

n° d'ordre : 3006

THESE

présentée à l'

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE LILLE**

Mention : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivités

par

Guillaume PLAZENET

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Sujet de la thèse :

**CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE SUPPORTE SUR
ALUMINE γ ET ZEOLITHE HY :
CARACTERISATION DES PHASES OXYDES ET SULFURES**

Soutenue le 30 Octobre 2001 devant la Commission d'Examen :

MM. M. LEDOUX
M. CHE
B. MORAWECK
J.-C. BOIVIN
J. LYNCH
G. MESTL
E. PAYEN

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

RESUME

Les précurseurs oxydes de catalyseurs d'hydrotraitement (Co)Mo/alumine ou zéolithe ont été caractérisés par spectrométries Raman, RMN et EXAFS aux seuils K du Mo et du Co. Lors de l'imprégnation du support avec une solution d'heptamolybdate d'ammonium, la formation d'un composé aluminomolybdate de type Anderson a été confirmée pour l'alumine et mise en évidence pour le support zéolithique HY, avec consommation de la phase alumine amorphe de la zéolithe. En l'absence de cette dernière, il y a précipitation d'heptamolybdate d'ammonium. Les espèces sont conservées au séchage ; à la calcination, l'aluminomolybdate évolue en une phase de type molybdate d'aluminium de surface, alors que l'heptamolybdate se transforme en MoO₃. Les espèces formées lors de l'imprégnation sont présentes dans la porosité inter-granulaire, alors que par vaporisation de MoO₃, on a formation de dimères localisés dans la structure zéolithique. L'étude des précurseurs promus par le cobalt a permis de montrer que l'évolution du molybdène est identique dans le cas d'une préparation par co-imprégnation. L'imprégnation de cobaltomolybdate permet d'éviter la formation de l'ion aluminomolybdate et de préserver l'interaction Mo-Co, mais, quel que soit le précurseur, l'effet nivelant des étapes de calcination-réhydratation a été mis en évidence.

L'étude EXAFS en fonction du taux de couverture en soufre des feuillets de MoS₂ dans les catalyseurs Mo/Al₂O₃ sulfurés a mis en évidence les limites de l'EXAFS pour la détermination de la taille de cristallites de MoS₂, information accessible par la technique AWAXS, qui fournit également des renseignements sur l'empilement des feuillets. L'étude par EXAFS des systèmes (Co)Mo/HY sulfurés a mis en évidence la sulfuration incomplète des échantillons et la très grande dispersion de la phase active. L'absence d'une interaction Mo-Co observable quelle que soit la préparation des catalyseurs promus est cohérente avec l'absence d'effet promoteur en hydrogénation du toluène.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références bibliographiques.....	5
CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	6
<i>Applications de la Spectroscopie d'Absorption X à l'Etude des Catalyseurs d'Hydrodésulfuration à Base de Molybdène Supporté et de leur Genèse</i>	
Table des matières	7
I) Introduction.....	8
II) Le seuil du molybdène des précurseurs oxydes (Co)Mo/Al ₂ O ₃	13
II. 1) <i>Le XANES</i>	13
II. 2) <i>L'EXAFS</i>	15
III) Le seuil du molybdène des sulfures de molybdène supportés.....	18
III. 1) <i>Le XANES</i>	19
III. 2) <i>L'EXAFS</i>	20
IV) Le seuil du cobalt des catalyseurs promus	23
IV. 1) <i>Le XANES</i>	23
IV. 2) <i>L'EXAFS</i>	27
V) Evaluation de la dispersion et de la taille des pavés de MoS ₂ à partir des données EXAFS.....	29
VI) Les erreurs en EXAFS	34
VII) Conclusion	40
Références bibliographiques.....	42
CHAPITRE III : LES MOLYBDATES DE REFERENCE.....	46
Table des matières	47
I) Introduction.....	49
II) Préparations	51
III) Etude par spectroscopie Raman	52
III. 1) <i>Les molybdates</i>	52
III. 1. a) Ba ₂ CaMoO ₆	52
III. 1. b) Al ₂ (MoO ₄) ₃	53

III. 1. c) Les molybdates de calcium et de sodium	54
III. 1. d) Les molybdates de cobalt et de nickel	55
III. 2) MoO_3	57
III. 3) Les isopolymolybdates.....	58
III. 3. a) $(NH_4)_2Mo_2O_7$	58
III. 3. b) $(NtBu_4)_2Mo_6O_{19}$	59
III. 3. c) $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	60
III. 3. d) β - $(NH_4)_4Mo_8O_{26}$	61
III. 3. e) α - $(NtMe_4)_4Mo_8O_{26}$	62
III. 4) Les hétéropolyanions à structure d'Anderson.....	63
III. 5) Conclusion.....	64
IV) Etude par XANES	66
IV. 1) au seuil K du Mo.....	66
IV. 2) au seuil L du Mo	69
V) Etude par EXAFS	70
V. 1) Ba_2CaMoO_6	70
V. 2) $Al_2(MoO_4)_3$	71
V. 3) Les molybdates de calcium et de sodium.....	72
V. 4) Les molybdates de cobalt et de nickel.....	74
V. 5) MoO_3	77
V. 6) $(NH_4)_2Mo_2O_7$	78
V. 7) $(NtBu_4)_2Mo_6O_{19}$	79
V. 8) $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	80
V. 9) β - $(NH_4)_4Mo_8O_{26}$	81
V. 10) α - $(NtMe_4)_4Mo_8O_{26}$	82
V. 11) Structures d'Anderson	83
V. 11. a) $(NH_4)_3AlMo_6O_{24}H_6$	83
V. 11. b) $(NH_4)_3CoMo_6O_{24}H_6$	85
V. 12) Conclusion	86
Références bibliographiques.....	87
CHAPITRE IV : LES PRECURSEURS OXYDES NON PROMUS	89
Table des matières	90
I) Introduction.....	91
I. 1) Etat des connaissances.....	91

I. 2) <i>Section expérimentale : Préparation des précurseurs oxydes</i>	93
II) Les précurseurs oxydes supportés sur alumine.....	95
II. 1) <i>Etude par RMN</i>	95
II. 2) <i>Etude par XAS</i>	98
II. 2. a) XANES au seuil K du Mo	98
II. 2. b) XANES au seuil L du Mo.....	100
II. 2. c) EXAFS au seuil K du Mo	101
II. 3) <i>Conclusion</i>	105
III) Les précurseurs oxydes supportés sur zéolithe : L'imprégnation à sec	105
III. 1) <i>La zéolithe vapotraitée et lavée à l'acide</i>	106
III. 1. a) Le précurseur oxyde humide	106
III. 1. b) Le précurseur oxyde séché	113
III. 1. c) Le précurseur oxyde calciné	117
III. 1. d) Le précurseur oxyde réhydraté.....	121
III. 1. e) Conclusion.....	125
III. 2) <i>La zéolithe vapotraitée non lavée à l'acide</i>	127
III. 3) <i>La zéolithe sans phase amorphe</i>	129
III. 4) <i>Conclusion</i>	131
IV) Les précurseurs oxydes supportés sur zéolithe : La vapocondensation de MoO ₃	132
IV. 1) <i>Introduction - Préparation</i>	132
IV. 2) <i>L'état calciné</i>	132
IV. 3) <i>Etude par DRX : Localisation de AlMo₆ dans le support</i>	136
IV. 4) <i>L'état réhydraté</i>	140
V) Conclusion.....	141
Références bibliographiques.....	143

CHAPITRE V : LES PRECURSEURS OXYDES PROMUS SUPPORTES SUR

ZEOLITHE	145
Table des matières	146
I) Introduction.....	147
I. 1) <i>Etat des connaissances</i>	147
I. 2) <i>Section expérimentale : Préparation des précurseurs oxydes</i>	147
II) Les précurseurs oxydes obtenus par imprégnation simultanée.....	148
II. 1) <i>L'état humide</i>	148
II. 2) <i>L'état séché</i>	151

II. 3) <i>L'état calciné</i>	155
II. 4) <i>L'état réhydraté</i>	156
II. 5) <i>Conclusion</i>	160
III) Les précurseurs oxydes obtenus par dépôts successifs	161
III. 1) <i>L'imprégnation successive de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et de HMA</i>	163
III. 2) <i>L'imprégnation de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ suivie de la vapocondensation de MoO_3</i>	164
III. 3) <i>Conclusion</i>	164
Références bibliographiques.....	165
CHAPITRE VI : LES CATALYSEURS SULFURES	166
Table des matières	167
I) Le support alumine : Taux de couverture en soufre et désordre structural.....	168
I. 1) <i>Position du problème</i>	168
I. 2) <i>EXAFS et taux de couverture en soufre</i>	169
I. 2. a) Présentation du cristallite modèle	169
I. 2. b) Résultats EXAFS	171
I. 3) <i>Le modèle triangulaire</i>	175
I. 4) <i>Evaluation de la taille de cristallite</i>	176
I. 5) <i>Conclusion</i>	177
I. 6) <i>Perspectives : La diffraction anormale</i>	178
II) Le support zéolithe : Etude de la structure de la phase sulfure	181
II. 1) <i>Introduction - Nomenclature</i>	181
II. 2) <i>Résultats</i>	181
II. 3) <i>Discussion</i>	184
II. 4) <i>Conclusion</i>	187
Références bibliographiques.....	189
CHAPITRE VII : CONCLUSION GENERALE	192
ANNEXES	A-1
Annexe 1 : <i>Techniques spectroscopiques utilisées</i>	A-2
Annexe 2 : <i>EXAFS in situ</i>	A-6
Annexe 3 : <i>Glossaire</i>	A-10

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I

1. ENSPM, Communication privée.
2. M. Laniecki and W. Zmierczak, *Zeolites* **11**, 18 (1991).
3. G. Vorbeck, W. Welters, L. J. M. van de Ven, J. W. de Haan, V. H. J. de Beer and R. A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 1617 (1994).
4. P. W. de Bont, Thèse, Delft University of Technology, Delft (1998).
5. Y. Okamoto and H. Katsuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 1834 (1996).

Chapitre II

1. C. Wivel, B. S. Clausen, R. Candia, S. Morup and H. Topsøe, *J. Catal.* **87**, 497 (1984).
2. S. R. Bare, G. E. Mitchell, J. J. Maj, G. E. Vrieland and J. L. Gland, *J. Phys. Chem.* **97**, 6048 (1993).
3. F. Villain, Communication privée.
4. D. Bazin, H. Dexpert and J. Lynch in *X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*, Ed. Y. Iwasawa, World Scientific.
5. B. S. Clausen, B. Lengeler, R. Candia, J. Als-Nielsen and H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90**, 1249 (1981).
6. S. H. Bauer, N.-S. Chiu and M. F. L. Johnson, *J. Phys. Chem.* **90**, 4888 (1986).
7. V. Briois, Congrès Galerne 99, Piriac-sur-Mer (1999).
8. B. S. Clausen, B. Lengeler and H. Topsøe, *Polyhedron* **5**, 199 (1986).
9. G. N. George, W. E. Cleland Jr., J. H. Enemark, B. E. Smith, C. A. Kipke, S. A. Roberts and S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2541 (1990).
10. J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz and J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1347 (1998).
11. Y. Yokoyama, K. Teranishi, A. Nishijima, N. Matsubayashi, H. Shimada and M. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 466 (1993).

12. B. R. G. Leliveld, A. J. van Dillen, J. W. Geus and D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **165**, 184 (1997).
13. N.-S. Chiu, S. H. Bauer and M. F. L. Johnson, *J. Catal.* **89**, 226 (1986).
14. C. T. J. Mensch, J. A. R. van Veen, B. van Wingerden and M. P. van Dijk, *J. Phys. Chem.* **92**, 4961 (1988).
15. E. Payen, J. Grimblot and S. Kasztelan, *J. Phys. Chem.* **91**, 6642 (1987).
16. E. Payen and S. Kasztelan, *Trends Phys. Chem.* **4**, 863 (1994).
17. J. M. Stencel in *Raman Spectroscopy for Catalysis*, Ed. B. Davis, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
18. J. A. R. van Veen, H. de Wit, C. A. Emeis and P. A. J. M. Hendricks, *J. Catal.* **107**, 579 (1987).
19. M. T. Pope in *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag (1983).
20. X. Carrier, Thèse, Université Paris VI, Paris (1998).
21. X. Carrier, J.-B. d'Espinose de la Caillerie, J.-F. Lambert and M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3377 (1999).
22. X. Carrier, J.-F. Lambert and M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10137 (1997).
23. X. Carrier, J.-F. Lambert and M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **121**, 311 (1998).
24. X. Carrier, J.-F. Lambert and M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **118**, 469 (1998).
25. X. Carrier, J.-F. Lambert and M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130**, 1049 (2000).
26. L. Le Bihan, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille (1997).
27. L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot and E. Payen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 937 (1998).
28. D. Mertens de Wilmars, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1998).
29. G. Kisfaludi, J. Leyrer, H. Knözinger and R. Prins, *J. Catal.* **130**, 192 (1991).
30. H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura and A. Nishijima, *J. Catal.* **138**, 746 (1992).
31. T. G. Parham and R. P. Merrill, Congrès Franco-Américain de Catalyse (1980).
32. N.-S. Chiu, S. H. Bauer and M. F. L. Johnson, *J. Catal.* **98**, 32 (1986).
33. B. R. G. Leliveld, J. A. J. van Dillen, J. W. Geus and D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **171**, 115 (1997).
34. P. W. de Bont, M. J. Vissenberg, E. Boellaard, R. A. van Santen, V. H. J. de Beer and A. M. van der Kraan, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **104**, 205 (1995).
35. Y. Okamoto, *Catal. Today* **39**, 45 (1997).

36. H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, M. Imamura, T. Kameoka and A. Nishijima, *Catal. Lett.* **20**, 81 (1993).
37. E. Diemann, T. Weber and A. Müller, *J. Catal.* **148**, 288 (1994).
38. S. M. A. M. Bouwens, R. Prins, V. H. J. de Beer and D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* **94**, 3711 (1990).
39. H. Topsoe and B. S. Clausen, *Catal. Rev.* **26**, 395 (1984).
40. G. Sankar, S. Vasudevan and C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.* **91**, 2011 (1987).
41. B. S. Clausen, H. Topsoe, R. Candia, J. Villadsen and B. Lengeler, *J. Phys. Chem.* **85**, 3868 (1981).
42. T. G. Parham and R. P. Merrill, *J. Catal.* **85**, 295 (1984).
43. R. Candia, B. S. Clausen, J. Bartholdy, N.-Y. Topsoe, B. Lengeler and H. Topsoe, 8th International Congress on Catalysis (1984).
44. M. Boudart, J. S. Arrieta and R. Dalla Betta, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6502 (1983).
45. 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 and D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **146**, 375 (1994).
46. B. S. Clausen and H. Topsoe in *X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces Vol. 2*, Ed. Y. Iwasawa, World Scientific.
47. B. R. G. Leliveld, J. A. J. van Dillen, J. W. Geus and D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem. B* **101**, 11160 (1997).
48. C. Calais, N. Matsubayashi, C. Geantet, Y. Yoshimura, H. Shimada, A. Nishijima, M. Lacroix and M. Breysse, *J. Catal.* **174**, 130 (1998).
49. D. Bazin, I. Kovacs, L. Guzzi, P. Parent, C. Laffon, F. de Groot, O. Ducreux and J. Lynch, *J. Catal.* **189**, 456 (2000).
50. P. W. de Bont, M. J. Vissenberg, E. Boellaard, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen and A. M. van der Kraan, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3072 (1997).
51. N.-S. Chiu, M. F. L. Johnson and S. H. Bauer, *J. Catal.* **113**, 281 (1988).
52. M. G. Kim and C. H. Yo, *J. Phys. Chem. B* **103**, 6457 (1999).
53. N.-S. Chiu, S. H. Bauer and M. F. L. Johnson, *J. Mol. Struct.* **125**, 33 (1984).
54. S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. de Beer and R. Prins, *J. Phys. Chem.* **95**, 123 (1991).
55. M. J. Vissenberg, P. W. de Bont, J. W. C. Arnouts, L. J. M. van de Ven, J. W. de Haan, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen and R. A. van Santen, *Catal. Lett.* **47**, 155 (1997).

56. T. Miyanaga, N. Matsubayashi, T. Fukumoto, K. Yokoi, I. Watanabe, K. Murata and S. Ikeda, *Chem. Lett.* 487 (1988).
57. M. de Boer, A. J. van Dillen, D. C. Koningsberger and J. W. Geus, *J. Phys. Chem.* **98**, 7862 (1994).
58. S. Eijsbouts, J. J. L. Heinerma and H. J. W. Elzerman, *Appl. Catal. A* **105**, 53 (1993).
59. T. Shido and R. Prins, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8426 (1998).
60. R. R. Chianelli and M. Daage *in* Hydrotreating Catalysts - Preparation, Characterization and Performance Vol. 50, Ed. M. L. Occelli and R. G. Anthony, pp. 120, Elsevier, Amsterdam (1989).
61. R. B. Greeger and F. W. Lytle, *J. Catal.* **63**, 476 (1980).
62. P. da Silva, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1998).
63. J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5135 (1991).
64. J. J. Rehr, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3397 (1992).
65. A. Michalowicz, K. Provost, S. Laruelle, A. Mimouni and G. Vlaic, *J. Synchrotron Rad.* **6**, 233 (1999).
66. G. Vlaic, D. Andreatta, A. Cepparo, P. E. Colavita, E. Fonda and A. Michalowicz, *J. Synchrotron Rad.* **6**, 225 (1999).
67. G. G. Li, F. Bridges and C. H. Booth, *Phys. Rev. B* **52**, 6332 (1995).
68. P. Eisenberger and G. S. Brown, *Solid State Commun.* **29**, 481 (1979).
69. M. Vaarkamp, *Catal. Today* **39**, 271 (1998).
70. J. Lynch, P. Leyrit and P. da Silva, Rapport interne, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.
71. S. H. Hunter *in* EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications, Ed. B. K. Teo and D. C. Joy, pp. 163, Plenum Press, New-York and London (1981).
72. J. Lynch, Rapport interne, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.
73. E. A. Stern, D. E. Sayers and F. W. Lytle, *Phys. Rev. B* **11**, 4836 (1975).
74. R. Cattaneo, T. Weber, T. Shido and R. Prins, *J. Catal.* **191**, 225 (2000).
75. T. Ressler, O. Timpe, T. Neisius, J. Find, G. Mestl, M. Dieterle and R. Schlögl, *J. Catal.* **191**, 75 (2000).
76. J. Lynch, Communication privée.
77. S. Chaturvedi, J. A. Rodriguez and J. L. Brito, *Catal. Lett.* **51**, 85 (1998).
78. S. P. Kelty, J. Li, J. G. Chen, R. R. Chianelli, J. Ren and M.-H. Whangbo, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4649 (1999).

Chapitre III

1. M. T. Pope in *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag (1983).
2. E. Payen, Thèse d'Etat, Université des Sciences et Techniques de Lille, Lille (1983).
3. H. Vivier, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon (1978).
4. F. A. Cotton and R. M. Wing, *Inorg. Chem.* **4**, 867 (1964).
5. F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **95**, 10673 (1991).
6. E. Payen, J. Grimblot and S. Kasztelan, *J. Phys. Chem.* **91**, 6642 (1987).
7. M. Liégeois-Duyckaerts and P. Tarte, *Spectr. Acta* **30A**, 1771 (1974).
8. R. D. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **29**, 692 (1907).
9. K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai and M. Miwa, *Polyhedron* **6**, 213 (1987).
10. A. F. Corsmit, H. E. Hoefdraad and G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3401 (1972).
11. JCPDS, International Center for Diffraction Data.
12. L. M. Plyasova and L. M. Kefeli, *Inorg. Mater.* **3**, 812 (1967).
13. P. Caillet and P. Saumagne, *J. Mol. Struct.* **4**, 191 (1969).
14. S. Abrahams and J. Reddy, *J. Chem. Phys.* **43**, 2533 (1965).
15. G. W. Smith and J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **19**, 269 (1965).
16. F. Corbet and C. Eyraud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 571 (1961).
17. M. A. Py, P. E. Schmid and J. T. Vallin, *Nuovo Cimento* **38**, 271 (1977).
18. A. W. Armour, M. G. B. Drew and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1493 (1975).
19. P. Dahlstrom, J. Zubieta, B. Neaves and J. R. Dilworth, *Cryst. Struct. Comm.* **11**, 463 (1982).
20. M. Che, M. Fournier and J. P. Launay, *J. Chem. Phys.* **71**, 1954 (1979).
21. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot and M. Dabbabi, *Spectrochim. Acta, Part A* **33A**, 143 (1977).
22. H. T. Evans, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3275 (1968).
23. I. Lindqvist, *Acta Cryst.* **3**, 159 (1950).
24. W. P. Griffith and P. J. B. Lesniak, *J. Chem. Soc. A* 1066 (1969).
25. S. Johanson, L. Petterson and N. Ingri, *Acta Chem. Scand. A* **33**, 305 (1979).

26. V. W. Day, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer and W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 952 (1977).
27. J. S. Anderson, *Nature* **November 13**, 850 (1937).
28. X. Carrier, Thèse, Université Paris VI, Paris (1998).
29. X. Carrier, J.-F. Lambert and M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10137 (1997).
30. X. Carrier, J.-F. Lambert and M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130**, 1049 (2000).
31. J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz and J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1347 (1998).
32. S. R. Bare, G. E. Mitchell, J. J. Maj, G. E. Vrieland and J. L. Gland, *J. Phys. Chem.* **97**, 6048 (1993).
33. A. G. Mc Kale, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3763 (1988).
34. J. J. Rehr, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3397 (1992).
35. J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5135 (1991).
36. S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers and M. J. Eller, *Phys. Rev. B* **52**, 2995 (1995).
37. A. L. Ankoudinov, Thèse, University of Washington, Washington (1996).
38. B. Ravel, M. Newville, J. O. Cross and C. E. Bouldin, *Physica B* **208&209**, 145 (1995).
39. R. W. G. Wyckoff *in* Crystal Structure, Vol. 3, Ed. Interscience.
40. A. Michalowicz, *J. Phys. IV* **7**, 235 (1997).
41. W. T. A. Harrison, *Mater. Res. Bull.* **30**, 1325 (1995).
42. ADF Program, <http://www.scm.com>.
43. E. Gürmen, E. Daniels and J.-S. King, *J. Chem. Phys.* **55**, 1093 (1971).
44. P. Courtine, P. P. Cord, G. Pannetier, J. C. Daumas and R. Montarnal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4816 (1968).
45. A. P. Young and C. M. Schwartz, *Science* **141**, 348 (1963).
46. R. W. G. Wyckoff *in* Crystal Structure, Vol. 2, Ed. Interscience.
47. H. T. Evans, Jr., B. M. Gatehouse and P. Leverett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 505 (1975).
48. X. Carrier, J.-F. Lambert and M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **121**, 311 (1998).
49. L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot and E. Payen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 937 (1998).

Chapitre IV

1. E. Payen and S. Kasztelan, *Trends Phys. Chem.* **4**, 863 (1994).
2. J. M. Stencel *in* Raman Spectroscopy for Catalysis, Ed. B. Davis, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
3. S. Kasztelan, J. Grimblot, J.-P. Bonnelle, E. Payen, H. Toulhoat and Y. Jacquin, *Appl. Catal.* **7**, 91 (1983).
4. X. Carrier, J.-F. Lambert and M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10137 (1997).
5. L. Le Bihan, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille (1997).
6. L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot and E. Payen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 937 (1998).
7. D. Mertens de Wilmars, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1998).
8. X. Carrier, Thèse, Université Paris VI, Paris (1998).
9. X. Carrier, J.-F. Lambert and M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130**, 1049 (2000).
10. X. Carrier, J.-F. Lambert and M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **121**, 311 (1998).
11. X. Carrier, J.-B. d'Espinose de la Caillerie, J.-F. Lambert and M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3377 (1999).
12. X. Carrier, J.-F. Lambert and M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **118**, 469 (1998).
13. O. Clause, B. Rebours, E. Merlen, F. Trifiro and A. Vaccari, *J. Catal.* **133**, 231 (1992).
14. S. S. Chan, I. E. Wachs and L. L. Murrel, *J. Catal.* **90**, 150 (1984).
15. E. Payen, J. Grimblot and S. Kasztelan, *J. Phys. Chem.* **91**, 6642 (1987).
16. E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot and J.-P. Bonnelle, *J. Raman Spectrosc.* **17**, 233 (1986).
17. G. A. Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.* **76**, 1 (1978).
18. M. J. Vissenberg, L. J. M. Joosten, M. M. E. H. Heffels, A. J. Van Welsenens, V. H. J. de Beer, R. A. van Santen and J. A. R. van Veen, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8456 (2000).
19. H. Boulet-Des Grousilliers, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, Lille (1991).
20. A. Gola, Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, Paris (1996).
21. A. Gola, B. Rebours, E. Milazzo, J. Lynch, E. Benazzi, S. Lacombe, L. Delevoye and C. Fernandez, *Micr. and Mes. Mat.* **40**, 73 (2000).
22. M. McMillan, J. S. Brinen and G. L. Haller, *J. Catal.* **97**, 243 (1986).

23. O. H. Han, C. Y. Lin, N. Sustache, M. McMillan, J. D. Carruthers, K. W. Zilm and G. L. Haller, *Appl. Catal. A* **98**, 195 (1993).
24. W. T. A. Harrison, A. K. Cheetham and J. Faber, *J. Solid State Chem.* **76**, 328 (1988).
25. G. Kunath-Fandrei, T. J. Bastow, C. Jaeger and M. E. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **234**, 431 (1995).
26. O. H. Han, C. Y. Lin and G. L. Haller, *Catal. Lett.* **14**, 1 (1992).
27. P. Leyrit, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1999).
28. G. Mariotto, E. Cazzanelli, G. Carturan, R. di Maggio and P. Scordi, *J. Solid State Chem.* **86**, 263 (1990).
29. E. Brunner, H. Ernst, D. Freude, M. Hunger and H. Pfeifer *in* Innovation in Zeolite Materials Science, Ed. P. J. Grobet, pp. 155, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1988).
30. S. M. C. Menezes, V. L. Camorim, Y. L. Lam, R. A. S. San Gil, A. Bailly and J. P. Amoureux, *Appl. Catal. A* **207**, 367 (2001).
31. R. W. Borry III, Y.-H. Kim, A. Huffsmith, J. A. Reimer and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **103**, 5787 (1999).
32. Y.-H. Kim, R. W. Borry III and E. Iglesia, *Micr. and Mes. Mat.* **35-36**, 495 (2000).
33. W. Li, G. D. Meitzner, R. W. Borry III and E. Iglesia, *J. Catal.* **191**, 373 (2000).
34. Y. Xu, Y. Shu, S. Liu, J. Huang and X. Guo, *Catal. Lett.* **35**, 233 (1995).
35. M. Ledoux, Communication privée.
36. A. G. Mc Kale, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3763 (1988).
37. P. W. de Bont, Thèse, Delft University of Technology, Delft (1998).
38. P. W. de Bont, M. J. Vissenberg, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen and A. M. van der Kraan, *Appl. Catal. A* **202**, 99 (2000).
39. L. A. Filatenko, B. N. Ivanov-Emin, S. OI'gin Kin'ones, B. E. Zaitsev, V. I. Ivlieva and A. I. Ezhov, *Russ. J. Inor. Chem.* **18**, 419 (1973).

Chapitre V

1. P. Leyrit, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1999).
2. C. I. Cabello, I. L. Botto, F. Cabrerizo, M. G. Gonzalez and H. J. Thomas, *Adsorp., Sc., Techn.* **18**, 591 (2000).

3. C. I. Cabello, I. L. Botto and H. J. Thomas, *Appl. Catal. A* **197**, 79 (2000).
4. C. Martin, C. Lamonier, P. Blanchard, M. Fournier, E. Payen, V. Harlé and S. Kasztelan, North American Catalysis Society Congress, Toronto (2001).
5. A. Griboval, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille (1998).
6. C. Martin, *Résultats non publiés*.
7. A. L. Ankoudinov, Thèse, University of Washington, Washington (1996).
8. J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5135 (1991).
9. J. J. Rehr, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3397 (1992).
10. S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers and M. J. Eller, *Phys. Rev. B* **52**, 2995 (1995).
11. ADF Program, <http://www.scm.com>.
12. L. Le Bihan, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille (1997).
13. A. G. Mc Kale, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3763 (1988).
14. Y. Yokoyama, K. Teranishi, A. Nishijima, N. Matsubayashi, H. Shimada and M. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 466 (1993).
15. P. W. de Bont, M. J. Vissenberg, E. Boellaard, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen and A. M. van der Kraan, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3072 (1997).
16. P. W. de Bont, Thèse, Delft University of Technology, Delft (1998).
17. M. J. Vissenberg, P. W. de Bont, E. M. van Oers, R. A. de Haan, E. Boellaard, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer and R. A. van Santen, *Catal. Lett.* **40**, 25 (1996).
18. M. J. Vissenberg, P. W. de Bont, J. W. C. Arnouts, L. J. M. van de Ven, J. W. de Haan, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen and R. A. van Santen, *Catal. Lett.* **47**, 155 (1997).
19. M. J. Vissenberg, Thèse, Eindhoven (1999).

Chapitre VI

1. P. da Silva, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1998).
2. T. Shido and R. Prins, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8426 (1998).

3. S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot and F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* **104**, 11220 (2000).
4. P. Raybaud, J. H. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan and H. Toulhoat, *J. Catal.* **189**, 129 (2000).
5. G. Plazenet, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen and J. Lynch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 246 (2001).
6. S. Cristol, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille (2000).
7. S. H. Bauer, N.-S. Chiu and M. F. L. Johnson, *J. Phys. Chem.* **90**, 4888 (1986).
8. B. R. G. Leliveld, A. J. van Dillen, J. W. Geus and D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **165**, 184 (1997).
9. H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, M. Imamura, T. Kameoka and A. Nishijima, *Catal. Lett.* **20**, 81 (1993).
10. Y. Okamoto, *Catal. Today* **39**, 45 (1997).
11. B. S. Clausen, B. Lengeler and H. Topsøe, *Polyhedron* **5**, 199 (1986).
12. T. G. Parham and R. P. Merrill, *J. Catal.* **85**, 295 (1984).
13. H. Toulhoat and S. Kasztelan, 9th Int. Congress on Catalysis (1988).
14. S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 951 (2000).
15. B. S. Clausen, B. Lengeler, R. Candia, J. Als-Nielsen and H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90**, 1249 (1981).
16. B. R. G. Leliveld, J. A. J. van Dillen, J. W. Geus and D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem. B* **101**, 11160 (1997).
17. L. P. Nielsen, S. V. Christensen, H. Topsøe and B. S. Clausen, *Catal. Lett.* **67**, 81 (2000).
18. S. Bos, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1999).
19. S. S. Pollack, L. E. Makovsky and F. R. Brown, *J. Catal.* **59**, 452 (1979).
20. D. C. Bazin, D. A. Sayers and J. J. Rehr, *J. Phys. Chem. B* **101**, 11040 (1997).
21. D. Espinat and E. Godard, Rapport interne, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.
22. B. R. G. Leliveld, J. A. J. van Dillen, J. W. Geus and D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **171**, 115 (1997).
23. M. de Boer, A. J. van Dillen, D. C. Koningsberger and J. W. Geus, *J. Phys. Chem.* **98**, 7862 (1994).
24. P. W. de Bont, Thèse, Delft University of Technology, Delft (1998).
25. Y. Okamoto and H. Katsuyama, *AIChE J.* **43**, 2809 (1997).

26. P. W. de Bont, M. J. Vissenberg, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen and A. M. van der Kraan, *Appl. Catal. A* **202**, 99 (2000).
27. K. S. Liang, S. P. Cramer, D. C. Johnston, C. H. Chang, A. J. Jacobson, J. P. de Neufville and R. R. Chianelli, *J. Non-Cryst. Sol.* **42**, 345 (1980).
28. R. Cattaneo, T. Weber, T. Shido and R. Prins, *J. Catal.* **191**, 225 (2000).
29. L. A. Medici and R. Prins, *J. Catal.* **163**, 38 (1996).
30. M. J. Vissenberg, Thèse, Eindhoven (1999).
31. A. Müller, W. O. Nolte and B. Krebs, *Inorg. Chem.* **19**, 2835 (1980).
32. W. Clegg, N. Mohan, A. Müller, A. Neumann, W. Rittner and G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **19**, 2066 (1980).
33. T. R. Halbert, S. A. Cohen and E. I. Stiefel, *Organometallics* **4**, 1689 (1985).
34. A. Müller, U. Schimanski and J. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* **76**, L425 (1983).
35. C. Wendan, Z. Qianer, H. Jinshun and L. Jiayi, *Polyhedron* **8**, 2785 (1989).
36. M. D. Meienberger, K. Hegetschweiler, H. Rûegger and V. Gramlich, *Inorg. Chim. Acta* **213**, 157 (1993).
37. A. Müller, R. Bhattacharyya and B. Pfefferkorn, *Chem. Ber.* **112**, 778 (1979).
38. A. Müller, E. Diemann, A. Branding, F. W. Baumann, M. Breyse and M. Vrinat, *Appl. Catal.* **62**, L13 (1990).
39. A. Müller, W. Jaegermann and J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **46**, 245 (1982).
40. M. Draganjac, E. Simhon, L. T. Chan, M. Kanatzidis, N. C. Baenziger and D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **21**, 2231 (1982).
41. A. Müller, *Polyhedron* **5**, 323 (1986).
42. I. G. Dance, *Polyhedron* **5**, 1037 (1986).
43. D. Coucouvanis, A. Hadjikyriacou, M. Draganjac, M. G. Kanatzidis and O. Ileperuma, *Polyhedron* **5**, 349 (1986).
44. Y.-W. Li, X.-Y. Pang and B. Delmon, *J. Mol. Cat. A* **169**, 259 (2001).
45. E. Payen, S. Kasztelan, S. Houssenbay, R. Szymanski and J. Grimblot, *J. Phys. Chem.* **93**, 6503 (1989).
46. M. Laniecki and W. Zmierczak, *Zeolites* **11**, 18 (1991).
47. G. Vorbeck, W. Welters, L. J. M. van de Ven, J. W. de Haan, V. H. J. de Beer and R. A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 1617 (1994).
48. P. Leyrit, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1999).
49. 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 and D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **146**, 375 (1994).

- 50.** B. R. G. Leliveld, J. A. J. van Dillen, J. W. Geus and D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **165**, 184 (1997).
- 51.** N.-S. Chiu, S. H. Bauer and M. F. L. Johnson, *J. Catal.* **98**, 32 (1986).
- 52.** G. Sankar, S. Vasudevan and C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.* **91**, 2011 (1987).
- 53.** Y. Yokoyama, K. Teranishi, A. Nishijima, N. Matsubayashi, H. Shimada and M. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 466 (1993).
- 54.** N.-S. Chiu, M. F. L. Johnson and S. H. Bauer, *J. Catal.* **113**, 281 (1988).
- 55.** M. W. J. Crajé, S. P. A. Louwers, V. H. J. de Beer, R. Prins and A. M. van der Kraan, *J. Phys. Chem.* **96**, 5445 (1992).
- 56.** M. F. L. Johnson, A. P. Voss, S. H. Bauer and N.-S. Chiu, *J. Catal.* **98**, 51 (1986).

INTRODUCTION GENERALE

Un des principaux enjeux rencontrés dans l'industrie pétrolière est de produire des carburants de plus en plus propres. Ceci impose une amélioration constante des procédés de traitement du pétrole, et en particulier, pour ce qui nous concerne, des hydrotraitements (HDT). Ceux-ci sont de grands procédés catalytiques dans lesquels les charges pétrolières à purifier sont traitées par l'hydrogène à des pressions élevées (20 à 200 bars) et à des températures comprises entre 250 et 450°C. Ils regroupent l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrogénation (HYD), l'hydrodézazotation (HDN) et l'hydrodémétallation (HDM).

Plus précisément, ce mémoire concernera les catalyseurs intervenant dans le procédé d'hydrodésulfuration (HDS). Le besoin d'améliorer les performances des catalyseurs d'HDS vient d'une part du fait que les mesures de protection de l'environnement, toujours plus draconiennes, visent à réduire de plus en plus les émissions de soufre, élément à l'origine des pluies acides : en Octobre 1996, la teneur maximale en soufre dans les gazoles européens était de 500 ppm ; elle est passée à 350 ppm au 1er Janvier 2000, et descendra à 50 ppm en 2005. D'autre part, le soufre est un poison pour nombre de catalyseurs rencontrés en raffinerie. De plus, les catalyseurs utilisés dans les pots catalytiques actuellement en cours de développement pour les moteurs Diesel y sont extrêmement sensibles, et une teneur de 50 ppm risque d'être une valeur encore trop élevée pour eux.

Les catalyseurs d'HDS actuels sont composés de sulfure de molybdène déposé sur alumine, promu et/ou dopés. La zéolithe est également utilisée comme support. A l'heure actuelle, les catalyseurs Mo/Zéolithe sont utilisés lors de la phase d'hydrocraquage catalysée par l'acidité de la zéolithe, qui suit la phase d'HDS. Il sont pourtant beaucoup étudiés en HDS. En effet, certaines molécules lourdes, comme le 4,6-diméthylthiophène (4,6-DMDBT), sont peu désulfurées par les catalyseurs classiques supportés sur alumine. Par contre, lors de l'hydrocraquage, la zéolithe permet d'isomériser ou de craquer certaines molécules et de rendre le soufre plus vulnérable ; d'où l'intérêt d'avoir une phase désulfurante déposée sur le catalyseur de craquage : cela doit permettre de désulfurer plus profondément les coupes gazoles⁽¹⁾.

Les auteurs s'accordent aujourd'hui à dire que la phase active en HDS est présente sous la forme de pavés (nanocristallites) hexagonaux dispersés à la surface du support et constitués de feuillets de disulfure de molybdène MoS₂ plus ou moins empilés. Leur haute dispersion est obtenue par la sulfuration du précurseur oxyde Mo/support. L'activité de la phase active peut de plus être promue par l'introduction d'une faible quantité de cobalt ou de nickel.

L'amélioration des performances de ces catalyseurs impose une maîtrise de la préparation, et par conséquent une connaissance parfaite des différentes étapes de la formation de ces phases actives et de leur structure. L'objectif de la thèse est donc d'arriver à une meilleure compréhension de la préparation de ces phases actives supportées sur alumine ou zéolithe, les Mo/Al₂O₃ servant de référence. On trouve deux axes :

- la genèse du précurseur oxyde, c'est-à-dire l'identification des espèces obtenues à chaque étape de sa préparation. Cette étude repose sur la confrontation de différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques et de différentes voies de synthèse.

- la détermination de leur structure et de leur morphologie (taille, forme...) dans l'état sulfuré. Cette partie se fonde essentiellement sur des résultats EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), et s'intéresse plus particulièrement au modèle classique de détermination de la taille des cristallites de MoS₂ par cette méthode.

Pour ce qui est des espèces oxyde qui seront identifiées sur la zéolithe, il est extrêmement intéressant de déterminer aussi leur localisation, leur interaction avec le support. Quant aux solides sulfurés, différentes études existent, reposant essentiellement sur la microscopie électronique haute résolution (HREM). Pour des espèces déposées par la méthode de l'imprégnation à sec, il semblerait d'après différents auteurs^(2, 3) que la distribution des pavés de MoS₂ soit hétérogène : 25% du molybdène serait présent à l'intérieur des cavités zéolithiques, tandis que le reste se trouverait sur la surface externe. Par contre, pour une autre méthode dans laquelle le molybdène est déposé à l'aide de Mo(CO)₆ en phase gaz, tout le molybdène se retrouve dans les supercages de la zéolithe^(4, 5). La thèse essaie aussi de faire le point sur cette question, pour et à l'aide des différentes voies de synthèse envisagées.

Nous verrons plus loin que l'EXAFS est une méthode très intéressante pour l'étude de ces composés. Si ce n'est pas la seule technique employée dans nos travaux, c'est probablement celle qui, généralement, l'est le moins pour l'étude de la genèse des précurseurs oxydes. Nous avons donc décidé, avant de répondre aux questions envisagées plus haut, de faire un résumé, dans le cadre d'une étude bibliographique, des différentes applications des analyses XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) à l'étude des composés de ce type (Chapitre II). C'est ensuite en accord avec les deux axes décrits ci-dessus que nous présenterons nos travaux sur la caractérisation du précurseur oxyde puis ceux sur la phase sulfure. Le Chapitre III concernera d'abord une étude par spectroscopies Raman et XAS des molybdates de référence, puis nous aborderons la genèse des précurseurs oxydes non promus (Chapitre IV) et promus (Chapitre V). Enfin, le Chapitre VI traitera des phases sulfures des catalyseurs. Les éléments bibliographiques concernant l'étude de la structure des catalyseurs par des techniques autres que XAS seront présentés dans les chapitres correspondants.

CHAPITRE VII : CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le domaine de la caractérisation des catalyseurs d'hydrodésulfuration, et concerne aussi bien la compréhension de leur genèse que la description de leur état final. Il a visé à étendre au cas du support zéolithique le phénomène de dissolution-précipitation mis en évidence et intervenant lors de la genèse des catalyseurs supportés sur alumine. Pour cela, les techniques d'analyse XAS, RMN et Raman ont été utilisées et ont apporté de nombreuses informations grâce à leur complémentarité dans l'étude de matériaux amorphes. L'utilisation des spectroscopies d'absorption X dans la description des phases sulfures a aussi été étudiée, afin d'apporter une nouvelle vision sur les méthodes généralement employées et de proposer de nouvelles voies de caractérisation.

Une étude bibliographique a tout d'abord mis en évidence l'intérêt des spectroscopies d'absorption X dans l'étude des phases de molybdène oxydes ou sulfures supportées, promues ou non. Les différentes possibilités de caractérisation (informations qualitatives sur la symétrie, détermination de structures, évaluation de paramètres pouvant influencer l'activité et le fonctionnement des catalyseurs...) grâce aux seuils du molybdène et du cobalt ont été mises en avant, et le point a été fait sur les limites de l'EXAFS.

L'étude de nombreux molybdates de référence a ensuite permis de comparer la spectrométrie Raman et la technique XAS et de montrer leur complémentarité. Il a ainsi été vu que si le Raman permet l'identification quasiment formelle d'un composé, par comparaison avec des spectres de référence, en revanche cette technique ne peut évaluer d'elle-même la symétrie du molybdène, à cause des trop grandes plages de variation du critère considéré (nombre d'onde de la raie principale attribuée à la vibration symétrique des liaisons MoO(t)) avec la déformation du polyèdre molybdénique. A l'opposé, le XANES ne permet qu'une comparaison très qualitative entre différents échantillons, mais offre par contre la possibilité d'apprécier directement la déformation de la symétrie du polyèdre oxomolybdénique grâce à l'intensité du pic de pré-seuil. D'autre part, il s'avère que l'emploi de l'EXAFS dans la caractérisation des phases oxomolybdates n'est pas toujours approprié : cette technique n'est pas assez précise pour la détermination de certaines structures trop désordonnées ou trop complexes, notamment lorsqu'il existe de nombreux types d'atomes de molybdène. Néanmoins, l'EXAFS permet de faire facilement, par comparaison entre les

spectres bruts et/ou les transformées de Fourier, la différence entre des composés définis. De plus, cette spectroscopie peut apporter des renseignements quantitatifs (nombres de voisins, distances de liaison) même pour des composés de structure mal définie, et permettre l'identification de la nature des atomes voisins du noyau considéré, par exemple l'aluminium/le silicium ou le cobalt.

L'étude de la genèse des précurseurs oxydes a débuté par la confirmation, par spectroscopies RMN et EXAFS, du phénomène de dissolution-précipitation mis en évidence depuis quelques années dans différents travaux, un concept novateur dans la compréhension de la formation des espèces oxomolybdates supportées. Il s'agit de l'extraction d'atomes d'aluminium de la structure du support, lors de l'imprégnation d'une alumine avec une solution d'heptamolybdate d'ammonium, pour former l'anion aluminomolybdate de type Anderson. La RMN a permis l'identification de cette entité aux différents stades de la préparation. Aucun autre composé du molybdène n'a été détecté par spectrométrie Raman ou RMN du ^{27}Al et du ^{95}Mo . Les spectroscopies XAS laissent supposer que cette entité est bien dispersée et en interaction avec le support, mais ne permettent pas de conclure quant à l'aspect majoritaire de cette espèce aluminomolybdate.

Ce concept a ensuite été étendu au cas de l'imprégnation des zéolithes de type Faujasite, qui comportent des atomes d'aluminium extra-réseau. Nous avons mis en évidence la formation de l'anion aluminomolybdate par consommation d'une partie de ces atomes d'aluminium, et plus vraisemblablement de la phase alumine amorphe contenue dans la porosité inter-granulaire de la zéolithe. Aux faibles teneurs en molybdène, la formation de l'entité d'Anderson est quantitative, en ce sens que la totalité des atomes de molybdène participent à celle-ci. Par contre, en cas de déficit de la phase alumine amorphe, l'heptamolybdate d'ammonium de la solution d'imprégnation précipite à la surface de la zéolithe. Ces deux espèces, aluminomolybdate et heptamolybdate, sont conservées lors du séchage, mais sont affectées par la calcination : l'heptamolybdate d'ammonium évolue en oxyde de molybdène MoO_3 , alors que l'espèce aluminomolybdate se transforme pour former un molybdate d'aluminium " $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ de surface ", ainsi qu'une phase oxomolybdate minoritaire. Le molybdate observé à la calcination disparaît à la réhydratation du précurseur oxyde, pour redonner de façon plus ou moins complète l'entité d'Anderson, alors que MoO_3 ne subit pas de transformation. Une étude par DRX a permis de montrer que les espèces obtenues par imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium sont localisées, sous forme

crystallisée, dans la porosité extra-granulaire, par opposition aux espèces dimériques que l'on dépose dans la structure zéolithique par vapocondensation de MoO_3 .

L'étude de la genèse des précurseurs oxydes promus a permis de montrer que la formation de l'entité aluminomolybdate reste la réaction prioritaire lors de l'imprégnation d'une zéolithe avec l'heptamolybdate d'ammonium, que le cobalt soit déposé avant ou simultanément. L'imprégnation du sel d'ammonium de l'anion cobaltomolybdate permet la conservation de cette espèce, et donc la localisation du cobalt au voisinage du molybdène. Cependant, cette interaction est détruite lors de la calcination ou de la sulfuration.

Si des progrès ont été réalisés dans l'identification des espèces supportées avant sulfuration, la nature exacte de la phase oxyde précurseur des phases actives n'est pas encore clairement établie : différentes espèces oxydes ont été observées lors de la genèse du précurseur oxyde, et il est maintenant nécessaire de déterminer lesquelles seront intéressantes pour la genèse de la phase active. Ceci entraînera le besoin de mieux contrôler la synthèse, afin de privilégier ou éviter leur formation. Il faudra cependant garder à l'esprit l'effet nivelant des étapes de calcination-réhydratation mis en évidence dans ce travail ; dans tous les cas considérés, ces étapes ont toujours conduit à la formation de l'espèce aluminomolybdate et effacé partiellement les spécificités des différentes méthodes de préparation.

Les phases actives des catalyseurs d'hydrotraitement sont constituées de nanocristallites de disulfure de molybdène obtenus par sulfuration des précurseurs oxydes. Des études *in situ* sur un catalyseur à base de molybdène supporté sur alumine ont permis dans un premier temps de montrer que le taux de couverture en soufre des cristallites de MoS_2 peut être évalué à partir de l'EXAFS. D'autre part, des progrès ont été faits dans l'utilisation des spectroscopies d'absorption pour la détermination de la morphologie de ces phases actives. Les limitations de l'EXAFS pour la détermination de la taille de particules de MoS_2 supportées ont été mises en évidence, alors que des résultats très encourageants ont été obtenus en diffraction anormale pour caractériser ces phases sulfures. Enfin, l'analyse de catalyseurs sulfurés déposés sur zéolithe à faible teneur en molybdène a montré pour tous les échantillons, promus ou non, préparés par imprégnation ou vapocondensation de MoO_3 , que la sulfuration était incomplète, avec la présence de liaisons Mo-O et Mo-S correspondant à des intermédiaires de sulfuration. Par contre, dans chacun des catalyseurs, la phase majoritaire identifiée était très dispersée, de type MoS_2 . Cette phase est probablement située dans la

porosité inter-granulaire pour les échantillons préparés par imprégnation, alors que les espèces dimériques à l'intérieur de la structure zéolithique obtenues par vapocondensation de MoO_3 sont manifestement conservées à la sulfuration. Par contre, quelle que soit la méthode de préparation des précurseurs CoMo/HY, aucune interaction Mo-Co ne semble être présente dans les catalyseurs promus.