

Numéro d'ordre : 3921

Université des Sciences et Technologies de Lille
U.F.R de Chimie
École doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

présentée par

Jean MAZURELLE

Soutenue le

20 décembre 2006



en vue de l'obtention du

Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille
mention : structure et dynamique des systèmes réactifs

Préparation de catalyseurs d'hydrodésulfuration des gazoles à l'aide d'hétéropolycomposés déposés sur alumine, dioxyde de titane et dioxyde de zirconium.

Jury

M. Michel CHE	Professeur, (rapporteur).
M. Michel FOURNIER	Professeur, président du jury.
M. Denis GUILLAUME	Ingénieur de Recherche, IFP.
M ^{me} Virginie HARLE	Responsable du laboratoire de Catalyse, Rhodia.
M ^{me} Carole LAMONIER	Maître de Conférences.
M. Edmond PAYEN	Professeur, directeur de thèse.
M. Michel VRINAT	Directeur de recherche CNRS (rapporteur).

Remerciements

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit a été réalisé à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (anciennement appelée Laboratoire de catalyse de Lille) situé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Edmond PAYEN non seulement pour m'avoir accueilli dans son laboratoire mais aussi pour m'avoir soutenu et encadré durant ces trois années de thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour sa disponibilité malgré son emploi du temps surchargé, et je tiens à souligner ses qualités humaines et scientifiques qui le rendent exceptionnel.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame Carole LAMONIER pour son encadrement, son aide précieuse et surtout son indéfectible optimisme qui permet d'aborder tous les problèmes avec sérénité.

Je tiens à remercier Monsieur Denis GUILLAUME pour avoir suivi mon travail tout au long de ces années, pour m'avoir soutenu et orienté. Son aide m'a été très précieuse.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur Michel FOURNIER de m'avoir initié à l'art subtil de la synthèse inorganique. Pour toujours accepter de partager sa connaissance encyclopédique, je le remercie.

Je tiens à remercier Messieurs Michel CHE et Michel VRINAT pour avoir accepté d'être mes rapporteurs. Je leur en suis extrêmement reconnaissant.

Mes sincères remerciements vont également à Madame Virginie HARLE qui a accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens à remercier Régis GAUVIN pour son aide et sa patience durant toute la période que j'ai passé au sein de l'équipe de catalyse homogène.

Je suis également très reconnaissant envers Messieurs Jean-François PAUL et Sylvain CRISTOL pour leurs discussions riches d'enseignements et leur aide.

Je tiens à remercier Monsieur Olivier MENTRE pour ses résolutions de structure très utiles et aussi pour sa manière très positive d'aborder les problèmes.

Je tiens à remercier Madame Noëlla BREMARD et Mademoiselle Sophie CORNIL, pour leur bonne humeur et leur gentillesse. Pour son aide toujours très précieuse et son éternelle bonne humeur, je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Madame Mireille CHEVALIER.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à mes parents, à mes grands-parents et aussi bien sûr à petite amie pour m'avoir soutenu et encouragé pendant ces trois années.

Mais que seraient ces remerciements sans un clin d'œil aux personnalités qui marquent la vie du laboratoire? Je pense tout particulièrement à Mickaël CAPRON dont l'arrivée est toujours annoncée par des trompettes, à toute l'équipe des thésards du rez-de-chaussée pour leur bonne humeur et la bonne ambiance qu'ils dissipent (Jean-Philippe, Xavier, Karim, Fabien etc.) et enfin à Anna, Deana et Karima pour leur gentillesse et leur bonne humeur.

Enfin je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail qu'ils reçoivent ici le témoignage de toute ma considération.

Sommaire

Introduction générale

3

Chapitre 1 : étude bibliographique

I	GENERALITES SUR LES CATALYSEURS D'HYDRODESULFURATION	8
II	CATALYSEURS SUPPORTES SUR ALUMINE.	9
III	ÉTUDE DE LA GENESE DU PRECURSEUR OXYDE	11
IV	LA PHASE ACTIVE	14
V	MODIFICATION DE LA SOLUTION D'IMPREGNATION.	17
VI	CATALYSEURS SUPPORTES SUR TIO ₂ .	19
VII	CATALYSEURS SUPPORTES SUR DIOXYDE DE ZIRCONIUM.	22
VIII	EFFETS DE SUPPORT	24
IX	HETEROPOLYANIONS A BASE DE MO CO ET TI (ZR).	33
X	OBJECTIFS DE LA THESE.	37
XI	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	38

Chapitre 2 : synthèse et caractérisation des hétéropolycomposés précurseurs

I	INTRODUCTION	46
II	SYNTHESES CLASSIQUES D'HPA	46
III	SYNTHESES DE NOUVEAUX HPA	56
IV	RECAPITULATIF ET CONCLUSION	72
V	RECAPITULATIF DES NOTATIONS	74
VI	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	75

Chapitre 3 : Caractérisation des précurseurs oxydes

I	INTRODUCTION	80
II	CARACTERISATION DES SUPPORTS	80
III	PREPARATION DES PRECURSEURS OXYDES	91
IV	CATALYSEURS NON PROMUS	91
V	CATALYSEURS PROMUS	95
VI	COMPLEMENTS D'ETUDE SUR ZRO ₂ .	121
VII	RESUME ET CONCLUSION	122
VIII	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	125

Chapitre 4 : Phase active des catalyseurs

I	INTRODUCTION	130
II	CATALYSEURS NON PROMUS	130
III	CARACTERISATION DES CATALYSEURS PROMUS	133
IV	TESTS HDS DU THIOPHENE DES CATALYSEURS PROMUS	151
V	CONCLUSION	160
VI	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	162

Chapitre 5 : catalyseurs sur alumine dopés au Ti et alumination de TiO₂

I	INTRODUCTION	166
II	CATALYSEURS SUR ALUMINE DOPES AU TI.	166
III	MODIFICATION DU SUPPORT TIO2	175
IV	CONCLUSION	194
V	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	195

Conclusion	197
-------------------	-----

Annexes	203
----------------	-----

Introduction générale

Introduction générale

Les contraintes environnementales, évoluant vers une rigueur toujours plus accrue, forcent l'industrie du raffinage à préparer des carburants de plus en plus propres. Ainsi l'ensemble des procédés d'hydrotraitement (HDT) représente des enjeux primordiaux pour ces industries. Les procédés d'HDT consistent à traiter les charges pétrolières à haute pression et à haute température pour en éliminer les éléments indésirables comme le soufre (hydrodésulfuration – HDS), l'azote (hydrodézotation - HDN), l'oxygène (hydrodéoxygénation – HDO), les métaux (hydrodémétallation - HDM) ou encore pour hydrogéner les composés insaturés (hydrogénation – HYD).

Notre étude concerne plus précisément les catalyseurs d'HDS visant à diminuer la teneur en soufre des gazoles. Le soufre est présent dans les charges pétrolières sous la forme de mercaptans, sulfures et de composés thiophéniques et benzothiophéniques. Ces composés sont des sources de pollution par leurs produits de combustion (SO_x à l'origine des pluies acides) et ils sont également source de corrosion (H_2S). Ils sont également des poisons pour les catalyseurs utilisés aux étapes ultérieures du raffinage (reformage, isomérisation, etc). L'évolution des normes sur les teneurs en soufre dans les gazoles (cf. figure ci-dessous) conduit à améliorer constamment les catalyseurs d'HDS. Notre étude s'inscrit dans cette démarche : développer des catalyseurs d'HDS innovants et plus performants.

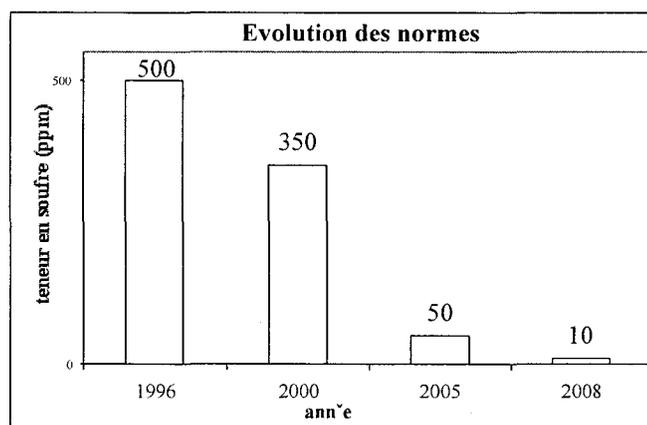


Figure 1. Évolution des normes antipollution sur les teneurs en soufre des gazoles.

Les catalyseurs d'HDS généralement utilisés sont de type CoMo dispersé sur un support de grande aire spécifique. Ces catalyseurs sont préparés sous la forme de précurseurs oxydes puis sont sulfurés pour être actifs en hydrotraitement. Les phases actives de ces catalyseurs sont des nanocristallites de disulfure de Mo promues par des atomes de cobalt et/ou de nickel (phase CoMoS ou NiMoS).

Le support le plus souvent utilisé est l'alumine gamma de grande aire spécifique, mais il a été montré que l'activité intrinsèque d'un catalyseur Mo/TiO₂ était bien plus importante que l'activité d'un catalyseur Mo/Al₂O₃. D'autre part, la préparation des précurseurs oxydes à partir d'hétéropolymolybdates déposés sur de l'alumine permet une augmentation des performances catalytiques en évitant l'émission de gaz polluant lors de la calcination du fait de l'absence de contre ions nitrate et ammonium.

Notre étude comportera donc trois volets : d'abord la préparation de catalyseurs d'HDS innovants par imprégnation d'hétéropolycomposés à base de Mo et de Co déposés sur différents supports (Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂). La compréhension des effets de support sur la préparation des phases actives à partir de ces nouveaux précurseurs permettra de comprendre le rôle exact du précurseur oxomolybdénique. D'autre part nous chercherons à préparer de nouveaux hétéropolyanions à base de Mo, Ti et Co afin de transposer l'activité importante des catalyseurs non promus Mo/TiO₂ sur un support alumine tout en gardant le bon effet de synergie Co-Mo obtenu sur alumine. Finalement nous modifierons la surface du TiO₂ pour isoler la phase active CoMoS de la surface du support.

Dans une première partie, nous présenterons une analyse de la bibliographie sur catalyseurs conventionnels Co(Ni)Mo déposés sur Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂, la structure de leurs précurseurs oxydes, de leurs phases actives. Dans le chapitre 1, nous nous sommes également intéressés à la synthèse d'HPA trimétalliques à base de Ti (Zr) Mo Co. Le chapitre 2 détaille les différentes synthèses des HPA utilisés. Dans le chapitre 3, les catalyseurs préparés sur les supports alumine, TiO₂ et ZrO₂ sont caractérisés aux différentes étapes de leur préparation. Le chapitre 4 traite de la phase active des catalyseurs préparés sur les trois supports étudiés. Enfin le chapitre 5 regroupe les caractérisations et les tests catalytiques effectués sur le

Chapitre 1 :

étude

bibliographique

Chapitre 1 : étude bibliographique

I	GENERALITES SUR LES CATALYSEURS D'HYDRODESULFURATION.....	8
II	CATALYSEURS SUPPORTES SUR ALUMINE.....	9
II.A	PRECURSEURS OXYDES NON PROMUS Mo/AL ₂ O ₃	9
II.B	PRECURSEURS OXYDES PROMUS.....	9
II.C	AJOUT D'UN DOPANT : CoMoP / AL ₂ O ₃	10
III	ÉTUDE DE LA GENESE DU PRECURSEUR OXYDE.....	11
III.A	PHENOMENE D'ADSORPTION.....	11
III.B	PHENOMENE DE DISSOLUTION-PRECIPITATION.....	12
III.C	CONCLUSION : CHIMIE DES IMPREGNATIONS.....	14
IV	LA PHASE ACTIVE.....	14
IV.A	CATALYSEURS Mo SULFURES.....	14
IV.B	CATALYSEURS CoMo SULFURES.....	15
IV.C	CONCLUSION.....	17
V	MODIFICATION DE LA SOLUTION D'IMPREGNATION.....	17
V.A	UTILISATION D'AGENTS COMPLEXANTS.....	17
V.A.1	Catalyseur calcinés.....	17
V.A.2	Catalyseurs non calcinés.....	18
V.B	UTILISATION D'HETEROPOLYANIONS.....	18
VI	CATALYSEURS SUPPORTES SUR TiO₂.....	19
VI.A	CATALYSEURS NON PROMUS : Mo/TiO ₂	19
VI.B	ANALYSE DU TABLEAU DES DONNEES DE LA LITTERATURE.....	21
VI.C	CATALYSEURS CoMo/TiO ₂	21
VII	CATALYSEURS SUPPORTES SUR DIOXYDE DE ZIRCONIUM.....	22
VII.A	CATALYSEURS NON PROMUS : Mo/ ZrO ₂	23
VII.B	CATALYSEURS PROMUS.....	23
VIII	EFFETS DE SUPPORT.....	24
VIII.A	INTRODUCTION ET GENERALITES.....	24
VIII.B	ÉTATS DE SURFACE DE TiO ₂ ET AL ₂ O ₃ DANS LES CONDITIONS D'HDS.....	24
VIII.C	EFFETS DIRECTS.....	26
VIII.C.1	Effet de promotion du Ti ³⁺	26
VIII.C.2	Effet de ligand chimique du support.....	27
VIII.D	EFFETS INDIRECTS.....	27
VIII.D.1	Différence de dispersion de la phase active.....	27
VIII.D.2	Influence de la sulfuration du Mo ou du Co.....	28
VIII.D.3	Orientation et morphologie de MoS ₂	28
VIII.D.4	Effets de préparation.....	29
VIII.E	L'ENSEIGNEMENT DES OXYDES MIXTES.....	31
VIII.F	CONCLUSION.....	31
IX	HETEROPOLYANIONS A BASE DE MO CO ET TI (ZR).....	33
IX.A	INTRODUCTION.....	33
IX.B	SYNTHESE DIRECTE D'HPC.....	33
IX.C	COMPOSE ORGANOMETALLIQUE.....	34
IX.D	LES COMPOSES A BASE DE TUNGSTENE ET DE TITANE.....	35
IX.E	NOUVELLES VOIES DE SYNTHES DIRECTES D'HPA SUPPORTE.....	36
IX.E.1	Précurseur d'HPA : H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ : Réduction/substitution directe.....	36
IX.E.2	Précurseur d'HPA : Co _{7/2} PMo ₁₂ O ₄₀ Réduction puis substitution.....	36
IX.E.3	Précurseur d'HPA : Co _{3/2} PMo ₁₂ O ₄₀ réduction/substitution.....	36
IX.F	CONCLUSION.....	36
X	OBJECTIFS DE LA THESE.....	37
XI	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	38

I Généralités sur les catalyseurs d'hydrodésulfuration

Un catalyseur est généralement constitué d'une phase active dispersée sur un support de grande aire spécifique. Dans le cas de l'hydrodésulfuration (HDS) des gazoles, il s'agit le plus souvent d'un sulfure de molybdène (MoS_2) dispersé sur une alumine gamma de grande aire spécifique ($200 \text{ m}^2/\text{g}$). Les cristallites de MoS_2 peuvent être promus par du Co ou du Ni pour former une phase CoMoS ou NiMoS . D'autres supports peuvent également être utilisés comme le TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 ou encore le carbone ou les zéolithes [1]. L'activité hydrodésulfurante du catalyseur est améliorée par l'ajout d'un promoteur (le nickel ou le cobalt) et éventuellement d'un dopant comme le phosphore.

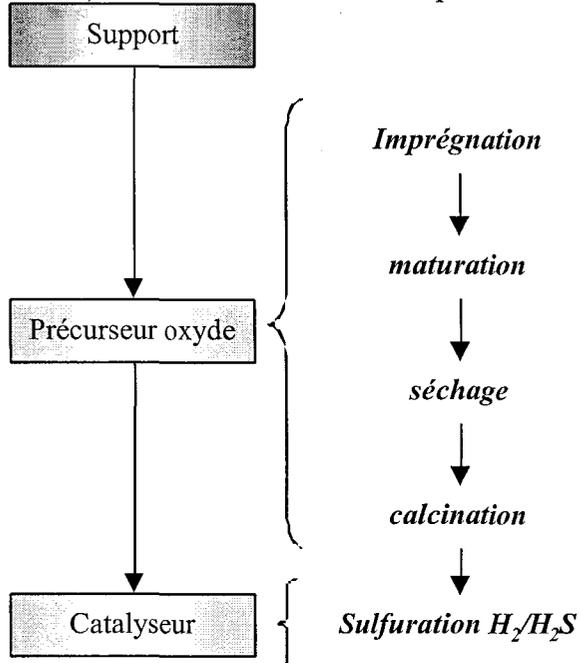


Figure 1. Les étapes de préparation d'un catalyseur.

La préparation d'un catalyseur suit plusieurs étapes (figure ci-dessus). Le support, qui se présente sous la forme d'extrudés, est d'abord imprégné par une solution contenant les éléments constitutifs de la phase active. L'imprégnation peut être réalisée à sec : le volume de solution est alors égal au volume poreux du support à imprégner, ou elle peut être à l'équilibre : le support est alors imprégné avec un excès de solution, l'excès de solvant étant ensuite évaporé. Cette étape est suivie d'une maturation puis le solide est séché puis calciné. La calcination a pour but d'éliminer les contre ions introduits dans la solution d'imprégnation. Enfin le précurseur oxyde est sulfuré (ou activé) pour former la phase active du catalyseur.

L'activité HDS d'un catalyseur est dépendante de chacune des étapes de préparation du catalyseur, mais elle est surtout dépendante de la nature du support et des espèces introduites dans la solution d'imprégnation.

Cette étude bibliographique a d'abord pour but de faire le point sur les études publiées dans la littérature sur les catalyseurs supportés sur alumine, titane et zircon. Les études traitant des catalyseurs à base d'alumine sont relativement abondantes, aussi c'est dans cette première partie que seront traités les différents modèles proposés pour les phases actives des catalyseurs d'HDS. La seconde partie sera exclusivement consacrée aux catalyseurs supportés sur TiO_2 et sur ZrO_2 : l'accent est tout particulièrement mis sur les différences entre Al_2O_3 et TiO_2 . La dernière partie sera consacrée à la littérature sur les hétéropolyanions (HPA) trimétalliques comme précurseurs des éléments à déposer. Enfin la conclusion trace les voies pour le développement de nouvelles formulations catalytiques à base de TiO_2 et ZrO_2 .

II Catalyseurs supportés sur alumine.

Cette partie résume les principaux résultats de la littérature concernant les catalyseurs supportés sur l'alumine. Elle regroupe également les modèles de phase active proposés pour expliquer les résultats expérimentaux.

II.A Précurseurs oxydes non promus Mo/Al₂O₃.

À l'état précurseur oxyde, le molybdène déposé sur l'alumine se trouve sous trois formes suivant la teneur. Le tableau ci-dessous résume les données de la littérature.

Tableau 1. Forme du Mo sur alumine suivant la teneur.

Teneur (atome de Mo/nm ²)	Raie caractéristique en Raman $\nu_{M=O}$	Configuration du molybdène	Références
[Mo] < 0,6	920 cm ⁻¹	Mo en symétrie pseudo tétraédrique	[2]
0,6 < [Mo] < 4	952 cm ⁻¹	Polymolybdate de surface (recouvrement non uniforme)	[3]
Monocouche : [Mo] > 3~4	818 et 996 cm ⁻¹	MoO ₃	[4]

Dans la littérature, la limite de la monocouche est la quantité maximale de Mo qui peut être déposée sur le support avant de former du MoO₃ après calcination. La valeur limite de la monocouche peut être déterminée par XPS, en étudiant l'évolution du rapport I(Mo 3d)/I(Al 2p). Ce ratio évolue linéairement en fonction de la teneur en Mo jusque la limite de la monocouche. Une fois cette limite atteinte, I(Mo 3d)/I(Al 2p) reste constant. Cette limite de bonne dispersion est déterminée en spectroscopie Raman par l'apparition des raies caractéristiques de l'oxyde MoO₃ (raie à 820 cm⁻¹ et 996 cm⁻¹).

D'une manière générale, chaque étape de préparation conditionne les propriétés finales du catalyseur. Okamoto et al. [5-8] ont étudié l'influence du volume de solution d'imprégnation et le processus de séchage. Ces auteurs ont montré qu'au cours d'une imprégnation à sec, l'étape de séchage semble influencer fortement la distribution des espèces oxomolybdénique [5], alors que dans le cas d'une imprégnation à l'équilibre, les espèces Mo sont bien dispersées et leur distribution est homogène quelles que soient les conditions de préparation. Ces auteurs ont par ailleurs montré que, si le séchage est rapide, sous pression réduite, une forte ségrégation des oxydes de molybdène est observée à la surface du support [6]. Mais ils ont prouvé que le paramètre influençant le plus l'activité des catalyseurs est la surface spécifique du support utilisé.

II.B Précurseurs oxydes promus

L'addition d'un promoteur (Co ou Ni), qui interagit avec le molybdène de la phase sulfure, permet de rendre le catalyseur plus actif. L'existence de cette interaction a été suggérée depuis de nombreuses années [9, 10], mais sa nature n'est pas connue avec exactitude.

Dans le précurseur oxyde, le cobalt se trouve dans différents environnements selon la teneur en métal, le traitement thermique effectué et la séquence d'imprégnation. Le cobalt en

site octaédrique est majoritaire pour des températures de calcination inférieures à 550°C [11, 12]. Le cobalt tétraédrique, de couleur bleue, est majoritaire pour des températures de calcination plus élevées. Des divergences existent quant à sa sulfurabilité. Ainsi, pour Tøpsøe [13], ce cobalt tétraédrique n'est pas sulfurable car il se trouve sous la surface de l'alumine, mais van Veen a montré qu'une sulfuration du cobalt tétraédrique était cependant possible [13].

Pour de fortes teneurs en Mo (plus de 14 % en poids de MoO₃), des oxydes massiques apparaissent (CoMoO₄). La formation de ces oxydes serait due à une co-précipitation des sels de cobalt et de molybdène dans les pores lorsque le Mo et le Co sont imprégnés ensemble [13]. L'imprégnation de Co seul à de fortes teneurs conduit à la formation de Co₃O₄. Sur des catalyseurs préparés par imprégnation simultanée de Co et Mo, le Co₃O₄ apparaît pour des teneurs en Co plus élevées que sur les catalyseurs préparés par imprégnation de Co seul [14]. À des teneurs intermédiaires en Mo, il existe donc un rapport optimal Co/(Co+Mo) (≈0,3), qui permet d'éviter la formation de ces oxydes et qui correspond à une activité maximale [15]. Il a par ailleurs été montré que l'interaction entre le molybdène de la phase sulfure et le promoteur devait être présente sur le précurseur oxyde, pour éviter que du cobalt interagisse avec le support, limitant ainsi la formation de l'aluminate de cobalt CoAl₂O₄ au cours de la calcination [16].

Dans le cas où le promoteur est le nickel, les tendances observées sont les mêmes que pour le cobalt. Le nickel serait présent en sites tétraédriques et octaédriques, ainsi que dans le composé NiMoO₄ selon les conditions de préparation. Une interaction entre le nickel et le molybdène serait présente dès l'état oxyde [17].

Les conditions de préparation influencent donc fortement la dispersion du Mo et du Co. S'il est clair qu'il faut éviter la formation d'oxydes massiques, difficilement sulfurables, la nature exacte de la phase oxomolybdate supportée ainsi que l'existence d'une interaction entre cette phase et le cobalt ne sont à ce jour pas clairement établies.

II.C Ajout d'un dopant : CoMoP / Al₂O₃

Il a été montré que l'ajout de phosphore permettait d'améliorer l'activité des catalyseurs CoMo sur alumine. De nombreux catalyseurs industriels contiennent du phosphore, dopant des réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrodéazotation et d'hydrodémétallation. Celui-ci est habituellement ajouté sous forme d'acide phosphorique dans la solution d'imprégnation. Il a d'ailleurs été montré que la méthode d'imprégnation, à savoir imprégnations successives ou simultanées, et la teneur en phosphore influencent beaucoup l'effet dopant [18].

Les meilleurs résultats sont obtenus pour de faibles teneurs en P, lorsqu'il est imprégné simultanément au Mo et Co [19]. Par contre, pour de fortes teneurs en P, un empoisonnement significatif peut avoir lieu. En outre, Prins et al. ont montré que pour des supports autres que l'alumine, comme le carbone par exemple, l'ajout de phosphore pouvait au contraire être néfaste à l'activité catalytique, même si sa teneur était faible [20].

Le phosphore interagit fortement avec la surface de l'alumine (par l'intermédiaire des groupements OH) et modifie donc les propriétés chimiques et physiques du support. La texture du catalyseur est ainsi influencée fortement par la présence de P [18] et la stabilité thermique de l'alumine est améliorée par l'ajout de phosphate [20].

Si le phosphore est imprégné sur l'alumine avant le molybdène, la dispersion du molybdène à l'état oxyde est diminuée [21]. Par contre, quand le molybdène et le phosphore sont imprégnés ensemble, on augmente la dispersion du molybdène. Payen et al. ont montré qu'il y avait formation d'un hétéropolyanion du type P₂Mo₅O₂₃⁶⁻ [22]. Le rapport P/Mo idéal est de 2/5, ce qui correspond à la stoechiométrie pour former P₂Mo₅O₂₃⁶⁻. La solubilité des

sels d'ammonium de cet ion $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ étant supérieure à celle de l'heptamolybdate d'ammonium, on évite ainsi la précipitation à haute teneur en Mo. A la surface du support, l'ion $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ se décompose en MoO_4^{2-} et PO_4^{3-} , après avoir pénétré à l'intérieur des pores, conduisant à une distribution uniforme du molybdène [18, 23]. Il a également été montré que, lorsque la teneur en phosphore est trop importante, une partie du phosphore n'est pas fortement liée au support et peut se réduire en phosphine lors de l'activation, cette phosphine empoisonnerait alors les sites actifs [20].

L'utilisation de sels de phosphates ($NH_4H_2PO_4$) à la place de l'acide phosphorique H_3PO_4 , par exemple, modifie également fortement la distribution du phosphore et du molybdène [24]. Clark et Oyama ont ainsi observé une forte interaction des espèces Mo et P avec la surface de l'alumine, ce qui entraîne une augmentation de la dispersion des métaux et une activité d'HDS et d'HDN améliorée [25]. Griboval et al. ont également montré qu'à faible teneur en P, le seul effet positif était une amélioration de la dispersion dû à une augmentation de la solubilité [26].

III Étude de la genèse du précurseur oxyde

Ces quinze dernières années, des efforts ont été faits pour interpréter le phénomène d'imprégnation de l'alumine.

III.A Phénomène d'adsorption

Il a très souvent été proposé que, lors de l'imprégnation à l'équilibre d'alumine par des solutions d'heptamolybdate d'ammonium, les espèces molybdéniques présentes en solution s'adsorbent à la surface du support [3, 27]. Ainsi, selon le pH de la solution d'imprégnation, le molybdène se trouve sous différentes formes dans les échantillons non séchés après imprégnation. Une espèce monomérique (MoO_4^{2-}) est observée à pH basique, et lorsque le pH diminue, des espèces polymériques se forment [3].

Kasztelan et al. [3] ont caractérisé les échantillons imprégnés à différents pH, après séchage et calcination. Ils ont montré par spectroscopie Raman que ces espèces molybdéniques restaient intactes lors du séchage des échantillons, sauf dans le cas des imprégnations à pH basique, où une phase polymérique non observée au départ se formait lors du séchage. Par contre, lors de la calcination, il y a destruction et migration des espèces molybdéniques, et formation d'une phase polymolybdate en forte interaction avec le support. Cette même étude indique que l'introduction de cobalt ou de nickel lors d'une seconde imprégnation des échantillons Mo/Al_2O_3 entraîne un affaiblissement de l'interaction du molybdène avec le support, et la formation du spinelle $CoAl_2O_4$ et d'oxyde de cobalt Co_3O_4 après calcination.

Des modélisations du phénomène d'adsorption ont été réalisées par Lycourghiotis et al. [28]. Ces derniers ont étudié l'adsorption d'espèces molybdéniques sur l'alumine, en s'intéressant tout particulièrement aux sites d'adsorption. En effet, à la surface de l'alumine, on trouve différents sites d'adsorption possibles : les sites protonés, neutres ou déprotonés, sur lesquels s'adsorbent les espèces positivement ou négativement chargées. Ils ont montré, dans une étude par adsorption à l'équilibre, que ce sont les groupements hydroxyles de surface protonés et neutres qui sont responsables de l'adsorption des ions $Mo_xO_y^{z-}$. Il y a à la fois adsorption des ions $Mo_7O_{24}^{6-}$ et MoO_4^{2-} sur des hydroxyles protonés et adsorption de MoO_4^{2-} par réaction de surface avec des hydroxyles neutres, ce dernier phénomène étant favorisé à un pH non acide [29], [30]. Une fois les ions $Mo_xO_y^{z-}$ adsorbés, dans la couche de Helmholtz interne, il se met en place des interactions entre eux, donnant naissance à des oligomères à la surface du support [31]. Différents paramètres permettent de réguler les concentrations des sites protonés, neutres et déprotonés, en particulier le pH et la température de la solution

d'imprégnation, ainsi que le dopage du support avec des ions Na^+ , Li^+ ou F^- par exemple. Ainsi, une diminution du pH, une augmentation de la température de la solution d'imprégnation ou un dopage du support avec Na^+ ou Li^+ entraînent une augmentation de la concentration de surface des sites protonés. Alors que les variations du pH de la solution d'imprégnation peuvent modifier les espèces à adsorber ou favoriser la dissolution du support, l'ajout de dopant (Na^+ , Li^+) ou l'augmentation de la température de la solution d'imprégnation apparaissent comme des méthodes intéressantes pour favoriser l'adsorption des espèces molybdéniques. Parmi ces deux méthodes, c'est la régulation de la température qui semble la plus appropriée pour la préparation des catalyseurs. En effet, dans le cas du dopage par Na^+ , bien que l'adsorption du molybdène soit améliorée, on forme du molybdate de sodium, catalytiquement inactif [31].

Van Veen et al. se sont également intéressés au catalyseur après imprégnation et ont récemment proposé un mécanisme d'adsorption. Ce mécanisme est reproduit dans la figure ci-dessous. Pour ces auteurs, le molybdate s'adsorbe irréversiblement sur les sites basiques OH. Si ceux-ci sont protonés, il peut alors s'adsorber réversiblement, par des interactions électrostatiques [32].

Cependant, il a récemment été montré que l'alumine n'est pas inerte mais peut se dissoudre lors de l'imprégnation.

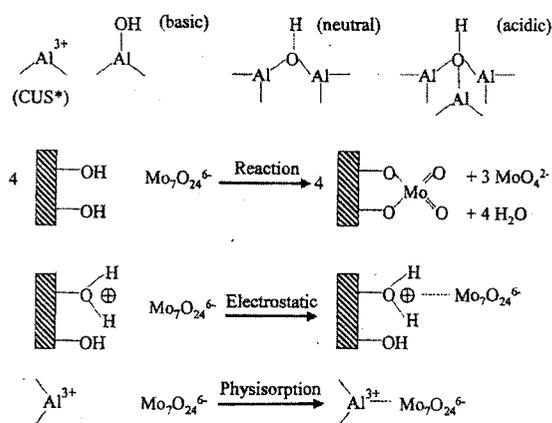


Figure 2: Schéma simplifié de l'adsorption de molybdate sur des supports oxydés ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , silice-alumine amorphe) (d'après [32]) (CUS* = sites de coordination insaturée)

III.B Phénomène de dissolution-précipitation

O. Clause et al. ont montré que, lors de l'imprégnation de l'alumine avec des solutions aqueuses de sels de Co^{2+} ou Ni^{2+} à un pH proche du point isoélectrique de l'alumine, c'est à dire un pH voisin de 7, il se forme un co-précipité $\text{Co}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ ou $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ de type hydrocalcite, à travers un mécanisme de dissolution-précipitation [33].

D'Espinose de la Caillerie et al. ont procédé au dépôt d'ions Co^{2+} ou Ni^{2+} sur alumine, à travers une membrane de dialyse. Pour cela, ils ont placé l'alumine dans un sac à dialyse et ont ajouté une solution de cobalt ou de nickel à l'extérieur du sac. Un précipité est apparu à l'intérieur et à l'extérieur du sac. Ainsi, trois phénomènes se déroulent à l'interface [34]:

- 1) Adsorption des ions (que nous avons abordée dans le paragraphe précédent).
- 2) Dissolution de l'alumine.
- 3) Précipitation de cations libérés par le support avec des ions métalliques en solution. Les coprecipités formés entre les ions Al^{3+} extraits de la surface du support et les ions Co^{2+} ou Ni^{2+} ne sont pas fortement liés à la surface du support.

Le phénomène de dissolution du support et précipitation des ions obtenus a été étendu au cas de l'imprégnation de l'alumine par des solutions des isopolymolybdates ou isopolytungstates. Ainsi, Edwards et al. avaient-ils suggéré, à partir d'études par RMN, l'existence, à la surface des précurseurs, d'un hydrate alumino-molybdique, et Goncharova et al. avaient émis l'hypothèse de l'existence d'un hétéropolyanion, à partir d'études par spectroscopie IR [35, 36].

Plus récemment, Carrier et al. ont réalisé une étude en imprégnant à l'équilibre une alumine avec une solution diluée d'heptamolybdate d'ammonium. Ils ont mis en évidence une solubilisation partielle de l'alumine et la formation en solution de l'hétéropolyanion de type Anderson $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$, noté AlMo_6 . La solubilité de l'alumine est augmentée par la formation de cet hétéropolymolybdate, qui induit un déplacement de l'équilibre de dissolution [37]. Selon ces auteurs, dans certaines conditions de préparation, AlMo_6 est la seule espèce molybdénique déposée sur le support. La présence des entités AlMo_6 est observée lors de l'imprégnation à l'équilibre de Mo sur alumine, à la fois à la surface du support et en solution. La présence de ces entités sur le solide a été vérifiée par RMN MAS : un pic symétrique est observé à 15 ppm, ainsi que par spectroscopie Raman pour de fortes teneurs en molybdène, avec des raies à 950, 910, 565, 380 et 352 cm^{-1} [37, 38]. À partir d'études RMN, Carrier et al. ont observé que les spectres des solutions à pH acide présentaient une raie à 15 ppm, caractéristique de l'anion AlMo_6 , alors que pour un pH de 7 ou 8, MoO_4^{2-} était la seule espèce molybdénique présente.

Payen et al. ont également identifié, lors de l'imprégnation à sec, la formation de cet HPA d'Anderson. Ils ont en effet caractérisé le solide après chacune des étapes de préparation, i.e. à l'état humide, séché, calciné et réhydraté. Ils ont montré par RMN la présence de cette entité en solution dans le pore de l'alumine, aux teneurs intermédiaires en Mo (15 % MoO_3). Au séchage, cette entité a également été mise en évidence par RMN MAS et spectrométrie Raman. Cependant, cette entité AlMo_6 n'est pas toujours formée, et pour de faibles teneurs en Mo (6% MoO_3), l'alumine joue un rôle de tampon, empêchant la formation de l'hétéropolyanion. À faible teneur en Mo, il y a donc adsorption de molybdate tétracoordiné, par échange avec les groupes hydroxyles en surface de l'alumine [38]. Des études in-situ (RMN MAS et Raman) ont montré qu'après calcination, on a formation d'entités similaires à celles observées pour $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$: pic à -14 ppm en RMN, et raies à 1010 et 380 cm^{-1} en Raman. Alors que la calcination du sel d'ammonium massique $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$ décomposait ce dernier en MoO_3 , et/ou $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Ces auteurs ont observé qu'après calcination puis remise à l'air du catalyseur Mo/ Al_2O_3 à 15% MoO_3 , on retrouve le spectre Raman caractéristique de l'entité AlMo_6 . Ainsi, il s'avère qu'à partir de la phase « $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ » de surface observée après calcination, on peut reformer, par réhydratation, l'espèce AlMo_6 [37].

La formation de l'entité Anderson, qui nécessite une dissolution partielle de l'alumine, semble donc se produire lors de l'étape de maturation dans la phase liquide remplissant les pores de l'alumine. Pour des teneurs inférieures à 15 % MoO_3 , cet AlMo_6 est bien dispersé ; alors que des teneurs supérieures à 15 % MoO_3 (au-delà de la limite de bonne dispersion) c'est un précipité de $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_3$ qui est obtenu. Il s'agit donc, à cette teneur, d'un phénomène de dissolution-précipitation.

Carrier a montré que la formation de AlMo_6 n'est quantitative qu'après une période de contact de plusieurs heures d'une solution diluée d'HMA (HeptaMolybdate d'Ammonium : $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) avec l'alumine [37]. Il montre qu'il ne s'agit pas d'un phénomène de germination et croissance. Payen et al. ont observé par ailleurs la formation de ce composé par imprégnation à sec avec des solutions saturées d'HMA après une période de maturation de 2 heures. Si van Veen et al contestent la dissolution de l'alumine et la formation de l'HPA AlMo_6 [32], c'est sans doute à cause d'un problème de cinétique. En effet, ils s'intéressent au

solide après l'imprégnation. D'autre part, Kasztelan et al. avaient montré la présence des ions MoO_4^{2-} ou $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ directement après la mise en contact de l'alumine avec la solution d'imprégnation [3]. Ceci montre que la maturation permet aux espèces de diffuser dans les pores, mais probablement aussi d'atteindre l'équilibre thermodynamique de formation de AlMo_6 .

Lycourghiotis et al. prennent eux aussi en compte la dissolution de l'alumine pour former AlMo_6 , mais uniquement lorsque le pH est acide. Ils considèrent alors dans leur modèle d'adsorption que lorsque le pH diminue, le $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ adsorbé sur les sites protonés de surface est remplacé par des entités AlMo_6 [30].

III.C Conclusion : chimie des imprégnations

Il s'avère donc que, lors de l'étude de la genèse du précurseur oxyde, il faut non seulement prendre en compte la chimie des isopolymolybdates en solution, mais aussi considérer les entités susceptibles de se former avec les ions présents dans la solution, i.e. les ions Al^{3+} . La situation est plus complexe en présence d'autres éléments, tels que le phosphore ou des agents complexants.

IV **La phase active**

La procédure classique de sulfuration utilisée en laboratoire consiste en un traitement sous $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ (à 10% en H_2S) entre 350 et 400°C pendant plusieurs heures. Dans l'industrie, le catalyseur est soit sulfuré directement par la charge pétrolière soufrée, avec éventuellement un agent sulfurant comme le DMDS, soit sulfuré in situ à partir d'un état dit de « présulfuration ».

IV.A Catalyseurs Mo sulfurés

Après la sulfuration, on obtient des nanocristaux de disulfure de molybdène (MoS_2) dispersés sur le support. MoS_2 est un composé lamellaire, de structure hexagonale compacte. On distingue les plans de bord des plans de base, ces derniers étant chimiquement inertes car les atomes de soufre qui les composent sont fortement liés. Les sites actifs se situent sur les plans de bord. La microscopie électronique permet de caractériser la morphologie de ces cristallites, à savoir l'empilement des feuillets ainsi que leur longueur.

Pour Kasztelan et al. [39], la taille des cristallites augmente quand la teneur en Mo augmente. Le rapport $\text{Mo}_{\text{bord}} / \text{Mo}_{\text{basal}}$ diminue légèrement quand le nombre de Mo par cristallite est supérieur à 40. La dimension moyenne des feuillets est donc très importante car elle détermine le nombre d'atomes de Mo de bord, et par conséquent le nombre de sites actifs potentiels. Dans ce modèle, toutes les couches sont considérées comme indépendantes les unes des autres.

Pour Daage et al., qui ont étudié des MoS_2 massiques [40], la sélectivité dépend fortement de l'empilement des feuillets de MoS_2 (modèle « Rim-Edge ») : les plans de bord, exposés, sites « Rim », sont seuls responsables des réactions d'hydrogénation, alors que les réactions d'hydrogénolyse, elles, se déroulent à la fois sur les sites « Rim » et sur les sites « Edge », qui sont, eux, entourés d'autres couches de MoS_2 (figure ci-dessous). La densité relative des sites « Rim » diminue lorsque l'empilement augmente. La sélectivité hydrogénolyse / hydrogénation peut donc être modulée en faisant varier l'empilement des feuillets de MoS_2 . Ce modèle s'applique pour l'hydrodésulfuration des grosses molécules, mais ne différencie pas les petites molécules comme le thiophène par exemple.

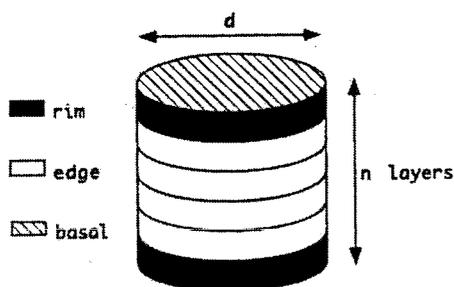


Figure 3 : Modèle « Rim-Edge » des cristallites de MoS_2
(d'après [40])

Une étude théorique a été réalisée par Schweiger et al. [41] sur la croissance des cristallites de MoS_2 en fonction de la température et des pressions partielles en H_2 et H_2S . Ces auteurs montrent qu'à forte pression en H_2S , des cristallites de MoS_2 triangulaires se forment préférentiellement exposant ainsi principalement des molybdènes de bord (*Mo edge*). En condition d'HDS, les cristallites thermodynamiquement stables ont la forme d'hexagones irréguliers dont environ 60 % des molybdènes et des soufres sont des entités de bord (*Mo-edge* et *S-edge*). Les auteurs montrent également que la création de lacunes est thermodynamiquement possible, et en particulier, les soufres constituant les coins de l'hexagone partent plus facilement que ceux des bords.

Cristol et al. [42] ont étudié le recouvrement en soufre d'un cristallite de MoS_2 en fonction de la température et des pressions partielles en H_2 et H_2S . Ils montrent que ce taux de recouvrement est très dépendant du ratio des pressions partielles $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ et que dans les conditions d'HDS, la surface la plus stable ne contient pas de site de coordination insaturé (*CUS Coordinately Unsaturated Sites*). Les auteurs montrent également que la dissociation d' H_2 sur MoS_2 n'est pas favorisée dans les conditions d'HDS et qu'elle ne conduit pas à la formation d'un CUS.

IV.B Catalyseurs CoMo sulfurés

Les cristallites de MoS_2 seuls sont peu actifs en hydrodésulfuration, de même que les cristallites de Co_9S_8 ou Ni_3S_2 seuls, alors que l'association des promoteurs et du molybdène permet d'augmenter considérablement l'activité catalytique.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'effet de promotion :

Le modèle de synergie de contact, décrit par Delmon, considère le système comme biphasique [43]. Le catalyseur comporte des cristallites de Co_9S_8 et de MoS_2 (figure ci-dessous). Le rôle promoteur du Co est expliqué par un effet de synergie à l'interface des deux types de cristallites (transfert électronique au contact $\text{Co}_9\text{S}_8 - \text{MoS}_2$). Le modèle du « Remote control », ou contrôle à distance, est très proche du modèle de synergie de contact. Dans ce modèle, H_2 se dissocie à la surface des cristallites de Co_9S_8 , puis les hydrogènes atomiques migrent sur MoS_2 .

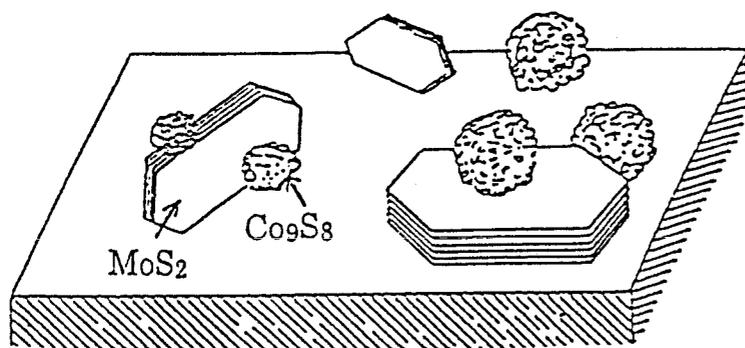


Figure 4: Modèle de Delmon (d'après [44])

Le modèle de Tøpsøe, lui, considère l'existence d'une phase mixte CoMoS où le cobalt serait en position de décoration des cristallites de MoS₂, dans le même plan que le molybdène (figure ci-dessous).

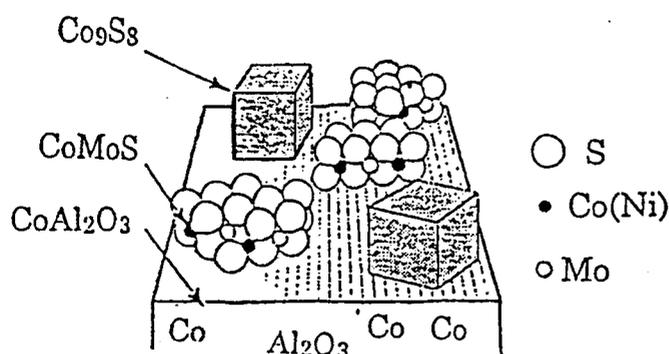


Figure 5: Modèle de Tøpsøe (d'après [45])

Le cobalt peut être présent sous trois formes, à savoir : en promotion des feuillettes de MoS₂, en sulfure de cobalt Co₉S₈, ou sous forme de spinelle CoAl₂O₄. Ce sont les atomes de Co situés dans les sites octaédriques de la surface de l'alumine qui seraient sulfurés et migreraient sur les bords des cristallites de MoS₂ [12], créant ainsi des sites CoMoS actifs, dont le nombre augmente avec la teneur en promoteur [46]. Il existe aussi du Co placé dans les sites tétraédriques de l'alumine, et qui se sulfurerait plus difficilement [13].

C'est le modèle de décoration des bords des feuillettes de MoS₂ par le cobalt, présenté figure ci-dessus (modèle de Tøpsøe), qui est actuellement le plus retenu pour expliquer l'effet promoteur. Selon la température de sulfuration, deux phases CoMoS peuvent exister [46], [47]:

La phase prédominante pour les plus faibles températures de sulfuration (400°C) (phase CoMoS_I) est la moins active. Cette phase, mise en évidence par spectroscopie Mossbauer, se présenterait sous forme de monofeuillettes de MoS₂ très dispersés, en interaction avec le support. L'existence de ponts Al-O-Mo (Al-S-Mo) rendrait difficiles les transferts électroniques. Cependant, l'existence de ces ponts n'a jamais été clairement établie.

L'autre phase (CoMoS_{II}), prédominante pour des températures de sulfuration plus élevées (600 - 1000°C), serait plus active. Elle est mise en évidence également par spectroscopie SPX ($\Delta E = E_{Co} - E_{Mo} = 550 \text{ eV}$) et serait constituée de cristaux de MoS₂ empilés.

La phase I, formée initialement, se transformerait en phase II au cours du fonctionnement du catalyseur après rupture des liaisons Mo-O-Al [48]. L'environnement local du cobalt est le même dans les deux types de phases, ce qui suggère que l'activité moindre de la phase CoMoS_I serait due à des raisons stériques.

À l'aide d'une étude théorique, Raybaud et al. [49] ont démontré que la position la plus favorable pour le promoteur (Co ou Ni) est en substitution d'un atome de Mo de bord

(Mo edge). Ils ont également montré que le positionnement du promoteur entre deux feuillets dans un site tétraédrique était possible bien qu'il soit moins favorisé énergétiquement. L'addition du promoteur modifie fortement l'énergie des liaisons métal - soufre à la surface de la cristallite et conduit en particulier à une réduction du recouvrement en soufre des sites actifs métalliques.

En comparant des résultats expérimentaux avec des calculs théoriques, Dumeignil et al. [50] étudient le départ d' H_2S de la surface de MoS_2 (non promu et promu) pour former des sites de coordination insaturés (CUS). Ils montrent expérimentalement que l'ajout d'un promoteur (Co ou Ni) conduit à diminuer l'énergie d'activation de la réaction de départ d' H_2S . Ils illustrent ainsi le fait que l'effet de synergie promoteur – molybdène est lié à une mobilité plus importante du soufre sur les catalyseurs promus. D'autre part, leur étude théorique réalisée sur les cristallites promues (où le promoteur se trouve en substitution d'un molybdène de bord – Mo edge) démontre que la réaction de départ d' H_2S , suivant un mécanisme similaire à celui obtenu sur des cristallites non promues, est impossible. Il y aurait donc deux mécanismes de formation de CUS différents suivant que le catalyseur soit promu ou non.

IV.C Conclusion

La localisation du promoteur dans la phase oxyde est donc un paramètre important pour la genèse de la phase active et l'optimisation de l'effet promoteur. Cependant, cette localisation n'est pas encore clairement établie, et la question de l'existence d'une phase mixte CoMo à l'état oxyde reste posée. La maîtrise de la préparation du précurseur oxyde est donc une étape importante de la synthèse de ces catalyseurs, c'est la raison pour laquelle de nombreux auteurs se sont intéressés à la genèse des précurseurs oxydes.

V ***Modification de la solution d'imprégnation.***

V.A Utilisation d'agents complexants

La solution d'imprégnation peut être modifiée par l'ajout d'agents complexants. Si le catalyseur est calciné, le ligand est éliminé. Il joue donc seulement un rôle sur la dispersion. Cependant il semblerait que l'effet sur les propriétés dépend de l'existence ou non de traitement de calcination.

V.A.1 Catalyseurs calcinés

Dans la solution contenue dans le pore, il est nécessaire d'envisager l'interaction des ions entre eux mais aussi leur interaction avec le support. Par l'ajout d'agents complexants des ions isopolymolybdates ou de l'alumine, on peut éviter la formation d'ion AlMo_6 ou au contraire la favoriser. Ainsi, il est possible de modifier la vitesse de dissolution du support sans perturber l'équilibre de solubilisation, ou au contraire de déplacer l'équilibre de la réaction de solubilisation en introduisant des ligands dans les solutions d'imprégnation [51]. Carrier et al. se sont intéressés aux rôles des ligands de Mo vis à vis du Al^{3+} dans les solutions d'imprégnation, en montrant une certaine similitude entre les réactions mises en jeu lors de la préparation des catalyseurs et celles intervenant en géochimie. Ils ont montré que le support, loin d'être inerte vis-à-vis des solutions d'imprégnation, a une réactivité qui peut être promue cinétiquement ou thermodynamiquement par la présence de ligands, tels que les molybdates ou les tungstates.

L'utilisation de ligands pour modifier les solutions d'imprégnation des catalyseurs a été étudiée notamment par Yoshimura et al., qui se sont intéressés à l'effet de l'emploi d'acide citrique dans la préparation des catalyseurs Mo/Al₂O₃, promus ou non. Ils ont observé une activité en hydrodésulfuration améliorée par l'ajout d'acide citrique, aussi bien dans le cas des catalyseurs Mo que CoMo sur alumine, celle-ci étant essentiellement due à une amélioration de la dispersion du molybdène. Dans le cas des catalyseurs promus, le ligand citrate empêche l'accumulation de Ni ou de Co à la surface et favorise ainsi une bonne coordination du Co autour des cristallites de MoS₂ [52]. Un ligand basique, comme l'éthylène diamine par exemple, utilisée par Blanchard et al. [53], permet d'augmenter la solubilité du sel de molybdène, et de former des complexes stables du cobalt, assurant ainsi une bonne dispersion du cobalt, même à teneur élevée. En évitant les interactions entre le support et la phase active, l'utilisation d'agents complexants comme l'EDTA ou l'acide nitrilo-triacétique conduit à l'obtention préférentielle d'une structure de type CoMoS_{II} [15], au détriment de la formation d'une phase Co₉S₈ séparée [54]. L'ajout d'un agent complexant dans les solutions d'imprégnation à forte teneur en métal permet d'éviter la formation d'oxydes massiques après calcination (MoO₃, CoMoO₄ ou Co₃O₄), et donc d'augmenter l'activité par gramme de catalyseur.

V.A.2 Catalyseurs non calcinés

Van Veen et al. ont montré que l'emploi d'acide nitrilo-triacétique permettait, lors de l'activation du précurseur oxyde, de retarder la sulfuration du promoteur par rapport à celle du molybdène, ce qui entraîne la formation de phase CoMoS ou NiMoS où les feuillettes de MoS₂ sont bien décorés par le cobalt ou le nickel [55, 56]. Ces catalyseurs présentent alors une activité en HDS du thiophène améliorée par rapport à celle de catalyseurs préparés sans agent complexant [57-59].

V.B Utilisation d'Hétéropolyanions.

En ce qui concerne l'utilisation du phosphore, on a déjà vu qu'il se formait l'ion P₂Mo₅O₂₃⁶⁻ en solution, mais ce dernier n'est pas stable, puisque l'entité AlMo₆ est observée après calcination et réhydratation des catalyseurs [22].

D'autres HPA peuvent aussi être utilisés. Ainsi, il a été montré qu'une espèce molybdoaluminate pouvait se former lors de l'imprégnation de l'alumine par des solutions d'acide phosphomolybdique H₃PMo₁₂O₄₀. En effet, Spozhakina et al. [60] évoquent la formation de l'espèce hétéropolyanionique AlMo₆, lors de l'imprégnation à sec d'une alumine avec des sels de Keggin (sels de cobalt ou de nickel de l'acide phosphomolybdique), à partir d'une teneur en Mo de 15 %. Spozhakina et al. suggèrent également qu'au cours du dépôt de Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀ et pour les plus fortes teneurs en Mo (18 %), un complexe métallique de l'anion phosphomolybdique, du type PMo₁₁CoO₃₉⁷⁻, en plus de l'ion AlMo₆ pourrait se former.

Griboval et al. [22, 23, 26, 61] ont étudié le dépôt direct d'hétéropolycomposés (HPC) du type Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀ et l'espèce réduite Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ sur alumine. Ils montrent que l'espèce réduite se conserve sur le support alors que Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀ se dissocie. Ils montrent également, qu'à forte teneur, les catalyseurs préparés à partir d'HPA sont plus actifs que leurs équivalents « classiques » (catalyseurs préparés à base de HMA et nitrate de cobalt).

De même, Martin et al. [62, 63] étudient HPA d'Anderson du type (NH₄)₃(H₆AlMo₆O₂₄) et (NH₄)₃(H₆CoMo₆O₂₄) ainsi que les dimères d'Anderson du type (NH₄)₆(H₄Co₂Mo₁₀O₃₈) et Co₃(H₄Co₂Mo₁₀O₃₈) (ce dernier sera noté Co₂Mo₁₀Co). Ils montrent que le précurseur Co₂Mo₁₀Co se conserve sur l'alumine et qu'il conduit à des catalyseurs bien plus actifs que les catalyseurs classiques.

Il s'agit ici indirectement d'une modification des réactions de maturation par emploi de nouveaux matériaux précurseurs plus stable que l'entité $AlMo_6$.

VI Catalyseurs supportés sur TiO_2 .

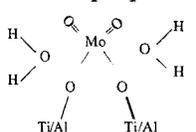
Si le modèle de phase active reste valable sur d'autres supports tels que TiO_2 ou ZrO_2 , la genèse des précurseurs oxydes n'a pas été aussi étudiée comme le montre l'étude bibliographique ci-dessous. Néanmoins la littérature concernant les catalyseurs à base de molybdène déposé sur TiO_2 est très abondante. D'une part MoO_3/TiO_2 est un catalyseur d'oxydation très employé et donc très étudié. D'autre part, MoS_2/TiO_2 est un catalyseur qui présente des propriétés intéressantes pour ce qui concerne la catalyse d'hydrotraitement, ce qui a conduit de nombreux auteurs à l'étudier.

Les espèces formées par dépôt de molybdène sur TiO_2 seront d'abord examinées. Il s'agit majoritairement d'une étude bibliographique sur les catalyseurs non promus. Dans cette partie, nous nous sommes aussi bien intéressés aux articles concernant la catalyse d'hydrotraitement qu'à ceux concernant la catalyse d'oxydation. L'influence de l'ajout d'un promoteur est ensuite examinée. Dès cette partie, les articles considérés ne concernent plus que la catalyse HDS. Les explications fournies pour expliquer les différences d'activité entre les catalyseurs supportés sur TiO_2 et Al_2O_3 sont traitées en détail dans la partie concernant les effets de support.

VI.A Catalyseurs non promus : Mo/TiO_2

Les résultats présentés dans la littérature sont assez abondants, mais ils ne sont pas toujours concordants. Ainsi un résumé des principales caractéristiques des articles étudiés est présenté dans le tableau ci-dessous. Les travaux présentés dans ce tableau considèrent que tout le support est recouvert d'une monocouche de molybdène lorsqu'il y a apparition de MoO_3 après la calcination. Le précurseur dans tous les cas est le HMA.

Tableau 2. Résumé des données de la littérature : Mo/TiO₂.

Mode de préparation	Mono-couche atome Mo/nm ²	Espèces formées en fonction de la dMo (atomes Mo/nm ²)	Position de la raie raman $\nu_{\text{Mo=O}}$	Référence et catalyse étudiée
Imp ^a à sec S ^b : 110°C 18h C ^c air : 550°C 5h	3,3	[Mo] < 2,4 mal identifié	960 cm ⁻¹ molybdène en interaction avec la surface	HDS [64]
Imp ^a à sec S ^b : 120°C C ^c air : 550°C 16h	6,7 ~ 7,5 [65] 5,8 [66]	[Mo] < 2,0 molybdate de surface site Td 2,0 < [Mo] < 6,7 poly molybdate de surface °Oh et °Td	945 cm ⁻¹ espèce la plus active en HDS 960 ~ 965 cm ⁻¹	HDS [65, 66]
Imp ^a à l'équilibre S ^b : nc ^d C ^c air : nc ^d	5,9	[Mo] < 2,0 molybdate de surface en site °Oh hautement distordue	998 cm ⁻¹ raie indépendante de [Mo] : spectres à l'état anhydre.	Oxydation [67]
Imp ^a à sec S ^b : 110°C 16h C ^c air 450°C 16h	4,4	[Mo]=4,4 Mo en site °Oh très distordu	Étude EXAFS	HDS [68]
Imp ^a à sec S ^b : 20°C une nuit C ^c air : 450°C 2h	5,3	<i>Ambiante : Faible taux</i> Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ MoO ₄ ²⁻ °Td <i>Fort taux</i> : Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ °Oh <i>Anhydre : Faible taux</i> Mo isolé °Oh + °Td <i>Fort taux</i> : Polymolybdate °Oh	Étude XANES	Oxydation [69]
Imp ^a à l'équilibre S ^b : nc ^d C ^c air : nc ^d	nc ^d	<i>pH basique</i> : Mo °Td <i>pH acide</i> Mo bien dispersé	-	HDS [70]
Imp ^a à sec S ^b : 120°C 15h C ^c air : 550°C 15h	4	Structure proposée : 	950~980 cm ⁻¹	HDS [71]
Imp ^a à sec S ^b : 110°C 24h C ^c air : 500°C 24h	5,6	<i>Faible taux</i> Molybdate °Td <i>Fort taux</i> (~monocouche) Mo polymérique de surface °Oh	S ^b 935 C ^c 945 S ^b 956 C ^c 995 et 818 Oh si $\nu_{\text{Mo=O}} > 955$ Td si $\nu_{\text{Mo=O}} < 955 \text{ cm}^{-1}$	HDS [72]
Imp ^a à sec S ^b : 110°C 19h C ^c air : 500°C 3h	nc ^d	Mo espèce polymérique de surface	900~1000 cm ⁻¹	HDS [73]
Imp ^a à l'équilibre S ^b : nc ^d C ^c air : nc ^d	nc ^d	<i>Faible concentration</i> Adsorption sur sites OH <i>Forte concentration</i> Adsorption sur Ti ⁴⁺	Faible concentration 920 cm ⁻¹ Forte concentration 960 cm ⁻¹	HDS [74]
Imp ^a à l'équilibre S ^b : 100°C 24h C ^c air : 500°C 24h	8,1 pH = 3,98	pH > 6 MoO ₄ ²⁻ 1 < pH < 6 Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ Mo site °Oh distordue (<i>distorsion pyramide à base carrée</i>)	pH > 6 : 950 cm ⁻¹ pH < 6 : 965 cm ⁻¹	Oxydation [75]
Imp ^a à sec S ^b : 120°C 3h C ^c air : 500°C 12h	3,6	nc ^d	nc ^d	HDS [76]

^aImp=imprégnation. ^bS=séchage. ^cC=calcination. ^dnc=non communiqué. ^eOh=site octaédrique Td=site tétraédrique

VI.B Analyse du tableau des données de la littérature

Bien que les interprétations diffèrent suivant les auteurs, la plupart s'accordent sur le fait qu'il y a deux espèces présentes suivant la teneur en molybdène :

- 1) À faible teneur en molybdène, le Mo est isolé et bien dispersé. Il se trouve en symétrie tétraédrique. Il s'agirait de l'espèce la plus active en HDS [65, 66].
- 2) À forte teneur (i.e. à une teneur proche de la monocouche) le Mo est sous forme polymérique en symétrie octaédrique.

La valeur limite de bonne dispersion varie de 3,3 à 8,1 Mo/nm² suivant le mode de préparation (cette valeur est déterminée par Raman ou par XPS). Cette valeur devrait a priori être constante, en fait elle est dépendante de l'origine du support, du mode de préparation et également de la technique de détection employée.

Quincy et Kim [66, 67] montrent que la position de la raie Raman d'élongation $\nu_{\text{Mo=O}}$ ne dépend pas de la teneur en Mo (quel que soit la teneur en Mo, cette bande Raman se situe à 1000 cm⁻¹), mais seulement de l'état d'hydratation du catalyseur. Comme pour l'alumine, la raie $\nu_{\text{Mo=O}}$ peut glisser avec la puissance du faisceau Laser. D'après Quincy et al. [66] le molybdène des catalyseurs déshydratés serait en symétrie octaédrique distordue quelle que soit la teneur.

Certains résultats de test catalytique diffèrent également suivant les auteurs. Ainsi Okamoto et al. [64] montrent que des catalyseurs du type MoS₂/Al₂O₃ sont plus actifs en hydrogénation (HYD du butadiène à 273°K) que leurs équivalents sur dioxyde de titane. Shimada et al. [73] confirment ce résultat sur l'HYD du 1-méthyl-naphthalène. Mais Ji et al. [77] montrent au contraire que les catalyseurs MoS₂/TiO₂ et CoMoS/TiO₂ sont plus actifs en hydrogénation que leurs homologues sur alumine. Ces apparentes contradictions peuvent s'expliquer par les différentes conditions opératoires utilisées. Cette dernière remarque souligne toute la difficulté qu'il peut y avoir à interpréter les effets de support pour en déduire des règles générales.

VI.C Catalyseurs CoMo/TiO₂

Dans cette partie, l'étude est restreinte aux catalyseurs d'HDS. Pour les catalyseurs non promus, il s'avère que l'activité HDS par atome de molybdène est plus importante sur TiO₂ que sur Al₂O₃. Par contre, l'ajout de cobalt inverse cette tendance [64, 70, 73, 78-80]. Ainsi le cobalt a un effet de promotion plus important sur l'alumine que sur le dioxyde de titane et l'activité HDS devient plus importante dans le cas de CoMo/Al₂O₃ que dans le cas de CoMo/TiO₂.

Ramirez et al. [78] quantifient l'effet de promotion du cobalt en calculant la synergie : c'est le rapport entre l'activité du catalyseur promu CoMo et l'activité du catalyseur non promu (les activités sont déterminées à iso dMo –nombre d'atomes de Mo par unité de surface- et en moles de thiophène converties par moles de molybdène et par seconde). Ils constatent que la synergie est d'environ 8 pour l'alumine, alors qu'elle n'est que d'environ 3 pour TiO₂ (dMo=2,8 atomes de Mo/nm²).

Pour expliquer ces différences, les auteurs invoquent les effets de support : à l'aide d'étude par microscopie électronique à transmission, ils constatent que les différences observées entre les deux catalyseurs proviennent d'une différence de dispersion et d'une différence de morphologie de la phase active.

La littérature donne globalement quatre interprétations pour les différences observées :

- 1) Il y aurait des différences de dispersion [80, 81]
- 2) La sulfuration serait différente suivant les supports [64 , 73 , 82 , 83]
- 3) Le titane IV se réduirait partiellement en Ti³⁺ et jouerait le rôle de promoteur [84 , 85 , 86].

4) Les différences seraient dûes à des différences d'orientation et/ou de morphologie [87, 88].

Ces interprétations sont reprises en détail dans la partie sur les effets de support.

Leliveld al. [81] suggèrent au contraire à partir d'une étude EXAFS que l'ajout de cobalt conduit à former du CoMoO_4 . Selon lui, la faible interaction entre le molybdène et le TiO_2 favoriserait l'interaction entre le Co et le Mo. Cette dernière conduirait à former du CoMoO_4 difficile à sulfurer.

Tout comme précédemment, les interprétations des phénomènes, intervenant au cours de la préparation des catalyseurs, sont soumises à discussion. Un approfondissement et une nouvelle étude académique sont nécessaires. Souvent, les différences observées sont attribuées à des effets de support, ces effets sont étudiés en détail dans la partie qui leur est consacrée.

L'étude bibliographique faite sur les catalyseurs du type Mo/ TiO_2 montre que la nature exacte des espèces présentes à la surface du support n'est pas encore parfaitement connue, et que les interprétations des spectres Raman restent soumises à discussion. Elle montre également que des grandeurs, comme la valeur limite de bonne dispersion, qu'il serait légitime de penser fixe pour un support donné, dépendent en fait de l'origine du support, des étapes de préparation du catalyseur et également de la technique spectroscopique utilisée pour définir cette limite. Bref un approfondissement de la compréhension des mécanismes intervenant à toutes les étapes de préparation des catalyseurs reste d'actualité pour l'amélioration de leurs performances.

VII Catalyseurs supportés sur dioxyde de zirconium.

Cette partie n'a pas pour objectif d'être exhaustive, mais elle doit servir de base pour pouvoir comparer ZrO_2 avec les autres supports.

Les catalyseurs non promus sont d'abord présentés. Ensuite dans la seconde partie, ce sont les catalyseurs promus qui sont étudiés.

VII.A Catalyseurs non promus : Mo/ ZrO₂.

Comme pour les catalyseurs supportés sur dioxyde de titane, les données compilées de la littérature sont rassemblées dans un tableau ci-dessous.

Tableau 3. Résumé des données de la littérature pour les catalyseurs non promus sur ZrO₂.

Mode de préparation	Monocouche atome Mo/nm ²	Espèces formées	Position des raies Raman	Référence :
Imp ^a à l'équilibre S ^b : nc ^d C ^c O ₂ : 500°C 1h	4,5 (pH<6)	Mo site °Oh hautement distordue	995 et 854 cm ⁻¹ 1000 cm ⁻¹ et 861 cm ⁻¹ à l'état déshydraté	[67]
Imp ^a successive à sec S ^b : 120°C une nuit C ^c air: 450°C 4h	7	[Mo] < 2,8 Mo/nm ² entité site °Td isolée	925 cm ⁻¹	[89]
		2,8 < [Mo] < 6,2 Mo/nm ² polymolybdate adsorbée	960 cm ⁻¹	
		[Mo] ≥ 7,2 Mo/nm ² MoO ₃	820 cm ⁻¹	
Imp ^a à sec S ^b : 120°C une nuit C ^c air: 450°C 6h	5,8	Faible taux : Mo en site °Td Fort taux polymolybdate site °Oh	Etude DRX	[90]
Imp ^a à sec S ^b : nc ^d C ^c air: 450°C 2h	5	nc ^d	Formation de Zr(MoO ₄) ₂ .	[77]

^aImp=imprégnation. ^bS=séchage. ^cC=calcination. ^dnc=non communiqué. °Oh=site octaédrique. Td=site tétraédrique.

Les résultats obtenus sur ZrO₂ sont assez similaires à ceux qui sont obtenus pour TiO₂. L'interprétation des spectres Raman conduit à conclure à la présence de deux espèces suivant la teneur en molybdène présente sur le support. À faible taux, le molybdène est présent sous la forme d'une entité isolée en symétrie tétraédrique, et à fort taux, le molybdène est présent en symétrie octaédrique sous la forme d'un polymolybdate [89, 90]. Comme pour TiO₂ ou Al₂O₃, la position des raies Raman caractéristique du mode d'élongation des liaisons MoO_t (terminales) dépend du taux d'hydratation du catalyseur [67].

 VII.B Catalyseurs promus

Comme pour TiO₂, l'activité HDS par atome de Mo est plus importante sur ZrO₂ que sur Al₂O₃ [91] (toutes choses étant égales par ailleurs, elle reste plus faible sur ZrO₂ que sur TiO₂). Mais l'effet de promotion reste plus faible sur ZrO₂ que sur Al₂O₃, conduisant à des catalyseurs promus sur ZrO₂ moins actifs que leurs homologues sur Al₂O₃.

Breyse et al. [91] attribuent le faible effet de promotion à la sulfuration plus rapide du promoteur sur ZrO_2 que sur Al_2O_3 . Cette sulfuration plus rapide du promoteur conduirait à produire NiS et/ou Ni_2S_8 qui sont peu actifs en HDS.

Les catalyseurs préparés à partir de ZrO_2 présentent des propriétés très similaires à celles des catalyseurs préparés à partir de TiO_2 . Tout comme pour TiO_2 , les interprétations des phénomènes, intervenant au cours de la préparation des catalyseurs, restent soumises à discussion. Un approfondissement reste donc d'actualité.

VIII Effets de support

VIII.A Introduction et généralités

Bien que ce soit sur la phase active d'un catalyseur que se fait la réaction, le support n'est pas neutre. Il existe des interactions entre le support et le précurseur oxyde puis la phase active.

Il est possible de distinguer deux types d'effets de support :

- 1) L'effet direct : l'influence directe du support sur la phase active du catalyseur.
- 2) Les effets indirects : l'influence que le support a sur la genèse du précurseur oxyde et de la phase active conditionnant ainsi l'activité de la phase active.

D'une manière générale, les interactions qui ont lieu entre le précurseur oxyde et le support sont fortes pour les oxydes comme l'alumine, alors qu'elles sont relativement faibles pour des supports comme le charbon. La texture du support joue également un rôle sur la sulfuration et sur l'espèce en résultant [91]. Le support peut également influencer la longueur des cristaux de MoS_2 et leur empilement. Il peut également accélérer ou ralentir la vitesse de sulfuration.

De nombreux supports ont été étudiés. Dans le cadre de cette étude bibliographique, nous ne nous intéresserons qu'aux effets de support étudiés pour l'alumine et le dioxyde de titane. Nous nous attacherons à expliquer pourquoi l'activité HDS par atome de Mo de catalyseurs MoS_2/TiO_2 est plus importante que celle des catalyseurs MoS_2/Al_2O_3 . Les effets de promotion et de synergie ne seront pas étudiés en détail dans cette partie. Nous nous intéresserons donc principalement aux catalyseurs non promus.

La première partie renseigne sur les états de surface de TiO_2 et Al_2O_3 dans les conditions d'HDS. Ces résultats proviennent d'une étude théorique. La seconde partie traite de l'effet direct du support sur la phase active. La troisième partie résume les effets indirects. Finalement la dernière partie reprend les enseignements qui peuvent être tirés de la préparation d'oxydes mixtes sur les effets de support.

VIII.B États de surface de TiO_2 et Al_2O_3 dans les conditions d'HDS.

À l'aide de calculs DFT et d'une analyse thermodynamique, Arrouvel et al. [92, 93] étudient la morphologie et les états de surface de l'alumine gamma et de l'anatase en fonction de la température et de pression partielle en eau. Ils se sont intéressés également aux propriétés acido-basiques de ces supports. Les notations des auteurs sont reprises ici : μ_2-O (resp. μ_3-O) représente un oxygène deux fois (resp. trois fois) coordiné et Ti_{IV} (resp. Ti_V , Ti_{VI}) représente un atome de titane tétra- (resp. penta-, hexa-) coordiné.

Les différentes espèces de surface présentes en fonction de l'orientation cristallographique sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4. Nature des espèces de surface pour $600K < T < 700K$ et $P_{H_2O} = 1 \text{ bar}$ (\diamond) ; $P_{H_2O} = 0,01 \text{ bar}$ (\times) en fonction de l'orientation cristallographique dans les conditions d'HDS [92].

Nature du site	Type de l'espèce de surface	Plans (hkl) considérés			
		(001)	(100)	(110)	(101)
AL ^a	Ti _{V1}	-	$\diamond \times$	-	$\diamond \times$
AL ^a	Ti _V	$\diamond \times$	$\diamond \times$	\times	$\diamond \times$
AL ^a	Ti _{IV}	-	-	\times	-
SB ^b	$\mu_1\text{-OH}_2$	-	-	-	-
SB ^b	$\mu_1\text{-OH}$	$\diamond \times$	-	$\diamond \times$	-
SB ^b	$\mu_2\text{-OH}$	-	-	$\diamond \times$	-
BL ^c	$\mu_2\text{-O}$	$\diamond \times$	$\diamond \times$	$\diamond \times$	$\diamond \times$
BL ^c	$\mu_3\text{-O}$	$\diamond \times$	$\diamond \times$	-	$\diamond \times$

^a Acide de Lewis ; ^b Site de Brønsted ; ^c Base de Lewis

Ces résultats sont à mettre en relief avec ceux du tableau ci-dessous. En effet, toutes les orientations cristallographiques ne sont pas présentes dans les conditions d'HDS. Le tableau ci-dessous rassemble également la concentration en hydroxyle de surface suivant les conditions opératoires.

Tableau 5. Concentration en hydroxyle de surface ($\theta_{\text{tot}}^{\text{OH}}$ en OH/nm^2) pour l'anatase à équilibre et l'alumine gamma dans les conditions d'HDS [93].

Support	P_{H_2O}	T = 400 K		T = 600 K		T = 700 K	
		Morphologie ^a	$\theta_{\text{tot}}^{\text{OH}}$	Morphologie ^a	$\theta_{\text{H}}^{\text{O}}$	Morphologie ^a	$\theta_{\text{tot}}^{\text{OH}}$
TiO ₂	1 bar	(101) 98 % (001) 2 %	19,9	nc	0,3	(101) 98 % (001) 2 %	0,16
	0,01 bar	(001) 10 % (101) 90 %	0,7	nc	0,1	(001) 1 % (101) 99 %	0,05
Al ₂ O ₃	1 bar	(110) 80 % (100) 20 %	15,9 8,8	(110) 80 % (100) 20 %	7,1 7,1	(110) 80 % (100) 20 %	7,1 4,7

^a les morphologies sont données pour TiO₂ à l'équilibre, pour Al₂O₃ il s'agit de la morphologie métastable héritée du précurseur boehmite.

Pour résumé, dans les conditions HDS ($600K < T < 700K$; $P_{H_2O} < 0,01 \text{ bar}$; $P_{H_2S} \approx 1 \text{ bar}$; P_{H_2} jusqu'à 30 bar), la concentration en hydroxyle de surface est faible sur l'anatase (environ $0,1 \text{ OH}/\text{nm}^2$). Ces hydroxyles sont la contribution pratiquement exclusive de la face (001). Alors qu'au contraire, la concentration en hydroxyle de surface pour l'alumine gamma est significativement plus importante (environ $5 \text{ OH}/\text{nm}^2$) dans les mêmes conditions.

Arrouvel et al. ont également étudié les effets de la pression en H₂ et H₂S sur l'alumine et l'anatase [92]. Ils se sont plus particulièrement attachés à décrire les surfaces dans les conditions d'HDS. Le tableau ci-dessous reprend leurs résultats.

Tableau 6. Sites de surface de l'anatase et de l'alumine gamma sous condition HDS.

Support	Surface	Sites de Brønsted et de Lewis
anatase	(101)	Ti _V , Ti _{VI} , μ ₂ -O, μ ₃ -O
	(001)	Ti _V -μ ₂ -OH, Ti _V , μ ₂ -O, μ ₂ -S
γ-Al ₂ O ₃	(100)	Al _{IV} , Al _V , μ ₃ -O
	(110)	Al _{IV} -μ ₁ -OH, Al _V -μ ₁ -OH ₂ , (Al _{IV} , Al _V)-μ ₂ -OH, (Al _V , Al _V)-μ ₂ -OH, μ ₃ -OH ; Al _{IV} , Al _{VI} , μ ₂ -O, μ ₃ -O

Arrouvel et al. montrent que dans les conditions HDS l'anatase peut se sulfurer partiellement alors que γ-Al₂O₃ ne le peut pas. Cela provient de la plus grande sulfurabilité intrinsèque de TiO₂ par rapport à γ-Al₂O₃. Mais également de la réactivité particulière de la surface (001) de l'anatase envers H₂S qui conduit à la formation de μ₂-S avec les groupements OH. L'étude de l'adsorption de H₂ à la surface des deux supports révèle que son énergie d'adsorption est trop faible pour rivaliser avec H₂S et H₂O même à forte pression en H₂ (30 bars).

VIII.C Effets directs.

Les deux principaux effets directs proposés dans la littérature sont présentés dans cette partie. L'effet de promotion du titane est d'abord examiné. Vient ensuite l'effet de ligand chimique du support démontré à l'aide d'études théoriques.

VIII.C.1 Effet de promotion du Ti³⁺.

Wang et al. [84] ont montré que le TiO₂ peut se sulfurer partiellement. À 400°C les atomes de titane de la surface se sulfurent pour donner TiS₂, alors qu'il faut atteindre 500°C pour que ceux qui sont situés au cœur du matériau se sulfurent. Ils ont également montré qu'en présence d'H₂ à 400°C le TiS₂ (Ti⁴⁺) formé pouvait être réduit en TiS_{1,5} (Ti³⁺). Selon ces auteurs, c'est sur la vacance en sulfure de TiS_{1,5} que peut se faire la réaction d'HDS.

Wang et al. [76] comparent des catalyseurs non promus sur alumine et dioxyde de titane à partir d'étude du radio-isotope ³⁵S. Ils montrent que le soufre est légèrement plus labile et surtout beaucoup plus mobile pour MoS₂/TiO₂ que pour MoS₂/Al₂O₃ (le taux de relargage d'H₂S est deux fois plus important sur TiO₂ que sur Al₂O₃). Ils proposent que la promotion du titane se fasse par l'intermédiaire d'un contact entre une phase TiS₂ lacunaire et MoS₂. Cette jonction conduirait à réduire la force de la liaison Mo-S. Ils suggèrent que le TiO₂ se comporte comme un promoteur électronique de la phase MoS₂.

Pour Ishihara et al. [94], la surface du TiO₂ se sulfure et est en contact avec les feuillettes de MoS₂. Le contact entre une vacance en sulfure de TiS_{1,5} (Ti³⁺) et un feuillet de MoS₂ conduirait à une donation électronique de TiS_{1,5} vers MoS₂ affaiblissant les liaisons Mo-S et d'augmentant ainsi le nombre de sites actifs. Il y aurait ainsi la création d'une phase TiMoS très similaire à la phase CoMoS. Si les catalyseurs non promus sur TiO₂ sont plus actifs que les catalyseurs non promus sur Al₂O₃ ce serait donc dû à la présence d'un plus grand nombre de sites actifs. Pour les catalyseurs promus [95], la phase TiMoS limiterait l'effet de promotion par l'augmentation de la densité électronique sur le molybdène réduisant ainsi la mobilité des atomes de soufre pontant entre le cobalt et le molybdène.

Coulier et al. [85] et Ramirez et al. [96, 97] considèrent que le Ti³⁺ formé jouerait le rôle de promoteur, comme le cobalt ou le nickel, mais dans une moindre mesure. Dans le cas des catalyseurs promus, le promoteur remplacerait préférentiellement le Ti³⁺ sur les sites de

promotion. La compétition entre Ti^{3+} et le promoteur Co ou Ni rendrait alors la synergie (Ni)Co-Mo moins importante et expliquerait ainsi la plus faible activité des catalyseurs promus sur TiO_2 par rapport au (Ni)CoMo/ Al_2O_3 .

Liu et al. [86] ont, quant à eux, réalisé une étude théorique sur la forme rutille du TiO_2 montrant que le Ti^{3+} ne jouait pas un rôle direct dans l'HDS du thiophène, mais qu'il pouvait avoir un effet électronique sur la phase active.

Les études réalisées montrent que du Ti^{3+} est formé au cours de la sulfuration et qu'il joue certainement un rôle. Mais cette remarque ne semble pas suffisante pour expliquer toutes les observations expérimentales, en particulier elle ne permet pas d'expliquer la synergie Co – Mo plus faible qui est observée sur TiO_2 par rapport à Al_2O_3 .

VIII.C.2 Effet de ligand chimique du support.

Arrouvel et al. [98] ont étudié les effets des supports alumine gamma et TiO_2 (anatase) sur la stabilité thermodynamique d'agrégats Mo_6S_n ($n=10$ à 24) représentant la phase active MoS_2 . En condition d'HDS, l'effet de ligand chimique dépend de la taille de la particule de phase active.

Les particules de MoS_2 , dont la longueur du bord (*edge length*) est inférieure à 10 \AA sur l'alumine gamma et inférieure à 45 \AA sur l'anatase, interagissent fortement avec le support qui joue alors le rôle d'un « ligand » modifiant ainsi les propriétés chimiques des agrégats de Mo_6S_n . Dans le cas de l'anatase, l'effet de ligand chimique renforcé par la relation d'épitaxie existant entre le support et l'agrégat permet de la création d'agrégats plus déficients en soufre. Ces derniers se trouvent perpendiculaires ou inclinés par rapports à la surface de l'anatase. Ces différences entre les supports seraient à l'origine des différences d'activités observées en HDS.

Pour les particules de MoS_2 dont la longueur du bord (*edge length*) est supérieure à 10 \AA sur l'alumine gamma et supérieure à 45 \AA sur l'anatase, l'effet de ligand chimique disparaît et il est remplacé par un effet de ligand physique contrôlé par les interactions de Van der Waals ou les liaisons H. Dans ce cas, les agrégats sont adsorbés parallèlement à la surface du support.

Cette étude théorique montre donc que les petits agrégats sont sensibles au support sur lequel ils sont déposés, alors que les grands le sont beaucoup moins.

VIII.D Effets indirects.

Chacune des interprétations fournies dans la littérature pour expliquer les différences entre alumine et dioxyde de titane est présentée dans cette partie. L'influence sur la dispersion est d'abord examinée, vient ensuite l'influence sur la sulfuration et les différences de morphologie et d'orientation. La dernière partie traite en détail de publications dans lesquelles les auteurs considèrent que les différences observées ne proviennent pas d'effets de support.

VIII.D.1 Différence de dispersion de la phase active.

Pour Leliveld al. [68, 81] les différences observées entre les catalyseurs viennent d'une plus petite taille des particules de MoS_2 pour Mo/ TiO_2 par rapport à Mo/ Al_2O_3 (cette petite taille étant elle même due à une plus faible interaction Mo- TiO_2 que Mo- Al_2O_3). À l'aide d'une étude EXAFS, ils montrent que pour les deux supports, le molybdène se trouve dans un environnement octaédrique hautement distordu (la distance Mo-O variant de $1,71 \text{ \AA}$ à $1,94 \text{ \AA}$). À l'aide de cette technique, ils supposent la présence de liaisons Mo-O-X (X= Al ou Ti). Selon les auteurs, les clusters oxomolybdéniques des précurseurs oxydes sont plus gros

sur TiO_2 que sur Al_2O_3 . Cette plus grosse taille leur permettrait d'être plus facilement sulfurables et conduirait ainsi à former des particules de MoS_2 plus petites. Les différences observées à l'état sulfuré viendraient d'une croissance différente de MoS_2 sur les supports : la croissance de MoS_2 sur TiO_2 se ferait le long de la surface, alors que sur Al_2O_3 elle se ferait dans toutes les directions. Finalement la dispersion de MoS_2 serait très importante sur TiO_2 .

VIII.D.2 *Influence de la sulfuration du Mo ou du Co.*

Okamoto et al. [64] montrent par XPS que le molybdène présent sur TiO_2 se sulfure plus facilement que le molybdène présent sur alumine. Ils attribuent ceci à la sulfurabilité plus grande de la liaison Mo-O-Ti par rapport à la liaison Mo-O-Al. La réaction d'HDS se ferait sur 2 sites adjacents de nature différente. Par des mesures d'adsorption de la molécule sonde NO, ils démontrent que $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ présente plus de sites actifs que $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ils en concluent que les différences observées en HDS proviennent de différences présentes à l'état sulfuré lié à une sulfurabilité différente du précurseur oxyde : le molybdène se sulfure plus facilement et conduit à d'avantage de sites actifs sur TiO_2 que sur Al_2O_3 .

D'autre part, Shimada et al. [73] remarquent, en étudiant des catalyseurs Mo/ TiO_2 et Mo/ Al_2O_3 , que même si de grandes différences sont observées pour les propriétés ou la structure des précurseurs oxydes, ces différences deviennent plus faibles et moins significatives après la sulfuration. Les conclusions déduites d'observation à l'état sulfuré seraient donc à considérer avec précaution.

Leliveld et al. [81] ont également mis en évidence des différences de sulfurabilité à l'aide d'une étude EXAFS. Leurs résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7. Résumé de l'étude de la sulfuration faite par Leliveld [81].

Alumine	Dioxyde de titane
Sulfuration à une température légèrement supérieure à la température ambiante : formation de monomères et dimères de molybdène sulfuré contenant des ligands disulfures 175°C < Température < 250°C formation de monomères T > 250°C les monomères s'agrègent en grosses particules de MoS_2	Sulfuration dès la température ambiante 250 °C < Température < 350 °C formation de monomères de sulfure qui s'agrègent. Pas de formation de dimère.
Ajout de cobalt	
Augmente le taux de sulfuration	Diminue le taux de sulfuration

Selon Leliveld, les particules de MoS_2 sont bien mieux dispersées sur TiO_2 que sur Al_2O_3 . Cette différence peut expliquer les résultats obtenus pour les catalyseurs non promus, mais elle ne peut pas expliquer directement pourquoi il y a une plus faible synergie sur TiO_2 que sur Al_2O_3 .

VIII.D.3 *Orientation et morphologie de MoS_2 .*

Shimada et al. [87] présentent dans une revue l'ensemble des études qui ont été faites sur la morphologie et l'orientation des cristaux de MoS_2 sur différents supports concernant la relation activité et morphologie/orientation des cristallites de MoS_2 . L'étude a été faite par microscopie à balayage et par microscopie en transmission.

Les résultats sont discutés sur la base du modèle « rim-edge ». La morphologie et l'orientation des cristaux de MoS_2 dépendent de la face cristallographique avec laquelle ils

sont en contact : le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus dans le cas de l'alumine γ .

Tableau 8. Résumé des résultats obtenus dans le cas d'une sulfuration à 500°C [87]

Face du support exposée	Morphologie	Orientation
(111) γ Al ₂ O ₃	Empilement multicouche de MoS ₂ .	Liaison par la surface (<i>basal bonded</i>)
(110) γ Al ₂ O ₃	Empilement monocouche de MoS ₂ .	Liaison par la surface (<i>basal bonded</i>)
(100) γ Al ₂ O ₃	Empilement à 1,1 couche de MoS ₂ en moyenne.	Liaison par les arêtes (<i>edge bonded</i>)
Al ₂ O ₃ amorphe	Empilement à 1,5 couche de MoS ₂ en moyenne.	Liaison par les arêtes et la surface. (<i>edge + basal bonded</i>)

Cette étude montre qu'il existe une intime relation (Shimada propose l'existence d'une relation d'épitaxie entre l'alumine et MoS₂) entre la phase cristallographique sur laquelle se forme MoS₂, et la morphologie et l'orientation des cristaux formés.

L'étude faite sur TiO₂ montre que les catalyseurs à empilement multiple possèdent une meilleure activité intrinsèque que ceux qui sont à simple empilement. Ces résultats concordent avec la comparaison entre CoMoS(I) et le CoMoS(II). Le CoMoS(II), à empilement multicouche, possède une meilleure activité intrinsèque que le CoMoS(I) qui lui est monofeuillet. Cette différence s'explique par la plus faible interaction qui existe entre la phase active et le support dans le cas du CoMoS(II) multicouche.

Par ailleurs, contrairement à l'alumine, avec le TiO₂ apparaissent des agrégats de MoS₂ liés par les arêtes (*edge bonded*). C'est cette orientation particulière qui serait à l'origine de la plus grande activité hydrogénante observée sur TiO₂ par rapport à Al₂O₃.

Araki et al. [88] ont par ailleurs étudié l'influence des paramètres (température et atmosphère) de calcination et de sulfuration. Ils montrent en particulier qu'il y a formation d'agrégats de MoS₂ liés par les arêtes (*edge bonded*) lorsque le catalyseur est sulfuré sous H₂S/N₂ à 300°C et 400°C. Lorsque le catalyseur est sulfuré à 500°C, il y a formation de cluster de MoS₂ fortement agrégés et liés par la surface de base (*basal bonded*). Les tests d'hydrogénation faits sur ces catalyseurs sulfurés à 300°C montrent que les cristaux de MoS₂ liés par les arêtes (sulfuration sous H₂S/N₂) sont plus actifs que ceux qui sont liés par la surface (sulfuration sous H₂S/H₂), bien que les sites superficiels, dosés par le NO, soient légèrement moins nombreux sur les catalyseurs sulfurés sous N₂ que sur les catalyseurs sulfurés sous H₂.

Nous avons donc examiné, comment dans la littérature, les auteurs interprètent les effets de support. Dans la partie suivante, nous nous intéresserons aux auteurs qui attribuent les différences observées à la méthode de préparation plus qu'au support, les deux étant cependant en relation.

VIII.D.4 Effets de préparation

Ji et al. [77] préparent des catalyseurs par imprégnations successives avec sulfuration intermédiaire pour éviter que le promoteur influence la taille, la morphologie des cristallites ou leur dispersion. Cette étude leur permet de faire une étude des propriétés de promotions intrinsèques. En se plaçant à 9 % en masse de Mo, ils évitent les trop fortes teneurs, qui sont favorables à la formation de MoO₃, ainsi que les trop faibles teneurs, pour ne pas former du MoO₄²⁻ adsorbé difficilement sulfurable.

Le tableau ci-dessous rassemble quelques-uns des résultats qu'ils ont obtenus en HDS du thiophène à pression atmosphérique.

Tableau 9. Résumé des résultats de Ji et al. [77].

Support	Espèces déposés	Activité * 10 ⁻⁸ mol g ⁻¹ s ⁻¹ HDS du thiophène	dMo ^a atome de Mo/nm ²	Synergie ^a	Synergie obtenue par Ramirez [78] à dMo=2,5
Al ₂ O ₃	Mo	12,1	3,8	11	8
	CoMo	135,4			
TiO ₂	Mo	37	4	3	3
	CoMo	122			
ZrO ₂	Mo	26	2,8	3	-
	CoMo	85			

^a grandeurs adaptées de la publication de Ji et al. [77].

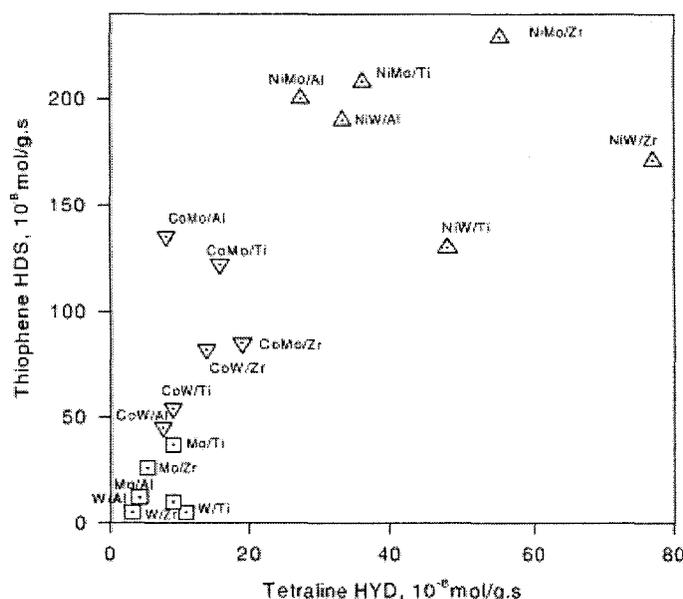


Figure 6. Carte des activités HDS HYD des catalyseurs étudiés par Ji et al. [77]

En disposant sur un même graphique (figure ci-dessus) l'activité HDS et l'activité HYD d'une série de catalyseurs CoMo, NiMo, CoW et NiW sur Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂, ils en déduisent que les performances catalytiques dépendent principalement du promoteur lorsque les techniques de préparation sont les mêmes et que les interactions complexes à l'état oxyde sont évitées. Selon eux les effets de support décrits dans la littérature sont dus aux évolutions des précurseurs oxydes plutôt qu'aux phases sulfures. Mais pour un promoteur donné, ils n'expliquent pas les différences observées entre les différents supports. Ils ne s'intéressent pas non plus à la synergie Co-Mo.

Les différences de synergie Co-Mo obtenues sur Al₂O₃ pour Ji [77] et pour Ramirez [78] peuvent provenir soit des différences de dMo (en effet Ramirez a montré que la synergie augmente quand la dMo augmente [78]) soit de la méthode d'imprégnation : il s'agit d'imprégnations successives pour Ji alors que Ramirez a utilisé une co-imprégnation.

Okamoto et al. [99] préparent des catalyseurs promus en exposant des catalyseurs non promus sulfurés à des vapeurs de Co(CO)₃NO. Ils sulfurent à nouveau les catalyseurs ainsi obtenus. Sur la base de résultats XPS, du dosage des sites superficiels par NO et d'une relation linéaire entre Co/Mo et NO/Mo, ils concluent que le cobalt interagit avec MoS₂ pour former la phase CoMoS. Pour les supports Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂ une relation linéaire est obtenue entre l'activité HDS du thiophène et le pourcentage de cobalt. Ils en déduisent qu'il n'y a pas d'effet de support en termes « d'activité spécifique de la phase CoMoS pour ces catalyseurs ». L'introduction du promoteur sous forme gaz permet donc de s'affranchir des effets indésirables de préparation. Ce qui n'est pas le cas lors de co-imprégnations où le Co

interagit avec le support. Ce dernier pourrait expliquer la plus faible promotion du Co dans le cas du support TiO_2 .

Van Veen et al. [13] ont également obtenu une relation linéaire entre l'activité HDS du thiophène et le pourcentage massique de Co. Ils travaillaient alors sur l'alumine et la pente de la droite obtenue variait suivant la technique de préparation employée.

VIII.E L'enseignement des oxydes mixtes.

Dans cette partie, nous examinerons quels enseignements peuvent être tirés de l'étude des oxydes mixtes sur les effets de support. Les interprétations peuvent être classées comme dans la partie précédente.

Ramirez et al. [80] étudient des oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparés par coprécipitation. Selon eux, la présence de TiO_2 affecte l'acidité du support. Dans l'oxyde mixte, il n'y aurait pas de sites de Lewis mais seulement des sites de Bronsted. C'est cette modification de l'acidité du support qui affecte la dispersion du molybdène à l'étape d'imprégnation et qui jouerait également sur la réactivité des sites acides MoS_2 .

Pour Reardon et al. [83] les différences d'activités HDS observées entre $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ proviennent de la réaction privilégiée du molybdène avec les OH de type I de l'alumine (OH associés à un aluminium tétraédriquement coordonné). Cette réaction formerait alors du MoO_4^{2-} qui est difficilement sulfurable. Ils proposent alors de faire réagir les OH de type I avec de l'isopropoxyde de titane pour former du dioxyde de titane sur ces sites.

Yoshinaka et al. [82] préparent des supports de catalyseurs en déposant du TiO_2 à la surface d'une alumine gamma par CVD. Ils montrent par XPS la plus forte réductibilité du molybdène sur TiO_2 et sur $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ par rapport à Al_2O_3 . Plus la teneur en TiO_2 est importante sur $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et plus le molybdène est réductible. C'est donc la présence de TiO_2 qui induit la plus grande sulfurabilité du molybdène. Ils suggèrent également que le TiO_2 influence l'activité hydrogénante du catalyseur (la présence de titane permet une meilleure hydrogénation des cycles aromatiques rendant ainsi le catalyseur plus actif en HDS par la voie hydrogénante).

Saïh et al. [100] préparent également des oxydes mixtes en déposant du TiO_2 par CVD sur Al_2O_3 . Ils trouvent, pour $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, une activité intermédiaire entre le $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ (le plus actif) et $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ils attribuent les différences observées à la plus grande réductibilité du Mo sur $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ par rapport à Al_2O_3 .

Dans une revue, Dhar et al. [101] résument l'ensemble des résultats de la littérature qui concernent les oxydes mixtes. Il apparaît que la présence de TiO_2 sur Al_2O_3 rend les catalyseurs plus actifs. Ce serait la présence de TiO_2 qui rendrait le molybdène plus facilement sulfurable. Dhar et al. remarquent également que les résultats des tests catalytiques dépendent du mode de préparation des oxydes mixtes (suivant qu'il s'agisse d'une coprécipitation ou d'un greffage, les catalyseurs sont plus ou moins actifs).

VIII.F Conclusion.

Les raisons expliquant les différences suivant les supports sont loin de faire l'unanimité dans la littérature. Deux théories majeures s'affrontent :

Certains auteurs pensent que le support a un effet direct sur les propriétés de la phase active. Cet effet proviendrait d'un effet électronique (le soufre de MoS_2 serait plus labile dans le cas d'un support TiO_2), ou il s'agirait du Ti^{3+} qui jouerait le rôle de promoteur.

D'autres pensent que le support a un effet indirect au travers de la préparation du précurseur oxyde. Cet effet se traduirait par des différences sur la dispersion, la taille des cristallites de MoS_2 ou encore sur la morphologie et/ou l'orientation des cristaux de MoS_2 . Des effets sur la sulfuration sont également évoqués. Une étude de la genèse des phases

actives sur TiO_2 et ZrO_2 et de la genèse des précurseurs oxydes permettrait de mieux comprendre l'absence d'effet de promotion sur ces supports.

Les catalyseurs sur TiO_2 et sur ZrO_2 présentent des propriétés intéressantes. Mais ces supports présentent le plus souvent des faibles volumes poreux et des faibles surfaces spécifiques. Les propriétés mécaniques de ces supports sont d'autre part moins bonnes que celle de l'alumine. Aussi pour éviter ces inconvénients mais pour garder les avantages de ces supports, il est envisageable de préparer des HPA à base de Mo, Co et/ou Ti, Zr et de les déposer sur alumine. L'intérêt est d'avoir les éléments intéressants dans une même entité tout en gardant les avantages de l'alumine. Dans la partie suivante, nous nous sommes intéressés aux synthèses d'HPA à base de ces éléments.

IX Hétéropolyanions à base de Mo Co et Ti (Zr).

IX.A Introduction

L'objectif de cette partie est de présenter l'ensemble des synthèses des composés à base de Mo et Ti ou de Mo et Zr. Une attention toute particulière a été portée aux hétéropolycomposés (HPC), mais les synthèses d'autres types de composés ont également été examinées (composés organométalliques).

Dans la première partie des synthèses directes d'HPC sont présentées. Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un composé organométallique à base de Mo et Ti. Enfin la dernière partie rassemble l'ensemble des synthèses que nous nous proposons d'essayer.

IX.B Synthèse directe d'HPC.

Liberti et al. [102, 103] sont pratiquement les premiers à proposer une synthèse d'HPC à base de titane et molybdène. Selon eux il s'agirait d'une entité de type Keggin. Le mode opératoire qu'ils proposent est peu détaillé: les quantités de produit employées ne sont pas précisément fournies (ni même les valeurs du pH). De plus, aucune caractérisation précise n'est faite.

D'après Liberti, l'entité « $\text{TiMo}_{12}\text{O}_{40}$ » serait obtenue par réaction du HMA (HeptaMolybdate d'Ammonium) avec le $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ en milieu aqueux acidifié par HCl et HNO_3 (ni le pH ni les quantités d'acide ne sont exactement précisés). Les auteurs ont travaillé dans un creuset en platine pour préparer le $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, mais ils ne précisent pas le type de verrerie utilisée ensuite. Le produit de la réaction est jaune or et il est précipité à l'aide d'une solution de NH_4Cl . Le précipité est ensuite lavé avec une solution aqueuse saturée en NH_4Cl puis il est lavé à l'éthanol et séché à l'air. L'utilisation d'un précurseur de titane à base de fluor impose d'utiliser des récipients en TEFLON ou de la verrerie recouverte d'un métal noble comme du platine. En effet, les composés à base de fluor ont tendance à se décomposer en milieu aqueux et à former de l'acide fluorhydrique qui dissout le verre.

Liberti et al. présentent également la synthèse d'un HPA du type « $\text{ZrMo}_{12}\text{O}_{40}$ » qui est préparé en suivant exactement le même mode opératoire que son homologue à base de titane. Le précurseur de zirconium utilisé est dans ce cas un fluoro zirconate d'ammonium.

Shakhova et al. [104] reprennent ensuite cette étude en 1962 en faisant varier le ratio Ti/Mo et en étudiant l'absorbance de la solution obtenue. Ils trouvent que l'espèce la plus stable est obtenue avec le ratio Ti/Mo = 60, mais que pour Ti/Mo = 16 la solution absorbe le plus. Le mode opératoire utilisé est le même que celui de Liberti, et ils proposent une variante à la synthèse : au lieu de faire précipiter l'espèce formée à l'aide de NH_4Cl , ils acidifient le milieu (pour protoner l'HPC formé) et ils l'extraient ensuite à l'aide de diéthyl éther.

Tout comme Liberti, Shakhova et al [105] proposent également une synthèse pour l'HPA de type « $\text{ZrMo}_{12}\text{O}_{40}$ ». Cette synthèse est similaire à celle présentée pour le « $\text{TiMo}_{12}\text{O}_{40}$ » en remplaçant le fluoro titanate d'ammonium par du fluoro zirconate d'ammonium.

Ripan et al. [106] présentent la synthèse d'un HPA de type « PTiMo_{12} », plus précisément ils considèrent une espèce P:Ti:Mo préparée avec le ratio 1:1:12, ils ne

précisent pas sa nature exacte. Ce dernier serait obtenu à température ambiante en mélangeant MoO_4^{2-} avec PO_4^{3-} et $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ à $\text{pH}=1,5$. Le composé ensuite obtenu serait ensuite précipité à l'aide d'un sel de cobalt du type $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. La synthèse présentée par ces auteurs est relativement bien détaillée, mais elle n'est jamais citée dans la littérature plus récente.

Shkaravskii et al. [107] présentent l'étude d'un HPA du type « PZrMo_{12} » qui se formerait à $\text{pH} < 2$, et d'un HPA du type « $\text{P}_{3/2}\text{Zr}$ » qui se formerait à $\text{pH} = 4$. D'après ces auteurs l'espèce « $\text{PZrMo}_{12}\text{O}_{40}$ » se formerait plus rapidement que « $\text{PTiMo}_{12}\text{O}_{40}$ » en passant par une espèce intermédiaire. « $\text{PTiMo}_{12}\text{O}_{40}$ » se formerait directement. L'espèce perdrait directement quatre protons en solution et serait neutralisée par 12,8 équivalents de base.

Maksinov et al. [108] synthétisent des HPC du type $\text{PM}_{11}(\text{TiO}_2)\text{O}_{39}^{5-}$ ($M = \text{Mo}$ ou W) en faisant réagir $\text{PM}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ avec $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ puis H_2O_2 . Le composé obtenu est ensuite précipité à l'aide d'un sel de césium ou de Me_4N^+ . Ces HPA, caractérisés par IR et RMN, présentent un groupement peroxy coordonné avec un atome de titane. L'espèce à base de tungstène serait plus stable que son homologue à base de molybdène.

Les synthèses présentées dans cette partie sont assez anciennes et elles ne sont pratiquement jamais citées dans la littérature récente. Elles sont donc à considérer avec beaucoup de précaution. L'expérience acquise au laboratoire dans le domaine des hétéropolymolybdates nous conduit à penser que ces synthèses ne sont pas reproductibles. Il a été décidé de ne pas les reprendre.

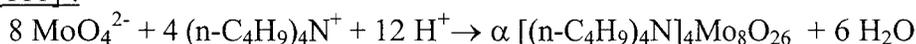
IX.C Composé organométallique.

Alors que la littérature des années 50 aux années 80 est relativement abondante sur les HPA à base de Ti et Mo, celle des années 80 à nos jours est plutôt muette.

Malgré tout Klemperer et al. [109, 110] proposent la synthèse d'un composé organométallique à base de molybdène et de titane.

Cette synthèse nécessite trois étapes :

1^{ère} étape [111] :



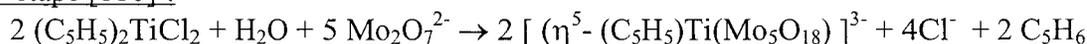
Le produit obtenu est ensuite recristallisé dans CH_3CN puis il est séché sous vide.

2^{ème} étape [110] :



Le solvant utilisé pour cette réaction est CH_2Cl_2 . Le produit est également lavé à l'acétone et au diéthyl éther.

3^{ème} étape [110] :



Dans cette dernière étape aussi le solvant utilisé est le dichlorométhane. Le produit est lavé au toluène et au diéthyl éther.

Les étapes deux et trois doivent être réalisées dans un milieu rigoureusement anhydre. À cet effet les solvants sont distillés deux fois. Les modes opératoires présentés dans la littérature semblent fiables et reproductibles et sont bien détaillés. La difficulté de préparation est de travailler dans des conditions anhydres ; les produits des deuxièmes et troisièmes étapes

s'hydrolysant rapidement en présence d'eau. Il est donc peu envisageable d'utiliser ces composés pour la préparation de catalyseurs d'HDS.

La littérature récente est peu abondante sur les composés à base de titane et de molybdène, alors qu'elle est pléthorique sur les composés à base de tungstène et de titane.

IX.D Les composés à base de tungstène et de titane.

Bien que les composés à base de tungstène sortent du cadre de notre étude, il est cependant intéressant de faire le point sur l'ensemble des composés synthétisables. L'ensemble de ces composés dont la synthèse est disponible dans la littérature récente est présenté dans le tableau ci-dessous. Ces publications sortent du cadre de l'étude, elles n'ont donc pas été présentées en détail.

Tableau 10: les HPA à base de tungstène et de titane principalement.

Hétéropoly anion	Référence
$K_7[Ti^{IV}W_{11}-BO_{40}]$ et $K_6[V^V Ti^{IV}W_{10}PO_{40}]$	[112]
$K_4H_2CoW_{12}O_{40} \cdot 2TiO_2 \cdot 9H_2O$	[113]
Stabilisation de Ti^{IV} aqueux avec $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$	[114]
$K_5M^{II}[Ti_2W_{10}PO_{40}] \cdot xH_2O$ avec $M^{II} = Cu$ ou Mn $K_7[Ti_2W_{10}PO_{40}] \cdot 6H_2O$	[115]
$\alpha [P_2W_{15}O_{62}M_3]^{12-}$ avec $M = Ti$ ou Zr	[116]
α et $\beta [SiW_9Ti_3O_{40}]^{10-}$	[117]
$\alpha [P_2W_{15}O_{62}Ti_3]^{12-}$	[118]
α et $\beta [SiW_{18}Ti_6O_{77}]^{14-}$	[119]
α et $\beta [Si_2W_{18}Zr_3O_{71}H_3]^{11-}$	[120]
$\alpha [(\eta^5-C_5H_5)TiPW_{11}O_{39}]^{4-}$	[121]
$\alpha K_7[GaW_{11}(TiO_2)O_{39}] \cdot 11H_2O$	[122]

IX.E Nouvelles voies de synthèses directes d'HPA supporté.

L'expérience acquise au laboratoire dans le domaine des divers hétéropolyomolybdates nous a conduit à envisager de nouvelles voies de synthèse. Elles se font sur un dérivé de l'HPA de Keggin (l'HPA pouvant être réduit ou non). Les synthèses sont présentées de la plus simple à la plus difficile, elles sont classées suivant le précurseur d'HPA qui sera utilisé.

IX.E.1 Précurseur d'HPA : $H_3PMo_{12}O_{40}$: Réduction/substitution directe.

Il est envisageable de réduire directement $H_3PMo_{12}O_{40}$ par du titane métallique ou du Ti^{3+} . Le mélange obtenu sera ensuite déposé sur l'alumine.

Le problème principal à résoudre est d'éliminer la couche de passivation du titane pour permettre la réaction d'oxydoréduction.

IX.E.2 Précurseur d'HPA : $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ Réduction puis substitution.

Il convient d'abord de préparer le $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ en échangeant les protons de $H_3PMo_{12}O_{40}$ par des ions Co^{2+} . Il faut ensuite réduire de $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ par du cobalt métallique pour former du $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$. Le $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ est finalement mis à réagir avec xTi^{4+} ($x \leq 2$) pour échanger un ou deux Mo par un ou deux Ti.

Il faut résoudre le problème de la source de Ti : $TiCl_4$ n'est stable qu'en milieu acide concentré (pH=1), alors que $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ n'est stable qu'à pH=4~5. De plus, le chlore présent dans la solution devra être éliminé. Il faut donc trouver une source de Ti stable en milieu aqueux à pH=4~5 sans contre ion chlore si possible. La préparation d'un oxalate de titane est envisagée. Cette entité sera ensuite déposée sur le support alumine.

Afin d'éviter une hypothétique décomposition lors de l'introduction du titane ou du dépôt sur le support nous nous proposons de procéder d'abord au dépôt de $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ (cet HPA est stable sur l'alumine) préalablement à l'échange.

IX.E.3 Précurseur d'HPA : $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ réduction/substitution.

Synthèse de $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ comme présenté précédemment. Il faut d'abord réduire en solution le $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ à l'aide de titane métallique ou de Ti^{3+} . Le mélange obtenu est ensuite déposé sur l'alumine. Comme précédemment, il faut retirer la couche de passivation du titane métallique ou trouver une source de titane bien adaptée (i.e. qui soit stable dans la même zone de pH que le $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$).

IX.F Conclusion

Dans cette partie, nous avons fait le point sur l'ensemble des HPA à base de titane (ou de zircon) et de molybdène (ou de tungstène) pouvant exister ainsi que sur leur synthèse. Les publications les plus anciennes proposent des synthèses directes d'HPA, mais elles ne laissent pas de trace dans la littérature plus récente. Ces synthèses ne seront pas essayées compte tenu de leur faible fiabilité, nous donnons donc la priorité aux méthodes de préparation décrites dans la partie : nouvelles voies de synthèses directes d'HPA.

Dans la littérature « contemporaine » (celle des années 80 à nos jours) il n'y a aucune synthèse d'HPA proposée. Seules apparaissent les synthèses d'un composé organométallique. Les données sur les composés à base de molybdène sont restreintes alors que celles concernant ceux à base tungstène sont nombreuses. Cependant la préparation de ces dernières conduirait à une réorientation du sujet avec la nécessité de refaire les études sur les catalyseurs à bases de W sur TiO_2 ou ZrO_2 qui ne sont pas très développées.

X Objectifs de la thèse.

Au cours de l'examen de la littérature, trois points nous ont apparu particulièrement remarquables :

I) Il apparaît que la synergie Co-Mo est deux fois plus faible sur TiO_2 que sur Al_2O_3 . Aucune publication ne nous a paru satisfaisante pour expliquer ce constat expérimental. Suivant les auteurs, il s'agirait d'un effet direct du support sur la phase active et/ou d'un effet indirect de la préparation. Aussi étudierons-nous le dépôt de l'hétéropolycomposé $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ sur les supports Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 . Cet HPA permet de préparer des catalyseurs bien plus actifs que les références sur alumine. En déposant cet HPA sur TiO_2 et sur ZrO_2 , nous espérons transposer sur ces supports la bonne activité obtenue sur alumine. L'objectif est également de montrer que la synergie et donc l'activité HDS sont améliorables si les interactions entre le promoteur et le molybdène sont conservées lors du dépôt.

II) Les catalyseurs non promus sur TiO_2 sont plus actifs que leurs homologues sur Al_2O_3 . Pour conserver les avantages du TiO_2 en s'affranchissant des problèmes que pose ce support (faible surface spécifique, et faible volume poreux), nous préparerons des HPA à base de Mo, Co et Ti et nous les déposerons sur alumine. Nous espérons ainsi conserver à la fois les effets bénéfiques des non promus sur TiO_2 et la bonne promotion des catalyseurs promus sur alumine. Compte tenu de l'absence de la littérature de synthèse satisfaisante d'HPA à base de Ti, Mo et Co, il nous est d'abord nécessaire de préparer et de caractériser un nouvel HPA.

III) Afin de vérifier si la faible synergie Co-Mo est due à des effets directs plutôt qu'à des effets de préparation, nous modifierons la surface de TiO_2 afin de la recouvrir d'alumine. Si le bon effet de promotion obtenu sur l'alumine avec l'hétéropolycomposé $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ vient d'un effet particulier de l'alumine sur la phase active, alors le dépôt de cet HPA sur des supports TiO_2 aluminé devrait conduire à des catalyseurs bien plus actifs que les catalyseurs préparés sur TiO_2 directement.

XI Références bibliographiques.

1. Breysse, M., J.L. Portefaix, and M. Vrinat, *Support effects on hydrotreating catalysts*. Catalysis Today, 1991. **10**(4): p. 489-505.
2. Payen, E., J. Grimblot, and S. Kasztelan, *Study of oxidic and reduced alumina-supported molybdate and heptamolybdate species by in situ laser Raman spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(27): p. 6642-8.
3. Kasztelan, S., et al., *Preparation of cobalt/molybdenum/g-alumina and nickel/molybdenum/g-alumina catalysts by pH regulation of molybdenum solution. Characterization of supported species and hydrogenation activities*. Applied Catalysis, 1983. **7**(1): p. 91-112.
4. Li, C.P. and D.M. Hercules, *A surface spectroscopic study of sulfided molybdena-alumina catalysts*. Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(3): p. 456-64.
5. Okamoto, Y., et al., *A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena-alumina catalyst. Part 4. Preparation parameters and impact index*. Applied Catalysis, A: General, 1998. **170**(2): p. 359-379.
6. Okamoto, Y., et al., *A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. Preparation of a molybdena-alumina catalyst. Part 3. Drying process*. Applied Catalysis, A: General, 1998. **170**(2): p. 343-357.
7. Okamoto, Y., et al., *A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena-alumina catalyst. Part 2. Volume of an impregnation solution*. Applied Catalysis, A: General, 1998. **170**(2): p. 329-342.
8. Okamoto, Y., et al., *A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena-alumina catalyst. Part 1. Surface area of alumina*. Applied Catalysis, A: General, 1998. **170**(2): p. 315-328.
9. Payen, E., et al., *X-ray photoelectron and Raman spectroscopies. Comparative studies of supported molybdenum cobalt and cobalt molybdenum catalysts*. Spectroscopy Letters, 1978. **11**(12): p. 997-1011.
10. Moretti, G., et al., *Catalytic activity of molybdena/alumina catalysts for the hydrogen-deuterium equilibration at low temperature*. Gazzetta Chimica Italiana, 1983. **113**(9-10): p. 587-94.
11. Caceres, C.V., et al., *Influence of the preparation conditions on the surface properties of HDS catalysts*. Applied Catalysis, 1984. **10**(3): p. 333-46.
12. Wivel, C., et al., *Moessbauer emission studies of calcined cobalt-molybdenum/alumina catalysts: catalytic significance of cobalt precursors*. Journal of Catalysis, 1984. **87**(2): p. 497-513.
13. Van Veen, J.A.R., et al., *A cobalt-57 Moessbauer emission spectrometric study of some supported cobalt-molybdenum hydrodesulfurization catalysts*. Journal of Catalysis, 1992. **133**(1): p. 112-23.
14. Topsoe, N.-Y. and H. Topsoe, *Adsorption studies on hydrodesulfurization catalysts : I. Infrared and volumetric study of NO adsorption on alumina-supported Co, Mo, and Co-Mo catalysts in their calcined state*. Journal of Catalysis, 1982. **75**(2): p. 354-374.
15. Rob van Veen, J.A., et al., *A real support effect on the activity of fully sulfided cobalt molybdenum sulfide (CoMoS) for the hydrodesulfurization of thiophene*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1987(22): p. 1684-6.
16. Grimblot, J., *Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS₂ supported hydroprocessing catalysts*. Catalysis Today, 1998. **41**(1-3): p. 111-128.
17. Brito, J.L. and J. Laine, *Reducibility of nickel-molybdenum/alumina catalysts: a TPR study*. Journal of Catalysis, 1993. **139**(2): p. 540-50.
18. Jian, M. and R. Prins, *Preparation of uniformly dispersed MoP/Al₂O₃ catalysts*. Bulletin des Societes Chimiques Belges, 1995. **104**(4-5): p. 231-6.
19. Bouwens, S.M.A.M., et al., *Influence of phosphorus on the structure and hydrodesulfurization activity of sulfided cobalt and cobalt-molybdenum catalysts supported on carbon and alumina*. Journal of Catalysis, 1991. **128**(2): p. 559-68.
20. Bouwens, S.M.A.M., et al., *Phosphorus poisoning of molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalysts supported on carbon and alumina*. Journal of Catalysis, 1988. **112**(2): p. 401-10.
21. Van Veen, J.A.R., et al., *Chemistry of phosphomolybdate adsorption on alumina surfaces. 2. The molybdate/phosphated alumina and phosphomolybdate/alumina systems*. Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(13): p. 5282-5.
22. Griboval, A., et al., *Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropoly compounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co-Mo-P co-impregnation*. Catalysis Today, 1998. **45**(1-4): p. 277-283.
23. Griboval, A., *Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P(Si) préparation de catalyseurs d'hydrotraitements supportés sur alumine*. 1998, Université des Sciences et technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq. p. 172.

24. Kraus, H. and R. Prins, *Composition of impregnation solutions and wet impregnated Mo-P/g-Al₂O₃ catalysts as investigated by P and ⁹⁵Mo NMR*. Journal of Catalysis, 1996. **164**(2): p. 251-259.
25. Clark, P.A. and S.T. Oyama, *Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts*. Journal of Catalysis, 2003. **218**(1): p. 78-87.
26. Griboval, A., et al., *Hydrotreatment Catalysts Prepared with Heteropolycompound: Characterisation of the Oxidic Precursors*. Journal of Catalysis, 1999. **188**(1): p. 102-110.
27. Wang, L. and W.K. Hall, *On the genesis of molybdena-alumina catalyst*. Journal of Catalysis, 1980. **66**(1): p. 251-5.
28. Lycourghiotis, A., *Preparation of supported catalysts by equilibrium deposition-filtration*. Studies in Surface Science and Catalysis, 1995. **91**(Preparation of Catalysts VI): p. 95-129.
29. Spanos, N. and A. Lycourghiotis, *Molybdenum-oxo species deposited on alumina by adsorption. III. Advances in the mechanism of Mo(VI) deposition*. Journal of Catalysis, 1994. **147**(1): p. 57-71.
30. Vakros, J., et al., *Influence of the Impregnation pH on the Surface Characteristics and the Catalytic Activity of the Mo/g-Al₂O₃ and CoMo/g-Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared by Equilibrium Deposition Filtration (EDF)*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(8): p. 1804-1813.
31. Spanos, N., et al., *Molybdenum-oxo species deposited on alumina by adsorption. I. Mechanism of the adsorption*. Journal of Catalysis, 1990. **124**(2): p. 301-14.
32. Vissenberg, M.J., et al., *Tungstate versus Molybdate Adsorption on Oxidic Surfaces: A Chemical Approach*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(35): p. 8456-8461.
33. Paulhiac, J.L. and O. Clause, *Surface coprecipitation of cobalt(II), nickel(II), or zinc(II) with aluminum(III) ions during impregnation of g-alumina at neutral pH*. Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(24): p. 11602-3.
34. d'Espinose de la Caillerie, J.-B., M. Kermarec, and O. Clause, *Impregnation of g-Alumina with Ni(II) or Co(II) Ions at Neutral pH: Hydrotalcite-Type Coprecipitate Formation and Characterization*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(46): p. 11471-81.
35. Goncharova, O.I., et al., *Active state of molybdenum in molybdenum-alumina catalysts for propylene oxidation*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1981. **16**(4): p. 349-53.
36. Goncharova, O.I., A.A. Davydov, and T.M. Yur'eva, *IR spectroscopic detection of polymolybdenum compounds on the surface of molybdenum-aluminum catalysts*. Kinetika i Kataliz, 1984. **25**(1): p. 152-8.
37. Carrier, X., J.F. Lambert, and M. Che, *Ligand-Promoted Alumina Dissolution in the Preparation of MoOX/g-Al₂O₃ Catalysts: Evidence for the Formation and Deposition of an Anderson-type Alumino Heteropolymolybdate*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(42): p. 10137-10146.
38. Le Bihan, L., et al., *Raman spectroscopic evidence for the existence of 6-molybdoaluminate entities on an Mo/Al₂O₃ oxidic precursor*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1998. **94**(7): p. 937-940.
39. Kasztelan, S., *A descriptive model of surface sites on molybdenum(tungsten) disulfide particles*. Langmuir, 1990. **6**(3): p. 590-5.
40. Daage, M. and R.R. Chianelli, *Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the rim-edge model*. Journal of Catalysis, 1994. **149**(2): p. 414-27.
41. Schweiger, H., et al., *Shape and Edge Sites Modifications of MoS₂ Catalytic Nanoparticles Induced by Working Conditions: A Theoretical Study*. Journal of Catalysis, 2002. **207**(1): p. 76-87.
42. Cristol, S., et al., *Theoretical Study of the MoS₂ (100) Surface: A Chemical Potential Analysis of Sulfur and Hydrogen Coverage*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(47): p. 11220-11229.
43. Delmon, B., *Selectivity in HDS, HDN, HDO and hydrocracking contribution of remote control and other new concepts*. Bulletin des Societes Chimiques Belges, 1995. **104**(4-5): p. 173-87.
44. Hagenbach, G., P. Courty, and B. Delmon, *Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molybdenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts*. Journal of Catalysis, 1973. **31**(2): p. 264-73.
45. Wivel, C., et al., *On the catalytic significance of a cobalt-molybdenum-sulfur phase in cobalt-molybdenum/alumina hydrodesulfurization catalysts: combined in situ Moessbauer emission spectroscopy and activity studies*. Journal of Catalysis, 1981. **68**(2): p. 453-63.
46. Topsoe, H., et al., *On the state of the cobalt-molybdenum-sulfur model*. Bulletin des Societes Chimiques Belges, 1984. **93**(8-9): p. 783-806.
47. Candia, R., et al., *Effect of sulfiding temperature on activity and structure of cobalt-molybdenum/g-alumina catalysts. II*. Bulletin des Societes Chimiques Belges, 1984. **93**(8-9): p. 763-73.
48. Eijsbouts, S., *On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis, A: General, 1997. **158**(1-2): p. 53-92.
49. Raybaud, P., et al., *Structure, Energetics, and Electronic Properties of the Surface of a Promoted MoS₂ Catalyst: An ab Initio Local Density Functional Study*. Journal of Catalysis, 2000. **190**(1): p. 128-143.

50. Dumeignil, F., et al., *Description of coordinatively unsaturated sites regeneration over MoS₂-based HDS catalysts using 35S experiments combined with computer simulations*. Applied Catalysis, A: General, 2005. **289**(1): p. 51-58.
51. Carrier, X., et al., *The Support as a Chemical Reagent in the Preparation of WO_x/g-Al₂O₃ Catalysts: Formation and Deposition of Aluminotungstic Heteropolyanions*. Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(14): p. 3377-3381.
52. Yoshimura, Y., et al., *Molybdate catalysts prepared by a novel impregnation method: effect of citric acid has a ligand on the catalytic activities*. Applied Catalysis, A: General, 1991. **79**(2): p. 145-59.
53. Blanchard, P., et al., *Preparation and characterization of Co-Mo/Al₂O₃ HDS catalysts: Effects of a complexing agent*. Studies in Surface Science and Catalysis, 1995. **91**(Preparation of Catalysts VI): p. 1037-49.
54. Okamoto, Y., et al., *Preparation of Co-Mo/Al₂O₃ model sulfide catalysts for hydrodesulfurization and their application to the study of the effects of catalyst preparation*. Journal of Catalysis, 2003. **217**(1): p. 12-22.
55. Coulier, L., et al., *Correlation between hydrodesulfurization activity and order of Ni and Mo sulfidation in planar silica-supported NiMo catalysts: The effect of chelating agents*. Journal of Catalysis, 2001. **197**(1): p. 26-33.
56. de Jong, A.M., et al., *Surface Science Model of a Working Cobalt-Promoted Molybdenum Sulfide Hydrodesulfurization Catalyst, Characterization, and Reactivity*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(45): p. 17722-17724.
57. Medici, L. and R. Prins, *The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ hydrotreating catalysts*. Journal of Catalysis, 1996. **163**(1): p. 38-49.
58. Cattaneo, R., T. Shido, and R. Prins, *The Relationship between the Structure of NiMo/SiO₂ Catalyst Precursors Prepared in the Presence of Chelating Ligands and the Hydrodesulfurization Activity of the Final Sulfided Catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **185**(1): p. 199-212.
59. Cattaneo, R., et al., *A fast EXAFS of the sulfidation of NiMo/SiO₂ hydrotreating catalysts prepared with chelating ligands*. Journal of Catalysis, 2000. **191**(1): p. 225-236.
60. Spozhakina, A., et al., *Cobalt(nickel) molybdenum/alumina hydrodesulfurization catalysts prepared by impregnation of 12-molybdophosphoric acid salts*. Heterogeneous Catalysis, 1987. **6th**(Pt. 1): p. 503-8.
61. Griboval, A., et al., *Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds*. Studies in Surface Science and Catalysis, 1997. **106**(Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions): p. 181-194.
62. Martin, C., *Catalyseur d'hydrodésulfuration préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson*. 2003, Université des sciences et technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq. p. 171.
63. Martin, C., et al., *New starting CoMo heteropolyoxomolybdates for the preparation of HDS catalysts*. Abstracts of Papers, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, March 23-27, 2003, 2003: p. FUEL-021.
64. Okamoto, Y., A. Maezawa, and T. Imanaka, *Active sites of molybdenum sulfide catalysts supported on alumina and titania for hydrodesulfurization and hydrogenation*. Journal of Catalysis, 1989. **120**(1): p. 29-45.
65. Quincy, R.B., et al., *Surface structure and thiophene hydrodesulfurization activity of molybdenum/titania catalysts*. Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(15): p. 5882-8.
66. Quincy, R.B., M. Houalla, and D.M. Hercules, *Quantitative Raman characterization of molybdenum/titania catalysts*. Journal of Catalysis, 1987. **106**(1): p. 85-92.
67. Kim, D.S., I.E. Wachs, and K. Segawa, *Molecular structures and reactivity of supported molybdenum oxide catalysts*. Journal of Catalysis, 1994. **149**(2): p. 268-77.
68. Leliveld, R.G., et al., *A Mo-K edge XAFS study of the metal sulfide-support interaction in (Co)Mo supported alumina and titania catalysts*. Journal of Catalysis, 1997. **165**(2): p. 184-196.
69. Hu, H., I.E. Wachs, and S.R. Bare, *Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L₃-Edge XANES*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(27): p. 10897-910.
70. Ng, K.Y.S. and E. Gulari, *Molybdena on titania. II. Thiophene hydrodesulfurization activity and selectivity*. Journal of Catalysis, 1985. **95**(1): p. 33-40.
71. Dzwigaj, S., et al., *New generation of titanium dioxide support for hydrodesulfurization*. Applied Catalysis, B: Environmental, 2003. **41**(1-2): p. 181-191.
72. Ng, K.Y.S. and E. Gulari, *Molybdena on titania. I. Preparation and characterization by Raman and Fourier transform infrared spectroscopy*. Journal of Catalysis, 1985. **92**(2): p. 340-54.
73. Shimada, H., et al., *Support effect on the catalytic activity and properties of sulfided molybdenum catalysts*. Journal of Catalysis, 1988. **110**(2): p. 275-84.

74. Van Veen, J.A.R., et al., *On the adsorption of heptamolybdate ions on g-alumina and titania*. Journal of Catalysis, 1987. **107**(2): p. 579-82.
75. Kim, D.S., et al., *Physicochemical properties of molybdena-titania prepared by an equilibrium adsorption method*. Journal of Catalysis, 1989. **120**(2): p. 325-36.
76. Wang, D., et al., *Elucidation of sulfidation state and hydrodesulfurization mechanism on Mo/TiO₂ catalyst using 35S radioisotope tracer methods*. Applied Catalysis, A: General, 2002. **224**(1-2): p. 191-199.
77. Ji, Y., et al., *Promoting effects in hydrogenation and hydrodesulfurization reactions on the zirconia and titania supported catalysts*. Applied Catalysis, A: General, 2004. **257**(2): p. 157-164.
78. Ramirez, J., et al., *Hydrodesulfurization activity and characterization of sulfided molybdenum and cobalt-molybdenum catalysts: comparison of alumina-, silica-alumina- and titania-supported catalysts*. Applied Catalysis, 1989. **52**(3): p. 211-23.
79. Matsuda, S. and A. Kato, *Titanium oxide based catalysts - a review*. Applied Catalysis, 1983. **8**(2): p. 149-65.
80. Ramirez, J., et al., *Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis, A: General, 1993. **93**(2): p. 163-80.
81. Leliveld, R.G., et al., *The sulfidation of g-alumina and titania supported (cobalt)molybdenum oxide catalysts monitored by EXAFS*. Journal of Catalysis, 1997. **171**(1): p. 115-129.
82. Yoshinaka, S. and K. Segawa, *Hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over molybdenum catalyst supported on TiO₂-Al₂O₃*. Catalysis Today, 1998. **45**(1-4): p. 293-298.
83. Reardon, J., A.K. Datye, and A.G. Sault, *Tailoring alumina surface chemistry for efficient use of supported MoS₂*. Journal of Catalysis, 1998. **173**(1): p. 145-156.
84. Wang, D., et al., *Elucidation of Sulfidation State and Hydrodesulfurization Mechanism on TiO₂ Catalysts Using 35S Radioisotope Tracer Methods*. Journal of Catalysis, 2001. **203**(2): p. 322-328.
85. Coulier, L., J.A.R. van Veen, and J.W. Niemantsverdriet, *TiO₂-Supported Mo Model Catalysts: Ti as Promoter for Thiophene HDS? Catalysis Letters*, 2002. **79**(1-4): p. 149-155.
86. Liu, G., et al., *Interaction of thiophene with stoichiometric and reduced rutile TiO₂ (1 1 0) surfaces: role of Ti³⁺ sites in hydrodesulfurization activity*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **202**(1-2): p. 215-227.
87. Shimada, H., *Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance*. Catalysis Today, 2003. **86**(1-4): p. 17-29.
88. Araki, Y., K. Honna, and H. Shimada, *Formation and Catalytic Properties of Edge-Bonded Molybdenum Sulfide Catalysts on TiO₂*. Journal of Catalysis, 2002. **207**(2): p. 361-370.
89. Payen, E., et al., *Surface properties of zirconia catalyst carriers: interaction with oxomolybdate species*. Catalysis Today, 1991. **10**(4): p. 521-39.
90. Maity, S.K., et al., *Characterization and evaluation of ZrO₂ supported hydrotreating catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **153**(1-2): p. 121-127.
91. Breyse, M., et al., *Overview of support effects in hydrotreating catalysts*. Catalysis Today, 2003. **86**(1-4): p. 5-16.
92. Arrouvel, C., et al., *Effects of PH₂O, PH₂S, PH₂ on the surface properties of anatase-TiO₂ and g-Al₂O₃: a DFT study*. Journal of Catalysis, 2004. **226**(2): p. 260-272.
93. Arrouvel, C., et al., *Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase-TiO₂ and g-alumina catalytic supports*. Journal of Catalysis, 2004. **222**(1): p. 152-166.
94. Ishihara, A., et al., *Investigation of sulfur behavior on Mo-based hydrodesulfurization catalysts supported on high surface area TiO₂ by 35S radioisotope tracer method*. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2005. **48**(1): p. 37-44.
95. Ishihara, A., et al., *Investigation of sulfur behavior on CoMo-based HDS catalysts supported on high surface area TiO₂ by 35S radioisotope tracer method*. Applied Catalysis, A: General, 2005. **292**: p. 50-60.
96. Ramirez, J., L. Cedenio, and G. Busca, *The role of titania support in Mo-based hydrodesulfurization catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **184**(1): p. 59-67.
97. Ramirez, J., et al., *The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences*. Catalysis Today, 2004. **98**(1-2): p. 19-30.
98. Arrouvel, C., et al., *A density functional theory comparison of anatase (TiO₂)- and [gamma]-Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **232**(1): p. 161-178.
99. Okamoto, Y., et al., *Effects of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts*. Applied Catalysis, A: General, 2002. **226**(1-2): p. 115-127.
100. Saih, Y. and K. Segawa, *Tailoring of alumina surfaces as supports for NiMo sulfide catalysts in the ultra deep hydrodesulfurization of gas oil. Case study of TiO₂-coated alumina prepared by chemical vapor deposition technique*. Catalysis Today, 2003. **86**(1-4): p. 61-72.

101. Dhar, G.M., et al., *Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts-a review*. Catalysis Today, 2003. **86**(1-4): p. 45-60.
102. Liberti, A., G. Giombini, and E. Cervone, *Composition of titani- and zirconimolybdates. I. Preparation and behavior in solutions*. Ricerca Sci., 1955. **25**: p. 883-95.
103. Liberti, A. and A. Santoro, *Composition of titani- and zirconimolybdates. II. X-ray investigation*. Ricerca sci., 1954. **24**: p. 2079-82.
104. Shakhova, Z.F. and E.N. Semenovskaya, *Synthesis of titanimolybdc heteropoly acids*. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1962. **7**: p. 1084-6.
105. Shakhova, Z.F., E.N. Semenovskaya, and E.N. Timofeeva, *The synthesis of zirconim-molybdenic heteropoly acid*. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1961. **6**: p. 330-3.
106. Ripan, R. and T. Budiú, *Complex salts of molybdotitanophosphoric acid*. Revue Roumaine de Chimie, 1968. **13**(1): p. 77-9.
107. Shkaravskii, Y.F., *The phosphorus-zirconium-molybdenum heteropoly complex*. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1966. **11**(1): p. 120-7.
108. Maksimov, G.M., et al., *Reaction of PM11TiO405- heteropolyanions with hydrogen peroxide*. Koordinatsionnaya Khimiya, 1985. **11**(10): p. 1353-7.
109. Klemperer, W.G. and W. Shum, *Synthesis and oxygen-17 NMR structure determination of a h-cyclopentadienyl titanomolybdate, [(h-C5H5)Ti(Mo5O18)]3*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1979(2): p. 60-1.
110. Che, T.M., et al., *Synthesis and structure of the [(h5-C5H5)Ti(Mo5O18)]3- and [(h5-C5H5)Ti(W5O18)]3- anions*. Inorganic Chemistry, 1985. **24**(24): p. 4055-62.
111. Filowitz, M., et al., *Oxygen-17 nuclear magnetic resonance spectroscopy of polyoxometalates. I. Sensitivity and resolution*. Inorganic Chemistry, 1979. **18**(1): p. 93-103.
112. Murugesan, R., et al., *Synthesis, spectroscopic characterization and redox properties of titanium and vanadium substituted Keggin-type heteropoly-anions*. Transition Metal Chemistry (London), 1998. **23**(5): p. 583-588.
113. Chen, Y.G., et al., *Synthesis, properties and crystal structure of a heteropoly compound containing titanium*. Transition Metal Chemistry (London), 1997. **22**(4): p. 356-359.
114. Detusheva, L.G., et al., *Titanium(IV) polynuclear hydroxo complexes stabilized in solution by [PW11O39]7- heteropolyanion*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1996. **59**(2): p. 367-374.
115. Murugesan, R., et al., *Spectral and voltammetric studies on titanium substituted Keggin-type heteropolyanions*. Proceedings - Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences, 1995. **107**(1): p. 1-10.
116. Meng, L. and J.F. Liu, *Synthesis and characterization of a-[P2W15O62M3]12- (M = Ti or Zr) heteropolyanions*. Transition Metal Chemistry (London), 1995. **20**(2): p. 188-90.
117. Liu, J.-F., et al., *Synthesis and 183W NMR characterization of a- and b-[SiW9Ti3O40]10- polyanions*. Huaxue Xuebao, 1995. **53**(1): p. 46-9.
118. Meng, L. and J.F. Liu, *Synthesis and 183W NMR characterization of a-[P2W15O62Ti3]12- heteropolyanion*. Chinese Chemical Letters, 1994. **5**(6): p. 547-8.
119. Lin, Y., et al., *Polyoxoanions derived from tungstosilicate (A-b-SiW9O3410-): synthesis, single-crystal structural determination, and solution structural characterization by tungsten-183 NMR and IR of titanotungstosilicate (A-b-Si2W18Ti6O7714-)*. Inorganic Chemistry, 1993. **32**(23): p. 5095-101.
120. Finke, R.G., B. Rapko, and T.J.R. Weakley, *Polyoxoanions derived from tungstosilicate, A-b-SiW9O3410-: synthesis and crystallographic and tungsten-183 NMR characterization of Si2W18Zr3O71H311-, including its organic solvent soluble Bu4N+ salt*. Inorganic Chemistry, 1989. **28**(8): p. 1573-9.
121. Ho, R.K.C. and W.G. Klemperer, *Polyoxoanion supported organometallics: synthesis and characterization of a[(h5-C5H5)Ti(PW11O39)]4*. Journal of the American Chemical Society, 1978. **100**(21): p. 6772-4.
122. Meng, L. and X. Zhan, *Synthesis, characterization and properties of the a-K7[GaW11Ti(O2)O39].11H2O heteropolyanion*. Transition Metal Chemistry (Dordrecht, Netherlands), 2001. **26**(4-5): p. 448-450.

Chapitre 2 :

Synthèses et caractérisations des

hétéropolycomposés précurseurs

Chapitre 2 : synthèse et caractérisation des hétéropolycomposés précurseurs

I	INTRODUCTION	46
II	SYNTHESES CLASSIQUES D'HPA	46
II.A	L'ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE $H_3PMO_{12}O_{40}$	46
II.B	PREPARATION DU SEL DE COBALT DE L'ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE $CO_{3/2}PMO_{12}$	47
II.C	PREPARATION DU SEL DE COBALT DE L'ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE REDUIT $CO_{7/2}PMO_{12}$	48
II.D	PREPARATION DU DECAMOLYBDOCOBALTATE.....	50
II.E	PREPARATION DE DIPHOSPHORE PENTAMOLYBDENE.....	51
II.E.1	<i>Sel de cobalt du P_2Mo_5</i>	51
II.E.2	<i>Sel d'ammonium du P_2Mo_5</i>	52
II.F	CONCLUSION.....	55
III	SYNTHESES DE NOUVEAUX HPA	56
III.A	PRESENTATION DES SYNTHESES TESTEES.....	56
III.B	PREPARATION ET CARACTERISATION DES REACTIFS.....	57
III.B.1	<i>Préparation du précurseur de titane IV</i>	57
III.B.2	<i>Choix et préparation du précurseur de titane III</i>	58
III.C	VOIE 1 : REDUCTION DE $H_3PMO_{12}O_{40}$ PAR DU Ti^{3+} ET DU Ti^0	60
III.C.1	<i>Réduction par du titane métallique</i>	60
III.C.2	<i>Réduction par du Ti^{3+}</i>	60
III.C.3	<i>Sels du nouvel HPA</i>	63
III.D	VOIE 2 : REDUCTION $CO_{3/2}PMO_{12}O_{40}$ PAR DE L'OXALATE DE Ti^{3+}	70
III.E	VOIE 3 : SUBSTITUTION DIRECTE SUR $CO_{7/2}PMO_{12}O_{40}$ PAR DU Ti^{4+}	70
III.F	REACTION DU PMO_{12} SUR LE TiO_2 REDUIT.....	71
III.G	CONCLUSION.....	72
IV	RECAPITULATIF ET CONCLUSION	72
V	RECAPITULATIF DES NOTATIONS	74
VI	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	75

I Introduction

Ce chapitre résume les synthèses utilisées pour préparer les différents HPA (hétéropolyanions) précurseurs. La première partie présente les synthèses et les caractérisations des HPA « classiques ». Il s'agit de synthèses de la littérature. La seconde partie décrit les nouvelles synthèses développées pour préparer un HPA à base de Mo et Ti ainsi qu'un HPA à base Mo, Co et Ti. Les caractérisations de ces nouvelles structures sont également présentées.

Par la suite, nous noterons 0, II, IV, VI les degrés de réduction des HPA correspondant respectivement aux réduits à 0, 2, 4, ou 6 électrons pour un HPA.

Les HPA de forme α (respectivement β) et de degré de réduction 0, II, IV, ou VI seront noté 0a, IIa, IVa, ou VIa (respectivement 0b, IIb, IVb, ou VIb).

II Synthèses classiques d'HPA

II.A L'acide phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$.

La préparation de l'acide phosphomolybdique (entité de Keggin - noté H_3PMo_{12}) a été réalisée selon la méthode décrite dans la littérature [1]. Une solution d'acide perchlorique $HClO_4$ est ajoutée à une solution contenant du molybdate de sodium Na_2MoO_4 et de l'acide phosphorique. Le sel obtenu en solution est alors récupéré par filtration puis dissout dans un mélange $H_2O - HCl$. L'hétéropolyacide est isolé sous forme d'éthérate par extraction à l'éther. Après évaporation de l'éther, la solution aqueuse saturée d'hétéropolyacide est mise à cristalliser à froid. Des cristaux jaunes de l'hétéropolyacide hydraté se forment alors lentement. L'hydrate à 13 molécules d'eau, $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13 H_2O$, est finalement obtenu après filtration et effleurissement. La réaction globale de formation de l'ion 12-molybdophosphate est la suivante :



La synthèse a été vérifiée par polarographie. Le polarogramme est présenté avec celui de $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ (figure 2). La préparation a également été vérifiée en RMN ^{31}P dont le spectre est présenté sur la figure ci-dessous.

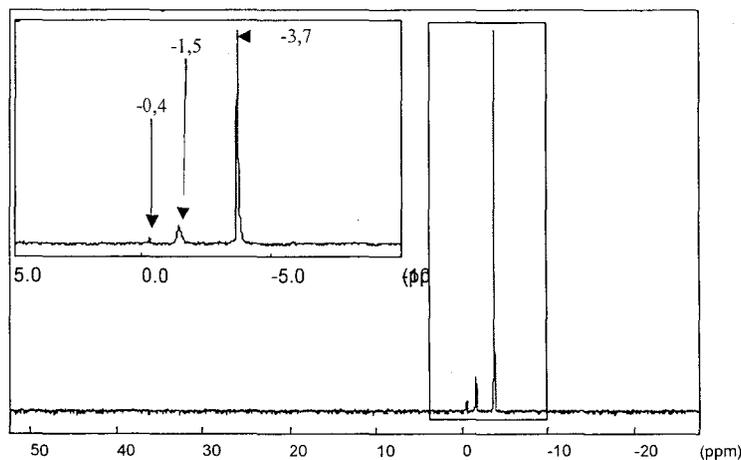


Figure 1. Spectre RMN ^{31}P de $H_3PMo_{12}O_{40}$ en solution.

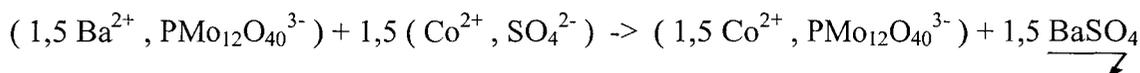
Tableau II-1. Récapitulatif des déplacements chimiques obtenus.

δ (ppm)	Attribution	Références
-3,7	Espèce majoritaire : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	[2]
-1,5	Espèce minoritaire : $\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH}_2)_3^{3-}$	[3]
-0,4	H_2PO_4^-	[4]

Le spectre RMN ^{31}P confirme que l'entité formée est bien du $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ majoritairement et qu'il y a formation d'un produit mineur de décomposition : le $\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH}_2)_3^{3-}$.

II.B Préparation du sel de cobalt de l'acide phosphomolybdique $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}$.

Le sel de cobalt de l'HPA de Keggin (noté $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}$) est obtenu par échange ionique [4]. Pour cela, les acidités de l'acide phosphomolybdique, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, sont d'abord neutralisées par ajout d'une quantité stœchiométrique de base forte $\text{Ba}(\text{OH})_2$, puis l'ion Ba^{2+} est remplacé par l'ion Co^{2+} après l'ajout de CoSO_4 et précipitation du sulfate de baryum BaSO_4 . Le sel orange pâle ainsi obtenu en solution peut être recristallisé. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Les polarogrammes des espèces $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont les mêmes, ils sont présentés sur la figure ci-dessous.

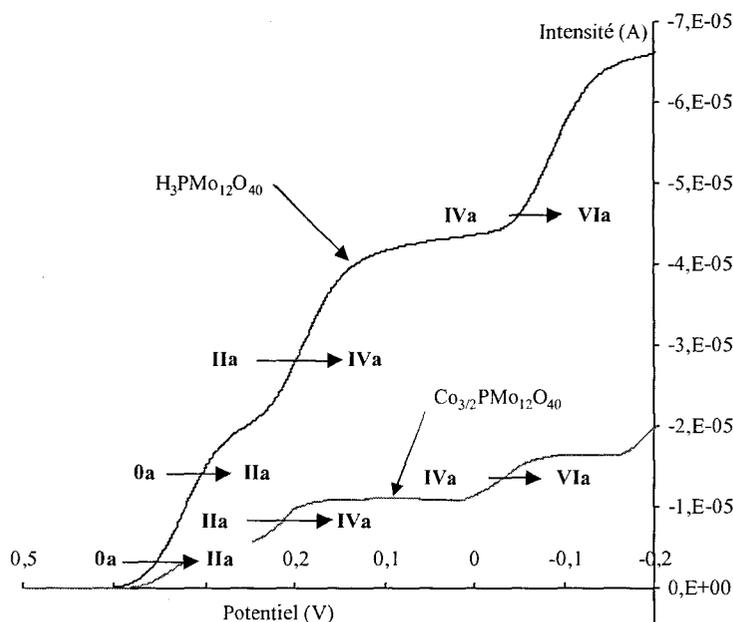


Figure 2. Polarogramme de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dans un mélange éthanol / HCl 0,5 M.

Le tableau ci-dessous rassemble les potentiels de demi vague $E_{1/2}$ (mV) par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl ainsi que leur attribution.

Tableau II-2. Potentiels de demi vague par rapport à Ag/AgCl dans EtOH/HCl 0,5M.

Vagues de réduction	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	Co _{3/2} PMo ₁₂ O ₄₀	E _{1/2} de H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ et Co _{3/2} PMo ₁₂ O ₄₀ d'après Griboval [4]	
0-II	323	334		340
II-IV	190	217		220
IV-VI	-93	-29		-50

Cette étude polarographique permet de confirmer la préservation de l'entité HPA lors de l'échange ionique.

Les sensibles variations des potentiels de demi vague (E_{1/2}) constatées entre H₃PMo₁₂O₄₀, Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀ et les E_{1/2} de ces composés rapportés par Griboval et al. [4] sont attribuables à une modification de la solution tampon : en effet, de légère variation des teneurs en acide et en éthanol peuvent significativement influencer les potentiels de demi vagues.

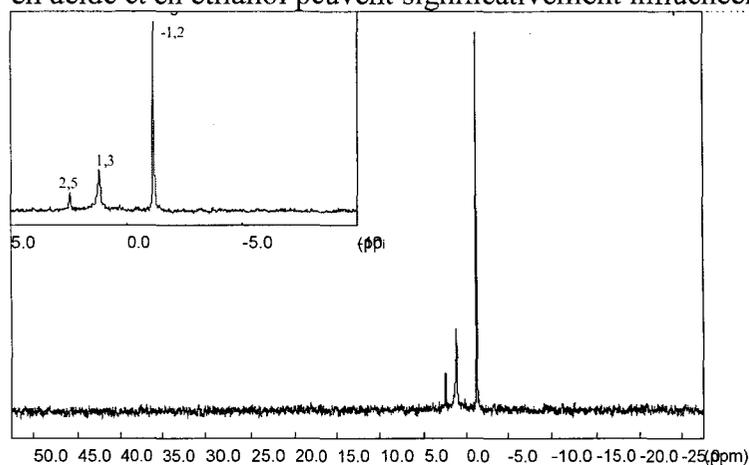
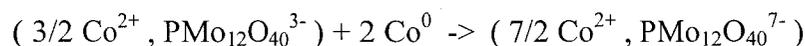


Figure 3. Spectre RMN ³¹P de Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀.

Le spectre RMN du ³¹P présente la même allure que celui de H₃PMo₁₂O₄₀ mais décalé vers les valeurs positives de δ. En passant du H₃PMo₁₂O₄₀ au sel de cobalt Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀, la raie RMN passe de -3,7 à -1,2 ppm. Griboval et al. [4] ont montré que ce déblindage était provoqué par le paramagnétisme des ions Co²⁺ qui induit un paramagnétisme de toute la solution. Ils ont également montré que la concentration en ion Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀ influençait le déplacement chimique. En effet, lorsque la concentration globale augmente, les ions Co²⁺ sont plus proches du polyanion, augmentant ainsi l'effet paramagnétique sur l'atome de ³¹P. L'allure du spectre RMN nous permet de confirmer la préservation de l'entité hétéropolyanionique et l'échange du contre ion.

II.C Préparation du sel de cobalt de l'acide phosphomolybdique réduit Co_{7/2}PMo₁₂.

Le sel de cobalt Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀ obtenu à l'étape précédente est ensuite mis en solution puis réduit à quatre électrons sur du cobalt métallique. Le mélange passe de la couleur orange pâle à bleu sombre. Cette réduction est faite sous atmosphère inerte (Ar) pour éviter une réoxydation du composé. Le pH naturel en solution aqueuse de ce composé est d'environ 4. La réaction mise en jeu est la suivante :



Le polarogramme de l'espèce dans un milieu HClO₄ 0,5M / CH₃CN 1 : 1 est présenté sur la figure ci dessous.

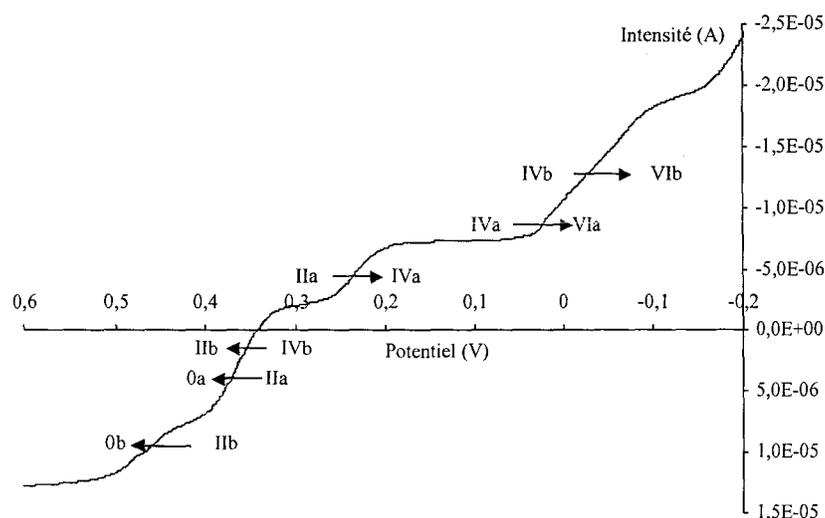


Figure 4. Polarogramme de $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dans un tampon HClO_4 0,5 M / CH_3CN 1:1.

Le polarogramme obtenu est nettement différent de celui obtenu avec $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Il y a bien eu réduction par le cobalt métallique.

Les valeurs des potentiels de demi vague sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-3. Potentiel de demi vague par rapport à Ag/AgCl .

Vagues considérées		$E_{1/2}$ (mV)
oxydation	0b <- IIb	460
	0a <- IIa	360
	IIb <- IVb	
réduction	IIa -> IVa	230
	IVa -> VIa (*)	0
	IVb -> VIb (*)	-70

(*) les vagues de réduction IV -> VI pour les deux isomères sont pratiquement confondues, leurs $E_{1/2}$ ne sont donnés qu'à titre indicatif.

La méthode de préparation conduit à obtenir un mélange des isomères α et β . À l'aide des hauteurs relatives des vagues présentes sur polarogramme [4], il est possible d'estimer la quantité d'isomère α à environ 44%. Le polarogramme ne permet pas de bien distinguer les vagues de réduction IV -> VI des deux isomères, et il laisse apparaître des vagues parasites conduisant à penser que l'entité est réoxydée et/ou qu'un peu de cobalt s'est introduit dans la sphère de Keggin.

II.D Préparation du decamolybdocobaltate.

Le decamolybdocobaltate [$3 \text{ Co}^{2+} ; \text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$] (noté $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$) est préparée par la méthode directe mise au point par Catherine Martin (rapport confidentiel interne à l'IFP). La structure de ce composé est présentée sur le schéma ci-dessous.

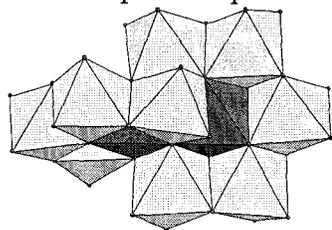


Figure 5. Représentation en trois dimensions de l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ ($\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$). Les atomes de cobalt présents en contre ions ne sont pas représentés.

Le $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ est constitué au centre de deux octaèdres de CoO_6 entourés par dix octaèdres de MoO_6 . Trois contre ions Co^{2+} assurent l'électroneutralité de l'ensemble, l'entité alors formée est notée $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$.

La synthèse a été vérifiée par spectroscopie Raman (figure suivante).

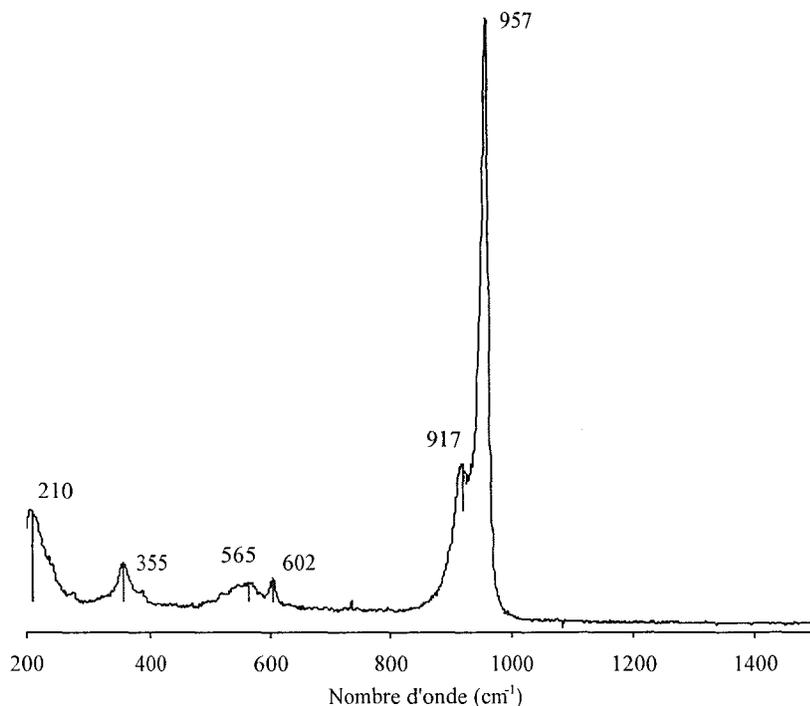


Figure 6. Spectre Raman de la solution d'imprégnation à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$.

Tableau II-4. Récapitulatif des raies Raman.

Raies cm^{-1}	Raies de la littérature [5] en cm^{-1}	Attribution
956	957	Mode d'élongation des liaisons Mo-O_{2t} ^a
916	917	
603 fine et faible	602	Mode de vibration des liaisons Mo-O-Co
565 faible et large	565	
355	355	Mode de déformation des liaisons Mo-O_{2t}
210	245	

^a liaisons molybdène – oxygène terminal notée Mo-O_{2t}

Le spectre Raman reporté confirme la présence de l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$.

II.E Préparation de diphosphore pentamolybdène.

II.E.1 Sel de cobalt du P₂Mo₅.

II.E.1.a Mode opératoire

L'oxyde MoO₃ est mis dans une solution eau/acide phosphorique, le mélange est ensuite porté à reflux. Après dissolution complète de l'oxyde MoO₃ (solution jaune), le Co(CO₃)₂ est ajouté. Les quantités sont adaptées pour avoir le rapport Co/Mo=0,5 et le rapport P/Mo= 2/5 [4]. La solution s'assombrit et son pH est de 2,9. L'addition de carbonate de cobalt conduit à transformer l'HPA de Dawson P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻ initialement formé en P₂Mo₅O₂₃⁶⁻.

II.E.1.b Caractérisation par spectroscopie Raman

Le spectre Raman de la solution obtenue après ajout du carbonate de cobalt est présenté sur la figure ci-dessous.

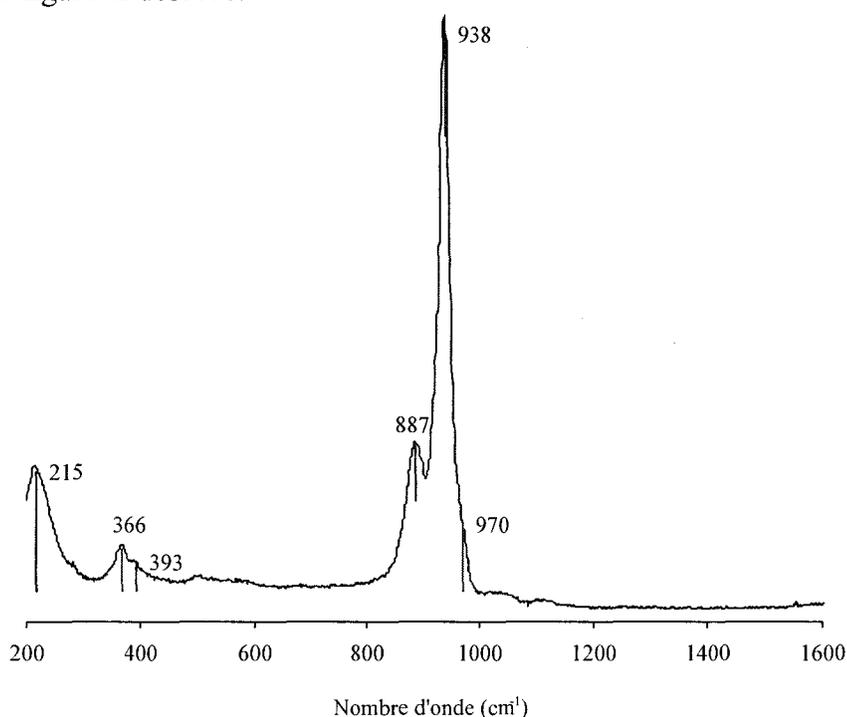


Figure 7. Spectre Raman de la solution d'imprégnation de CoMoP

L'attribution des bandes Raman est présentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-5. Récapitulatif des raies Raman.

Raies cm ⁻¹	P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂ ⁶⁻ (Dawson)	P ₂ Mo ₅ O ₂₃ ⁶⁻ [4]	Attribution [4]
970 épaulement	974		Mode d'élongation des liaisons Mo-O _{2t}
938		940	
887		892	Mode d'élongation des liaisons Mo-O-Mo
	713		
393			Mode de déformation des liaisons Mo-O-Mo
366			
215			

Le spectre Raman de cette solution et les données de la littérature disponibles conduisent à conclure que l'espèce présente majoritairement est du P₂Mo₅O₂₃⁶⁻. Il ne reste que quelques traces de l'HPA P₂Mo₁₈ (Dawson raie à 974 cm⁻¹) présent avant l'ajout de carbonate de

cobalt. Nous pouvons donc considérer que la solution ne contient que du $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ et des ions Co^{2+} . L'élévation du pH, induite par l'ajout de carbonate de cobalt, conduit donc à détruire l'entité $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ au profit de l'entité $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$.

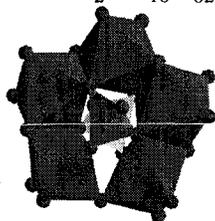


Figure 8. Représentation en 3 dimensions de l'HPA $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$.

Cet HPA est constitué de cinq octaèdres de MoO_6 et deux tétraèdres PO_4 . Les octaèdres sont reliés entre eux par leurs arêtes sauf pour une liaison. Les tétraèdres PO_4 sont reliés aux octaèdres MoO_6 par leurs sommets.

Il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux du sel de cobalt du $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$. Pour obtenir une référence cristalline, nous avons préparé le sel d'ammonium de cet HPA.

II.E.2 Sel d'ammonium du P2Mo5.

II.E.2.a Mode opératoire

Le sel d'ammonium du $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ (noté P2Mo5am) est préparé [4] en ajoutant 22,43 mmol (28g) de HMA à 100 mL d'eau distillée chauffée à 80°C. Une fois le HMA dissout, 63,7 mmol d'acide ortho phosphorique à 85% en masse (4,37mL) sont ajoutés à la solution. L'acide phosphorique est en très large excès afin d'acidifier le milieu pour permettre la formation de l'HPA. Une fois le mélange revenu à température ambiante, la solution est mise à cristalliser au réfrigérateur. Après quelques jours, des aiguilles translucides apparaissent au fond du cristalliseur. Ces cristaux sont séparés par filtration puis conservés dans un dessiccateur.

II.E.2.b Caractérisation par spectroscopie Raman

Le spectre Raman de ce composé est présenté sur la figure ci-dessous.

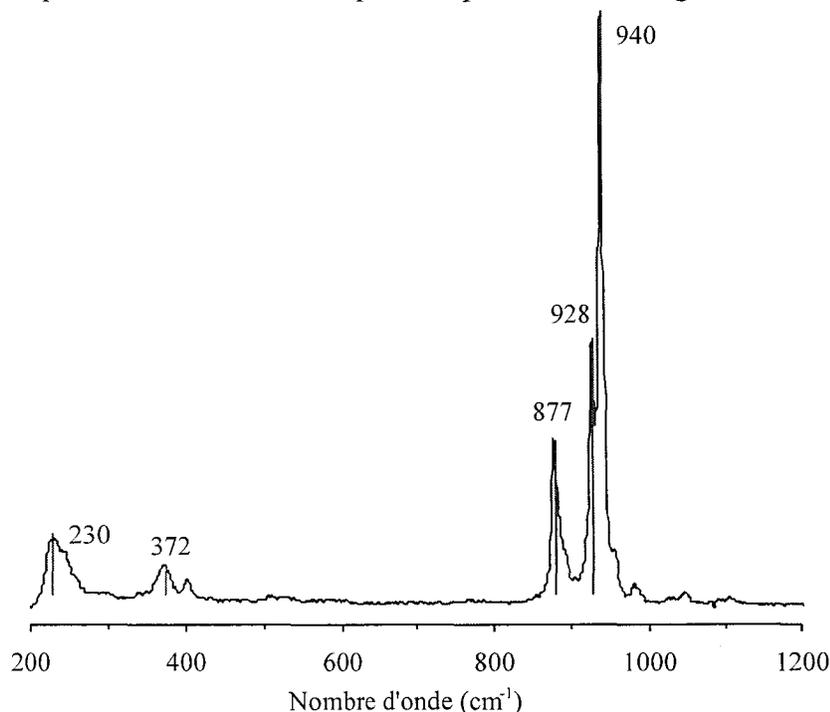


Figure 9. Spectre Raman du sel d'ammonium de $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ (noté P2Mo5am).

Le tableau ci-dessous rassemble les attributions des raies Raman.

Tableau II-6. Récapitulatif des raies Raman.

Raies cm^{-1}	$\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ [4]	Attribution [4]
940	943	Mode d'élongation des liaisons Mo-O _{2t}
928	926	
877	873	Mode d'élongation des liaisons Mo-O-Mo
372	372	Mode de déformation des liaisons Mo-O-Mo
230	221	

Le spectre Raman permet de confirmer la formation de P2Mo5am.

II.E.2.c Caractérisation par spectroscopie IR

Le spectre IR du composé est présenté sur la figure ci-dessous.

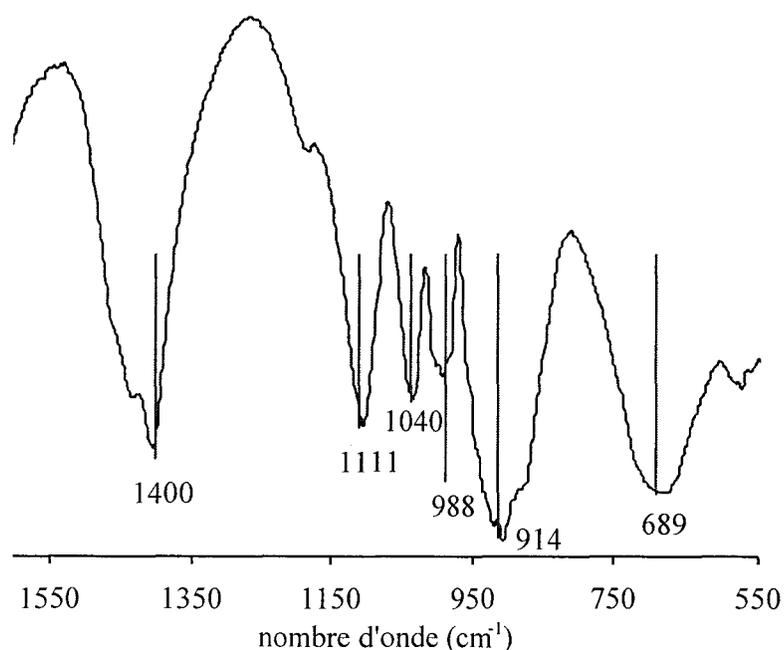


Figure 10. Spectre IR du sel d'ammonium de $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ (noté P2Mo5am).

Le tableau ci-dessous présente l'attribution des bandes IR d'après [4].

Tableau II-7. Attribution des bandes IR du P2Mo5am.

Bande IR	$\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ [4]	Attribution
1400	1400	νNH_4^+
1111	1111	Mode d'élongation des liaisons P-O
1040	1040	
988	988	Mode d'élongation des liaisons Mo-O _{2t}
914	914	
689	689	Mode d'élongation des liaisons Mo-O-Mo

Le spectre IR confirme également qu'il y a formation de P2Mo5am.

II.E.2.d Caractérisation EXAFS au seuil K du Mo

Le spectre EXAFS expérimental, le spectre EXAFS simulé ainsi que la transformée de Fourier du spectre expérimental sont présentés sur les figures ci-dessous.

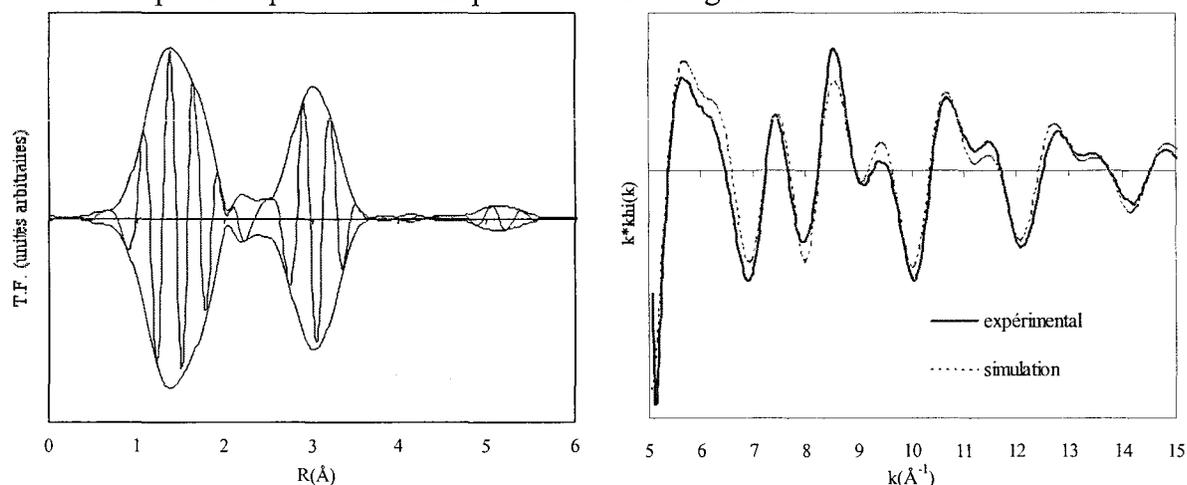


Figure 11. EXAFS au seuil K du Mo de P2Mo5am. A gauche : transformée de Fourier (5.16 - 15.24 Å⁻¹) ; à droite signal EXAFS filtré (0,98 - 3,76 Å) et signal simulé avec les contributions FEFF.

Le massif entre 1 et 2 Å présent sur la transformée de Fourier correspond aux trois contributions Mo-O de la première sphère de coordination. La seconde sphère de coordination comprend les contributions Mo-P et Mo-Mo, qui interviennent à plus longues distances et qui sont également observables dans la transformée de Fourier sous la forme d'un massif vers 3 Å.

Les paramètres structuraux du sel P2Mo5am, issus de la littérature [6], et utilisés pour la création de fichiers phase et amplitude théorique par le code de calcul FEFF, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. Ces données ont été utilisées pour l'affinement des signaux EXAFS au seuil K du Mo.

Tableau II-8. Paramètres structuraux utilisés pour l'affinement du signal EXAFS du P2Mo5am.

voisin du Mo	O(1)	O(2)	O(3)	P	Mo
Nombre	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0
distance (Å)	1,71	1,91	2,27	3,33	3,33

Les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-9. Affinement du spectre du sel P2Mo5am au seuil K du Mo.

	Mo-O(1)	Mo-O(2)	Mo-O(3)	Mo-P	Mo-Mo
N	1,30	1,52	2,83	1,83	1,72
R(Å)	1,71	1,98	2,29	3,36	3,42
Δσ(Å)	0,01	0,06	0,13	0,01	0,08
ΔE(eV)			8,64		
résidu			0,08		

Un affinement satisfaisant est obtenu : les résultats de l'affinement sont en accord avec les caractéristiques structurales issues de la littérature [6]. Tous les molybdènes n'étant pas parfaitement équivalents, il subsiste de légères différences entre le signal expérimental et le signal simulé.

II.F Conclusion

Nous avons préparé le sel de Co du P_2Mo_5 , le sel de Co du Co_2Mo_{10} , l'HPA de Keggin H_3PMo_{12} , le sel $Co_{3/2}PMo_{12}$ ainsi que l'HPA de Keggin réduit à quatre électrons par du Co : le $Co_{7/2}PMo_{12}$. Ces HPA ont été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques montrant que les préparations classiques avaient bien permis de préparer les HPA. Ces HPA serviront de précurseurs catalytiques ou de produit de départ pour la synthèse de nouvelles structures.

III Synthèses de nouveaux HPA

Cette partie présente la synthèse et la caractérisation d'un nouvel HPA du type $\text{PMo}_{12}\text{Ti}_2$. Les essais de synthèses n'ayant pas abouties sont également présentés.

III.A Présentation des synthèses testées.

La littérature ne donnant pas de synthèse d'HPA à base de Ti et Mo clairement détaillée, nous avons testé trois voies de synthèse :

Voie 1 : La réduction d'un HPA de Keggin $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par du Ti métallique ou du Ti^{3+} . Cette réaction doit permettre de mettre le titane en contre ion de l'HPA en remplaçant un ou plusieurs ions H^+ . L'analyse du produit de cette synthèse a montré qu'il était possible de préparer un nouvel HPA du $\text{PMo}_{12}\text{Ti}_2$.

Voie 2 : La réduction d'un HPA de Keggin $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par du Ti métallique ou du Ti^{3+} . Cette réaction est similaire à la précédente, elle conduit au même produit que précédemment avec le cobalt en contre ion.

Voie 3 : La substitution d'un Mo par un Ti^{4+} dans une structure Keggin réduite à 4 électrons : $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Cette réaction aurait dû conduire à former un nouvel HPC à base de Mo, Ti et Co.

Ces diverses voies sont résumées sur la figure ci-dessous.

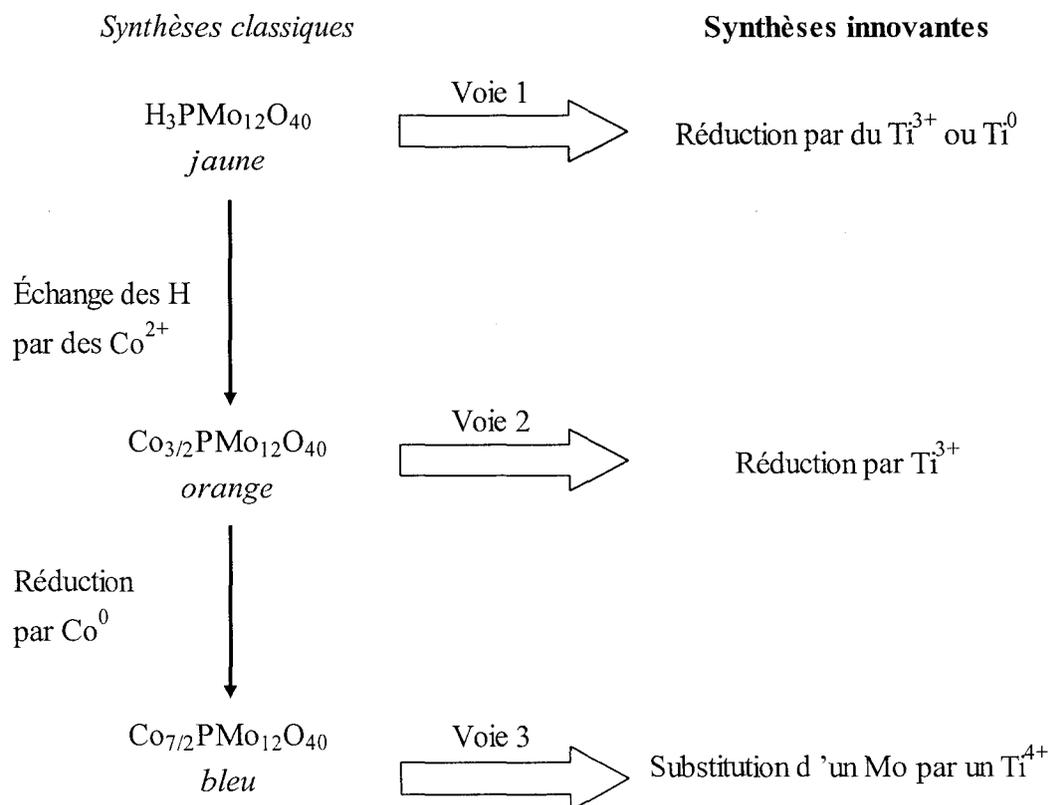


Figure 12. Récapitulatif des différentes voies de synthèse testées.

III.B Préparation et caractérisation des réactifs.

Les synthèses des HPA servant de produit de départ (H3PMo12 ; Co3/2PMo12 et Co7/2PMo12) ont été présentées dans la partie précédente. Les réactifs à base de titane sont présentés ici.

III.B.1 Préparation du précurseur de titane IV.

Pour faire la substitution d'un Mo par un Ti, il est nécessaire d'avoir un précurseur de Ti stable dans la zone de pH de $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}$ soit environ 4 à 5. Les premiers essais se sont portés sur un oxalate de titane. Bien qu'il existe un composé commercial (le $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$; CAS 10580-03-7), nous avons préféré préparer directement l'oxalate de Ti en s'inspirant de la littérature [7] pour obtenir un composé plus soluble. De l'isopropoxyde de titane est additionné à une solution aqueuse contenant deux équivalents d'acide oxalique. Un précipité se forme puis se redissout pour laisser une solution limpide légèrement jaune. Le pH naturel de la solution aqueuse ainsi préparée est inférieur à 1. L'intérêt de cette préparation est l'absence de contre ion ammonium gênant. Le composé ainsi obtenu est noté Ti4oxa. Le spectre IR du composé commercial et de celui préparé au laboratoire sont présentés sur la figure ci-dessous.

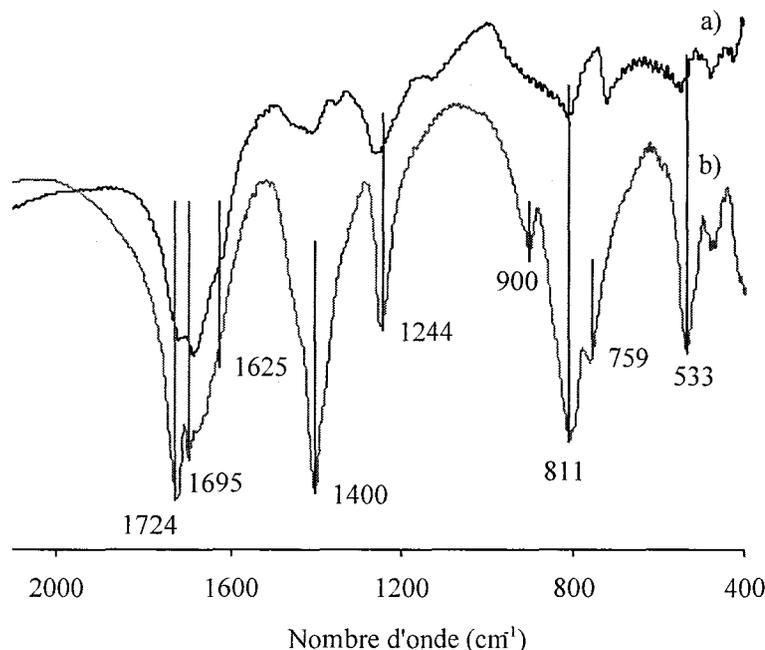


Figure 13. Spectre IR de : a) Ti4oxa préparé au laboratoire ; b) $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ composé commercial.

Les attributions proposées sur la base des données de la littérature [7] sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-1. Attribution des bandes IR des oxalates de Ti^{4+} d'après [7].

Ti4oxa (laboratoire)	$(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ composé commercial	Attribution
1724	1724	$\nu_{\text{AS C=O}} \nu_7$
1695	1695	
1625	1625	$\nu_{\text{AS C=O}} \nu_1$
-	1400	νNH_4^+
1224	1224	$\nu_{\text{S, C-O}} (\nu_8) + \delta_{\text{O-C=O}}$
811	811	
759	759	$\delta_{\text{O-C=O}} (\nu_9) + \nu_{\text{Ti-O}}$
533	533	$\nu_{\text{Ti-O}} (\nu_4) + \nu_{\text{C-C}}$

Nous constatons des similitudes entre les spectres IR qui conduisent à penser qu'il y a bien eu formation d'oxalate de Ti^{4+} sans contre ion ammonium. Aucun monocristal n'a pu être obtenu.

III.B.2 Choix et préparation du précurseur de titane III.

Il existe principalement deux précurseurs de titane III commerciaux : le chlorure de titane III (CAS n°7705-07-9) c'est le dérivé de titane III le plus courant et le sulfate de titane III ($Ti_2(SO_4)_3$ CAS n°19495-80-8). La littérature présente également la synthèse de l'oxalate de titane III [8].

L'oxalate de titane III (noté Ti_3oxa) se prépare en additionnant 16,6 mL de $TiCl_3$ (15 % en masse dans HCl) à 50 mL d'une solution bouillante et dégazée contenant 5g d'acide oxalique. Après refroidissement, un précipité brun apparaît. Ce dernier est filtré et séché avec 30 mL d'éthanol. L'oxalate de titane III est une fine poudre brune assez peu soluble qui supporte d'être passée à l'air sans s'oxyder trop rapidement : c'est un composé plus stable que le chlorure de titane III. En s'oxydant, l'oxalate de titane III passe du brun au blanc.

Ce composé a été analysé par DRX sous poudre en atmosphère inerte. Le diagramme de diffraction sur poudre est présenté sur la figure ci-dessous.

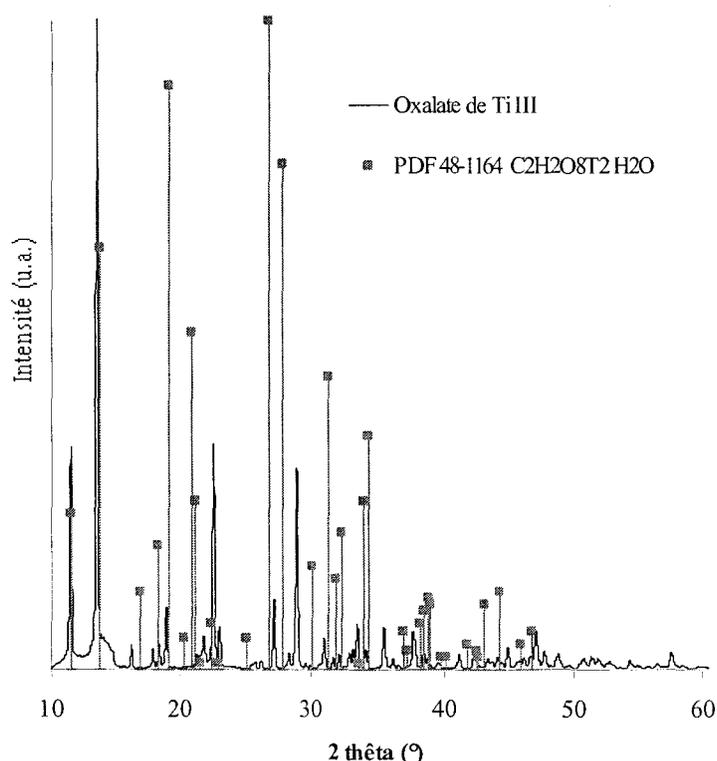


Figure 14. Spectre en DRX de l'oxalate de titane III comparé avec le fichier PDF 48-1164.

Les seuls fichiers PDF qu'il a été possible de trouver concernent l'oxalate de titane IV. En effet, bien qu'Eve et al. aient résolu la structure de ce composé, aucune fiche n'a pu être trouvée [8]. La fiche PDF présentée renvoie à un oxalate de Ti IV. Nous constatons des différences nettes entre les diagrammes prouvant que l'oxalate de Ti^{3+} ne s'est pas oxydé en oxalate de Ti^{4+} .

Le spectre IR du composé obtenu est présenté sur la figure ci-dessous.

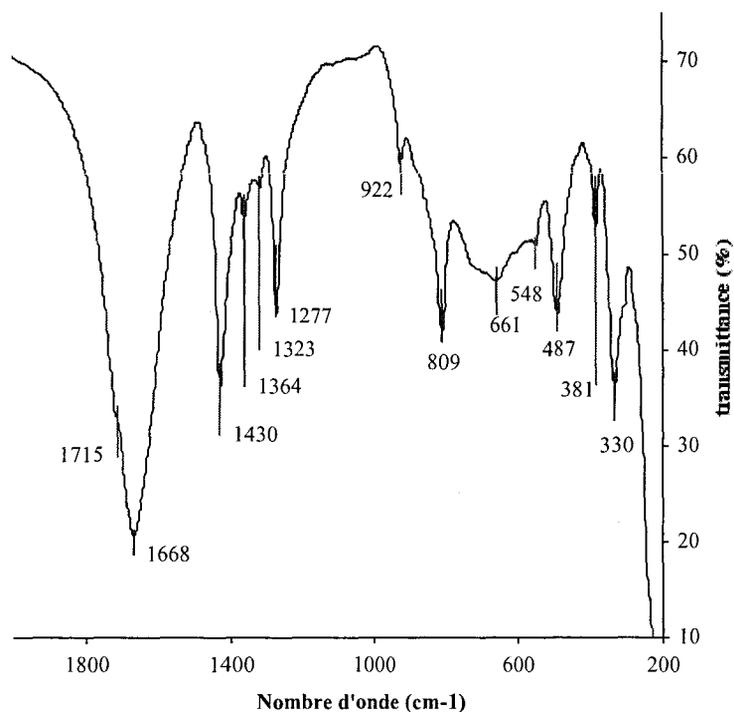


Figure 15. Spectre IR de l'oxalate de Ti III.

L'attribution des bandes IR est présentée dans le tableau ci-dessous. Toutes les bandes ne sont pas attribuées, en effet dans la littérature, aucun spectre n'est présenté pour l'oxalate de titane III [8].

Tableau III-2. Proposition d'attribution des bandes IR de l'oxalate de Titane III d'après [7].

Bande (cm ⁻¹)	attribution
1715	$\nu_{AS, C=O}$ (ν_7)
1668	$\nu_{AS, C=O}$ (ν_1)
1430	δ_{C-H}
1277	$\nu_{S, C-O}$ (ν_8) + $\delta_{O-C=O}$
992	$\nu_{S, C-O}$ (ν_3) + $\delta_{O-C=O}$
796	$\delta_{O-C=O}$ (ν_9) + ν_{Ti-O}
548	ν_{Ti-O} (ν_4) + ν_{C-C}

De la même manière, le spectre Raman du composé obtenu est présenté sur la figure ci-dessous.

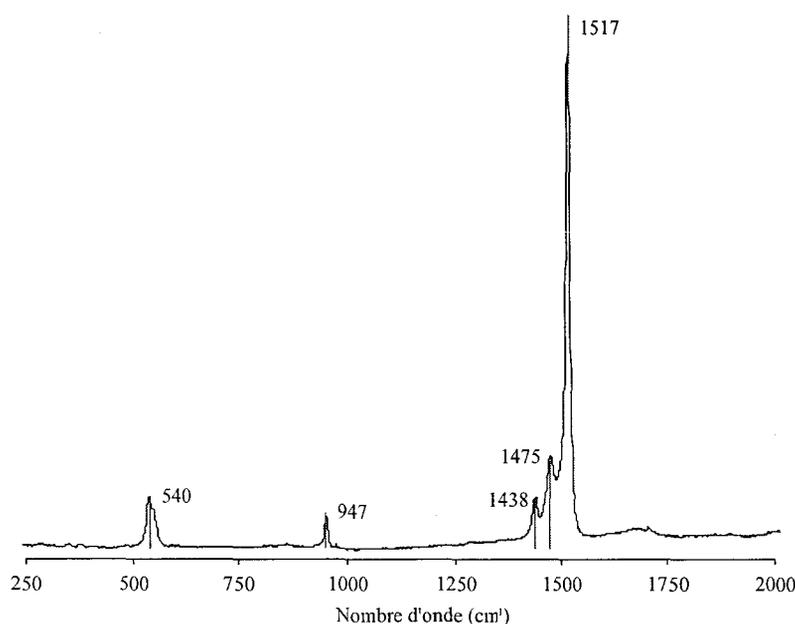


Figure 16. Spectre Raman de l'oxalate de Ti III (noté Ti3oxa).

Dans la littérature, aucune référence n'a pu être trouvée pour l'attribution des raies Raman de l'oxalate de Ti III.

III.C Voie 1 : réduction de $H_3PMo_{12}O_{40}$ par du Ti^{3+} et du Ti^0 .

III.C.1 Réduction par du titane métallique.

$H_3PMo_{12}O_{40}$ en solution aqueuse est sans action sur le titane métallique. La dépassivation du métal n'a pas lieu spontanément. Il faut ajouter de l'acide sulfurique concentré et chauffer suffisamment pour voir la coloration du H_3PMo_{12} virer au bleu. Cependant il s'avère que ce n'est pas le Ti^0 qui conduit à ce changement de couleur, mais le titane en partie dissous dans la solution d'acide sulfurique (probablement sous forme de sulfate de titane III). Dès lors, il nous est apparu plus judicieux de travailler directement avec des solutions contenant du Ti^{3+} .

Il ressort globalement de cette série d'expériences que la réduction de $H_3PMo_{12}O_{40}$ par du titane est possible mais que l'emploi du Ti^0 n'est pas satisfaisant. Le Ti^0 réagit mal avec $H_3PMo_{12}O_{40}$ du fait de sa couche de passivation difficile à éliminer.

III.C.2 Réduction par du Ti^{3+} .

III.C.2.a Précurseurs $TiCl_3$ et $Ti_2(SO_4)_3$.

Cette synthèse est faite en ajoutant 4 équivalents de $TiCl_3$ (respectivement $Ti_2(SO_4)_3$) à une solution dégazée de $H_3PMo_{12}O_{40}$. Il s'agit d'une réduction à 4 électrons. La solution passe du jaune vif au bleu et pour les deux précurseurs, un polarogramme dans un tampon HCl 0,5M / EtOH 1 : 1 est réalisé. Ces polarogrammes sont présentés sur la figure ci-dessous.

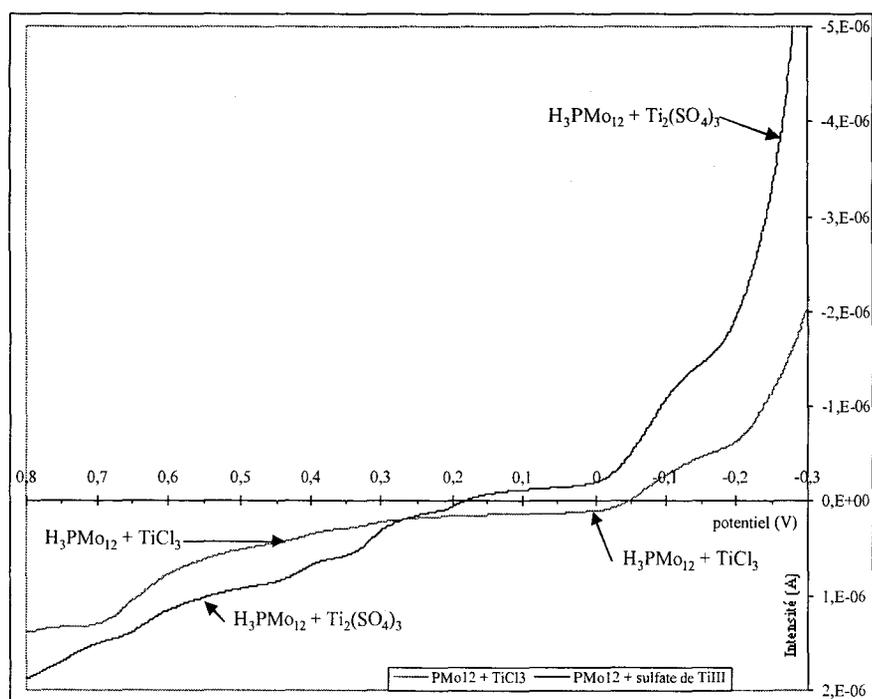


Figure 17. Polarogrammes des milieux réactionnels $H_3PMo_{12}O_{40} + TiCl_3$ et $H_3PMo_{12}O_{40} + Ti_2(SO_4)_3$ dans un tampon HCl 0,5M / EtOH 1 : 1.

Ces polarogrammes sont difficiles à interpréter. Ils présentent des similarités avec le polarogramme d'un PMo_{12} réduit à quatre électrons, mais ils ne sont pas concluant quant à la formation quantitative d'un nouvel HPA. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'une partie de l'HPA original est décomposé. Contrairement à l'oxalate de titane III qui est un solide assez peu soluble, les précurseurs $TiCl_3$ et $Ti_2(SO_4)_2$ sont commercialisés dans des solutions acides concentrés : respectivement l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. Il est très probable que la présence d'acide concentré puisse induire la décomposition de l'HPA.

III.C.2.b Précurseur oxalate de titane III

A une solution dégazée de $H_3PMo_{12}O_{40}$ sont additionnés quatre équivalents d'oxalate de titane III ($Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$). Il s'agit d'une réduction à 4 électrons. Le solide se dissout lentement en faisant passer la solution du jaune vif au bleu sombre, couleur caractéristique de la réduction de $H_3PMo_{12}O_{40}$. La figure ci-dessous représente le polarogramme de cette solution fait dans le tampon HCl 0,5M/EtOH 1 : 1.

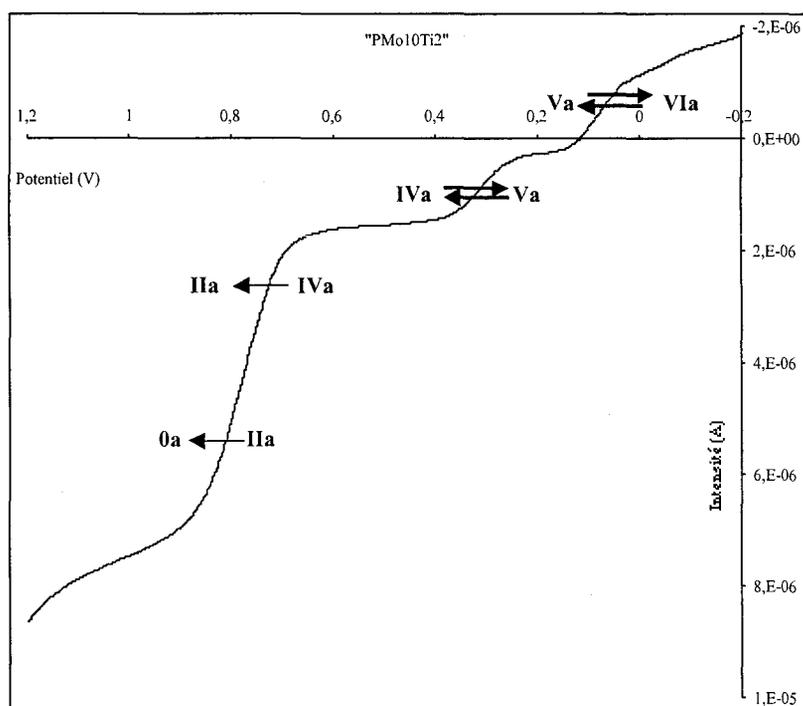


Figure 18. Polarogramme obtenu après addition de quatre équivalent d'oxalate de titane III dans une solution de $H_3PMo_{12}O_{40}$.

L'interprétation de ce polarogramme a été réalisée par rapport aux données de la littérature [9]. Le polarogramme ici présenté est similaire à celui du composé « α IV $SiMo_{10}Ti_2$ » (acide silico molybdique réduit à quatre électrons dans lequel 2 ions molybdène ont été substitués par 2 ions titane). Nous pouvons dès lors considérer qu'il y a formation d'une nouvelle entité. Par analogie avec la littérature, la formule proposée est : « $H_3PMo_{10}Ti_2$ » (noté $PMo_{10}Ti_2$). Cette entité provient de la substitution de deux molybdènes par deux titanes. Les potentiels de demi vagues sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-3. Potentiels de demi vagues par rapport à $Ag/AgCl$.

Vagues considérées	$E_{1/2}$ (mV)	
	$PMo_{10}Ti_2$	« α IV $SiMo_{10}Ti_2$ » [9]
0 <- II	0,783 (*)	0,75
II <- IV		0,65
IV \Leftrightarrow V	0,283	0,30
V \Leftrightarrow VI	0,077	0,10

(*) les deux vagues de réduction 0 <- II et II <- IV ne sont pas discernables sur notre polarogramme. Nous vérifions néanmoins que la hauteur de ces deux vagues confondues est quatre fois plus importante que les vagues IV \Leftrightarrow V et V \Leftrightarrow VI. Ce polarogramme confirme qu'en solution la nouvelle structure est bien réduite à quatre électrons.

Le spectre en RMN ^{31}P de cette nouvelle entité est présenté sur la figure ci-dessous.

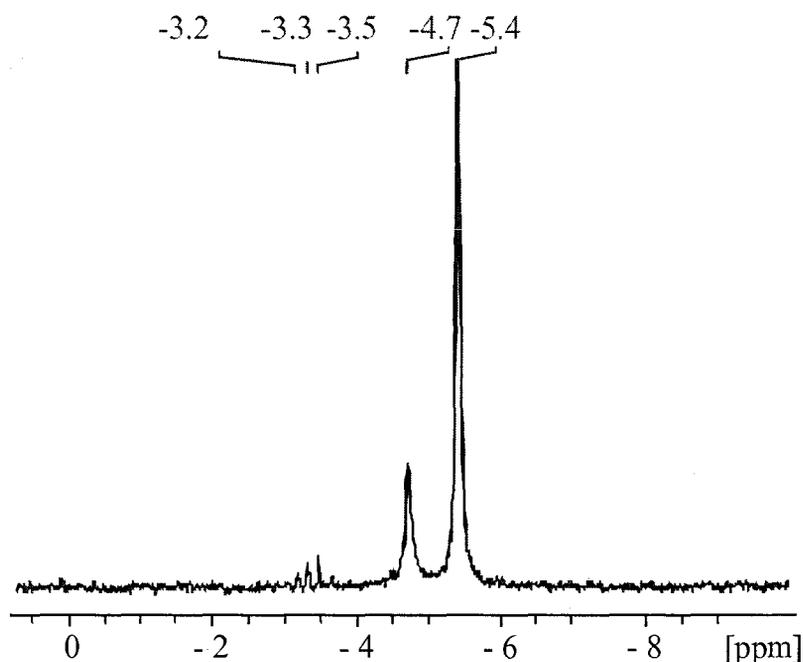


Figure 19. Spectre RMN ^{31}P du mélange réactionnel $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ + oxalate de titane III.

Le pic majoritaire à $-5,4$ ppm est attribuée au nouvel HPA, le $\text{PMo}_{12}\text{Ti}_2$. Le pic de plus faible intensité à $-4,7$ ppm est attribuée à des produits de décomposition. Les pics à $-3,2$; $-3,3$ et $-3,5$ ppm sont attribués au $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ résiduel sous forme alpha et bêta [2, 3]. Afin de mieux caractériser la structure de cet HPA, celui-ci a été isolé par précipitation.

III.C.3 Sels du nouvel HPA

III.C.3.a Analyse des poudres

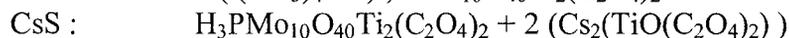
Le milieu réactionnel a été séparé en deux, à la première moitié un large excès de chlorure de césium a été ajouté. À la seconde moitié, un large excès de chlorure de tétraméthylammonium a été ajouté. Dans les deux cas, un précipité noir se forme rapidement. Le solide est filtré sur papier, lavé avec un large excès d'eau pour éliminer l'excès d'oxalate de titane. Ces solides sont ensuite séchés avec un large excès d'éthanol puis un large excès de diéthyl éther. Dans les deux cas, une poudre bleu noire est obtenue. Le sel de tétraméthyl ammonium de ce nouvel HPA est nommé TMAS, le sel de césium est noté CsS.

Les résultats de l'analyse élémentaire de ces solides sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau III-4. Résultats de l'analyse élémentaire obtenus pour les sels du nouvel HPA.

% massique des éléments	TMAS	CsS
Mo	47,45	25,91
Ti	4,26	5,64
C	9,69	2,74
P	1,47	0,96
N	2,23	-
Cs	-	13,2
Ratio entre les éléments		
Mo/P	10	9
Ti/P	2	4
C/P	17	7
N/P	3	-
Cs/P	-	3

Pour les deux sels, le rapport Mo/P = 10 confirme la formule brute proposée. De la même manière, le rapport Ti/P = 2 confirme la formule brute proposée pour le TMAS. Pour le CsS, il y a deux équivalents de Ti en excès par rapport au TMAS. En effet, l'ajout de ClCs peut conduire à faire précipiter l'excès d'oxalate de titane. Il y aurait alors précipitation de deux équivalents de $\text{Cs}_2(\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$ [7] pour un équivalent de $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$. Pour le TMAS, le rapport N/P = 3 renseigne sur le nombre de contre ions $^+\text{N}(\text{CH}_3)_4$: il y en a trois. Au contraire, les Cs quantifiés par le rapport Cs/P = 3 sont attribués au précipité $\text{Cs}_2(\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$. Finalement les résultats de l'analyse élémentaire permettent de proposer une formule brute pour les deux sels :



Le rapport C/P = 17 pour le TMAS est cohérent avec la formule brute proposée. Au contraire pour le CsS, le ratio C/P = 7 n'est pas cohérent avec la formule brute.

Les analyses des poudres par RMN MAS du ^{31}P sont présentées sur les figures ci-dessous.

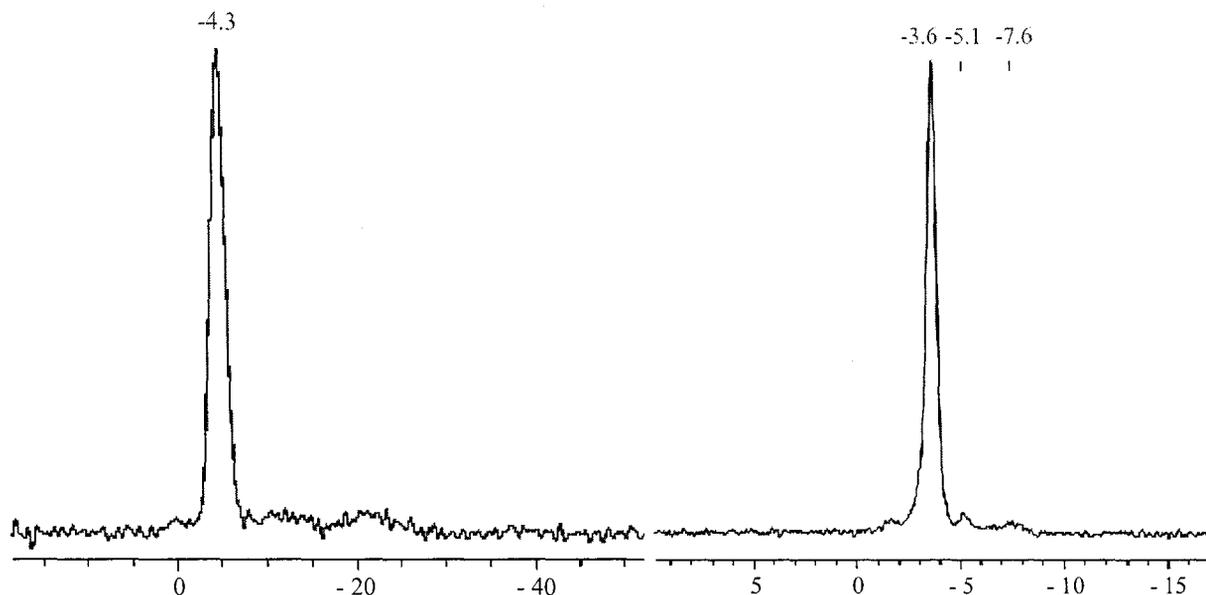

 Figure 20. Spectre RMN MAS ^{31}P du CsS.

 Figure 21. Spectre RMN MAS ^{31}P du TMAS.

Les spectres RMN du ^{31}P montrent que les poudres obtenues directement par précipitation sont pratiquement pures.

Les spectres IR des poudres ont également été enregistrés. Ils sont présentés sur la figure suivante.

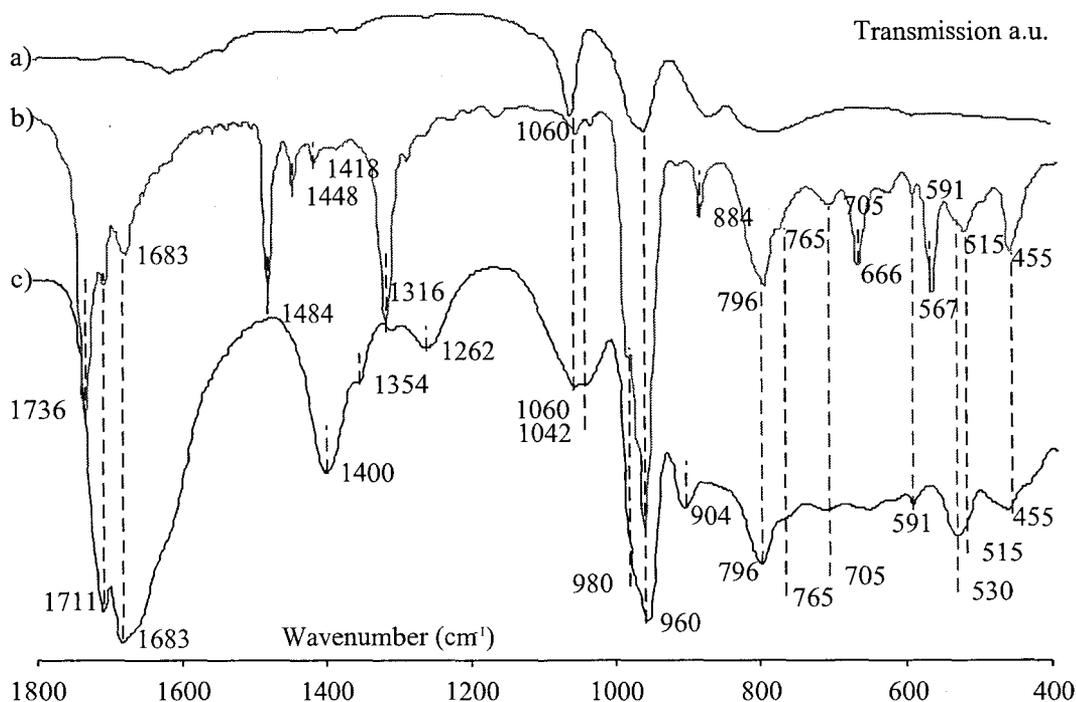


Figure 22. Spectre IR de a) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (non réduit); b) TAMS c) CsS.

L'attribution proposée pour les bandes IR est résumée dans le tableau suivant. Les bandes sans attribution correspondent à des impuretés présentes dans les poudres.

Tableau III-5. Attribution des bandes IR pour les sels du nouvel HPA.

TMAMS	CsS	attribution	références :
Nombre d'onde (cm^{-1})			
1736	1711	$\nu_{\text{AS, C=O}} (\nu_7)$	[7]
1683	1683	$\nu_{\text{AS, C=O}} (\nu_1)$	[7]
1484	-	$\delta_{\text{C-H}}$	
-	1400	$\nu_{\text{S, C-O}} (\nu_2) + \nu_{\text{C-C}}$	[7]
-	1262	$\nu_{\text{S, C-O}} (\nu_8) + \delta_{\text{O-C=O}}$	[7]
1058	1058		
1042	1042	$\nu_{\text{AS, P-O}}$	[4]
960	960	$\nu_{\text{AS, Mo-Od}}$	[4]
-	904		
884	-	$\nu_{\text{S, C-O}} (\nu_3) + \delta_{\text{O-C=O}}$	[7]
796	796	$\delta_{\text{O-C=O}} (\nu_9) + \nu_{\text{Ti-O}}$	[7]
591	591	$\delta_{\text{O-P-O}}$	[1]
530	530		
515	515	$\nu_{\text{Ti-O}} (\nu_4) + \nu_{\text{C-C}}$	[7]

Les fortes différences constatées entre le H3PMo12 non réduit et les sels réduits TMAS et CsS sont dues à l'effet bipolaron [10]. Les bandes IR présentes sont caractéristiques d'un PMo12 réduit et d'un oxalate, elles permettent de confirmer que l'oxalate de titane et le PMo12 réduit sont présents dans la poudre.

Afin de déterminer le nombre de Mo⁵⁺, les poudres TMAS et CsS ont été également caractérisées par SPX. Les spectres SPX du Mo sont reportés sur les figures ci-dessous.

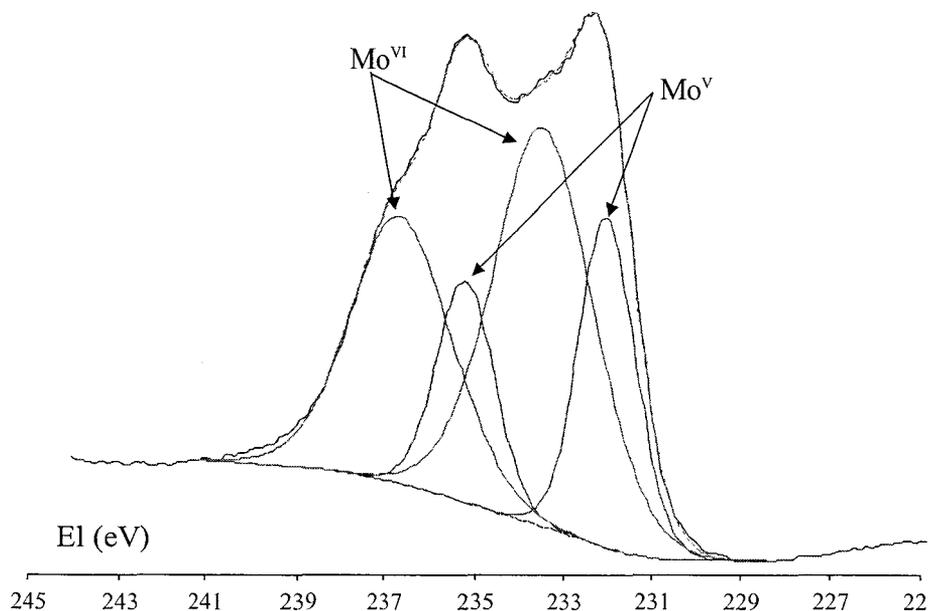


Figure 23. Spectre SPX du TMAS (déconvolution).

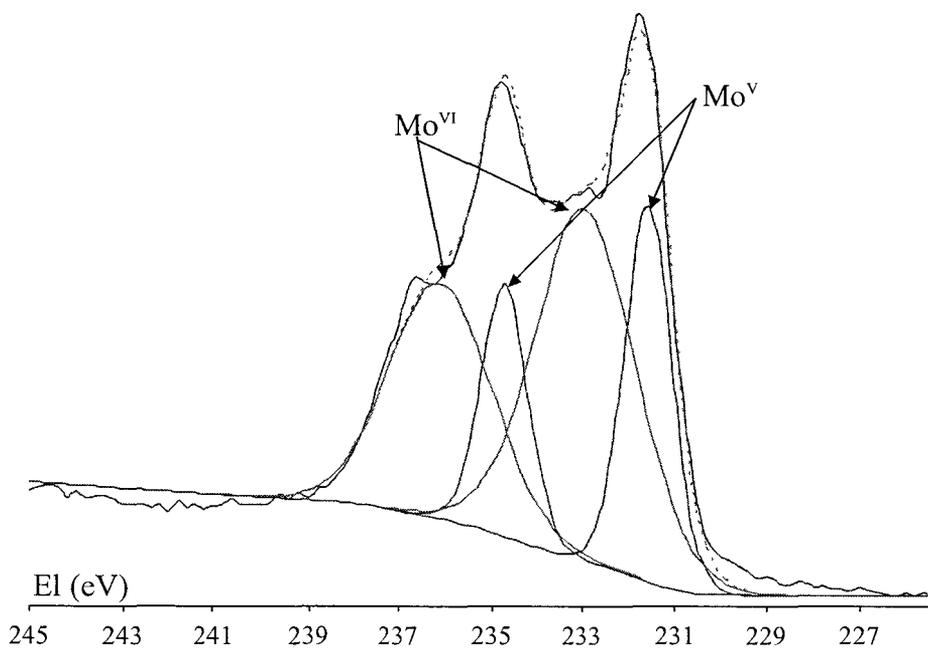


Figure 24. Spectre SPX du CsS (déconvolution).

Les énergies de liaisons mesurées sont les suivantes :

Tableau III-6. Énergie de liaison du Mo3d et récapitulatif des déconvolutions SPX.

			El(eV)	Aires sous les pics (u.a.)	ratio Mo ^{VI} /Mo ^V
TMAS	Mo ^{VI}	Mo3d _{3/2}	236,6	222095	2.15
		Mo3d _{5/2}	233,4	332352	
	Mo ^V	Mo3d _{3/2}	235,2	103564	
		Mo3d _{5/2}	232,0	154539	
CsS	Mo ^{VI}	Mo3d _{3/2}	236,1	15857	2,04
		Mo3d _{5/2}	232,9	23666	
	Mo ^V	Mo3d _{3/2}	234,7	7782	
		Mo3d _{5/2}	231,6	11615	

L'analyse SPX sur les poudres TMAS et CsS confirme qu'à l'état solide il y a bien du Mo⁵⁺. Elle nous permet également de déterminer la proportion relative de Mo^{VI} et de Mo^V. Nous constatons qu'il y a environ 2 Mo^{VI} pour 1 Mo^V. Ce ratio confirme le degré de réduction de l'HPA à 4 électrons ($n\text{Mo}^{\text{VI}} / n\text{Mo}^{\text{V}} = 8/4$). Nous pouvons également en déduire que ce sont les Mo^{VI} qui ont été substitués : en effet la formule brute « PTi₂Mo₆^{VI}Mo₄^V » donne un ratio Mo^{VI}/Mo^V = 1,5 très proche de la valeur obtenue expérimentalement, alors que la formule brute « PTi₂Mo₈^{VI}Mo₂^V » donne un ratio Mo^{VI}/Mo^V = 4.

III.C.3.b Analyse sur monocristal

Afin de déterminer la structure des nouveaux HPA, une recristallisation des poudres TMAS et CsS a été réalisée. Le TMAS a été recristallisé dans un mélange H₂O : éthanol (1 :1) et le CsS a été recristallisé dans un mélange H₂O :acétone (1 :1). Des monocristaux ont été obtenus après une semaine de recristallisation.

La résolution de structure a été effectuée sur des monocristaux noirs de forme prismatique isolés après recristallisation. Les données de l'affinement sont disponibles dans l'annexe 2. Des aspects particuliers de l'affinement de structure sont résumés ci-dessous. Des paramètres d'anisotropie thermique ont été pris en compte pour tous les atomes exceptés pour ceux appartenant au tétraméthyl ammonium noté b. En effet, ce groupement est statistiquement présent dans 50 % des cas. Il est en compétition avec un groupement aquo H₂O_b présent dans 50 % des cas.

Des tentatives d'affinements ont été réalisées en remplaçant un des six molybdènes Mo1-6. Dans tous les cas, aucun affinement satisfaisant n'a pu être obtenu. Le titane est donc uniquement présent comme un cation bi capant décrit ci-après.

L'atome de phosphore central est placé sur un centre d'inversion conduisant à un désordre sur les deux configurations du PO₄ (50 % - 50 %) en bonne accord avec la demi occupation des OP1-4. Cette configuration a déjà été observée pour des HPA de type α -Keggin comme par exemple les anions [PW^{VI}₉V^{IV}₃O₄₀(V^{IV}O)₂]⁵⁻ et [SiMo^{VI}₈Mo^V₄O₄₀(V^{IV}O)₂]⁴⁻ [11, 12].

Les deux oxalates en configuration trans sont désordonnés autour de la liaison C1-C2. La configuration 1 : C1C2(Ox2Ox3Ox4Ox7) est présente dans 50 % des cas et la configuration 2 C1C2(Ox1Ox5Ox6Ox6) est également présente dans 50 % des cas. Ce désordre est logique compte tenu du voisinage H₂O_b/TMAb également désordonné. Malgré tout l'analyse des distances ne permet pas de distinguer la configuration la plus favorable : il nous est impossible de déterminer lequel du H₂O_b ou du TMAb est associé à la configuration 1 ou la configuration 2.

III.C.3.c Description de la structure

L'affinement de la structure conduit à la formule brute suivante : $3(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$; $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \text{PTi}^{\text{IV}}_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}]^{3-}, \text{H}_2\text{O}$. L'attribution des degrés d'oxydation du molybdène est en accord avec le ratio $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}} = 1/2$ attendu à la suite de la réduction à 4 électrons. La structure est celle d'un pseudo Keggin bicapé. La structure du Keggin alpha est conservée sous une forme distordue. Elle est constituée de quatre triades de Mo_3O_{13} ayant leurs arêtes en commun, reliées entre elles par les sommets et disposées suivant une symétrie tétraédrique autour du PO_4 central. Les distances Mo-O dans les octaèdres distordus varient entre 1,65 et 2,55 Å. Deux types d'octaèdres MoO_6 peuvent être distingués suivant leur plan équatorial : les octaèdres issus du Mo3 et du Mo4 présentant 4 liaisons Mo-O équatoriales de 1,82 Å et les octaèdres issus du Mo1, Mo2, Mo5 et Mo6 présentant liaisons des Mo-O équatoriales à 2,02 et à 1,82 Å. Le calcul empirique [13] de la valence des atomes de molybdène donne pour tous les atomes un résultat proche de 6. Cela suggère que les électrons provenant de la réduction à quatre électrons sont délocalisés sur toute la structure. La littérature présente au contraire des exemples d'HPA capés tels que $[\text{SiMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]^{4-}$ [11] ou $[\text{PMo}^{\text{V}}_6\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]^{5-}$ [14] pour lesquels le calcul empirique permet d'identifier les Mo^{V} sur la structure. Le composé présenté ici est capé par deux $(\text{TiC}_2\text{O}_4)^{2+}$ dans deux cavités situées de part et d'autre de la structure.

La structure identifiée ici est très similaire aux structures du type « pseudo Keggin capés » présentes dans la littérature. Ces structures sont associées le plus souvent à la réduction de l'HPA. Dans la littérature, sont ainsi reportées des structures comme $\alpha\text{-XMo}_{12}\text{O}_{40}$ bicapé par $(\text{V}^{\text{VI}}\text{O})$ [11, 14], $(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2)$ [15], $(\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3)$ [11], $(\text{Cu}^{\text{II}}\text{bipy})$ [16], $(\text{Ni}^{\text{II}}(\text{phen})_2)$ [17]. Dans tous les cas cités précédemment, l'HPA est chapeauté de la même manière et le composé obtenu présente de fortes distorsions structurales à l'intérieur de l'HPA Keggin.

La littérature reporte des exemples d'HPA de Keggin substitués par du Ti^{IV} [18-23] ou encore des ponts Ti-O-Ti reliant des HPA de type Dawson [24-27]. Le composé étudié ici n'a jamais été caractérisé.

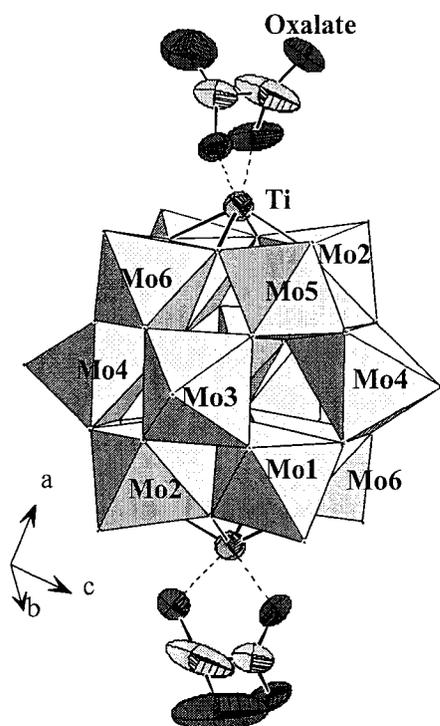


Figure 25. Représentation de l'HPA issu de la résolution de structure du TMAS.

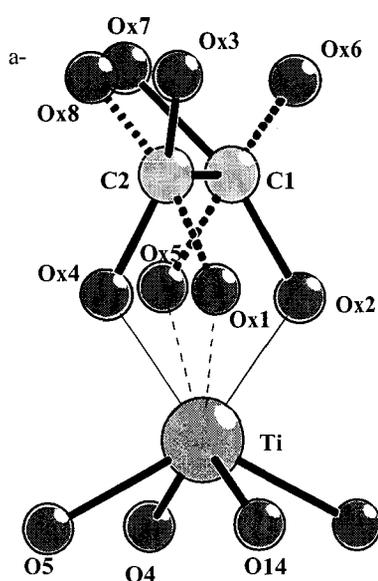


Figure 26. Représentation de l'HPA issu de la résolution de structure du TMAS. Zoom dans la zone capée.

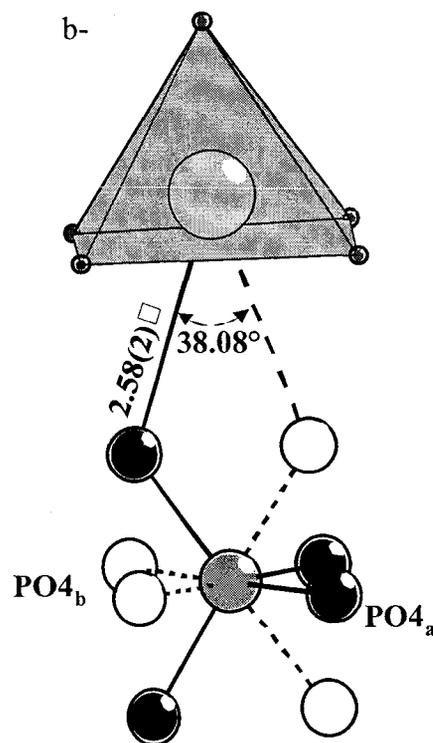


Figure 27. Représentation de l'HPA issu de la résolution de structure du TMAS. Zoom sur le phosphore central.

III.C.3.d EXAFS du sel de tétraméthyl ammonium

Le TMAS en poudre (i.e. avant recristallisation) a également été caractérisé en EXAFS au seuil K du Mo.

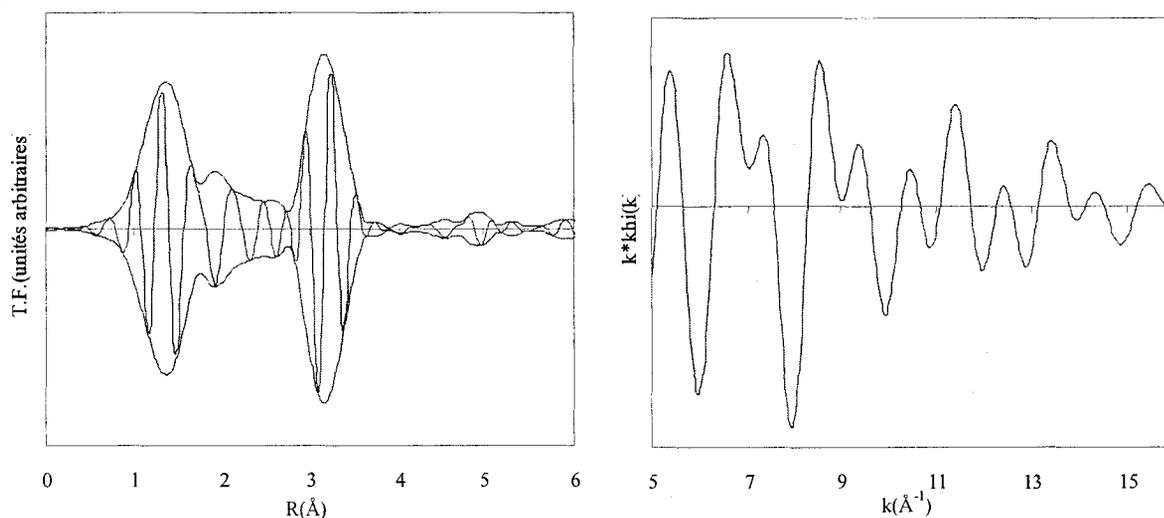


Figure 28. EXAFS au seuil K du Mo de TMAS (poudre non recristallisée). À gauche : transformée de Fourier (4,72 – 15,40 Å⁻¹) ; à droite signal EXAFS filtré (0,98 – 3,65 Å).

L'EXAFS au seuil K du Mo permet d'obtenir une empreinte du composé. La première sphère de coordination présente sur la transformée de Fourier est attribuable au Mo-O. La deuxième sphère de coordination correspond au Mo-Mo au Mo-P et au Mo-Ti. Les nombreuses tentatives d'affinement n'ont pas permis de retrouver le spectre expérimental à

partir des données obtenues à l'aide de la résolution de structure. En effet, la résolution de structure a été faite sur un monocristal ne représentant pas la majorité des entités présentes dans la poudre. L'HPA formé majoritairement est le $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$, alors que la résolution de structure indique que nous avons formé du $\text{PMo}_{12}\text{Ti}_2$.

III.D Voie 2 : Réduction $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par de l'oxalate de Ti^{3+} .

Dans cette partie, la synthèse mise au point dans la partie précédente est directement transposée au sel $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Quatre équivalents d'oxalate de titane III sont additionnés au sel $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Le mélange passe d'orange à bleu et le polarogramme obtenu (non présenté) est superposable à celui obtenu pour la synthèse du $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$. La précipitation du sel n'a pas été effectuée, car nous aurions alors fait précipiter le même HPA que dans la partie précédente en laissant le Co dans la solution. Les caractérisations faites sur ce sel seraient les mêmes que celles présentées dans la partie précédente. Cette synthèse nous permet de fabriquer un HPA contenant du Mo et du Ti dans sa structure et présentant du Co en contre ion.

III.E Voie 3 : substitution directe sur $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par du Ti^{4+} .

La substitution ayant lieu après la réduction du PMo_{12} par du Ti^{3+} [9], il doit être possible de la réaliser sur $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ déjà réduit. La solution d'oxalate de titane, dont le pH est relevé à 4 avec de l'ammoniaque, est additionnée à une solution de $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}$. Le mélange est chauffé à l'air. La réaction a été suivie par polarographie, les polarogrammes sont présentés sur la figure ci-dessous.

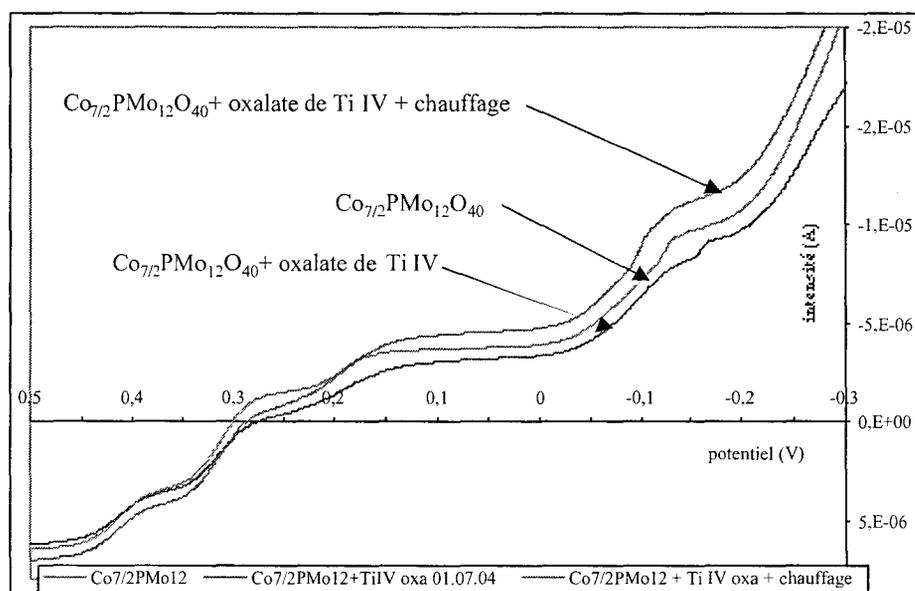


Figure 29. Suivre polarographique du mélange réactionnel $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ + oxalate de titane IV.

Les différents polarogrammes ne présentent pas de différences importantes, les petites variations provenant probablement de la réoxydation du composé à l'air. La substitution n'a pas eu lieu. Cette synthèse n'a pas permis de préparer un nouvel HPA. En effet, il est probable que l'oxalate de titane utilisé soit constitué d'oligomères de titane solubilisés plutôt que d'entités isolées. La substitution dans ce cas est défavorisée. Cette voie de préparation ne nous est pas apparue prometteuse, elle n'a donc pas été davantage développée.

III.F Réaction du PMo12 sur le TiO₂ réduit

Nous avons formé du PMo12Ti2 en faisant réagir du H₃PMo₁₂O₄₀ sur du Ti³⁺. Nous avons envisagé la réduction du TiO₂ afin que cet HPA se forme directement à la surface du support.

Pour cela, du TiO₂ a été réduit sous H₂ à 500°C pendant 3h. L'oxyde initialement blanc a pris une couleur légèrement bleutée après le traitement thermique, teinte qui disparaît par contact avec l'air. Ce solide a été caractérisé en SPX et en RPE. Aucun signal de Ti³⁺ n'a été détecté. Il est en effet envisageable que la couleur bleutée provienne de lacune plutôt que de la formation de Ti³⁺.

Une solution de H₃PMo₁₂O₄₀ a été préparée par dissolution dans de l'eau dégazée sous argon pendant plusieurs heures. Le mélange a lui-même été dégazé une heure environ avant d'être imprégné sur le TiO₂ réduit. La solution jaune passe au jaune vert après une nuit de réaction sans agitation. Après filtration, les extrudés de TiO₂ récupérés sont blancs. Leur couleur demeurant blanche suggère qu'il n'y a pas eu dépôt de l'entité réduite PMo10Ti2 (bleu - noir) à la surface de l'oxyde. Le filtrat a été analysé par polarographie. Le polarogramme (non présenté) n'a pas montré de différence significative avec celui du H₃PMo12. La solution a également été analysée en RMN du phosphore. Le spectre obtenu est présenté sur la figure ci-dessous.

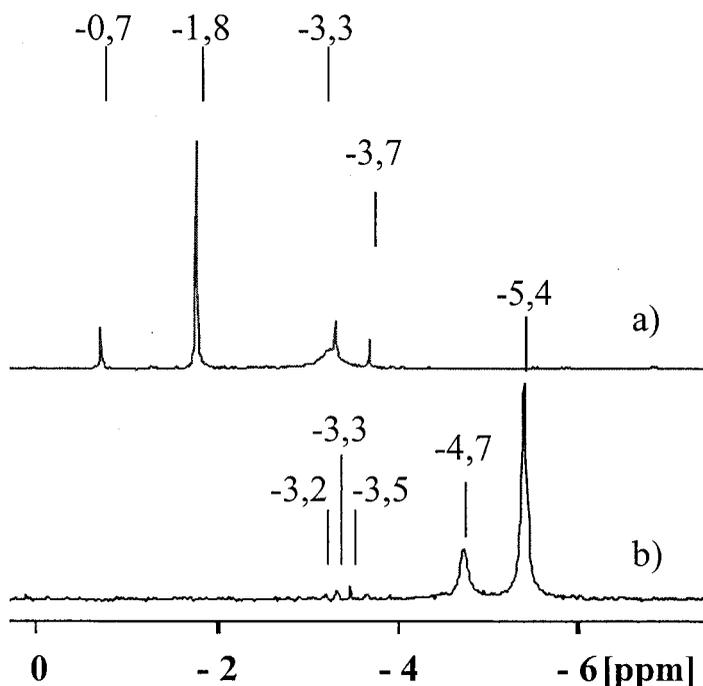


Figure 30. a) spectre RMN du milieu réactionnel ; b) spectre RMN du PMo10Ti2.

Les attributions des bandes RMN sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-7. Attribution des bandes RMN ³¹P de la solution de PMo12 mise en contact avec le TiO₂ réduit.

δ (ppm)	Attribution	Référence :
-0,7	H ₂ PO ₄ ⁻	[4]
-1,8	Entité lacunaire ?	[2]
-3,3	Espèce inconnue	-
-3,7	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	[4]

Contre toute attente, l'entité majoritaire présente dans le milieu n'est pas du $H_3PMo_{12}O_{40}$ mais très probablement l'entité lacunaire ($PMo_{11}O_{39}^{7-}$ ou plus vraisemblablement du $H_6PMo_9O_{34}^{3-}$) Il est possible que cette entité lacunaire soit détruite au profit du $H_3PMo_{12}O_{40}$ lorsqu'elle est introduite dans la solution tampon servant pour l'analyse polarographique. Ainsi c'est le $H_3PMo_{12}O_{40}$ est majoritaire visible en polarographie. La formation de cette entité lacunaire est probablement due au contact prolongé de la solution de PMo_{12} avec le TiO_2 réduit. Nous constatons également qu'il n'y a pas eu formation de $PMo_{10}Ti_2$ dans la solution surnageant au-dessus des extrudés.

La formation directe du $PMo_{10}Ti_2$ à la surface du TiO_2 n'est pas observée. D'autre part, la présence du filtrat ne met pas en évidence la présence du $PMo_{10}Ti_2$. Ceci peut être corrélé à l'absence de Ti^{3+} après réduction dans nos conditions expérimentales. En l'absence de titane dans la solution mise en contact avec le support, la formation de cette entité est assez improbable.

III.G Conclusion

La réaction de $H_3PMo_{12}O_{40}$ avec de l'oxalate de titane III permet de préparer un nouvel HPA du type « IV $PMo_{10}Ti_2$ ». Dans cette préparation le $PMo_{10}Ti_2$ a été isolé et caractérisé. Cette synthèse a été transposée sur le sel de cobalt $Co_{3/2}PMo_{10}O_{40}$. Nous avons donc préparé un nouvel HPA contenant du Mo, P et Ti, ainsi que le sel de Co correspondant. Ces HPA ont servi de précurseurs pour la préparation des catalyseurs d'HDS. Les propriétés catalytiques des catalyseurs préparés à partir de ces nouveaux HPA sont exposées dans le chapitre 5.

IV **Récapitulatif et conclusion**

À l'aide de la littérature, nous avons préparé et caractérisé les HPA de Keggin H_3PMo_{12} , le sel $Co_{3/2}PMo_{12}$ ainsi que l'HPA de Keggin réduit à quatre électrons par du Co : le $Co_{7/2}PMo_{12}$. Le sel de Co du P_2Mo_5 et du décamolybdocobaltate Co_2Mo_{10} ont également été préparés. Ces HPA ont servi de précurseur pour la préparation de catalyseurs d'HDS. Le chapitre 3 regroupe la caractérisation des catalyseurs préparés à partir de ces HPA. Les tests catalytiques des catalyseurs préparés à partir de ces HPA sont présentés dans le chapitre 4.

De nouveaux HPA à base de molybdène et titane, molybdène et cobalt ont également été préparés. Le schéma ci-dessous rassemble les différentes voies de synthèse étudiées ainsi que les HPA préparés.

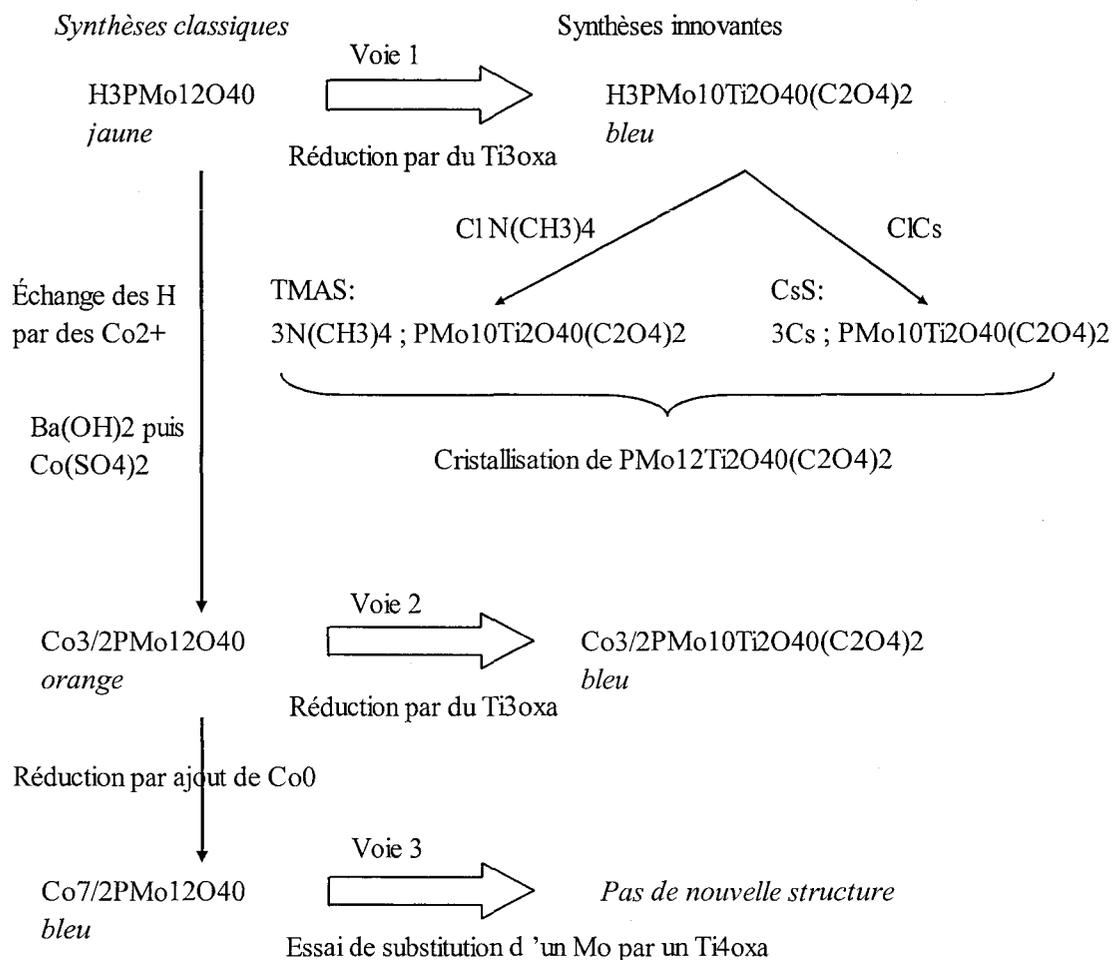
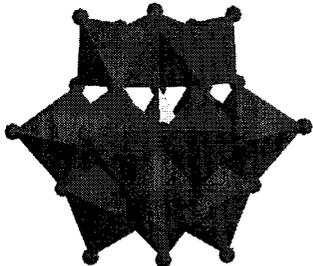
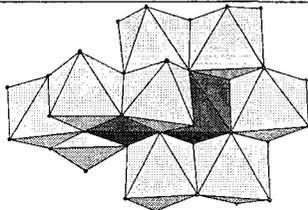
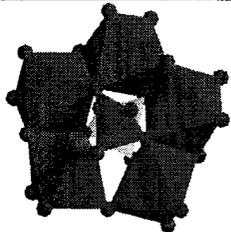
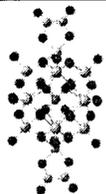


Figure 31. Schéma récapitulatif des différentes voies de synthèses étudiées pour la préparation de nouveaux HPA.

Ces nouveaux HPA serviront de précurseurs pour la préparation de catalyseurs d'HDS. Les caractérisations et les tests catalytiques des catalyseurs préparés à partir de ces nouveaux HPA sont rassemblés dans le chapitre 5.

V Récapitulatif des notations

Le tableau ci-dessous donne la nomenclature des divers composés préparés dans ce chapitre et utilisés comme précurseurs pour la préparation de catalyseurs d'HDS.

Notations	Formules brutes	Commentaires	Représentations
H3PMo12	$H_3PMo_{12}O_{40}$	hétéropoly anion de Keggin	
Co3/2PMo12	$Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ ou $3Co^{2+} 2(PMo_{12}O_{40})^{3-}$	hétéropoly anion de Keggin avec du Cobalt en contre ion	
Co7/2PMo12	$Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ ou $7Co^{2+} ; 2(PMo_{12}O_{40})^{7+}$	hétéropoly anion de Keggin réduit à 4 électrons avec du Cobalt en contre ion	
Co2Mo10Co	$Co_3Co_2Mo_{10}O_{38}H_4$	décamolymbdocobaltate avec du cobalt en contre ion	
Co-P2Mo5 ou CoMoP	$3(Co^{2+}) P_2Mo_5O_{23}^{6-}$	sel de cobalt du diphosphore pentamolybdène	
P2Mo5am	$6(NH_4^+)$ $P_2Mo_5O_{23}^{6-} ; xH_2O$	sel d'ammonium du diphosphore pentamolybdène	
PMo12Ti2	$H_3PMo_{12}Ti_2O_{40} (C_2O_4)_2$	HPA de Keggin capé par du titane – obtenu après cristallisation.	
PMo10Ti2	$H_3PMo_{10}Ti_2O_{40} (C_2O_4)_2$	HPA de Keggin substitué par du titane	aucune structure déterminée.
Co3/2PMo10Ti2	$Co_{3/2}PMo_{10}Ti_2O_{40}(C_2O_4)_2$	sel de cobalt de l'HPA PMo10Ti2	
TMAS	$3 N(CH_3)_4$ $PMo_{10}Ti_2O_{40}(C_2O_4)_2$	sel de tétraméthyl ammonium du PMo10Ti2	
CsS	$Cs_3PMo_{10}Ti_2O_{40}(C_2O_4)_2$	sel de Cs du PMo10Ti2	

VI Références bibliographiques.

1. Rocchiccioli-Deltcheff, C., et al., *Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure*. Inorganic Chemistry, 1983. **22**(2): p. 207-16.
2. Van Veen, J.A.R., et al., *On the identification of molybdophosphate complexes in aqueous solution*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999), 1986(9): p. 1825-31.
3. Pettersson, L., I. Andersson, and L.O. Oehman, *Multicomponent polyanions. 39. Speciation in the aqueous hydrogen ion-molybdate(MoO₄²⁻)-hydrogenphosphate(HPO₄²⁻) system as deduced from a combined Emf-phosphorus-31 NMR study*. Inorganic Chemistry, 1986. **25**(26): p. 4726-33.
4. Griboval, A., *Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P(Si) préparation de catalyseurs d'hydrotraitements supportés sur alumine*. 1998, Université des Sciences et technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq. p. 172.
5. Martin, C., *Catalyseur d'hydrodésulfuration préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson*. 2003, Université des sciences et technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq. p. 171.
6. Fischer, J., L. Ricard, and P. Toledano, *Novel phosphomolybdate structure. Crystal structure of the phosphomolybdate [NH₄]₅[(MoO₃)₅(PO₄)(HPO₄)]·3H₂O*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999), 1974(9): p. 941-6.
7. Brisse, F. and M. Haddad, *Alkaline salts of oxalatotitanate(IV) complexes. Part 1. Syntheses and characterizations*. Inorganica Chimica Acta, 1977. **24**(2): p. 173-7.
8. Eve, D.J. and G.W.A. Fowles, *Oxalate complexes of trivalent titanium*. Journal of the Chemical Society [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1966(9): p. 1183-4.
9. Fournier, M., *Contribution à l'étude d'hétéropolyanions molybdiques et des ions mixtes qui en dérivent*. 1976, Paris VI. p. 213.
10. Fournier, M., C. Rocchiccioli-Deltcheff, and L.P. Kazansky, *Infrared spectroscopic evidence of bipolaron delocalization in reduced heterododecamolybdates*. Chemical Physics Letters, 1994. **223**(4): p. 297-300.
11. Shi, Z., et al., *Target synthesis of a new bicapped Keggin polyoxometalate derivative: [Co(phen)₃]₂[SiMoVI₈MoV₄VIV₂O₄₂].H₂O*. Journal of Molecular Structure, 2005. **737**(2-3): p. 147-151.
12. Xu, Y., et al., *Hydrothermal synthesis, characterization and properties of bi-capping pseudo-Keggin type tungstovanadophosphate compound: [Co₄(HPO₃)₂(C₁₂H₈N₂)₈(H₂O)₂](H₃O)[PWVI₉VIV₃I_{VO}₄₀(VIVO)₂]·H₂O*. Inorganic Chemistry Communications, 2006. **9**(3): p. 329-331.
13. Brese, N.E. and M. O'Keeffe, *Bond-valence parameters for solids*. Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, 1991. **B47**(2): p. 192-7.
14. Chen, Q. and C.L. Hill, *A Bivanadyl Capped, Highly Reduced Keggin Polyanion, [PMoV₆MoVI₆O₄₀(VIVO)₂]₅*. Inorganic Chemistry, 1996. **35**(8): p. 2403-5.
15. Dolbecq, A., et al., *Hydrothermal Syntheses: A Route to the Stepwise Condensation of Reduced Keggin Polyanions. From Reduced b-[HmSiMo₁₂O₄₀]_n- Monomers to Bicapped Dimerized [Si₂Mo₂₈O₈₄(H₂O)₂]₆- Anions*. Inorganic Chemistry, 1999. **38**(19): p. 4217-4223.
16. Dai, L., et al., *Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Two New a-Keggin Derivatives Decorated by Transition Metal Complexes*. Transition Metal Chemistry (Dordrecht, Netherlands), 2006. **31**(3): p. 340-346.

17. Yuan, M., et al., *Modified Polyoxometalates: Hydrothermal Syntheses and Crystal Structures of Three Novel Reduced and Capped Keggin Derivatives Decorated by Transition Metal Complexes*. Inorganic Chemistry, 2003. **42**(11): p. 3670-3676.
18. Kholdeeva, O.A., et al., *Synthesis, Characterization, and Reactivity of Ti(IV)-Monosubstituted Keggin Polyoxometalates*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(5): p. 1635-1642.
19. Kholdeeva, O.A., et al., *The role of protons in cyclohexene oxidation with H₂O₂ catalyzed by Ti(IV)-monosubstituted Keggin polyoxometalate*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **232**(1-2): p. 173-178.
20. Lin, Y., et al., *Polyoxoanions derived from tungstosilicate (A-b-SiW₉O₃₄I₀-): synthesis, single-crystal structural determination, and solution structural characterization by tungsten-183 NMR and IR of titanotungstosilicate (A-b-Si₂W₁₈Ti₆O₇₇I₄-)*. Inorganic Chemistry, 1993. **32**(23): p. 5095-101.
21. Nomiya, K., et al., *Synthesis and characterization of tri-titanium(IV)-1,2,3-substituted α -Keggin polyoxotungstates with heteroatoms P and Si. Crystal structure of the dimeric, Ti-O-Ti bridged anhydride form K₁₀H₂[α , α -P₂W₁₈Ti₆O₇₇].17H₂O and confirmation of dimeric forms in aqueous solution by ultracentrifugation molecular weight measurements*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2001(19): p. 2872-2878.
22. Nomiya, K., et al., *Synthesis and pH-variable ultracentrifugation molecular weight measurements of the dimeric, Ti-O-Ti bridged anhydride form of a novel di-Ti(IV)-1,2-substituted α -Keggin polyoxotungstate. Molecular structure of the [(α -1,2-PW₁₀Ti₂O₃₉)₂]₁₀- polyoxoanion*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2002(19): p. 3679-3685.
23. Yamase, T., et al., *Structure of hexatitanooctadecatungstodigermanate*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1993. **66**(1): p. 103-8.
24. Kortz, U., S.S. Hamzeh, and N.A. Nasser, *Supramolecular structures of titanium(IV)-substituted Wells-Dawson polyoxotungstates*. Chemistry--A European Journal, 2003. **9**(13): p. 2945-2952.
25. Nomiya, K., et al., *Synthesis and characterization of the tetrameric, tri-titanium(IV)-substituted Wells-Dawson-substructure polyoxotungstate, [(P₂W₁₅Ti₃O_{60.5})₄]₃₆-: the significance of ultracentrifugation molecular weight measurements in detecting aggregated, anhydride forms of polyoxoanions*. Inorganica Chimica Acta, 2000. **300-302**: p. 285-304.
26. Sakai, Y., et al., *Tetrameric, trititanium(IV)-substituted polyoxotungstates with an α -Dawson substructure as soluble metal-oxide analogues: Molecular structure of the giant "tetrapod" [(α -1,2,3-P₂W₁₅Ti₃O₆₂)₄{ m 3-Ti(OH)₃}₄Cl]₄₅*. Chemistry--A European Journal, 2003. **9**(17): p. 4077-4083.
27. Sakai, Y., et al., *A first example of polyoxotungstate-based giant molecule. Synthesis and molecular structure of a tetrapod-shaped Ti-O-Ti bridged anhydride form of Dawson tri-titanium(IV)-substituted polyoxotungstate*. Dalton Transactions, 2003(18): p. 3581-3586.

Chapitre 3 :

Caractérisation

des

précurseurs oxydes

Chapitre 3 : Caractérisation des précurseurs oxydes

I	INTRODUCTION	80
II	CARACTERISATION DES SUPPORTS	80
II.A	DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES	80
II.A.1	Point de charge nulle et point iso électrique.....	80
II.A.2	Fonction d'Hammett.....	81
II.B	CARACTERISATION STRUCTURALES.....	82
II.B.1	Origine des supports.....	82
II.B.2	Données cristallographiques.....	82
II.B.3	Caractérisation par spectroscopie Raman des supports.....	84
II.B.4	Caractérisation par spectroscopie UV	85
II.B.5	Caractérisation par IR.....	86
II.B.6	Évaluation des pertes au feu.....	88
II.C	CARACTERISTIQUES TEXTURALES	89
II.D	CONCLUSION	90
III	PREPARATION DES PRECURSEURS OXYDES	91
IV	CATALYSEURS NON PROMUS	91
IV.A	PRECURSEURS OXYDES SUR ALUMINE.....	91
IV.B	PRECURSEURS OXYDES SUR TiO ₂	93
IV.C	PRECURSEURS OXYDES SUR ZrO ₂	94
IV.D	CONCLUSION	95
V	CATALYSEURS PROMUS	95
V.A	INTRODUCTION	95
V.B	PRECURSEURS OXYDES A BASE DE HMA+Co(NO ₃) ₂	96
V.B.1	Support TiO ₂	96
V.B.2	Support ZrO ₂	97
V.B.3	Conclusion.....	98
V.C	PRECURSEURS OXYDES A BASE DE CoMoP	99
V.C.1	Support alumine	99
V.C.2	Support TiO ₂	102
V.C.3	Support ZrO ₂	105
V.C.4	Conclusion.....	106
V.D	PRECURSEURS OXYDES A BASE DE Co ₂ Mo ₁₀ Co.....	107
V.D.1	Support alumine	107
V.D.2	Support TiO ₂	113
V.D.3	TiO ₂ « ultra pur ».....	115
V.D.4	Support ZrO ₂	119
V.D.5	Conclusion.....	120
VI	COMPLEMENTS D'ETUDE SUR ZRO₂.....	121
VII	RESUME ET CONCLUSION	122
VII.A	SUPPORT AL ₂ O ₃	122
VII.B	SUPPORT TiO ₂	123
VII.C	SUPPORT ZRO ₂	123
VII.D	CONCLUSION	124
VIII	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	125

I Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux précurseurs oxydes des catalyseurs non promus Mo/Al₂O₃, Mo/TiO₂ ainsi qu'aux précurseurs oxydes des catalyseurs promus sur alumine, TiO₂ et ZrO₂ et à la nature des espèces présentes sur le support aux différentes étapes de préparation.

Dans la première partie, les supports sont présentés. La seconde partie présente les caractérisations des précurseurs oxydes non promus. Enfin la dernière partie rassemble l'ensemble des caractérisations des catalyseurs promus.

II Caractérisation des supports

L'objectif de cette partie est de rassembler l'ensemble des informations disponibles sur les supports utilisés. La première partie résume les données de la littérature. Les caractéristiques structurales sont décrites dans la seconde partie. La troisième partie est consacrée aux caractéristiques texturales.

II.A Données bibliographiques

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux grandeurs pouvant servir à caractériser les supports. Il s'agit en particulier du point de charge nulle (PCN), du point isoélectrique (PIE) et des fonctions d'Hammett. L'étude présentée ici regroupe les données fournies dans la littérature pour les supports étudiés : l'alumine gamma, le TiO₂ anatase et le ZrO₂.

II.A.1 Point de charge nulle et point iso électrique

II.A.1.a Définitions

Le point de charge nulle (PCN) [1] est le pH pour lequel la charge de surface (notée σ_0) est nulle. C'est le pH pour lequel toutes les charges de surface se compensent. Il est déterminé par dosage acido basique en présence d'un électrolyte indifférent (électrolyte qui ne s'adsorbe pas spécifiquement sur l'oxyde). En pratique, le PCN est le point de concours des courbes $\sigma_0 = f(\text{pH})$ obtenues à différentes concentrations en électrolyte. Ce point est tel que $\sigma_0 = 0$ lorsque $\text{pH} = \text{PCN}$.

Le point iso électrique (PIE) [1] est le pH pour lequel le potentiel zeta (noté ζ) est nul. Le potentiel zeta est le potentiel électrostatique moyen à la surface de séparation entre le solide et le liquide. C'est le pH pour lequel la charge de surface est nulle. Le PIE est déterminé en traçant la courbe $\zeta = f(\text{pH})$ en présence d'un électrolyte indifférent (typiquement KNO₃). En traçant une série de courbe $\zeta = f(\text{pH})$ à différentes forces ioniques, il est possible de déterminer si l'électrolyte est indifférent. Si toutes les courbes se coupent au même point (le PIE), alors l'électrolyte est indifférent. Dans ce cas, le PCN et le PIE sont identiques.

L'adsorption spécifique d'un ion sur la surface d'un oxyde se produit lorsque cet ion présente une affinité particulière pour la surface (c'est par exemple le cas de Ca²⁺, Cd²⁺ et Pb²⁺ avec l'hématite [2]). Dans le cas de l'adsorption spécifique d'un cation, le PCN diminue ; dans le cas de l'adsorption spécifique d'un anion, le PCN augmente (mais les courbes $\sigma_0 = f(\text{pH})$ obtenues à différentes concentrations de cet électrolyte restent concourantes). Les courbes $\zeta = f(\text{pH})$ obtenues à différentes forces ioniques dans le cas d'un électrolyte s'adsorbant spécifiquement ne sont pas concourantes.

La présence d'impuretés peut donc modifier le PCN [3]. Il est également possible que l'entité déposée lors d'une imprégnation à sec modifie le PCN suivant que les espèces présentent dans la solution s'adsorbent spécifiquement ou non.

II.A.1.b Grandeurs caractéristiques

D'après Hunter [1], le PCN et le PIE de l'alumine et du TiO₂ sont confondus. Suivant les auteurs, il existe des petites différences entre PCN et PIE dues à la méthode de préparation. Le tableau ci-dessous rassemble les données récoltées dans la littérature pour les supports étudiés.

Tableau II-1. Récapitulatif des données de la littérature sur les PCN et les PIE des supports étudiés.

Supports	PCN/PIE	Référence
Al ₂ O ₃	PCN = PIE = 9,1 ± 0,2	[1]
	PCN = 8,9	[4]
TiO ₂ anatase	PCN = PIE = 5,8 ± 0,1	[1]
	PCN = 6,0	[5]
	PCN = 4,0 PIE = 4,3 (TiO ₂ fraîchement préparé)	[3]
	PCN = 5,2 PIE = 5,5 (TiO ₂ laissé à maturer 3 mois dans l'eau)	
TiO ₂ rutile	6,0	[3]
	4,8 ~ 5,6	[6]
ZrO ₂ monoclinique	PIE = 5,9 ~ 6,1	[4]

Les PCN et PIE sont pratiquement confondus pour les supports TiO₂ et alumine. Le PCN du TiO₂ est d'environ 6, celui de l'alumine est d'environ 9.

II.A.2 Fonction d'Hammett

II.A.2.a Définition

La force acide d'un solide est définie comme étant la capacité de sa surface à convertir une base neutre adsorbée en son acide conjugué [7]. La réaction a lieu par transfert d'un proton depuis la surface vers l'entité adsorbée. Cette force acide est caractérisée par la fonction acide de Hammett H₀.

$$H_0 \equiv - \log (a_{H^+}) f_B / f_{BH^+}$$

ou

$$H_0 = pK_a + \log [B] / [BH^+]$$

avec a_{H⁺} l'activité du proton, [B] et [BH⁺] respectivement les concentrations de la base neutre et de son acide conjugué et f_B et f_{BH⁺} les coefficients d'activité correspondant. Plus H₀ est faible et plus la force acide de la surface est importante.

II.A.2.b Données de la littérature

La littérature récente présente très peu de caractérisation d'oxyde avec la fonction de Hammett. Il existe néanmoins des classements d'oxyde suivant leur basicité à H₀ ≥ 1,5 [8] :



TiO₂ est donc plus basique que l'alumine, qui est elle même plus basique que ZrO₂ à H₀ ≥ 1,5.

D'une manière similaire, Yamanaka définit une fonction $H_{0, \max}$ [9] qui représente la valeur la plus forte de H_0 pour les sites acides et basiques. Selon ces auteurs, un solide avec un important $H_{0, \max}$ possède des sites acides faibles et des sites basiques forts. Au contraire, un solide possédant un $H_{0, \max}$ faible possède des sites acides forts et des sites basiques faibles.

Tableau II-2 Classement des oxydes suivant leur $H_{0, \max}$ d'après [9].

Supports	$H_{0, \max}$
ZrO ₂	9,5
γ Al ₂ O ₃	7,2
TiO ₂	5,5

Il apparaît donc que les sites acides de ZrO₂ sont plus faibles que ceux de l'alumine eux mêmes plus faibles que ceux du TiO₂.

La fonction d'Hammett est un outil intéressant, mais la détermination des grandeurs est difficile à mettre en œuvre (nombreux dosages), et les résultats ne s'interprètent pas simplement.

II.B Caractérisation structurales

II.B.1 Origine des supports

Les supports utilisés au cours de cette étude sont des produits commerciaux. Leurs noms commerciaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-3. Types de support utilisés.

Support	Origine	Référence IFP
Al ₂ O ₃ gamma	AXENS	E10017
TiO ₂ anatase	NORPRO	E8440
ZrO ₂ monoclinique	NORPRO	E10100

II.B.2 Données cristallographiques

La nature exacte des phases a été vérifiée par diffraction des rayons X (tableau ci-dessous).

Tableau II-4. Résumé des données cristallographiques

Support	Phase cristallographique avant calcination	Phase cristallographique après calcination	Influence de la calcination
Al ₂ O ₃ E10017	Gamma à 100%	Gamma à 100%	Pas de changement de phase dans nos conditions de calcination.
TiO ₂ E8440	Anatase à 100%	Anatase à 100%	
ZrO ₂ E10100	Monoclinique à 85% Quadratique à 15%	Monoclinique à 86% Quadratique à 14%	

Nous avons par ailleurs vérifié l'influence d'une nouvelle calcination (les supports sont calcinés par le fabricant). La nouvelle calcination consiste en un palier de 500°C, pendant 4 heures, avec une rampe de montée en température de 50°C/h. Les résultats sont présentés sur les trois figures suivantes. Il est apparu que la recalcination faite à 500°C au laboratoire n'a pas d'influence sur les phases cristallographiques des différents supports.

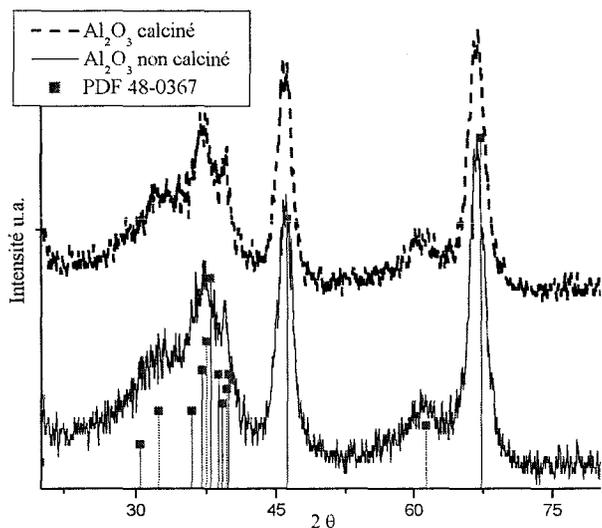


Figure 1. Alumine E10017

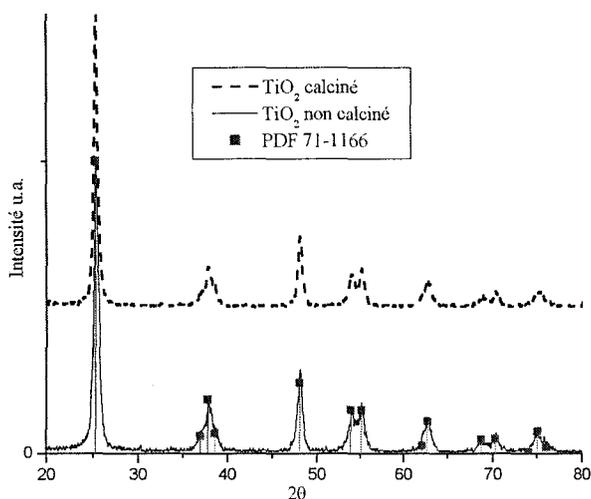


Figure 2. Dioxyde de titane E8440

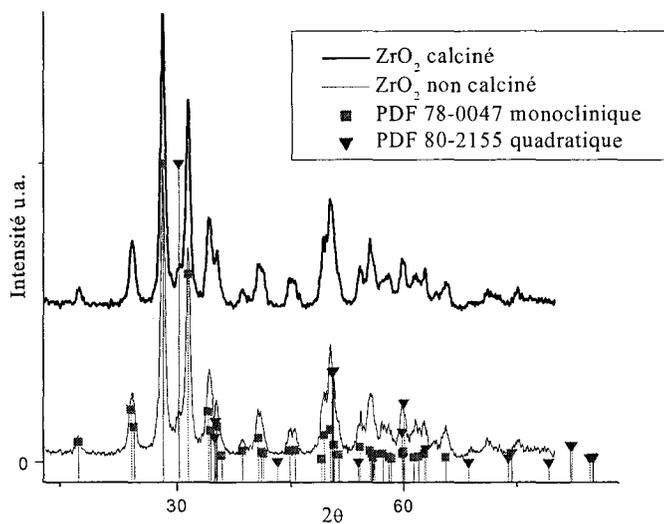


Figure 3. Dioxyde de zirconium E10100

Pour le dioxyde de zirconium, l'évaluation de la fraction de chacune des phases a été faite par comparaison des raies les plus intenses (cf. tableau suivant). Cette évaluation ne prend pas en compte l'existence éventuelle de dioxyde de zirconium amorphe, les phases amorphes n'étant pas quantifiables en diffraction des rayons X.

Tableau II-5. Bandes de plus grande intensité servant à déterminer la fraction de chacune des phases de ZrO_2 .

Phase considérée	PDF de référence	2θ pour la bande d'intensité 100
Monoclinique	78-0047	28,2 °
Quadratique	80-2155	30,3 °

II.B.3 Caractérisation par spectroscopie Raman des supports

Ces supports ont également été caractérisés par spectroscopie Raman, technique qui permettra par la suite de caractériser la nature des phases déposées. L'alumine ne présente pas de spectre Raman ce qui autorise une caractérisation des phases déposées sans interférence avec les raies du support.

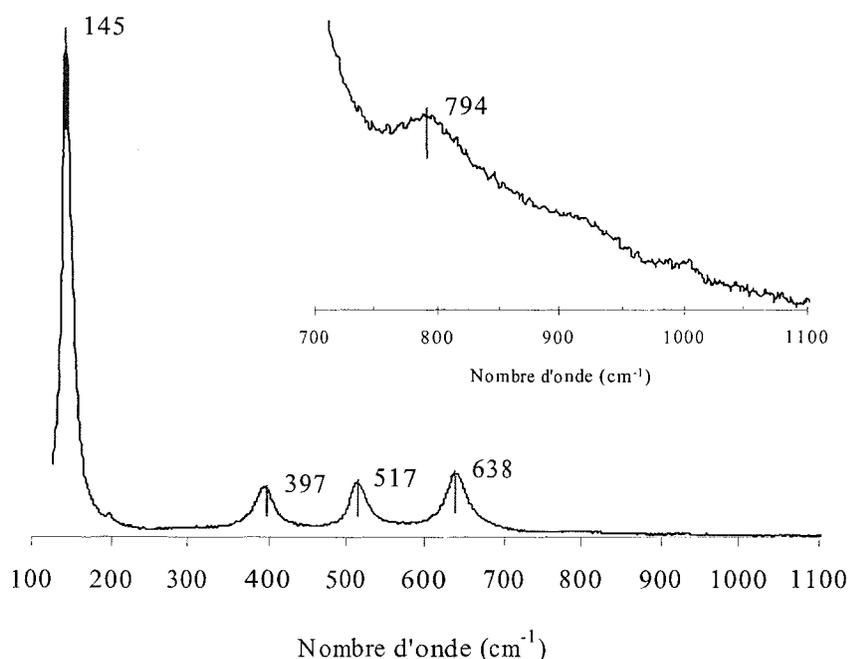


Figure 4. Spectre Raman du TiO_2 anatase.

Par contre le TiO_2 anatase présente une raie intense à 145 cm^{-1} ainsi que trois raies à 638 , 517 et 396 cm^{-1} et une raie de faible intensité à 794 cm^{-1} . Mais la fenêtre spectrale dans laquelle les raies les plus intenses des phases oxomolybdéniques sont attendues (fenêtre allant de 800 à 1000 cm^{-1}) reste libre. La caractérisation par spectroscopie Raman des catalyseurs déposés sur TiO_2 est donc possible.

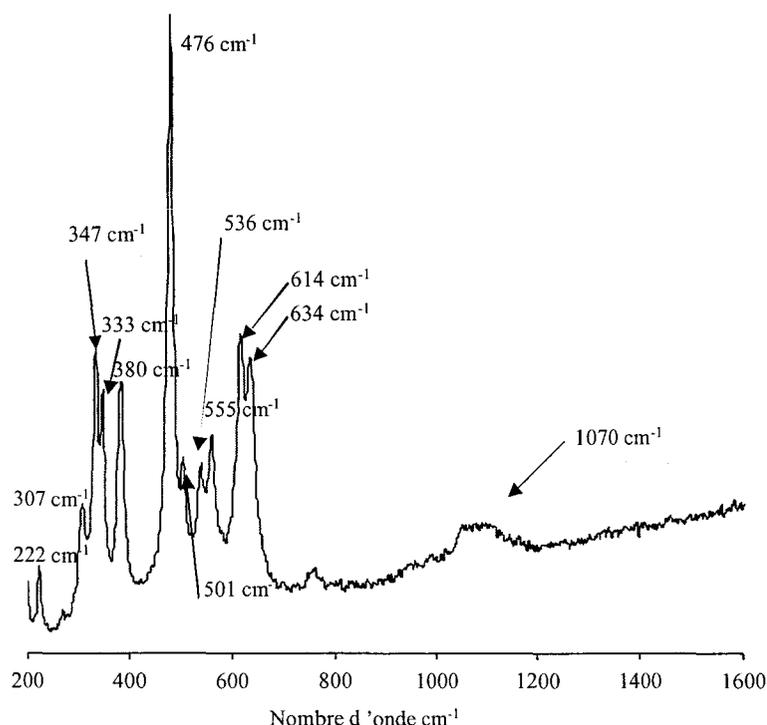


Figure 5. Spectre Raman du ZrO_2

ZrO_2 présente de nombreuses raies : 634, 613, 555, 536, 502, 476, 381, 348, 333, 307, 221, 191 et 179 cm^{-1} , mais elles laissent libre la fenêtre spectrale dans laquelle les raies caractéristiques des modes d'élongation des liaisons terminales Mo-Ot des phases oxomolybdéniques sont attendues (fenêtre allant de 800 à 1000 cm^{-1}). La caractérisation par spectroscopie Raman des phases supportées sur ZrO_2 est également possible.

Les précurseurs préparés sur les trois supports (Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2) pourront être caractérisés par spectroscopie Raman cependant nous n'aurons pas accès aux informations spectrales dans la région inférieure à 800 cm^{-1} .

II.B.4 Caractérisation par spectroscopie UV

Les supports et les catalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie UV. Les spectres UV des supports sont présentés sur la figure ci-dessous.

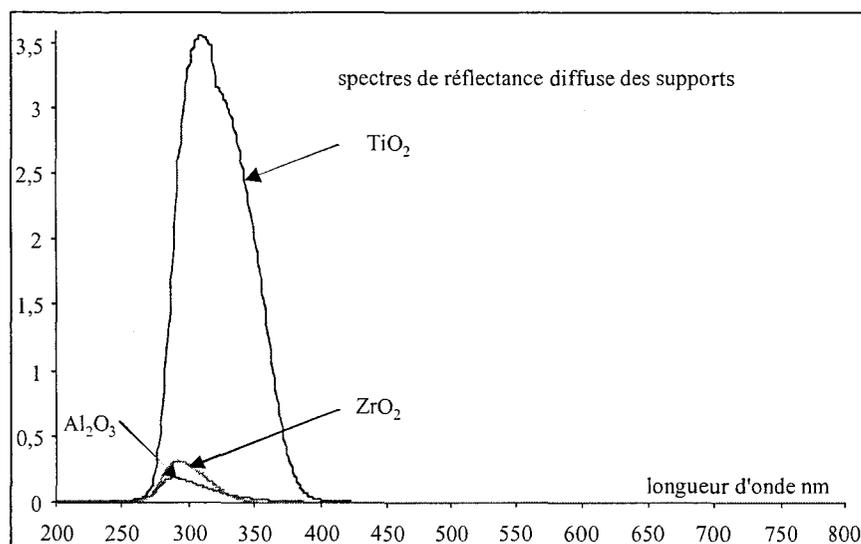


Figure 6. Spectres de réflectance diffuse des supports

Les supports Al_2O_3 et ZrO_2 présentent une relativement faible bande d'absorption en dessous de 350 nm. Au contraire, TiO_2 présente deux bandes très intenses en dessous de 400 nm. La caractérisation des catalyseurs ne pourra donc pas se faire en UV en dessous de 400 nm pour TiO_2 , et en dessous de 350 nm pour Al_2O_3 et ZrO_2 .

II.B.5 Caractérisation par IR

Afin d'éliminer l'eau, les spectres IR des supports ont été obtenus in situ après calcination à 500°C sous O_2 pendant 1h. La figure ci-dessous représente le spectre IR de l'alumine.

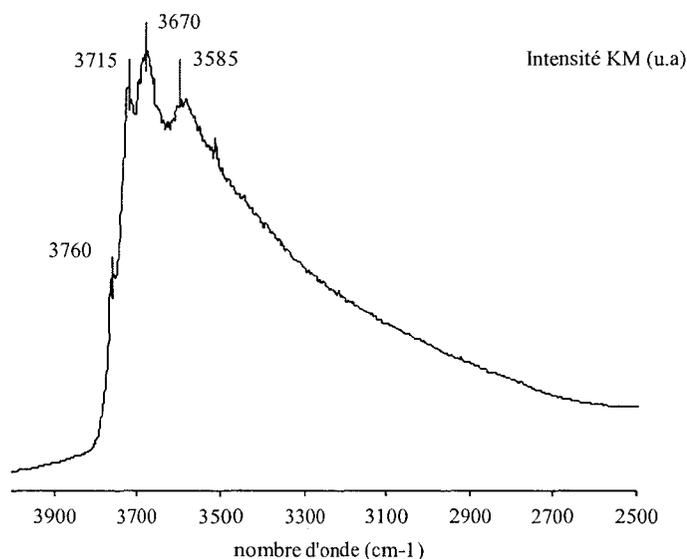


Figure 7. Spectre IR DRIFTS de l'alumine. Zoom dans la région des hydroxyles.

Le tableau ci-dessous rassemble les attributions des bandes hydroxyles de l'alumine d'après la littérature [10, 11]. Les notations des auteurs sont reprises ici : $\mu_2\text{-O}$ (resp. $\mu_3\text{-O}$) représente un oxygène deux fois (resp. trois fois) coordonné et Al_{IV} (resp. Al_{V} , Al_{VI}) représente un atome d'aluminium tétra- (resp. penta-, hexa-) coordonné.

Tableau II-6 Attribution des bandes hydroxyles de l'alumine d'après Digne et al. [10, 11].

Bande (cm^{-1})	Site	Surface	Référence : [10, 11]		attribution de Knözinger
			ω_{cal} (cm^{-1})	ω_{exp} (cm^{-1})	
3760	$\text{HO-}\mu_1\text{-Al}_{\text{VI}}$	(100)	3777	3760-3780	$\text{HO-}\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}$
3720	$\text{HO-}\mu_1\text{-Al}_{\text{V}}$	(110)	3736	3730-3735	$\text{HO-}\mu_2\text{-}(\text{Al}_{\text{VI}}, \text{Al}_{\text{IV}})$
3670	$\text{HO-}\mu_2\text{-Al}_{\text{V}}$	(110)	3707	3690-3710	$\text{HO-}\mu_3$
3570	$\text{HO-}\mu_3\text{-Al}_{\text{VI}}$	(100)	3589	3590-3650	liaison hydrogène

Les données de la littérature nous permettent d'attribuer les bandes IR. La figure ci-dessous représente le spectre IR enregistré sur le TiO_2 .

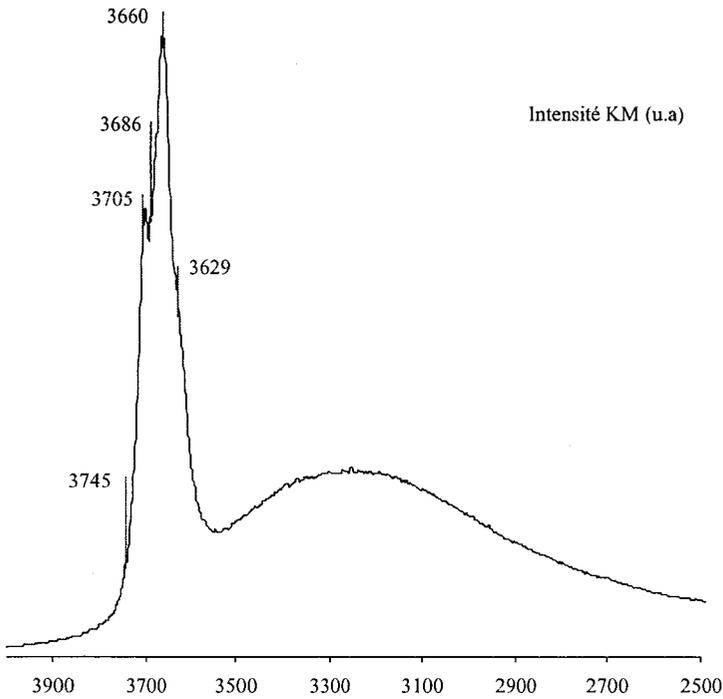


Figure 8. Spectre IR DRIFTS du TiO_2 .
Zoom dans la région des hydroxyles.

Tableau II-7 Attribution des bandes hydroxyles de TiO_2 d'après Arrouvel et al [12].

Bande (cm^{-1})	Site	Référence [12]		
		Surface	ω_{cal} (cm^{-1})	ω_{exp} (cm^{-1})
3745	$\text{HO-}\mu_1\text{-Ti}_V$	(001)	3746-3751	3730-3742
3705	$\text{HO-}\mu_1\text{-Ti}_V$	(110)	3728	3725
3686	$\text{HO-}\mu_1\text{-Ti}_{VI}$	(101)	3688	3690
3660	$\text{H}_2\text{O-}\mu_1\text{-Ti}_{VI}$	(101)	3665	3620-3680
3629	$\text{H}_2\text{O-}\mu_1\text{-Ti}_{VI}$	(101)	3646	
2900-3300	$\text{H}_2\text{O-}\mu_1\text{-Ti}_V$	(101)	2950-3253	3300

Ici encore, les données de la littérature nous permettent d'attribuer les bandes IR obtenues.

La figure ci-dessous présente le spectre IR obtenu avec le support ZrO_2 .

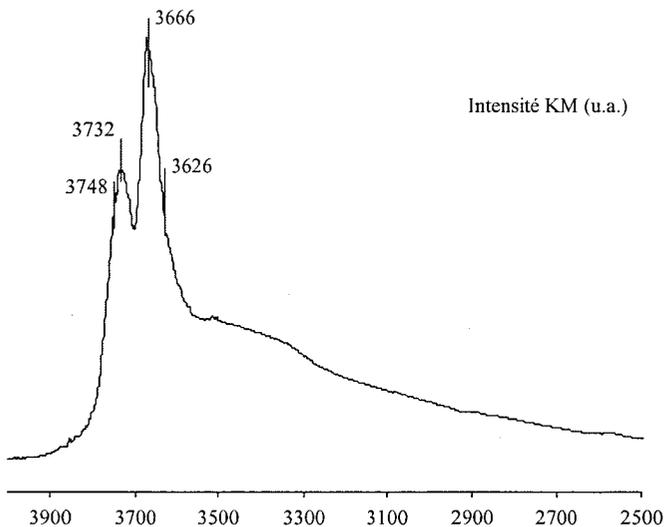


Figure 9. Spectre IR DRIFTS du ZrO_2 .
Zoom dans la région des hydroxyles.

Les bandes hydroxyles de ZrO_2 sont bien définies. Néanmoins il serait hasardeux d'essayer d'attribuer ces bandes compte tenu du fait que nous sommes en présence d'un mélange de phase. Dans la littérature [13], les bandes hydroxyles présentes dans la région allant de 3770 à 3750 cm^{-1} sont attribuées à des hydroxydes terminaux. Celles qui sont présentes dans la région allant de 3750 à 3720 cm^{-1} (respectivement 3680 à 3660 cm^{-1}) sont attribuées à des hydroxyles bi pontés (respectivement tri pontés).

II.B.6 *Évaluation des pertes au feu*

Pour pouvoir comparer les tests catalytiques effectués sur les catalyseurs calcinés avec les tests effectués sur les catalyseurs séchés, il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de la perte au feu (PAF). Dans un premier temps, les supports naturels ont été étudiés par ATG pour caractériser l'ordre de grandeur de la déhydroxylation.

Les supports naturels ont été traités sous air jusqu'à 550°C avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$. Les résultats des variations de perte de masse sont présentés dans le tableau suivant. Les thermogrammes de l'alumine et du TiO_2 ne présentant aucune particularité, elles ne sont pas été présentées. La DSC de ZrO_2 est présentée sur la figure ci-dessous.

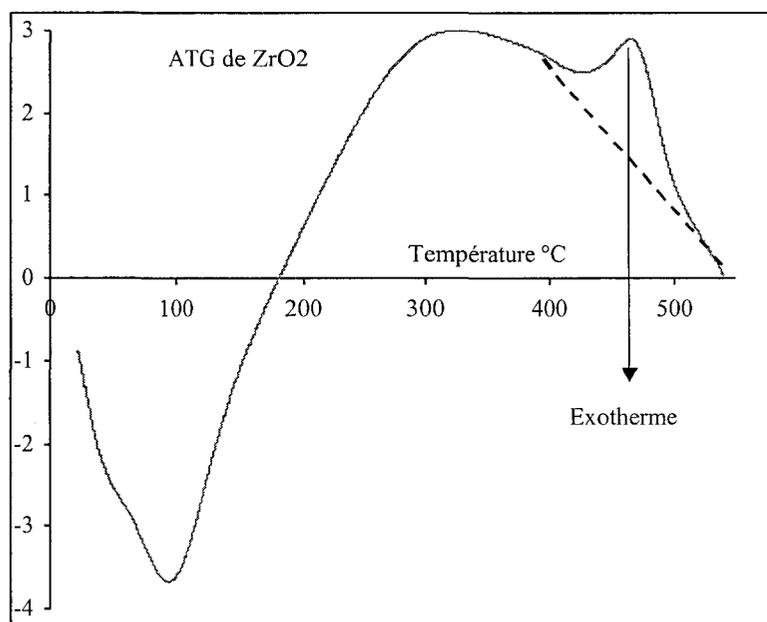


Figure 10. DSC de ZrO_2 sous air.

Contrairement aux résultats obtenus pour Al_2O_3 et TiO_2 , la DSC de ZrO_2 présente un pic exothermique à 460°C . Ce pic provient de la transformation de la phase monoclinique en la phase quadratique. Cette transformation de phase n'a pas été observée pendant l'étude faite par DRX : la quantité de phase quadratique produite par la calcination est probablement inférieure au seuil de détection de l'analyse DRX (variation inférieure à environ 5%).

Tableau II-8. PAF mesurée par l'ATG et provenant de la déhydroxylation des supports.

Support	Perte de masse en % à 500°C
Al_2O_3	10%
TiO_2	3%
ZrO_2	3%

L'ordre de grandeur de la perte de masse lié à la déhydroxylation dépend des caractéristiques structurales des supports. En effet, plus un support présente une grande aire spécifique plus il présente un grand nombre d'hydroxyles de surface, donc plus il sera enclin à des grandes pertes de masse liées à la déhydroxylation.

II.C Caractéristiques texturales.

Les caractéristiques texturales des supports, obtenues à l'aide des isothermes de désorption, sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-9. Données texturales des supports.

Support	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	diamètre moyen Å (4V/D)	Volume de reprise à l'eau (cm ³ /g) ^a
Al ₂ O ₃	212	0,61	116	0,80
TiO ₂	107	0,30	115	0,46
ZrO ₂	96	0,25	100	0,43

^a Le volume de reprise à l'eau est déterminé expérimentalement par imprégnation d'eau sur les extrudés jusqu'à ce que ceux-ci adhèrent aux parois du drageoir.

Les courbes BJH de distribution en volume de la taille des mésopores pour les supports sont reportées sur la figure ci-dessous.

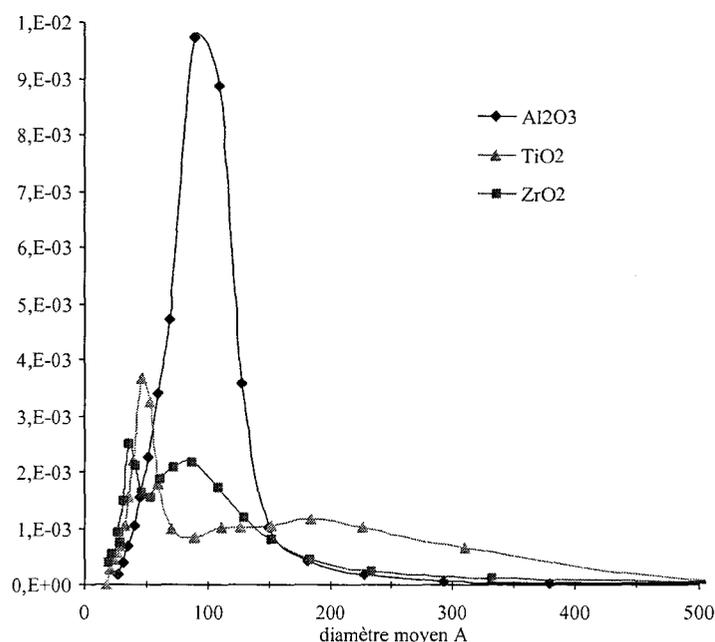


Figure 11. Courbes de distribution en volume de la taille des mésopores pour les supports utilisés.

Bien que les diamètres moyens des pores des trois supports soient très proches, leurs distributions en taille est différente. Dans le cas de l'alumine, la distribution est très ramassée autour de la valeur moyenne de 100 Å. Dans le cas de TiO₂ et ZrO₂, elles sont pratiquement bimodales.

Du fait de la méthode de préparation des précurseurs oxydes par l'imprégnation à sec, la charge maximale en phase active qui sera déposée en une étape est limitée par le volume poreux du support et par la solubilité de l'espèce à déposer.

Ainsi le pourcentage massique en MoO₃ maximal ne dépend que de la solubilité de l'espèce à déposer et du volume poreux du support. En appliquant ce raisonnement aux différents supports, il est possible d'obtenir les charges maximales en molybdène pour les différents supports. Les valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous, selon la nature du précurseur (HMA et Co₂Mo₁₀Co).

Tableau II-10. Teneurs limites pour les différents supports et pour les deux espèces principalement déposées.

Support	Volume de reprise à l'eau mL/g	Surface spécifique	HMA (1,74 mol de Mo/L ^a)			Co ₂ Mo ₁₀ Co (1,80 mol de Mo/L ^a)		
			% MoO ₃ ^b	% Mo ^b	dMo ^c	% MoO ₃ ^b	% Mo ^b	dMo ^c
Al ₂ O ₃ E10017	0,8	200 m ² /g	16,7 %	11,1 %	3,5	17,2 %	11,4 %	3,6
TiO ₂ E8440	0,4	100 m ² /g	10,3 %	6,9 %	4,3	10,6 %	7,1 %	4,5
ZrO ₂ E10100	0,4	100 m ² /g	9,7 %	6,5 %	4,1	10,0 %	6,7 %	4,2

^a solubilité fournie dans la thèse de Catherine Martin [14].

^b pourcentage massique.

^c densité en molybdène : atome de Mo/nm².

Il apparaît alors qu'il sera difficile de charger les catalyseurs sur alumine à plus de 3,5 atomes de Mo/nm². Pour pouvoir comparer les catalyseurs entre eux la charge maximale visée sera de 3,5 Mo/nm² pour tous les supports.

Le volume poreux joue un rôle important dans la préparation des catalyseurs par imprégnation à sec. D'une part, il limite la teneur maximale en phase active qui peut être déposée en une imprégnation. D'autre part, le volume poreux conditionne la concentration de la solution d'imprégnation. Par exemple, comme le volume poreux de l'alumine est deux fois plus important que celui du TiO₂, pour préparer un catalyseur à 9 % MoO₃ sur ces deux supports, la solution utilisée directement pour le TiO₂ est diluée deux fois pour l'alumine. Pour préparer des catalyseurs à même teneur en MoO₃, sur ces deux supports nous avons donc utilisé des solutions d'imprégnation de concentration différente.

II.D Conclusion

Les données de la littérature renseignent sur les propriétés physico-chimiques des supports. Les données structurales et texturales permettent d'identifier certaines limites imposées par ces supports.

III Préparation des précurseurs oxydes

Les précurseurs oxydes sont préparés par une méthode qui comporte les différentes étapes suivantes :

L'imprégnation à sec d'une alumine γ (du TiO_2 ou du ZrO_2) avec une solution aqueuse contenant les sels des éléments à déposer est réalisée. L'imprégnation à sec consiste à mouiller le support avec un volume de solution égal à son volume poreux, contrairement à l'imprégnation à l'équilibre, où le solide est plongé dans un volume de solution supérieur à son volume poreux. Les éléments molybdène et cobalt sont introduits simultanément. Dans le cas des précurseurs conventionnels, le molybdène est introduit sous la forme d'heptamolybdate d'ammonium ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6, 4\text{H}_2\text{O}$, noté HMA), et le cobalt sous la forme de nitrates, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$. Dans le cas des préparations à base d'hétéropolycomposés, ce sont les solutions des HPC qui servent à l'imprégnation du support. La concentration de la solution d'imprégnation détermine la teneur en phase active sur le catalyseur.

La phase d'imprégnation est suivie d'une période de maturation, afin de permettre aux espèces de pénétrer dans les pores du support. Cette maturation est réalisée sous atmosphère humide, à température ambiante, pendant 2 heures.

Le séchage à 100°C , à l'étuve, pendant 12 heures permet d'éliminer l'eau.

Enfin, la calcination permet l'élimination des contre ions éventuellement présents (NO_3^- et NH_4^+) et de restructurer la phase oxomolybdate pour obtenir le précurseur oxyde proprement dit. La calcination consiste en un palier à 500°C , pendant 4 heures, avec une rampe de montée en température de $50^\circ\text{C}/\text{h}$. Elle est effectuée sous flux d'oxygène ou d'azote.

Dans tout ce chapitre, les précurseurs oxydes caractérisés aux différents stades de leur préparation seront notés selon la nomenclature suivante :

Après maturation: échantillons suivis du suffixe M

Après séchage: échantillons suivis du suffixe S

Après calcination sous O_2 (suivie d'un transfert à l'air): échantillons suivis du suffixe C.

IV Catalyseurs non promus

Dans cette partie, les précurseurs oxydes non promus sur alumine, TiO_2 et ZrO_2 sont caractérisés par spectroscopie Raman. Tous les catalyseurs présentés dans cette partie ont été préparés à partir de HMA. Ils sont notés de la manière suivante : $x\text{MoA}$, $x\text{MoT}$ ou $x\text{MoZ}$ pour respectivement des catalyseurs à x % MoO_3 sur Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 . Par exemple le catalyseur 8MoA est un catalyseur chargé à 8 % MoO_3 sur alumine. Lorsque le catalyseur est séché (respectivement calciné), le suffixe s (respectivement c) est ajouté.

IV.A Précurseurs oxydes sur alumine

La figure ci-dessous présente les spectres Raman de trois précurseurs oxydes préparés sur alumine à trois teneurs différentes.

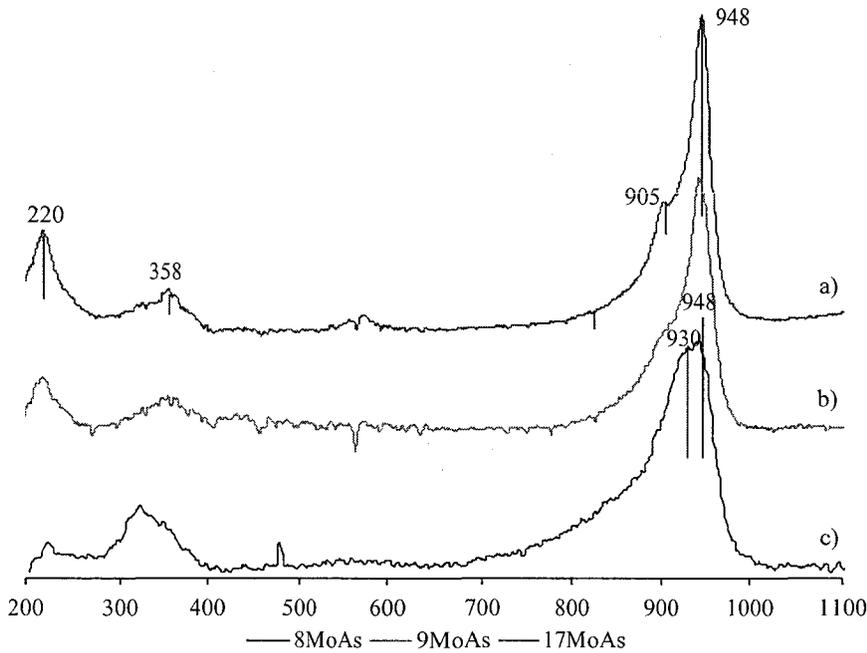


Figure 12. Précurseurs oxydes Mo/Al₂O₃ à l'état séché : a) 17MoAs ; b) 9MoAs ; c) 8MoAs.

À faible teneur en molybdène (à 8 % MoO₃), nous constatons la présence d'une raie large vers 930 cm⁻¹ caractéristique d'entités molybdéniques tétraédriques isolées. La présence d'un épaulement à 948 cm⁻¹ indique qu'il y a formation partielle d'AlMo₆³⁻. À une teneur légèrement plus élevée (9 % MoO₃), la raie Raman fine vers 948 cm⁻¹ indique la présence d'AlMo₆³⁻ bien dispersé. De la même manière, à forte teneur (17 % MoO₃), la raie Raman fine à 948 cm⁻¹ indique la présence d'AlMo₆³⁻ bien dispersé. Bien que le spectre Raman ne le mette pas clairement en évidence, à cette teneur, la formation d'un précipité d'AlMo₆am ((NH₄)₃(AlMo₆O₂₄H₆)) est également possible. En effet, Le Bihan et al. [15] ont montré qu'il y avait formation d'AlMo₆am à partir de 15 % MoO₃ (dMo = 3,1 Mo/nm²). D'autre part, la charge maximale en MoO₃ sur alumine imposée par la solubilité du HMA est de 17 % MoO₃. Le précurseur 17MoA est donc chargé à la valeur limite imposée par le support. Nous attendions donc une précipitation d'HMA lors de l'imprégnation de la solution sursaturée. Au contraire, nous constatons qu'après les 2h de maturation, à l'état séché, c'est du AlMo₆³⁻ qui s'est formé plutôt qu'un précipité d'HMA. D'une manière similaire, Carrier et al. [16] ont montré que la formation d'AlMo₆am sur les précurseurs oxydes Mo/Al₂O₃ nécessitait du temps. Ils ont montré que pour obtenir un précipité de HMA sur l'alumine, il était nécessaire de geler l'échantillon dans l'azote liquide juste après maturation.

La figure ci-dessous représente les spectres Raman des catalyseurs non promus sur alumine à l'état calciné avec remise à l'air.

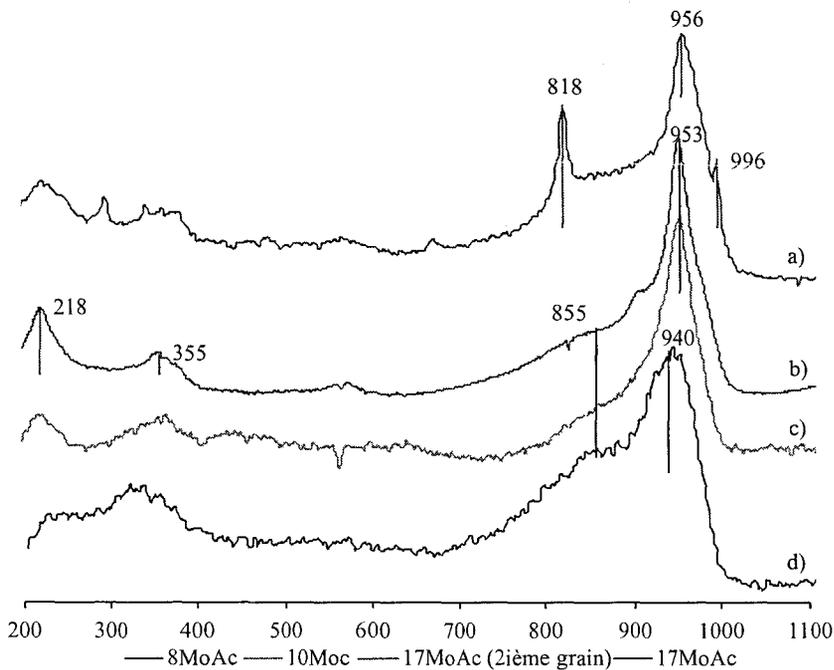


Figure 13. Précurseurs oxydes Mo/Al_2O_3 à l'état calciné : a) 17MoAc ; b) 17MoAc (un autre grain) ; c) 9MoAc ; d) 8MoAc.

Suivant les grains, à l'état calciné, les catalyseurs 17MoA présentent une raie à 956 cm^{-1} caractéristique d'une phase polymolybdate en forte interaction avec la surface [17] avec ou non présence des raies caractéristiques du MoO_3 à 818 cm^{-1} et 996 cm^{-1} (spectre a) et b)). Au contraire, à une teneur inférieure, seule la phase polymolybdate est observée, il n'y a pas formation de MoO_3 . Le MoO_3 se forme après calcination lorsque la limite imposée par la solubilité du HMA est atteinte.

IV.B Précurseurs oxydes sur TiO_2

De la même manière, les catalyseurs non promus sur TiO_2 ont été caractérisés par spectroscopie Raman à l'état séché. La figure ci-dessous représente le spectre Raman des catalyseurs 10MoT et 9MoT.

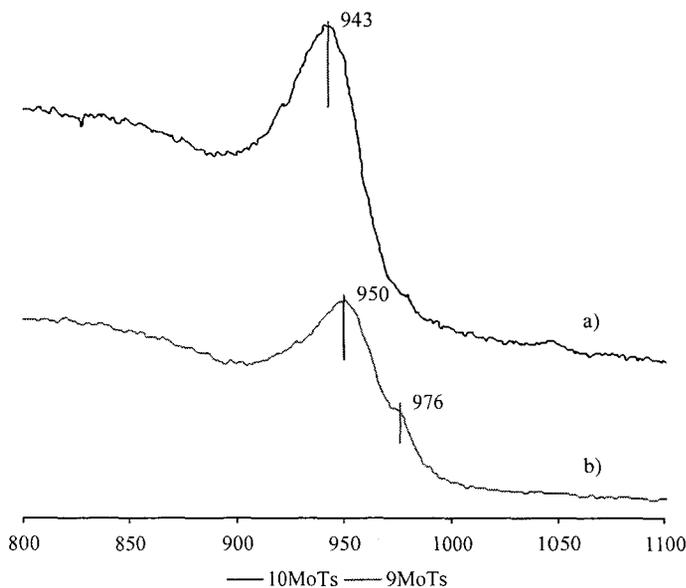


Figure 14. Précurseurs oxydes Mo/TiO_2 à l'état séchés : a) 10MoAs ; b) 9MoAs.

Les deux précurseurs oxydes présentent un spectre similaire. La raie présente sur le spectre b) à 976 cm^{-1} est attribuée à une impureté. En effet, les supports TiO_2 utilisés ne proviennent pas du même lot, et un des lots présentait une impureté. Pour les deux précurseurs

oxydes, la raie Raman obtenue à l'état séché est caractéristique d'un isopolymolybdate. Nous n'observons pas de phénomène de dissolution précipitation.

D'une manière similaire, les catalyseurs non promus ont été caractérisés à l'état calciné. La figure ci-dessous présente les spectres Raman des catalyseurs 10MoT et 9MoT calcinés et remis à l'air.

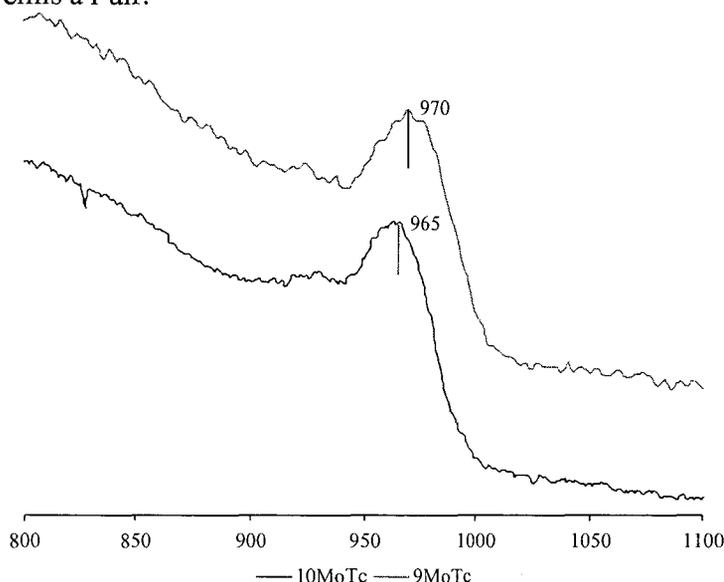


Figure 15. Catalyseurs Mo/TiO₂ à l'état calcinés : a) 10MoAc ; b) 9MoAc.

La raie caractéristique de l'impureté a disparu du précurseur 9MoT prouvant ainsi que la calcination a permis de nettoyer le support. À l'état calciné, il n'y a donc plus de différence significative entre les deux précurseurs oxydes.

IV.C Précurseurs oxydes sur ZrO₂

Le précurseur oxyde 8MoZ a été caractérisé par spectroscopie Raman. La figure ci-dessous présente le spectre de ce précurseur oxyde à l'état séché et à l'état calciné.

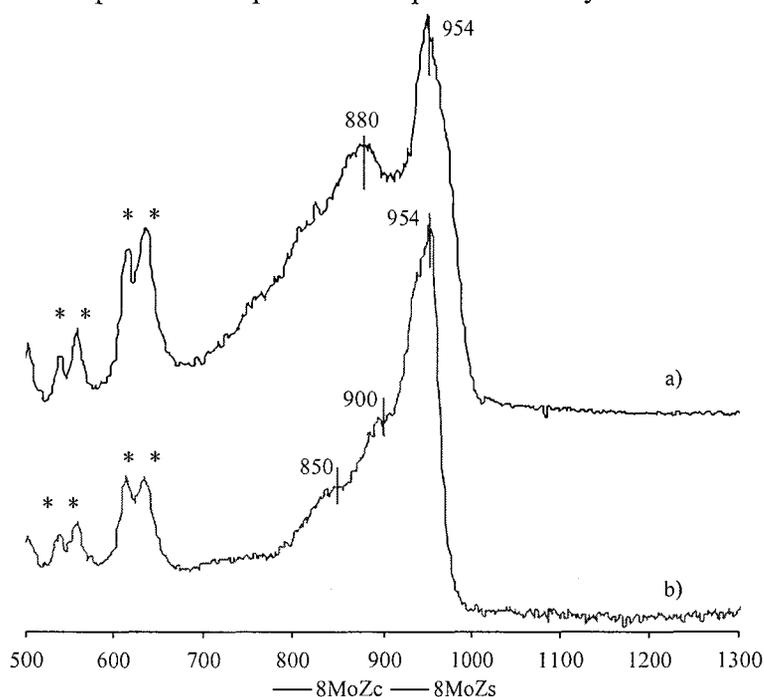


Figure 16. Précurseur oxyde non promus sur ZrO₂ : a) 8MoZ calciné ; b) 8MoZ séché. * raie du support.

Les précurseurs oxydes 8MoZ séché et calciné présentent une raie Raman à 954 cm⁻¹ attribuable à une entité polymolybdate bien dispersée. À cette teneur, il n'y a pas formation de MoO₃ à l'état calciné.

IV.D Conclusion

L'étude des précurseurs oxydes non promus sur alumine à l'état séché a confirmé qu'il y avait formation de l'HPA AlMo_6^{3-} bien dispersé sur alumine. Au contraire sur TiO_2 , nous n'avons pas constaté de phénomènes de dissolution - précipitation. Les précurseurs oxydes présentent la raie Raman caractéristique d'isopolymolybdate bien dispersé.

Pour les trois supports étudiés, il a été possible de bien disperser la phase molybdénique. Il n'y a pas formation de MoO_3 à l'état calciné, sauf dans le cas du précurseur 17MoAc. Ce dernier cas correspond à un catalyseur chargé au-delà de la limite imposée par la solubilité du HMA et par les propriétés texturales du support alumine.

V **Catalyseurs promus**

V.A Introduction

Il a été montré que le dépôt de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ sur Al_2O_3 conduit à des catalyseurs très actifs en HDS [14]. Cette augmentation de l'activité par rapport aux préparations conventionnelles a été attribuée à une augmentation de la dispersion des métaux et de l'effet promoteur du cobalt. Dans cette partie, les précurseurs oxydes des catalyseurs promus ont été caractérisés aux différentes étapes de préparation afin d'identifier les espèces présentes sur les supports. Cette étude porte particulièrement sur les précurseurs oxydes préparés à partir de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ déposé sur Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 . Des caractérisations ont également été faites sur les précurseurs conventionnels. Le premier catalyseur de référence est un catalyseur CoMoP préparé par dissolution de MoO_3 en présence d'acide phosphorique et ajout de CoCO_3 . Le second catalyseur de référence est préparé à partir de HMA et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Les différentes synthèses des précurseurs sont décrites dans le chapitre 2. Nous nous sommes d'abord intéressé aux précurseurs oxydes de référence préparés à partir de HMA et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Les précurseurs oxydes préparés à partir de la solution CoMoP sont ensuite considérés. La dernière partie traite en détaille du dépôt de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ sur les trois supports utilisés.

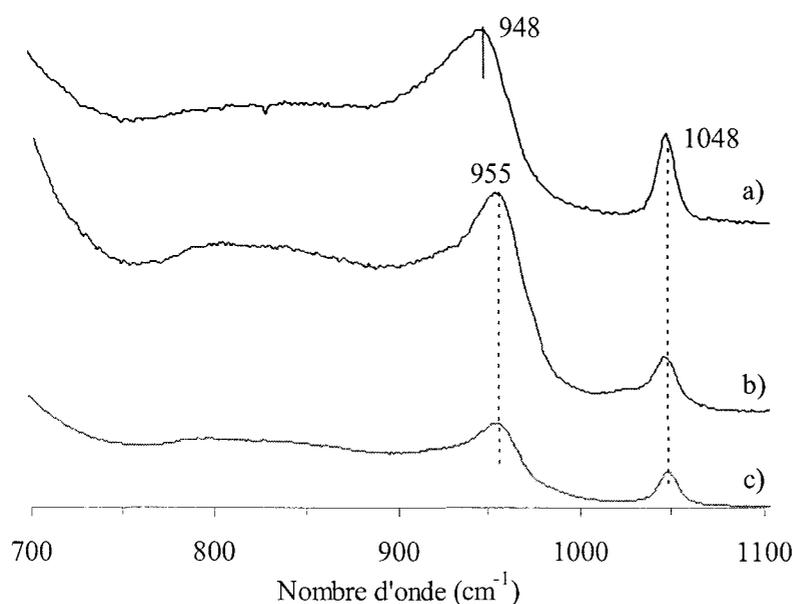
V.B Précurseurs oxydes à base de HMA+Co(NO₃)₂

Les études concernant les catalyseurs préparés à partir de ce précurseur sont très abondantes dans la littérature, notre étude est donc volontairement succincte : les précurseurs oxydes préparés sur alumine n'ont donc pas été caractérisés. En particulier, Lamonier et al. [18] ont montré que la co-imprégnation de HMA et de Co(NO₃)₂ sur alumine conduisait à la formation d'AlMo₆³⁻ bien dispersé, à la formation d'une phase CoMo oxyhydroxyde, ainsi qu'à la précipitation du sel (NH₄)₃(AlMo₆O₂₄H₆) (noté AlMo₆am) du fait de la présence des contre ions ammonium. Les précurseurs oxydes préparés à partir de HMA+Co(NO₃)₂ sont notés respectivement xHMACoA, xHMACoT et xHMACoZ pour des précurseurs à x % MoO₃ sur Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂.

V.B.1 Support TiO₂

V.B.1.a Caractérisation à l'état séché par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des précurseurs oxydes séchés sont présentés ci-dessous.

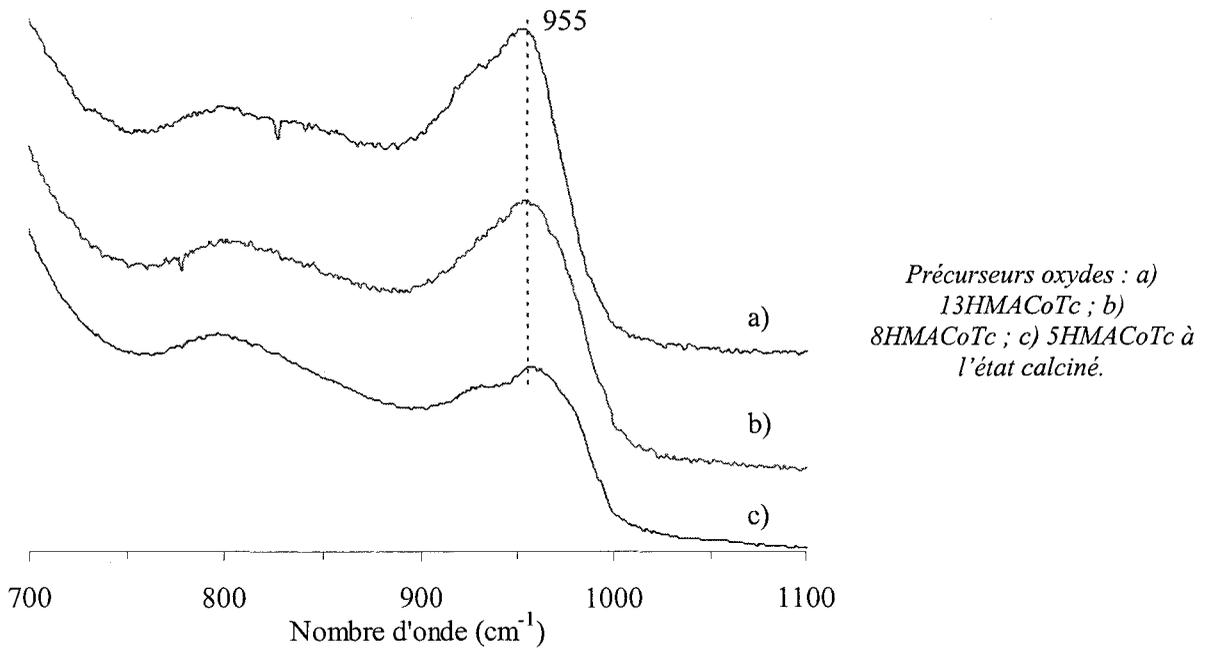


Précurseurs oxydes : a) 13HMACoTs ; b) 8HMACoTs ; c) 5HMACoTs à l'état séché.

Tous les précurseurs oxydes présentent une raie à 1048 cm⁻¹ caractéristique des ions nitrates. Les précurseurs à 8 % MoO₃ et 5 % MoO₃ présentent une raie large à 955 cm⁻¹ caractéristique d'une phase polymolybdate bien dispersée. Le précurseur chargé à 13 % MoO₃ présente une raie à 948 cm⁻¹ également attribuable à une phase polymolybdate. Aucun phénomène de dissolution - précipitation n'a été constaté. De la même manière, aucun précipité ne s'est formé.

V.B.1.b Caractérisation à l'état calciné par spectroscopie Raman.

Les spectres Raman des précurseurs oxydes à l'état calciné sont présentés sur la figure suivante.

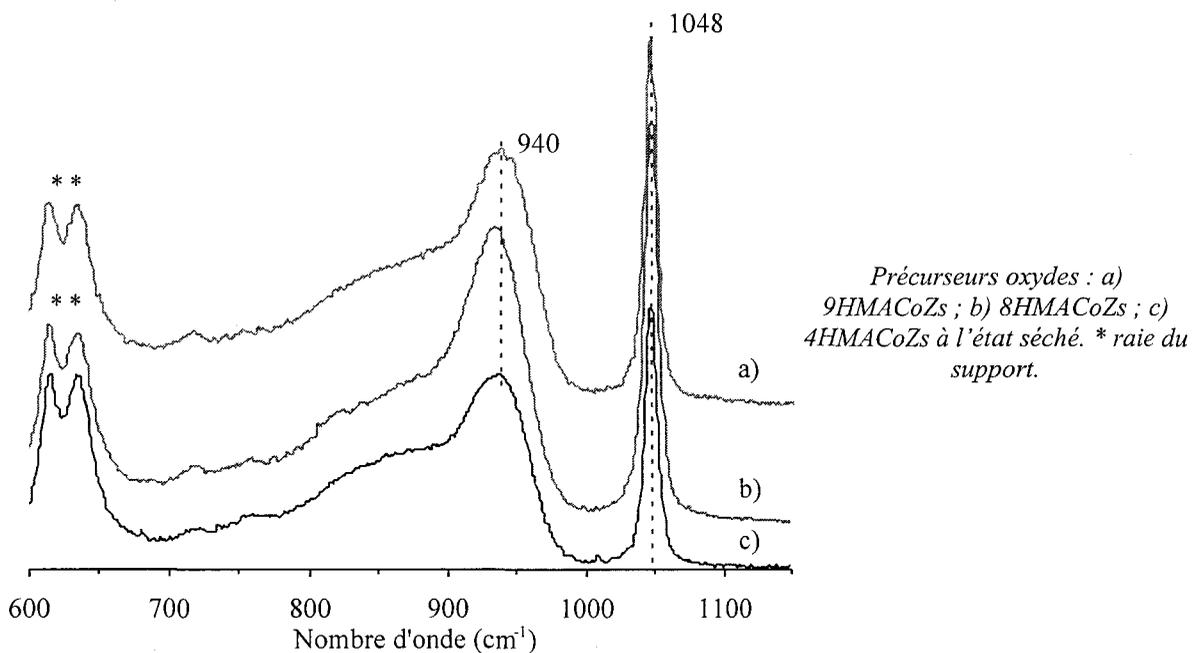


La calcination conduit pour tous les précurseurs à former des entités polymolybdates bien dispersées. La raie caractéristique de l'ion nitrate disparaît également : la calcination permet donc bien d'éliminer les contre ions. Bien que le précurseur 13HMACoTc soit chargé au-delà de la limite imposée par la solubilité du HMA (valeur limite 10 % MoO₃ sur TiO₂ pour le HMA – cf. partie IIC), nous n'avons constaté ni la formation de MoO₃ ni celles de CoMoO₄. Il semblerait donc que ce support présente de « bonnes propriétés dispersives ».

V.B.2 Support ZrO₂

V.B.2.a Caractérisation à l'état séché par spectroscopie Raman

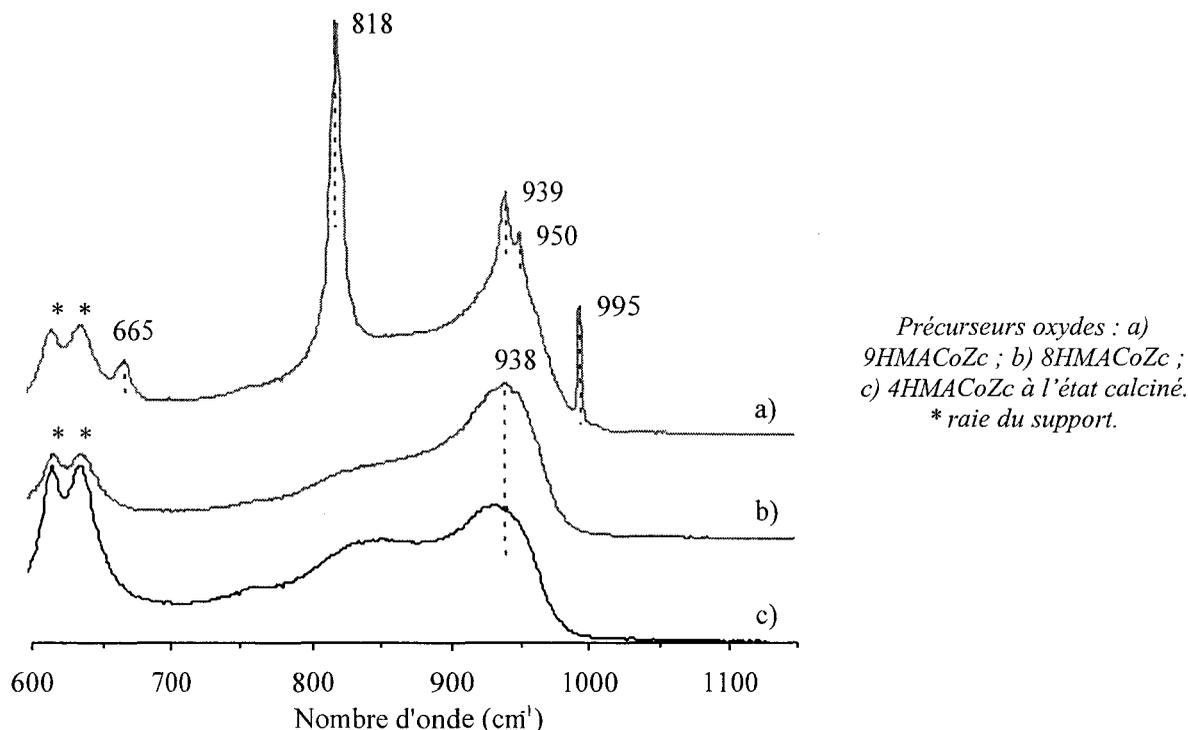
Les spectres Raman des précurseurs oxydes à l'état séché sont présentés sur la figure ci-dessous.



Quelle que soit la teneur, les spectres présentent la raie 1048 cm^{-1} caractéristique de l'ion nitrate ainsi qu'une raie large à 940 cm^{-1} caractéristique d'un polymolybdate bien dispersé.

V.B.2.b Caractérisation à l'état calciné par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des précurseurs oxydes HMACoZ calcinés sont présentés ci-dessous.



À l'état calciné, seuls les précurseurs 8HMACoZ et 4HMACoZ présentent la raie caractéristique d'un polymolybdate bien dispersé. Le précurseur le plus chargé présente les raies caractéristiques du MoO_3 (818 et 995 cm^{-1}) et du CoMoO_4 (820 et 939 cm^{-1}) sur la raie large caractéristique de la phase dispersée. À 9 % MoO_3 , le molybdène est mal dispersé sur ZrO_2 en utilisant le précurseur HMA+ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

V.B.3 Conclusion

Le bilan des espèces présentes aux différentes étapes de préparation des précurseurs oxydes a été effectué pour les supports TiO_2 et ZrO_2 . Sur ZrO_2 , les précurseurs oxydes sont caractérisés par une phase polymolybdate bien dispersée jusqu'à ce que la teneur en MoO_3 atteigne la valeur limite imposée par la solubilité du HMA (environ 9 % MoO_3). Sur Al_2O_3 , Van Veen et al. [19] ont montré que la formation de MoO_3 et de CoMoO_4 intervenait à une teneur en molybdène inférieure à la valeur imposée par la solubilité du HMA (environ 14 % MoO_3 contre une valeur limite de 17 % MoO_3). Sur TiO_2 , au contraire, nous n'avons ni constaté la formation de MoO_3 ni celle de CoMoO_4 pour des teneurs en molybdène supérieures à la valeur imposée par la solubilité du HMA. Le TiO_2 semble donc être un support « plus dispersif » que ZrO_2 et Al_2O_3 .

V.C Précurseurs oxydes à base de CoMoP

Les précurseurs contenant du phosphore, du même type que le CoMoP ayant été très étudiés dans la littérature [20], cette étude est volontairement succincte.

V.C.1 Support alumine

V.C.1.a Caractérisation de l'état séché

V.C.1.a.1 Caractérisation par spectroscopie EXAFS au seuil K du Mo

L'échantillon 16CoMoPA séché a été caractérisé par spectroscopie au seuil K du Mo. La comparaison du spectre avec le composé de référence P2Mo5am est présentée sur la figure ci-dessous.

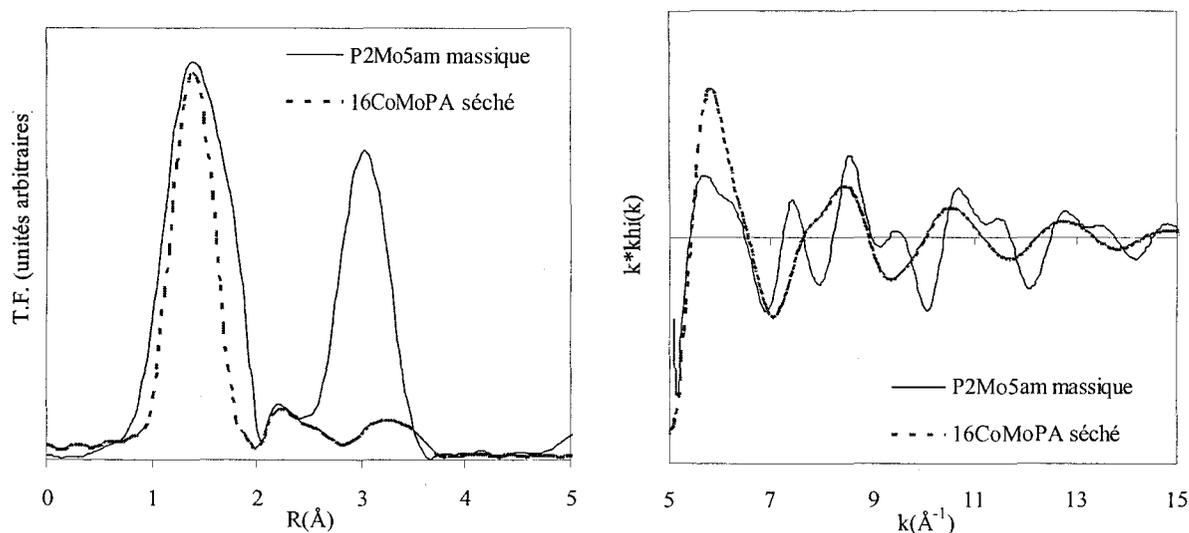


Figure 17. Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Mo du P2Mo5am massique et du 16CoMoPA après séchage. À gauche : transformée de Fourier ($3,7 - 13,14 \text{ \AA}^{-1}$) ; à droite signal EXAFS filtré ($0,83 - 3,43 \text{ \AA}$).

Les premières sphères de coordination (contribution du Mo-O) du composé massique et du précurseur oxyde séché 16CoMoPAs sont similaires. Contrairement au composé massique, le précurseur oxyde 16CoMoPAs ne présente pas de deuxième sphère de coordination clairement définie (comprenant les contributions Mo-Mo et Mo-P). Il semble que ce composé soit au moins en partie détruit sur alumine. Afin de vérifier que l'entité P2Mo5 ne se conserve pas sur alumine, les précurseurs oxydes ont été caractérisés par spectroscopie Raman.

V.C.1.a.2 Caractérisation par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des précurseurs oxydes préparés à base de CoMoP sont présentés sur la figure ci-dessous.

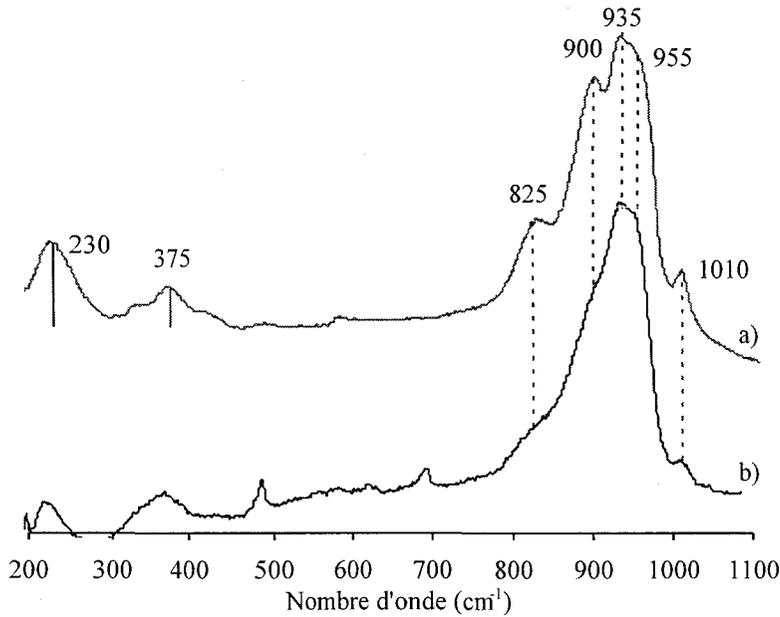


Figure 18. Précurseurs oxydes : a) 16CoMoPAs ; b) 9CoMoPAs à l'état séché ; * signal du verre.

En fait, quelle que soit la teneur en molybdène, nous constatons qu'il y a une conservation partielle de l'entité P_2Mo_5 (raie Raman à 935 cm^{-1}). Les autres raies présentes sont attribuées à des produits de décomposition. D'une manière similaire, Griboval et al. [21] ont montré la conservation partielle de l'entité P_2Mo_5 soit sous la forme $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$, soit sous la forme d'un précipité $P_2Mo_5\text{am}$ en présence du contre ion NH_4^+ . En effet, la présence de ce contre ion conduit à la précipitation du P_2Mo_5 dans la porosité de l'alumine. D'autres auteurs [22-24] ont montré qu'il y avait destruction de l'entité P_2Mo_5 . S'ils observent la destruction de l'entité c'est parce qu'ils procèdent par imprégnation à l'équilibre ou alors ils laissent leurs précurseurs mûrir pendant une longue période. Par exemple, Cheng et al. [22] utilisent une imprégnation à sec et ils laissent leurs échantillons mûrir plus de 18h pour atteindre « l'équilibre d'adsorption ». Dans ce cas, le $P_2Mo_5\text{am}$ pourrait précipiter, mais le contact prolongé avec l'alumine le détruit. De même, le contact prolongé du $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ avec l'alumine conduit à sa dégradation. Dans notre cas, en absence de contre ion ammonium, nous n'observons pas de précipité $P_2Mo_5\text{am}$. Néanmoins il y a conservation partielle de l'entité $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ au bout des deux heures de maturation.

V.C.1.b Caractérisation de l'état calciné par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des échantillons 16CoMoPA et 9CoMoP sont présentés sur la figure ci-dessous.

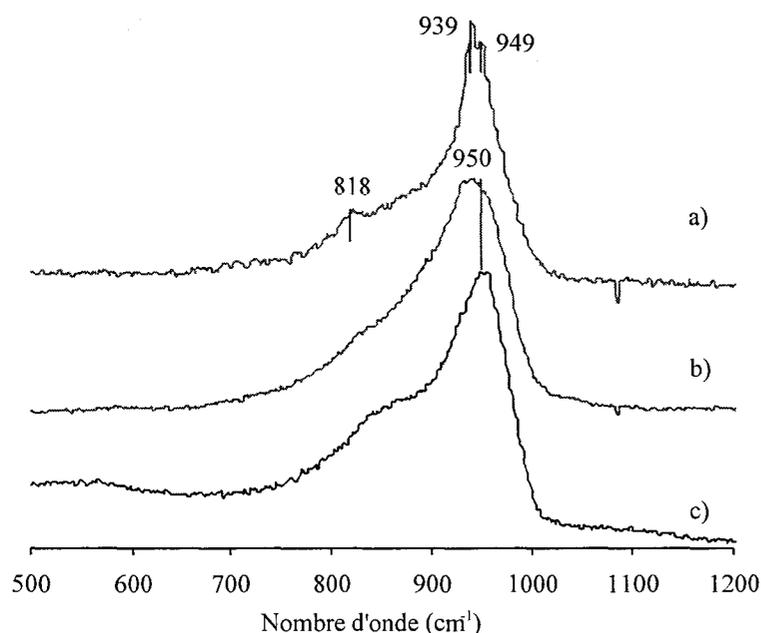


Figure 19. Précurseurs oxydes : a) 16CoMoPAc ; b) 16CoMoPAc (un autre grain) ; c) 9CoMoPAc à l'état calciné.

Le précurseur oxyde faiblement chargé (spectre c) présente le spectre Raman d'une phase polymolybdate bien dispersée à la surface de l'alumine. Le précurseur oxyde plus fortement chargé présente des hétérogénéités suivant les grains. Certains grains présentent le spectre Raman caractéristique d'un polymolybdate bien dispersé à 949 cm^{-1} . D'autres grains présentent les raies caractéristiques du CoMoO_4 (raie à 818 et 939 cm^{-1}). Le précurseur CoMoP apparaît donc comme un précurseur ne permettant une bonne dispersion que jusqu'à $16\% \text{ MoO}_3$.

V.C.1.c Caractérisation à l'état calciné par spectroscopie UV

Le spectre de réflectance diffuse du précurseur 16CoMoPAc obtenu après calcination et passage à l'air est présenté sur la figure ci-dessous.

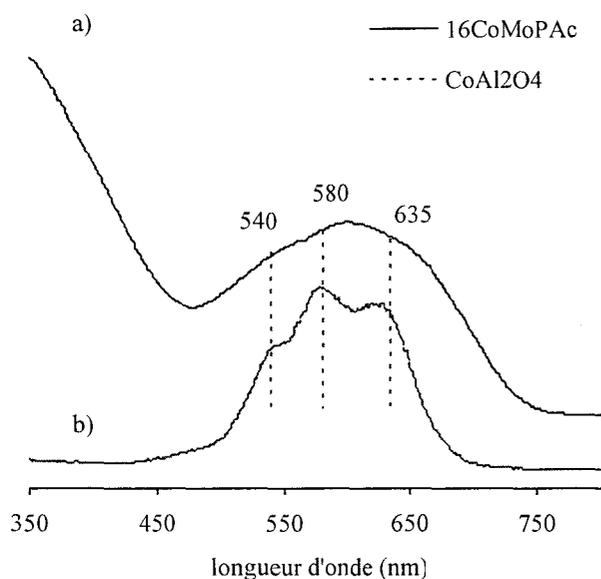


Figure 20. Spectre de réflectance diffuse : a) du précurseur 16CoMoPAc ; b) de l'oxyde CoAl_2O_4 .

Les spectres du CoAl_2O_4 et du précurseur 16CoMoPAc présentent tous les deux, trois composantes à 540 , 580 et 635 nm . Ce triplet est caractéristique du Co^{2+} tétraédrique. Il n'est cependant pas possible de quantifier la part de cobalt sous cette forme car ces bandes UV sont intenses même si la proportion de cette espèce n'est pas majoritaire.

V.C.2 Support TiO₂

V.C.2.a Caractérisation à l'état mûré par spectroscopie EXAFS

L'échantillon 9CoMoPT a été caractérisé après 48h de maturation par spectroscopie EXAFS au seuil K du Mo.

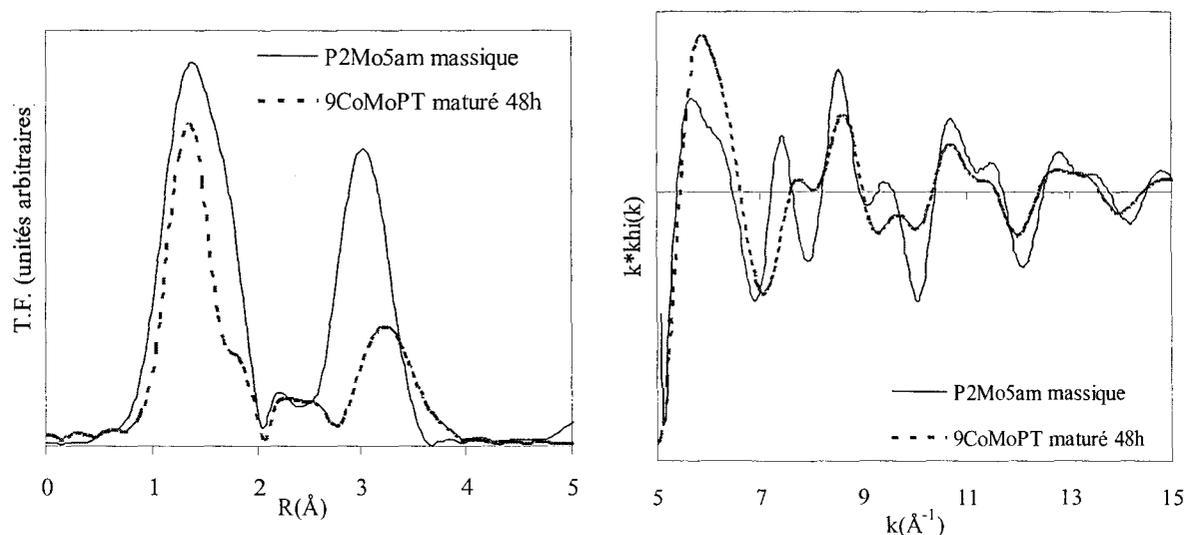


Figure 21. Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Mo du P2Mo5am massique et du 9CoMoPT après 48h de maturation. À gauche : transformée de Fourier (3,7 - 13,14 Å⁻¹) ; à droite signal EXAFS filtré (0,83 - 3,43 Å).

L'allure des spectres indique que l'entité P2Mo5 n'est pas complètement conservée sur TiO₂, il pourrait y avoir néanmoins une conservation partielle.

La comparaison du spectre EXAFS de la référence P2Mo5am avec le spectre de l'échantillon 9CoMoPT mûré 48h ne permet pas de conclure sur la conservation éventuelle de l'entité sur TiO₂.

V.C.2.b Caractérisation à l'état séché.

V.C.2.b.1 Caractérisation par spectroscopie EXAFS au seuil K du Mo

L'échantillon 9CoMoPT a été caractérisé par spectroscopie EXAFS au seuil K du Mo à l'état séché. Cet échantillon a été mûré pendant deux heures. Le spectre est présenté sur la figure ci-dessous.

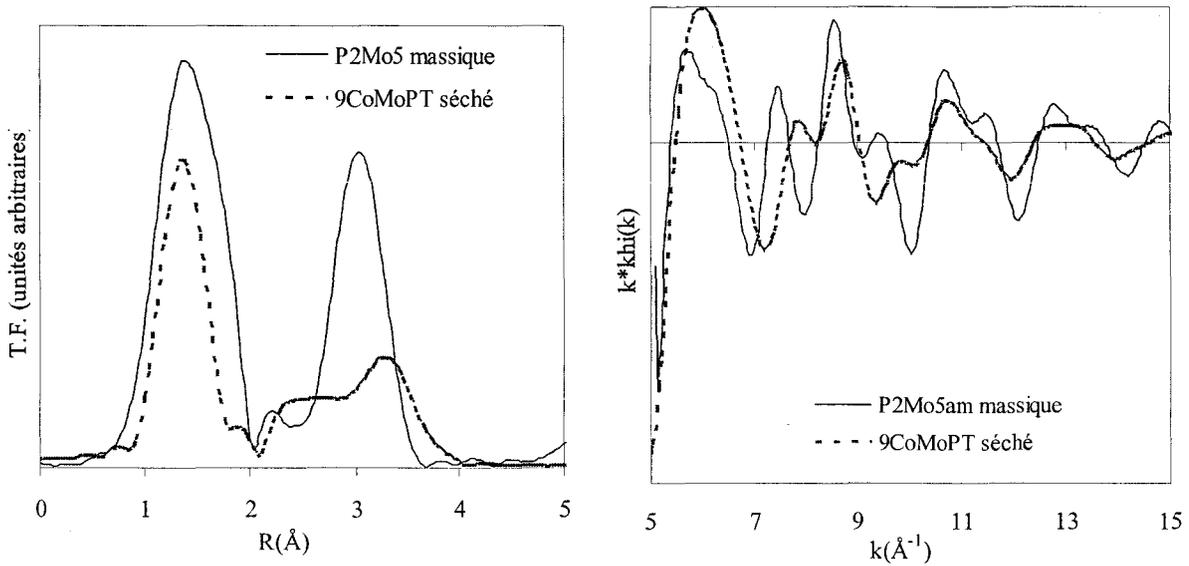


Figure 22. Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Mo du P2Mo5am massique et du 9CoMoPT après séchage. À gauche : transformée de Fourier (3,7 - 13,14 Å⁻¹) ; à droite signal EXAFS filtré (0,83 - 3,43 Å).

Le spectre EXAFS du 9CoMoPT ne permet pas de conclure sans ambiguïté sur la conservation de l'entité. Néanmoins les différences notables entre les spectres et les transformées de Fourier laissent penser que le P2Mo5 est au moins partiellement détruit sur TiO₂.

V.C.2.b.2 Caractérisation à l'état séché par spectroscopie Raman

Les précurseurs oxydes CoMoPT à l'état séché ont été caractérisés par spectroscopie Raman, les spectres sont présentés sur la figure ci-dessous.

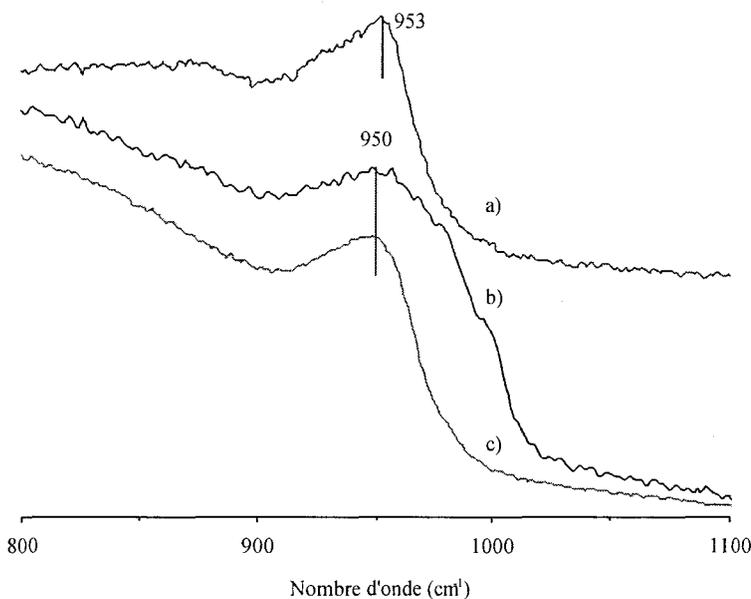


Figure 23. Précurseurs oxydes : a) 10CoMoPTs ; b) 8CoMoPTs ; c) 6CoMoPTs à l'état séché.

Pour toutes les teneurs, les spectres Raman présentent un raie large vers 950 cm^{-1} . Il n'y a donc pas conservation de l'entité P2Mo5 mais il y a formation d'une phase polymolybdate bien dispersée. L'entité P2Mo5 ne se conserve donc pas sur TiO_2 .

V.C.2.c Caractérisation à l'état calciné.

Les précurseurs oxydes CoMoPT ont été caractérisés à l'état calciné à différentes teneurs par spectroscopie Raman.

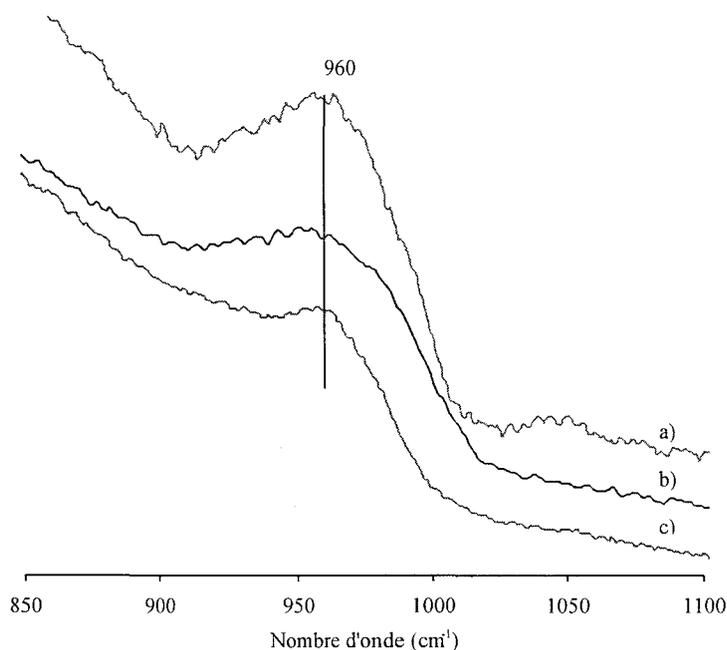


Figure 24. Précurseurs oxydes : a) 13CoMoPTc ; b) 8CoMoPTc ; c) 6CoMoPTc à l'état calciné.

Une fois les précurseurs oxydes calcinés, les entités polymolybdates restent bien dispersées. Il n'y a pas formation de MoO_3 et de CoMoO_4 même à 10 % MoO_3 . Les précurseurs oxydes préparés sur TiO_2 à partir de CoMoP restent donc bien dispersés même à forte teneur en MoO_3 .

V.C.3 Support ZrO₂

V.C.3.a Caractérisation à l'état séché

Les spectres Raman des précurseurs oxydes à base de CoMoP sur ZrO₂ et à différentes teneurs en MoO₃ sont présentés sur la figure ci-dessous.

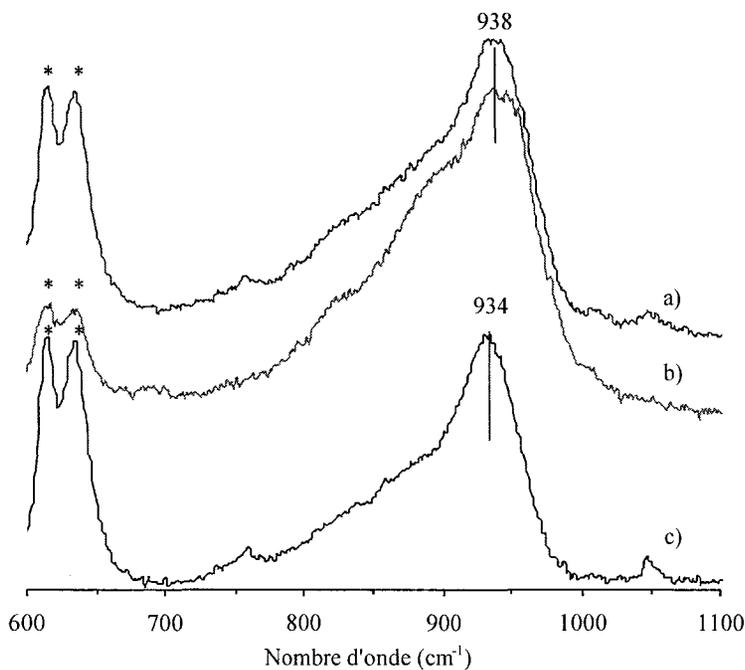


Figure 25. Précurseurs oxydes : a) 10CoMoPZs ; b) 9CoMoPZs ; c) 4CoMoPZs à l'état séché. * raie du support.

Pour toutes les teneurs, nous constatons la présence d'une raie large située entre 938 cm⁻¹ et 934 cm⁻¹. Bien que nous ne puissions pas conclure sans ambiguïté, la position de cette raie laisse penser que l'entité se conserve du moins partiellement sur ZrO₂.

V.C.3.b Caractérisation à l'état calciné

Les spectres Raman des précurseurs oxydes à base de CoMoP et calcinés sont présentés sur la figure ci-dessous.

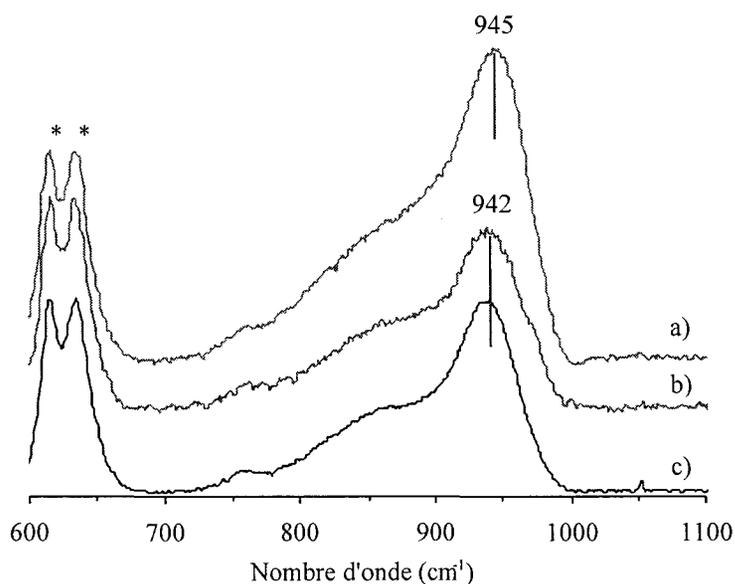


Figure 26. Précurseurs oxydes : a) 10CoMoPZc ; b) 9CoMoPZc ; c) 4CoMoPZc à l'état calciné ; * raie du support.

À l'état calciné, il y a formation de polymolybdates bien dispersé même à forte teneur (10 % MoO₃). Contrairement au précurseur HMACo, nous ne constatons ni la formation de MoO₃ ni la formation de CoMoO₄ à l'état calciné à 10 % MoO₃. Cette concentration en phase active n'est pas suffisante pour atteindre la limite de bonne dispersion avec le précurseur CoMoP. Le précurseur CoMoP permet une meilleure dispersion que le précurseur HMACo à forte teneur.

V.C.4 Conclusion

La conservation partielle de l'entité P₂Mo₅ a été vérifiée sur Al₂O₃ et sur ZrO₂. Au contraire, sur TiO₂, nous avons constaté qu'il y avait destruction de l'HPA. La formation de MoO₃ et de CoMoO₄ sur ZrO₂ et sur Al₂O₃ n'a pas été décelée à une teneur pour laquelle il y a formation de ces entités en utilisant le précurseur HMACo. L'utilisation du précurseur CoMoP, comparativement au précurseur HMACo, permet donc d'augmenter la dispersion sur les supports ZrO₂ et Al₂O₃. Sur TiO₂, l'emploi du précurseur CoMoP s'est montré similaire à l'emploi du précurseur HMACo.

V.D Précurseurs oxydes à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$

V.D.1 Support alumine

V.D.1.a Caractérisation à l'étape de maturation

La figure ci-dessous présente le spectre Raman du précurseur oxyde $18\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoA}$ après deux heures de maturation.

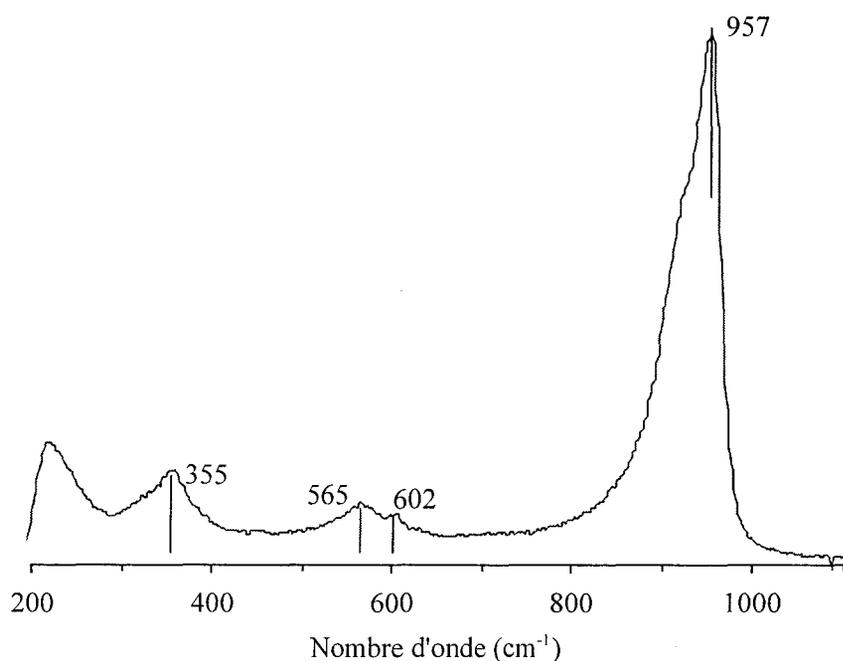


Figure 27. Spectre Raman du $18\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoA}$ après deux heures de maturation.

Ce spectre montre clairement que l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ se conserve sur alumine à forte teneur et après deux heures de maturation. De la même manière que Martin et al. [14], nous constatons qu'il y a conservation de l'entité après deux heures de maturation.

Des précurseurs oxydes ont également été caractérisés après une semaine de maturation. L'étude Raman a montré que l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ était partiellement détruite après un long contact avec l'alumine. La conservation de l'entité est conditionnée par une cinétique de destruction lente plutôt que par le PIE (PCN) du support.

V.D.1.b Caractérisation après séchage.

V.D.1.b.1 Caractérisation par spectroscopie Raman

Les précurseurs oxydes après maturation (2h pour tous les échantillons) et après séchage ont été caractérisés par spectroscopie Raman. La figure ci-dessous rassemble les spectres obtenus en fonction de la teneur en MoO_3 .

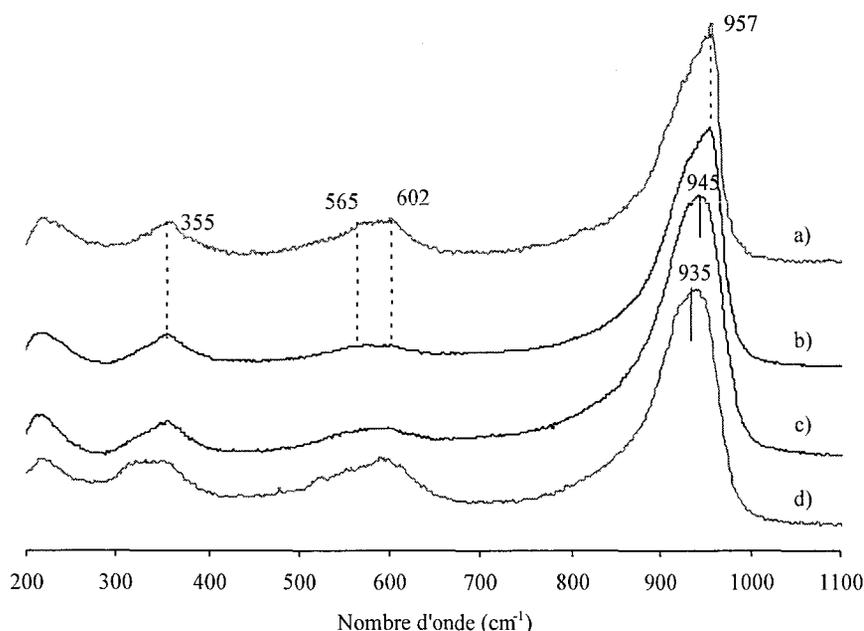


Figure 28. Précurseurs oxydes $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ sur Al_2O_3 séché : a) $18\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAs}$; b) $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAs}$; c) $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAs}$ (un autre grain) ; d) $9\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAs}$.

Le spectre a) montre la conservation de l'entité (raie à 957 cm^{-1}) lorsque le catalyseur est fortement chargé (18 % MoO_3). À 18 % MoO_3 , la précipitation de l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ dans la porosité de l'alumine est cependant envisageable : en effet, à cette teneur, la solution d'imprégnation utilisée est sursaturée. Le précurseur $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoA}$ présente une hétérogénéité suivant les grains (spectre b et c). À 16 % MoO_3 , l'entité est donc partiellement conservée à l'état séché. À faible teneur (9 % MoO_3 ; spectre d), l'entité n'est pas conservée. En effet, à cette teneur, la concentration de l'HPA dans la solution d'imprégnation est significativement plus faible. Au bout des deux heures de maturation, suffisamment d'entités $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ se sont dégradés pour que le signal Raman soit visiblement différent. Finalement la conservation de l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ dépend de la concentration de la solution d'imprégnation. Le PCN (ou le PIE) du support ne joue pas un rôle prépondérant. Lorsque le $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ est détruit, la raie Raman obtenue peut être attribuée à une entité polymolybdate de surface bien dispersée [17]. Les résultats de Martin et al. [14] sont retrouvés : l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ se conserve sur alumine juste qu'à l'étape de séchage lorsque la teneur est d'environ 16 % MoO_3 .

V.D.1.b.2 Caractérisation par spectroscopie UV

Le précurseur $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAs}$ a été caractérisé par spectroscopie UV. La figure ci-dessous représente le spectre de réflectance diffuse du composé massique ainsi que celui du précurseur oxyde $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAs}$.

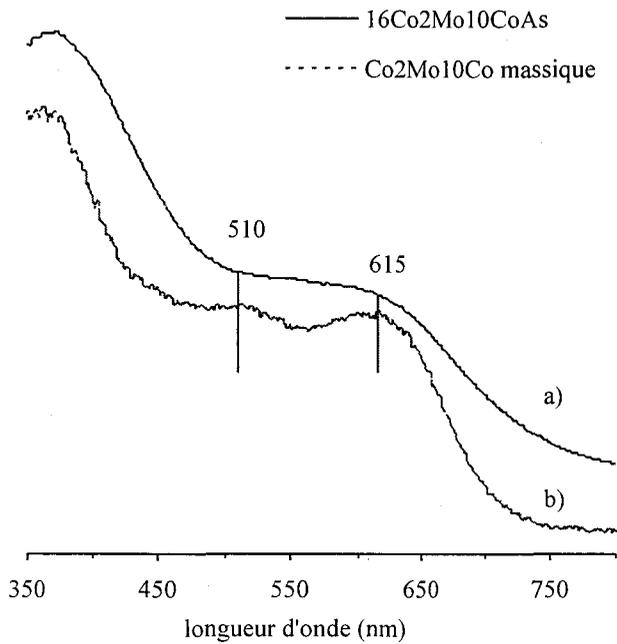


Figure 29. Spectre de réflectance diffuse du précurseur $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAs}$ et du composé massique $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$.

Sur le précurseur $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAs}$, nous n'observons pas distinctement les deux bandes caractéristiques du Co^{3+} à 615 et 400 nm. En effet, sur le précurseur oxyde, les bandes sont élargies et il est impossible de clairement distinguer les bandes du Co^{2+} et celle du Co^{3+} . De plus, la bande caractéristique du Co^{3+} à 400 nm est masquée par celle du transfert de charge $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ très intense vers 350 nm.

V.D.1.b.3 Caractérisation par spectroscopie EXAFS au seuil K du Mo

L'échantillon $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoA}$ préparé de manière classique (2h de maturation, 24h de séchage à 100°C) a été caractérisé après séchage par spectroscopie EXAFS au seuil K du Mo. Cet échantillon est comparé au $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ massique sur les figures ci-dessous.

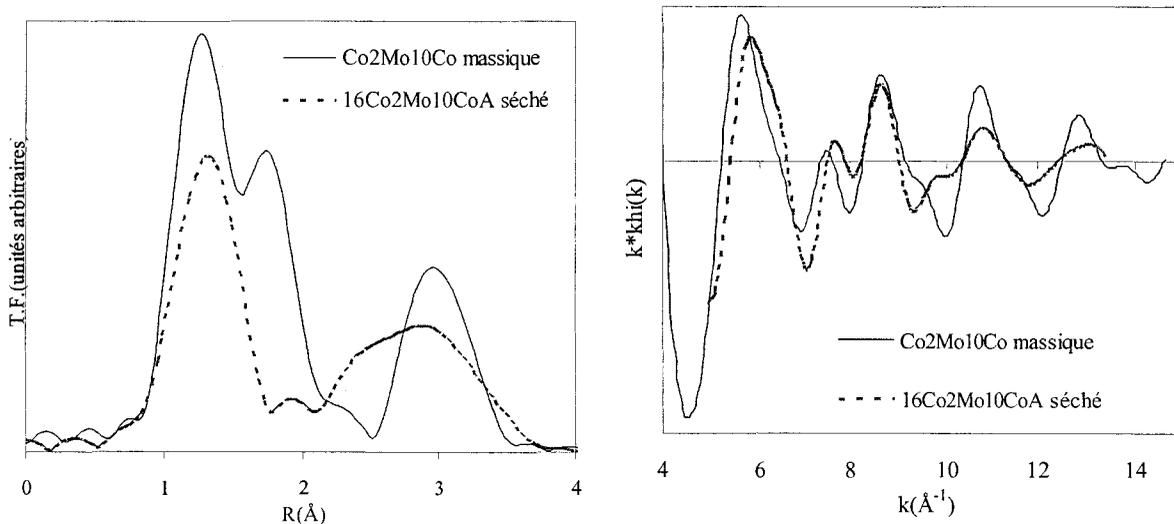


Figure 30. Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Mo du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ massique et du $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoA}$ après séchage. À gauche : transformée de Fourier ($3,7 - 13,14 \text{ \AA}^{-1}$) ; à droite signal EXAFS filtré ($0,83 - 3,43 \text{ \AA}$).

Des différences notables existant entre la référence $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ et le précurseur oxyde soulignent que l'entité n'est pas complètement conservée sur alumine. Pour compléter ces informations, un spectre EXAFS au seuil K du Co a donc été réalisé.

V.D.1.b.4 *Caractérisation par spectroscopie EXAFS au seuil K du Co*

L'échantillon $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoA}$ préparé de manière classique (i.e. séché après 2h de maturation) a été caractérisé par spectroscopie EXAFS au seuil K du Co. Le spectre du composé $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ massif de référence ainsi que le spectre du $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoA}$ sont présentés sur les figures ci-dessous.

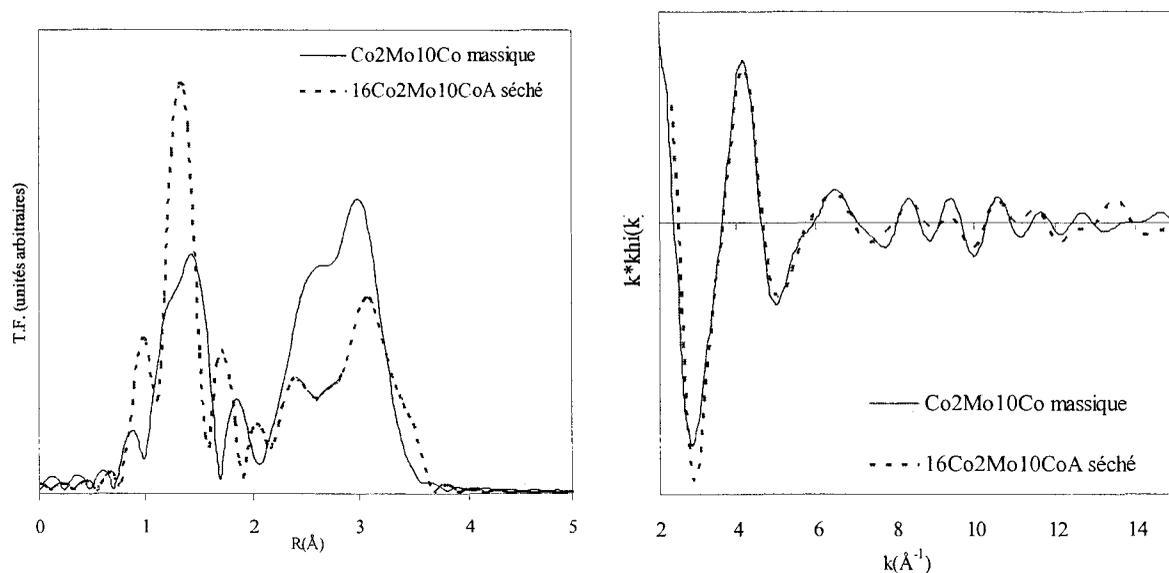


Figure 31. Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Co du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ massif et du $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoA}$ après séchage. À gauche : transformée de Fourier ($2,27 - 14,97 \text{ \AA}^{-1}$) ; à droite signal EXAFS filtré ($0,81 - 3,43 \text{ \AA}$).

Les spectres EXAFS de la référence et du $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ sont assez semblables, l'entité majoritaire présente sur le support est donc le $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$. Toutefois les légères différences subsistantes conduisent à confirmer qu'il y a bien une destruction partielle de l'entité à 16 % MoO_3 . Martin et al. [14] ont montré que l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ se conservait entièrement sur alumine à 16% MoO_3 . De petites variations dans la méthode de préparation peuvent expliquer ces différences.

V.D.1.c Caractérisation après calcination.V.D.1.c.1 *Caractérisation par spectroscopie Raman*

Les précurseurs oxydes ont été caractérisés par spectroscopie Raman après calcination. La figure ci-dessous présente les spectres obtenus.

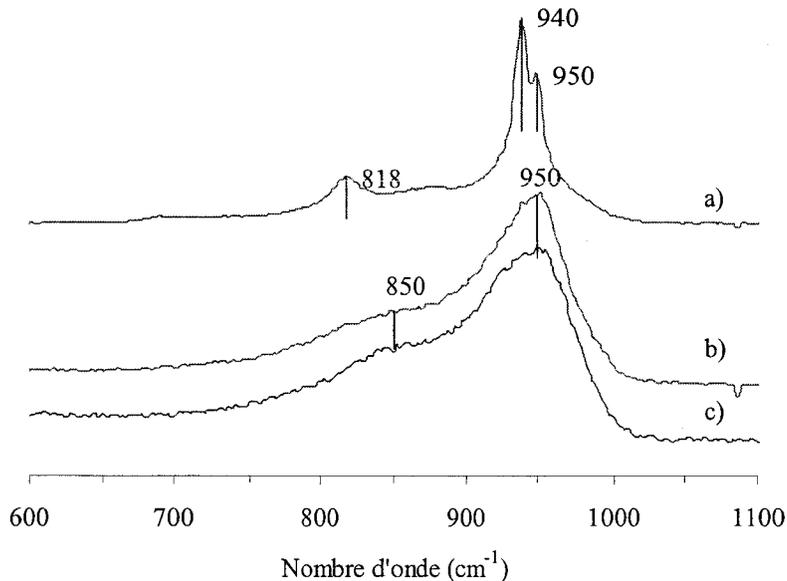


Figure 32. Précurseurs oxydes après calcination : a) $18\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAc}$; b) $18\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAc}$ (un autre grain) ; c) $9\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAc}$.

Le précurseur oxyde le plus chargé n'est pas homogène : suivant les grains, ce précurseur présente du CoMoO_4 (raie 940 et 818 cm^{-1}) ou une raie large à 950 cm^{-1} caractéristique d'une phase polymolybdate bien dispersée (spectre a et b). Au-delà de 16 à 17 % MoO_3 , il devient difficile de bien disperser les espèces molybdéniques même en utilisant un hétéropolyanion. Les espèces MoO_3 et CoMoO_4 ainsi formées sont difficilement sulfurables à l'étape d'activation du catalyseur. En revanche, à faible teneur (9 % MoO_3), aucune hétérogénéité n'est constatée. Pour ce précurseur oxyde, seules sont formées des entités polymolybdates bien dispersées (raie large à 950 cm^{-1}). La limite de bonne dispersion observée à l'état calciné (16 - 17% MoO_3) correspond à la limite imposée par la solubilité du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ (cf. partie IIC). En effet, à partir de 17 % MoO_3 , la solution d'imprégnation utilisée est sursaturée : elle peut alors conduire à la précipitation de l'entité lors de l'imprégnation. Bien qu'aucun précipité n'ait été clairement mis en évidence à l'état séché, la limite imposée par la solubilité de l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ correspond à la limite de bonne dispersion du cobalt et du molybdène.

V.D.1.c.2 Caractérisation par spectroscopie EXAFS au seuil K du Mo

L'échantillon $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ a été calciné à 500°C pendant 4h sous O_2 . Il a ensuite été placé dans une atmosphère humide pendant 24h avant d'être caractérisé par spectroscopie EXAFS au seuil K du Mo. Le spectre obtenu est présenté sur la figure ci-dessous. Il est comparé au spectre obtenu avec l' AlMo_6am massique.

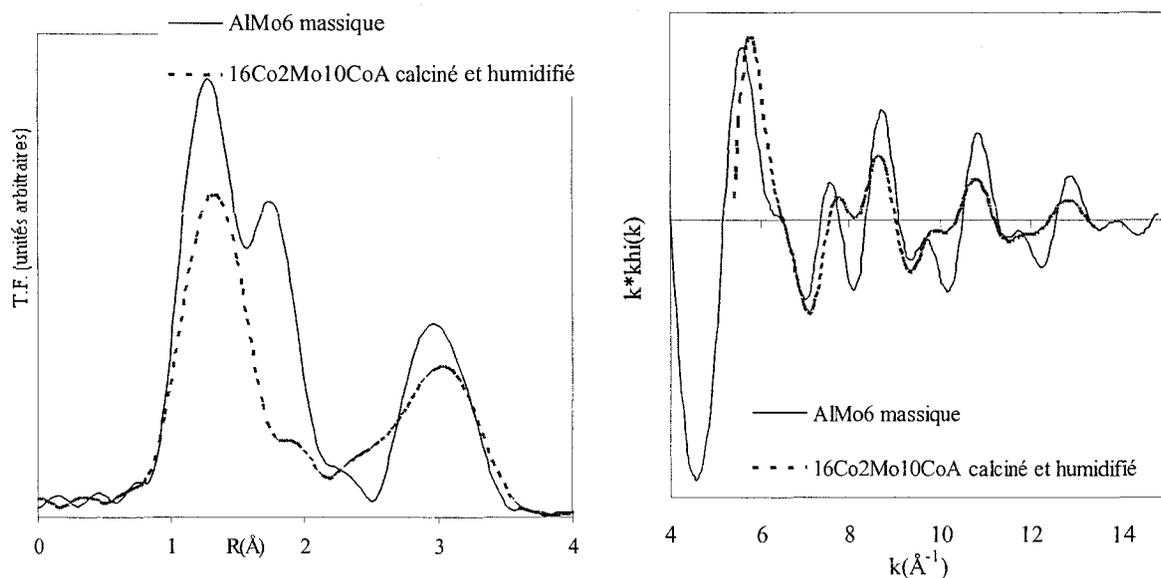


Figure 33. Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Mo du AlMo6 massif et du 16Co2Mo10CoA après calcination et humidification. À gauche : transformée de Fourier (3,7 - 13,14 Å⁻¹) ; à droite signal EXAFS filtré (0,83 - 3,43 Å).

Bien que les spectres EXAFS au seuil K du Mo ne permettent pas de clairement identifier l'espèce formée, il est intéressant de remarquer les similitudes entre le spectre du précurseur calciné puis humidifié et le composé de référence AlMo6. La formation partielle d'AlMo6 après calcination et humidification d'un précurseur oxyde à base de Co2Mo10Co semble donc réaliste.

V.D.1.c.3 Caractérisation par spectroscopie UV visible

L'échantillon 16Co2Mo10CoAc a également été caractérisé par spectroscopie UV. Le spectre obtenu est présenté sur la figure ci-dessous.

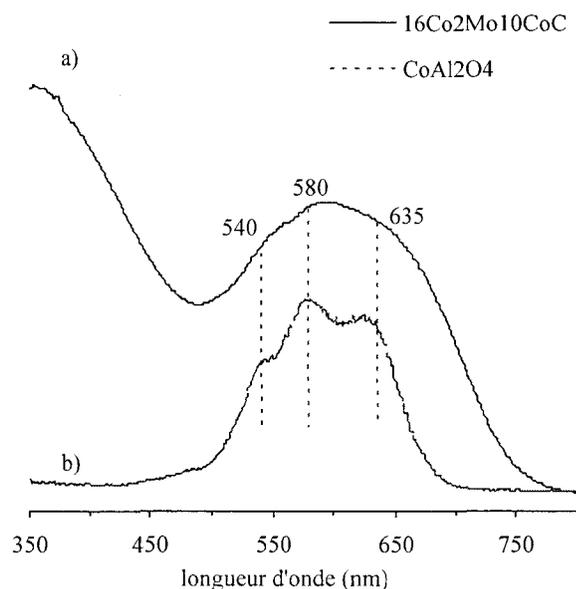


Figure 34. Spectre de réflectance diffuse : a) du précurseur oxyde 16Co2Mo10CoAc (calciné) ; b) de l'oxyde CoAl2O4.

Les spectres du CoAl2O4 et du précurseur 16Co2Mo10CoAc présentent tous les deux trois composantes à 540, 580 et 635 nm. Ce triplet est caractéristique du Co²⁺ tétraédrique. Malgré l'utilisation du précurseur Co2Mo10Co, du cobalt est donc « perdu » sous forme d'aluminate de cobalt pour la promotion des feuillets de MoS2.

V.D.2 Support TiO_2 V.D.2.a Caractérisation à l'étape de maturation par spectroscopie Raman

Le précurseur oxyde $9Co_2Mo_{10}CoT$ a été caractérisé au cours de la maturation. La figure ci-dessous présente les spectres obtenus au début (spectre b) et à la fin de la maturation (spectre a).

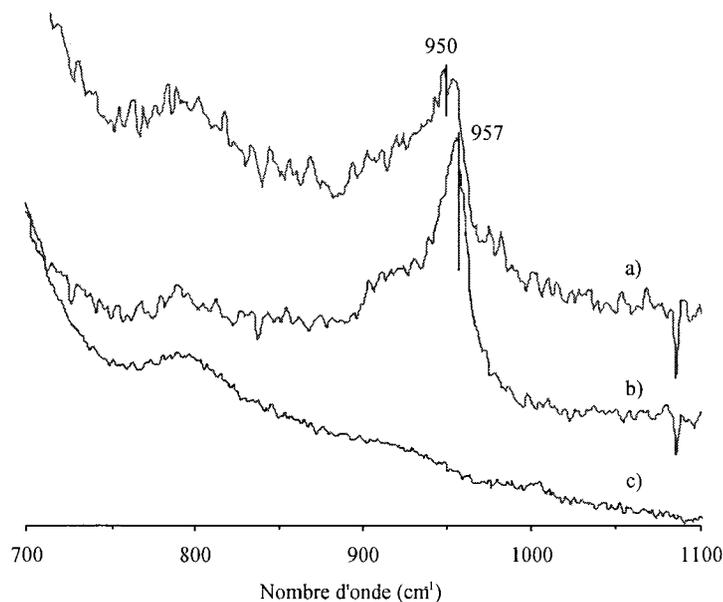


Figure 35. Précurseur oxyde $9Co_2Mo_{10}CoT$ au cours de la maturation : a) $9Co_2Mo_{10}CoT$ en fin de maturation ; b) $9Co_2Mo_{10}CoT$ au début de la maturation ; c) TiO_2 .

L'entité $Co_2Mo_{10}Co$ est conservée au début de la maturation (raie à 957 cm^{-1} sur le spectre b). En fin de maturation, après deux heures, l'entité est détruite (raie à 950 cm^{-1} sur le spectre a). Compte tenu des propriétés texturales des supports (le volume poreux de l'alumine est deux fois plus important que le volume poreux du TiO_2), le précurseur oxyde $9Co_2Mo_{10}CoT$ est préparé avec la même solution d'imprégnation que le précurseur $18Co_2Mo_{10}CoA$. Mais contrairement à l'alumine, la cinétique de destruction de l'entité est suffisamment rapide pour que toutes les entités soient détruites à la fin des deux heures de maturation.

V.D.2.b Caractérisation à l'état séché.V.D.2.b.1 Caractérisation par spectroscopie Raman

Les précurseurs oxydes préparés à différents pourcentages en MoO_3 ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Les spectres sont présentés sur la figure ci-dessous.

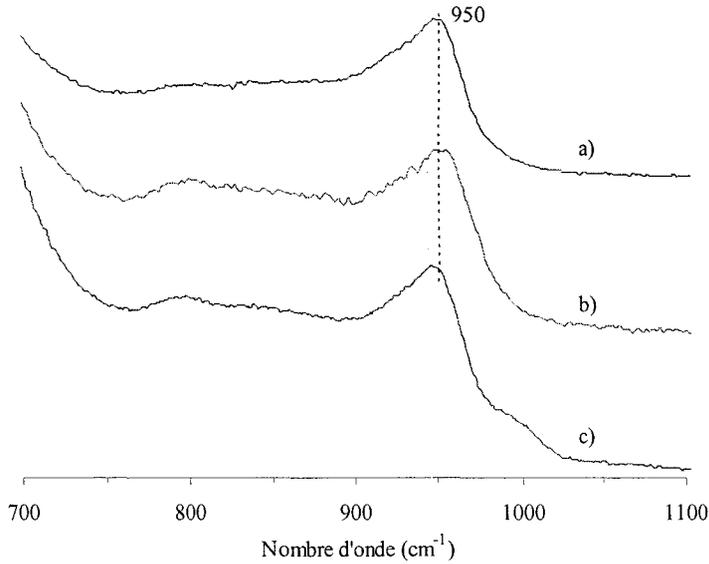


Figure 36. Précurseurs oxydes : a) 11Co2Mo10CoTs ; b) 7Co2Mo10CoTs ; c) 4Co2Mo10CoTs à l'étape de séchage.

Pour toutes les teneurs, une raie large est obtenue à 950 cm^{-1} qui est caractéristique d'une phase polymolybdate bien dispersée. Même à forte teneur en MoO_3 (la teneur maximale imposée par la solubilité du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ est de 11 % MoO_3), aucun précipité de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ n'est formé à l'état séché.

V.D.2.b.2 Caractérisation par spectroscopie EXAFS au seuil K du Mo

L'échantillon 9Co2Mo10CoT a été caractérisé par spectroscopie EXAFS au seuil K du Mo. La comparaison du spectre obtenu avec le spectre du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ massif est présentée sur la figure ci-dessous.

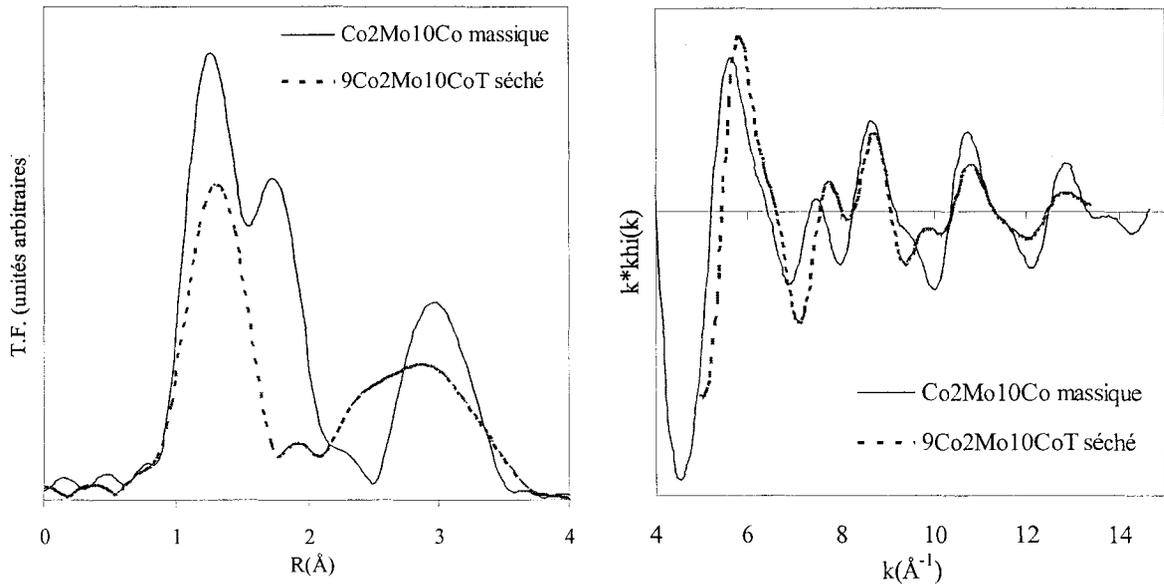


Figure 37. Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Mo du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ massif et du 9Co2Mo10CoT après séchage. À gauche : transformée de Fourier ($3,7 - 13,14\text{ \AA}^{-1}$) ; à droite signal EXAFS filtré ($0,83 - 3,43\text{ \AA}$).

Les spectres présentent des similitudes. Néanmoins les spectres EXAFS au seuil K du Mo ne permettent pourtant pas de conclure sur la conservation de l'entité. Afin de déterminer si l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ se conserve au moins partiellement le spectre EXAFS au seuil K du Co a également été enregistré.

V.D.2.b.3 *Caractérisation par spectroscopie EXAFS au seuil K du Co*

La comparaison du spectre EXAFS au seuil K du Co de l'échantillon 9Co2Mo10CoT avec le Co2Mo10Co massique est présenté sur les figures suivantes.

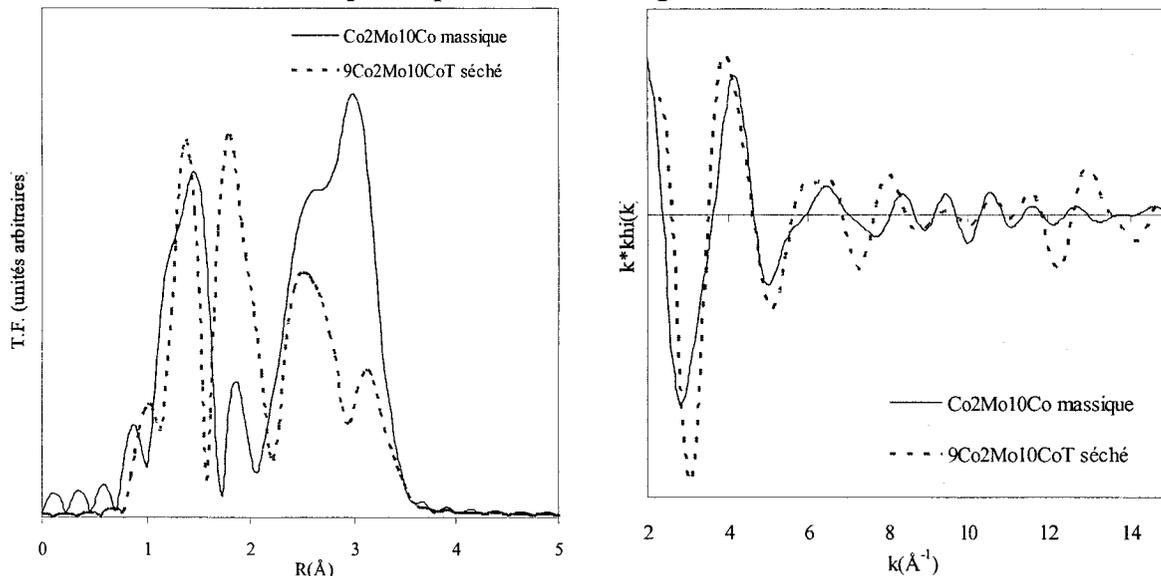


Figure 38. Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Co du Co2Mo10Co massique et du 9Co2Mo10CoT après séchage. À gauche : transformée de Fourier (2,27 - 14,97 Å⁻¹) ; à droite signal EXAFS filtré (0,81 - 3,43 Å).

Les similitudes constatées entre le spectre EXAFS au seuil K du Co du composé massique et du précurseur 9Co2Mo10CoTs pourraient laisser penser que l'HPA se conserve. Le spectre EXAFS du précurseur 9Co2Mo10CoTs a été simulé de la même manière que le Co2Mo10Co massique l'avait été par Martin et al. [14]. Il a été possible d'obtenir un spectre simulé en accord avec le spectre expérimental, dans ce cas, les paramètres structuraux obtenus par la simulation sont différents des paramètres provenant des données cristallographiques. La simulation ne reflète pas dans ce cas la structure du Co2Mo10Co. Nous pouvons donc en conclure qu'il y a destruction de l'entité Co2Mo10Co sur le support TiO₂.

Afin de vérifier que la destruction de l'entité Co2Mo10Co était due aux propriétés physico-chimiques du support plutôt qu'à une éventuelle impureté, du TiO₂ « ultra pur » a été préparé par précipitation contrôlée.

 V.D.3 TiO₂ « ultra pur ».

 V.D.3.a Préparation

Le support TiO₂ « ultra pur » a été préparé suivant la méthode décrite dans la littérature par Barringer et al. [25]. Le PCN du support ainsi préparé a été évalué par les auteurs à 5,2 et le PIE à 5,5 [3]. L'isopropylate de Ti ainsi que l'isopropanol ont été distillés avant toute utilisation préalable. L'eau utilisée est un solvant commercial de qualité HPLC. Les préparations ont été réalisées en schlenck sous atmosphère contrôlée. 0,55 mL d'eau diluée dans 50 mL d'isopropanol sont additionnés sur 3 mL d'isopropylate de titane dilués dans 50 mL d'isopropanol. Un précipité blanc se forme une heure après l'addition. Le mélange est abandonné pour la nuit. Le précipité est ensuite lavé avec 50 mL d'isopropanol, puis 200 mL d'eau. Il est filtré et séché avec 50 mL d'acétone et 50 mL d'éther. Le solide blanc obtenu est utilisé directement comme support pour le dépôt du Co2Mo10Co. Le spectre Raman obtenu pour ce support correspond au spectre Raman de l'anatase (raie intense à 145 cm⁻¹ ainsi que trois raies à 638, 517 et 396 cm⁻¹). Le précurseur oxyde ainsi préparé est noté 9Co2Mo10CoT-UP.

V.D.3.b Dépôt de Co₂Mo₁₀Co

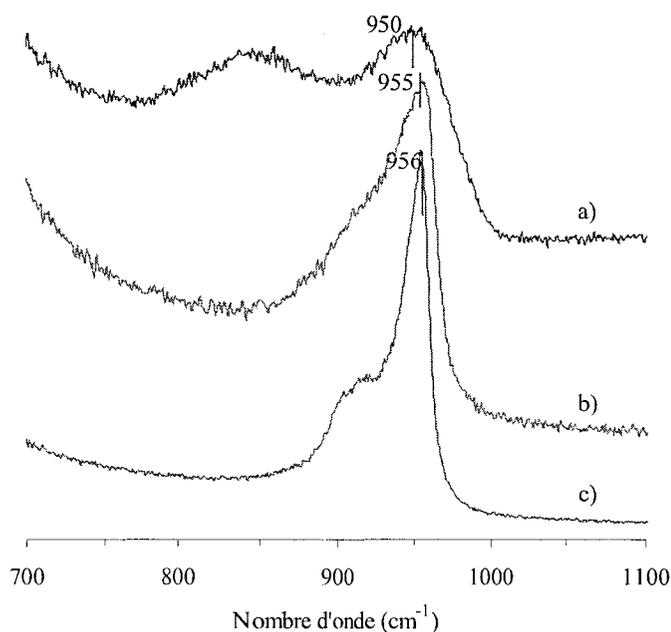


Figure 39. Co₂Mo₁₀Co déposé sur le TiO₂ ultra pur : a) après séchage ; b) en fin de la maturation ; c) en début de la maturation.

Comme pour le TiO₂ commercial, il y a conservation de l'entité Co₂Mo₁₀Co au début de la maturation. À la fin de la maturation, l'entité est détruite. À l'étape de séchage, une phase polymolybdate bien dispersée et caractérisée par une large raie Raman à 950 cm⁻¹ est visible. La destruction de l'entité n'est donc pas due à la présence éventuelle d'une impureté qui pourrait modifier le PCN et/ou le PIE.

Le précurseur oxyde séché a également été caractérisé par EXAFS au seuil K du Co.

V.D.3.c Caractérisation par spectroscopie EXAFS au seuil K du Co

Le spectre EXAFS au seuil K du Co obtenu avec le Co₂Mo₁₀Co déposé sur le TiO₂ ultra pur est présenté sur la figure ci-dessous.

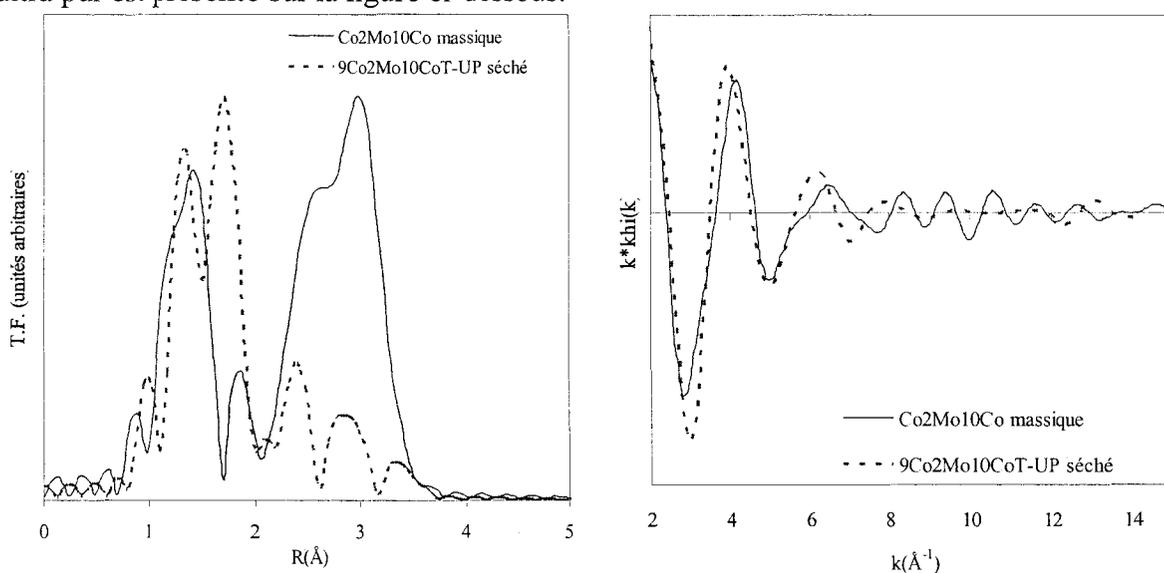


Figure 40. Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Co du Co₂Mo₁₀Co massif et du 9Co₂Mo₁₀CoT-UP préparé sur le TiO₂ ultra pur après séchage. À gauche : transformée de Fourier (2,27 - 14,97 Å⁻¹) ; à droite signal EXAFS filtré (0,81 - 3,43 Å).

L'examen du spectre EXAFS et de la transformée de Fourier montre sans ambiguïté que l'HPA ne se conserve pas sur ce support. En effet, la transformée de Fourier ne présente pas de deuxième sphère de coordination. Même sur un support très pur dont le PCN est situé entre 5 et 6, l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ ne se conserve pas à l'état séché.

V.D.3.d Caractérisation à l'état calciné

V.D.3.d.1 *Caractérisation par spectroscopie Raman*

Des précurseurs oxydes à différentes teneurs ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

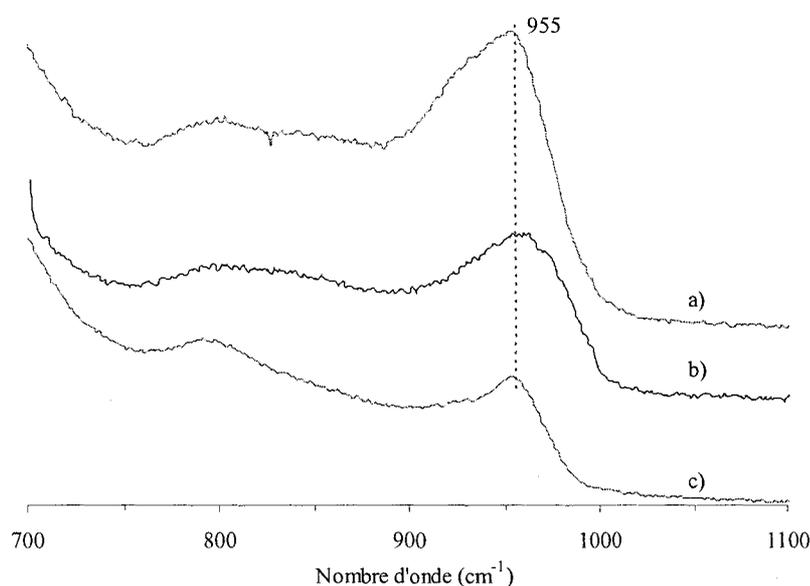


Figure 41. Précurseurs oxydes :
a) $11\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoTc}$; b)
 $8\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoTc}$; c)
 $4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoTc}$ après
calcination et remise à l'air.

Pour toutes les teneurs, une raie large, caractéristique de la phase polymolybdate bien dispersée, est obtenue à 955 cm^{-1} . La préparation d'un précurseur chargé au niveau de la limite imposée par la solubilité du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ (valeur limite 11 % MoO_3 sur TiO_2) ne conduit pas à la formation de MoO_3 et de CoMoO_4 à l'état calciné. Le TiO_2 apparaît donc comme un support permettant une bonne dispersion de la phase oxomolybdénique.

V.D.3.d.2 *Caractérisation par spectroscopie EXAFS au seuil K du Mo*

L'échantillon $9\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoT}$ a été calciné et analysé par EXAFS au seuil K du Mo *in situ*. Après calcination, il a été placé dans une atmosphère humide pendant 48h. Les spectres obtenus après la calcination *in situ* sous O_2 et après humidification sont présentés sur la figure ci-dessous.

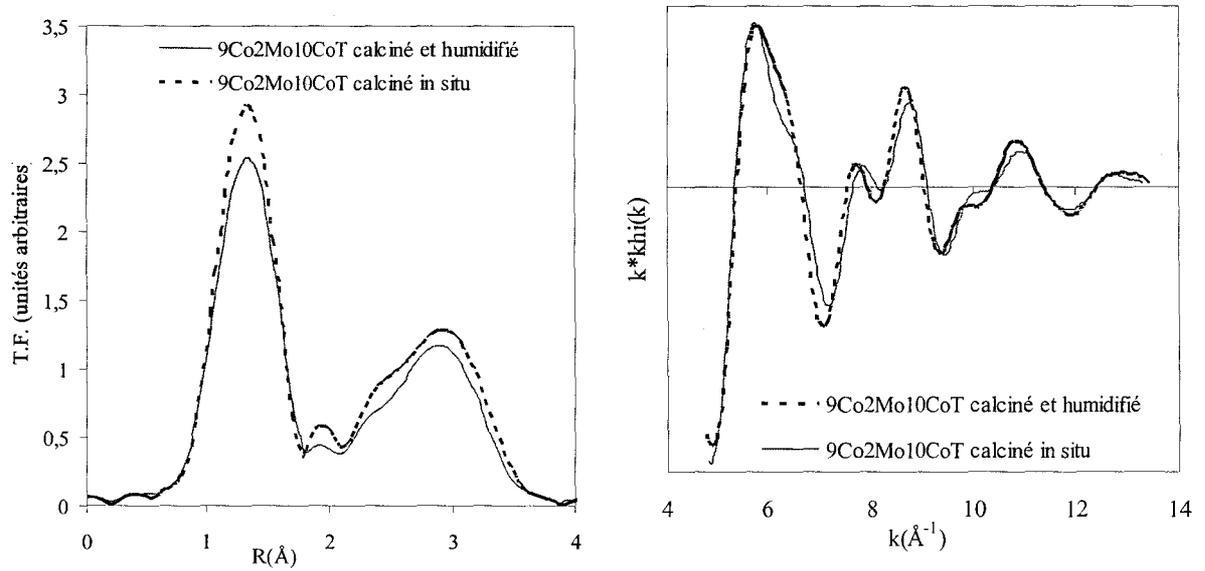


Figure 42. Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Mo du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ massif et du $9\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoT}$ après calcination in situ et humidification. À gauche : transformée de Fourier ($3,7 - 13,14 \text{ \AA}^{-1}$) ; à droite signal EXAFS filtré ($0,83 - 3,43 \text{ \AA}$).

Les spectres obtenus après calcination et après humidification sont superposables. Contrairement aux catalyseurs sur alumine, qui sont sensibles à l'humidité après calcination, (avec l'alumine, sur un précurseur oxyde calciné et humidifié il y a formation d' AlMo_6), les précurseurs oxydes sur TiO_2 sont insensibles à l'humidité. Nous confirmons ici de manière indirecte qu'il n'y a pas de phénomènes de dissolution - précipitation sur TiO_2 .

V.D.4 Support ZrO_2

V.D.4.a Caractérisation au cours de la maturation par spectroscopie Raman

Le précurseur oxyde $9Co_2Mo_{10}CoZ$ a été caractérisé au cours de la maturation. La figure ci-dessous rassemble les spectres obtenus.

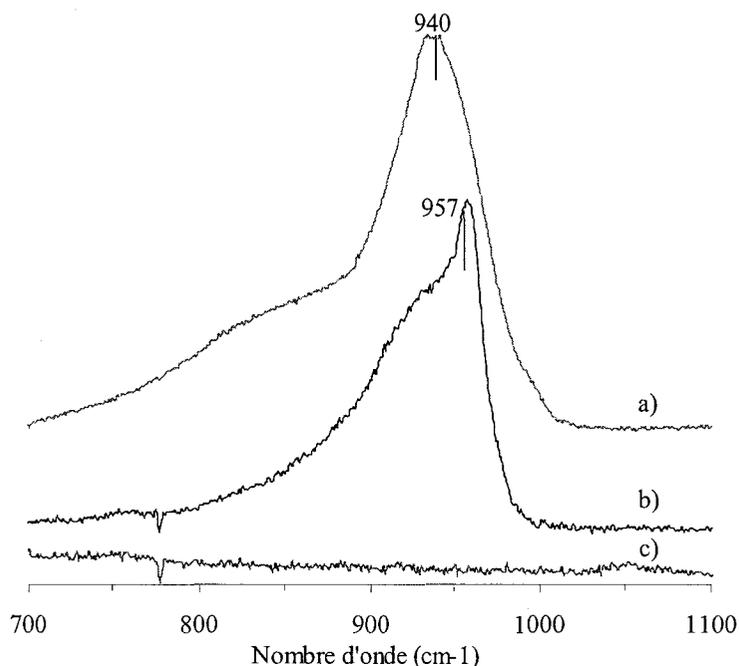


Figure 43. Précurseur oxyde $9Co_2Mo_{10}CoZ$ au cours de la maturation : a) en fin de maturation ; b) au début de la maturation ; c) ZrO_2 .

Au début de la maturation, l'entité $Co_2Mo_{10}Co$ se conserve partiellement (raie 957 cm^{-1}). À la fin de la maturation, toutes les entités $Co_2Mo_{10}Co$ sont dégradées, elles laissent place à un polymolybdate bien dispersé (raie 940 cm^{-1}). Le $Co_2Mo_{10}Co$ ne se conserve donc pas au bout des deux heures de maturation, lorsque la solution d'imprégnation n'est pas suffisamment concentrée. Des catalyseurs plus chargés ont été caractérisés après l'étape de séchage.

V.D.4.b Caractérisation à l'état séché par spectroscopie Raman

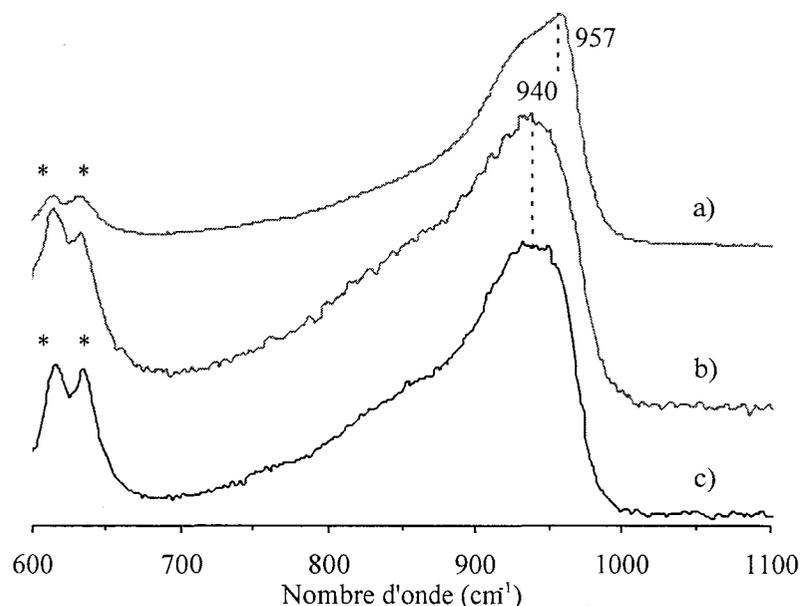


Figure 44. Précurseurs oxydes : a) $13Co_2Mo_{10}CoZs$; b) $11Co_2Mo_{10}CoZs$; c) $9Co_2Mo_{10}CoZs$ à l'état séché ; * raie du support.

À 9 et 11 % MoO₃, l'entité Co₂Mo₁₀Co ne se conserve pas sur ZrO₂ alors qu'à 13% MoO₃, l'entité se conserve partiellement. À 13 % MoO₃, la solution d'imprégnation est suffisamment concentrée voire sursaturée (la limite imposée par la solubilité du Co₂Mo₁₀Co se situe à environ 10 % MoO₃). La précipitation de l'entité dans la porosité du ZrO₂ est donc envisageable. Lorsque l'entité ne se conserve pas, l'espèce présente sur le support est un polymolybdate bien dispersé et caractérisé par une raie Raman à 940 cm⁻¹.

V.D.4.c Caractérisation à l'état calciné.

Les précurseurs oxydes ont été caractérisés après calcination. Les spectres Raman sont présentés sur la figure ci-dessous.

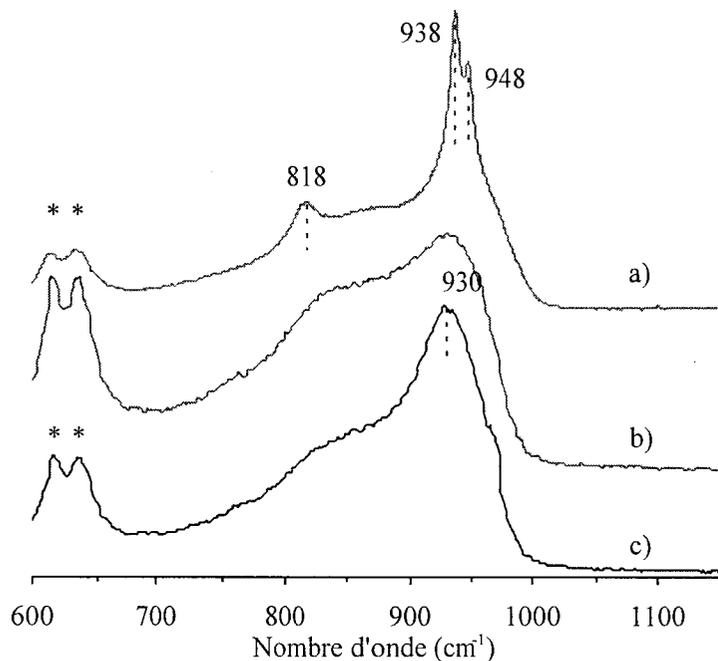


Figure 45. Précurseurs oxydes : a) 13Co₂Mo₁₀CoZc ; b) 11Co₂Mo₁₀CoZc ; c) 9Co₂Mo₁₀CoZc à l'état calciné.

À 9 et 11 % MoO₃, nous constatons qu'il y a formation de d'entité molybdénique bien dispersée (raie 930 cm⁻¹). Au contraire à 13 % MoO₃, il y a formation de CoMoO₄ (raie 818, 940 cm⁻¹). Sur ZrO₂, la préparation de précurseurs oxydes chargés au-delà de la limite imposée par la solubilité du Co₂Mo₁₀Co conduit à la formation d'entité difficilement sulfurable à l'état calciné.

V.D.5 Conclusion

Cette étude a montré, qu'à faible teneur, le Co₂Mo₁₀Co ne se conserve pas sur alumine. À plus forte teneur (16 % MoO₃), l'entité se conserve partiellement du fait d'une cinétique trop lente de destruction. Sur alumine, la limite de bonne dispersion correspond à la limite imposée par la solubilité de l'entité Co₂Mo₁₀Co (environ 17 % MoO₃). De la même manière sur ZrO₂, l'entité Co₂Mo₁₀Co ne se conserve pas à faible teneur en molybdène alors qu'elle se conserve vers 13 % MoO₃. Sur ce support comme sur l'alumine, la limite de bonne dispersion correspond à la limite imposée par la solubilité de l'entité. Sur TiO₂, pour toutes les teneurs en molybdène étudiées, nous avons constaté la destruction de l'entité. Sur ce support, le précurseur chargé au-delà de la limite imposée par la solubilité de l'entité Co₂Mo₁₀Co reste bien dispersé (pas de MoO₃ ni de CoMoO₄ à l'étape de calcination). Il semble donc que le TiO₂ permette de bien disperser la phase oxomolybdénique même à des teneurs en molybdène supérieures à celle imposées par la solubilité de l'entité à déposer.

Les PCN et PIE ne permettent pas de rendre compte de la conservation ou de la destruction de l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ sur les différents supports. Nous suggérons donc que l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ se conserve sur alumine du fait d'une cinétique de destruction lente. Ainsi à forte teneur en MoO_3 , toutes les entités ne sont pas détruites au bout des deux heures de maturation. De même, à forte teneur sur ZrO_2 , la conservation partielle du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ est due à la concentration de la solution d'imprégnation qui est suffisamment importante pour que toutes les entités ne soient pas détruites au bout de deux heures de maturation. À plus faible teneur sur ZrO_2 , la cinétique de destruction de l'HPA est suffisamment rapide pour que toutes les entités soient détruites au bout des deux heures de maturation. Enfin quelle que soit la teneur sur TiO_2 , la cinétique de destruction de l'entité est suffisamment rapide pour que les entités soient détruites dès la fin de la maturation.

VI Compléments d'étude sur ZrO_2 .

Dans la littérature [26] (en catalyse d'oxydation), il est largement admis que le dépôt de HMA sur la phase monoclinique de ZrO_2 conduit à former la phase quadratique après calcination. Aussi nous avons étudié les changements de phase provoqués par le dépôt des HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$, $\text{Co-P}_2\text{Mo}_5$ (CoMoP) ainsi que le dépôt de HMA + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau VI-1. Changement de phase de ZrO_2 suivant l'espèce déposée.

Précurseur	Pourcentage de la phase monoclinique	Pourcentage de la phase quadratique
ZrO_2 non calciné	85%	15%
ZrO_2 calciné	86%	14%
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}/\text{ZrO}_2$	80%	20%
$\text{CoMoP}/\text{ZrO}_2$	85%	15%
HMA + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$	78%	22%
HMA/ ZrO_2	75%	25%

Les pourcentages de chacune des phases sont calculés en considérant les intensités relatives des raies de diffraction les plus intenses pour chacune d'elles : pour la phase monoclinique, il s'agit de la raie à $2\theta = 28,15^\circ$ (PDF : 78-0047) ; et pour la phase quadratique, il s'agit de la raie à $2\theta = 30,3^\circ$ (PDF : 80-2155). La présence éventuelle de ZrO_2 amorphe n'est pas prise en compte.

Il se dégage de cette étude que la calcination n'influence pas le changement de phase, alors que le dépôt de HMA + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ permettent d'augmenter la quantité de phase quadratique. Il semblerait donc que les interactions Mo- ZrO_2 sont du même type pour ces deux précurseurs. Cette remarque tend à confirmer que l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ est détruite lors du dépôt sur ZrO_2 . Au contraire, le dépôt de CoMoP n'induit pas de changement de phase significatif. La présence de phosphore retarde donc la formation de la phase quadratique.

VII Résumé et conclusion

Dans cette partie, les principaux résultats présentés dans ce chapitre sont résumés et interprétés. Des conclusions en sont également dégagées. Les résultats sont présentés par support avec d'abord l'alumine, ensuite le TiO_2 et finalement le ZrO_2 . Dans cette partie, les trois précurseurs sont comparés pour chacun des supports.

VII.A Support Al_2O_3

Le tableau ci-dessous résume les résultats présentés dans ce chapitre.

	dMo	1,9	2,9	3,3	3,8
Précurseurs :	% MoO_3	9	14	16	18
Co2Mo10Co	Séché	détruit		Partiellement conservé	Précipité
	Calciné	Polymolybdate			
CoMoP	Séché	Partiellement conservé			Précipité ?
	Calciné	Polymolybdate			
HMA+ $Co(NO_3)_2$ [19]	Calciné	Polymolybdate			

Les HPA CoMoP et Co2Mo10Co permettent de mieux disperser la phase oxymolybdique, la phase $CoMoO_4$ apparaît à des teneurs plus élevées en MoO_3 qu'avec le HMA+ $Co(NO_3)_2$.

Le Co2Mo10Co permet de mieux disperser la phase oxymolybdate que le CoMoP. L'apparition des phases MoO_3 et $CoMoO_4$ se fait à 18 % MoO_3 avec le Co2Mo10Co contre 16 % MoO_3 avec le CoMoP. Avec le précurseur Co2Mo10Co, le MoO_3 et du $CoMoO_4$ apparaissent lorsque la limite imposée par la solubilité de l'entité est atteinte (environ 18 % MoO_3). Pour le précurseur CoMoP, la limite de bonne dispersion est atteinte à une teneur plus faible que celle correspondant au Co2Mo10Co (16 % MoO_3). La limite de bonne dispersion constatée avec le précurseur CoMoP correspond certainement à la solubilité de l'entité à déposer. Pour le précurseur HMA+ $Co(NO_3)_2$, la limite de bonne dispersion est atteinte avant que la limite imposée par la solubilité du HMA ne le soit en accord avec la précipitation de $AlMo_6$ peu soluble. La teneur en MoO_3 correspondante est beaucoup plus faible qu'avec le précurseur Co2Mo10Co et CoMoP. Le Co2Mo10Co est donc un précurseur permettant une meilleure dispersion que les précurseurs de référence : du fait de sa grande solubilité, il permet de charger davantage les précurseurs oxydes en molybdène. De même, l'absence de contre ions nitrate et ammonium permet en utilisant l'HPA CoMoP d'obtenir une meilleure dispersion qu'avec le précurseur HMA+ $Co(NO_3)_2$. Le précurseur CoMoP apparaît donc également comme un précurseur plus performant que le précurseur HMA+ $Co(NO_3)_2$.

VII.B Support TiO₂

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats présentés dans ce chapitre sur le support TiO₂.

Précurseurs :	dMo	2,1	3,8	4,2	4,6	5,3
	% MoO ₃	5	9	10	11	13
Co2Mo10Co	Séché	détruit			?	
	Calciné	Polymolybdate			?	
CoMoP	Séché	détruit		?		
	Calciné	Polymolybdate		?		
HMA+Co(NO ₃) ₂	Séché	Polymolybdate				?
	Calciné	Polymolybdate				?

Pour tous les précurseurs, nous n'avons pas constaté la formation de MoO₃ et CoMoO₄. Contrairement à l'alumine, les HPA ne semble pas présenter un intérêt particulier par rapport aux préparations conventionnelles. Tous les précurseurs oxydes préparés sont donc bien dispersés. Pour les précurseurs dont la teneur en molybdène est proche de la valeur limite imposée par la solubilité de l'entité à déposer, nous ne constatons pas la présence de MoO₃ et de CoMoO₄ à l'état calciné. Il semble donc que le TiO₂ soit un support plus « dispersif » que l'alumine et ZrO₂.

VII.C Support ZrO₂

Le tableau ci-dessous résume les résultats présentés dans ce chapitre.

Précurseurs :	dMo	2,1	3,8	4,3	5,4
	% MoO ₃	5	9	10	13
Co2Mo10Co	Séché	détruit			partiellement conservé
	Calciné	Polymolybdate			
CoMoP	Séché	Partiellement conservé ?		?	
	Calciné	Polymolybdate		?	
HMA+Co(NO ₃) ₂	Séché	Polymolybdate	Polymolybdate		
	Calciné	Polymolybdate			

L'utilisation du précurseur Co2Mo10Co permet d'obtenir des précurseurs oxydes mieux dispersés que le précurseur HMA+Co(NO₃)₂. Sur ZrO₂, la limite de bonne dispersion correspond à la limite imposée par la solubilité pour le précurseur HMA+Co(NO₃)₂. Le précurseur Co2Mo10Co permet de préparer des précurseurs oxydes chargés légèrement au-delà de la limite imposée par la solubilité. Avec le précurseur CoMoP, nous n'avons pas détecté la formation de MoO₃ et de CoMoO₄ à 10 % MoO₃. La conservation probable de l'entité permet d'obtenir des catalyseurs bien dispersés même à plus forte teneur. De plus, le phosphore semble également jouer donc un rôle particulier sur le support ZrO₂ : il retarde la formation de la phase quadratique.

VII.D Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les précurseurs oxydes promus et non promus sur alumine, TiO_2 et ZrO_2 . Cette étude nous a permis de caractériser les précurseurs à chacune des étapes de préparation.

Sur alumine, le précurseur $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ permet de préparer les précurseurs oxydes plus chargés que le précurseur CoMoP , qui permet également de préparer des précurseurs oxydes plus chargés que le précurseur $\text{HMA}+\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Nous avons confirmé la conservation partielle du P_2Mo_5 sur alumine ainsi que la conservation du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ à une teneur d'environ 16 % MoO_3 . L'utilisation d'HPA sur alumine permet d'augmenter la dispersion à forte teneur en molybdène. L'absence de contre ions ammonium et nitrate dans les préparations à base d'HPA permet d'empêcher la formation d'un précipité d' AlMo_6am . Enfin la conservation des entités sur les supports agit comme un retardant dans la formation de l'entité AlMo_6^{3-} .

Sur TiO_2 , aucune différence nette n'a été constatée entre les précurseurs. Dans tous les cas, les précurseurs oxydes sont bien dispersés. La destruction des HPA a été constatée dès la fin de la maturation. Cette destruction des entités est attribuée à une cinétique de destruction plus rapide que sur alumine. Contrairement à l'alumine, l'utilisation d'HPA sur TiO_2 ne permet pas d'augmenter la dispersion à forte teneur en molybdène. La présence de contre ions nitrate et ammonium ne semble pas aussi préjudiciable sur TiO_2 qu'elle peut l'être sur alumine.

Sur ZrO_2 , le précurseur $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ permet d'augmenter la dispersion à haute teneur en molybdène et ainsi de préparer les précurseurs oxydes plus chargés que le précurseur $\text{HMA}+\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Comme pour le TiO_2 , la destruction de l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ a été mise en évidence dès la fin de la maturation. Il est également suggéré que la destruction des HPA est due à une cinétique de destruction plus rapide sur ZrO_2 qu'elle ne l'est sur alumine. Après deux heures de maturation, il nous a néanmoins été possible de conserver partiellement l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ à forte teneur sur ZrO_2 – lorsque la concentration de la solution d'imprégnation est suffisamment importante, toutes les entités ne sont pas détruites à la fin de la maturation. L'étude faite sur les précurseurs séchés ne permet pas de conclure sans ambiguïté sur la conservation de l'entité P_2Mo_5 (précurseur CoMoP). Il semble donc que l'HPA P_2Mo_5 se conserve du moins partiellement. Nous n'avons pas constaté la formation de CoMoO_4 avec le précurseur CoMoP . Il semblerait en effet que la conservation de l'entité limite la formation de CoMoO_4 et que le phosphore joue un rôle particulier avec le support ZrO_2 .

D'une manière générale, la limite imposée par la solubilité de l'entité à déposer correspond le plus souvent à la limite de bonne dispersion au-delà de laquelle il y a formation de CoMoO_4 et de MoO_3 – sauf en présence d'ions NH_4^+ pour l'alumine. Finalement, le volume poreux du support utilisé ainsi que la solubilité de l'entité à déposer vont très souvent imposer la limite de bonne dispersion.

VIII Références bibliographiques.

1. Hunter, R.J., *Zeta potential in colloid science. Principles and applications*. 1981: academic press. 386.
2. Lyklema, J., *Points of zero charge in the presence of specific adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, 1984. **99**(1): p. 109-17.
3. Barringer, E.A. and H.K. Bowen, *High-purity, monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetrathoxide. 2. Aqueous interfacial electrochemistry and dispersion stability*. Langmuir, 1985. **1**(4): p. 420-8.
4. Hu, H., I.E. Wachs, and S.R. Bare, *Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L₃-Edge XANES*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(27): p. 10897-910.
5. Sprycha, R., *Surface charge and adsorption of background electrolyte ions at anatase/electrolyte interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 1984. **102**(1): p. 173-85.
6. Kim, D.S., et al., *Physicochemical properties of molybdena-titania prepared by an equilibrium adsorption method*. Journal of Catalysis, 1989. **120**(2): p. 325-36.
7. Kozo, T., *Solid Acids and Bases. Their catalytic properties*. 1970, New York London: Academic Press.
8. Yamanaka, T. and K. Tanabe, *New determination of acid-base strength distribution of a common scale on solid surfaces*. Journal of Physical Chemistry, 1975. **79**(22): p. 2409-11.
9. Yamanaka, T. and K. Tanabe, *A representative parameter, H_{0,max}, of acid-base strength on solid metal-oxygen compounds*. Journal of Physical Chemistry, 1976. **80**(15): p. 1723-7.
10. Digne, M., et al., *Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study*. Journal of Catalysis, 2002. **211**(1): p. 1-5.
11. Digne, M., et al., *Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of γ -alumina surfaces*. Journal of Catalysis, 2004. **226**(1): p. 54-68.
12. Arrouvel, C., et al., *Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase-TiO₂ and γ -alumina catalytic supports*. Journal of Catalysis, 2004. **222**(1): p. 152-166.
13. Ma, Z.-Y., et al., *Surface properties and CO adsorption on zirconia polymorphs*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **227**(1-2): p. 119-124.
14. Martin, C., *Catalyseur d'hydrodésulfuration préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson*. 2003, Université des sciences et technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq. p. 171.
15. Le Bihan, L., et al., *Raman spectroscopic evidence for the existence of 6-molybdoaluminate entities on an Mo/Al₂O₃ oxidic precursor*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1998. **94**(7): p. 937-940.
16. Carrier, X., et al., *Influence of ageing on MoO₃ formation in the preparation of alumina-supported Mo catalysts*. Journal of Molecular Structure, 2003. **656**(1-3): p. 231-238.
17. Kasztelan, S., et al., *Preparation of cobalt/molybdenum/ γ -alumina and nickel/molybdenum/ γ -alumina catalysts by pH regulation of molybdenum solution. Characterization of supported species and hydrogenation activities*. Applied Catalysis, 1983. **7**(1): p. 91-112.

18. Lamonier, C., et al., *Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **In Press, Corrected Proof**.
19. Van Veen, J.A.R., et al., *A cobalt-57 Moessbauer emission spectrometric study of some supported cobalt-molybdenum hydrodesulfurization catalysts*. Journal of Catalysis, 1992. **133**(1): p. 112-23.
20. Iwamoto, R. and J. Grimblot, *Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts*. Advances in Catalysis, 1999. **44**: p. 417-503.
21. Griboval, A., *Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P(Si) préparation de catalyseurs d'hydrotraitements supportés sur alumine*. 1998, Université des Sciences et technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq. p. 172.
22. Cheng, W.C. and N.P. Luthra, *NMR study of the adsorption of phosphomolybdates on alumina*. Journal of Catalysis, 1988. **109**(1): p. 163-9.
23. Kraus, H. and R. Prins, *Composition of impregnation solutions and wet impregnated Mo-P/g-Al₂O₃ catalysts as investigated by P and ⁹⁵Mo NMR*. Journal of Catalysis, 1996. **164**(2): p. 251-259.
24. Van Veen, J.A.R., et al., *Chemistry of phosphomolybdate adsorption on alumina surfaces. 2. The molybdate/phosphated alumina and phosphomolybdate/alumina systems*. Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(13): p. 5282-5.
25. Barringer, E.A. and H.K. Bowen, *High-purity, monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 1. Synthesis and physical properties*. Langmuir, 1985. **1**(4): p. 414-20.
26. Maity, S.K., et al., *Characterization and evaluation of ZrO₂ supported hydrotreating catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **153**(1-2): p. 121-127.

Chapitre 4 :

Phase active

des

catalyseurs

Chapitre 4 : Phase active des catalyseurs

I	INTRODUCTION	130
II	CATALYSEURS NON PROMUS	130
II.A	CARACTERISATION ISSUE DE LA LITTERATURE	130
II.B	TESTS CATALYTIQUES	131
II.C	CONCLUSION	132
III	CARACTERISATION DES CATALYSEURS PROMUS	133
III.A	INTRODUCTION	133
III.B	CARACTERISATION EXAFS.....	133
III.B.1	EXAFS au seuil K du Mo.....	133
III.B.2	EXAFS au seuil K du Co.	136
III.C	CARACTERISATION SPX.....	138
III.C.1	Comparaison des précurseurs entre eux.	138
III.C.2	Comparaison des supports entre eux.....	141
III.C.3	Conclusion.....	144
III.D	CARACTERISATION METHR	145
III.D.1	Comparaison des précurseurs entre eux.	145
III.D.2	Comparaison des supports entre eux	147
III.D.3	Évaluation de la taille moyenne des feuillets	148
III.D.4	Analyse de l'empilement.....	149
III.D.5	Conclusion.....	150
IV	TESTS HDS DU THIOPHENE DES CATALYSEURS PROMUS	151
IV.A	INTRODUCTION	151
IV.B	COMPARAISON DES PRECURSEURS ENTRE EUX POUR CHAQUE SUPPORT.	151
IV.B.1	Catalyseurs sur alumine.....	151
IV.B.2	Catalyseurs sur TiO ₂	153
IV.B.3	Catalyseurs sur ZrO ₂	154
IV.C	COMPARAISON DES SUPPORTS ENTRE EUX.....	155
IV.C.1	Comparaison de l'alumine et du TiO ₂	155
IV.C.2	Comparaison de l'alumine avec ZrO ₂	159
IV.D	CATALYSEURS TESTES A L'ETAT SECHE.....	160
V	CONCLUSION	160
VI	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	162

I Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la phase active des catalyseurs, c'est-à-dire la phase sulfurée. De manière classique, les catalyseurs à l'état oxyde sont sulfurés sous un mélange de H_2S-H_2 à 10% H_2S , à $400^\circ C$ pendant 2 heures, avec une montée en température de $360^\circ C$ par heure, sous un débit de gaz de 6 L/h.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première traite des catalyseurs non promus. En particulier, nous avons vérifié, les catalyseurs non promus sur TiO_2 sont bien plus actifs que les catalyseurs sur ZrO_2 . La seconde partie de ce chapitre traite des catalyseurs promus. Des catalyseurs préparés à partir de différents précurseurs sur les supports étudiés ont été caractérisés à l'état sulfuré et testés en HDS du thiophène.

II Catalyseurs non promus

Ramirez et al. [1] ont montré que l'activité intrinsèque des catalyseurs Mo/TiO_2 est plus importante que celle des Mo/Al_2O_3 . Afin de confirmer les résultats de la littérature, nous avons testé en HDS du thiophène les catalyseurs non promus en modifiant suivant les cas les paramètres expérimentaux. Les catalyseurs testés dans cette partie sont issus des précurseurs oxydes caractérisés dans le chapitre 3. Dans la première partie, est présenté un rappel des caractérisations des phases actives des catalyseurs non promus de la littérature. Dans la seconde partie, les résultats des tests catalytiques sont présentés.

II.A Caractérisation issue de la littérature

La littérature abonde de caractérisation de catalyseurs non promus. Nous avons repris ici les caractérisations par HREM de Ramirez et al. [1] des catalyseurs non promus sur TiO_2 et Al_2O_3 . Les figures ci-dessous résument ces résultats.

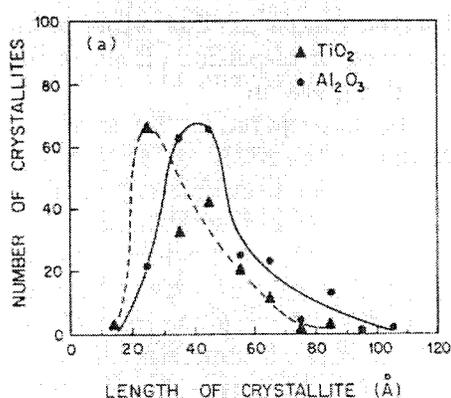


Figure 1. Distribution en taille des cristallites de MoS_2 des catalyseurs non promus sur Al_2O_3 et non promus sur TiO_2 . Les deux catalyseurs présentent une $d_{Mo} = 2,8 Mo/nm^2$ [1].

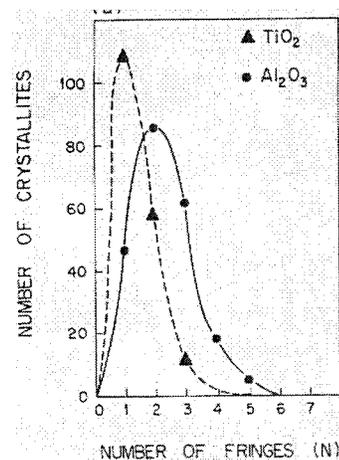


Figure 2. Distribution en empilement des feuillets de MoS_2 des catalyseurs non promus sur Al_2O_3 et non promus sur TiO_2 . Les deux catalyseurs présentent une $d_{Mo} = 2,8 Mo/nm^2$ [1].

L'étude faite par Ramirez et al. en HREM montre que les catalyseurs non promus sur TiO_2 présentent des cristallites plus petits et plus empilés que les catalyseurs non promus sur Al_2O_3 . L'étude faite dans le chapitre 3 sur les promus se confirme pour les non promus : le TiO_2 est un support permettant une meilleure dispersion que l'alumine.

II.B Tests catalytiques

Les catalyseurs non promus caractérisés dans le chapitre 3 ont été testés en HDS du thiophène. Les conditions opératoires choisies sont standard (200 mg de catalyseurs testés à 300°C). Nous appelons xMoA, xMoT et xMoZ les catalyseurs à x % MoO₃ déposés respectivement sur Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂. Les résultats de ces tests sont fournis dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-1. Résultats des tests effectués dans les conditions standard.

Nom	Support	% MoO ₃	dMo ^a	% Conversion	activité ^b
8MoA	Al ₂ O ₃	8	1,7	4	6,1 10 ⁻²
8MoT	TiO ₂	8	3,4	4	6,1 10 ⁻²
8MoZ	ZrO ₂	8	3,4	4	6,1 10 ⁻²
17MoA	Al ₂ O ₃	17	3,45	4	4,0 10 ⁻²
13MoA	Al ₂ O ₃	13	2,3	3	4,6 10 ⁻²
6MoT	TiO ₂	6	2,3	3	9,0 10 ⁻²
6MoZ	ZrO ₂	6	2,3	3	8,9 10 ⁻²

^a atomes de Mo par nm².

^b activité en mol de thiophène converties par mol de Mo et par heure.

Les catalyseurs non promus sur les trois supports ont des conversions très proches. Néanmoins, en comparant les activités par mol de Mo obtenues sur les catalyseurs à iso dMo, il apparaît que les catalyseurs sur TiO₂ et ZrO₂ sont deux fois plus actifs que les catalyseurs sur alumine. Ce facteur multiplicatif provient des différences de surface spécifique. En effet, à iso dMo, les conversions sur les différents catalyseurs sont similaires. Or le catalyseur préparé sur alumine est deux fois plus chargé que le catalyseur sur TiO₂. L'activité par mol de Mo est donc deux fois plus importante avec le catalyseur préparé sur TiO₂. Une démonstration rigoureuse est présentée dans l'annexe 1. De la même manière, avec un TiO₂ à 50 m²/g et une alumine à 200 m²/g, Ramirez et al. [1] obtenaient des catalyseurs quatre fois plus actifs sur TiO₂ que sur alumine.

Contre toute attente, l'augmentation de charge sur alumine, pour se placer à même dMo que sur TiO₂ (3,4 Mo/nm²), ne conduit pas à augmenter significativement la conversion. En effet, le catalyseur 17MoA est mal dispersé : il présente du MoO₃ à l'état calciné (cf. chapitre 3) et l'augmentation de la quantité de phase active, en passant du catalyseur 10MoA au catalyseur 17MoA, se fait au détriment de la dispersion. Dès lors, l'activité par mole de Mo, à iso dMo, est beaucoup plus importante sur TiO₂ que sur alumine. Ces problèmes de préparation peuvent être masqués par l'utilisation directe de la dMo.

Afin de pouvoir discriminer les catalyseurs non promus, nous avons testé une plus grande quantité de catalyseur (pour augmenter la conversion et diminuer ainsi l'erreur de mesure). Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau II-2. Tests HDS du thiophène effectués sur 1g de catalyseur non promu.

Nom	dMo	masse de catalyseur testé (g)	Température du test	% conversion	% conversion pour 0,2g de catalyseur	activité ^a
10MoA	2,0	1	300	10	2,0	3,1 10 ⁻²
9MoT	3,8	1	300	9	1,8	3,6 10 ⁻²

^a activité en mol de thiophène converties par mol de Mo et par heure.

À même % MoO₃, il y a peu de différence entre les conversions des catalyseurs sur alumine et sur TiO₂. Les résultats présentés dans ce tableau confirment les résultats précédemment trouvés.

Les différences d'activité observées dans la littérature entre les catalyseurs non promus sur alumine et sur TiO₂ peuvent provenir d'abord de différences de dispersion constatées entre les catalyseurs : les catalyseurs non promus sur TiO₂ présentent des cristallites plus petits que les catalyseurs non promus sur alumine. Les différences de dispersion peuvent provenir à iso dMo de la préparation (il y a formation de MoO₃ sur le précurseur oxyde 17MoA). À même pourcentage en MoO₃, les différences de dispersion peuvent provenir des phénomènes de dissolution - précipitation présents sur le support alumine (même si ces phénomènes sont à la limite de détection des différentes techniques spectroscopiques) et absent du support TiO₂.

II.C Conclusion

Les catalyseurs non promus sur TiO₂ et ZrO₂ sont plus actifs que les catalyseurs non promus sur alumine à même pourcentage en MoO₃. Du fait des écarts de surfaces spécifiques, ils apparaissent, à iso dMo, beaucoup plus actifs que ceux sur l'alumine. Les faibles écarts de conversion trouvés à même pourcentage en MoO₃ peuvent provenir d'une meilleure dispersion obtenue sur le TiO₂ par rapport à l'alumine. Ces différences de dispersion peuvent provenir de phénomènes de dissolution - précipitation présents sur alumine et absents sur TiO₂.

III Caractérisation des catalyseurs promus

III.A Introduction

Les caractérisations de la phase active des catalyseurs (i.e. de la phase sulfurée) sont présentées dans cette partie. De manière classique, les catalyseurs à l'état oxyde sont sulfurés sous un flux d' $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$ à 15 % H_2S , à 400°C pendant 2 heures, avec une montée en température de 360°C par heure, sous un débit de gaz de 6L/h. Les caractérisations EXAFS, SPX et METHR sont successivement présentées.

III.B Caractérisation EXAFS

III.B.1 EXAFS au seuil K du Mo

Tous les échantillons présentés dans cette partie ont été sulfurés dans les conditions standard (350°C pendant 2h, montée en température $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 15 % H_2S dans H_2 , 2L/H/g) et resulfurés dans la cellule d'analyse EXAFS (15 % H_2S dans H_2 , 350°C pendant 1h, montée en température $6^\circ\text{C}/\text{min}$). Pour certains catalyseurs, un post traitement a été effectué. Dans la première partie, une interprétation directe des spectres EXAFS a été effectuée ; dans la seconde partie les résultats des simulations sont présentés.

III.B.1.a Comparaison des spectres EXAFS

La figure ci-dessous présente les spectres des catalyseurs $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAc}$; $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAcH}_2$ et $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAcH}_2\text{S}$. Il s'agit dans les trois cas d'un catalyseur préparé à partir du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ sur alumine chargé à 16 % MoO_3 et calciné préalablement à la sulfuration. Le préfixe H_2 (respectivement H_2S) renvoie à un traitement sous H_2 pur ou sous H_2S pur à 350°C pendant une heure après leur resulfuration dans la cellule.

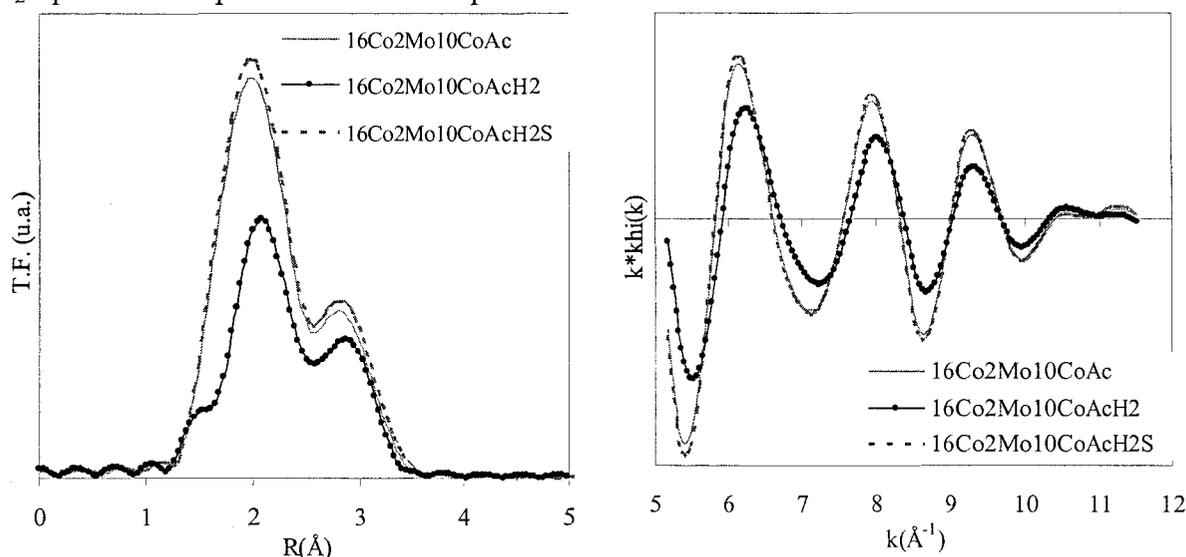


Figure 3. Spectre EXAFS au seuil K du Mo des catalyseurs $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAc}$ ayant subi plusieurs post traitements. À gauche transformées de Fourier ($4,18 - 11,58\text{Å}^{-1}$) ; à droite signaux EXAFS filtrés ($3,35 - 3,41\text{Å}$).

Les spectres EXAFS correspondant à la sulfuration simple ainsi qu'au retraitement sous H_2S sont quasiment identiques. La resulfuration sous H_2S ne modifie pas significativement les cristallites de MoS_2 . Au contraire, le post traitement sous H_2 pur modifie significativement l'allure du spectre EXAFS ainsi que l'intensité des pics de la transformée de Fourier. En effet, le post traitement sous H_2 induit à la formation de lacunes dans les cristallites de MoS_2 [2]. La présence de lacunes dans les cristallites de MoS_2 conduit à

significativement modifier le premier pic de la transformée de Fourier correspondant à la contribution Mo-S. Le second pic de la transformée de Fourier correspond à la contribution Mo-Mo. Il est légèrement affecté par la présence des lacunes : en effet, celles-ci induisent des distorsions dans les cristallites qui influencent l'intensité du pic Mo-Mo.

Les figures ci-dessous présentent les spectres obtenus avec les catalyseurs $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ sulfurés directement après séchage ou sulfurés après séchage et calcination.

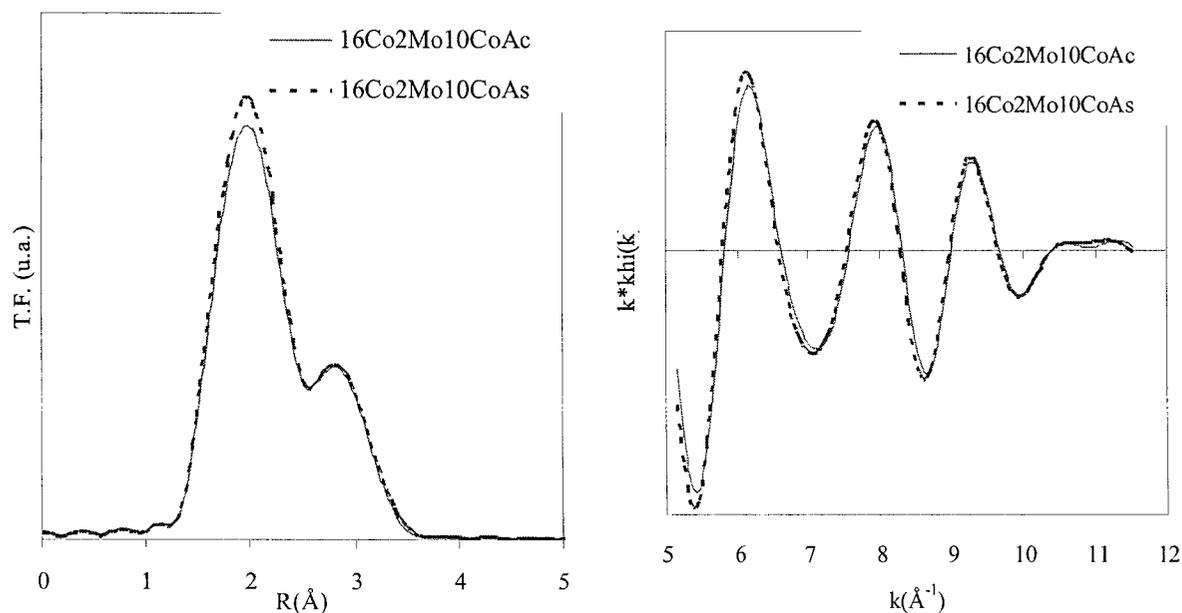


Figure 4. Spectre EXAFS au seuil K du Mo des catalyseurs $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoA}$ sulfurés après séchage ou après calcination. À gauche transformées de Fourier ($4,18 - 11,58 \text{ \AA}^{-1}$) ; à droite signaux EXAFS filtrés ($3,35 - 3,41 \text{ \AA}$).

Que l'échantillon soit calciné ou simplement séché, aucune différence n'est constatée sur les spectres EXAFS. L'activation d'un précurseur oxyde séché plutôt que calciné ne semble pas modifier la structure de la phase active.

La comparaison des spectres EXAFS des catalyseurs sur alumine et TiO_2 est présentée sur les figures ci-dessous, les conditions d'enregistrement et d'activation étant rigoureusement similaires pour les deux catalyseurs.

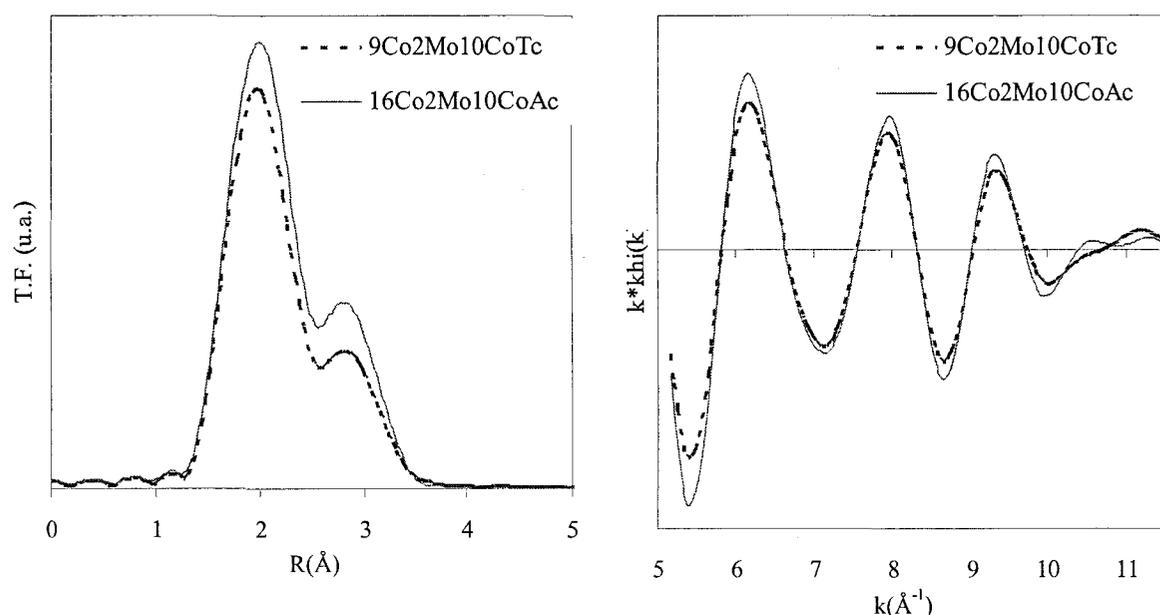


Figure 5. Spectre EXAFS au seuil K du Mo des catalyseurs 16Co2Mo10CoAc et 9Co2Mo10CoTc. À gauche transformées de Fourier ($4,18 - 11,58 \text{ \AA}^{-1}$) ; à droite signaux EXAFS filtrés ($3,35 - 3,41 \text{ \AA}$).

Les deux spectres EXAFS sont très similaires. Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas de différence significative entre la structure des cristallites de MoS_2 déposés sur alumine ou sur TiO_2 .

III.B.1.b Résultats de la simulation

Le spectre du MoS_2 massif (non présenté) a permis d'extraire les contributions Mo-S et Mo-Mo expérimentales qui ont été utilisées pour l'affinement des spectres présentés précédemment. Les résultats des affinements sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau III-1. Paramètres des affinements des spectres EXAFS au seuil K du Mo des catalyseurs 16Co2Mo10CoAc (issus de précurseurs oxydes calcinés avant la sulfuration).

	Mo-S			Mo-Mo		
	sulfuration simple	sulfuration puis H_2	sulfuration puis H_2S	sulfuration simple	sulfuration puis H_2	sulfuration puis H_2S
N	6,5	6,4	6,5	2,93	2,21	2,95
$\Delta\sigma$	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02	0,01
R	2,42	2,41	2,42	3,14	3,15	3,14
ΔE	0,0	0,95	0,0	0,0	0,95	0,0
Résidu	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02

Nous constatons qu'il y a peu de différence suivant les échantillons, mis à part pour la coordination apparente en molybdène N(Mo-Mo) avec le post-traitement sous H_2 . Le post-traitement sous H_2 induit la désorption d'atome de soufre et donc la création de lacunes en soufre sur les bords des cristallites. Ces lacunes provoquent des distorsions dans le cristallite qui finalement se traduisent par une diminution du facteur de coordination apparent en molybdène N(Mo-Mo) [2].

Le tableau ci-dessous résume les paramètres de simulation obtenus avec les catalyseurs séchés et calcinés sur alumine ainsi que le catalyseur sur TiO_2 .

Tableau III-2. Paramètres des affinements des spectres EXAFS au seuil K du Mo des catalyseurs supportés sulfurés à l'état séché et à l'état calciné sur alumine ainsi que sur TiO₂.

	Mo-S			Mo-Mo		
	16Co2Mo10 CoAc	16Co2Mo10 CoAs	9Co2Mo10 CoTc	16Co2Mo10 CoAc	16Co2Mo10 CoAs	9Co2Mo10 CoTc
N	6,49	6,50	6,15	2,93	2,79	2,6
$\Delta\sigma$	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02
R	2,42	2,42	2,42	3,14	3,14	3,15
ΔE	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Résidu	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03

Sur alumine, l'utilisation d'un précurseur oxyde séché ou calciné n'a que peu d'influence sur les paramètres de la simulation. Dans le cas du catalyseur supporté sur TiO₂, nous constatons une diminution de la coordination apparente en molybdène N(Mo-Mo). Cette diminution pourrait provenir d'un plus grand nombre de lacune en soufre sur TiO₂, or Ishihara et al. [3] ont montré qu'il y avait plus de lacune en soufre avec les catalyseurs promus sur alumine qu'avec les catalyseurs promus sur TiO₂. Cette diminution est donc attribuable à des cristallites plus petites sur TiO₂ que sur alumine.

III.B.2 EXAFS au seuil K du Co.

Les spectres EXAFS au seuil K du Co ont également été effectués sur les catalyseurs ayant subis différents post-traitements (sous H₂ pur ou H₂S pur à 350°C pendant 1h, montée en température 6°C/min). Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous.

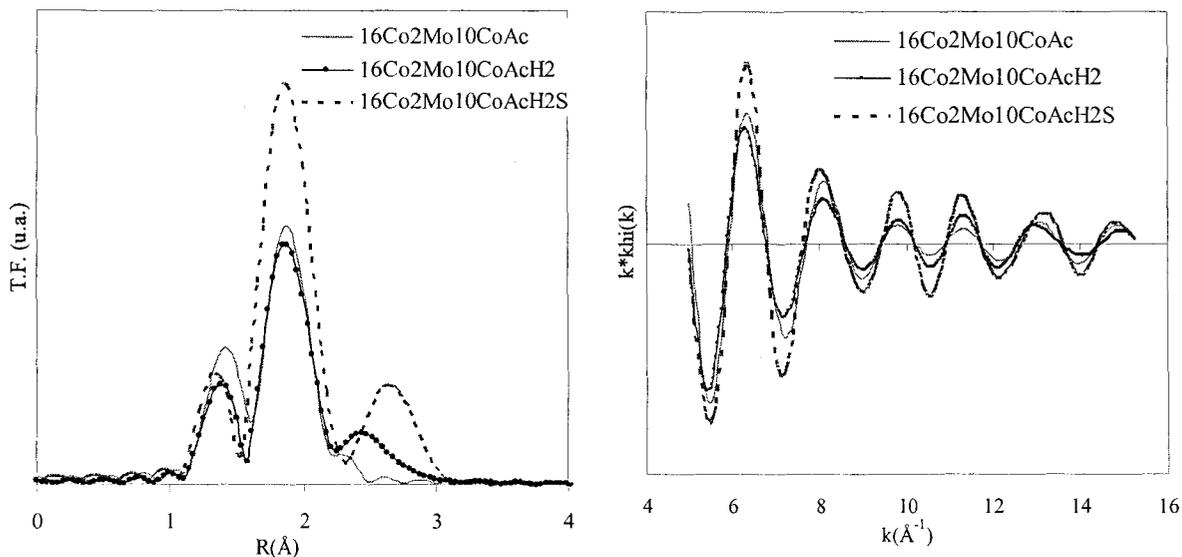


Figure 6. Spectre EXAFS au seuil K du Co des catalyseurs 16Co2Mo10CoAc ayant subis plusieurs post-traitements. À gauche transformées de Fourier (4,15 - 15,4 Å⁻¹) ; à droite signaux EXAFS filtrés (1,15 - 2,5 Å).

Les spectres des catalyseurs 16Co2Mo10CoAc et 16Co2Mo10CoAcH2 sont similaires. Contrairement au molybdène, le post-traitement sous H₂ est sans influence notable sur l'environnement du cobalt. Les variations d'intensité des oscillations dans le cas du post-traitement sous H₂S par rapport à l'absence de post-traitement laisse penser que le cobalt est sensible à une resulfuration sous H₂S. Ce post-traitement conduit très probablement à augmenter la quantité de Co₉S₈ déjà présente.

Les figures ci-dessous présentent une comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Co obtenus pour les catalyseurs 16Co2Mo10CoA sulfuré directement après séchage ou après calcination.

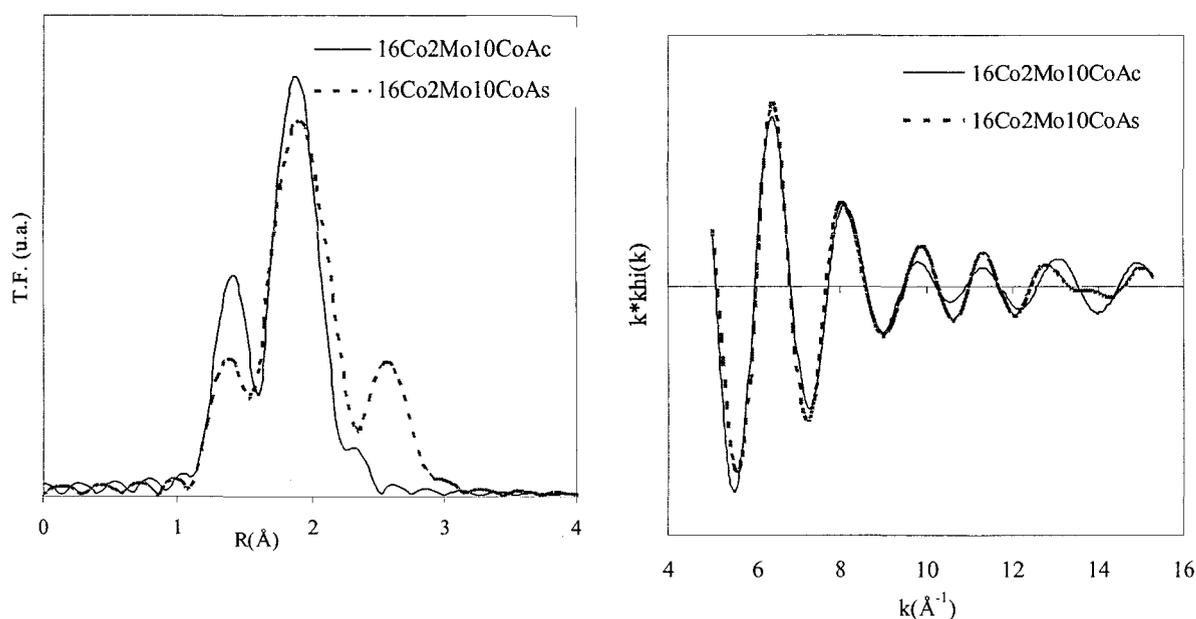


Figure 7. Spectre EXAFS au seuil K du Co des catalyseurs 16Co2Mo10CoA sulfurés après séchage ou après calcination. À gauche transformées de Fourier ($4,15 - 15,4 \text{ \AA}^{-1}$) ; à droite signaux EXAFS filtrés ($1,15 - 2,5 \text{ \AA}$).

Les différences présentes ne sont pas significatives. Elles peuvent néanmoins s'expliquer par la présence plus importante de CoAl_2O_4 après calcination. Bien que nous n'ayons pas décelé la présence de CoAl_2O_4 à l'état séché, il est possible que celui-ci se forme sous l'effet de la chaleur pendant la phase d'activation.

Sur les figures ci-dessous sont présentés les spectres obtenus avec les catalyseurs sur alumine et TiO_2 .

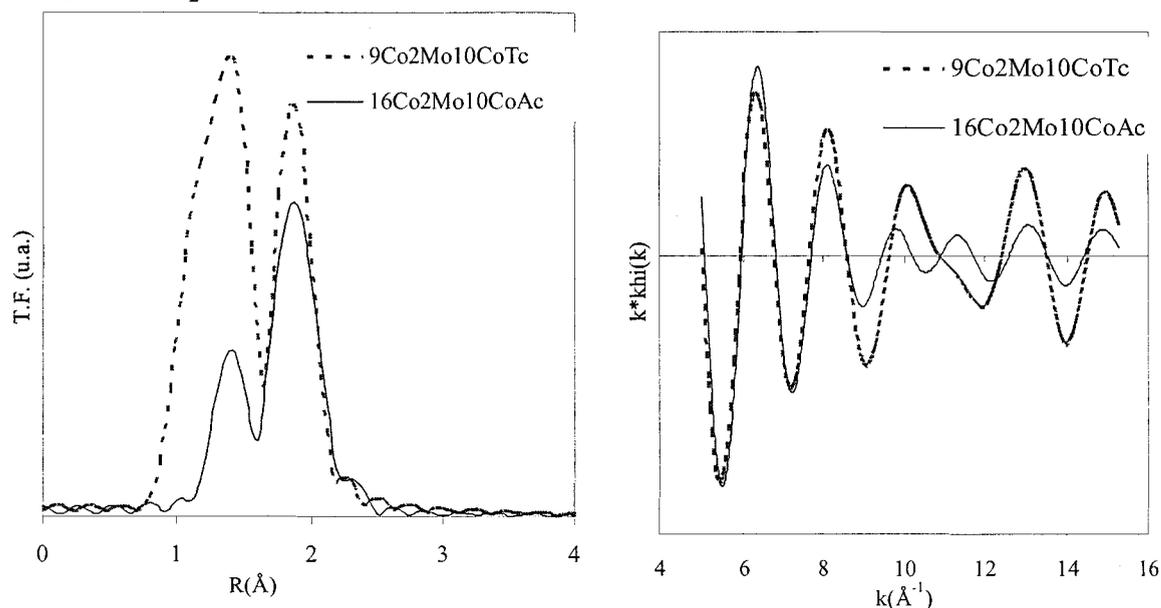


Figure 8. Spectre EXAFS au seuil K du Co des catalyseurs 16Co2Mo10CoAc et 9Co2Mo10CoTc. À gauche transformées de Fourier ($4,15 - 15,4 \text{ \AA}^{-1}$) ; à droite signaux EXAFS filtrés ($1,15 - 2,5 \text{ \AA}$).

Des différences très significatives apparaissent suivant les supports. En effet, sur alumine, il se forme du CoAl_2O_4 après calcination qui ne se forme pas sur TiO_2 . Il est également possible qu'un excédent de cobalt se trouve sous la forme de Co_9S_8 sur TiO_2 .

III.C Caractérisation SPX.

Les catalyseurs préparés à partir de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$, CoMoP et $\text{HMA} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ont été caractérisés par SPX après avoir été sulfurés sous un flux d' $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$ à 10% H_2S , à 400°C pendant 2 heures, avec une montée en température de 360°C par heure, sous un débit de gaz de 6L/h. Les catalyseurs étudiés sont préparés à même dMo (environ 3,5 Mo/nm). Dans la première partie, pour un support donné, les trois précurseurs sont comparés. Dans la seconde partie, pour un précurseur donné, les spectres sont comparés sur chaque support.

III.C.1 Comparaison des précurseurs entre eux.

Dans cette partie, pour un support donné, nous comparons les trois précurseurs $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$, CoMoP et $\text{HMA} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

III.C.1.a Support alumine.

Les spectres SPX des catalyseurs préparés sur alumine à l'aide des différents précurseurs sont présentés sur les figures ci-dessous.

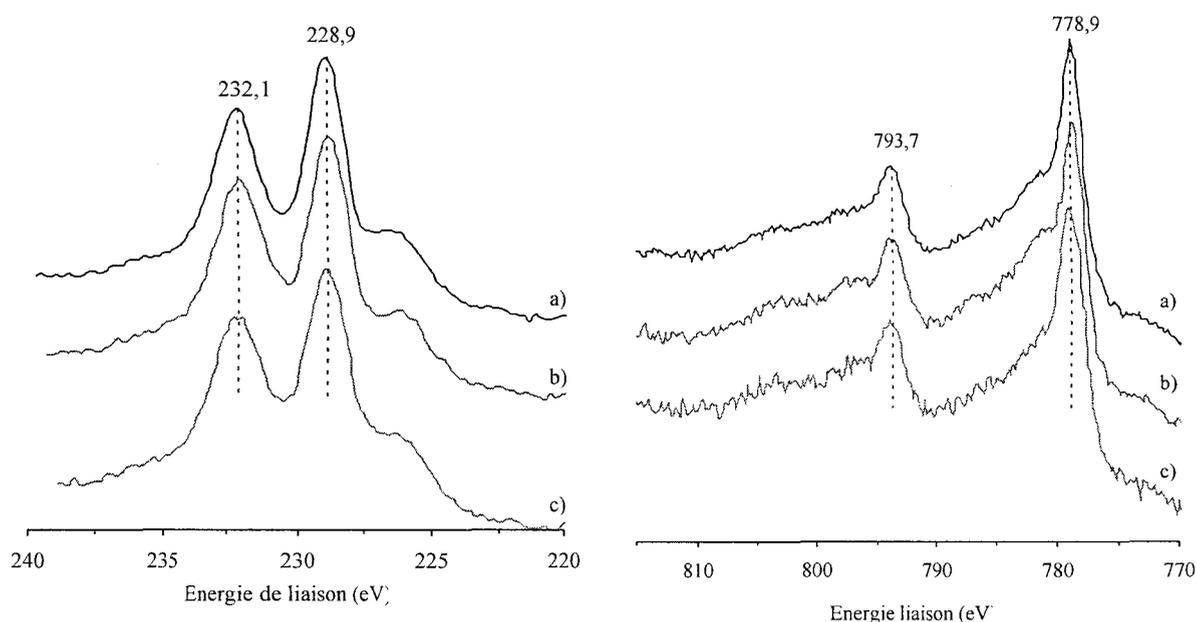


Figure 9. Photopics $\text{Mo}3d$ (à gauche) et $\text{Co}2p$ (à droite) des catalyseurs sulfurés : a) $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAc}$; b) 15CoMoPac et c) 15HMACoA .

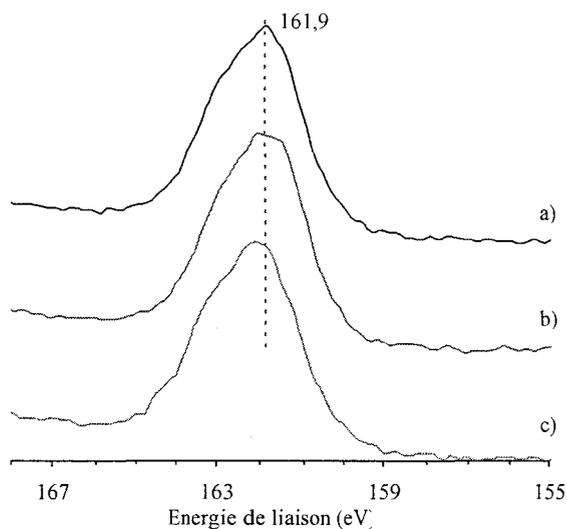


Figure 10. Photopics $\text{S}2p$ des catalyseurs sulfurés : a) $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{CoAc}$; b) 15CoMoPac et c) 15HMACoA .

Pour tous les précurseurs, nous ne constatons pas de différence significative entre les catalyseurs. Les spectres SPX des photopics du Mo_{3d}, du Co_{2p} et du S_{2p} étant superposables pour les trois précurseurs, nous pouvons en conclure que le taux de sulfuration (soit la quantité relative de MoS₂) est sensiblement le même quel que soit le précurseur. De la même manière, Martin et al. [4] n'ont pas observé de différence entre les spectres SPX des catalyseurs préparés à partir des précurseurs HMAcCo et Co₂Mo₁₀Co sur alumine. Ces auteurs ont montré que l'analyse SPX ne permettait pas de différencier des catalyseurs préparés sur un même support avec des précurseurs différents. Cependant en faisant varier la température de sulfuration, Gandubert et al. [5] ont montré qu'il était possible de corrélérer l'activité catalytique avec la quantité de phase CoMoS présente sur le catalyseur pour un précurseur donné.

III.C.1.b Support TiO₂.

Les spectres SPX obtenus avec les trois précurseurs sur le support TiO₂ sont présentés sur les figures ci-dessous.

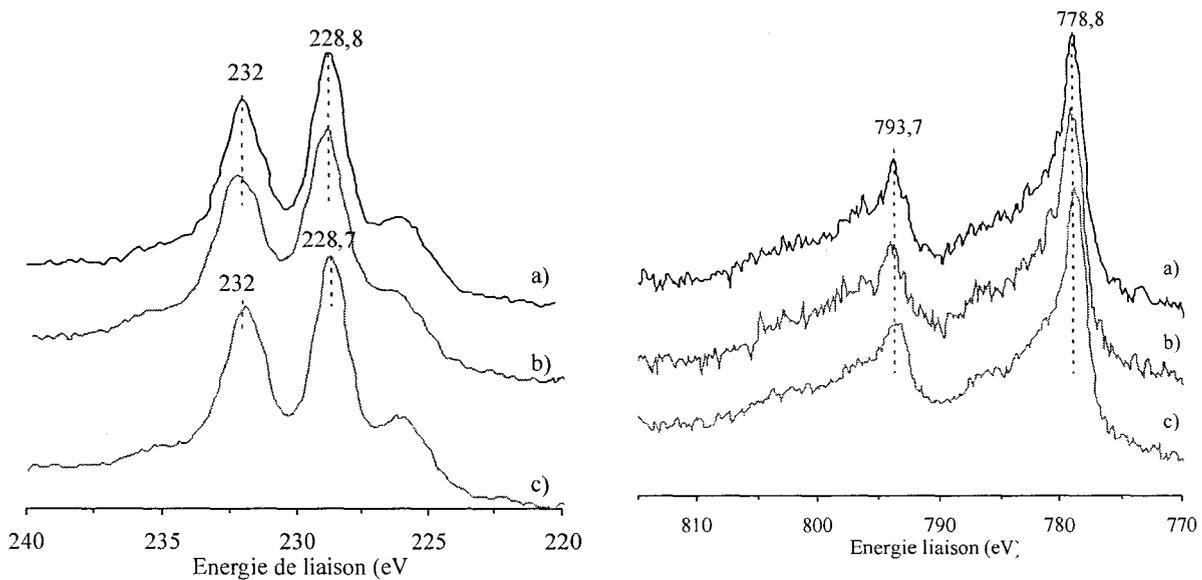


Figure 11. Photopics Mo_{3d} (à gauche) et Co_{2p} (à droite) des catalyseurs sulfurés : a) 8Co₂Mo₁₀CoTc ; b) 8CoMoPTc et c) 8HMAcCoTc.

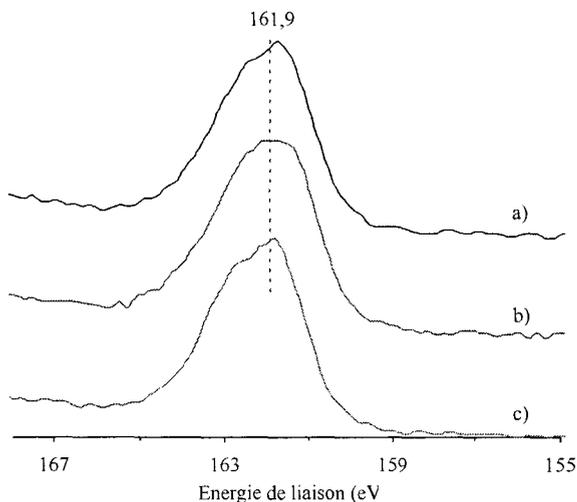


Figure 12. Photopics S_{2p} des catalyseurs sulfurés : a) 8Co₂Mo₁₀CoTc ; b) 8CoMoPTc et c) 8HMAcCoTc.

Comme pour les précurseurs sur alumine, il n'y a pas de différence entre les spectres SPX. Les catalyseurs préparés à partir des trois précurseurs présentent également un taux de sulfuration similaire.

III.C.1.c Support ZrO_2 .

Les spectres SPX des catalyseurs préparés sur ZrO_2 à partir des précurseurs $Co_2Mo_{10}Co$, $CoMoP$ et $HMA + Co(NO_3)_2$ sont présentés sur les figures ci-dessous.

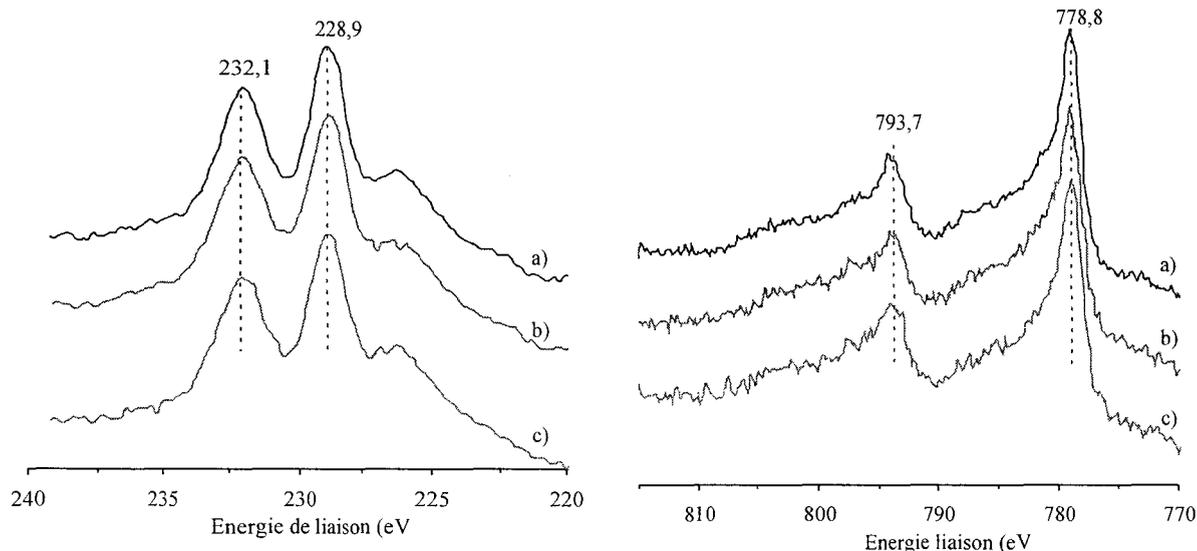


Figure 13. Photopies $Mo3d$ (à gauche) et $Co2p$ (à droite) des catalyseurs sulfurés : a) $8Co_2Mo_{10}CoZc$; b) $9CoMoPZc$ et c) $8HMACoZc$.

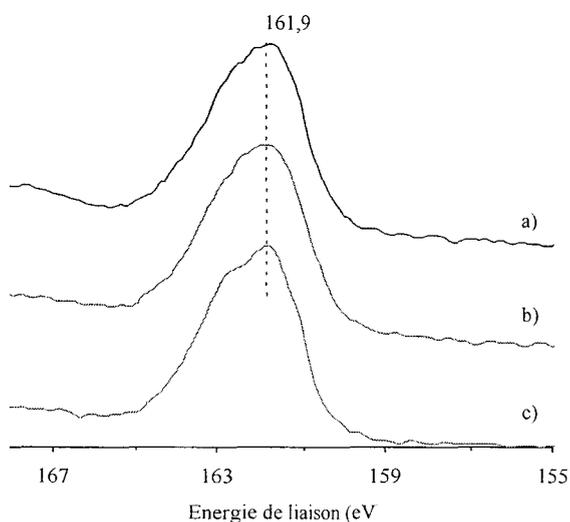


Figure 14. Photopies $S2p$ des catalyseurs sulfurés : a) $8Co_2Mo_{10}CoZc$; b) $9CoMoPZc$ et c) $8HMACoZc$.

Comme pour les deux supports précédemment présentés, les spectres SPX des catalyseurs préparés sur ZrO_2 à partir des trois précurseurs étudiés sont superposables. Ces catalyseurs présentent encore des taux de sulfuration comparables.

III.C.2 Comparaison des supports entre eux.

III.C.2.a Précurseur Co₂Mo₁₀Co.

Les figures ci-dessous présentent les spectres SPX des catalyseurs préparés à iso dMo à partir de Co₂Mo₁₀Co sur les trois supports Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂.

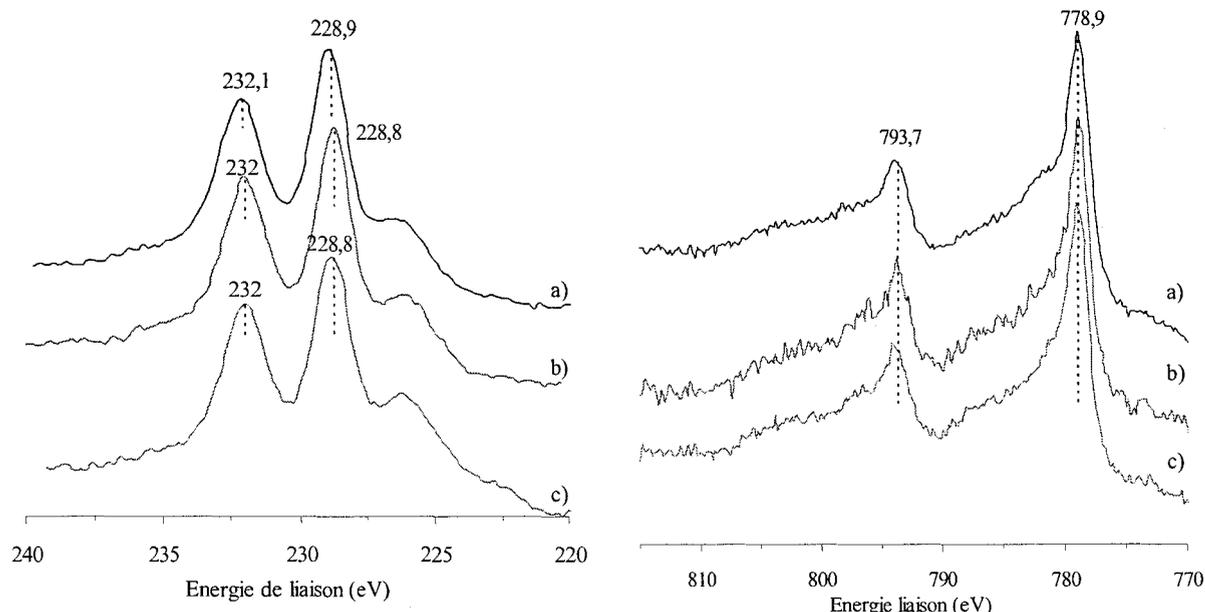


Figure 15. Photopies Mo_{3d} (à gauche) et Co_{2p} (à droite) des catalyseurs sulfurés : a) 16Co₂Mo₁₀CoAc ; b) 8Co₂Mo₁₀CoTc et c) 8Co₂Mo₁₀CoZc.

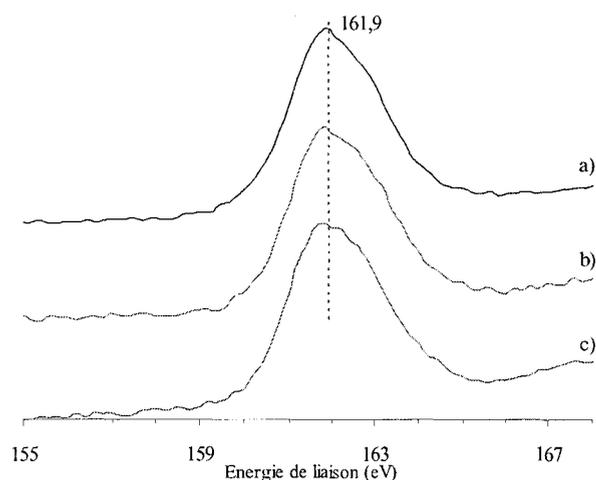


Figure 16. Photopies S_{2p} des catalyseurs sulfurés : a) 16Co₂Mo₁₀CoAc ; b) 8Co₂Mo₁₀CoTc et c) 8Co₂Mo₁₀CoZc.

Les spectres SPX des photopies S_{2p} de même que les spectres SPX des photopies Mo_{3d} et Co_{2p} sont superposables pour les trois supports. Nous pouvons donc en conclure que les taux de sulfurations sont identiques pour trois catalyseurs préparés sur les trois supports à partir de Co₂Mo₁₀Co.

Tableau III-3. Résumé de l'analyse SPX des catalyseurs à base de Co₂Mo₁₀Co.

Catalyseurs	E Co _{2p} (eV)	E Mo _{3d} (eV)	E S _{2p} (eV)
16Co ₂ Mo ₁₀ CoAc	778,9	228,9	161,9
8Co ₂ Mo ₁₀ CoTc	778,9	228,8	161,9
8Co ₂ Mo ₁₀ CoZc	778,9	228,8	161,9

Les différences d'énergie de liaison $E(\text{Co}_{2p}) - E(\text{Mo}_{3d})$ et $E(\text{Co}_{2p}) - E(\text{S}_{2p})$ sont respectivement de $550,0 \pm 0,1$ eV et de $617 \pm 0,2$ eV pour tous les supports. D'après Altrup et al. [6] la phase sulfure formée est la phase CoMoS. La forme du pic Co2p, qui a une seule composante, assez étroite vers 779 eV confirme la formation de cette phase mixte CoMoS.

Une déconvolution complète des photopics a également permis de calculer la fraction de phase CoMoS pour les catalyseurs sur alumine et TiO₂. Les résultats de cette analyse ont montré que la teneur en phase CoMoS était similaire pour les deux catalyseurs et relativement supérieure à celle obtenue avec des catalyseurs conventionnels.

L'étude SPX conduit à l'obtention de taux de promotion comparables pour des catalyseurs préparés à partir du même précurseur sur les supports alumine et TiO₂.

III.C.2.b Précurseur CoMoP

Les spectres SPX des catalyseurs préparés à partir de CoMoP sur les trois supports étudiés sont présentés sur les figures ci-dessous.

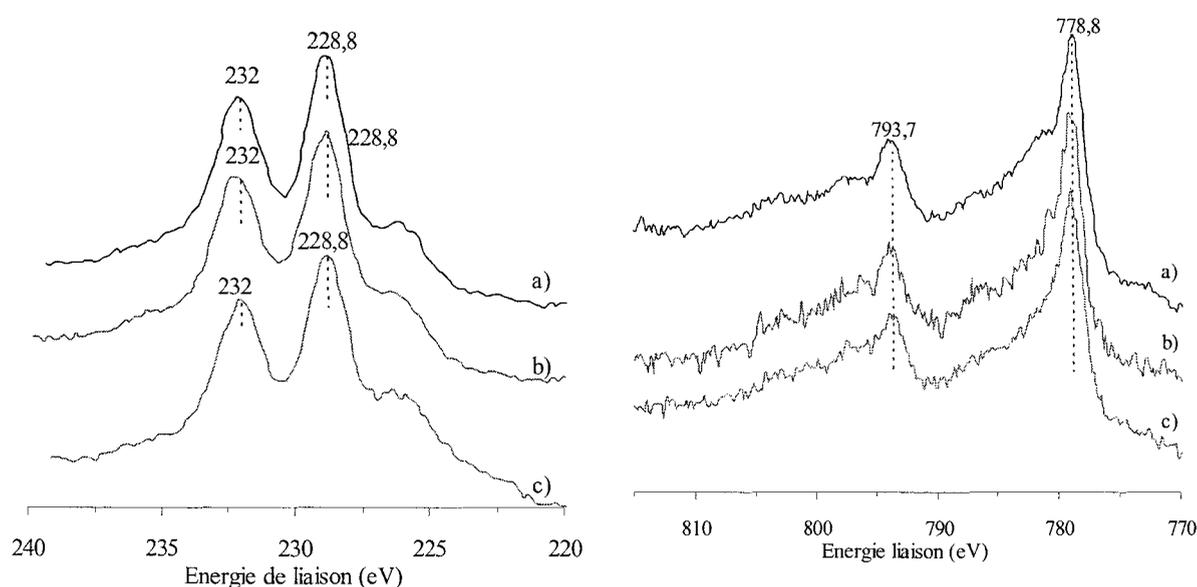


Figure 17. Photopics Mo_{3d} (à gauche) et Co_{2p} (à droite) des catalyseurs sulfurés : a) 15CoMoPAc ; b) 8CoMoPTc et c) 9CoMoPZc.

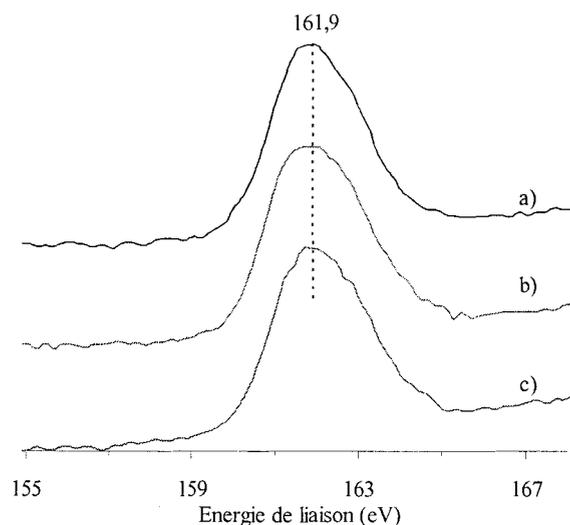


Figure 18. Photopics S_{2p} des catalyseurs sulfurés : a) 15CoMoPAc ; b) 8CoMoPTc et c) 9CoMoPZc.

Pour les trois supports, les spectres SPX des photopics Mo_{3d}, Co_{2p} et S_{2p} sont superposables. Les résultats des analyses SPX sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau III-4. Résumé de l'analyse SPX des catalyseurs à base de CoMoP.

Catalyseurs	E Co _{2p} (eV)	E Mo _{3d} (eV)	E S _{2p} (eV)
15CoMoPAc	778,8	228,8	161,9
8CoMoPTc	778,8	228,8	161,9
9CoMoPZc	778,8	228,8	161,8

De la même manière que pour le précurseur Co₂Mo₁₀Co, nous pouvons conclure que des analyses SPX que les catalyseurs présentent des taux de sulfuration comparables.

III.C.2.c Précurseur HMA+Co(NO₃)₂

Comme pour les deux autres précurseurs, les spectres SPX obtenus en utilisant la référence de laboratoire HMA+Co(NO₃)₂ ne montrent aucune de différence significative. Les spectres sont présentés sur la figure ci-dessous.

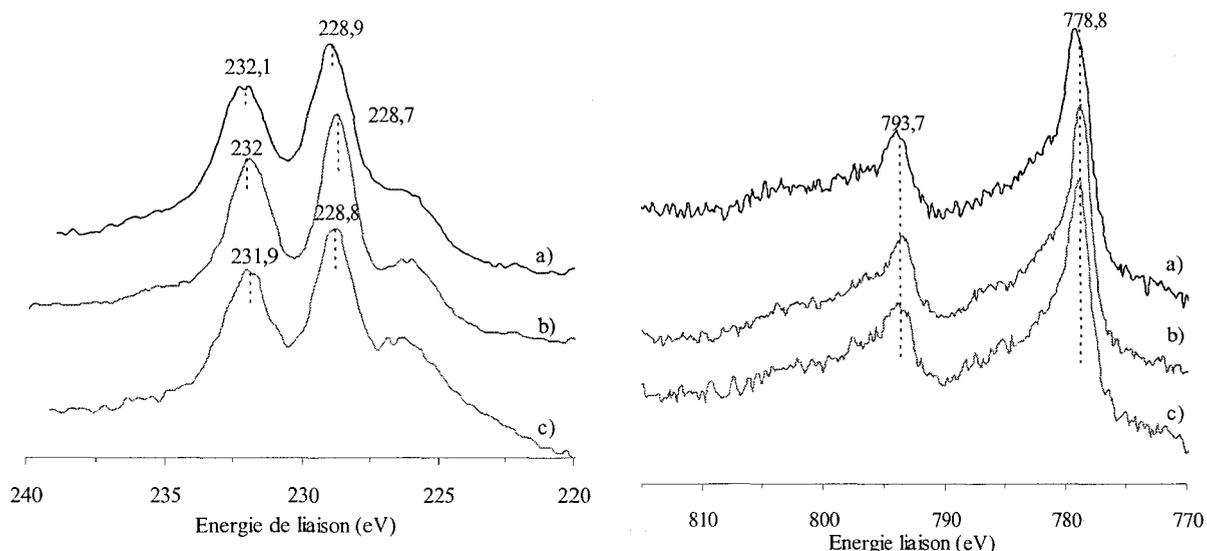


Figure 19. Photopics Mo_{3d} (à gauche) et Co_{2p} (à droite) des catalyseurs sulfurés : a) 15HMACoAc ; b) 8HMACoTc et c) 8HMACoZc.

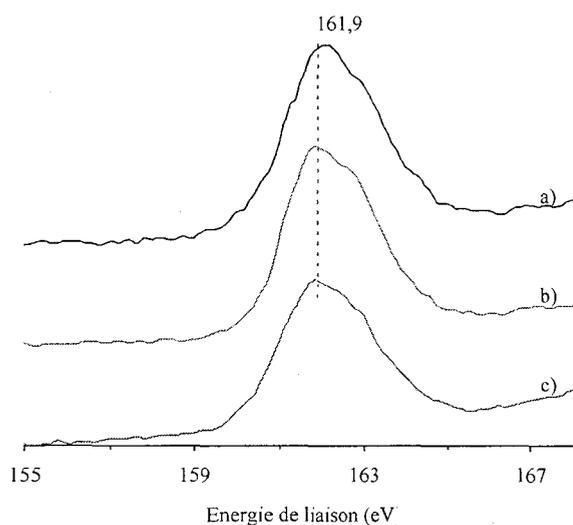


Figure 20. Photopics S_{2p} des catalyseurs sulfurés : a) 15HMACoAc ; b) 8HMACoTc et c) 8HMACoZc.

Les spectres SPX obtenus pour les trois supports sont similaires. Les résultats des analyses SPX sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau III-5. Résumé de l'analyse SPX des catalyseurs à base de HMA + $Co(NO_3)_2$.

Catalyseurs	E Co_{2p} (eV)	E Mo_{3d} (eV)	E S_{2p} (eV)
15HMACoAc	778,8	228,9	161,9
8HMACoTc	778,8	228,7	161,6
8HMACoZc	778,8	228,8	161,6

Comme précédemment, les spectres sont superposables, nous pouvons donc en conclure que le taux de sulfuration est le même pour les trois catalyseurs considérés.

III.C.3 Conclusion

L'analyse SPX des différents catalyseurs montre qu'ils présentent tous des taux de sulfuration comparables. En particulier, les résultats des déconvolutions ont montré que les taux de promotion des catalyseurs 16Co2Mo10CoAc et 8Co2Mo10CoTc étaient similaires. Bien que l'analyse SPX ne permette pas toujours d'expliquer les éventuelles différences d'activité, elle permet néanmoins d'exclure l'hypothèse selon laquelle ces différences proviendraient de différence de sulfuration entre les catalyseurs.

III.D Caractérisation METHR

Les échantillons préparés à partir des différents précurseurs sur les différents supports ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). Une analyse statistique a permis de déterminer la distribution en longueur des feuillets ainsi que leur empilement. Dans la première partie, les précurseurs sont comparés entre eux pour chacun des supports. Par soucis de clarté, seule la taille des particules est considérée. Dans la seconde partie, une comparaison de la taille des particules obtenue sur chacun des supports est présentée pour un précurseur donné. Enfin l'empilement est examiné pour chacun des précurseurs dans la dernière partie.

III.D.1 Comparaison des précurseurs entre eux.

III.D.1.a Support alumine

Les résultats obtenus sur l'alumine sont présentés sur la figure ci-dessous.

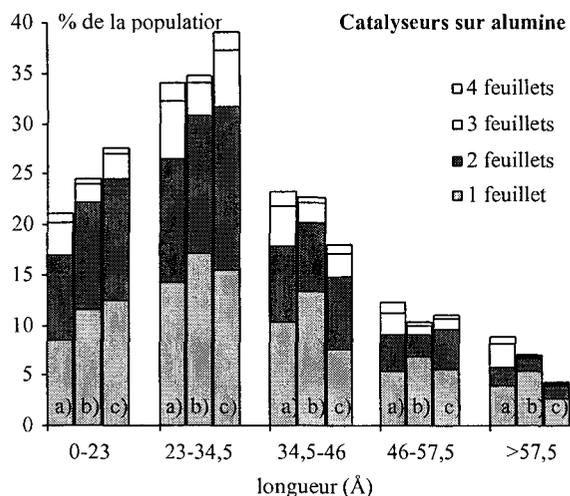


Figure 21. Répartition en taille des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs a) 16Co₂Mo₁₀CoAc b) 16CoMoPAc et c) 16HMACoAc.

L'analyse de la répartition en taille des cristallites montre que le précurseur HMA + Co(NO₃)₂ conduit à plus de cristallites plus petits que le précurseur CoMoP qui conduit lui-même à plus de cristallites plus petits que le précurseur Co₂Mo₁₀Co.

III.D.1.b Support TiO₂

Les résultats obtenus sur le support TiO₂ sont présentés sur la figure ci-dessous.

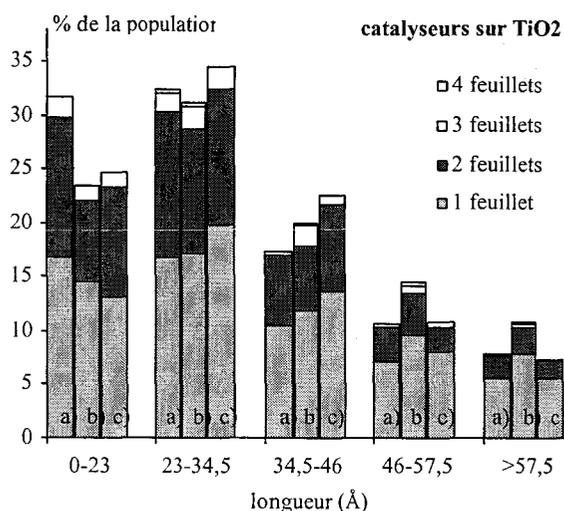


Figure 22. Répartition en taille des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs a) 8Co₂Mo₁₀CoTc b) 8CoMoPTc et c) 8HMACoTc.

Le précurseur Co₂Mo₁₀Co permet de préparer les catalyseurs présentant plus de feuillets les plus courts. Les deux précurseurs de référence présentent une distribution en taille de feuillet équivalente. La dispersion des cristallites de MoS₂ avec le précurseur Co₂Mo₁₀Co est donc la meilleure.

III.D.1.c Support ZrO₂

Les résultats obtenus sur ZrO₂ sont présentés sur la figure ci-dessous.

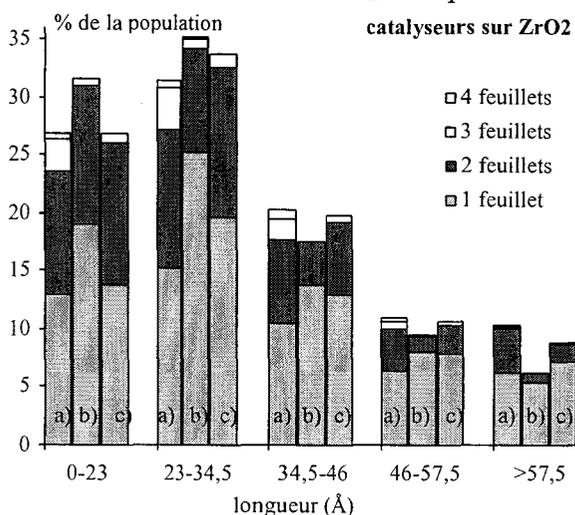


Figure 23. Répartition en taille des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs a) 8Co₂Mo₁₀CoAc b) 8CoMoPAc et c) 8HMACoAc.

Les précurseurs Co₂Mo₁₀Co et HMA + Co(NO₃)₂ ne montrent pas de différence significative pour leur distribution en longueur. Au contraire, le CoMoP conduit à plus de feuillets plus courts que les deux autres précurseurs.

III.D.2 Comparaison des supports entre eux

III.D.2.a Précurseur Co₂Mo₁₀Co.

Les résultats obtenus sur les catalyseurs préparés à partir de Co₂Mo₁₀Co sur les différents supports sont présentés sur la figure ci-dessous.

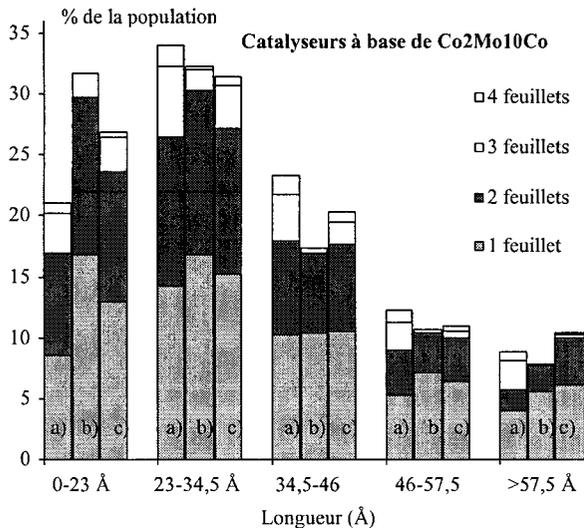


Figure 24. Répartition en taille des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs a) 16Co₂Mo₁₀CoAc b) 8Co₂Mo₁₀CoTc et c) 8Co₂Mo₁₀CoZc.

Les catalyseurs préparés sur TiO₂ et sur ZrO₂ à partir de Co₂Mo₁₀Co présentent plus de feuillets significativement plus courts que le catalyseur préparé sur alumine. De la même manière, Ramirez et al. [1] avaient obtenu des feuillets plus courts sur TiO₂ que sur alumine.

III.D.2.b Précurseur CoMoP

Les résultats de l'analyse statistique effectuée sur les échantillons préparés à base de CoMoP sont présentés sur la figure ci-dessous.

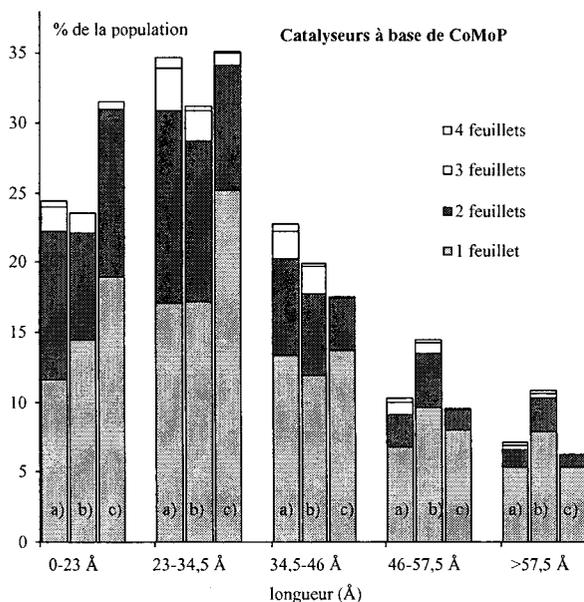


Figure 25. Répartition en taille des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs a) 16CoMoPAc b) 8CoMoPTc et c) 8CoMoPZc.

Dans le cas du précurseur CoMoP, les cristallites de MoS₂ apparaissent les plus petits sur ZrO₂. C'est probablement la conservation de l'HPA P₂Mo₅ (présent dans la solution CoMoP) sur ZrO₂ qui peut expliquer que les cristallites soient les plus petits sur ZrO₂. La

conservation partielle de l'HPA P2Mo5 sur alumine peut également expliquer que les cristallites de MoS₂ soient plus petits sur alumine qu'ils ne le sont sur TiO₂ (sur ce dernier support, nous avons constaté la destruction totale de l'entité).

III.D.2.c Précurseur HMA+Co(NO₃)₂

Les résultats de l'étude statistique faite sur les échantillons préparés à partir du HMA et du Co(NO₃)₂ sont présentés sur la figure ci-dessous.

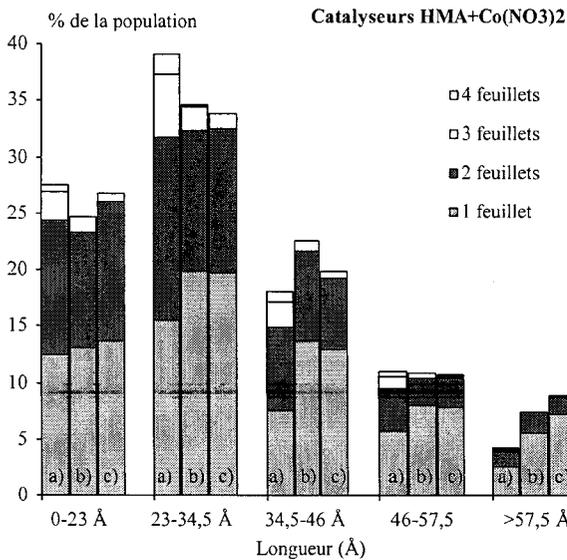


Figure 26. Répartition en taille des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs a) 16HMACoAc b) 8HMACoTc et c) 8HMACoZc.

Nous constatons que les catalyseurs sur alumine présentent plus de cristallites significativement plus courts que les catalyseurs sur TiO₂ et sur ZrO₂. Ramirez et al. [1] avaient obtenu le résultat contraire : les catalyseurs sur TiO₂ présentaient plus de cristallites plus petits que les catalyseurs préparés sur alumine. Ces différences sont attribuables aux différentes méthodes de préparation utilisées. En effet, ces auteurs ont préparé leurs catalyseurs par imprégnations successives (imprégnation de HMA puis du Co(NO₃)₂ avec une calcination intermédiaire) alors que nos catalyseurs ont été préparés en co-imprégnation. D'autre part, le catalyseur 16HMACoAc présente des amas de MoO₃ et CoMoO₄ difficilement sulfurables.

III.D.3 Évaluation de la taille moyenne des feuillets

Pour chacun des catalyseurs, la taille moyenne des cristallites a été évaluée. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-6. Récapitulatif des tailles moyennes en Å des feuillets.

	Co2Mo10Co	CoMoP	HMA+Co(NO ₃) ₂
Al ₂ O ₃	36	34	33
TiO ₂	34	36	35
ZrO ₂	35	33	35

Quel que soit le précurseur utilisé et le support choisi, la longueur moyenne des feuillets de MoS₂ est similaire bien que l'étude statistique montre une différence dans la répartition de la taille des cristallites.

III.D.4 *Analyse de l'empilement*

Dans cette partie, l'empilement des feuillets est étudié. Sur la figure ci-dessous est présenté l'empilement sur les supports alumine, TiO₂ et ZrO₂ des catalyseurs préparés à partir de Co₂Mo₁₀Co.

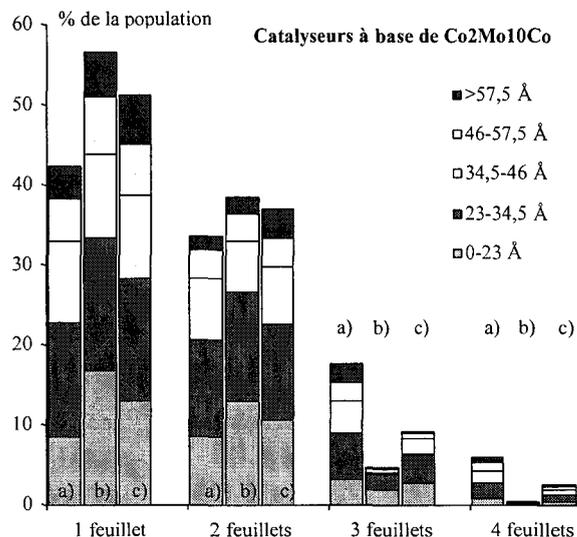


Figure 27. Répartition en empilement des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs a) 16Co₂Mo₁₀CoAc b) 8Co₂Mo₁₀CoTc et c) 8Co₂Mo₁₀CoZc.

Nous constatons que les catalyseurs préparés sur alumine sont significativement plus empilés que les catalyseurs préparés sur TiO₂ et ZrO₂. Nous ne constatons pas de différence significative dans l'empilement des catalyseurs préparés sur TiO₂ et sur ZrO₂.

La figure ci-dessous présente les répartitions en empilement des catalyseurs préparés à partir du précurseur CoMoP sur les trois supports étudiés.

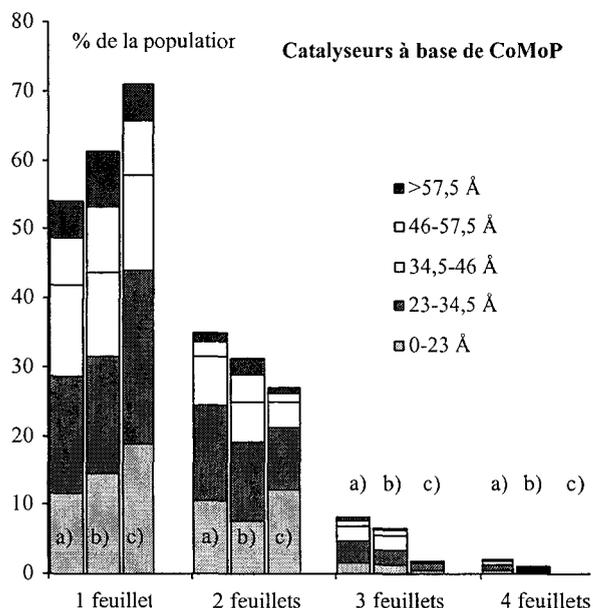


Figure 28. Répartition en empilement des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs a) 16CoMoPAc b) 8CoMoPTc et c) 8CoMoPZc.

Comme pour le précurseur Co₂Mo₁₀Co, nous constatons que le catalyseur préparé sur alumine présente des feuillets plus empilés que les catalyseurs préparés sur TiO₂ et ZrO₂. Le catalyseur préparé sur TiO₂ présente légèrement plus de feuillets empilés que le catalyseur sur ZrO₂.

La figure ci-dessous présente l'empilement obtenu sur les trois supports étudiés avec le précurseur HMA + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

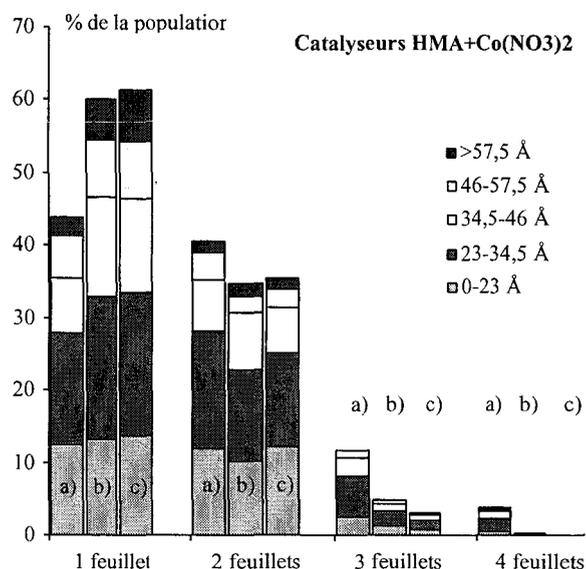


Figure 29. Répartition en empilement des feuillets de MoS_2 pour les catalyseurs a) 16HMACoAc b) 8HMACoTc et c) 8HMACoZc.

Pour ce précurseur également, nous constatons que le catalyseur préparé sur alumine est plus empilé que les catalyseurs préparés sur TiO_2 et sur ZrO_2 . Sur ces deux derniers supports, nous ne constatons pas de différence significative d'empilement.

Finalement, les catalyseurs préparés sur alumine présentent plus de cristallites empilés que les catalyseurs préparés sur TiO_2 et ZrO_2 . Une interaction forte entre la phase active et les supports TiO_2 et ZrO_2 peut expliquer le plus faible empilement sur ces supports. Il est également possible que la texture de ces supports contraigne un plus faible empilement. En effet, la taille des pores des supports TiO_2 et ZrO_2 est plus faible que celle de l'alumine (50 Å contre 100 Å).

III.D.5 Conclusion

L'étude par METHR a permis de caractériser et de comparer les phases actives issues des différents précurseurs sur les différents supports.

Cette étude permet d'identifier les couples {support – précurseur} qui conduisent à plus de cristallites plus petits, soient { TiO_2 – $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ }, { Al_2O_3 - HMACo} et { ZrO_2 - CoMoP}. Cependant la longueur moyenne des feuillets de MoS_2 reste sensiblement la même pour tous les catalyseurs.

Pour tous les catalyseurs, l'analyse de l'empilement des cristallites a montré que les cristallites étaient plus empilés sur alumine qu'ils ne l'étaient sur TiO_2 et ZrO_2 . Deux interprétations sont envisagées : soit il existe une interaction particulière de la phase active pour les supports TiO_2 et ZrO_2 . C'est cette interaction qui limiterait l'empilement, soit un plus faible empilement est contraint par les plus faibles tailles des pores sur TiO_2 et ZrO_2 .

IV Tests HDS du thiophène des catalyseurs promus

IV.A Introduction

Les charges traitées en hydrotraitement sont constituées de molécules soufrées plus ou moins complexes. L'étude des catalyseurs sur charge réelle de type gazole est difficile du fait de la multitude de réactions ayant lieu et des problèmes de compétition d'adsorption entre les constituants. Ainsi, les vitesses de réactions d'HDS sont fortement diminuées par les traces de composés azotés basiques contenus dans la charge [7]. D'autre part, l'encombrement stérique des composés les plus réfractaires, comme les alkyl-dibenzothiophènes, est généralement avancé comme paramètre limitant l'HDS profonde [8]. L'évaluation des performances des catalyseurs nécessite alors l'utilisation de molécules modèles afin de distinguer rapidement sur une molécule simple les propriétés d'un catalyseur. Le thiophène est la molécule modèle la plus simple, qui, même si elle n'est pas représentative de la charge réelle, permet de caractériser les phases actives en HDS. L'activité des catalyseurs est donc mesurée au moyen d'un test thiophène, dont le principe est résumé en annexe.

Avant de comparer les supports entre eux, nous avons d'abord comparé les précurseurs pour chacun des supports. La première partie rassemble donc les résultats pour chacun des supports, dans la seconde partie, ce sont les supports qui sont comparés.

IV.B Comparaison des précurseurs entre eux pour chaque support.

IV.B.1 Catalyseurs sur alumine

La figure ci-dessous rassemble les résultats obtenus avec les catalyseurs préparés sur alumine en HDS du thiophène.

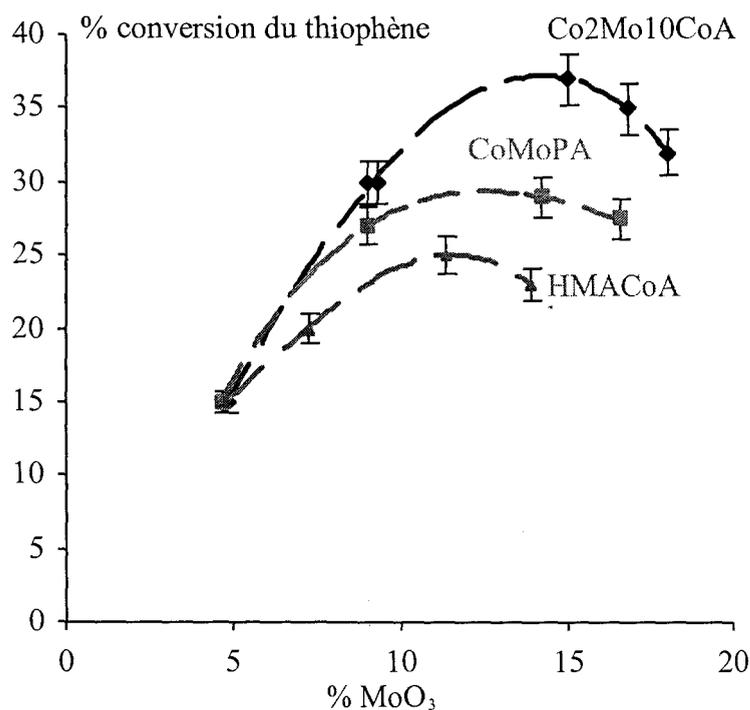


Figure 30. Courbes de conversion en fonction du % MoO₃ obtenues pour les trois précurseurs étudiés sur Al₂O₃.

Nous constatons d'abord qu'à faible teneur (5 % MoO₃), il n'y a pas de différence entre les précurseurs : tous les précurseurs conduisent à la même phase oxomolybdate bien dispersée. De plus, il n'y a pas de précipitation induite par la présence de contre ions nitrate et ammonium car la limite de solubilité de l'AlMo₆am n'est pas encore atteinte. Tous les précurseurs conduisent à des catalyseurs avec des activités comparables.

Au contraire à plus forte teneur (au-delà de 10 % MoO₃) des différences sont observées.

Le précurseur CoMoP conduit à des catalyseurs plus actifs que le HMA + Co(NO₃)₂ du fait de la conservation partielle de l'HPA et l'absence de contre ion et donc de l'absence de précipité. Le Co₂Mo₁₀Co est plus actif que le CoMoP. En effet, le Co₂Mo₁₀Co permet de mieux disperser la phase active (cf. chapitre 3). D'autre part, le Co et le Mo étant dans la même entité, ils restent proches sur le support après la destruction de l'entité. Il y a donc une meilleure promotion en utilisant la Co₂Mo₁₀Co qu'en utilisant le CoMoP. D'une manière similaire, pour Martin et al. [4], c'est la meilleure promotion Co – Mo obtenue en utilisant le Co₂Mo₁₀Co qui permet d'expliquer la meilleure activité des catalyseurs préparés à partir de Co₂Mo₁₀Co par rapport aux catalyseurs conventionnels (à base de HMA+Co(NO₃)₂).

Le maximum des courbes de conversion obtenues pour les trois précurseurs correspond à la formation de MoO₃ et de CoMoO₄ : environ 14 % MoO₃ pour le précurseur HMA+Co(NO₃)₂, environ 16 % MoO₃ avec les précurseurs CoMoP et Co₂Mo₁₀Co.

Finalement le CoMoP est plus actif que le HMA + Co(NO₃)₂ parce que l'HPA présent dans la solution se conserve et qu'il présente une meilleure dispersion (probablement du fait de l'absence de contre ions). Sur alumine, les contre ions ne sont pas neutres. En effet, Marcilly et al. [9] présentent le nitrate d'ammonium comme agent compétiteur dans la préparation de catalyseur du type Pt/Al₂O₃. Ils remarquent que pour obtenir une répartition homogène de Pt à l'intérieur des extrudés d'alumine, il convient de rajouter du NH₄⁺ qui va entrer en compétition d'adsorption avec les anions Pt²⁺ sur alumine. Les contre ions jouent donc un rôle particulier dans la préparation des catalyseurs sur alumine. Le Co₂Mo₁₀Co est plus actif que le CoMoP du fait d'une meilleure promotion induite par la présence dans la même entité du Co et du Mo. La conservation de l'entité Co₂Mo₁₀Co n'ayant lieu qu'à une teneur en MoO₃ suffisamment élevée, les différences entre les catalyseurs issus des précurseurs CoMoP et Co₂Mo₁₀Co n'apparaissent qu'à forte teneur en MoO₃.

IV.B.2 Catalyseurs sur TiO_2

Les résultats des tests HDS du thiophène obtenus avec les catalyseurs préparés sur TiO_2 sont présentés sur la figure ci-dessous.

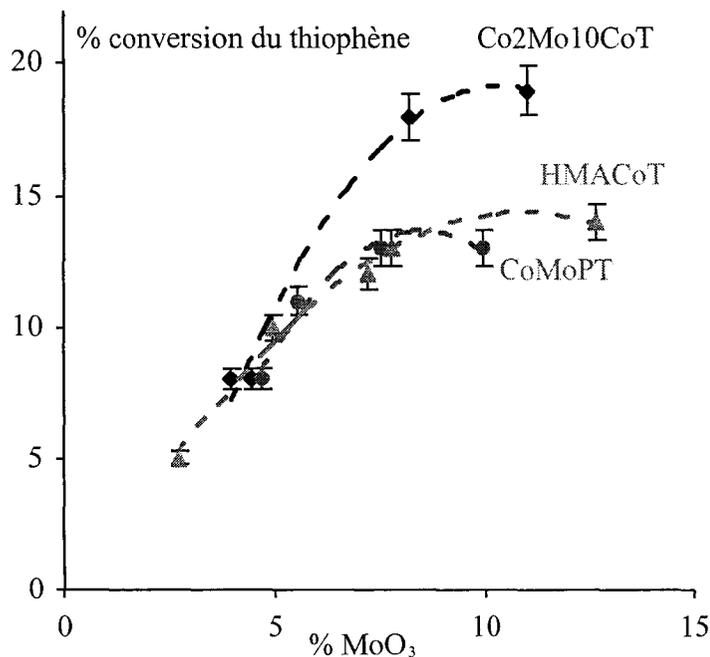


Figure 31. Courbes de conversion en fonction du % MoO_3 obtenues pour les trois précurseurs étudiés sur TiO_2 .

Comme pour l'alumine et pour les mêmes raisons, à faible teneur (5 % MoO_3), les précurseurs ne sont pas séparés.

Le $Co_2Mo_{10}Co$ conduit à des catalyseurs plus actifs que les références préparées à partir des précurseurs $CoMoP$ et le $HMA + Co(NO_3)_2$. D'une part, ce précurseur permet d'obtenir des cristallites de MoS_2 plus petits que les précurseurs de référence et d'autre part les catalyseurs préparés à l'aide de cet HPA présentent généralement un meilleur taux de promotion $Co - Mo$.

Contrairement à ce qui est observé sur alumine, nous constatons qu'à plus forte teneur les précurseurs $CoMoP$ et le $HMA + Co(NO_3)_2$ conduisent à des catalyseurs d'activité comparable. D'une part, le précurseur $CoMoP$ ne se conserve pas, d'autre part, la présence de contre ions ammonium et nitrate n'a pas une influence aussi néfaste qu'elle l'a sur alumine (sur l'alumine on forme du $AlMo_6am$ qui va précipiter alors que sur TiO_2 il n'y a pas de phénomène de dissolution précipitation). L'utilisation de cet HPA ne permet pas de gagner de l'activité par rapport au $HMA + Co(NO_3)_2$. Contrairement à l'alumine pour laquelle les contre ions jouent un rôle particulier, sur TiO_2 , Spanos et al. [10] ont montré qu'il n'y avait pas d'adsorption spécifique du nitrate d'ammonium. Le rôle particulier que peuvent jouer les ions nitrates et ammonium sur l'alumine est absent sur TiO_2 .

Les courbes d'activités obtenues pour chacun des catalyseurs atteignent un palier. Toutefois nous ne constatons pas de diminution significative de ces courbes. En effet, les caractérisations des catalyseurs présentées dans le chapitre 3 n'ont pas montré la formation de MoO_3 ou de $CoMoO_4$. Nous n'avons donc pas atteint une concentration en phase active suffisante pour que l'activité des catalyseurs sur TiO_2 diminue du fait d'une diminution de la dispersion.

IV.B.3 *Catalyseurs sur ZrO₂*

Les résultats obtenus avec les catalyseurs préparés sur ZrO₂ sont présentés sur le graphique suivant.

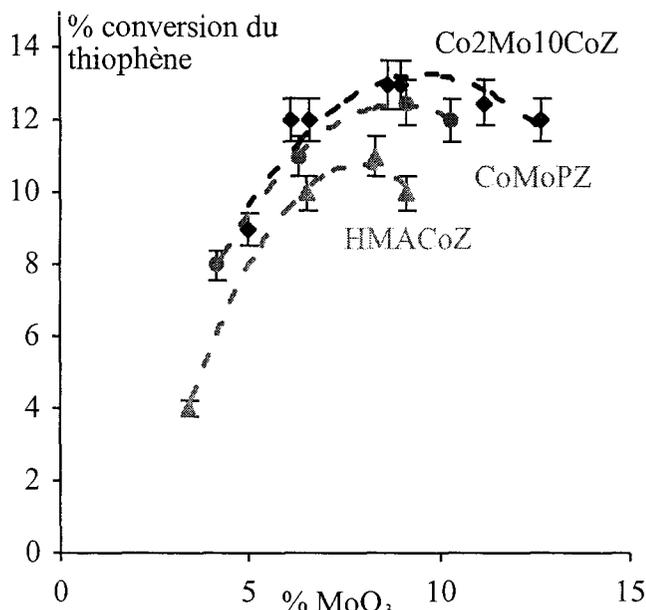


Figure 32. Courbes de conversion en fonction du % MoO₃ obtenues pour les trois précurseurs étudiés sur ZrO₂.

Nous constatons que, contrairement à ce qui est observé sur TiO₂, les précurseurs CoMoP et Co₂Mo₁₀Co conduisent à des catalyseurs d'activité comparable même à forte teneur. Les caractérisations effectuées sur précurseurs oxydes et les catalyseurs CoMoPZ ont montré que l'HPA P₂Mo₅ se conservait au moins partiellement sur ZrO₂. Nous avons constaté que le CoMoP permettait d'obtenir des catalyseurs mieux dispersés sur ZrO₂. Ainsi le gain de promotion obtenu en utilisant le précurseur Co₂Mo₁₀Co est équivalent au gain obtenu par l'augmentation de la dispersion en utilisant le précurseur CoMoP.

Les catalyseurs préparés à partir d'HPA sont plus actifs que les catalyseurs préparés à partir du précurseur HMA + Co(NO₃)₂ à forte teneur en MoO₃ du fait de l'absence de contre ion. En effet, à forte teneur, la présence de contre ion dans les précurseurs HMACoZ conduit à une mauvaise dispersion à l'état calciné visible par la présence de CoMoO₄ (cf. chapitre 3).

Nous constatons également que les maxima des courbes de conversion des catalyseurs correspondent à peu près à la limite de bonne dispersion caractérisée par la formation de CoMoO₄ à l'état calciné.

IV.C Comparaison des supports entre eux

Dans cette partie, nous comparons les résultats des tests catalytiques obtenus sur chacun des supports.

IV.C.1 Comparaison de l'alumine et du TiO_2

IV.C.1.a Courbes de conversion

La figure ci-dessous permet la comparaison directe des activités catalytiques des catalyseurs préparés sur alumine et TiO_2 .

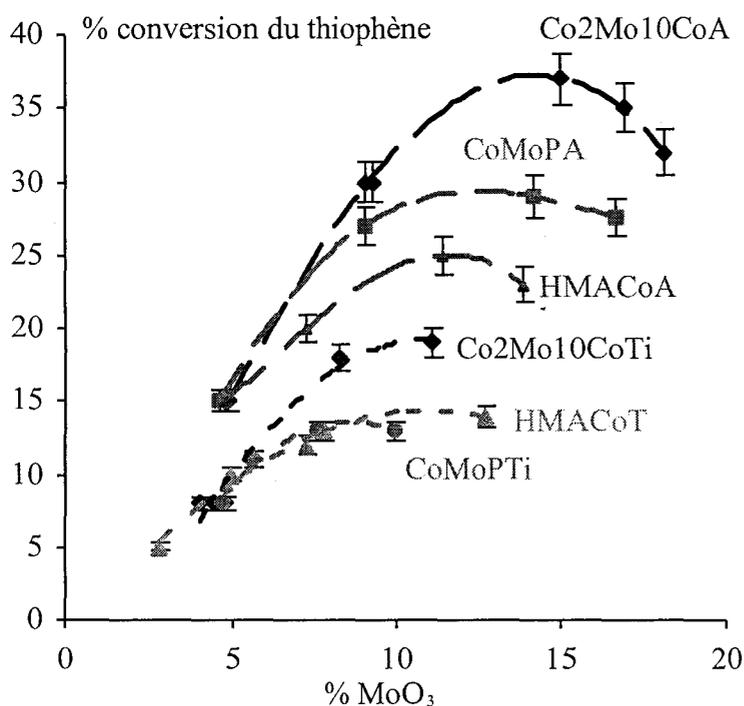


Figure 33. Courbes de conversion en fonction du % MoO_3 obtenues pour les trois précurseurs étudiés sur Al_2O_3 et TiO_2 .

La comparaison directe des courbes de conversion montre qu'à faible teneur comme à forte teneur, les catalyseurs sur alumine sont plus actifs que les catalyseurs sur TiO_2 . Plusieurs paramètres peuvent expliquer ces différences d'activité. Les supports TiO_2 et alumine présentent des caractéristiques texturales différentes : ils présentent une surface spécifique et un volume poreux différent. Un paramètre pouvant expliquer les différences nettes entre les courbes de conversion est d'abord la surface spécifique. De même le volume poreux peut jouer un rôle parce qu'il conditionne la concentration de la solution d'imprégnation à utiliser pour préparer un catalyseur à une teneur en phase active donnée. Un effet du support sur le nombre ou l'activité des sites actifs est également envisageable. Enfin, un empoisonnement de la phase active par le titane du support est possible. Le chapitre 5 traite plus en détail l'influence du titane sur la phase active.

IV.C.1.b Influence du volume poreux

Le volume poreux joue un rôle important dans la préparation des catalyseurs par imprégnation à sec. En particulier, il conditionne la concentration de la solution

d'imprégnation. Par exemple, comme le volume poreux de l'alumine est deux fois important que celui du TiO_2 , pour préparer un catalyseur à 9 % MoO_3 sur ces deux supports, la solution utilisée directement pour le TiO_2 est diluée deux fois pour l'alumine. Pour préparer des catalyseurs à même teneur en MoO_3 , sur ces deux supports nous avons donc utilisé des solutions d'imprégnation de concentration différente.

Afin de vérifier l'influence de la concentration de la solution d'imprégnation sur la dispersion de la phase active, un catalyseur à 9 % MoO_3 a été préparé sur TiO_2 en utilisant une solution d'imprégnation à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ de même concentration que celle qui a été utilisée sur alumine. Pour atteindre la teneur en molybdène souhaitée, nous avons imprégné le support deux fois avec cette solution. Pour éviter une dissolution des entités déposées au cours de la première imprégnation, une calcination intermédiaire a été effectuée. Le catalyseur ainsi préparé a été testé en HDS du thiophène. Le taux de conversion obtenu est similaire à celui obtenu lorsque le catalyseur est imprégné une seule fois avec une solution deux fois plus concentrée. La concentration de la solution d'imprégnation ne joue pas un rôle significatif sur la dispersion. Les différences constatées entre les courbes de conversion obtenues sur TiO_2 et Al_2O_3 proviennent d'un autre paramètre, c'est pourquoi nous avons vérifié l'influence que pouvait avoir la surface spécifique.

IV.C.1.c Influence de la surface spécifique

Afin d'évaluer l'influence que joue la surface spécifique sur la conversion, une alumine à $120 \text{ m}^2/\text{g}$ a été préparée par frittage à 1000°C au four à moufle pendant 4h. Le volume de reprise à l'eau du support obtenu est identique à celui de l'alumine à $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ($0,8 \text{ mL/g}$). Les résultats des tests catalytiques sont présentés sur la figure ci-dessous.

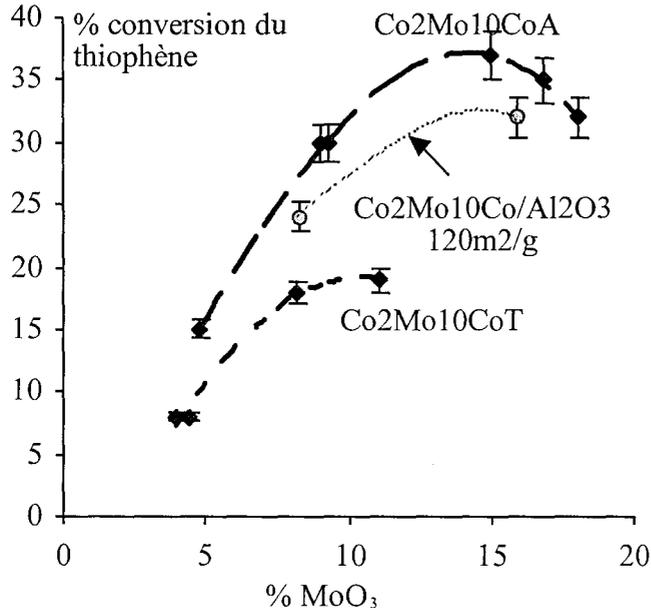


Figure 34. Courbes de conversion obtenues avec les catalyseurs préparés sur TiO_2 , alumine et alumine à $120 \text{ m}^2/\text{g}$.

Nous constatons qu'à 9 % MoO_3 il y a peu de différence entre les catalyseurs préparés sur l'alumine à $200 \text{ m}^2/\text{g}$ et l'alumine à $120 \text{ m}^2/\text{g}$. À cette teneur, la surface spécifique n'est pas le paramètre limitant sur alumine. Les catalyseurs sur alumine restent plus actifs que les catalyseurs sur TiO_2 même lorsque les deux supports ont des surfaces spécifiques comparables. Bien que la surface spécifique joue un rôle important, elle ne permet pas d'expliquer les différences obtenues entre les courbes de conversion des catalyseurs sur TiO_2 et sur alumine. Les résultats présentés dans cette partie ont également été convertis en activité par moles de Mo et en dMo .

IV.C.1.d Courbes d'activité en fonction de la dMo

La figure ci-dessous présente les résultats des tests d'HDS du thiophène convertis en activité par moles de Mo en fonction de la dMo. La figure présentant la conversion en fonction du pourcentage de MoO₃ est également rappelée.

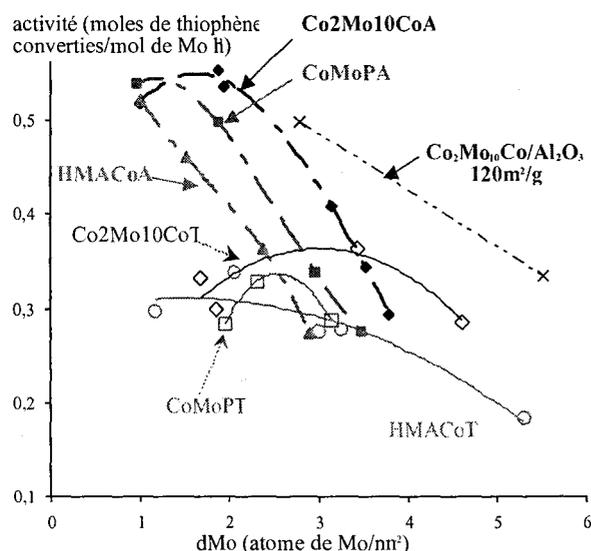


Figure 35. Courbes d'activité obtenues pour les trois précurseurs étudiés sur Al₂O₃ (200 m²/g et 120 m²/g) et TiO₂ en fonction de la dMo.

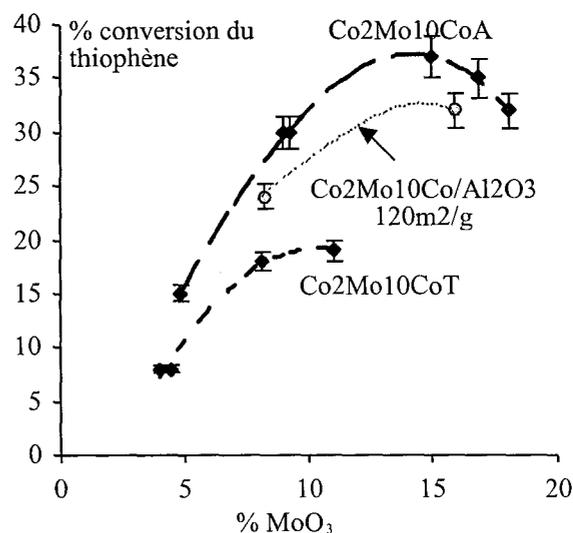


Figure 36. Courbes de conversion obtenues avec les catalyseurs préparés à partir de Co₂Mo₁₀Co sur TiO₂, alumine et alumine à 120 m²/g.

L'utilisation directe des courbes d'activité en fonction de la dMo pourrait conduire à conclure que les catalyseurs préparés sur l'alumine à 120 m²/g sont plus actifs que les catalyseurs préparés sur l'alumine à 200 m²/g. L'utilisation des courbes de conversion montre clairement l'inverse. La conversion du pourcentage de MoO₃ en dMo pour l'alumine de faible aire spécifique décale la courbe d'activité vers les dMo plus importantes. Pour une dMo fixée, la courbe obtenue avec l'alumine de faible aire spécifique est située au-dessus de celle obtenue avec l'alumine de plus grande aire spécifique.

Les courbes d'activité obtenue avec le Co₂Mo₁₀Co sur alumine (200 m²/g) et TiO₂ présentent un point d'intersection. Il existe une concentration surfacique pour laquelle l'activité par mole de Mo est la même pour les catalyseurs sur TiO₂ et alumine. Avec les précurseurs CoMoP et HMACo, il est également possible de trouver un point d'intersection entre les courbes correspondant au support alumine et celles correspondant au support TiO₂. D'une certaine manière, il est toujours possible de trouver une dMo pour laquelle les paramètres influençant l'activité (taux de promotion, dispersion etc.) des catalyseurs se compensent. À cette dMo particulière, les activités des catalyseurs sont équivalentes.

D'une manière similaire, Ramirez et al. [1] ont obtenu des catalyseurs plus actifs sur TiO₂ que sur alumine (cf. figure suivante). Malgré tout, ils ont obtenu une synergie beaucoup moins importante sur TiO₂ que sur alumine.

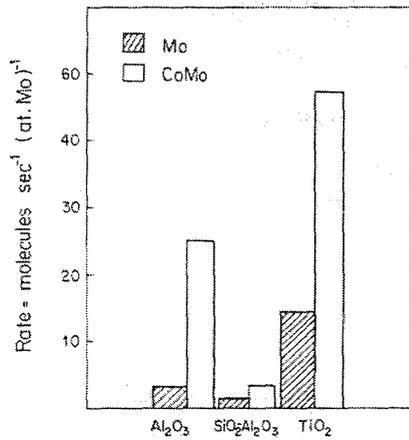


Figure 37. Activités par mole de molybdène obtenues sur Al₂O₃ et TiO₂ d'après [1].

IV.C.1.e Synergie Co Mo

Afin de quantifier l'effet de promotion du Co sur les différents supports, nous avons calculé la synergie Co - Mo à 9 % MoO₃. Cette valeur de la teneur a été choisie afin d'éviter les artéfacts dus à la préparation. À cette teneur, nous nous situons juste avant les maxima de conversion. Nous avons calculé les synergies sur alumine et TiO₂ à même teneur en MoO₃ plutôt que même dMo pour les raisons évoquées en annexe 1 II.

Tableau IV-1. Calcul de la synergie pour différents catalyseurs sur alumine et TiO₂ à environ 9 % MoO₃.

Précurseur	Support	Conversion %	Synergie
Co2Mo10Co	Al ₂ O ₃	30	16
CoMoP		27	15
HMA+Co(NO ₃) ₂		22	12
Mo		1,8	-
Co2Mo10Co	TiO ₂	19	8
CoMoP		14	7
HMA+Co(NO ₃) ₂		14	7
Mo		2,2	-

Pour un support donné, les différences de synergie suivant les précurseurs sont faibles. En effet, en choisissant de calculer la synergie Co - Mo à faible teneur (9 % MoO₃), nous nous situons avant le maximum de conversion et nous minimisons ainsi volontairement les effets des précurseurs et de la préparation.

La synergie obtenue sur Al₂O₃ est environ deux fois plus importante que la synergie obtenue sur TiO₂. Nous retrouvons les différences observées sur les courbes de conversion : les catalyseurs préparés sur alumine sont plus actifs que les catalyseurs préparés sur TiO₂. La plus faible activité obtenue avec le TiO₂ peut être attribué à un plus faible effet de promotion sur TiO₂ bien que l'étude XPS ait montré que les catalyseurs Co2Mo10CoAc et Co2Mo10CoTc présentait la même quantité de phase CoMoS. La plus faible synergie observée sur TiO₂ est attribuable à un effet du support TiO₂. En effet, une étude théorique [11] a montré qu'il y avait une différence d'accrochage des cristallites de MoS₂ appelé « effet de ligand du support » qui pourrait perturber les sites actifs. Un empoisonnement des sites actifs par le titane (cf. chapitre 5) est également envisageable.

IV.C.2 Comparaison de l'alumine avec ZrO_2

IV.C.2.a Courbes de conversion

La comparaison des courbes de conversion obtenues sur alumine et ZrO_2 est présentée sur la figure ci-dessous.

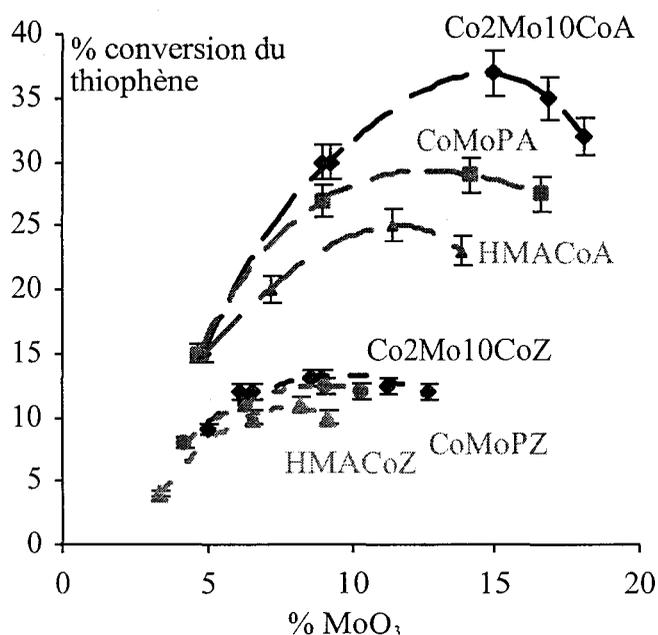


Figure 38. Courbes de conversion obtenues avec les catalyseurs préparés sur alumine et ZrO_2 .

Les différences entre les supports alumine et ZrO_2 sont encore plus marquées qu'elles ne l'étaient entre les supports alumine et TiO_2 . Les catalyseurs préparés sur ZrO_2 sont nettement moins actifs que les catalyseurs préparés sur alumine.

IV.C.2.b Courbes d'activité en fonction de la dMo

Les résultats transcrits en activité par mole de Mo et en fonction de la dMo sont présentés sur la figure ci-dessous.

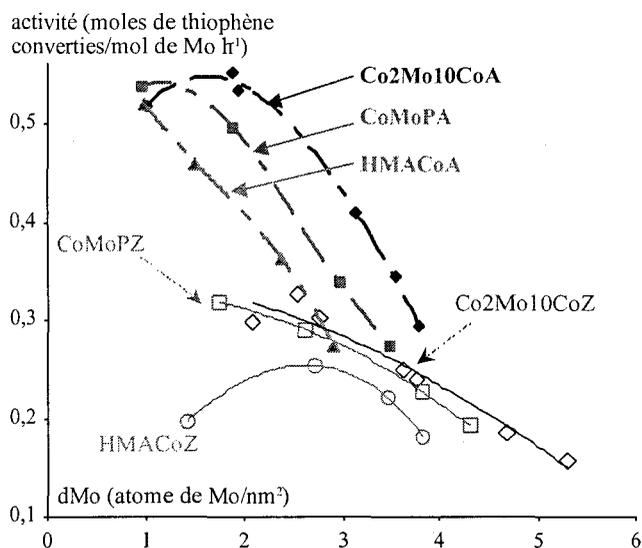


Figure 39. Courbes d'activité obtenues pour les trois précurseurs étudiés sur Al_2O_3 et ZrO_2 en fonction de la dMo.

Les catalyseurs sur ZrO_2 présentent des taux de sulfuration moins importants que leurs homologues sur alumine et TiO_2 . C'est pourquoi nous constatons que les courbes d'activité de ces catalyseurs sont situées à des niveaux d'activité relativement plus faibles que ceux qui avaient été obtenus sur TiO_2 . Néanmoins, il existe une zone de dMo dans laquelle les activités des catalyseurs sur alumine et ZrO_2 sont comparables. Dans cette zone, les paramètres conditionnant l'activité des catalyseurs (dispersion, taux de promotion etc.) se compensent pour rendre les activités par moles de Mo comparables. Les courbes d'activité en fonction de la dMo ne permettent pas comparer les catalyseurs simplement.

IV.C.2.c Synergie

Comme pour le TiO_2 , la synergie Co Mo est calculée à 9 % MoO_3 . Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus.

Tableau IV-2. Calcul de la synergie pour différents catalyseurs sur alumine et sur ZrO_2 à 9 % MoO_3 .

Précurseur	Support	Conversion %	Synergie
$Co_2Mo_{10}Co$	Al_2O_3	30	16
CoMoP		27	15
HMA+ $Co(NO_3)_2$		22	12
Mo		1,8	-
$Co_2Mo_{10}Co$	ZrO_2	13	8
CoMoP		13	8
HMA+ $Co(NO_3)_2$		12	6
Mo		2	-

La synergie sur ZrO_2 reste plus faible que la synergie sur alumine. Néanmoins elle reste du même ordre de grandeur que celle qui est obtenue sur TiO_2 . Un empoisonnement éventuel des sites actifs par le zirconium peut expliquer la plus faible synergie obtenue sur ZrO_2 par rapport à l'alumine.

IV.D Catalyseurs testés à l'état séché

Des catalyseurs non calcinés ont également été testés ($CoMoP$ et $Co_2Mo_{10}Co$ sur Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2), ils n'ont pas présenté de différence significative en activité par rapport aux catalyseurs calcinés en prenant en compte la PAF. La calcination n'a pas d'influence significative sur l'activité.

V Conclusion

L'ensemble de l'étude effectuée sur les phases actives des catalyseurs a permis de mettre en évidence l'effet de la nature de la solution d'imprégnation pour un support donné ainsi que l'effet des supports pour un précurseur donné. Les activités sont comparées à même teneur en MoO_3 .

L'analyse de la phase sulfure effectuée par EXAFS au seuil K du Mo montre que la phase MoS_2 diffère peu d'un support à l'autre. Néanmoins la simulation indique que les petits cristallites de MoS_2 sont plus nombreux sur TiO_2 que sur Al_2O_3 pour les catalyseurs préparés à partir du précurseur $Co_2Mo_{10}Co$. Ce résultat a été confirmé par METHR. Le taux de

sulfuration (quantité relative de la phase MoS_2) évalué par SPX pour l'ensemble des catalyseurs apparaît identique. Toutefois, à forte teneur en phase active, nous avons observé des oxydes massiques CoMoO_4 et/ou MoO_3 qui se sulfurent mal : aux teneurs considérées, ces oxydes peuvent être identifiés dans les solides préparés à partir des précurseurs HMA + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en particulier sur alumine et ZrO_2 . De la même façon, l'examen des photopics Co_{2p} des différents catalyseurs ainsi qu'une déconvolution de ces photopics menée sur deux échantillons laisse penser que le taux de promotion est identique pour tous les catalyseurs. Cependant l'analyse EXAFS au seuil K du Co sur $8\text{Co}2\text{Mo}10\text{CoTc}$ et $16\text{Co}2\text{Mo}10\text{CoAc}$ conduit à des signaux très différents, attribués à la présence de CoAl_2O_4 sur alumine (visible à l'état oxyde par spectroscopie UV) et Co_9S_8 sur TiO_2 . La caractérisation fine des catalyseurs à l'état sulfuré s'avère donc très complexe.

La mesure de l'activité des catalyseurs en HDS du thiophène à même pourcentage en MoO_3 conduit quant à elle à des résultats différents.

Sur alumine, le précurseur $\text{Co}2\text{Mo}10\text{Co}$ est celui qui conduit aux catalyseurs les plus actifs. La performance du catalyseur correspondant ne peut être attribuée qu'à une meilleure dispersion et/ou un meilleur effet promoteur, eux-mêmes reliés à l'absence de contre ions et à la proximité particulière des éléments Co et Mo dans la même entité. En effet, l'entité $\text{Co}2\text{Mo}10\text{Co}$ est conservée à l'étape de séchage.

Sur TiO_2 , le précurseur $\text{Co}2\text{Mo}10\text{Co}$ reste le plus efficace alors que l'utilisation de CoMoP et de HMACo conduit à des catalyseurs de même activité. En effet, dans ce cas, l'absence d'ions étrangers comme l'ammonium est inutile, car sur ce support nous n'avons pas constaté de phénomènes de dissolution et de formation de sels d'ammonium peu solubles. De plus, l'HPA CoMoP n'est pas conservé sur TiO_2 les éléments Mo et Co ne sont donc pas maintenus dans la même entité comme pour le $\text{Co}2\text{Mo}10\text{Co}$. Cet éloignement pourrait conduire à la formation d'une phase Co_9S_8 , comme suggéré par l'EXAFS, et donc à la diminution de l'effet de promotion. Ainsi l'activité des catalyseurs CoMoPT serait ramenée à celle des catalyseurs HMACoT .

Concernant le support ZrO_2 , l'HPA CoMoP est conservé. Les activités des catalyseurs préparés à partir du CoMoP et du $\text{Co}2\text{Mo}10\text{Co}$ sont similaires. L'augmentation de dispersion induite par la conservation de l'HPA $\text{P}2\text{Mo}5$ (présent dans la préparation CoMoP) contrebalance l'augmentation de l'effet de promotion induit par l'utilisation du $\text{Co}2\text{Mo}10\text{Co}$. La plus faible activité constatée avec l'utilisation du précurseur HMACo peut s'expliquer par la plus faible dispersion observée avec ce précurseur : la formation de CoMoO_4 intervient à des teneurs plus faibles en phase active qu'avec les autres précurseurs.

La comparaison des activités obtenues sur catalyseurs supportés sur alumine et TiO_2 d'une part et alumine et ZrO_2 d'autre part, montre que le support alumine est le plus efficace : bien que l'analyse SPX conduise à la même quantité de phase CoMoS sur les supports alumine et TiO_2 , les différences d'activités sont attribuées à une meilleure promotion par le cobalt sur le support alumine (malgré la formation de CoAl_2O_4). La longueur moyenne des feuillettes de MoS_2 , évaluée par METHR, ne semble pas directement corrélable à l'activité.

Il apparaît que le support TiO_2 conduit à des catalyseurs environ 30 % plus actifs que le support ZrO_2 en particulier avec le précurseur $\text{Co}2\text{Mo}10\text{Co}$. L'utilisation de ce support présente donc un intérêt particulier par rapport à ZrO_2 . D'autre part, il est rapporté dans la littérature [3, 12-15] que l'élément titane pourrait être considéré comme un promoteur de la phase MoS_2 . Une étude plus approfondie sur le rôle du titane nous est donc apparue intéressante.

VI Références bibliographiques.

1. Ramirez, J., et al., *Hydrodesulfurization activity and characterization of sulfided molybdenum and cobalt-molybdenum catalysts: comparison of alumina-, silica-alumina- and titania-supported catalysts*. Applied Catalysis, 1989. **52**(3): p. 211-23.
2. Plazenet, G., et al., *Sulfur coverage and structural disorder in γ -alumina-supported MoS₂ crystallites. An in situ EXAFS study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**(2): p. 246-251.
3. Ishihara, A., et al., *Investigation of sulfur behavior on CoMo-based HDS catalysts supported on high surface area TiO₂ by ³⁵S radioisotope tracer method*. Applied Catalysis, A: General, 2005. **292**: p. 50-60.
4. Martin, C., *Catalyseur d'hydrodésulfuration préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson*. 2003, Université des sciences et technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq. p. 171.
5. Gandubert, A.D., et al., *X-ray photoelectron spectroscopy surface quantification of sulfided CoMoP catalysts. Relation between activity and promoted sites. Part II: influence of the sulfidation temperature*. Surface and Interface Analysis, 2006. **38**(4): p. 206-209.
6. Alstrup, I., et al., *A combined x-ray photoelectron and Moessbauer emission spectroscopy study of the state of cobalt in sulfided, supported, and unsupported cobalt-molybdenum catalysts*. Journal of Catalysis, 1982. **77**(2): p. 397-409.
7. van Looij, F., et al., *Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel*. Applied Catalysis, A: General, 1998. **170**(1): p. 1-12.
8. Knudsen, K.G., B.H. Cooper, and H. Topsoe, *Catalyst and process technologies for ultra-low sulfur diesel fuel*. Applied Catalysis, A: General, 1999. **189**(2): p. 205-215.
9. Marcilly, C. and J.P. Franck, *Preparation of catalysts. Part 2: Depositing a metal compound on a support. Impregnation and drying*. Revue de l'Institut Francais du Petrole, 1984. **39**(3): p. 337-64.
10. Spanos, N., I. Georgiadou, and A. Lycourghiotis, *Investigation of rutile, anatase, and industrial titania/water solution interfaces using potentiometric titration and microelectrophoresis*. Journal of Colloid and Interface Science, 1995. **172**(2): p. 374-82.
11. Arrouvel, C., et al., *A density functional theory comparison of anatase (TiO₂)- and γ -Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **232**(1): p. 161-178.
12. Coulier, L., J.A.R. van Veen, and J.W. Niemantsverdriet, *TiO₂-Supported Mo Model Catalysts: Ti as Promoter for Thiophene HDS?* Catalysis Letters, 2002. **79**(1-4): p. 149-155.
13. Ishihara, A., et al., *Investigation of sulfur behavior on Mo-based hydrodesulfurization catalysts supported on high surface area TiO₂ by ³⁵S radioisotope tracer method*. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2005. **48**(1): p. 37-44.
14. Ramirez, J., L. Cedeno, and G. Busca, *The role of titania support in Mo-based hydrodesulfurization catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **184**(1): p. 59-67.
15. Ramirez, J., et al., *The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences*. Catalysis Today, 2004. **98**(1-2): p. 19-30.

Chapitre 5 :

Catalyseurs sur alumine dopés au Ti

et

aluminium du TiO₂

Chapitre 5 : catalyseurs sur alumine dopés au Ti et alumination de TiO₂

I	INTRODUCTION	166
II	CATALYSEURS SUR ALUMINE DOPES AU TI	166
II.A	CATALYSEURS NON PROMUS	166
II.A.1	<i>Catalyseurs préparés à partir du PMo10Ti2</i>	166
II.A.2	<i>Ajout de titane dans la solution d'imprégnation</i>	168
II.A.3	<i>Conclusion</i>	169
II.B	CATALYSEURS PROMUS	169
II.B.1	<i>Titane ajouté dans la solution d'imprégnation</i>	169
II.B.2	<i>Ajout de titane sur les précurseurs oxydes</i>	170
II.B.3	<i>Conclusion</i>	171
II.C	MODIFICATION DU SUPPORT AL ₂ O ₃	171
II.C.1	<i>Caractérisation des supports</i>	171
II.C.2	<i>Dépôt de Co₂Mo₁₀Co sur alumine modifiée.</i>	173
II.C.3	<i>Dépôt de Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ sur alumine modifiée.</i>	174
II.C.4	<i>Conclusion</i>	174
II.D	CONCLUSION SUR L'AJOUT DE TITANE	174
III	MODIFICATION DU SUPPORT TIO₂	175
III.A	INTRODUCTION	175
III.B	ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	175
III.C	SUPPORT A (DEVELOPPES A L'IFP)	175
III.C.1	<i>Mode opératoire</i>	175
III.C.2	<i>RMN de l'Al</i>	176
III.C.3	<i>Caractérisation IR des échantillons séchés.</i>	176
III.C.4	<i>Caractérisation IR des échantillons calcinés.</i>	177
III.D	SUPPORT B	179
III.D.1	<i>Mode opératoire</i>	179
III.D.2	<i>Analyse élémentaire</i>	181
III.D.3	<i>Étude DRX</i>	182
III.D.4	<i>Analyse BET</i>	183
III.D.5	<i>RMN de l'aluminium</i>	184
III.D.6	<i>Étude Raman</i>	186
III.D.7	<i>Spectres IR des supports séchés</i>	186
III.D.8	<i>Spectres IR des supports calcinés</i>	187
III.D.9	<i>Étude SPX</i>	188
III.D.10	<i>Conclusion</i>	189
III.E	CATALYSEURS PREPARES SUR TIO ₂ ALUMINES	190
III.E.1	<i>Caractérisation des précurseurs oxydes par spectroscopie Raman</i>	190
III.E.2	<i>Tests catalytiques</i>	192
III.F	CONCLUSION SUR L'ALUMINATION DE TIO ₂	194
IV	CONCLUSION	194
V	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	195

I Introduction

Pour expliquer les différences d'activités des catalyseurs non promus sur alumine et TiO₂, de nombreux auteurs [1-5] considèrent qu'il y a un effet promoteur du titane. Afin de vérifier si le titane joue un rôle de promoteur comme le joue le cobalt, nous avons préparé des catalyseurs non promus et promus sur alumine en les dopant au titane.

Pour expliquer les différences de conversion obtenues entre les catalyseurs promus sur alumine et sur TiO₂, nous avons recouvert la surface du TiO₂ par de l'alumine. Ainsi, isoler la phase active de la surface du TiO₂ doit nous permettre d'augmenter l'activité des catalyseurs promus sur TiO₂.

Ce chapitre est constitué de deux grandes parties : la première traite des catalyseurs préparés sur alumine et dopés au titane. Le titane a été introduit sous la forme de l'HPA PMo10Ti2. Il a également été ajouté à d'autres étapes de préparation des catalyseurs. Dans la seconde partie, la préparation et la caractérisation d'un TiO₂ aluminé ont été réalisées. Des catalyseurs préparés sur ce nouveau support ont été testés en HDS du thiophène.

II Catalyseurs sur alumine dopés au Ti.

Dans cette partie, nous nous sommes d'abord intéressés aux catalyseurs non promus préparés à partir de l'HPA PMo10Ti2 ainsi qu'à des catalyseurs pour lesquels le titane a été ajouté dans la solution d'imprégnation. La seconde partie traite des catalyseurs promus préparés à partir du sel de cobalt du PMo10Ti2 ainsi que des catalyseurs dopés au titane à d'autres étapes de leur préparation.

II.A Catalyseurs non promus

II.A.1 Catalyseurs préparés à partir du PMo10Ti2

Des catalyseurs ont été préparés à partir de l'HPA PMo10Ti2. Cet HPA est issu de la réaction du H3PMo12 avec l'oxalate de Ti³⁺. Le précurseur oxyde préparé à partir du PMo10Ti2 a été obtenu par imprégnation directe de la solution décrite dans le chapitre 2 pour obtenir une teneur en MoO₃ suffisamment importante (8 % MoO₃). En effet, les sels de cet HPA (sel de tétra méthyl ammonium et de césium) sont très peu solubles dans l'eau, et leur imprégnation à sec aurait conduit à des catalyseurs très peu chargés.

II.A.1.a Caractérisation EXAFS au seuil K du Mo des catalyseurs non promus

Le précurseur oxyde après séchage préparé sur alumine à partir de l'HPA PMo12Ti2 a été caractérisé par EXAFS au seuil K du Mo. Les spectres EXAFS ainsi que les transformées de Fourier du sel de tétra méthyl ammonium du PMo10Ti2 et du PMo10Ti2 déposé sur alumine sont présentés sur les figures ci-dessous.

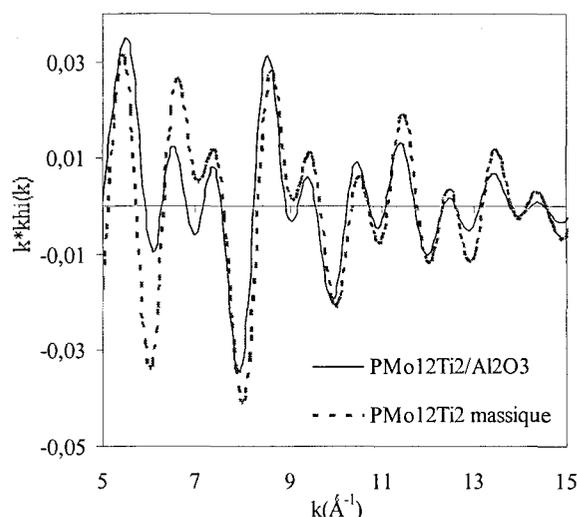


Figure 1. Signaux EXAFS filtrés du sel TMAS (0,92 – 3,65 Å) et du PMo₁₂Ti₂/Al₂O₃ (0,90 – 3,72 Å).

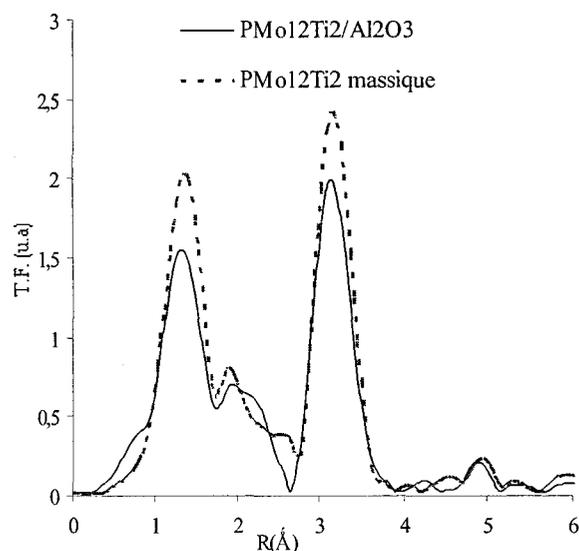


Figure 2. Transformées de Fourier des signaux du TMAS (4,72 – 15,40 Å⁻¹) et du PMo₁₂Ti₂/Al₂O₃ (4,72 – 15,96 Å⁻¹).

Les signaux du composé massif (le sel de tétra méthyl ammonium du PMo₁₀Ti₂) et de l'HPA déposé sont superposables. Bien que la teneur en molybdène soit faible (environ 8 % MoO₃), nous pouvons donc conclure que l'HPA se conserve lorsqu'il est déposé sur l'alumine jusqu'à l'étape de séchage.

II.A.1.b Tests catalytiques

Les catalyseurs préparés à partir du PMo₁₂Ti₂ et du sel de cobalt de cet HPA ont été testés en HDS du thiophène.

Nous nous sommes d'abord intéressé aux catalyseurs non promus. Il nous a paru en effet important de savoir s'il était possible de retrouver sur alumine les effets bénéfiques constatés sur TiO₂. Un HPA de référence du type H₇PMo₁₂ a été préparé en réduisant à quatre électrons du PMo₁₂ par de l'hydrazine. La solution obtenue a été imprégnée sur de l'alumine. Nous préparons ainsi un catalyseur de référence réduit à quatre électrons comme le PMo₁₂Ti₂ ce qui nous permet de nous affranchir dans la comparaison des effets éventuels de la réduction à quatre électrons sur l'activité des catalyseurs.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats catalytiques obtenus avec les catalyseurs non promus testés à 300°C. Les composés réduits à quatre électrons comme le PMo₁₀Ti₂ et le H₇PMo₁₂ ont été calcinés sous N₂ plutôt qu'O₂ pour éviter leur réoxydation.

Tableau II-1. Tests catalytiques des précurseurs à base de titane et des références sans titane testés à 300°C.

Atmosphère de calcination	%MoO ₃	dMo	Précurseur	%Ti	Support	Conversion	Activité ^a
N ₂	8 %	1,7	PMo ₁₂ Ti ₂	1	Al ₂ O ₃	2 %	4,2*10 ⁻²
O ₂	8 %	1,7	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	0	Al ₂ O ₃	2 %	4,2*10 ⁻²
N ₂	8 %	1,7	H ₇ PMo ₁₂ O ₄₀	0	Al ₂ O ₃	2 %	4,2*10 ⁻²
O ₂	4,7 %	2,0	HMA	0	TiO ₂	2 %	6,6*10 ⁻²

^a l'activité est donnée en moles de thiophène converties par mol de Mo et par heure.

Le catalyseur de référence préparé à partir de H₇PMo₁₂ présente une activité catalytique similaire à celle observée avec l'espèce oxydée H₃PMo₁₂. Il n'y a donc pas d'influence nette de la réduction sur l'activité catalytique. L'utilisation de l'HPA PMo₁₀Ti₂ conduit à des catalyseurs aussi actifs que les catalyseurs préparés à partir de la référence H₃PMo₁₂O₄₀ et de la référence H₇PMo₁₂. L'introduction de titane sous cette forme ne conduit pas à des catalyseurs aussi actifs (par mol de Mo) que le catalyseur non promu sur TiO₂.

Les tests ont été réalisés à 350°C afin de bien discriminer les catalyseurs. Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus.

Tableau II-2. Tests catalytiques des précurseurs à base de titane et des références sans titane testés à 350°C.

Atmosphère de calcination	%MoO ₃	dMo	Précurseur	%Ti	Support	Conversion	Activité ^a
O ₂	8 %	1,7	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	0	Al ₂ O ₃	7 %	1,45*10 ⁻¹
N ₂	8 %	1,7	PMo ₁₀ Ti ₂	1	Al ₂ O ₃	6 %	1,24*10 ⁻¹

^a l'activité est donnée en moles de thiophène converties par mol de Mo et par heure.

De la même manière qu'à plus faible température, l'utilisation de l'HPA PMo₁₀Ti₂ ne permet pas d'obtenir un catalyseur plus actif que la référence. Aucun effet de promotion du titane n'est constaté en utilisant l'HPA PMo₁₂Ti₂. Afin de nous assurer qu'il ne s'agit pas d'un cas particulier, nous avons préparé et testé d'autres catalyseurs non promus et dopés au titane.

II.A.2 Ajout de titane dans la solution d'imprégnation

Cette partie recense les tests qui ont été faits sur les catalyseurs préparés par ajout de sulfate de Ti³⁺ dans la solution d'imprégnation.

Le catalyseur présenté dans cette partie a été préparé en imprégnant l'alumine avec la solution contenant H₃PMo₁₂O₄₀ et Ti₂(SO₄)₃. Cette solution est issue de la synthèse présentée dans le chapitre 2 avec le sulfate de Ti³⁺ comme précurseur de titane. La teneur en titane est de 1 % massique. Les résultats des tests catalytiques effectués à 300°C sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-3. Tests catalytiques des précurseurs non promus à base de titane déposés sur alumine.

Atmosphère de calcination	%MoO ₃	dMo	Précurseur	Support	Conversion	Activité
N ₂	7,2 %	1,5	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ +Ti ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ O ₃	2 %	4,6*10 ⁻²
O ₂	8 %	1,7	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	Al ₂ O ₃	2 %	4,2*10 ⁻²
N ₂	8 %	1,7	H ₇ PMo ₁₂ O ₄₀	Al ₂ O ₃	2 %	4,2*10 ⁻²
O ₂	4,7 %	2,0	HMA	TiO ₂	2 %	6,6*10 ⁻²

^a l'activité est donnée en moles de thiophène converties par mol de Mo et par heure.

Les tests catalytiques montrent qu'il n'y a pas d'effet positif à rajouter du titane dans la solution d'imprégnation. De la même manière qu'avec l'HPA PMo₁₀Ti₂, à 300°C, il n'y a pas de différence significative entre les précurseurs. Les catalyseurs ont également été testés à 350°C afin d'exacerber les éventuelles différences activités (cf. tableau ci-dessous). La teneur en titane est également de 1 % massique.

Tableau II-4. Tests catalytiques des précurseurs non promus à base de titane déposés sur alumine.

Atmosphère de calcination	%MoO ₃	dMo	Précurseur	Support	Conversion	Activité
O ₂	8 % ^a	1,7	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	Al ₂ O ₃	7 %	1,45*10 ⁻¹
N ₂	7,2 %	1,7	PMo ₁₂ +Ti ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ O ₃	5 %	1,04*10 ⁻¹

^a l'activité est donnée en moles de thiophène converties par mol de Mo et par heure.

De la même manière qu'à 300°C, nous constatons que le titane ne permet pas d'améliorer l'activité des catalyseurs. Il n'y a donc pas d'effet de promotion du titane.

II.A.3 Conclusion

Les catalyseurs non promus dopés au titane sur alumine présentent des activités similaires à celles des catalyseurs de référence. L'ajout de titane dans la solution d'imprégnation ne permet pas d'augmenter l'activité ce qui suggère l'absence d'effet promoteur aux faibles teneurs en titane (1 % massique en titane).

II.B Catalyseurs promus

Dans cette partie, des catalyseurs du type Ti Mo Co sur alumine ont été préparés. En effet, il convient également de vérifier l'influence du titane sur les catalyseurs promus. La première partie traite de l'ajout de titane dans la solution d'imprégnation. Des catalyseurs ont également été préparés en ajoutant du titane avant le dépôt de la phase oxomolybdénique et après le dépôt de celle-ci.

II.B.1 Titane ajouté dans la solution d'imprégnation

II.B.1.a sel de cobalt du PMo₁₂Ti₂

Des catalyseurs ont été préparés à partir du Co₃/2PMo₁₂ et du Co₃/2PMo₁₀Ti₂, d'une part en imprégnant une solution contenant le Co₃/2PMo₁₂ et d'autre part en imprégnant une solution dans laquelle le Co₃/2PMo₁₂ a réagi avec de l'oxalate de Ti³⁺. Nous avons ainsi obtenu un catalyseur sans titane et un catalyseur préparé à partir du sel de cobalt du PMo₁₀Ti₂. La teneur en titane est d'environ 1 % massique. Ces catalyseurs ont été calcinés sous O₂ et ils ont été ensuite testés en HDS du thiophène. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus.

Tableau II-5. Tests d'HDS du thiophène des catalyseurs promus préparés avec et sans titane.

%MoO ₃	dMo	Précurseur	%Ti	Support	Conversion	Activité ^a
7	1,5	Co ₃ /2PMo ₁₂ O ₄₀	0	Al ₂ O ₃	5	0,12
7	1,5	Co ₃ /2PMo ₁₀ O ₄₀ Ti ₂	1	Al ₂ O ₃	4	0,10

^a l'activité est donnée en moles de thiophène converties par mol de Mo et par heure.

L'utilisation du sel de cobalt de l'HPA PMo₁₀O₄₀Ti₂ ne permet pas d'obtenir des catalyseurs plus actifs. L'ajout d'une faible quantité de titane a plutôt tendance à diminuer l'activité du catalyseur par rapport à la référence sans titane.

II.B.1.b Ajout de titane dans la solution d'imprégnation

D'autres essais d'ajout du titane dans la solution d'imprégnation ont été effectués. Nous avons en particulier étudié l'ajout d'oxalate de Ti⁴⁺ dans une solution d'imprégnation préparée à partir de Co_{7/2}PMo₁₂. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats des tests catalytiques effectués sur les catalyseurs préparés à partir de Co_{7/2}PMo₁₂ et d'un mélange de Co_{7/2}PMo₁₂ et d'oxalate de titane.

Tableau II-6. Tests catalytiques des précurseurs promus

Atmosphère de calcination	%MoO ₃	Précurseur	% Conversion
N ₂	9,4	Co _{7/2} PMo ₁₂	13 %
N ₂	10,4	Co _{7/2} PMo ₁₂ +oxalate de Ti ⁴⁺	8 %

Dans le cas de ces préparations, le titane n'est pas en interaction avec l'HPA Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀. Le titane est simplement présent dans la solution d'imprégnation. Nous constatons que l'ajout de titane conduit à diminuer l'activité des catalyseurs promus plutôt qu'à l'augmenter. Dans ce cas, il y a un effet néfaste du titane sur l'activité des catalyseurs promus.

II.B.2 Ajout de titane sur les précurseurs oxydes

II.B.2.a Préparation des catalyseurs

La figure ci-dessous résume les différentes voies utilisées pour ajouter du titane directement sur les précurseurs oxydes.

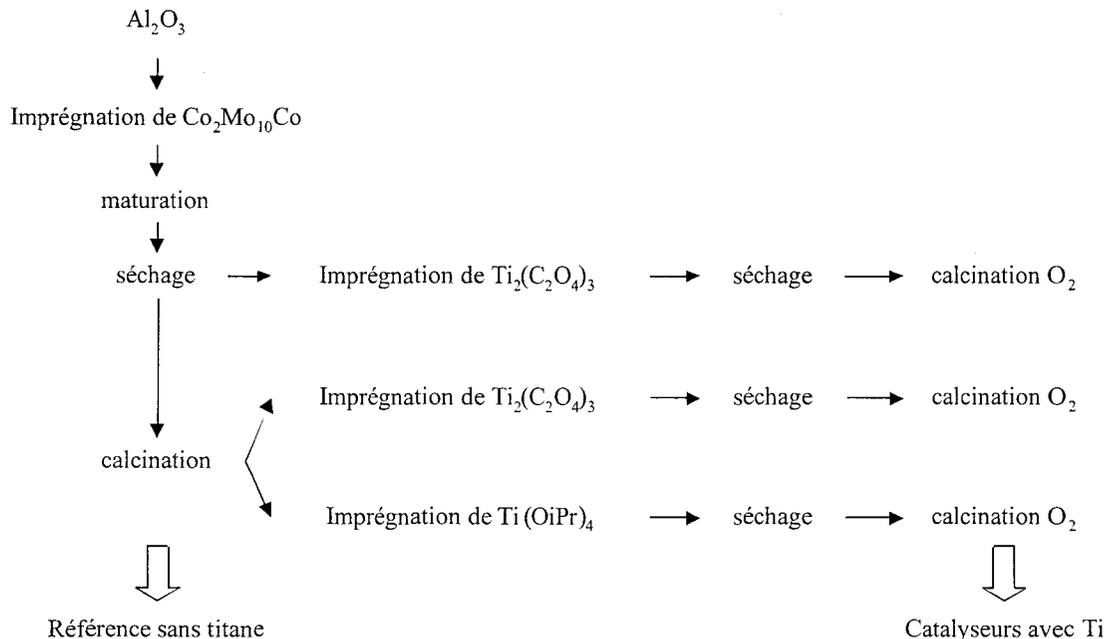


Figure 3. Schéma de l'ajout de titane sur les précurseurs oxydes.

Les précurseurs oxydes issus du Co₂Mo₁₀Co sont ré imprégnés à l'état séché et à l'état calciné. L'oxalate de Ti³⁺ (noté Ti₂(C₂O₄)₃) utilisé est en solution aqueuse et l'isopropylate de Ti (noté Ti(OiPr)₄) est en solution dans l'isopropanol (noté HOiPr). Ces deux précurseurs ont été choisis parce qu'ils sont bien définis en solution : ils ne conduisent pas à la formation d'oligomères de titane.

II.B.2.b Tests catalytiques

Les catalyseurs ré imprégnés avec du titane ont été testés en HDS du thiophène. Les résultats de ces tests sont fournis dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-7. Tests d'HDS du thiophène pour les catalyseurs ré imprégnés avec du Titane.

Précurseur de Ti	%Ti	introduction du Ti à l'étape :	%MoO ₃	Conversion
Ti ₂ (C ₂ O ₄) ₃ /H ₂ O	1 <	séché	16	31
Ti ₂ (C ₂ O ₄) ₃ /H ₂ O	1 <	calciné	16	25
Ti(OiPr) ₄ /HOiPr	2	calciné	17	24
-	0	référence sans Ti	17	35

L'ajout de titane à l'étape de séchage conduit à diminuer faiblement l'activité. Au contraire, s'il est introduit après calcination, la conversion en HDS du thiophène diminue très significativement. Nous confirmons les premiers résultats obtenus sur les catalyseurs Ti Mo Co : le titane a un effet néfaste sur l'activité des catalyseurs promus.

II.B.3 Conclusion

L'ajout de titane sous la forme de l'HPA PMo₁₂Ti₂ ou dans la solution d'imprégnation a un effet négatif sur l'activité des catalyseurs promus. L'ajout de titane sur un précurseur oxyde s'est également montré néfaste pour l'activité des catalyseurs. Vérifions maintenant si l'ajout de titane préalablement au dépôt de la phase active a un effet positif.

II.C Modification du support Al₂O₃.

Quelques essais ont été faits en modifiant le support alumine par ajout de titane. Il s'agit ici de déterminer l'effet du titane sur l'activité des catalyseurs lorsqu'il est déposé préalablement au dépôt de Mo et Co. Comme il avait été montré dans l'étude bibliographique, beaucoup de travaux ont été réalisés sur ce sujet, cependant aucun n'a permis de réellement disperser de l'oxyde de titane sur l'alumine. Notre objectif est ici double : d'une part utiliser un précurseur de titane qui n'a jamais été employé dans les études précédemment citées et d'autre part y déposer des HPA. En effet, les études de la littérature portent sur des préparations conventionnelles à partir de HMA et de nitrate de cobalt.

II.C.1 Caractérisation des supports

La modification du support se fait par imprégnation de ce dernier par une solution d'oxalate de titane préparée au laboratoire (dissolution de l'isopropoxyde de titane dans une solution d'acide oxalique). Il nous est paru plus intéressant de préparer notre oxalate de titane plutôt que d'utiliser le composé commercial. En effet, le composé commercial présente des contre ions ammonium et il est très peu soluble.

L'alumine ainsi imprégnée est ensuite laissée à maturer 2h, puis séchée à 100°C pendant une nuit. Elle est ensuite calcinée sous O₂ à 500°C pendant 4h (montée en

température 50°C/h). La teneur en Ti est d'environ 5 % en masse pour les spectres présentés ensuite. Une alumine modifiée avec 0,5% de titane a également été préparée en utilisant la même méthode.

L'ajout de titane n'a pas modifié significativement les propriétés texturales du support (cf. figure ci-dessous). Le volume poreux et l'aire spécifique n'ont pas varié.

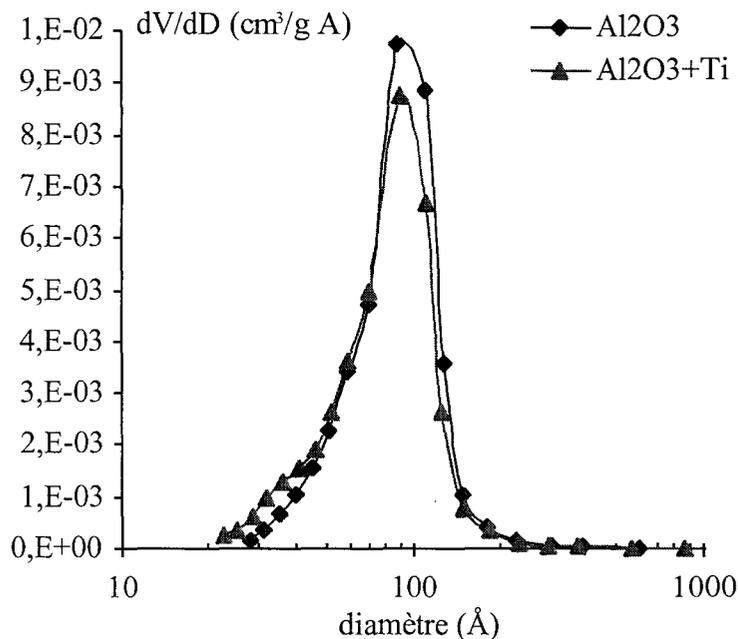


Figure 4. Courbes de distribution du volume des mésopores en fonction de la taille pour les supports alumine et alumine + 5 % en masse de titane.

Les spectres Raman et DRX de l'alumine chargée à 5 % en masse de Ti sont présentés sur les figures ci-dessous.

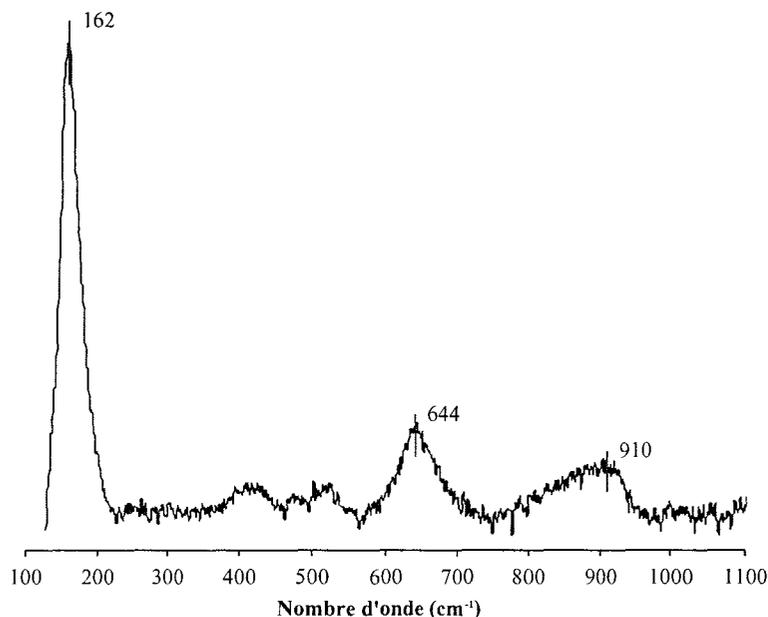


Figure 5. Spectre Raman d'une alumine modifiée par de l'oxalate de Ti⁴⁺ après calcination (teneur en Ti de 5% en masse).

Rappelons que le spectre Raman de notre support alumine ne présente aucune raie, les raies observées à 162 cm⁻¹ et 644 cm⁻¹ sont attribuées au TiO₂. La raie observée à 910 cm⁻¹ est attribuée au verre de la plaque sur laquelle est déposée l'échantillon.

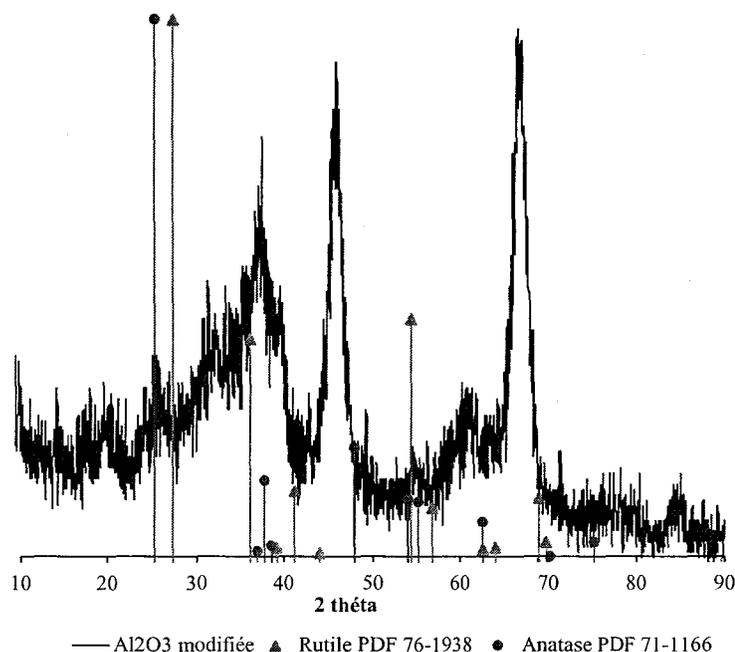


Figure 6. Diagramme DRX sur poudre d'une alumine modifiée par de l'oxalate de Ti⁴⁺ après calcination (teneur en Ti de 5% en masse).

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'alumine modifiée présente essentiellement les raies attribuables à l'alumine. La raie principale de l'anatase à $2\theta = 25^\circ$ de la phase anatase sort à peine du bruit de fond. Même si nous ne pouvons pas exclure des hétérogénéités et la présence de cristallites d'anatase, ce type d'imprégnation permet de relativement bien disperser du titane sur l'alumine. Sur cette alumine modifiée, les HPA Co₂Mo₁₀Co et Co_{7/2}PMo₁₂ ont été déposés.

II.C.2 Dépôt de Co₂Mo₁₀Co sur alumine modifiée.

Le Co₂Mo₁₀Co a été déposé sur une alumine modifiée avec ~5% masse de Ti. Le spectre Raman de ce catalyseur à l'état séché et calciné (sous O₂) est présenté sur la figure ci-dessous. Le Co₂Mo₁₀Co se conserve à l'état séché, et après calcination, nous n'observons pas la formation de cristallites de MoO₃, le spectre Raman étant caractéristique d'une phase polymolybdate bien dispersée.

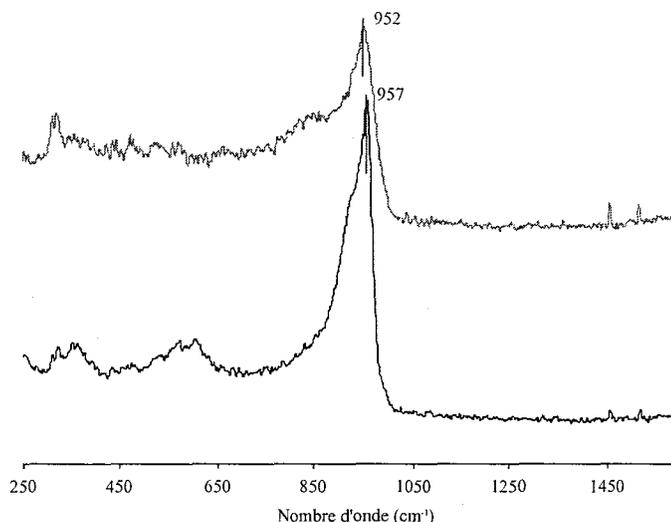


Figure 7. Spectres Raman du catalyseur Co₂Mo₁₀Co/Al₂O₃+Ti à l'état séché et calciné

Les résultats des tests catalytiques en HDS du thiophène sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-8. Résultats des tests pour les catalyseurs sur alumine modifiée.

%MoO ₃	%Ti	Support	Précurseur	% Conversion	Commentaire
12,4%	0 %	Al ₂ O ₃	Co ₂ Mo ₁₀ Co	32 %	
14,6%	5 %	Al ₂ O ₃ + Ti	Co ₂ Mo ₁₀ Co	21 %	Pas de MoO ₃

Bien que l'entité Co₂Mo₁₀Co soit conservée sur ce support modifié, l'activité HDS de ce catalyseur diminue. L'ajout de 5% en masse de titane fait chuter la conversion de 32% à 21% alors que la teneur en MoO₃ passe de 12% à 15% sans qu'il y ait de problème de dispersion (nous n'avons pas constaté la formation de MoO₃ ou de CoMoO₄ à l'état calciné).

II.C.3 Dépôt de Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ sur alumine modifiée.

En raison de sa grande stabilité sur alumine [6], le précurseur Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ a été déposé sur une alumine modifiée avec ~0,5% masse de Ti (la préparation de cet HPA est présentée dans le chapitre 3).

Tableau II-9. Résultats des tests HDS du thiophène pour les catalyseurs à base de Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ sur alumine modifiée.

%MoO ₃	%Ti	Support	Précurseur	% Conversion
9,4%	0 %	Al ₂ O ₃	Co _{7/2} PMo ₁₂ O ₄₀	13 %
9,0%	0,5 %	Al ₂ O ₃ + Ti	Co _{7/2} PMo ₁₂ O ₄₀	13 %

Lorsqu'une faible quantité de titane est introduite sur le support (0,5% en masse de Ti), il n'y a pas de gain d'activité.

II.C.4 Conclusion

L'introduction d'une faible quantité de titane (0,5 % en masse) dans le support à l'aide de notre précurseur ne modifie pas l'activité HDS des catalyseurs. Au contraire, l'introduction d'une grande quantité de titane (5 % en masse) conduit à diminuer l'activité HDS : l'ajout de titane sur le support préalablement au dépôt de la phase active a un effet négatif sur l'activité.

II.D Conclusion sur l'ajout de titane

L'ajout d'une faible quantité de titane (environ 1 % en masse) sur les catalyseurs non promus n'a pas conduit à augmenter significativement l'activité. Les différences d'activité constatées entre les catalyseurs non promus sur alumine et TiO₂ ne proviennent pas d'un effet de promotion du titane mais plutôt d'une différence de dispersion entre les deux supports.

Nous avons introduit du titane sous différentes formes à différentes étapes de la préparation des catalyseurs promus (avant l'imprégnation de la phase Co Mo, pendant, et après). Dans tous les cas, l'activité des catalyseurs s'est trouvée diminuée. Le titane a donc un effet inhibiteur sur l'activité des catalyseurs CoMo/Al₂O₃. Les catalyseurs à base de titane, molybdène et cobalt ne présentent pas de problème de préparation. L'ajout de titane conduit donc à diminuer la promotion Mo – Co plutôt qu'à dégrader la dispersion. Ceci est confirmé par la préparation du catalyseur Co₂Mo₁₀Co sur alumine modifiée : l'HPA est conservé jusqu'à l'étape de séchage comme sur alumine seule et pourtant l'activité chute sans noter de problème de dispersion.

Afin de préparer des catalyseurs plus actifs sur TiO₂, nous avons recouvert le TiO₂ par de l'alumine pour isoler la phase active de la surface de l'oxyde. Nous espérons ainsi augmenter l'effet de promotion Mo – Co sur ce support modifié.

III **Modification du support TiO₂**

III.A Introduction

L'objectif est ici d'isoler la phase active CoMo de la surface du support TiO₂. Il s'agit en effet de vérifier que c'est bien le titane qui limite l'activité des catalyseurs promus sur TiO₂. Nous avons donc d'abord préparé un nouvel oxyde mixte à base de TiO₂ recouvert par de l'alumine. Cet oxyde a ensuite servi de support pour les catalyseurs d'HDS du gazole. Deux méthodes de préparation sont proposées : l'une a été développée à l'IFP et l'autre au laboratoire. Les supports préparés au laboratoire sont nommés supports B par opposition aux supports A.

III.B Étude bibliographique

Il existe un composé industriel constitué de TiO₂ recouvert d'alumine : le Tronox commercialisé par la société Bayer. Ce composé, utilisé comme pigment dans l'industrie du papier et des peintures, a été écarté d'office du fait de sa très faible aire spécifique (15 m²/g) [7].

Il n'y a dans la littérature peu de préparation de TiO₂ recouvert par de l'alumine. Néanmoins, certains auteurs se sont intéressés à ce type de préparation. Kim et al. [8] présentent la préparation d'un TiO₂ recouvert d'hydroxyde d'alumine (Al(OH)₃) à partir d'une solution aqueuse de Al₂(SO₄)₃ et de rutile par une méthode de précipitation homogène en présence d'urée. Les auteurs ne présentant que peu de caractérisations, cette technique n'a pas été retenue.

Zhang et al. [9] préparent des électrodes en déposant du TiO₂ sous la forme de sol gel sur un verre conducteur. Puis ils imprègnent l'électrode obtenue avec un alcoolate d'aluminium : le Al(OBu)₃. Ce type de préparation a été adaptée à l'IFP pour préparer les supports d'hydrotraitement noté A.

Djosic et al. [10] préparent un TiO₂ recouvert d'alumine par peptisation d'un gel de Al(OH)₃ qui est ensuite déposé à la surface de TiO₂ par électrophorèse. Le manque d'expérience au laboratoire dans les techniques d'électrophorèse nous a conduit à écarter ce type de préparation.

Egerton et al. [11] préparent du TiO₂ recouvert d'alumine en faisant précipiter du sulfate d'aluminium sur une suspension de TiO₂ dans l'eau. Ils contrôlent le pH avec des ajouts de polyphosphate de sodium, d'aluminate de sodium et d'hydroxyde de sodium. Ce type de synthèse n'est pas envisageable pour préparer des supports d'hydrotraitement. En effet, la présence de sodium est réhibitoire pour les catalyseurs d'HDS.

N'ayant pas trouvé, dans la littérature, de préparation directement transposable à notre étude, nous avons envisagé deux nouvelles méthodes d'alumination du TiO₂. La première méthode choisie a consisté à greffer un alcoolate d'aluminium sur le TiO₂ (méthode développée à l'IFP). La seconde a consisté à faire réagir le MAO (methylaluminoxane) sur le TiO₂ préalablement activé (méthode développée au laboratoire).

III.C Support A (développés à l'IFP).

III.C.1 Mode opératoire

Les supports préparés à l'IFP ont été préparés à Solaize. Ils sont nommés supports A. Le mode opératoire est le suivant :

Les extrudés ont été activés 4h à 40°C sous 2/4 torr (élimination de l'eau physisorbée). Le tertio-butyl d'Al (Al(OtBu)₃) a été dissous partiellement dans le pentane à température

ambiante, et la solution a été filtrée, avant d'être cannulée dans le schlenk contenant les extrudés préactivés. Le mélange a été laissé ensuite pendant 9h sous agitation à température ambiante. Le surnageant contenant le tertio-butyl d'Al dissous a été éliminé. Deux lots ont été faits à partir des extrudés. L'un des lots a été lavé 7 fois par 30 ml de pentane, l'autre n'a subi aucun lavage. La teneur de l'échantillon lavé est de 8 % en masse d'alumine, il est dénommé 8A_lavé. La teneur de l'échantillon non lavé est de 9 % en masse d'alumine, il est dénommé 9A_nonlavé. Une analyse par microsonde de Castaing a été réalisée sur les supports A. Celle-ci a montré une répartition homogène de l'aluminium dans les extrudés.

Les deux échantillons (lavé et non lavé) ont été séchés 2h sous flux d'Ar, 4h sous vide, puis laissés à l'air 24h pour hydrolyse, avant d'être séchés 3 jours à 140°C en étuve. Les échantillons n'ont pas été calcinés.

Les teneurs en alumine très proches qui sont obtenues sur les deux échantillons montrent que le lavage au pentane n'a qu'une faible influence sur la quantité d'alumine déposée.

III.C.2 RMN de l'Al

Les échantillons ont été analysés en RMN MAS de ²⁷Al. Le spectre obtenu est présenté sur la figure ci-dessous. Les supports ne sont pas calcinés.

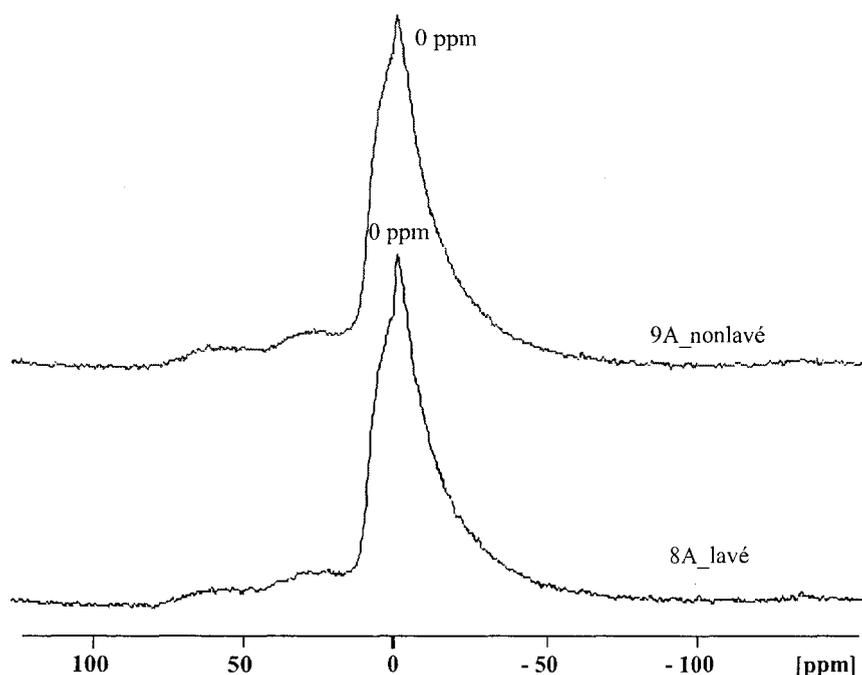


Figure 8. Spectre RMN de l'aluminium sur les supports A non calcinés.

Les spectres RMN de l'aluminium ne montre aucune différence majeure : tous les deux présentent une bande à 0 ppm caractéristique d'un aluminium octaédrique. Le spectre obtenu est différent de celui de l'alumine gamma. En effet, l'alumine gamma présente une bande RMN à 0 et 70 ppm caractéristiques respectivement d'un aluminium en position octaédrique et tétraédrique.

III.C.3 Caractérisation IR des échantillons séchés.

Des pastilles de KBr ont été faites avec les supports A non calciné. Les spectres sont présentés sur la figure ci-dessous.

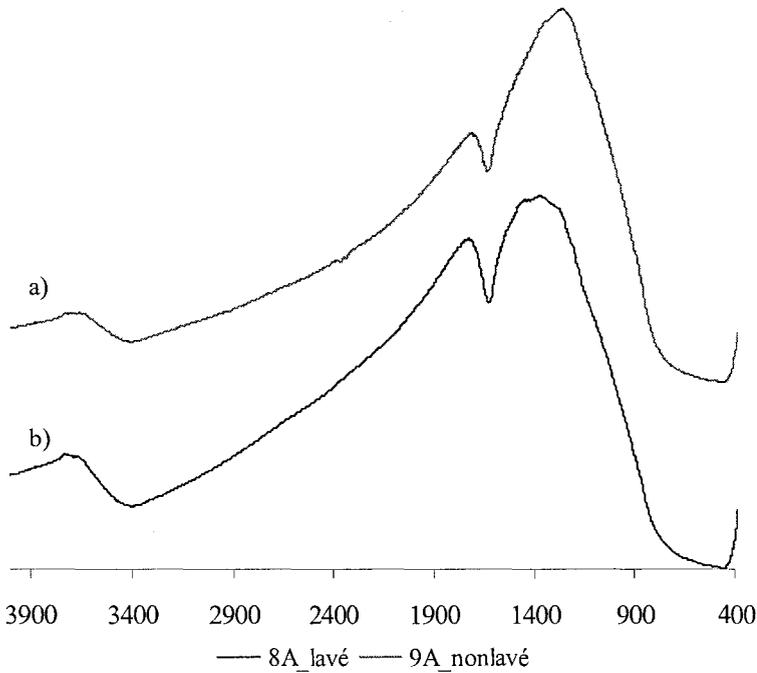


Figure 9. Spectre IR (en transmission) des supports A : a) 9A_nonlavé ; b) 8A_lavé.

Les spectres des supports A ne présentent pas les bandes caractéristiques de la boehmite à 430 cm^{-1} (Al en coordination octaédrique) et dans la zone $1060 - 1080\text{ cm}^{-1}$ (mode de déformation symétrique Al-OH) [10]. Il n'y a donc pas d'hétérogénéités caractéristiques de la formation de paquets de boehmite. Les spectres IR des échantillons calcinés ont également été réalisés.

III.C.4 Caractérisation IR des échantillons calcinés.

La figure ci-dessous présente les spectres IR des échantillons calcinés à 500°C sous O_2 . Sur la figure sont également présentés les spectres des supports non modifiés.

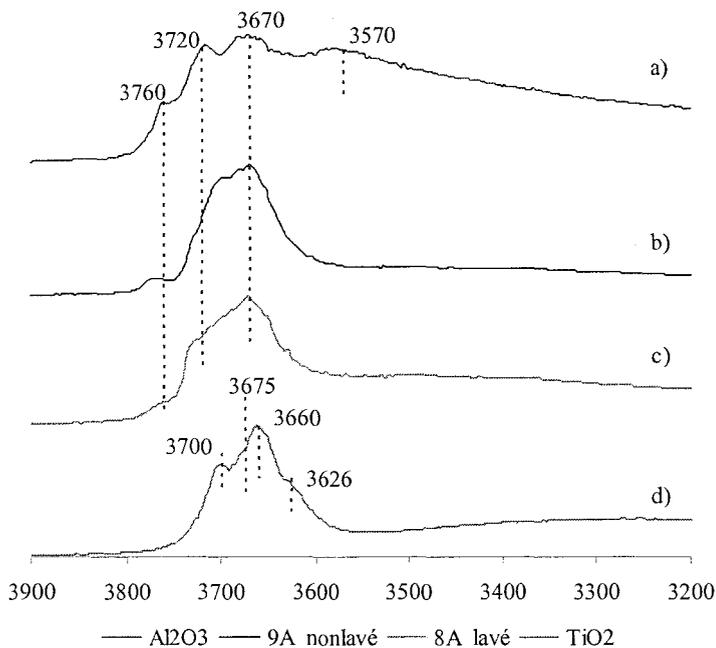


Figure 10. Spectre IR DRIFTS des supports A comparés avec l'alumine et le TiO₂: a) Al₂O₃ ; b) 9A_nonlavé ; c) 8A_lavé ; d) TiO₂. Zoom dans la région des hydroxyles.

Le tableau ci-dessous rassemble les attributions des bandes hydroxyles de l'alumine effectuée à partir des données de la littérature [12, 13]. Les notations des auteurs sont reprises ici : μ_2 -O (resp. μ_3 -O) représente un oxygène deux fois (resp. trois fois) coordiné et Al_{IV} (resp. Al_V, Al_{VI}) représente un atome d'aluminium tétra- (resp. penta-, hexa-) coordiné.

Tableau III-1 Attribution des bandes hydroxyles de l'alumine d'après Digne et al. [12, 13].

Bande (cm ⁻¹)	Site	Surface	Référence : [12, 13]		attribution de Knözinger
			ω_{cal} (cm ⁻¹)	ω_{exp} (cm ⁻¹)	
3760	HO- μ_1 -Al _{VI}	(100)	3777	3760-3780	HO- μ_1 -Al _{IV}
3720	HO- μ_1 -Al _V	(110)	3736	3730-3735	HO- μ_2 -(Al _{VI} , Al _{IV})
3670	HO- μ_2 -Al _V	(110)	3707	3690-3710	HO- μ_3
3570	HO- μ_3 -Al _{VI}	(100)	3589	3590-3650	liaison hydrogène

Il existe un léger décalage entre les bandes obtenues sur notre spectre et les bandes obtenues dans la littérature. Ce décalage peut provenir de la haute température (500°C) à laquelle est faite l'acquisition.

Les attributions des bandes hydroxyles du TiO₂ anatase sont données dans le tableau ci-dessous. Comme pour l'alumine, les notations des auteurs sont reprises [14].

Tableau III-2 Attribution des bandes hydroxyles de TiO₂ d'après Arrouvel et al [14].

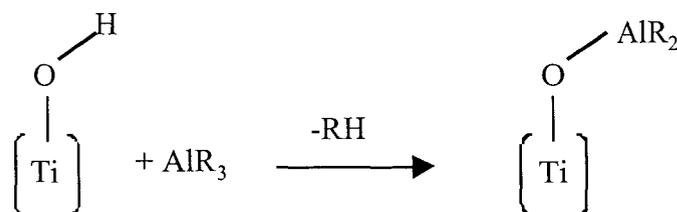
Bande (cm ⁻¹)	Site	Référence [14]		
		Surface	ω_{cal} (cm ⁻¹)	ω_{exp} (cm ⁻¹)
3700	HO- μ_1 -Ti _V	(110)	3728	3725
3675	HO- μ_1 -Ti _{VI}	(101)	3688	3690
3660	H ₂ O- μ_1 -Ti _{VI}	(101)	3665	3620-3680
3626	H ₂ O- μ_1 -Ti _{VI}	(101)	3646	
2900-3400	H ₂ O- μ_1 -Ti _V	(101)	2950-3253	3300

Pour les supports A, il n'y a pas de différence majeure que le support soit lavé ou non. Sur ces nouveaux supports, une bande apparaît à 3760 cm⁻¹ qui n'est pas présente sur le TiO₂. D'autre part, la bande présente à 3660 cm⁻¹ sur TiO₂ glisse à 3670 sur les supports A. Nous observons donc une modification des bandes caractéristiques des groupements hydroxydes de la surface. Ces modifications permettent de conclure qu'il y a bien un greffage d'alumine sur le support.

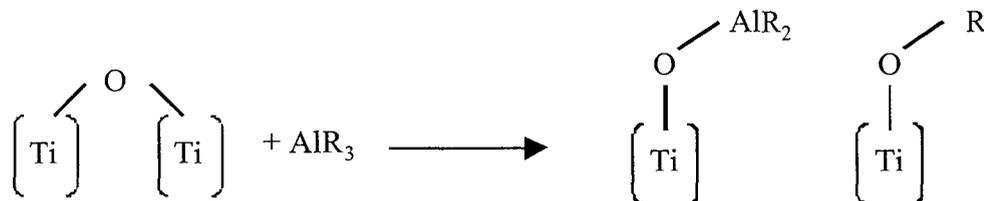
III.D Support B

III.D.1 Mode opératoire

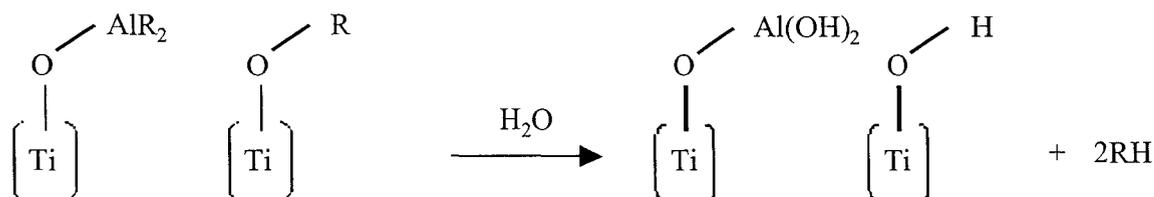
Le support TiO₂ utilisé dans cette étude a été broyé afin d'éviter les problèmes liés à la diffusion des espèces dans les extrudés. L'alumination du TiO₂ a été faite en faisant réagir un dérivé organoaluminique (AlR₃) avec le support activé sous vide. La réaction de ces dérivés avec le support doit conduire à la formation de ponts Ti-O-Al par simple protonolyse de liaison aluminium-carbone, pour aboutir à des entités bis-alkyle (classique) :



Il est également envisageable d'ouvrir les ponts Ti-O-Ti pour aboutir à la formation concomitante d'organoaluminiques supportés (liés de façon covalente avec la surface) et d'alkyles de titane:

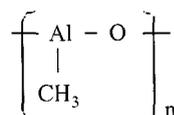


L'hydrolyse contrôlée (modérée pour éviter la lixiviation, en absence d'O₂ pour éviter l'oxydation des alkyles en alcoolates) de ces espèces aboutit à la formation d'hydroxyles:



Les premiers essais faits avec un alkyl aluminium laissent penser que ce type de réactif est trop puissant pour la réaction considérée. En effet, la réaction de l'alkyl aluminium sur le TiO₂ en suspension dans le toluène a fait passer le mélange du jaune au gris sombre, suggérant qu'il y ait réduction partielle du titane.

Un autre réactif a été choisi : le « méthyl aluminium oxyde » (noté MAO). La structure du MAO est du type :



Le mode opératoire développé suit les étapes décrites sur le schéma suivant.

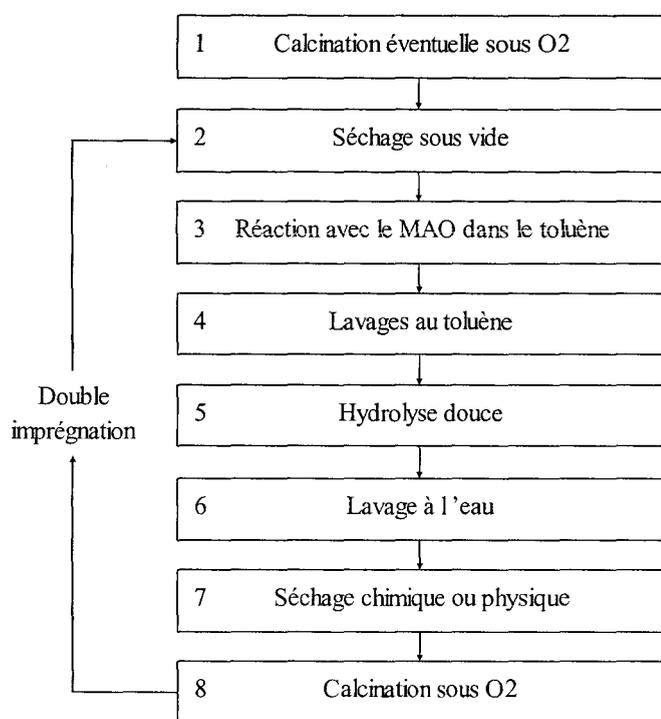


Figure 11. Schéma du mode opératoire utilisé pour préparer les supports B.

- 1) La première étape consiste en une calcination sous O₂ à 500°C pendant 4h. En effet, nous avons montré la présence d'impuretés sur le support TiO₂ (cf. chapitre 3). Ces impuretés ont été éliminées par la calcination sous O₂. La précalcination a donc été réalisée afin d'éliminer les impuretés.
- 2) Tous les échantillons sont ensuite séchés sous vide secondaire pendant une nuit. La présence d'eau physisorbée dans le support conduirait en effet à hydrolyser le MAO avant qu'il ne réagisse avec les hydroxyles de surface. Nous n'aurions alors pas un recouvrement de la surface de TiO₂ mais plutôt une précipitation d'alumine dans la porosité.
- 3) La réaction est effectuée dans du toluène fraîchement distillé. L'addition est réalisée lentement dans des schlenks à l'abri de l'air.
- 4) La suspension est filtrée sur un verre fritté et lavé plusieurs fois afin d'éliminer les excès de MAO n'ayant pas réagis. Ces opérations sont réalisées à l'abri de l'air.
- 5) L'hydrolyse est réalisée pendant une nuit en ajoutant un excès d'eau dans la suspension.
- 6) Le mélange biphasique est ensuite lavé avec un large excès d'eau afin d'éliminer le toluène et il est filtré. Une poudre humide est alors obtenue.
- 7) Deux méthodes ont été envisagées afin de sécher la poudre obtenue. Des échantillons ont été séchés à l'étuve ou à l'évaporateur rotatif, d'autres ont été séchés par l'acétone puis le diéthyl éther. Nous avons testé ces deux méthodes de préparation afin de déterminer celle qui est la plus adaptée.
- 8) La dernière étape consistant en une calcination sous O₂ afin d'éliminer les d'impuretés qui peuvent être présente (toluène résiduel etc.).

Un des échantillons a été imprégné deux fois : après l'étape 8), il a été séché sous vide puis du MAO a été une nouvelle fois additionné.

Il est possible de classer les échantillons en plusieurs familles selon leur mode de préparation. Les échantillons de la première catégorie ont été préparés avec du MAO commercial à 10 % massique dans le toluène. Il est possible que pour ces préparations l'alkyl aluminium présent dans le milieu entre en compétition avec le MAO pour le greffage sur le

TiO₂. Ces échantillons sont notés xBs1 (respectivement xBc1) lorsqu'ils sont séchés (respectivement calcinés) avec x le pourcentage massique en Al₂O₃. Par opposition à la lettre A qui indique que les échantillons ont été préparés à l'aide d'un alcoolate d'aluminium, la lettre B désigne les échantillons préparés à l'aide d'un alkyl aluminium.

Les échantillons de la deuxième catégorie ont été préparés avec du MAO séché. Le greffage a eu lieu à la suite d'un prétraitement à 150°C. Ces échantillons sont notés xBs2 ou xBc2. Les échantillons 27Bs2 et 27Bc2 sont issus d'une réimprégnation qui a été réalisée sur l'échantillon 13Bc2. Les échantillons de la dernière catégorie ont subi un prétraitement à 300°C au minimum avant que le greffage ait eu lieu. De la même manière, ils sont notés xBs3 ou xBc3. Le tableau ci-dessous résume les conditions opératoires utilisées pour préparer les différents supports.

Tableau III-3. Résumé des différentes préparations.

Nom	calcination	séchage	Température réaction	réactif	lavage toluène	séchage	calcination
14Bs1	aucune	vide 150°C nuit	TA	MAO 10% / toluène	non	60°C nuit	-
9Bs1	aucune	vide 150°C nuit	-20°C	"	oui	100°C nuit	-
13Bs2	aucune	vide 150°C nuit	-20°C	MAO séché	oui	évaporateur rotatif	
27Bs2-1 27Bs2-2 27Bc2-1 27Bc2-2	aucune	vide 150°C nuit	0°C	"	oui	- 120°C nuit 120°C -	- 500°C/vidé nuit 500°C/vidé nuit
13Bs3 13Bc3	aucune	vide 300°C nuit	TA	"	oui	évaporateur rotatif	- 500°C/O ₂ nuit
6Bs3-1 6Bs3-2 6Bc3	aucune	vide 400°C nuit	TA	"	oui	60°C étuve chimique	500°C/O ₂ nuit
10Bs3 10Bc3	500°C/ O ₂ /4h	vide 400°C nuit	TA	"	oui	chimique	- 500°C/O ₂ nuit
9Bs3 9Bc3	500°C/ O ₂ /4h	vide 400°C nuit	TA	"	oui	chimique	- 500°C/O ₂ nuit

III.D.2 Analyse élémentaire

À la suite des analyses élémentaires, il est possible de déterminer un rendement en aluminium déposé. La masse molaire du MAO est prise égale à 58,02 g/mol. La réaction modèle (rendement 100%) considérée est celle où tout le MAO réagit pour former du Al₂O₃. Il ne s'agit pas réellement d'un rendement au sens chimique, mais plutôt d'un paramètre permettant de comparer les différentes méthodes de préparation. Nous pouvons ainsi évaluer la quantité d'alumine déposée dans chaque cas sur les supports.

Tableau III-4. Récapitulatif des résultats des analyses élémentaires.

échantillon	% massique Al	% massique Al ₂ O ₃	Rendement %
14Bs1	3,64	13,8	92
9Bs1	2,45	9,3	62
13Bs2	3,49	13,2	85
27Bc2	7,22	27,3	94
13Bs3	3,38	12,8	90
13Bc3	3,51	13,3	93
6Bs3	1,47	5,6	87
6Bc3	1,59	6,0	94
10Bc3	2,60	9,8	82
10Bc3	2,48	9,4	89

L'échantillon 14Bs1 n'est pas lavé, l'excès de MAO n'est donc pas éliminé ce qui explique le rendement plus élevé que celui de 9Bs1. Les échantillons 13Bs2 et 27Bc2 présentent un meilleur rendement que l'échantillon 9Bs1 malgré les lavages. Le MAO séché est donc plus efficace que le MAO en solution dans le toluène (la solution commerciale de MAO à 10 % dans le toluène contient du méthyl aluminium qui peut entrer en compétition avec le MAO). D'autre part, ce tableau montre que le greffage à haute température permet de greffer plus de MAO comme le montre la comparaison des échantillons 13Bs2 et 27Bc2. La calcination faite au passage de 6Bs3 à 6Bc3 augmente artificiellement le rendement : en éliminant l'eau et les impuretés au cours de la calcination, on augmente la part relative d'aluminium dans le solide.

III.D.3 Étude DRX

Les échantillons les plus chargés ont été caractérisés en DRX sur poudre. Les diffractogrammes sont reportés sur la figure ci-dessous. Les spectres DRX sont parfaitement similaires à celui du TiO₂. Même à forte teneur, nous n'observons pas de pics caractéristiques d'une alumine.

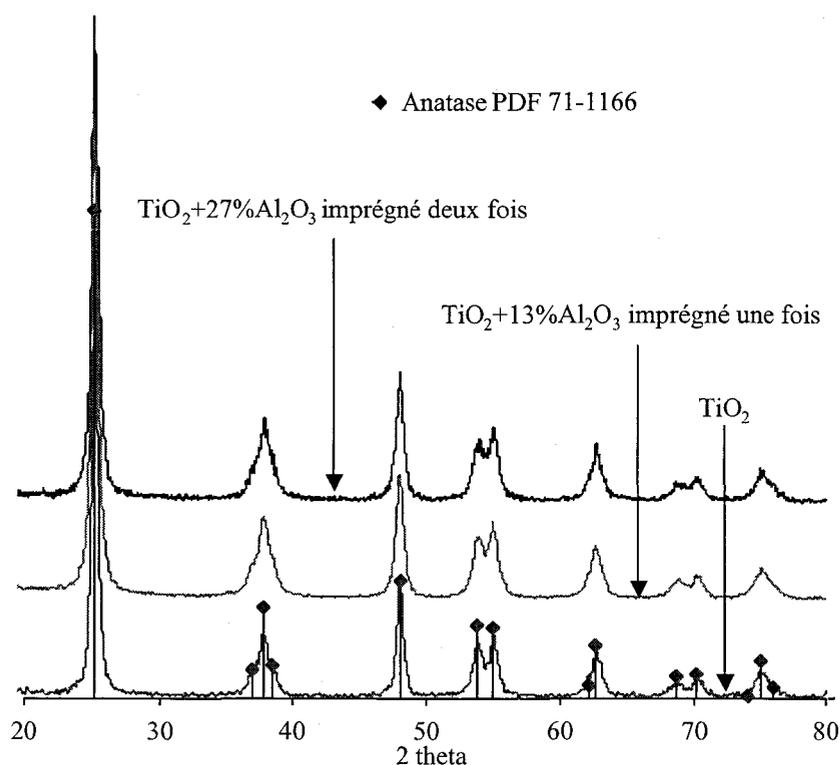


Figure 12. DRX sur poudre des échantillons préparés par la méthode B : échantillons les plus chargés en alumine.

III.D.4 Analyse BET

Les analyses BET ont été réalisées sur les différents échantillons. La figure ci-dessous résume les résultats obtenus.

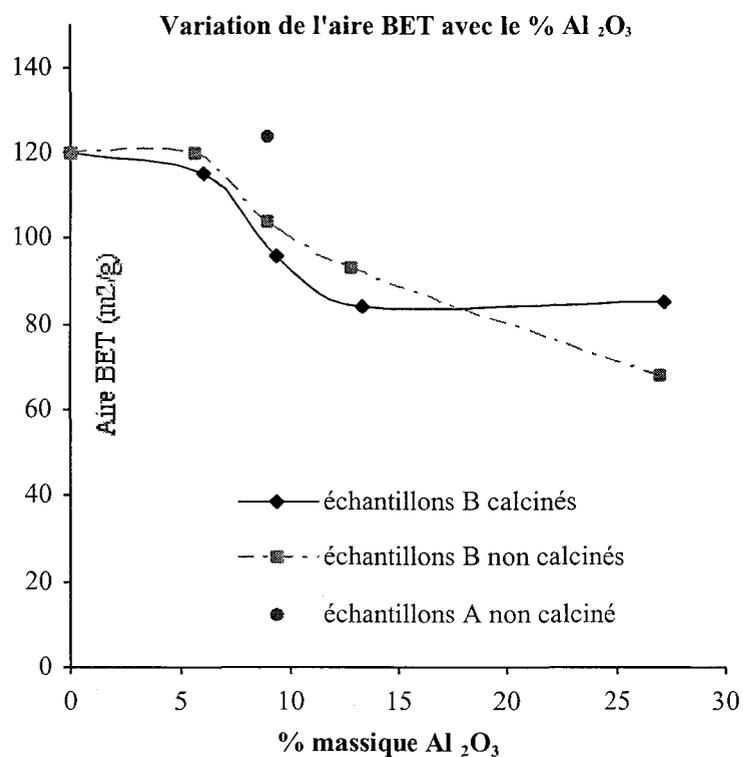


Figure 13. Variation de l'aire BET en fonction du pourcentage massique en Al₂O₃.

Le support A présente une aire spécifique plus importante que les supports B. En effet, le greffage d'alcoolate conduit à un recouvrement d'entités isolées d'aluminium plutôt qu'à un revêtement. L'aire spécifique ne varie donc que peu lorsque l'aluminium est greffé.

Nous observons pour les échantillons B la diminution de la surface spécifique lorsque la teneur en Al₂O₃ augmente que les échantillons soient calcinés ou non. À faible teneur en alumine, il n'y a pas de diminution significative de l'aire spécifique. Nous constatons que la calcination conduit à sensiblement diminuer l'aire spécifique. Il y a donc probablement une restructuration d'alumine déposée à la surface au cours de la calcination qui induit cette légère baisse de l'aire spécifique. Si la surface spécifique diminue lorsque la teneur en alumine augmente, c'est probablement du fait du revêtement de la surface de TiO₂ par une couche d'alumine. En effet, si nous formions des paquets d'alumine plutôt qu'un revêtement, ces derniers augmenteraient la surface spécifique. Le support se comporterait alors comme le mélange mécanique du TiO₂ et de l'alumine, et la surface spécifique augmenterait.

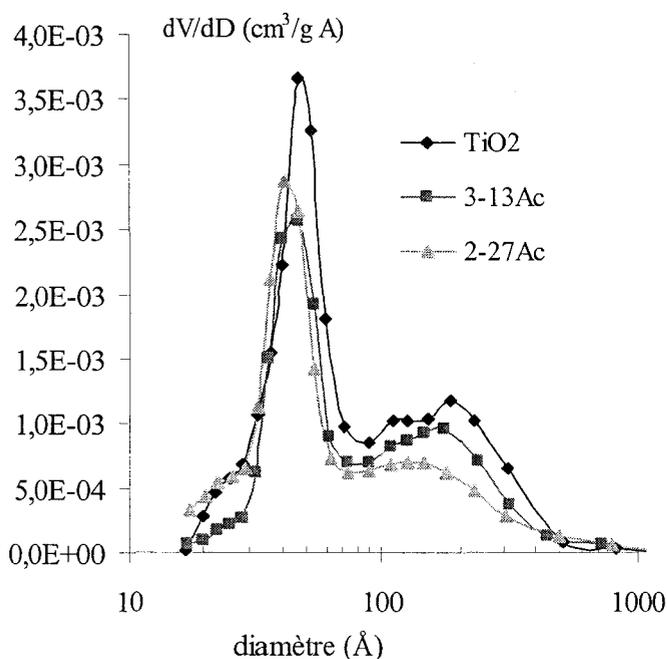


Figure 14. Courbes de distribution du volume des mésopores en fonction de la taille pour les échantillons 13Bc3 et 27Bc2.

Nous constatons qu'il y a une diminution du volume poreux lorsque la teneur en aluminium augmente. La méthode de préparation développée au laboratoire conduit à diminuer l'espace disponible dans la porosité : il y a donc bien revêtement du TiO₂ par de l'aluminium plutôt que formation de paquets d'alumine.

III.D.5 RMN de l'aluminium

III.D.5.a Influence du séchage

La figure ci-dessous représente les spectres en RMN de l'aluminium pour l'échantillon 6Bs3 chargé à 6 % massique en Al₂O₃.

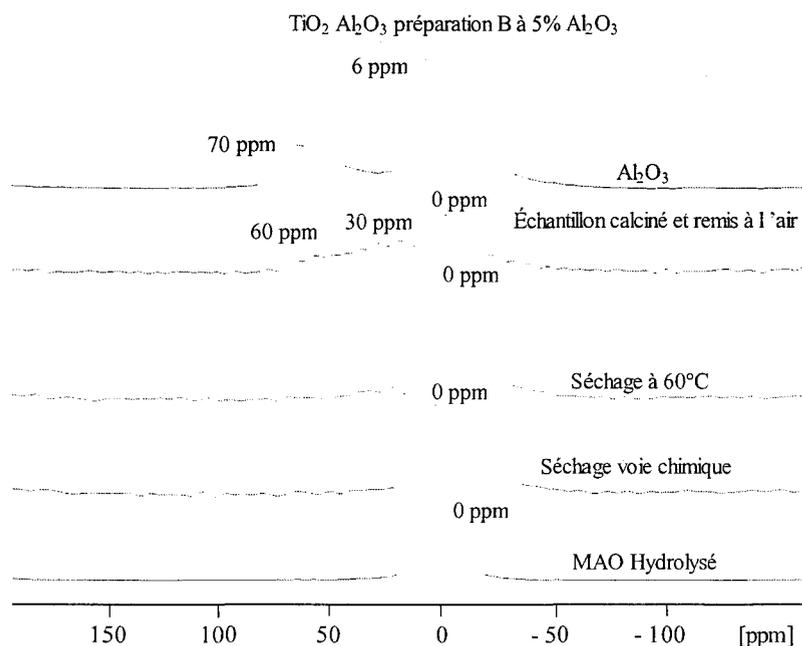


Figure 15. Spectre RMN de l'aluminium pour l'échantillon 6Bs3 à différentes étapes de préparation.

Le séchage par voie chimique (séchage à l'acétone puis à l'éther) conduit à un spectre quasi identique à celui qui est obtenu pour l'échantillon séché à 60°C à l'étuve. Le mode de séchage a donc peu d'influence sur la structure de l'alumine déposée : les échantillons séchés présentent une bande à 0 ppm caractéristique de l'aluminium octaédrique [15]. L'échantillon calciné présente trois bandes à 0, 30 et 60 ppm. Les bandes à 0 et 60 ppm sont caractéristiques respectivement de l'aluminium octaédrique et tétraédrique. La bande à 30 ppm correspond à de l'alumine amorphe ou selon certains auteurs à de l'aluminium « penta coordiné » [16].

III.D.5.b Influence de la calcination

La figure ci-dessous représente les spectres obtenus pour l'échantillon 3-10A chargé à 10 % en Al₂O₃.

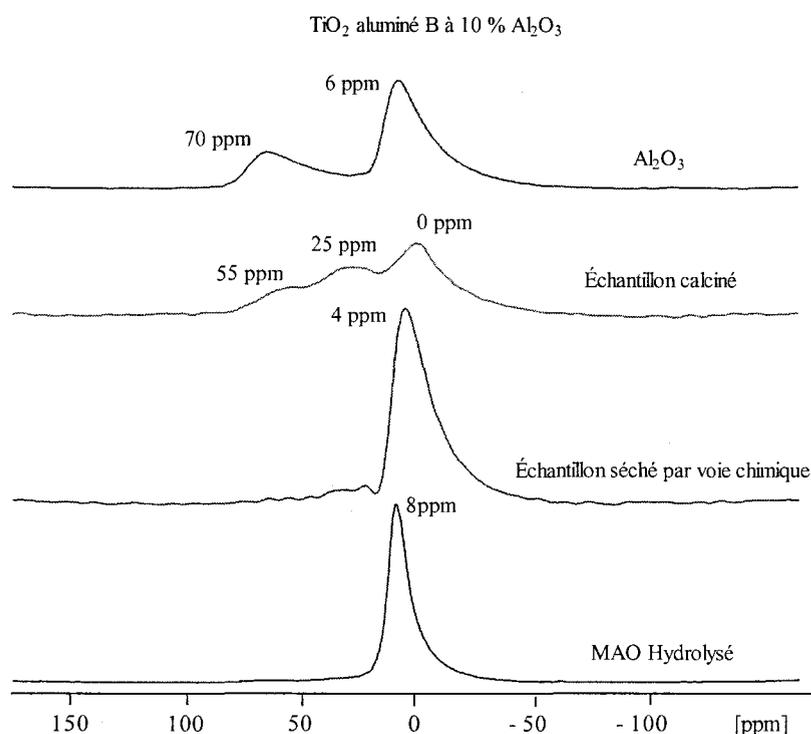


Figure 16. Spectre RMN de l'aluminium pour l'échantillon 10B3 à différentes étapes de préparation.

Comme pour l'échantillon précédent, la calcination modifie la structure de l'alumine déposée : à l'étape de séchage, seule une bande correspondant à l'aluminium octaédrique est présente à 0 ppm. Après calcination, trois bandes sont présentes à 0, 30 et 60 ppm correspondant respectivement à de l'aluminium octaédrique, une phase amorphe (aluminium penta coordiné) et de l'aluminium octaédrique. Le spectre de l'échantillon calciné reste néanmoins différent de celui de l'alumine : ce dernier ne présente pas de bande correspondant à de l'alumine amorphe. Cette dernière remarque tend à prouver qu'il y a formation d'un revêtement d'alumine plutôt que d'amas d'alumine pour les supports faiblement chargés en alumine.

III.D.6 Étude Raman

Les spectres Raman des supports séchés et calcinés B ne sont pas présentés : en effet seules les bandes du TiO₂ apparaissent, aucune autre bande n'est visible.

III.D.7 Spectres IR des supports séchés

Des spectres IR des supports séchés sont présentés sur la figure ci-dessous. Il s'agit de vérifier s'il y a formation de Boehmite (bande caractéristique à 1070 cm⁻¹).

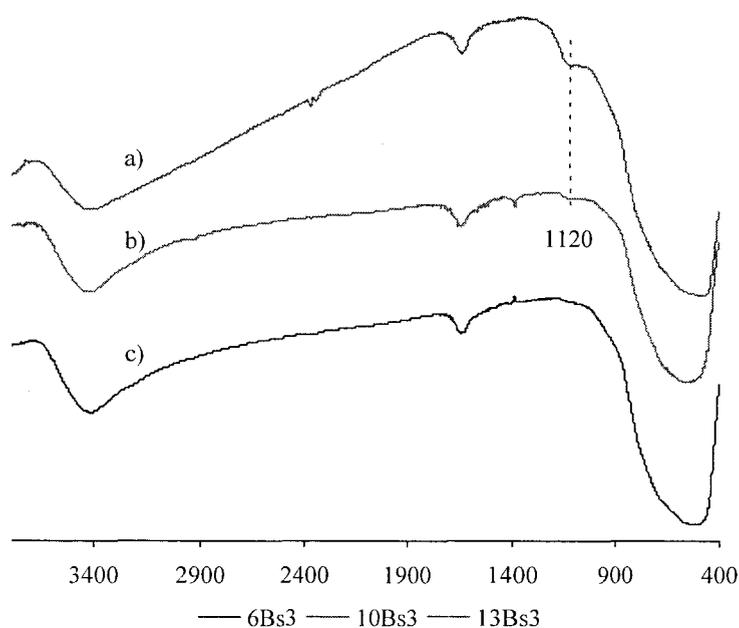


Figure 17. Spectre IR des supports B séchés : a) 6Bs3 ; b) 10Bs3 ; c) 13Bs3.

La présence de Boehmite n'est pas mise en évidence : il n'y a pas de bande fine et bien définie à 1070 cm⁻¹. À faible teneur, le spectre IR ne présente aucune bande caractéristique de l'alumine 0 ppm (spectre c). À plus forte teneur (10 % Al₂O₃ et plus), nous constatons la présence d'une bande large et mal définie à 1120 cm⁻¹. Les échantillons les plus chargés en alumine ont également été analysés par spectroscopie IR. Les spectres sont présentés sur la figure ci-dessous.

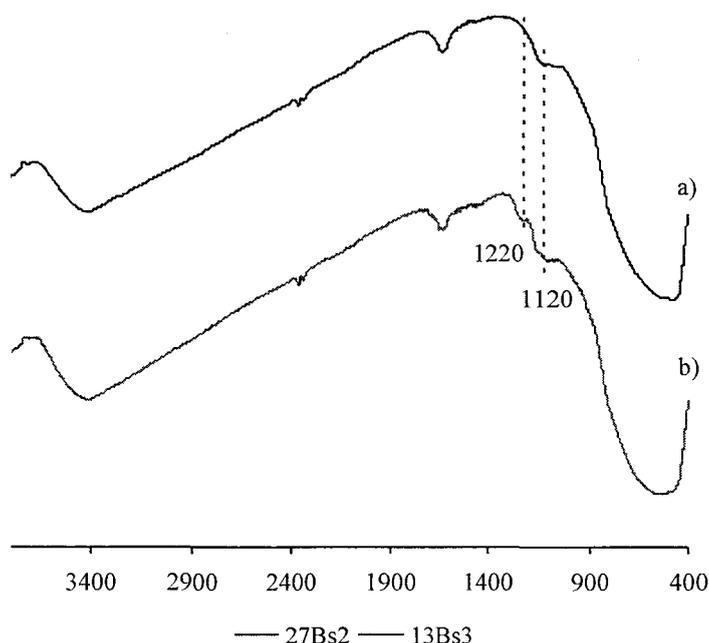


Figure 18. Spectres IR obtenus pour les échantillons les plus chargés en alumine : a) 13Bs3 (27 % massique en Al₂O₃) ; b) 27Bs2 (27 % massique en Al₂O₃).

Le spectre obtenu pour le support le plus chargé en alumine présente des bandes larges et mal définies à 1220 et 1120 cm⁻¹. Le deuxième échantillon plus chargé présente une bande large à 1120 cm⁻¹. L'absence de bande fine à 1070 cm⁻¹ prouve qu'il n'y a pas formation de Boehmite. Il semble donc qu'il y ait formation d'un revêtement d'alumine plutôt que de paquets de Boehmite. Les autres supports ont également été analysés en spectroscopie IR.

III.D.8 Spectres IR des supports calcinés.

Les supports ont été analysés par IR après calcination à 500°C sous O₂. Les spectres obtenus pour les supports les plus faiblement chargés et comparés avec les supports TiO₂ et Al₂O₃ sont présentés sur la figure ci-dessous.

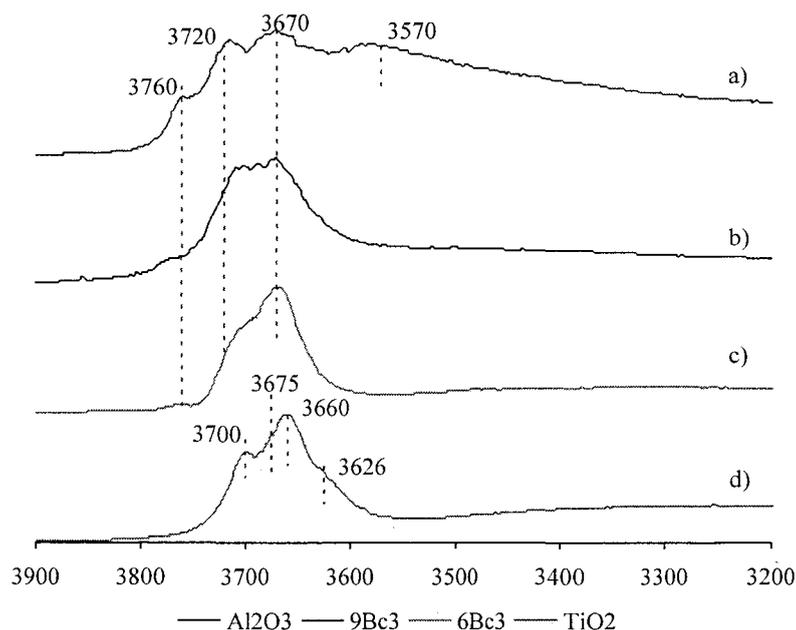


Figure 19. Spectres IR des échantillons calcinés : a) Al₂O₃ ; b) 9Bc3 ; c) 6Bc3 ; d) TiO₂. Zoom dans la région des hydroxyles.

À faible teneur (6 % Al₂O₃), nous observons une faible modification des bandes hydroxyles de l'échantillon 6Bc3 (spectre c). Il y a néanmoins apparition d'une faible bande similaire à celle observée sur alumine vers 3760 cm⁻¹. À plus forte teneur (9 % Al₂O₃), nous constatons une modification significative des bandes des hydroxyles de surface. Cette modification laisse penser qu'il y a eu un recouvrement de la surface. Les échantillons les plus chargés ont également été caractérisés. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

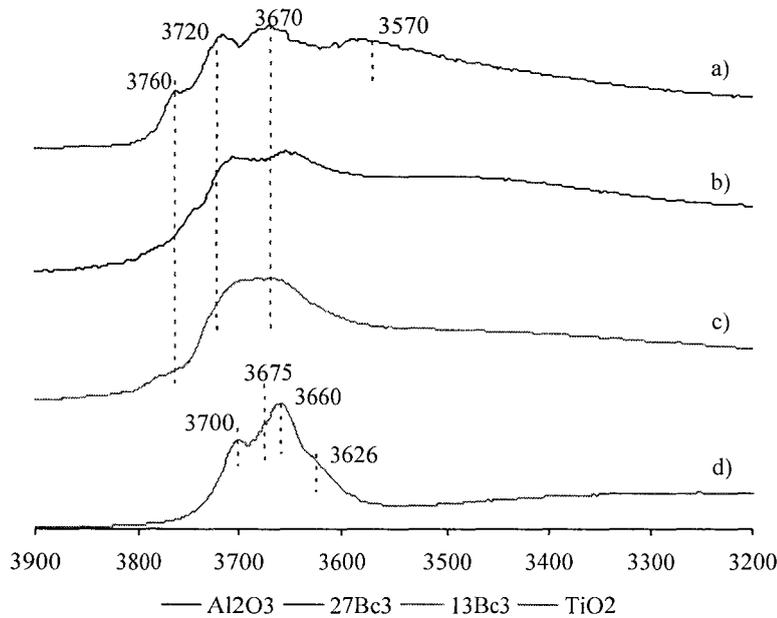


Figure 20. Spectres IR des échantillons les plus chargés : a) Al₂O₃; b) 27Bc3 ; c) 13Bc3 ; d) TiO₂. Zoom dans la région des hydroxyles.

Nous constatons que plus la teneur augmente plus la modification des bandes des hydroxyles est importante : à 27 % Al₂O₃ la région des hydroxyles est très similaire à celle de l'alumine. Ces spectres montrent donc qu'il y a formation d'une couche d'alumine à la surface du TiO₂ plutôt que des amas.

III.D.9 Étude SPX

Les échantillons ont été caractérisés par SPX. La représentation des intensités des pics Al_{2p}/Ti_{2p} en fonction du rapport nominal (n Al/ n Ti) est présentée sur la figure ci-dessous. Le modèle de bonne dispersion de Kerkhof et Moulijn a également été représenté sur le graphique par une droite en traits pleins [17].

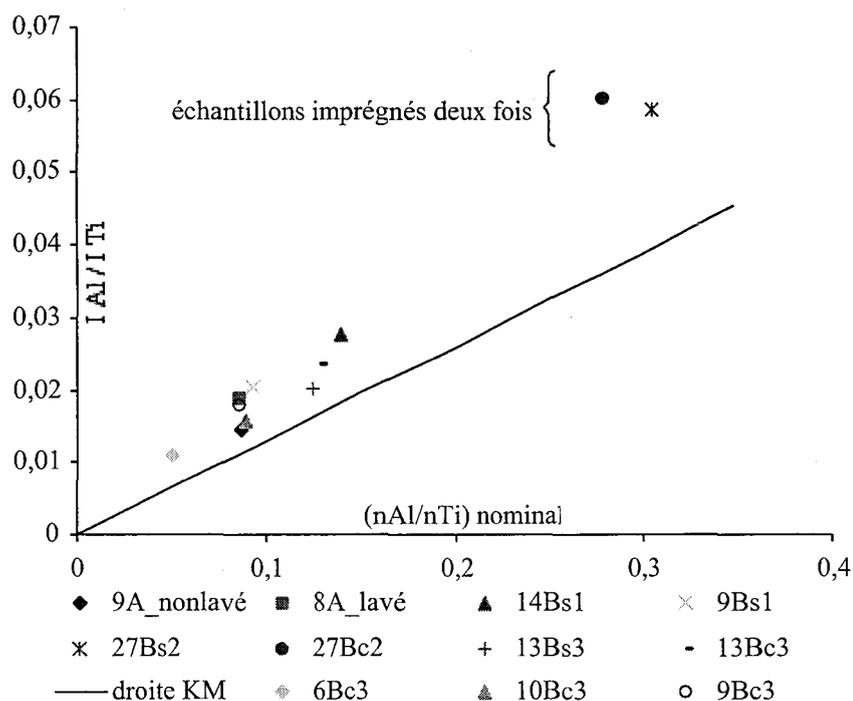


Figure 21. Étude XPS de la dispersion de l'aluminium sur le TiO₂ à différentes teneurs en alumine.

Tous les échantillons sont au-dessus de la droite de Kerkhof et Moulijn. Les échantillons se disposent pratiquement sur une droite. Les différentes méthodes de préparation ne se séparent pas distinctement. Nous pouvons donc considérer qu'il y a une répartition homogène de l'alumine à la surface du TiO₂.

III.D.10 Conclusion

Concernant le support B, toutes les techniques de caractérisation utilisées indiquent que l'alumination du TiO₂ a été effectuée de façon uniforme et ceci pour une teneur en aluminium allant jusqu'à 27 % en masse d'Al₂O₃. De la même façon, pour le support A, le greffage d'aluminium a été mis en évidence pour des teneurs d'environ 9 % en masse d'Al₂O₃.

III.E Catalyseurs préparés sur TiO₂ aluminés

Des catalyseurs ont été préparés en imprégnant ces supports avec deux précurseurs : le Co₂Mo₁₀Co et le HMA + Co(NO₃)₂. Tous les catalyseurs ont une teneur d'environ 9 % MoO₃ et un rapport Co/Mo = 0,5. Afin de vérifier s'il était possible de conserver l'HPA Co₂Mo₁₀Co sur ces nouveaux supports, les précurseurs oxydes ont été caractérisés par spectroscopie Raman.

III.E.1 Caractérisation des précurseurs oxydes par spectroscopie Raman

III.E.1.a Supports IFP

Les précurseurs oxydes préparés sur les supports TiO₂ modifiés à l'IFP ont été caractérisés à l'étape de séchage par spectroscopie Raman. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

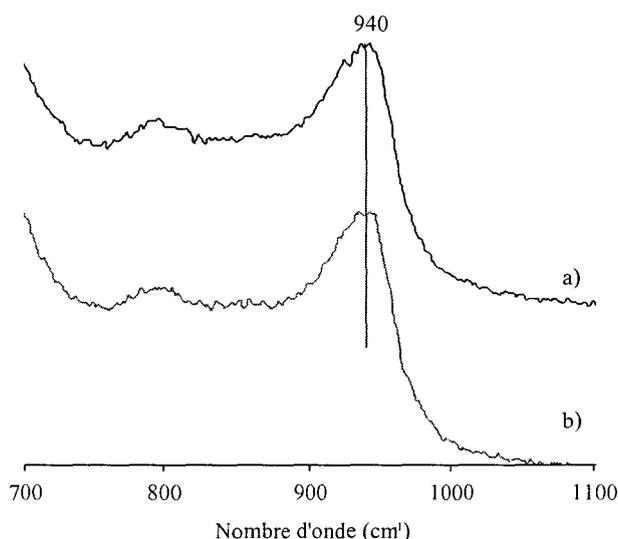


Figure 22. Spectres Raman des précurseurs oxydes 9Co₂Mo₁₀Co/TiO₂ + Al₂O₃ A à l'étape de séchage : a) support 9A_nonlavé (9% Al₂O₃) ; b) support 8A_lavé (8% Al₂O₃).

La raie caractéristique du Co₂Mo₁₀Co à 957 cm⁻¹ n'est pas observée et les spectres Raman présentent la raie caractéristique d'une phase polymolybdate bien dispersée à 940 cm⁻¹. Il y a donc destruction de l'entité sur ces nouveaux supports tout comme cela avait été observé pour le TiO₂ non modifié. Les échantillons ont également été caractérisés après calcination. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

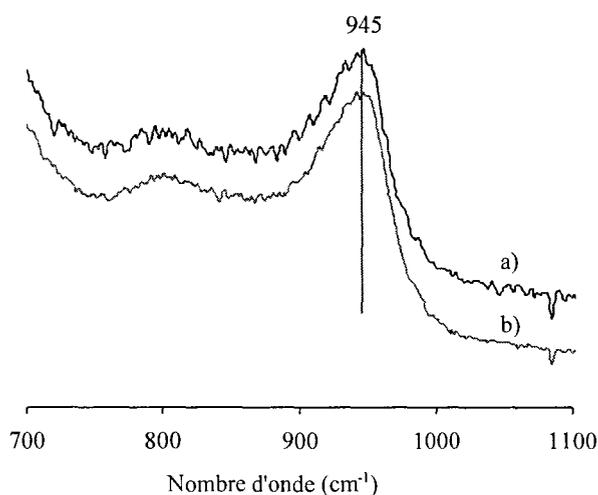


Figure 23. Spectres Raman des précurseurs oxydes 9Co2Mo10Co/TiO₂ + Al₂O₃ A à l'étape de calcination : a) support 9A_nonlavé (9% Al₂O₃) ; b) support 8A_lavé (8 % Al₂O₃).

Après calcination, nous retrouvons la raie caractéristique d'un polymolybdate bien dispersé. Il n'y a pas formation de MoO₃ ni de CoMoO₄.

III.E.1.b Support B

La figure ci-dessous présente les spectres Raman des précurseurs oxydes à l'étape de séchage préparés à partir de Co₂Mo₁₀Co sur les supports 2-27Ac et 3-13Ac.

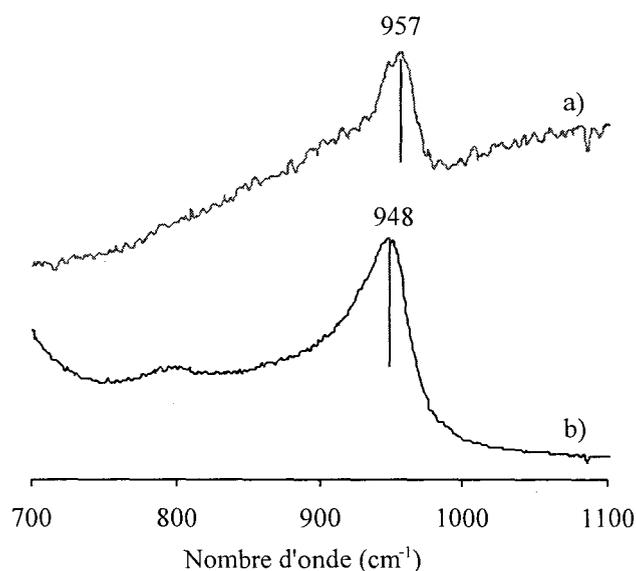


Figure 24. Spectres Raman des précurseurs oxydes 9Co₂Mo₁₀Co/TiO₂ + Al₂O₃ B à l'étape de séchage : a) échantillon 27Bc2 (27 % Al₂O₃) ; b) échantillon 13Bc3 (13 % Al₂O₃).

À faible teneur en alumine (13 % massique Al₂O₃), il y a destruction de l'entité Co₂Mo₁₀Co. En effet, la raie Raman obtenue à 948 cm⁻¹ est caractéristique d'un polymolybdate bien dispersé. À forte teneur en alumine (27 % massique Al₂O₃), la raie Raman observée est caractéristique du Co₂Mo₁₀Co. Sur un support recouvert par une grande quantité d'alumine, l'entité Co₂Mo₁₀Co se conserve donc partiellement du fait du

recouvrement de l'oxyde de TiO₂, et ce comportement est similaire à celui de l'alumine pure sur laquelle nous avons déposé l'HPA.

Ces précurseurs oxydes ont également été caractérisés après calcination. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

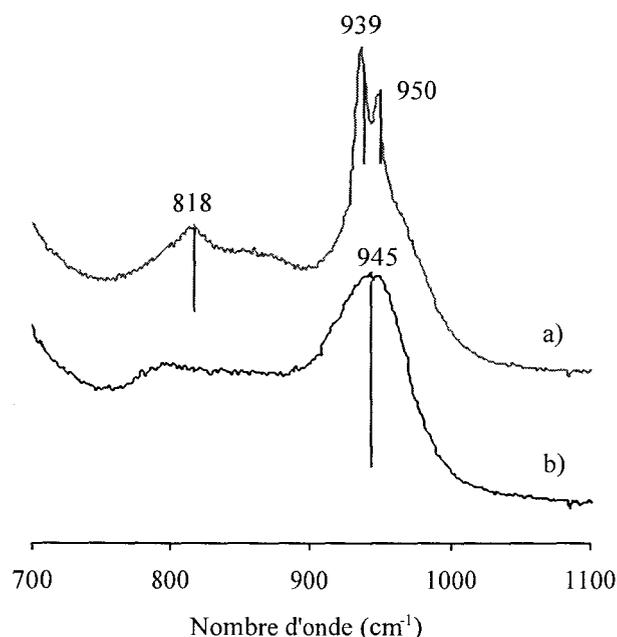


Figure 25. Spectres Raman des précurseurs oxydes 9Co2Mo10Co/TiO₂ + Al₂O₃ UCCS après calcination : a) échantillon 2-27Ac à 27 % Al₂O₃ ; b) échantillon 3-13Ac à 13 % Al₂O₃.

À faible teneur en alumine (13 % massique Al₂O₃), le spectre Raman obtenu après calcination est caractéristique d'un polymolybdate bien dispersé (raie à 945 cm⁻¹). À forte teneur en alumine (27 % massique Al₂O₃), nous observons les raies caractéristiques du CoMoO₄ (939 et 818 cm⁻¹) en plus de la raie large de la phase isopolymolybdate (raie vers 950 cm⁻¹). Bien que le recouvrement du TiO₂ par de l'alumine permette de conserver l'entité Co₂Mo₁₀Co à l'étape de séchage, les fortes modifications texturales induites par cette modification de la surface conduisent à des entités mal dispersées à l'étape de calcination. Les précurseurs oxydes préparés sur TiO₂ sans alumine ne présentent pas de problème de dispersion après calcination (cf. chapitre 3). Le recouvrement par une grande quantité d'alumine conduit donc à diminuer la « capacité dispersive » du support TiO₂ par l'altération des propriétés texturales du support.

III.E.2 Tests catalytiques

Les catalyseurs préparés sur les supports TiO₂ aluminé ont été testés en HDS du thiophène. La figure ci-dessous présente la conversion en HDS du thiophène en fonction de la teneur en Al₂O₃ des différents supports. Tous les catalyseurs préparés présentent une teneur d'environ 9 % MoO₃.

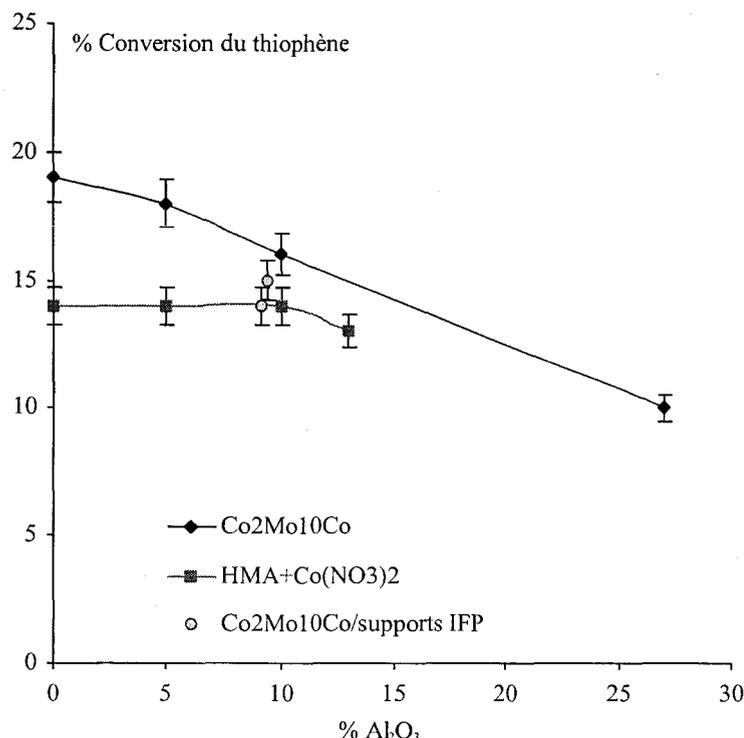


Figure 26. Résumé des tests catalytiques effectués sur les catalyseurs préparés sur les nouveaux supports.

La méthode de préparation A a permis de conserver les propriétés texturales du support, et nous n'avons pas constaté la présence de MoO₃ et de CoMoO₄ à l'état calciné. Pourtant les catalyseurs préparés sur ces supports sont moins actifs que le catalyseur préparé directement sur TiO₂ (pourcentage en Al₂O₃ = 0). Le revêtement d'alumine sur TiO₂ développé par cette méthode ne permet pas d'augmenter la synergie Co-Mo. Au contraire, la présence d'aluminium sur le support en plus de la destruction de l'entité Co₂Mo₁₀Co peut conduire à la formation d'AlMo₆. Il est alors possible que la formation de cette entité limite la dispersion sur ces supports.

Nous n'avons pas observé la conservation de l'entité Co₂Mo₁₀Co à faible teneur en alumine. L'activité des catalyseurs préparés à partir du Co₂Mo₁₀Co diminue légèrement lorsque la teneur en alumine augmente. Il est possible que les « propriétés dispersives » du TiO₂ soient légèrement altérées par son recouvrement en alumine.

À forte teneur en alumine, la méthode développée au laboratoire (supports notés B) a permis de conserver l'entité Co₂Mo₁₀Co. La conservation de l'entité s'est faite aux dépens de la dispersion : du CoMoO₄ est observé à l'état calciné. Nous constatons que pour les catalyseurs préparés à partir de Co₂Mo₁₀Co, plus la teneur en alumine est importante et plus le pourcentage de conversion du thiophène diminue. L'augmentation attendue de synergie Co – Mo est contrebalancée par la dégradation de la dispersion.

Le pourcentage de conversion des catalyseurs préparés à partir du HMA + Co(NO₃)₂ varie peu lorsque la teneur en alumine reste faible. En effet, à faible teneur en alumine, les modifications texturales sont peu importantes et d'autre part nous n'espérons pas de gain de synergie en utilisant ce précurseur sur les supports TiO₂ aluminés. Lorsque la teneur en alumine est suffisamment importante, la conversion des catalyseurs préparés sur les supports aluminés diminue. Les propriétés texturales sont alors suffisamment altérées pour que l'activité des catalyseurs en soit affectée.

III.F Conclusion sur l'alumination de TiO₂

L'ensemble de cette étude a permis de mettre au point une méthode de préparation de supports TiO₂ aluminé ainsi que de montrer que cette méthode permettait bien d'obtenir un revêtement plutôt que des amas d'alumine dispersés au sein de l'oxyde titane. Lorsque la teneur en alumine est suffisante, il est possible de conserver l'HPA Co₂Mo₁₀Co jusqu'à l'étape de séchage. Pourtant les résultats des tests d'HDS du thiophène montrent une diminution de l'activité catalytique sur ces supports par rapport au TiO₂ pur. À faible teneur en alumine, il est possible que le recouvrement ne soit pas total ; il est également possible que l'ajout d'alumine dégrade les propriétés « dispersives » du TiO₂. À forte teneur en alumine, cette perte d'activité est attribuable principalement à la dégradation des propriétés texturales. Le gain de synergie Co – Mo attendu en recouvrant le support TiO₂ par de l'alumine est contre balancé par la diminution de dispersion.

IV Conclusion

L'ajout de titane sur des catalyseurs non promus sur alumine n'a pas montré d'effet positif sur l'activité. La meilleure activité obtenue avec les catalyseurs Mo/TiO₂ par rapport aux catalyseurs Mo/Al₂O₃ est donc due à une meilleure dispersivité du support TiO₂ plutôt qu'à un effet de promotion du titane.

L'ajout de titane sur les catalyseurs promus sur alumine a conduit à une diminution de l'activité par rapport aux références sans titane. L'ajout de titane sur les catalyseurs promus sur alumine semble donc limiter la synergie Co – Mo.

La préparation de supports TiO₂ recouvert d'aluminium a été entreprise pour isoler la phase active de la surface du TiO₂. Bien que nous ayons obtenu un recouvrement du support TiO₂ par l'alumine suffisant pour conserver l'HPA Co₂Mo₁₀Co, les catalyseurs préparés sur ce support ne se sont pas montrés plus actifs que ceux préparés sur TiO₂ pur. En effet, il est suggéré que le recouvrement par de l'alumine du TiO₂ réduit la capacité dispersive du support et dégrade ses propriétés texturales.

V Références bibliographiques

1. Coulier, L., J.A.R. van Veen, and J.W. Niemantsverdriet, *TiO₂-Supported Mo Model Catalysts: Ti as Promoter for Thiophene HDS?* Catalysis Letters, 2002. **79**(1-4): p. 149-155.
2. Ishihara, A., et al., *Investigation of sulfur behavior on CoMo-based HDS catalysts supported on high surface area TiO₂ by 35S radioisotope tracer method.* Applied Catalysis, A: General, 2005. **292**: p. 50-60.
3. Ishihara, A., et al., *Investigation of sulfur behavior on Mo-based hydrodesulfurization catalysts supported on high surface area TiO₂ by 35S radioisotope tracer method.* Journal of the Japan Petroleum Institute, 2005. **48**(1): p. 37-44.
4. Ramirez, J., L. Cedenio, and G. Busca, *The role of titania support in Mo-based hydrodesulfurization catalysts.* Journal of Catalysis, 1999. **184**(1): p. 59-67.
5. Ramirez, J., et al., *The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences.* Catalysis Today, 2004. **98**(1-2): p. 19-30.
6. Griboval, A., *Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P(Si) préparation de catalyseurs d'hydrotraitements supportés sur alumine.* 1998, Université des Sciences et technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq. p. 172.
7. Malgat, A., J.-P. Boisvert, and C. Daneault, *Specific influence of univalent cations on the ionization of alumina-coated TiO₂ particles and on the adsorption of poly(acrylic)acid.* Journal of colloid and interface science FIELD Publication Date:2004 Jan 15, 2004. **269**(2): p. 320-8.
8. Kim, B.K. and I. Yasui, *Synthesis of alumina-coated titanium dioxide composite powder by the homogeneous precipitation method.* Chemistry Letters, 1987(9): p. 1869-72.
9. Zhang, X.-t., et al., *Al₂O₃-coated nanoporous TiO₂ electrode for solid-state dye-sensitized solar cell.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003. **80**(3): p. 315-326.
10. Djosic, M.S., et al., *Electrophoretic deposition and characterization of boehmite coatings on titanium substrate.* Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **274**(1-3): p. 185-191.
11. Egerton, T.A. and I.R. Tooley, *The surface characterisation of coated titanium dioxide by FTIR spectroscopy of adsorbed nitrogen.* Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(4): p. 1111-1117.
12. Digne, M., et al., *Hydroxyl Groups on g-Alumina Surfaces: A DFT Study.* Journal of Catalysis, 2002. **211**(1): p. 1-5.
13. Digne, M., et al., *Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of g-alumina surfaces.* Journal of Catalysis, 2004. **226**(1): p. 54-68.
14. Arrouvel, C., et al., *Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase-TiO₂ and g-alumina catalytic supports.* Journal of Catalysis, 2004. **222**(1): p. 152-166.
15. Fyfe, C.A., J.L. Bretherton, and L.Y. Lam, *Solid-State NMR Detection, Characterization, and Quantification of the Multiple Aluminum Environments in US-Y Catalysts by 27Al MAS and MQMAS Experiments at Very High Field.* Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(22): p. 5285-5291.
16. Ray, G.J. and A. Samoson, *Double rotation and variable field 27Al n.m.r. study of dealuminated Y zeolites.* Zeolites, 1993. **13**(6): p. 410-413.
17. Kerkhof, F.P.J.M. and J.A. Moulijn, *Quantitative analysis of XPS intensities for supported catalysts.* Journal of Physical Chemistry, 1979. **83**(12): p. 1612-19.

Conclusion

Conclusion

Cette étude concernant les catalyseurs d'hydrodésulfuration avait plusieurs objectifs. Il s'agissait, d'abord de préparer des catalyseurs innovants à l'aide d'hétéropolyanions (HPA) à base de Mo, Co et Ti. Dans un deuxième temps, nous avons étudié la genèse des précurseurs oxydes non promus et promus sur Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 .

Nous nous sommes donc d'abord intéressés, dans le chapitre 2, à la synthèse des hétéropolycomposés (HPC) à base de molybdène, de cobalt et de titane. L'espèce molybdocobaltate dimérique d'Anderson [$3 \text{Co}^{2+}; \text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$] (noté Co2Mo10Co) a été préparée et caractérisée. Un composé hétéropolyanionique servant de référence a également été préparé et caractérisé : le sel de cobalt de l'HPA $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ (noté CoMoP), l'HPA correspondant $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ est noté P2Mo5. La préparation d'un nouvel HPA $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{40}$ (noté PMo10Ti2) à base de molybdène et de titane a été mise au point par réaction de l'oxalate de Ti^{3+} sur l'acide phosphomolybdique $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. La recristallisation et la résolution de structure de cet HPA a permis d'identifier une structure « capée » du type $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{Ti}_2\text{O}_{40} (\text{C}_2\text{O}_4)_2$ se formant probablement durant la recristallisation. Le sel de cobalt de l'HPA correspondant a également été préparé. Une base de donnée des caractérisations (IR, Raman, RMN, polarographie, SPX, EXAFS) des différents précurseurs a été constituée.

Les précurseurs oxydes des catalyseurs non promus préparés à partir de HMA sur alumine, TiO_2 et ZrO_2 ont été ensuite caractérisés dans le chapitre 3. À partir des données spectroscopiques acquises ainsi que celles reportées dans la littérature, les précurseurs oxydes préparés à partir de Co2Mo10Co, CoMoP et HMA + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ont également été analysés aux différentes étapes de préparation. Nous avons ainsi caractérisé les phases présentes sur chacun des supports en fonction de la teneur en phase active. Pour chaque support, la limite de bonne dispersion (teneur en molybdène à partir de laquelle il y a formation d'oxydes CoMoO₄ et/ou MoO₃ difficilement sulfurables) a été déterminée.

Nous avons observé sur les précurseurs oxydes non promus sur alumine la présence d' $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ bien dispersé à l'état séché. Une phase polymolybdate bien dispersée a été caractérisée après calcination pour les faibles teneurs ; pour les fortes teneurs, une hétérogénéité est mise en évidence suivant les grains, par la présence simultanée de MoO₃ et d'une phase polymolybdate. Sur TiO_2 et sur ZrO_2 , seule une phase polymolybdate a été mise en évidence à l'état séché et calciné pour les catalyseurs non promus.

La conservation partielle des entités Co2Mo10Co et P2Mo5 sur alumine a été confirmée à l'état séché. Sur le support ZrO_2 , l'entité P2Mo5 (précurseur CoMoP) se conserve à l'état séché. L'entité Co2Mo10Co se conserve sur ce support seulement à forte teneur en phase active. Dans les autres cas, une phase polymolybdate bien dispersée a été observée jusqu'à ce que la teneur en phase active atteigne la limite de bonne dispersion.

Sur le support TiO_2 , ni l'entité P2Mo5, ni l'entité Co2Mo10Co ne se conservent à l'état séché. Pour toutes les teneurs étudiées, nous avons observé la présence d'une phase polymolybdate sur ce support. Les limites de bonne dispersion n'ont pas été mises en évidence pour les différents précurseurs déposés sur TiO_2 : il semblerait donc que ce support présente des propriétés plus « dispersives » que les supports alumine et ZrO_2 . De plus, l'ensemble des caractérisations des précurseurs oxydes préparés sur TiO_2 montre qu'il n'y a pas de phénomène de dissolution du support TiO_2 .



Ainsi, dans la plupart des cas, nous avons montré que la limite de bonne dispersion était liée à la limite imposée par la solubilité de l'espèce à déposer compte tenu du volume poreux du support considéré, mais aussi de la nature du support.

Dans le chapitre 4, nous nous sommes intéressés aux phases actives des catalyseurs sulfurés, et à leur activité en HDS du thiophène. Nous avons d'abord vérifié que les catalyseurs non promus sur TiO_2 étaient légèrement plus actifs que les catalyseurs non promus sur alumine, comme l'indiquaient les résultats de la littérature. Cette première partie suggère que l'augmentation d'activité provient principalement d'une augmentation de la dispersion, en accord avec les propriétés du support, plutôt qu'à un éventuel effet promoteur du titane.

La caractérisation fine des différents catalyseurs promus à l'état sulfuré s'est avérée très complexe. D'une part, seules de faibles variations de la phase MoS_2 sont observées d'un catalyseur à l'autre : la taille moyenne des feuillets reste de l'ordre de 35 Å et c'est seulement sur alumine qu'un empilement plus important est relevé. D'autre part, l'évaluation de la synergie Co Mo est délicate. Ainsi alors que l'environnement moyen du cobalt est très différent sur TiO_2 et Al_2O_3 (EXAFS au seuil K du Co), l'analyse SPX conduit à l'obtention de la même quantité de phase CoMoS. Il semble donc que la « qualité » des sites CoMoS (représentable par la synergie Co - Mo) puisse intervenir. En effet, la mesure de l'activité des catalyseurs en HDS du thiophène à même pourcentage en MoO_3 conduit à des résultats différents.

Sur alumine, le précurseur $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ est celui qui conduit aux catalyseurs les plus actifs. La performance du catalyseur correspondant ne peut être attribuée qu'à une meilleure dispersion et/ou un meilleur effet promoteur, eux-mêmes reliés à l'absence de contre ions et à la proximité particulière des éléments Co et Mo dans la même entité. En effet, l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ est conservée à l'étape de séchage.

Sur TiO_2 , le précurseur $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ reste le plus efficace alors que l'utilisation de CoMoP et de HMACo conduit à des catalyseurs de même activité. En effet, dans ce cas, l'absence d'ions étrangers comme l'ammonium (recherché par l'utilisation de CoMoP) est inutile, car sur ce support nous n'avons pas constaté de phénomènes de dissolution et de formation de sels d'ammonium peu solubles. De plus, l'HPA CoMoP n'est pas conservé sur TiO_2 les éléments Mo et Co ne sont donc pas maintenus chimiquement proche comme pour le $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$.

Concernant le support ZrO_2 , seul l'HPA CoMoP est conservé. Les activités des catalyseurs préparés à partir du CoMoP et du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ sont similaires. L'augmentation de dispersion induite par la conservation de l'HPA P2Mo5 (présent dans la préparation CoMoP) contrebalance l'augmentation de l'effet de promotion induit par l'utilisation du $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$, où Co et Mo sont dans la même entité. La plus faible activité constatée avec l'utilisation du précurseur HMACo peut s'expliquer par la plus faible dispersion observée avec ce précurseur (CoMoO4 observé après calcination).

La comparaison des activités obtenues sur catalyseurs supportés sur alumine et TiO_2 d'une part et alumine et ZrO_2 d'autre part, montre que le support alumine est le plus efficace : la synergie Co - Mo y serait la plus forte (malgré la formation de CoAl_2O_4).

L'absence d'effet promoteur du titane a été vérifié dans le chapitre 5. Des tests d'hydrodésulfuration du thiophène ont été réalisés sur des catalyseurs préparés non promus sur alumine et dopés au titane. En particulier, l'activité des catalyseurs à partir de l'HPA $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ a été mesurée. L'ensemble de ces tests ont montré que l'ajout de titane ne permettait pas d'augmenter l'activité des catalyseurs non promus sur alumine. La meilleure activité observée pour les catalyseurs non promus sur TiO_2 provient donc d'une meilleure

dispersion de la phase active sur ce support. Des catalyseurs promus sur alumine ont également été dopés au titane soit par l'emploi du sel de cobalt de l'HPA $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ soit par ajout de titane aux différentes étapes de préparation des catalyseurs promus sur alumine. Ces tests ont montré que la présence de titane provoquait une diminution de l'activité des catalyseurs induite très probablement par une diminution de la synergie Co – Mo. Les résultats obtenus avec les catalyseurs promus sur TiO_2 sont donc confirmés : la présence de titane réduit l'effet de synergie Co – Mo, bien qu'il ne joue pas lui même le rôle de promoteur.

L'alumination du TiO_2 a été entreprise afin d'isoler la phase active de la surface du support. La méthode de préparation développée a conduit à un recouvrement homogène de la surface du support. Le $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ a été conservé jusqu'à l'étape de séchage sur ce support, mais le gain de synergie obtenu par conservation de l'entité s'efface devant la plus faible dispersion obtenue sur ce support (formation de CoMoO_4 à l'étape de calcination). Les catalyseurs préparés sur les supports modifiés sont moins actifs que ceux préparés sur le TiO_2 pur.

Annexes

Annexe 1: pertinence des paramètres.

Cette réflexion a pour objectif de comprendre la pertinence des paramètres utilisés à partir de cas fictifs. La première partie traite des courbes d'activité (par mole de Mo) qui peuvent être obtenues en fonction de la concentration surfacique en Mo et en fonction du pourcentage en MoO₃. La seconde partie traite du calcul de la synergie comme il est fait dans la littérature.

I *La densité surfacique en Mo.*

Dans la littérature, les auteurs [1, 2, 3] travaillent à même concentration surfacique (dMo pour densité d'atome de Mo par unité de surface) pour s'affranchir de la surface spécifique (Sp). Des catalyseurs présentant des surfaces spécifiques différentes sont chargés de façon à obtenir la même concentration surfacique. Afin de pouvoir comparer des catalyseurs présentant des charges différentes, ils travaillent avec les activités par mole de Mo.

Pour comprendre l'influence des différents paramètres une étude « modèle » a été entreprise. Nous avons tracé arbitrairement des courbes d'activité qui aurait pu être obtenues en préparant des catalyseurs sur des supports de surfaces spécifiques différentes (100 m²/g et 200 m²/g). Nous en avons ensuite déduit les courbes de conversion (pourcentage de conversion du thiophène en fonction du pourcentage de MoO₃). Pour simplifier les raisonnements, nous avons choisi de représenter les courbes d'activité par des droites décroissantes. Ces droites sont caractérisées par leur ordonnée à l'origine et leur pente.

I.A 1^{ère} étude de cas : droites parallèles.

Dans cette partie, nous avons considéré les cas où les droites d'activité présentent la même ordonnée à l'origine. Cela revient à supposer que les supports ne servent qu'à disperser la phase active, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet de support.

Dans la première partie, nous examinons le cas où les droites d'activité tracées en fonction de la dMo sont parallèles. Dans la seconde partie, nous nous intéressons au cas où les droites d'activités tracées en fonction cette fois du pourcentage massique en phase active sont parallèles.

I.A.1 Droites d'activité en fonction de la dMo parallèles.

Considérons les courbes d'activité confondues comme celles qui sont présentées sur la figure ci-dessous. Dans ce cas modèle, les supports de surfaces spécifiques différentes conduisent à des courbes d'activité en fonction de la dMo confondues.

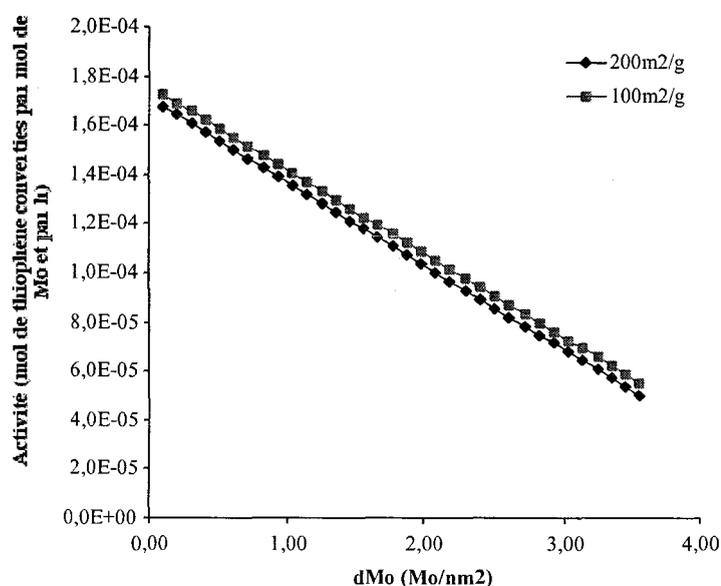


Figure 1. Activité en moles de thiophène converties par moles de Mo et par heure. Cas modèle obtenu en considérant que pour deux supports, les activités sont confondues.

L'ordonnée à l'origine de la droite représente la dispersion limite quand la teneur en Mo tend vers zéro. D'une certaine manière c'est l'activité extrapolée d'une mole de Mo. La pente de la droite représente la stabilité de cette dispersion quand la concentration surfacique en phase active augmente. Plus la droite décroît lentement, plus la dispersion est stable quand la quantité de phase active augmente et donc mieux l'aire spécifique est utilisée. Dans notre exemple où les courbes sont confondues, les surfaces spécifiques sont utilisées de la même manière pour les deux supports (même pente pour les droites) alors qu'elles diffèrent d'un facteur 2.

Remarques.

1) Les courbes d'activité sont toujours des courbes décroissantes. Au mieux ce sont des droites horizontales et, dans ce cas, la dispersion est « idéale ». C'est-à-dire chaque mole de phase active rajoutée est aussi active que la mole précédemment ajoutée. Dans la pratique, cela n'est pratiquement jamais réalisé. En effet, les catalyseurs sont constitués de particules qui grossissent lorsque la quantité de phase active augmente et ainsi le nombre de sites actifs augmente moins vite que la quantité de phase active. Cela conduit l'activité par mole de Mo à décroître quand la quantité de phase active augmente. Des problèmes de préparation peuvent également s'ajouter et conduire à diminuer l'activité par mole de Mo. Imposer à l'activité (par mole de Mo) de décroître implique automatiquement que les courbes de conversions passent par un maximum (cf. figure 4). Une droite horizontale pourrait être obtenue expérimentalement si chaque atome de Mo ajoutée conduisait à la formation d'un nouveau site actif.

2) La zone située à faible dMo est très mal définie. En effet, à faible dMo la conversion tend vers zéro, et la teneur en Mo également. Or l'activité par mol de Mo se calcule (à un facteur multiplicatif constant) en divisant la conversion par la teneur en Mo à faible dMo. Il s'agit donc d'une fraction dont le numérateur et le dénominateur tendent tous les deux vers zéro. Il convient donc d'être extrêmement prudent sur les interprétations des résultats expérimentaux à faible dMo. Néanmoins il est toujours possible de faire une extrapolation linéaire à partir des résultats obtenus à forte dMo.

3) À forte dMo, des problèmes de préparation peuvent intervenir. L'interprétation des résultats s'en trouve compliquée : en plus de la diminution d'activité provenant de

l'augmentation de la quantité de phase active, de l'activité est perdue par formation de paquets. L'allure des courbes en serait changée.

Nous avons déduit de ces courbes, les courbes d'activité en fonction du pourcentage de MoO_3 . C'est-à-dire que les dMo ont été converties en pourcentage de MoO_3 . En pratique cela revient à « dilater » l'axe des abscisses pour le support de grande aire spécifique sans toucher à la courbe d'activité du support de faible aire spécifique. Ces courbes sont présentées sur la figure ci-dessous.

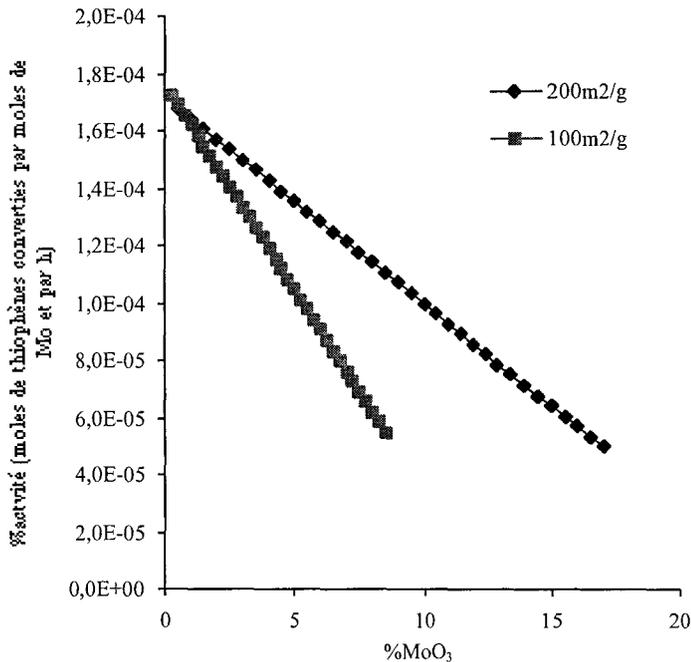


Figure 2. Activité en moles de thiophène converties par moles de Mo et par heure en fonction du % MoO_3 .

Les courbes d'activité en fonction du pourcentage MoO_3 ne sont plus confondues. Le support à $200\text{m}^2/\text{g}$ conduit à des catalyseurs plus actifs. L'activité limite quand la dMo tend vers zéro est la même (même ordonnée à l'origine), mais les pentes des droites diffèrent maintenant. Afin d'interpréter ces différences, considérons le modèle présenté sur la figure ci-dessous.

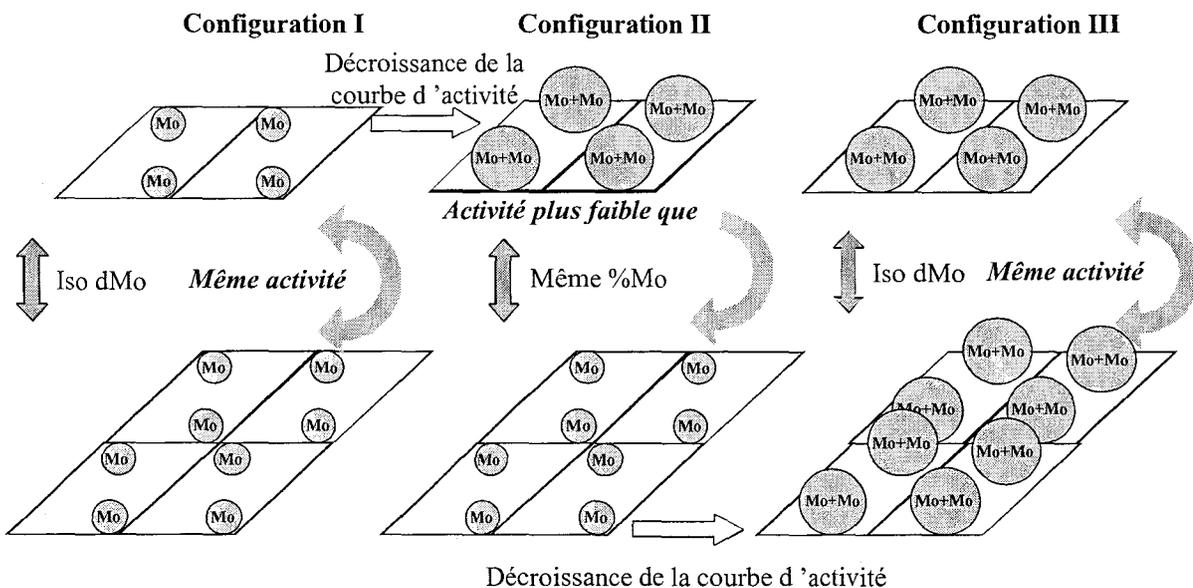


Figure 3. Représentation simplifiée de la genèse de cristallites de phase active.

Sur cette figure, nous avons représenté deux supports de surfaces spécifiques différentes. Le support de plus faible surface spécifique est présenté en première ligne, le support de plus grande surface spécifique est présenté sur la deuxième ligne. Trois configurations sont présentées :

Configuration I : c'est notre point de départ. Les deux supports présentent la même dMo et la même activité par mole de Mo : en effet l'hypothèse de départ est que les courbes d'activité en fonction de la dMo sont confondues.

Configuration II : du Mo est rajouté sur le support de plus faible surface spécifique pour que les deux supports présentent la même charge en Mo. L'ajout de phase active fait décroître l'activité par mole de Mo pour le support de plus faible surface spécifique. Ainsi à même % MoO₃ les catalyseurs sur le support de plus grande surface spécifique sont plus actifs. Les courbes d'activité en fonction du % MoO₃ ne peuvent donc pas être confondues.

Configuration III : du Mo est rajouté sur le support de plus grande surface spécifique. Les deux catalyseurs se retrouvent maintenant à même dMo, leurs activités sont à nouveau les mêmes.

Ce modèle simple montre que lorsque les courbes d'activité sont confondues en fonction de la dMo, le même type de formation des cristallites intervient sur les deux supports. Autrement dit, le support ne sert qu'à disperser la phase active, et dans ce cas c'est la surface spécifique qui sera le paramètre limitant.

Supposons que les courbes d'activité n'ont pas la même ordonnée à l'origine mais décroissent de la même manière. La stabilité de la dispersion est alors la même sur les deux supports (la surface spécifique est utilisée de la même manière pour les deux supports), mais l'activité « limite » n'est pas la même sur les deux supports. Autrement dit, les atomes de Mo sont intrinsèquement plus actifs sur un support que sur l'autre. Si nous considérons qu'il n'y a pas de problème de préparation, expérimentalement cela revient à dire qu'il y a un effet de support qui influence l'activité intrinsèque des atomes de Mo et que la dispersion n'est limitée que par la surface spécifique.

De la même manière, l'activité par mole de Mo peut être reconvertie en pourcentage de conversion (cf partie II). Les courbes de conversion déduites de la courbe d'activité sont présentées sur la figure ci-dessous.

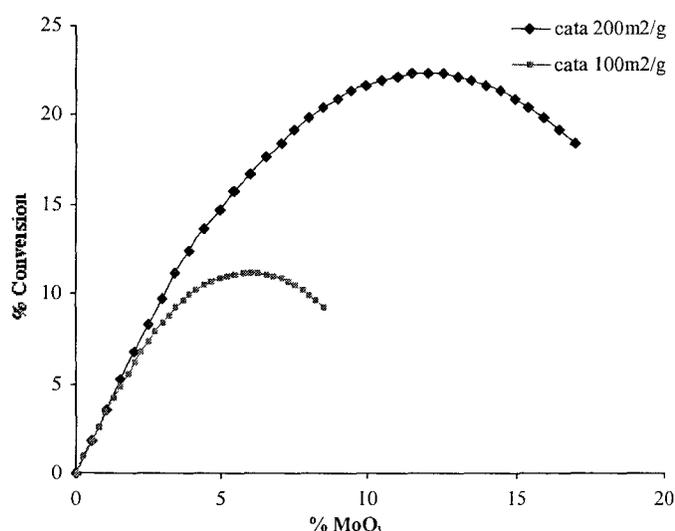


Figure 4. Pourcentage de conversion du thiophène déduit des courbes d'activité en fonction du pourcentage de MoO₃ pour les deux supports.

Dans ce cas particulier, il existe une relation simple entre les deux courbes de conversion. La courbe préparée avec le support à 200m²/g est obtenue en appliquant une

homothétie de rapport 2 sur la courbe obtenue avec le support à $100\text{m}^2/\text{g}$. Dans ce cas, nous pouvons considérer que les différences constatées sur ces courbes de conversion ne sont induites que par la surface spécifique (la surface spécifique est le paramètre limitant). L'influence de la surface spécifique apparaît donc directement sur les courbes de conversion.

L'utilisation des courbes d'activité tracées en fonction de la $d\text{Mo}$ laisse penser que les deux supports conduisent à des catalyseurs qui sont aussi actifs l'un que l'autre. Au contraire, dans le cas des courbes de conversion, le catalyseur préparé sur le support d'aire spécifique à $200\text{m}^2/\text{g}$ est clairement plus actif que celui préparé sur le support à $100\text{m}^2/\text{g}$. Dans le cas d'un choix industriel, les courbes de conversion permettent une appréhension directe du meilleur catalyseur.

I.A.2 Courbes d'activités en fonction du % MoO_3 parallèles.

Dans cet exemple, nous considérons que les courbes d'activité tracées en fonction du pourcentage de MoO_3 sont parallèles. La figure ci-dessous représente le point de départ choisi.

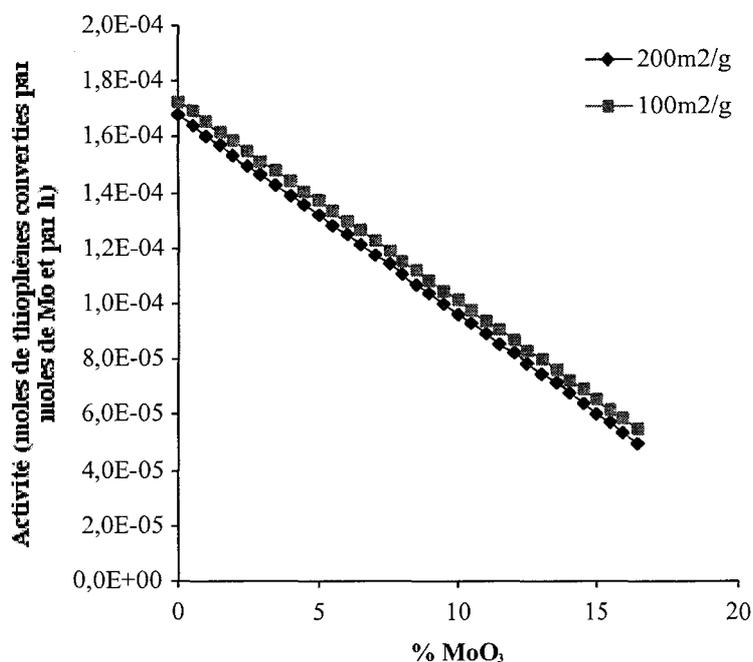


Figure 5. Activité en moles de thiophène converties par moles de Mo et par heure en fonction du % MoO_3 . Cas modèle obtenu en considérant que les droites sont confondues.

Lorsque les courbes d'activité en fonction du % MoO_3 sont parallèles, elles ne le sont plus en fonction de la $d\text{Mo}$. La figure ci-dessous représente les courbes d'activité en fonction de la $d\text{Mo}$ issues de la transformation de la courbe d'activité en fonction du pourcentage de MoO_3 .

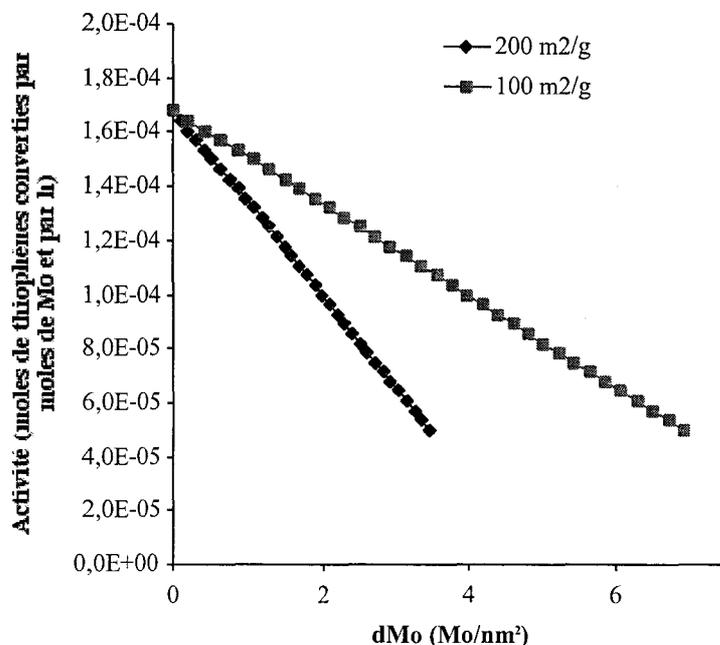


Figure 6. Activité en moles de thiophène converties par moles de Mo et par heure en fonction de la dMo. Cas modèle issu de courbes d'activité en fonction du % MoO₃ confondues.

Paradoxalement, le catalyseur sur le support de plus faible aire spécifique apparaît plus actif que le catalyseur sur le support de plus forte aire spécifique. Cela revient à dire que la surface spécifique du support à 200 m²/g n'est pas utilisée aussi bien que la surface spécifique du support à 100 m²/g. C'est-à-dire, l'activité, sur le support à 200m²/g, n'est limitée pas par l'aire spécifique mais par un autre paramètre.

La figure ci-dessous illustre cette interprétation.

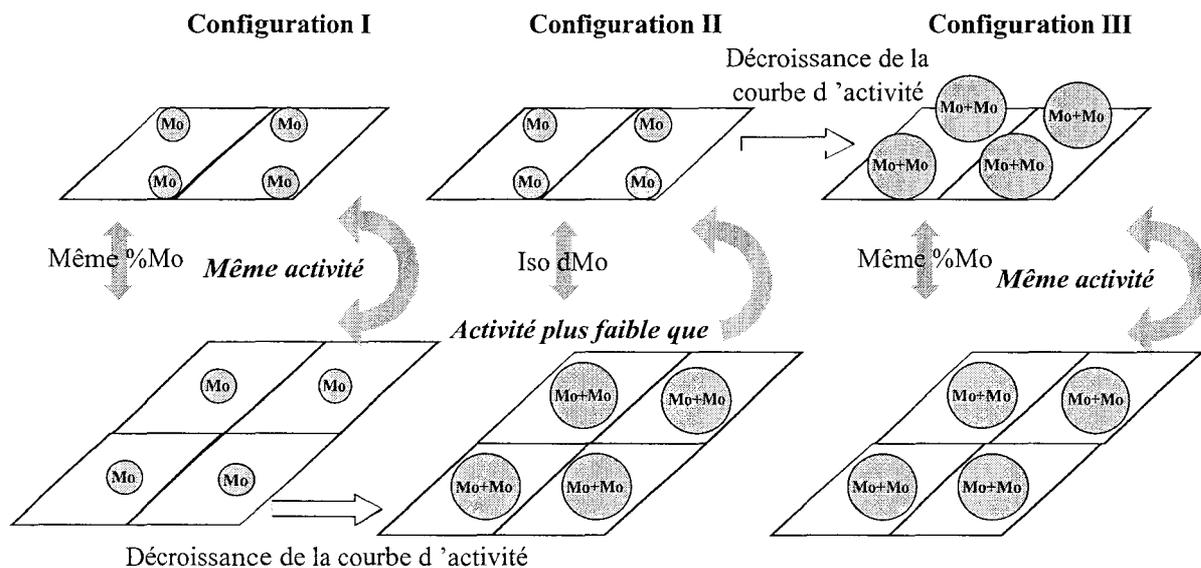


Figure 7. Représentation simplifiée de la genèse de cristallites de phase active.

Comme précédemment, nous avons représenté sur cette figure le support de plus faible surface spécifique au-dessus et le support de plus grande surface spécifique en dessous. Trois configurations sont étudiées :

Configuration I : les deux supports présentent la même charge en phase active. D'après notre hypothèse de départ, ils présentent donc la même activité.

Configuration II : nous augmentons la teneur en Mo sur le support de plus grande surface spécifique pour que les deux catalyseurs présentent la même dMo. Cet ajout de phase active fait décroître l'activité par mole de Mo sur le catalyseur de grande surface spécifique. Ainsi à même dMo, le catalyseur de plus grande surface spécifique apparaît moins actif que le catalyseur de plus faible surface spécifique. Cela provient d'une utilisation moins efficace de la surface spécifique sur le support de grande surface spécifique. Autrement dit, l'aire spécifique n'est pas le paramètre limitant pour le support à 200 m²/g.

Configuration III : du Mo est rajouté sur le support de plus faible surface spécifique. Les deux catalyseurs présentent la même charge en phase active et ils retrouvent donc la même activité.

Dans cet exemple, le support de plus grande surface spécifique ne permet pas de disperser aussi bien la phase active que le support de faible aire spécifique. C'est expérimentalement possible s'il y a des problèmes de préparation présents sur le support de grande surface spécifique mais absents sur le support de faible aire spécifique. C'est par exemple le cas si le support de grande aire spécifique présente un volume poreux beaucoup plus faible que ne l'est celui du support de faible aire spécifique. Il est également envisageable qu'une interaction plus forte existe entre le support à faible surface spécifique et la phase active (interaction qui n'influence pas l'activité intrinsèque des atomes de Mo mais qui influence leur dispersion).

De la même manière que précédemment, les courbes de conversion ont été déduites des courbes d'activité. Les courbes de conversion sont présentées sur la figure ci-dessous.

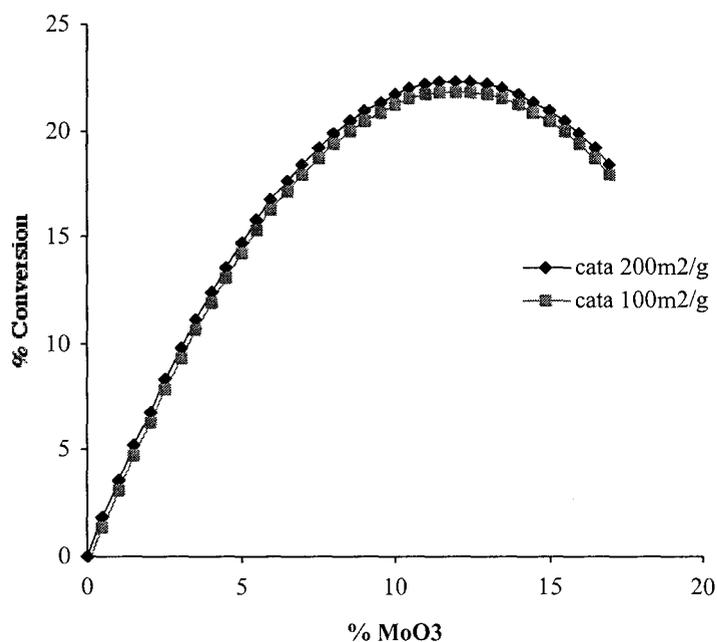


Figure 8. Pourcentage de conversion du thiophène déduit des courbes d'activité (courbes confondues en fonction du % MoO₃) en fonction du % MoO₃ pour les deux supports.

Bien que le catalyseur à grande surface spécifique présente une conversion similaire (en fonction du pourcentage MoO₃) au catalyseur à faible surface spécifique, il reste moins bien dispersé. Dans notre exemple, il existe un facteur 2 entre les pentes des droites d'activité qui conduit à ce que les courbes de conversion soient confondues. Il s'agit bien sûr d'un cas modèle. Expérimentalement les supports de grande surface spécifique conduisent généralement à des catalyseurs plus actifs que les supports de faible surface spécifique. La lecture directe des courbes de conversion montre que la surface spécifique n'est pas le

paramètre limitant, c'est-à-dire que l'aire spécifique du support à $200\text{m}^2/\text{g}$ n'est pas utilisée au maximum de sa capacité par rapport au support à $100\text{m}^2/\text{g}$.

I.A.3 Conclusion

Des courbes d'activité, en fonction de la $d\text{Mo}$, confondues conduisent à des courbes de conversion très différentes. Dans le cas particulier où la surface spécifique est le facteur limitant, la décroissance de la courbe d'activité traduit l'efficacité avec laquelle l'aire spécifique est utilisée. Ce type d'information peut se lire directement sur les courbes de conversion : plus la conversion augmente rapidement avec le pourcentage de MoO_3 , plus la phase active est bien dispersée.

Une activité, en fonction de la $d\text{Mo}$, plus importante pour un support de plus faible aire spécifique peut provenir d'une utilisation insuffisante de l'aire spécifique sur le support de grande aire spécifique. Cela traduit le fait que l'aire spécifique n'est pas le paramètre limitant. L'interprétation des courbes d'activité (tracées en fonction de la $d\text{Mo}$) est plus délicate que l'interprétation directe des courbes de conversion.

Par choix, les droites d'activité étudiées (en fonction de la $d\text{Mo}$ puis en fonction du pourcentage de MoO_3) ont toutes la même ordonnée à l'origine. Examinons maintenant le cas où les droites modèles n'ont pas la même pente et pas la même ordonnée à l'origine.

I.B 2^{ème} étude de cas : droites non parallèles.

Dans cette partie, nous examinons le cas où les droites sont sécantes. La figure ci-dessous présente l'exemple choisi.

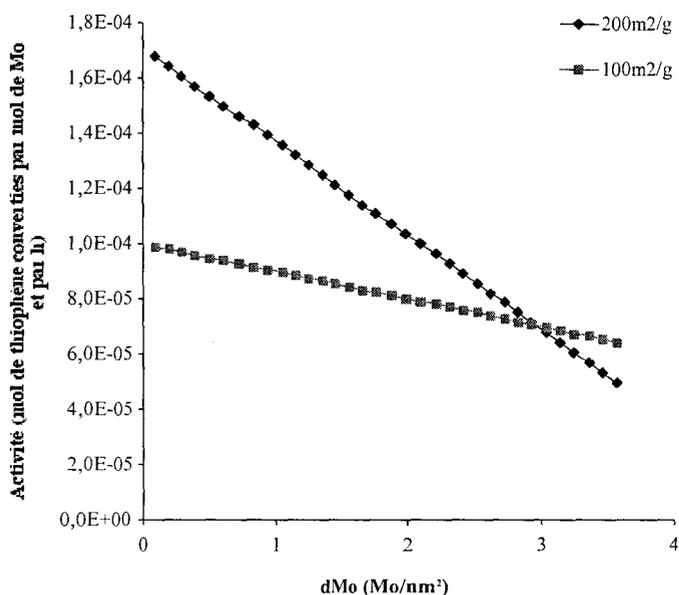


Figure 9. Activité en moles de thiophène converties par moles de Mo et par heure. Cas modèle obtenu en considérant que les droites ne sont pas parallèles.

Dans ce cas, sur le support à $100\text{m}^2/\text{g}$ la droite d'activité a une pente plus proche de zéro que la droite à $200\text{m}^2/\text{g}$ mais l'ordonnée à l'origine est plus importante sur le support à $200\text{m}^2/\text{g}$. Si la surface spécifique était le paramètre limitant pour les deux supports, nous aurions des droites parallèles. L'interprétation des courbes serait similaire à l'interprétation présentée dans la partie I.A.1 en considérant en plus un effet de support (l'ordonnée à l'origine est plus importante dans le cas du support à $200\text{m}^2/\text{g}$). Pour au moins un des supports, la surface spécifique n'est donc pas un paramètre limitant.

1^{er} cas : les courbes sont obtenues pour un même support dont le seul paramètre variant est la surface spécifique (par exemple deux alumines ou deux TiO_2 dont l'aire spécifique varie). L'interprétation des courbes d'activité est impossible : la décroissance des

courbes n'est que la traduction mathématique des différences d'aire spécifique et rien d'autre. En effet, admettre dans ce cas que la décroissance des courbes a du sens revient à dire que plus un support a une faible surface spécifique, mieux il utilise cette surface.

2^{ième} cas : les courbes ne sont pas obtenues pour le même support. Si aucun des supports n'est limité par la surface spécifique, les décroissances des courbes ne font que traduire mathématiquement les différences d'aire spécifique. Si, pour un des supports, la surface spécifique est le paramètre limitant, alors la vitesse de décroissance de la courbe d'activité a un sens physique : elle reflète l'efficacité maximale avec laquelle la phase active peut être dispersée à la surface du support. La courbe obtenue lorsque l'aire spécifique limite l'activité est a priori celle qui décroît le plus lentement.

Le point d'intersection des courbes traduit le fait qu'il existe un paramètre autre que la surface spécifique qui permet de faire décroître suffisamment la courbe d'activité d'un catalyseur pour qu'elle atteigne le niveau de l'autre catalyseur.

Les courbes de conversion déduites de ces courbes d'activité sont présentés sur la figure ci-dessous.

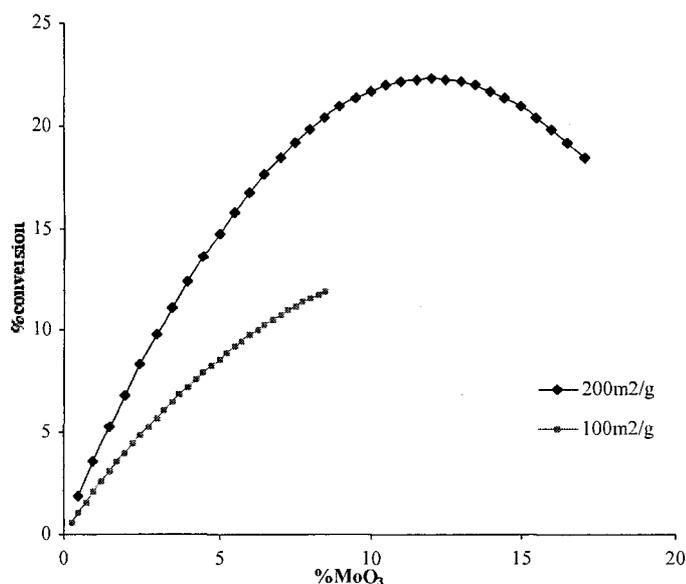


Figure 10. Pourcentage de conversion du thiophène déduit des courbes d'activité en fonction du %MoO₃ pour les deux supports. Cas où les droites d'activité ne sont pas parallèles.

Les courbes de conversion obtenues sont assez différentes suivant qu'il s'agisse du support à 100 m²/g ou du support à 200 m²/g. Il n'existe pas de relation simple entre les courbes.

L'ouverture de la parabole de conversion du support à 100 m²/g est plus importante que celle de la courbe à 200 m²/g (pente de la droite d'activité plus proche de zéro pour le support à 100 m²/g). Pourtant les catalyseurs sur les supports à 200 m²/g reste plus actifs que les catalyseurs sur les supports à 100 m²/g : la courbe de conversion du support à 200 m²/g augmente plus rapidement que celle du support à 100 m²/g. La lecture directe de la courbe de conversion permet de dire sans ambiguïté quel est le meilleur catalyseur.

I.C Conclusion

L'interprétation des courbes d'activité s'avère difficile. Dans le cas où la surface spécifique est le paramètre limitant, elle peut apporter néanmoins des éléments intéressants par rapport aux courbes de conversion (l'ordonnée peut caractériser un effet de support). L'interprétation des courbes de conversion est plus directe. Elle permet également de visualiser les problèmes de préparations qui peuvent intervenir et surtout elle permet de déterminer sans ambiguïté quel est le catalyseur le plus performant d'un point de vue industriel.

II Synergie à iso dMo.

Dans cette partie, nous traitons cette question de manière littérale afin de comprendre les conséquences que peuvent avoir le choix de certains paramètres.

II.A Données

Soit $m = 200$ mg la masse de catalyseur testé (elle est constante), X le pourcentage de conversion d'un catalyseur donné, x_{Mo} le pourcentage massique de molybdène de ce catalyseur. La dMo (densité d'atome de Mo par unité de surface) en atome de Mo/m² est donnée par la formule :

$$dMo = \frac{N_A x_{Mo}}{Sp \cdot 100 M(Mo)} \quad /1/$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro, $M(Mo)$ la masse molaire du molybdène et Sp la surface spécifique du catalyseur en m²/g.

L'activité du catalyseur en moles de thiophènes converties par g de catalyseur et par seconde est donnée par la formule :

$$A_g = \frac{Ft X}{100 m} \quad /2/$$

Avec $Ft = 6,4 \cdot 10^{-8}$ mol/s le débit molaire de thiophène constant dans le cas de notre test.

L'activité du catalyseur en moles de thiophènes converties par mol de molybdène et par seconde est donnée par la formule :

$$A_{mol} = \frac{Ft X}{100 n_{Mo}} \quad /3/$$

Avec n_{Mo} le nombre de moles de molybdène présentes dans le catalyseur.

Or

$$n_{Mo} = \frac{m x_{Mo}}{100 M(Mo)} \quad /4/$$

D'où

$$A_{mol} = \frac{Ft M(Mo)}{m} \frac{X}{x_{Mo}} \quad /5/$$

Dans cette formule, il n'y a que X et x_{Mo} qui ne sont pas constants.

II.B Comparaison de deux catalyseurs préparés à iso dMo.

Plaçons nous maintenant dans le cas d'une comparaison entre deux catalyseurs préparés sur deux supports différents : sur Al₂O₃ (respectivement TiO₂) l'activité est notée $A(Al)_{mol}$ (respectivement $A(Ti)_{mol}$), le pourcentage de conversion est noté $X(Al)$ (respectivement $X(Ti)$), le pourcentage massique en molybdène est noté $x(Al)_{Mo}$ (respectivement $x(Ti)_{Mo}$) et la surface spécifique est noté $Sp(Al)$ (respectivement $Sp(Ti)$).

Nous supposons maintenant que les deux catalyseurs sur les deux supports sont testés à même dMo, nous avons alors l'égalité suivante :

$$dMo = \text{constante} = \frac{N_A x(Ti)_{Mo}}{Sp(Ti) \cdot 100 M(Mo)} = \frac{N_A x(Al)_{Mo}}{Sp(Al) \cdot 100 M(Mo)} \quad /6/$$

C'est-à-dire :

$$\frac{x(Ti)_{Mo}}{x(Al)_{Mo}} = \frac{Sp(Ti)}{Sp(Al)} \quad /7/$$

De même en calculant le rapport des activités :

$$\frac{A(\text{Al})_{\text{mol}}}{A(\text{Ti})_{\text{mol}}} = \frac{X(\text{Al}) \quad x(\text{Ti})_{\text{Mo}}}{X(\text{Ti}) \quad x(\text{Al})_{\text{Mo}}} \quad /8/$$

En remplaçant le rapport de teneurs massiques en molybdène par le rapport des surfaces spécifiques (formule /7/), nous obtenons :

$$\frac{A(\text{Al})_{\text{mol}}}{A(\text{Ti})_{\text{mol}}} = \frac{\text{Sp}(\text{Ti}) \quad X(\text{Al})}{\text{Sp}(\text{Al}) \quad X(\text{Ti})} \quad /9/$$

La formule /9/ montre que la comparaison des activités (par mol de Mo) obtenues à iso dMo fait intervenir la conversion et la surface spécifique. En effet, travailler à iso dMo c'est travailler à même concentration surfacique. Dès lors que les surfaces spécifiques sont différentes, c'est la charge en phase active du catalyseur qui sert de variable d'ajustement. Un facteur correctif faisant intervenir les surfaces spécifiques se retrouve donc devant les valeurs de conversion. Ce facteur correctif rend compte des différentes charges des catalyseurs. Les différences de conversion peuvent être exacerbées par de grandes différences de surfaces spécifiques.

II.C Calcul de la synergie

Dans la littérature [1], pour quantifier le gain d'activité obtenu lorsque le promoteur est ajouté, les auteurs calculent la synergie Co – Mo. Généralement, ils divisent l'activité (par mol de Mo) obtenue sur un promu par l'activité (par mol de Mo) d'un non promu pour un même support. Ainsi dans le cas du TiO₂, la synergie S(TiO₂) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$S(\text{TiO}_2) = \frac{A(\text{CoMo/TiO}_2)_{\text{mol}}}{A(\text{Mo/TiO}_2)_{\text{mol}}} \quad /10/$$

Dans le cas de l'alumine, la synergie est calculée à l'aide d'une formule similaire :

$$S(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{A(\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3)_{\text{mol}}}{A(\text{Mo/Al}_2\text{O}_3)_{\text{mol}}} \quad /11/$$

Or à iso dMo, les catalyseurs promus et non promus sur TiO₂ (respectivement sur Al₂O₃) sont chargés de la même manière. C'est à dire :

$$x(\text{Mo/TiO}_2)_{\text{Mo}} = x(\text{CoMo/TiO}_2)_{\text{Mo}}$$

et

$$x(\text{Mo/Al}_2\text{O}_3)_{\text{Mo}} = x(\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3)_{\text{Mo}}$$

En adaptant la formule /8/ pour les catalyseurs promus et non promus ainsi qu'en prenant en compte ce dernier résultat, on obtient :

$$S(\text{TiO}_2) = \frac{A(\text{CoMo/TiO}_2)_{\text{mol}}}{A(\text{Mo/TiO}_2)_{\text{mol}}} = \frac{X(\text{CoMo/TiO}_2)}{X(\text{Mo/TiO}_2)} \quad /12/$$

Calculer la synergie de cette manière revient pratiquement à directement comparer les conversions. L'intérêt de la dMo est perdu, et la comparaison des synergies obtenues de cette manière sur alumine et TiO₂ n'est pas cohérente avec ce qui est présenté dans la partie précédente. En effet, il est possible de comparer les synergies obtenues de cette manière pour différents supports, mais il est alors plus simple de se placer à même charge en phase active. Il

est également primordial de s'assurer qu'il n'y a pas eu de problème de préparation sur les catalyseurs non promus

II.D Conclusion

Travailler à iso dMo revient à compenser des différences de surface spécifique en chargeant différemment les catalyseurs. Les activités par moles de Mo sont exacerbées par les différences de surface spécifique. Bien que l'étude des courbes d'activité en fonction de la dMo ou du pourcentage de MoO₃ reste riche d'enseignement, elle s'avère difficile et elle peut conduire à des erreurs d'interprétation. Les courbes de conversion permettent plus rapidement de déterminer le catalyseur le plus actif d'un point de vue industriel.

Il est plus simple de comparer des synergies obtenues sur différents supports à même pourcentage de MoO₃, plutôt qu'à iso dMo.

D'une manière générale, il est plus aisé et plus direct de travailler à même pourcentage en MoO₃ plutôt qu'à même dMo.

III **Bibliographie**

1. Ramirez, J., et al., *Hydrodesulfurization activity and characterization of sulfided molybdenum and cobalt-molybdenum catalysts: comparison of alumina-, silica-alumina- and titania-supported catalysts*. Applied Catalysis, 1989. **52**(3): p. 211-23.
2. Ishihara, A., et al., *Investigation of sulfur behavior on CoMo-based HDS catalysts supported on high surface area TiO₂ by ³⁵S radioisotope tracer method*. Applied Catalysis, A: General, 2005. **292**: p. 50-60.
3. Ishihara, A., et al., *Investigation of sulfur behavior on Mo-based hydrodesulfurization catalysts supported on high surface area TiO₂ by ³⁵S radioisotope tracer method*. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2005. **48**(1): p. 37-44.

Annexe 2 : Données structurales sur le composé 3((CH₃)₃N⁺) ; [(C₂O₄)₂PMo₁₂Ti₂O₄₀]³⁻

Dans cette annexe sont rassemblées les données cristallographiques issues de la résolution de structure du composé TMAS.

Tableau III-1. Données cristallographiques issues de l'affinement du TMAS.

<u>Crystal data (T = 300 K)</u>	
Symmetry	Hexagonal
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell (Å)	a = 13.0108(9) Å b = 12.8173(8) Å c = 19.625(1) Å β = 107.944(4)° V = 3113.52 Å ³
Z	2
<u>Data collection</u>	
Equipment	Bruker SMART 1K,
λ (MoKα (graphite monochromator)) (Å)	0.7107
Density calc.	2.45 g/cm ³
Color	black
Scan mode	ω-scan
θ min-max (°)	2.70-28.80
μ (mm ⁻¹) (for λKα = 0.7107 Å)	2.696
Tmin / Tmax	0.707
R(int) (%)	5.67
Recording reciprocal space	-17 ≤ h, k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 25,
Number of measured reflections	20945
N ind. Ref. (I > 3σ(I)), total	6942/3436
Crystal dimensions (mm)	0.2 x 0.2 x 0.1
<u>Refinement</u>	
Number of refined parameters	432
Refinement method, program	L.S. on F Jana 2000
R(F) [I > 3σ(I)] / R(F) [all data] %	5.51/12.689
wR(F) [I > 3σ(I)] / wR(F) [all data] % w = 1/(σ ²)	6.13/6.907
Max/Min resid. elect. Density (e-/Å ³)	1.44 / -2.06

Tableau III-1. Coordonnées atomiques et paramètres d'anisotropie thermique

atom	Site, occ.	x	y	z	Ueq (Å ²)
Mo1	4(e), 1	0.98006(8)	0.73150(7)	0.04600(5)	0.0486(4)
Mo2	4(e), 1	0.78537(8)	0.84921(7)	-0.11596(5)	0.0471(4)
Mo3	4(e), 1	1.05364(8)	0.78734(7)	-0.11068(5)	0.0469(4)
Mo4	4(e), 1	0.80787(8)	1.11463(7)	-0.15895(5)	0.0513(4)
Mo5	4(e), 1	0.72934(8)	1.06735(7)	-0.00426(5)	0.0463(4)
Mo6	4(e), 1	0.92630(8)	0.94779(8)	0.15806(5)	0.0490(4)
P1	2(a), 1	0	0	0	0.0316(13)
Op1	4(e), 1/2	0.0101(10)	0.9231(9)	0.0612(6)	0.036(5)
Op2	4(e), 1/2	0.9697(9)	0.8943(9)	-0.0294(6)	0.035(5)
Op3	4(e), 1/2	0.1222(10)	0.9977(9)	0.0463(5)	0.034(5)
Op4	4(e), 1/2	0.9314(10)	0.0360(9)	0.0439(6)	0.041(5)
Ti	4(e), 1	0.75445(16)	0.83029(15)	0.03552(11)	0.0539(8)
O1	4(e), 1	0.9582(6)	0.6092(5)	0.0661(4)	0.072(4)
O2	4(e), 1	0.0359(6)	0.7154(7)	-0.0279(4)	0.081(4)
O3	4(e), 1	0.8909(6)	0.2345(7)	-0.1136(5)	0.094(4)
O4	4(e), 1	0.8321(6)	0.7664(6)	-0.0233(4)	0.066(3)
O5	4(e), 1	0.8976(6)	0.8112(6)	0.1024(4)	0.079(4)
O6	4(e), 1	0.6823(6)	0.7774(6)	-0.1635(4)	0.069(3)
O7	4(e), 1	0.0587(6)	0.9098(5)	-0.1662(4)	0.071(3)
O8	4(e), 1	0.7680(8)	0.9688(5)	-0.1693(4)	0.087(4)
O9	4(e), 1	0.7207(6)	0.1658(6)	-0.2309(4)	0.065(3)
O10	4(e), 1	0.9305(6)	0.0818(7)	-0.1903(4)	0.085(4)
O11	4(e), 1	0.7308(8)	0.1218(6)	-0.0891(4)	0.094(5)
O12	4(e), 1	0.8999(6)	0.8003(7)	-0.1410(4)	0.076(4)
O13	4(e), 1	0.7207(8)	0.9209(6)	-0.0467(4)	0.084(4)
O14	4(e), 1	0.2831(6)	0.5343(5)	-0.4210(3)	0.058(3)
O15	4(e), 1	0.6031(6)	0.0874(6)	-0.0048(4)	0.073(4)
O16	4(e), 1	0.8833(6)	0.9185(6)	0.2268(4)	0.077(4)
O17	4(e), 1	0.0773(7)	0.6929(6)	-0.1597(4)	0.083(4)
O18	4(e), 1	0.1956(6)	0.8261(6)	-0.0522(4)	0.071(3)
Na	4(e), 1	0.3093(7)	0.5365(7)	0.1100(5)	0.061(4)
C1a	4(e), 1	0.2136(11)	0.4797(12)	0.1175(8)	0.102(8)
C2a	4(e), 1	0.4033(12)	0.4614(11)	0.1185(8)	0.104(8)
C3a	4(e), 1	0.2867(12)	0.5921(13)	0.0424(8)	0.114(8)
C4a	4(e), 1	0.3431(12)	0.6123(11)	0.1711(9)	0.113(8)
Ohb	4(e), 1/2	0.134(6)	0.391(5)	-0.274(3)	0.45(6)
Nb	4(e), 1/2	0.1001(14)	0.4309(14)	-0.2786(11)	0.033(4)
C1b	4(e), 1/2	0.041(2)	0.389(2)	-0.2304(17)	0.090(9)
C2b	4(e), 1/2	0.060(3)	0.500(3)	-0.323(2)	0.140(13)
C3b	4(e), 1/2	0.197(3)	0.472(2)	-0.2237(19)	0.110(10)
C4b	4(e), 1/2	0.090(3)	0.352(3)	-0.325(2)	0.133(14)
C2	4(e), 1	0.6114(17)	0.722(2)	0.0936(12)	0.160(13)
C1	4(e), 1	0.567(3)	0.709(2)	0.0240(16)	0.22(2)
Ox1	4(e), 1/2	0.6590(14)	0.8302(13)	0.0992(8)	0.064(7)
Ox2	4(e), 1/2	0.6066(12)	0.7871(13)	-0.0170(9)	0.068(7)
Ox3	4(e), 1/2	0.545(2)	0.731(2)	0.1375(12)	0.108(12)
Ox4	4(e), 1/2	0.7217(15)	0.7446(18)	0.1062(10)	0.098(10)
Ox5	4(e), 1/2	0.678(2)	0.6953(16)	0.0146(12)	0.127(13)
Ox6	4(e), 1/2	0.4699(14)	0.6812(17)	-0.0150(11)	0.099(10)
Ox8	4(e), 1/2	0.586(3)	0.646(3)	0.127(2)	0.18(2)
Ox7	4(e), 1/2	0.555(4)	0.591(3)	0.042(3)	0.31(4)

Tableau III-2. Paramètre de déplacement anisotropie.

atom	U11	U223	U33	U12	U13	U23
Mo1	0.0538(6)	0.0319(5)	0.0556(6)	0.0009(4)	0.0101(5)	0.0041(4)
Mo2	0.0555(6)	0.0400(6)	0.0392(5)	-0.0085(5)	0.0050(5)	-0.0049(4)
Mo3	0.0542(6)	0.0432(6)	0.0416(6)	0.0046(5)	0.0122(5)	-0.0091(4)
Mo4	0.0636(7)	0.0463(6)	0.0349(5)	0.0147(5)	0.0019(5)	0.0004(4)
Mo5	0.0499(6)	0.0437(6)	0.0469(6)	0.0073(5)	0.0174(5)	0.0012(5)
Mo6	0.0540(7)	0.0587(7)	0.0361(5)	0.0019(5)	0.0163(5)	-0.0002(5)
P1	0.038(2)	0.028(2)	0.0278(19)	0.0035(17)	0.0092(17)	-0.0017(16)
Op1	0.048(8)	0.033(7)	0.025(7)	0.001(6)	0.011(6)	0.004(6)
Op2	0.035(7)	0.029(7)	0.040(7)	0.011(6)	0.012(6)	0.004(6)
Op3	0.052(9)	0.029(7)	0.020(6)	-0.003(6)	0.008(6)	-0.010(5)
Op4	0.064(9)	0.032(7)	0.027(7)	-0.012(7)	0.012(7)	-0.005(6)
Ti	0.0566(14)	0.0474(12)	0.0573(13)	-0.0022(10)	0.0170(11)	0.0009(10)
O1	0.088(6)	0.039(4)	0.094(6)	0.002(4)	0.036(5)	0.023(4)
O2	0.052(5)	0.114(7)	0.075(6)	0.015(5)	0.016(4)	0.034(5)
O3	0.051(5)	0.097(7)	0.115(7)	0.016(5)	-0.001(5)	-0.061(6)
O4	0.062(5)	0.089(6)	0.053(5)	0.018(4)	0.025(4)	0.007(4)
O5	0.051(5)	0.080(6)	0.081(6)	0.016(4)	-0.015(4)	-0.028(5)
O6	0.052(5)	0.075(6)	0.072(5)	-0.023(4)	0.008(4)	-0.020(4)
O7	0.083(6)	0.043(5)	0.063(5)	-0.010(4)	-0.010(4)	0.003(4)
O8	0.183(9)	0.040(5)	0.054(5)	0.013(5)	0.061(6)	0.000(4)
O9	0.075(6)	0.068(5)	0.045(4)	0.024(4)	0.010(4)	0.012(4)
O10	0.051(5)	0.097(7)	0.094(6)	-0.003(5)	0.002(4)	-0.056(5)
O11	0.202(10)	0.035(5)	0.068(5)	0.015(5)	0.077(6)	0.003(4)
O12	0.054(5)	0.121(7)	0.050(5)	0.009(5)	0.012(4)	0.033(5)
O13	0.168(9)	0.052(5)	0.041(4)	0.025(5)	0.044(5)	0.004(4)
O14	0.065(5)	0.050(5)	0.046(4)	0.005(4)	-0.002(4)	0.001(3)
O15	0.043(5)	0.064(5)	0.104(6)	0.001(4)	0.011(4)	0.004(5)
O16	0.094(6)	0.090(6)	0.048(5)	-0.012(5)	0.025(5)	0.012(4)
O17	0.116(7)	0.063(5)	0.067(6)	0.024(5)	0.025(5)	-0.025(4)
O18	0.064(5)	0.052(5)	0.073(5)	-0.008(4)	-0.012(4)	0.015(4)
Ohb	0.66(13)	0.40(9)	0.13(3)	-0.09(8)	-0.12(5)	0.06(5)
Na	0.052(6)	0.044(6)	0.076(7)	0.004(5)	0.004(5)	0.009(5)
C1a	0.078(10)	0.108(12)	0.119(12)	-0.028(9)	0.029(9)	0.026(10)
C2a	0.098(12)	0.108(12)	0.106(12)	0.059(10)	0.029(9)	0.013(9)
C3a	0.103(12)	0.161(15)	0.081(10)	0.018(11)	0.031(9)	0.073(11)
C4a	0.116(13)	0.068(10)	0.139(14)	-0.015(9)	0.015(11)	-0.040(10)
C2	0.129(19)	0.23(3)	0.101(16)	-0.099(17)	0.012(15)	0.063(18)
C1	0.28(3)	0.27(3)	0.19(3)	-0.22(3)	0.17(3)	-0.17(2)
Ox1	0.072(12)	0.076(12)	0.057(10)	-0.003(10)	0.037(9)	0.002(9)
Ox2	0.042(10)	0.066(12)	0.090(13)	-0.005(9)	0.011(9)	-0.012(10)
Ox3	0.15(2)	0.108(18)	0.103(17)	-0.045(16)	0.089(16)	0.000(15)
Ox4	0.067(13)	0.131(18)	0.095(15)	-0.017(13)	0.022(11)	0.071(14)
Ox5	0.19(2)	0.095(15)	0.16(2)	-0.088(16)	0.16(2)	-0.090(15)
Ox6	0.065(13)	0.080(14)	0.147(19)	-0.059(11)	0.026(12)	-0.020(13)
Ox7	0.48(6)	0.16(3)	0.47(7)	-0.21(4)	0.42(6)	-0.15(4)
Ox8	0.20(3)	0.18(3)	0.17(3)	0.02(3)	0.08(2)	0.09(3)

Tableau III-3. Longueurs de liaisons pertinentes (Å).

Mo1O₆		Mo2O₆		Mo3O₆	
Mo1-Op1 (1/2)	2.490(11)	Mo2-Op2 (1/2)	2.542(10)	Mo3-Op2 (1/2)	2.586(13)
Mo1-Op2 (1/2)	2.538(12)	Mo2-Op3 (1/2)	2.480(11)	Mo3-Op4 (1/2)	2.594(12)
Mo1-O1	1.662(7)	Mo2-O4	2.030(7)	Mo3-O2	1.943(9)
Mo1-O2	1.822(9)	Mo2-O6	1.657(7)	Mo3-O7	1.923(7)
Mo1-O3	1.843(7)	Mo2-O8	1.830(7)	Mo3-O12	1.911(7)
Mo1-O4	2.036(6)	Mo2-O12	1.818(8)	Mo3-O17	1.634(8)
Mo1-O5	2.037(9)	Mo2-O13	2.026(9)	Mo3-O18	1.915(7)
Mo4O₆		Mo5O₆		Mo6O₆	
Mo4-Op1 (1/2)	2.592(10)	Mo5-Op3 (1/2)	2.467(13)	Mo6-Op1 (1/2)	2.485(13)
Mo4-Op3 (1/2)	2.559(10)	Mo5-Op4 (1/2)	2.537(13)	Mo6-Op4 (1/2)	2.529(13)
Mo4-O3	1.930(8)	Mo5-O11	1.811(8)	Mo6-O5	2.036(8)
Mo4-O8	1.933(7)	Mo5-O13	2.042(7)	Mo6-O7	1.838(7)
Mo4-O9	1.650(6)	Mo5-O14	2.038(6)	Mo6-O10	1.814(7)
Mo4-O10	1.924(9)	Mo5-O15	1.659(8)	Mo6-O14	2.037(6)
Mo4-O11	1.934(10)	Mo5-O18	1.839(7)	Mo6-O16	1.655(9)
PO₄		Ti octaèdre		TMA a	
(désordre sur 2 configurations équivalentes)					
P1-Op1	1.491(14)	Ti-O4	1.934(9)	Na-C1a	1.489(19)
P1-Op2	1.478(11)	Ti-O5	1.936(7)	Na-C2a	1.525(18)
P1-Op3	1.570(11)	Ti-O13	1.926(7)	Na-C3a	1.454(18)
P1-Op4	1.529(11)	Ti-O14	1.920(7)	Na-C4a	1.500(18)
Oxalate 1 (1/2) (désordre ox1/ox2)		Ti-Ox1 (1/2)	2.015(19)	TMA b (1/2) (désordre. H₂O_b)	
C1-Ox7	1.572(49)	Ti-Ox2 (1/2)	1.961(14)	Nb-C1b	1.49(4)
C1-Ox2	1.473(38)	Ti-Ox4 (1/2)	1.92(2)	Nb-C2b	1.24(4)
C2-Ox8	1.273(48)	Ti-Ox5 (1/2)	1.97(2)	Nb-C3b	1.48(3)
C2-Ox1	1.509(30)			Nb-C4b	1.34(5)
Oxalate 2 (1/2)					
C1-Ox6	1.309(37)				
C1-Ox5	1.521(49)				
C2-Ox3	1.400(39)				
C2-Ox4	1.409(30)				

Annexe 3 : techniques expérimentales utilisées

I Spectroscopie Infra Rouge

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre à transformée de Fourier de type Nicolet 510. Les pastilles sont réalisées avec une teneur en poids de 1% dans KBr. Les spectres sont enregistrés entre 200 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons traités sous flux d' O_2 à 500°C ont été calciné in situ dans une cellule DRS (cellule à réflectance diffuse – cf. figure ci-dessous).

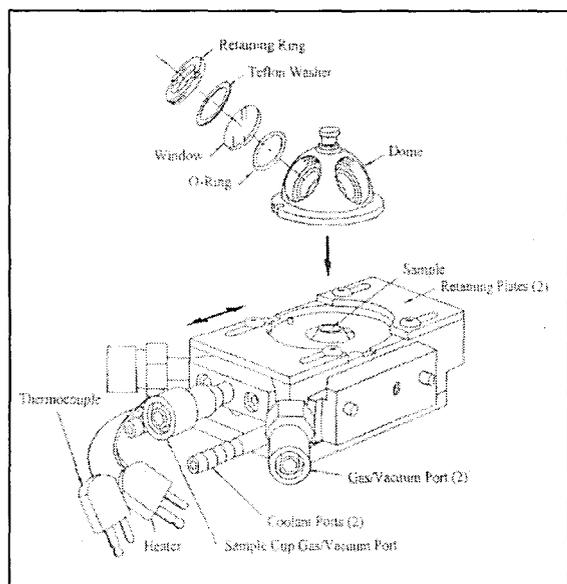


Figure 11. Schéma de la cellule réacteur DRS pour l'étude IR in situ.

II Spectroscopie Raman

Les spectres sont enregistrés avec une microsonde Raman infinity, de type XY de chez Dilor, dans la zone spectrale 100 à 1200 cm^{-1} . La longueur d'onde excitatrice est la raie à 532.16 nm d'un laser à argon. La sonde est équipée d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide.

III Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Le spectromètre utilisé est du type ESCALAB 220XL (VG Scientific). Un monochromateur permet d'obtenir une largeur de spot de 1 mm. La puissance fournie est de 100 Watts. Le vide dans la chambre de l'appareil est de l'ordre de 10^{-10} torr. La source utilisée est la raie $K\alpha$ de l'aluminium, d'énergie 1486.6 eV.

Le photopic C 1s, dont l'énergie de liaison est fixée à 285 eV, nous sert de référence pour la mesure de toutes les autres énergies de liaison, pour les sels d'HPA massiques. Ce photopic C 1s étant très peu intense sur les échantillons supportés, nous avons utilisé l'énergie de liaison du photopic Al 2p (74.6 eV) pour recalibrer leurs énergies de liaison.

IV Diffraction de rayons X

Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de poudre automatique Siemens D5000, avec la raie $K\alpha$ du Cu. Le seul traitement subi par les diagrammes a été l'élimination de la contribution $K\alpha_2$.

En ce qui concerne la résolution de structure sur monocristal, nous avons déposé un monocristal du composé étudié sur un diffractomètre à trois cercles Bruker Smart équipé d'un détecteur tridimensionnel CCD placé à 45 mm du cristal. Une sphère réciproque complète est collectée à température ambiante. Les intensités ont été corrigées pour les effets de bruit de fond, de polarisation et de Lorentz¹, et pour l'absorption en utilisant l'indexation des faces². Les données ont ensuite été de nouveau corrigées avec le programme SADABS³, et les paramètres de maille affinés à partir des données complètes. Les positions métalliques ont été déterminées avec SHELXTL⁴. Les atomes d'oxygène de coordination ont été localisés par des calculs de différence de Fourier. Dans la dernière étape de l'affinement, des paramètres d'anisotropie thermique ont été considérés uniquement pour les atomes métalliques.

V Spectroscopie UV-visible

Les spectres ont été enregistrés entre 170 et 800 nm, sur un spectromètre UV-Visible-Proche IR, modèle Lambda 19, de chez Perkin Elmer. L'optique est constituée d'un double monochromateur à réseaux holographiques, de source tungstène/halogène et deutérium préalignés. La précision photométrique est de $\pm 0,003$ A en UV-Visible, et la répétabilité en longueurs d'ondes (déviations standard) $\pm 0,01$ nm en UV-Visible. Les spectres ont été enregistrés avec une vitesse de balayages en longueur d'onde de 240 nm/mn.

Ce spectromètre est équipé d'une sphère d'intégration, que nous avons utilisée pour les mesures de réflectance diffuse, sur les solides.

VI RMN

Les mesures RMN du ²⁷Al et du ³¹P ont été réalisées au Centre Commun de Mesures de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, sur un spectromètre AC400 de chez Bruker, calibré avec une solution de nitrate d'aluminium ou d'H₃PO₄.

¹ SAINT : Area Detector Integration Software, I. Siemens Industrial Automation, Madison, W. I. (1995).

² XPREP, G. M. Sheldrick, University of Gottingen, Germany (1997).

³ SADABS : Area-Detector Absorption Correction, I. Siemens industrial Automation, Madison, W.I. (1996).

⁴ SHELXTL 97 : Program for the Refinement of Crystal Structures, G. M. Sheldrick, University of Gottingen, Germany (1997).

VII EXAFS

Les expériences d'EXAFS ont été réalisées au Deutsches Electronen Synchrotron (www.desy.de), à Hambourg, sur la ligne de lumière X1, à l'aide du rayonnement synchrotron fourni par l'anneau de stockage Doris III, d'une énergie de 4,5 GeV.

Les composantes EXAFS des spectres ont ensuite été extraites et analysées grâce aux logiciels de A. Michalowicz EXAFS98ppc et Round Midnight⁵. Le spectre EXAFS est d'abord transformé de l'espace des k (k^3 , fenêtre de Kaiser de 3,7-13,3 Å⁻¹ au seuil k du Mo et 2,2-14,9 Å⁻¹ au seuil K du Co) à l'espace des R pour obtenir la fonction de distribution radiale (RDF). Le signal EXAFS pour une ou plusieurs sphères de coordination est isolé par transformée de Fourier inverse de la RDF sur la région appropriée, et affiné selon l'équation EXAFS de diffusion simple avec des fonctions de phase et d'amplitude calculées par le code de calcul FEFF^{6,7,8,9}. Pour chacun des signaux EXAFS au seuil K du Mo et du Co, nous présentons les paramètres d'affinement obtenus à partir des phases et amplitudes de rétrodiffusion issues d'un calcul théorique. Pour cela, nous avons généré avec le code de calcul FEFF des fichiers de phase et d'amplitude à partir de données cristallographiques déterminées par la résolution de structure sur monocristal. Après avoir vérifié l'absence de phénomènes de diffusion multiple, nous avons affiné avec le logiciel Round Midnight les signaux EXAFS expérimentaux en utilisant les fichiers de phase et d'amplitude extraits du code de calcul FEFF.

VIII Polarographie

L'analyseur polarographique utilisé est un appareil TACUSSET (POL 150) équipé du logiciel Tracemaster 5. L'électrode de travail choisie pour cette étude est donc une électrode tournante de carbone vitreux. L'électrode de référence Ag/AgCl utilisée présente un potentiel standard d'oxydoréduction E° par rapport à la référence H⁺/H₂ à pH=0 (état standard du proton) de +0,22 V.

Un signal de potentiel continu par échelons est appliqué aux électrodes. La durée de chaque échelon est prise égale à 0,1V et l'amplitude de l'échelon à 1mV. Avant chaque mesure, la solution est désoxygénée sous flux d'argon pendant 300s. La vitesse de rotation de l'électrode tournante est prise constante 3000 t.mn⁻¹.

⁵ A. Michalowicz, *J. Phys. IV*, **7**, C2, (1997).

⁶ A. L. Ankoudinov, *thèse*, University of Washington (1996).

⁷ J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5135 (1991).

⁸ J. J. Rehr, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3397 (1992).

⁹ S. I. Zabinsky, et al., *Phys. Rev. B*, **52**, 2995 (1995)

Annexes 4 : Test catalytique d'hydrodésulfuration du thiophène

Le test catalytique est réalisé à pression atmosphérique, sur une masse de 200 mg de catalyseur, à 300°C.

Le précurseur oxyde est tout d'abord sulfuré in situ, sous un mélange H₂S / H₂ dans les proportions 10/90, et sous un débit de gaz de 6 L/h. La sulfuration s'effectue à 400°C pendant 2 heures, avec une vitesse de montée en température de 360°C/h.

Le four est ensuite refroidi jusqu'à 300°C, toujours sous flux de H₂S/H₂, puis le catalyseur est placé sous un mélange thiophène / H₂. Le thiophène, qui se trouve dans un bain à 14,5°C, a une pression de vapeur saturante de 50 torr. Il est entraîné par l'hydrogène et la fraction de thiophène dans le mélange gazeux est de 6,6%. Le débit de gaz est de 1,2 L/h. Au cours de la réaction, des prélèvements sont effectués toutes les heures et injectés dans un chromatographe en phase gazeuse. Les produits de conversion sont identifiés comme étant du n-butane et des butènes. Le taux de conversion est calculé au bout de 3 heures, lorsqu'il s'est stabilisé. Le taux de conversion, X, est déterminé par la relation suivante :

$$X = \frac{\sum_i S_i}{\sum_i S_i + 4/3,4 S_t}$$

avec

S_i : surface du pic du chromatogramme pour le produit i

S_t : surface du pic du chromatogramme pour le thiophène

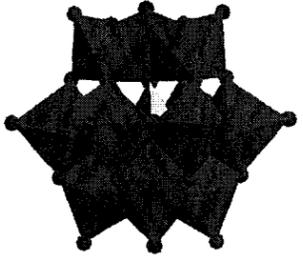
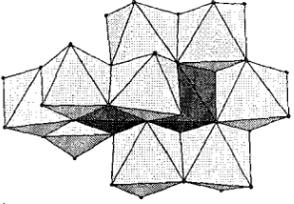
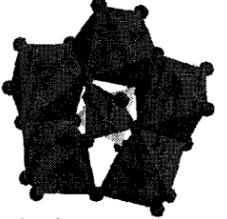
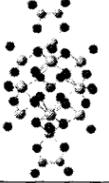
Annexe 5 : Glossaire

- HDS : hydrodésulfuration
- HDT : hydrotraitement
- HPA : hétéropolyanion
- HPC : hétéropolycomposé
- HMA : heptamolybdate d'ammonium
- DRX : Diffraction de rayons X
- SRD : Spectroscopie de Réflectance Diffuse
- SPX : spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X
- EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure (spectroscopie d'absorption de rayons X)
- XANES : X-Ray Absorption Near-Edge Structure
- METHR : Microscopie électronique en transmission, à haute résolution

Annexe 6 : Récapitulatif des catalyseurs testés

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des tests catalytiques effectués sur les différents catalyseurs.

Notation	%MoO ₃	Précurseur	support	conversion %
9Co2Mo10CoA	9,3	Co2Mo10(Co)	Al ₂ O ₃	30
17Co2Mo10CoA	16,88	Co2Mo10Co	Al ₂ O ₃	35
18Co2Mo10CoA	18,1	Co2Mo10(Co)	Al ₂ O ₃	32
15Co2Mo10CoA	15	Co2Mo10Co	Al ₂ O ₃	37
5Co2Mo10CoA	4,8	Co2Mo10Co	Al ₂ O ₃	15
9CoMoPA	9	CoMoP	Al ₂ O ₃	27
17CoMoPA	16,6	CoMoP	Al ₂ O ₃	27,5
5CoMoPA	4,62	CoMoP	Al ₂ O ₃	15
14CoMoPA	14,2	CoMoP	Al ₂ O ₃	29
7HMACoA	7,2	HMA+Co(NO3)2	Al ₂ O ₃	20
5HMACoA	4,77	HMA+Co(NO3)2	Al ₂ O ₃	15
14HMACoA	13,9	HMA+Co(NO3)2	Al ₂ O ₃	23
11HMACoA	11,4	HMA+Co(NO3)2	Al ₂ O ₃	25
8Co2Mo10CoT	8,19	Co2Mo10Co	TiO ₂	18
11Co2Mo10CoT	11,0	Co2Mo10Co	TiO ₂	19
5Co2Mo10CoT	4,79	Co2Mo10Co	TiO ₂	8
8CoMoPT	7,5	CoMoP	TiO ₂	13
6CoMoPT	5,55	CoMoP	TiO ₂	11
5CoMoPT	4,68	CoMoP	TiO ₂	8
10CoMoPT	9,92	CoMoP	TiO ₂	13
8CoMoPT	7,8	CoMoP	TiO ₂	11
3HMACoT	2,79	HMA+Co(NO3)2	TiO ₂	5
5HMACoT	4,91	HMA+Co(NO3)2	TiO ₂	10
8HMACoT	7,76	HMA+Co(NO3)2	TiO ₂	13
8HMACoT	7,2	HMA+Co(NO3)2	TiO ₂	12
13HMACoT	12,68	HMA+Co(NO3)2	TiO ₂	14
9Co2Mo10CoZ	9	Co2Mo10(Co)	ZrO ₂	13
11Co2Mo10CoZ	11,2	Co2Mo10(Co)	ZrO ₂	12,5
5Co2Mo10CoZ	5	Co2Mo10Co	ZrO ₂	9
9Co2Mo10CoZ	8,6	Co2Mo10(Co)	ZrO ₂	13
7Co2Mo10CoZ	6,6	Co2Mo10(Co)	ZrO ₂	12
6Co2Mo10CoZ	6,09	Co2Mo10Co	ZrO ₂	12
13Co2Mo10CoZ	12,68	Co2Mo10Co	ZrO ₂	12
4CoMoPZ	4,16	CoMoP	ZrO ₂	8
6CoMoPZ	6,27	CoMoP	ZrO ₂	11
6CoMoPZ	9,11	CoMoP	ZrO ₂	12,5
10CoMoPZ	10,32	CoMoP	ZrO ₂	12
7HMACoZ	6,53	HMA+Co(NO3)2	ZrO ₂	10
8HMACoZ	8,27	HMA+Co(NO3)2	ZrO ₂	11
3HMACoZ	3,36	HMA+Co(NO3)2	ZrO ₂	4
9HMACoZ	9,15	HMA+Co(NO3)2	ZrO ₂	10

Notations	Formules brutes	Commentaires	Représentations
H3PMo12	$H_3PMo_{12}O_{40}$	hétéropoly anion de Keggin	
Co3/2PMo12	$Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ ou $3Co^{2+} 2(PMo_{12}O_{40})^{3-}$	hétéropoly anion de Keggin avec du Cobalt en contre ion	
Co7/2PMo12	$Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ ou $7Co^{2+} ; 2(PMo_{12}O_{40})^{7+}$	hétéropoly anion de Keggin réduit à 4 électrons avec du Cobalt en contre ion	
Co2Mo10Co	$Co_3Co_2Mo_{10}O_{38}H_4$	décamolybdocobaltate avec du cobalt en contre ion	
Co-P2Mo5 ou CoMoP	$3(Co^{2+}) P_2Mo_5O_{23}^{6-}$	sel de cobalt du diphosphore pentamolybdène	
P2Mo5am	$6(NH_4^+)$ $P_2Mo_5O_{23}^{6-} ; xH_2O$	sel d'ammonium du diphosphore pentamolybdène	
PMo12Ti2	$H_3PMo_{12}Ti_2O_{40} (C_2O_4)_2$	HPA de Keggin capé par du titane – obtenu après cristallisation.	
PMo10Ti2	$H_3PMo_{10}Ti_2O_{40} (C_2O_4)_2$	HPA de Keggin substitué par du titane	aucune structure déterminée.
Co3/2PMo10Ti2	$Co_{3/2}PMo_{10}Ti_2O_{40}(C_2O_4)_2$	sel de cobalt de l'HPA PMo10Ti2	
TMAS	$3 N(CH_3)_4$ $PMo_{10}Ti_2O_{40}(C_2O_4)_2$	sel de tétraméthyl ammonium du PMo10Ti2	
CsS	$Cs_3PMo_{10}Ti_2O_{40}(C_2O_4)_2$	sel de Cs du PMo10Ti2	



