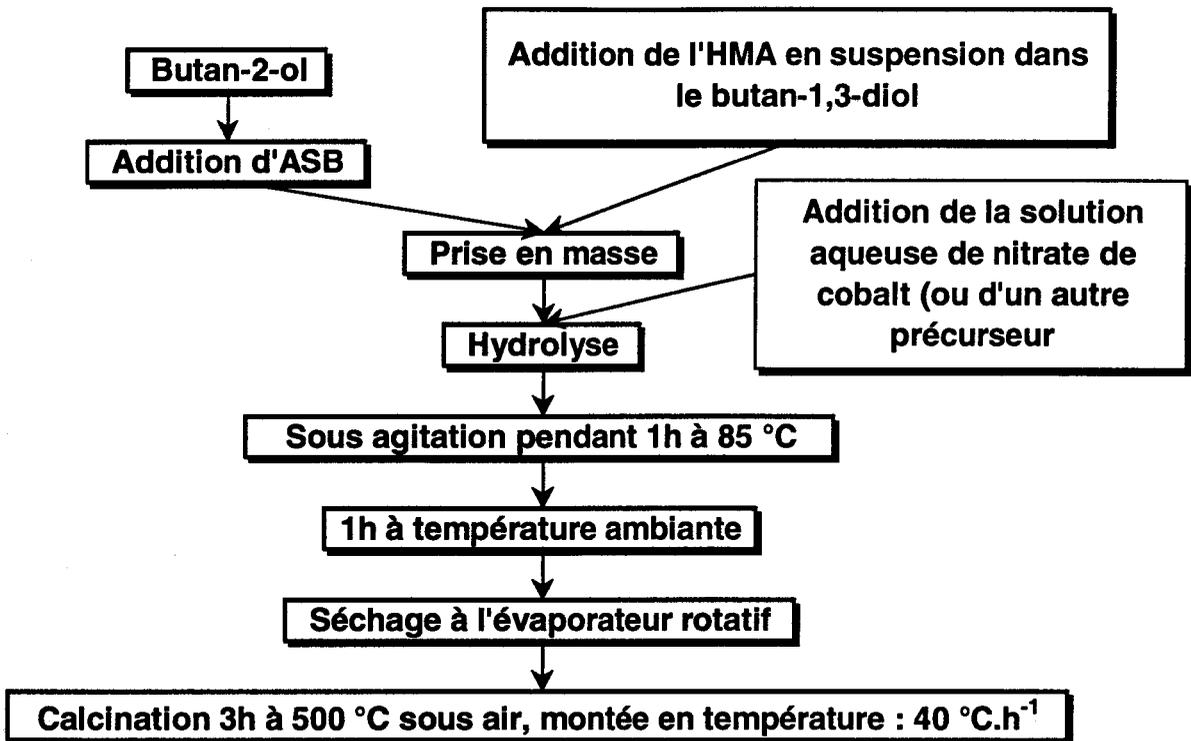
Réactif	Formule	Fournisseur	Pureté (%)
Acétate de cobalt	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}, 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka	99
Aluminium-tri-sec-butylate (ASB)	$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	Fluka	98
Anhydride borique	B_2O_3	Fluka	98
Borate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$	Strem	99
Butan-1,3-diol	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CHOHCH}_3$	Fluka	99
Butan-2-ol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$	Fluka	99
Citrate de cobalt	$\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2, x \text{H}_2\text{O}$	Strem	23,1 % Co
Ethylène diamine (En)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Fluka	99,5
Heptamolybdate d'ammonium (HMA)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98
Nitrate de cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	99
Oxalate de cobalt	$\text{CoC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	Alfa	> 95
Stéarate de cobalt	$\text{Co}(\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{35})_2$	Strem	-
Carbonate de cobalt	$\text{CoCO}_3, x \text{H}_2\text{O}$	Strem	99
Thiophène	$\text{C}_5\text{H}_5\text{S}$	Fluka	98

Annexe III. Schémas des synthèses

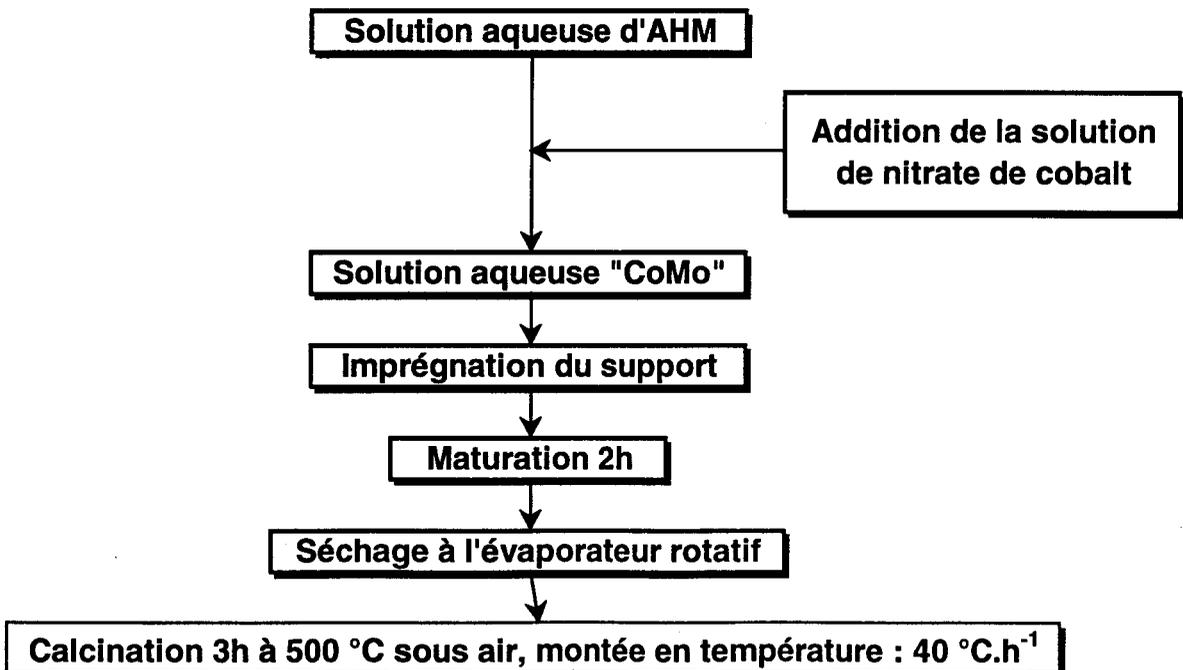
III.1. Synthèse de l'alumine "sol-gel"



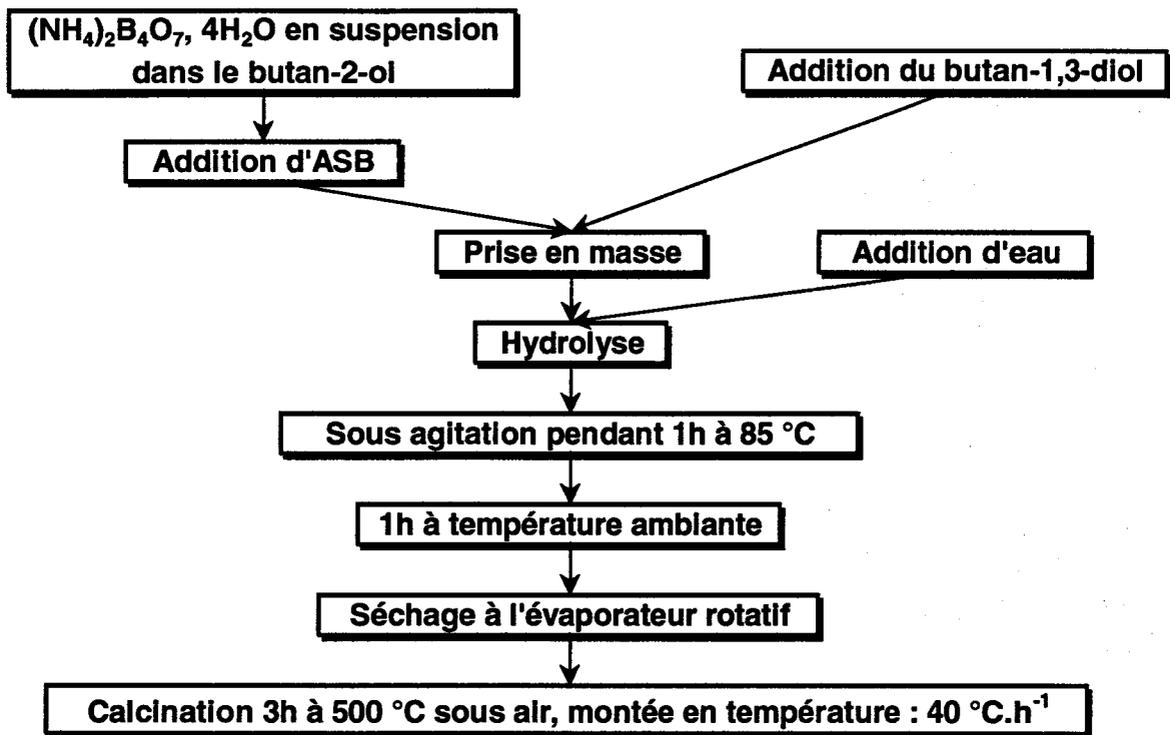
III.2. Synthèse des catalyseurs "sol-gel"



III.3. Mode opératoire de l'imprégnation à sec



III.4. Synthèse de l'alumine boratée



Annexe IV. Précisions sur les méthodes de caractérisation

IV.1. Composition

La composition massique des échantillons a été déterminée au centre CNRS d'analyses de Vernaison (France) par fluorescence X.

IV.2. Aires spécifiques

Celles-ci sont mesurées sur le Quantasorb Jr en utilisant la méthode BET à un point. Les processus d'adsorption et de désorption sont suivis par la mesure de la variation de la conductivité thermique du flux gazeux contenant N₂ dilué dans le gaz porteur He.

Equation de l'isotherme BET complète :

$$\frac{1}{X \times \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C-1}{X_m \times C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{X_m \times C}$$

X = Masse de l'adsorbat adsorbé à la pression relative P/P₀

P = Pression partielle de l'adsorbat

P₀ = Pression de vapeur saturante de l'adsorbat

X_m = Masse d'adsorbat adsorbé pour réaliser une monocouche

C = Constante fonction des chaleurs de condensation d'adsorption de l'adsorbant

Pour la méthode à un point, on suppose que C est grand (ce qui est vrai dans la plus grande majorité des cas), ce qui donne :

$$X_m = X \times \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)$$

Ainsi, en utilisant les paramètres accessibles sur l'appareil et en considérant la surface occupée par une molécule d'azote, on obtient :

$$S_{BET} = \frac{1}{m} \times 3,98 \times \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \times \frac{A}{A_{cal}} \times V_{cal}$$

m = masse de l'échantillon après dégazage

A = aire du pic de désorption

A_{cal} = aire du pic de calibrage

V_{cal} = volume de calibrage

IV.3. Diffraction de rayons X

L'appareil 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). 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 $0,2^\circ$ dans un domaine allant de $2\theta = 5^\circ$ à $2\theta = 75^\circ$ et un temps d'intégration de 30 secondes.

IV.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre A.E.I. de type ES200B. La source de rayons X utilisée est une anode en aluminium ($E = 1486,6 \text{ eV}$) soumise à une puissance de 300 W (12 kV, 25 mA). Les échantillons, broyés dans un mortier d'agate, sont pressés sur un porte-échantillon d'indium, celui-ci étant introduit dans la chambre d'analyse où règne un vide inférieur à 4.10^{-8} Torr. Les informations recueillies sont non seulement qualitatives mais aussi quantitatives. Deux modèles (pour davantage de détails voir J. Grimblot, "L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques", Masson (Editeur), Paris, 1995) ont été utilisés pour décrire les spectres étudiés.

IV.4.1. Modèle du solide binaire infiniment épais

Ce modèle a été appliqué aux échantillons préparés par voie sol-gel et aux échantillons imprégnés. Comme son nom l'indique, il sert à vérifier la **distribution** (ou **répartition**) dans les grains d'une matrice constituée par l'élément y au sein de laquelle est incluse l'élément x (x et y peuvent être sous forme oxyde). L'équation générale donnant le rapport d'intensité des pics SPX si l'élément x est réparti dans la matrice de y de manière homogène est la suivante :

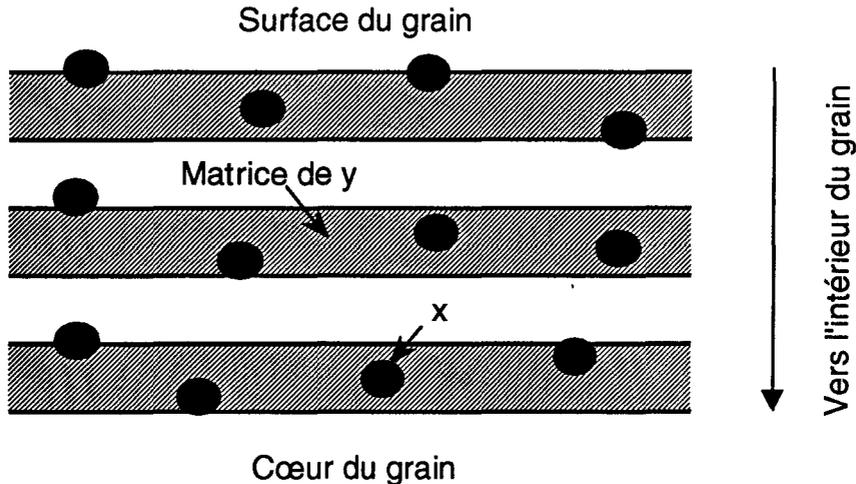
$$\frac{I_{x,nlj}}{I_{y,n'l'j'}} = \frac{n_x \sigma_{x,nlj}}{n_y \sigma_{y,n'l'j'}} \left(\frac{E_{cinx,nlj}}{E_{ciny,n'l'j'}} \right)^{1,77}$$

Où $I_{x,nlj}$ et $I_{y,n'l'j'}$ représentent les intensités des pics de photoélectrons X (aires des pics) pour les éléments x et y pour les orbitales nlj et n'l'j', E_{cin} l'énergie cinétique, σ la section efficace et n le nombre de moles.

R est défini comme étant le rapport $(n_x / n_y)_{\text{Glob}} / (n_x / n_y)_{\text{SPX}}$ où $(n_x / n_y)_{\text{Glob}}$ est le rapport molaire déterminé par analyse CNRS et $(n_x / n_y)_{\text{SPX}}$ est le rapport molaire déterminé par SPX.

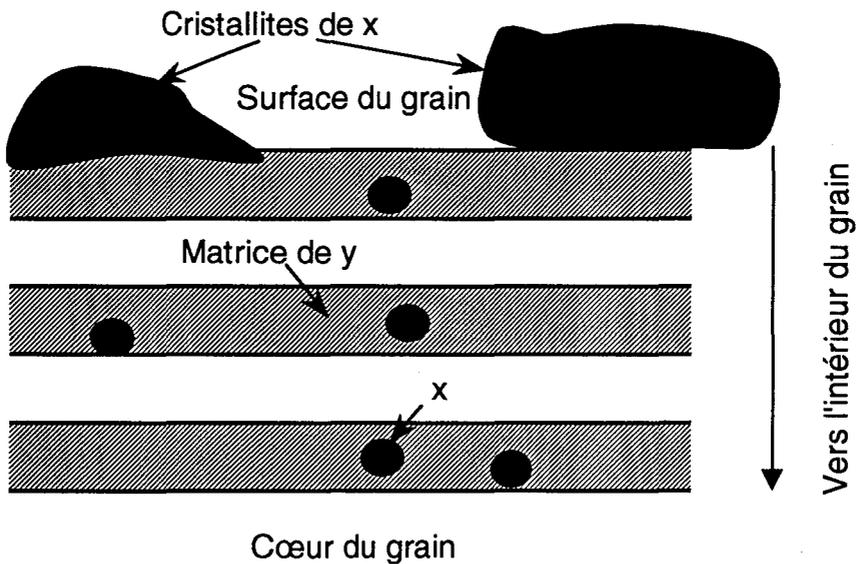
Trois cas sont à distinguer :

- Si R est égal à 1, alors la **distribution** de l'élément x dans la matrice de y peut être considérée comme homogène.

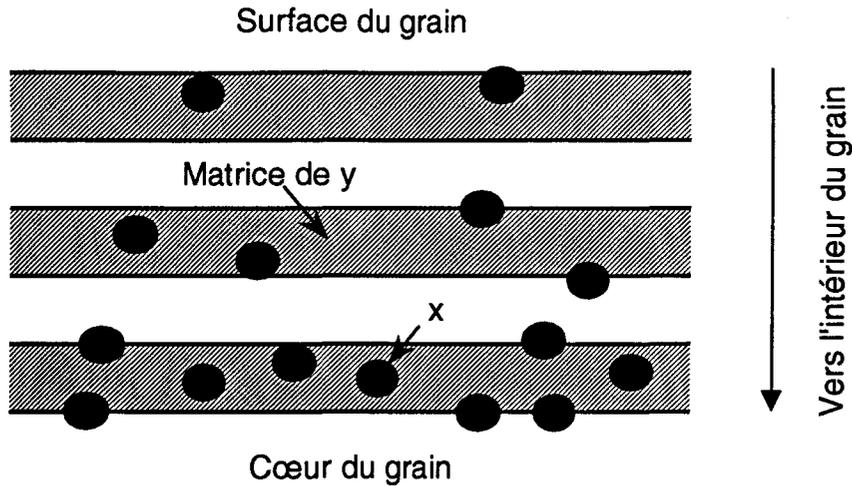


$R = 1$ (distribution homogène)

- Si R est supérieur à 1, l'élément x est **mal réparti** dans la matrice de y . Dans ce cas, soit il existe de grosses cristallites de x dont la taille est supérieure à la profondeur d'analyse, et donc une partie de x est masquée ce qui diminue le rapport R , soit la concentration en x augmente lorsque l'on s'approche du centre d'un grain de y .

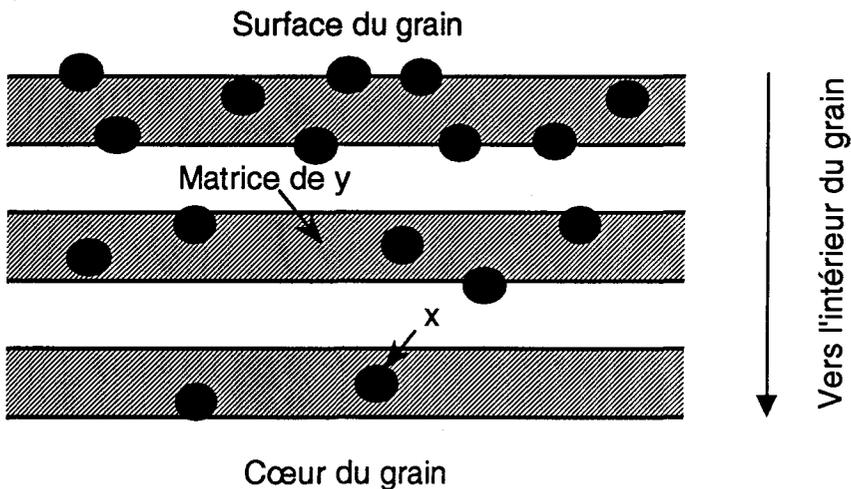


$R > 1$ (grosses cristallites)



$R > 1$ (enrichissement vers le cœur du solide)

- Si R est inférieur à 1, nous sommes encore dans un cas où la **distribution** de x n'est pas homogène. Dans ce cas, lorsque l'on passe du centre d'un grain de y à sa surface, la concentration en x augmente

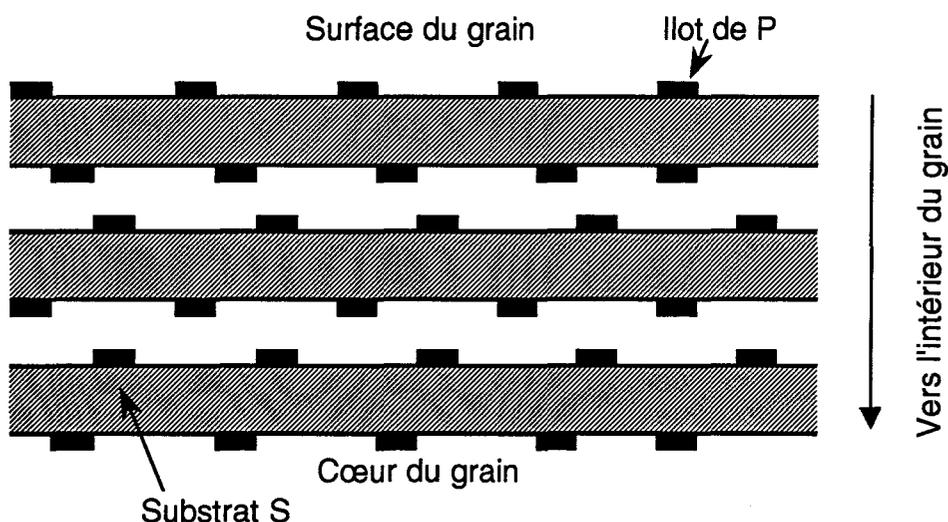


$R < 1$ (enrichissement vers la surface du solide)

Ce modèle a été appliqué pour déterminer la **distribution** du bore, du cobalt et du molybdène par rapport à la matrice alumine. Nous avons utilisé les rapports (IB 1s) / (IAI 2s), (IMo 3d) / (IAI 2p) et (ICo 2p) / (IAI 2p) que nous appellerons IB / IAI, IMo / IAI et ICo / IAI pour ne pas alourdir le texte.

IV.4.2. Modèle de Moulijn et Kerkhov

C'est un modèle en feuillets de substrat S recouvert d'îlots de P qui permet de vérifier la **dispersion** des îlots de P sur le substrat S. Ce modèle ne peut donc s'appliquer que si P est déposé sur S et non pas si P et S sont synthétisés en même temps. Ainsi ce modèle ne peut s'appliquer aux échantillons "sol-gel" mais uniquement aux échantillons imprégnés.



Modèle de Moulijn et Kerkhov, dispersion sous forme de pavés

Ce modèle suppose que la profondeur d'analyse est d'au moins 3 "feuillets" de substrat S. Cette condition n'est réalisée que dans le cas de solides de grande aire spécifique et une relation simple permet de calculer l'épaisseur d'un feuillet en fonction de la surface spécifique de S et de sa masse volumique. Ainsi ce modèle est adapté aux solides préparés par imprégnation sur l'alumine sol-gel de grande aire spécifique.

Après traitement mathématique et en supposant que l'énergie cinétique des pics choisis pour l'élément P et le substrat S sont proches, on obtient la formule suivante :

$$\left(\frac{I_p}{I_s} \right)_{\text{monocouche}} = \left[\frac{P}{S} \right]_G \times \frac{\sigma_p}{\sigma_s} \times \left[\frac{E_{\text{cin},p}}{E_{\text{cin},s}} \right]$$

I_p et I_s sont les intensités des signaux (aires des pics), $[P/S]_G$ est la composition globale molaire de l'échantillon, σ_p et σ_s sont les sections efficaces de photoémission, et $E_{\text{cin},p}$ et $E_{\text{cin},s}$ sont les énergies cinétiques des pics de photoélectrons X.

IV.5. Résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique

IV.5.1. RMN en rotation à l'angle magique

La RMN en rotation à l'angle magique est utilisée pour caractériser l'environnement local des espèces aluminium et bore des solides. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker ASX 400 travaillant à 104,229 MHz (^{27}Al) et 128,335 MHz (^{11}B). Les spectres ^{27}Al ont été enregistrés avec une fréquence de rotation de 15000 Hz, une longueur de pulse de 0,8 μs et un temps de répétition entre les acquisitions de 3 s, la référence à 0 ppm étant prise pour $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Les spectres ^{11}B ont été enregistrés avec une fréquence de rotation de 14500 Hz, une longueur de pulse de 1 μs et un temps de répétition de 10 s, la référence à 0 ppm étant prise pour $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$.

IV.5.2. RMN multi-quanta (MQMAS)

La RMN MQMAS utilise un train de trois impulsions, contrairement à la technique classique RMN MAS qui n'utilise que la première de ces impulsions. On obtient le spectre de corrélation entre deux dimensions. La première dimension contient le spectre RMN MAS classique et la deuxième contient ce même spectre où l'interaction quadripolaire aurait été supprimée. Chaque espèce détectée apparaît sous la forme de taches de corrélation qui sont les courbes de niveau d'un spectre 3D (RMN MAS, RMN MAS sans interaction quadripolaire, intensité du signal). Après traitement mathématique du spectre, on obtient le nombre d'espèces, le déplacement chimique vrai, le "SOQE" qui est relié à la fréquence de l'interaction quadripolaire et l'asymétrie de gradient du champ induit, ainsi que la distribution des espèces.

IV.6. Spectroscopie laser Raman (SRL)

La spectrométrie Raman a été utilisée pour caractériser la phase oxomolybdate des précurseurs oxyde. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre DILOR

XY. La fenêtre spectrale a été choisie dans un intervalle de 100 à 1100 cm^{-1} . La puissance du LASER (raie à 514,5 nm d'un LASER Ar^+) a varié de 50 à 300 mW.

Annexe V. Description des tests catalytiques

V.1. Test réalisé à Lille : HDS du thiophène à pression atmosphérique

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 (**Figure V-1**).

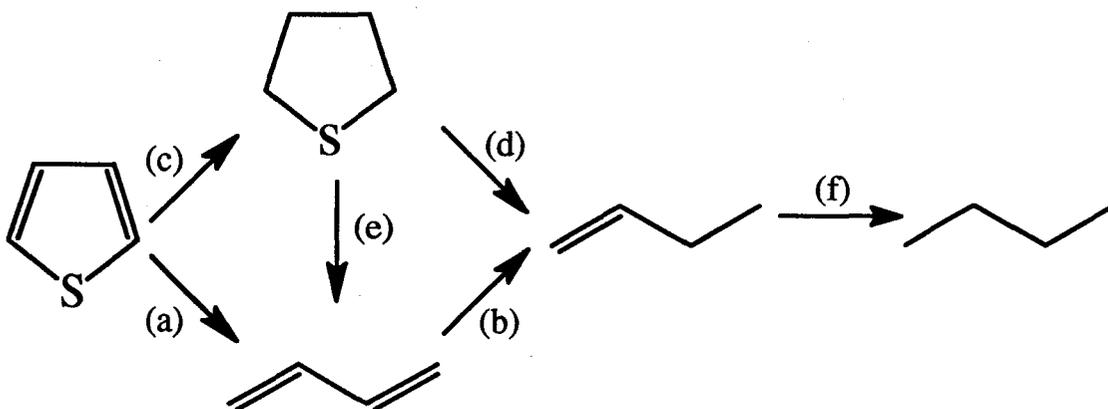


Figure V-1 : Schéma de la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène

La voie (a) est l'hydrogénolyse directe, la voie (c) correspond à une étape d'hydrogénation suivie par une hydrogénolyse (d) ou (e).

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*.

Prétraitement :

La sulfuration du précurseur oxyde est effectuée par un mélange H_2 / H_2S dans les proportions 90 / 10 et sous un débit de 6 L.h^{-1} . 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 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La montée en température s'effectue à raison de $6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ où le catalyseur est maintenu sous le mélange sulfurant pendant 2 h.

Réaction :

Toujours sous flux d' $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$, le four est refroidi de 400 à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, température à laquelle s'effectuera la conversion du thiophène. 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 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ceci nous permet d'obtenir une fraction en thiophène de 6,6 % dans H_2 . Le débit d'hydrogène est de $1,2\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Au cours de la réaction, quatre prélèvements sont effectués à 1/2 h, 1 h, 2 h et 3 h. 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 :

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{4}}{\frac{a_t}{3,4} + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{4}}$$

$a_i = \text{aire du pic du produit } i$

$a_t = \text{aire du pic du thiophène}$

L'activité, donnée en mole de thiophène converti par gramme par seconde 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 par seconde, calculé à partir des différents paramètres du test catalytique (débit en hydrogène, pression partielle en thiophène, température, ...).

Ainsi l'activité s'exprime de la façon suivante :

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

$A =$ activité en mole.g⁻¹.s⁻¹

$\alpha =$ taux de conversion exprimé en %

$N_{thio} =$ débit de thiophène exprimé en mole.s⁻¹ (6,1.10⁻⁸ mole.s⁻¹ dans notre cas)

$m =$ masse de catalyseur exprimée en gramme (0,2 g dans notre cas)

Calcul de la sélectivité en butane :

$$S_{BUT} = 100 \times \frac{a_{but}}{\sum_{i=1}^4 a_i}$$

$a_{but} =$ aire du pic du butane

$a_i =$ aire du pic du produit i

V.2. Test réalisé au CSIC

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur catalytique haute pression à lit fixe en acier inoxydable (diamètre intérieur de 9,5 mm et longueur de 130 mm). Pour chaque test, 1 g de catalyseur possédant une taille de particules comprise entre 0,25 mm et 0,30 mm est utilisée. Les conditions de réactions sélectionnées sont :

Température : 225 °C, 250 °C et 280 °C

Pression totale : 10 bar

Débit de liquide : 5 g.h⁻¹

La charge synthétique contient 1000 ppm de soufre sous forme de thiophène et 30 % en masse de 1-pentène dans du n-hexane comme solvant. L'analyse des produits est effectuée en ligne avec une chromatographie en phase gaz (Varian, Model Star 3400 CX) équipée avec une colonne DB1 de 60 m avec un diamètre de 0,25 mm (100 % de

méthyl-polysiloxane, J&W Scientific) programmée en isotherme à 35 °C pendant 20 min.

