



HAL
open science

Une nouvelle approche dans l'évaluation de l'effet de support des catalyseurs d'hydrodésulfuration

Thi Kim Thoa Ninh

► **To cite this version:**

Thi Kim Thoa Ninh. Une nouvelle approche dans l'évaluation de l'effet de support des catalyseurs d'hydrodésulfuration. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10028 . tel-00843895

HAL Id: tel-00843895

<https://theses.hal.science/tel-00843895>

Submitted on 15 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée

devant l'**UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1**

pour l'obtention

du **DIPLOME DE DOCTORAT**
(arrêté du 7 août 2006)

et soutenue publiquement le 02 février 2011 par

Thi Kim Thoa NINH

**UNE NOUVELLE APPROCHE DANS L'EVALUATION
DE L'EFFET DE SUPPORT DES CATALYSEURS
D'HYDRODESULFURATION**

Directeur de thèse : Michel VRINAT
Encadrant : Dorothee LAURENTI

JURY : Mr. Daniel BIANCHI, Président

Mme. Françoise MAUGE, Rapporteur

Mme. Carole LAMONIER, Rapporteur

Mme. Elodie DEVERS

Mme. Dorothee LAURENTI

Mr. Michel VRINAT

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. Collet

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Directeur : M. le Professeur C. Gautier

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Directeur : M. N. Siauve

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Directeur : Mme S. Fleck

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard

A mes parents et toute ma famille

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Michel VRINAT, Directeur de Recherches à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon – IRCELYON, CNRS - Université Claude Bernard Lyon 1, avec qui j'ai eu le grand plaisir de mener à bien mon projet de recherche doctorale. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, ses orientations - conseils méthodologiques et scientifiques, ses qualités humaines, l'encouragement, la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre collaboration. Je le remercie d'être toujours présent aux moments importants de ma vie.

Je remercie tout particulièrement Madame Dorothee LAURENTI, Chargée de Recherches à l'IRCELYON, pour son co-encadrement, sa disponibilité constante, ses conseils méthodologiques et scientifiques, et son analyse critique de mon travail lors des nombreuses et fructueuses discussions. Je lui suis profondément reconnaissante de m'avoir toujours soutenue, avec beaucoup d'empathie et d'amabilité, tant dans ma vie professionnelle que dans ma vie quotidienne. En outre, j'aimerais profiter de cette occasion pour lui adresser mes sincères remerciements pour la relecture et la correction linguistique et scientifique de cette thèse, faite avec beaucoup de rigueur et de soins.

Mes plus sincères remerciements vont également à Madame Françoise MAUGE, Directrice de Recherches au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie - ENSICAEN, CNRS- Université de CAEN, et à Madame Carole LAMONIER, Professeur des Universités à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide UCCS, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie sincèrement Monsieur Daniel BIANCHI, Professeur des Universités à Université Claude Bernard Lyon 1, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. J'exprime ma gratitude à Madame Elodie DEVERS, Ingénieur de Recherche à l'IFP-Energies Nouvelles Lyon, pour avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineur.

Je suis également très reconnaissante au Centre National de Recherche Scientifique-CNRS d'avoir financé et créé, dans le cadre de sa coopération scientifique avec le Vietnam, des conditions favorables à la réalisation de cette recherche doctorale.

Je tiens à remercier Monsieur Michel LACROIX, directeur de l'IRCELYON de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens à remercier les services scientifiques et techniques de l'IRCELYON, et, particulièrement, Madame Laurence Massin pour l'analyse SPX, Mesdames Pascale Mascunan et Noëlle Cristin pour l'analyse chimique, Madame Laurence Burel pour l'analyse Microscopie et Madame Marlène Daniel pour la spectroscopie Raman. Je les remercie vivement d'avoir partagé avec moi leur savoir-faire et leurs précieuses connaissances sur les techniques de manipulation et de traitement des résultats, qui constituent l'un des facteurs déterminants de la qualité scientifique de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont également à Madame Françoise MAUGE, Monsieur Arnaud TRAVERT, Madame Laurence MARIEY, Madame Valérie RUAUX, pour m'avoir accueillie avec beaucoup d'amabilité et m'avoir apporté des soutiens scientifiques et techniques durant mon séjour de manipulation au sein du Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de CAEN.

Je voudrais adresser un remerciement particulier à Monsieur Christophe GEANTET, Directeur de Recherche, Responsable du groupe Raffinage, IRCELYON de m'avoir accueillie avec beaucoup de sympathie au sein du groupe, et d'avoir mis à ma disposition les bonnes conditions nécessaires à la réalisation de mon travail doctoral.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à l'ensemble du groupe Raffinage pour les échanges, les aides, et les conseils scientifiques qu'ils m'ont apporté. Je les remercie pour l'ambiance chaleureuse de travail qu'ils maintiennent au quotidien.

Ma pensée amicale va également à Marivonne, T. Son, C. Tien, N. Quynh, T. Huyen, T. Nhung et le groupe « Chimie-Lyon ». Je les remercie d'avoir partagé avec moi de bons moments et les bons souvenirs de la vie professionnelle et quotidienne.

Je remercie mon mari, Son, d'avoir été là, à mes côtés, d'avoir pris soin de moi, de m'avoir soutenue et supportée dans les moments difficiles. Et je te remercie mon cœur, Mélanie, d'avoir soutenu Maman dans les semaines de rédaction de thèse. Tu étais très sage.

Et pour terminer j'aimerais remercier ma famille : mes parents, mes grands-parents, mes tantes, mes frères et soeurs qui m'ont toujours soutenue dans tout ce que j'ai entrepris.

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration.....	3
I.1. Procédure classique de préparation des catalyseurs d'HDS	3
I.2. La phase active.....	4
I.2.1. Les catalyseurs non promus	4
I.2.2. Les catalyseurs promus	5
I.3. L'effet de support.....	11
I.3.1. Oxyde d'aluminium (γ -Al ₂ O ₃)	13
I.3.2. Oxyde de silicium (SiO ₂)	15
I.3.3. Oxyde de titane (TiO ₂).....	15
I.3.4. Oxyde de zirconium (ZrO ₂)	17
I.4. Résultats récents sur la structure des catalyseurs d'HDS	18
II. Mécanismes d'HDS des molécules soufrées.....	24
II.1. Mécanismes d'hydrodésulfuration du thiophène.....	25
II.2. Mécanismes d'hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT.....	26
III. Conclusions et objectif de l'étude	28
IV. Références.....	30

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

I. Introduction.....	36
II. Caractérisation des supports.....	36
III. Méthode de préparation des catalyseurs – Promotion par précurseur d'acétylacétonate de métal	36
IV. Caractérisation des catalyseurs	38
IV.1. Analyse élémentaire.....	38
IV.2. Analyses carbone et soufre	38
IV.3. Caractérisation des catalyseurs par Spectroscopie Raman	38
IV.4. Caractérisation des catalyseurs par Spectroscopie de Photoélectrons X (SPX)	40
IV.5. Etude de la désulfuration des catalyseurs par Réduction sous H ₂ en Température Programmée (H ₂ -TPRS).....	41

IV.6. Caractérisation des catalyseurs par Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	42
IV.7. Caractérisation des catalyseurs par adsorption de CO suivie par spectroscopie Infrarouge (IR)	42
IV.7.1. Introduction.....	42
IV.7.2. Spectromètre IR	43
IV.7.3. Préparation et activation des catalyseurs	43
IV.7.4. Adsorption de CO suivie par IR.....	44
V. Mesure des activités catalytiques en HDS du thiophène	45
V.1. Description de l'unité	45
V.2. Conditions de mesure de l'activité catalytique.....	47
V.3. Calcul de la conversion de thiophène et de la vitesse de réaction.....	47
VI. Hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT	48
VII. Référence	51

Chapitre 3 : Caractérisation des supports – Etude des catalyseurs non-promus MoS₂ supportés

I. Introduction	52
II. Caractérisation des propriétés texturales des supports	52
III. Caractérisation des oxydes de molybdène supportés par spectroscopie Raman.....	54
III.1. Oxyde de molybdène supporté sur γ -Al ₂ O ₃	54
III.2. Oxyde de molybdène supporté sur ZrO ₂	56
III.3. Oxyde de molybdène supporté sur SiO ₂	57
III.4. Oxyde de molybdène supporté sur TiO ₂	58
IV. Caractérisation des catalyseurs non promus par analyse élémentaire.....	59
V. Evaluation de l'activité catalytique des catalyseurs MoS ₂ supportés.....	60
V.1. HDS du thiophène	60
V.2. HDS du 4,6-DMDBT	62
VI. Caractérisation des catalyseurs non promus par SPX.....	63
VI.1. Décomposition des spectres de Mo3d.....	64
VI.2. Quantification des espèces de molybdène	66

VI.3. Décomposition des spectres de S 2p et quantification des espèces de S	67
VII. Caractérisation des catalyseurs par microscopie électronique à transmission (MET)	69
VIII. Discussions	73
IX. Conclusion	76
X. Références	77

Chapitre 4 : Etude des catalyseurs promus NiMoS, CoMoS et FeMoS supportés

I. Introduction	79
II. Caractérisation des catalyseurs par analyse élémentaire et analyse carbone et soufre	79
II.1. Catalyseurs promus par le nickel.....	79
II.2. Catalyseurs promus par le cobalt.....	80
II.3. Catalyseurs promus par le fer	81
III. Evaluation de l'activité catalytique des catalyseurs promus FeMoS, NiMoS et CoMoS supportés sulfurés.....	82
III.1. HDS du thiophène	82
III.1.1. Catalyseurs à faible teneur en promoteur, $r = 0,1$	82
III.1.2. Catalyseurs à haute teneur en promoteur, $r = 0,3$	84
III.1.3. Effet de synergie.....	85
III.1.4. Sélectivité en HDS du thiophène	87
III.2. HDS du 4,6-DMDBT	88
III.2.1. Catalyseurs promus par le fer.....	88
III.2.2. Catalyseurs promus par le nickel	89
III.2.3. Catalyseurs promus par le cobalt	90
III.2.4. Effet de synergie.....	90
III.2.5. Sélectivité en HDS du 4,6-DMDBT	91
IV. Caractérisation des catalyseurs par SPX	92
IV.1. Caractérisation des catalyseurs NiMoS supportés par SPX.....	93
IV.1.1. Décomposition des spectres de Mo3d et quantification des espèces de Mo.....	94
IV.1.2. Décomposition des espèces de nickel	96

IV.1.3. Quantification des espèces de nickel	102
IV.1.4. Décomposition des spectres de S 2p et quantification des espèces de S .	103
IV.2. Caractérisation des catalyseurs CoMoS supportés par SPX	104
IV.2.1. Décomposition des spectres de Mo3d et quantification des espèces de Mo.....	105
IV.2.2. Décomposition des spectres de Co 2p.....	106
IV.2.3. Quantification des espèces de Co.....	110
IV.2.4. Décomposition des spectres de S 2p et quantification des espèces de S .	110
IV.3. Caractérisation du catalyseur FeMoS/ γ -Al ₂ O ₃ par SPX	111
IV.3.1. Décomposition des spectres de Mo3d et S2p.....	112
IV.3.2. Décomposition le spectre de Fe 2p et quantification des espèces de Fe..	113
V. Caractérisation des catalyseurs par Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	116
VI. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge après adsorption de CO à basse température des catalyseurs NiMoS et CoMoS supportés.....	119
VI.1. Catalyseur NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃	119
VI.2. Catalyseur NiMoS/SiO ₂	121
VI.3. Catalyseur NiMoS/TiO ₂	122
VI.4. Catalyseur NiMoS/ZrO ₂	123
VI.5. Comparaisons des spectres d'IR(CO) à l'équilibre des catalyseurs NiMoS.....	124
VII. Réduction en température programmée par l'hydrogène des catalyseurs sulfurés (H ₂ -TPRS)	126
VIII. Discussions	128
VIII.1. Corrélation entre l'analyse chimique, l'analyse SPX, et l'activité catalytique des catalyseurs NiMoS	128
VIII.2. Corrélation entre l'analyse chimique, l'analyse SPX, et l'activité catalytique des catalyseurs CoMoS	131
IX. Conclusion	133
X. Références	135

Chapitre 5 : Etude des catalyseurs CoNiMo supportés

I. Introduction.....	137
----------------------	-----

II. Préparation des catalyseurs CoNiMo supportés sur γ -Al ₂ O ₃ , sur TiO ₂ et sur ZrO ₂	137
III. Caractérisation des catalyseurs par l'analyse élémentaire	138
IV. Evaluation de l'activité catalytique des catalyseurs CoNiMo et CoMoNi supportés sur γ -Al ₂ O ₃ , TiO ₂ et sur ZrO ₂	140
V. Caractérisation par SPX des catalyseurs CoNiMo ou CoMoNi supportés sur γ -Al ₂ O ₃ , TiO ₂ et ZrO ₂	142
V.1. Décomposition des spectres de Mo 3d	144
V.2. Quantification des espèces de Mo	145
V.3. Décomposition des spectres de Co 2p et de Ni 2p	146
V.4. Quantification des espèces de Co et de Ni	151
V.5. Décomposition des spectres de S 2p et quantification des espèces de S.....	152
VI. Caractérisation par IR après adsorption de CO à basse température des catalyseurs	154
VI.1. Catalyseur CoMoS/TiO ₂	154
VI.2. Catalyseur Co(0,3)Mo <i>Ni(0,1)</i> S/TiO ₂	155
VII. Discussions.....	157
VIII. Conclusion	159
IX. Références.....	160
<i>Conclusion générale</i>	161
<i>Annexes</i>	164

Introduction Générale

L'hydrotraitement (HDT) rassemble les opérations catalytiques au cours desquelles, à haute température et sous pression d'hydrogène, les impuretés présentes dans les coupes pétrolières (molécules soufrées, azotées ou contenant des métaux) sont éliminées et certaines molécules insaturées sont hydrogénées. Parmi les procédés d'HDT, l'hydrodésulfuration (HDS) permet de diminuer la teneur en soufre des charges pétrolières (essences, gazoles, résidus sous vide,...). Ce procédé est réalisé à des températures comprises entre 320°C et 380°C et à des pressions d'hydrogène élevées (30 – 70 bars). Les catalyseurs utilisés en HDS sont constitués d'une phase active de sulfure des métaux Co(Ni)Mo(W) déposée sur un support d'alumine gamma ($Al_2O_3-\gamma$) de grande aire spécifique.

En effet, les composés sulfurés, présents dans les charges pétrolières sous forme de mercaptans, sulfures et composés thiophéniques et benzothiophéniques, sont source de pollution atmosphérique lors de leur combustion (SO_2 , SO_3 , à l'origine des pluies acides), et de corrosion (H_2S). De plus, ils sont également des poisons pour de nombreux catalyseurs utilisés en aval dans les raffineries et dans les pots catalytiques [1].

Compte tenu des exigences environnementales de plus en plus strictes en matière de teneur en produits soufrés dans les carburants (teneur inférieure à 10 ppm à partir de 2009, **figure 1**), les procédés d'hydrodésulfuration se doivent d'être de plus en plus efficaces. Dans l'absolu, pour améliorer un procédé d'hydrodésulfuration, on peut certes envisager d'augmenter

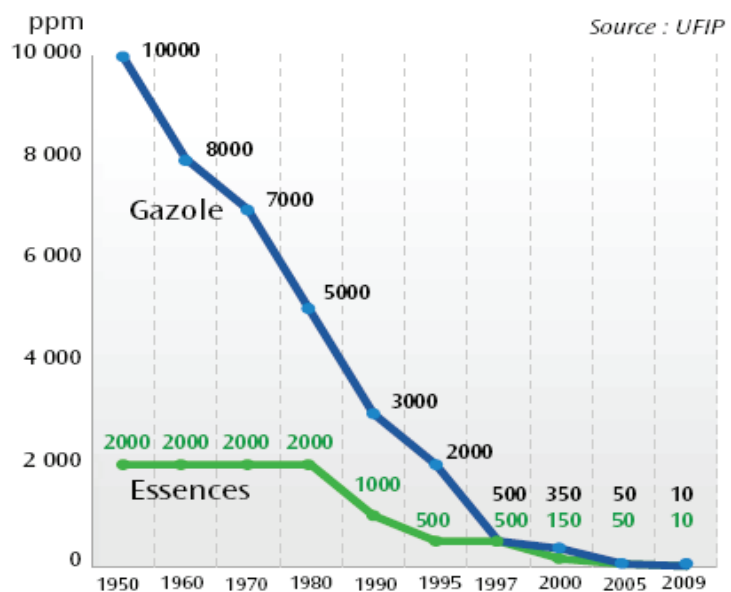


Figure 1. La teneur en soufre des carburants

la taille et/ou le nombre des réacteurs mis en oeuvre, mais cela impose des contraintes technologiques qui se traduisent par une augmentation très importante des coûts du procédé. Une autre solution, consistant à conduire l'hydrotraitement sous une pression d'hydrogène plus élevée, impliquerait quant à elle une augmentation de la quantité d'hydrogène consommé, avec en outre la mise en place d'unités adaptées à des pressions importantes, ce qui, là encore, implique des coûts élevés. Par conséquent, les raffineurs se sont tournés vers des solutions

plus économiques, qui consistent à améliorer l'efficacité des catalyseurs utilisés. Parmi les axes de recherche possibles, le développement de nouvelles phases actives et de nouveaux supports semblent représenter les solutions les plus prometteuses. Des supports comme le carbone, la silice, les zéolithes, le titane, la zircone, et la sépiolite ont été étudiés et dans certains cas, les résultats montrent que les catalyseurs obtenus sont plus actifs que le catalyseur supporté sur l'alumine [2]. Ces différences d'activité ont été expliquées soit par la morphologie de la phase sulfure, soit par l'existence d'interaction spécifique avec le support, ou encore par des propriétés acides différentes...etc.

Ce travail fondamental porte donc sur l'amélioration et la compréhension de l'effet de synergie apporté par l'association des deux entités métalliques supportées (Co ou Ni ou Fe et Mo) ainsi que sur l'effet de la nature du support sur la formation de la phase active des catalyseurs d'HDS. Plus précisément, nous avons choisi d'effectuer la promotion du sulfure de molybdène supporté sur quatre supports tels que l'alumine- γ , la silice, la zircone et le titane par des complexes organométalliques de type acétylacétonate: $\text{Fe}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$ et $\text{Co}(\text{acac})_2$, pour améliorer la formation de la phase promue et parvenir ainsi à comparer les systèmes catalytiques obtenus.

-
1. Pierre Leprince, Procédés de transformation, Publications de l'IFP, vol. 3 (1998) p. 563.
 2. M. Breyse, J.L. Portefaix, M.Vrinat. Catal. Today, 10 (1991) 489.

Chapitre 1

Etude bibliographique

I. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration sont généralement composés d'un support oxyde et d'une phase active qui se présente sous la forme de sulfure de molybdène ou de tungstène. L'activité de cette phase est fortement améliorée par l'ajout de métaux (Co, Ni) appelés promoteurs. Les phases formées par cette association sont nommées CoMo(W), NiMo(W) et sont généralement supportées sur une alumine- γ de grande aire spécifique. D'une manière générale, la formule de type CoMo est plutôt employée pour l'hydrodésulfuration, celle de type NiMo pour l'hydrogénation et l'hydrodézotation. Certaines de ces formules catalytiques sont parfois dopées par le phosphore ou le fluor. Les teneurs en métaux sont habituellement de l'ordre de 9% en poids de Mo et de 2,5% en poids de Co ou Ni. De nos jours, les catalyseurs sont de plus en plus chargés en métaux avec des compositions de 12 à 15% en poids de Mo et de 3 à 5% en poids de Co ou Ni [1-3].

Un catalyseur d'HDS est généralement synthétisé à partir de métaux à l'état d'oxydes qui sont activés par sulfuration. Il peut se présenter sous la forme de billes, d'extrudés cylindriques, d'extrudés polylobés, d'anneaux, etc. La formule la plus communément employée est l'extrudé cylindrique ou polylobé de petit diamètre : 1,2 à 1,6 mm [1, 4].

I.1. Procédure classique de préparation des catalyseurs d'HDS

La **figure 1-1** représente un schéma de préparation classique des catalyseurs d'HDS. Ces catalyseurs sont préparés par une imprégnation à sec du support avec un volume de solution aqueuse contenant les précurseurs des métaux (Mo et Co ou Ni) égal à peu près à deux fois son volume poreux. Après une maturation de quelques heures sous atmosphère humide pour que cette solution pénètre dans l'ensemble des pores du support, l'échantillon est séché à 100°C pendant une nuit pour évacuer les solvants. Puis, le solide est calciné sous air pendant trois heures à 500°C pour éliminer les contre ions éventuels et obtenir l'oxyde supporté, dit précurseur oxyde. Ces précurseurs oxydes sont ensuite activés sous H₂S afin d'obtenir la phase active sulfurée. La procédure de sulfuration la plus classique en laboratoire consiste à maintenir le catalyseur sous un flux d'un mélange gazeux H₂/H₂S (90/10) à une température comprise entre 350°C et 400°C pendant trois ou quatre heures. Dans l'industrie, il existe plusieurs protocoles d'activation. La procédure la plus généralement adoptée consiste à sulfurer le catalyseur directement par la charge pétrolière soufrée à laquelle peut être ajouté un agent sulfurant en très petite quantité (souvent DMDS diméthylsulfure).

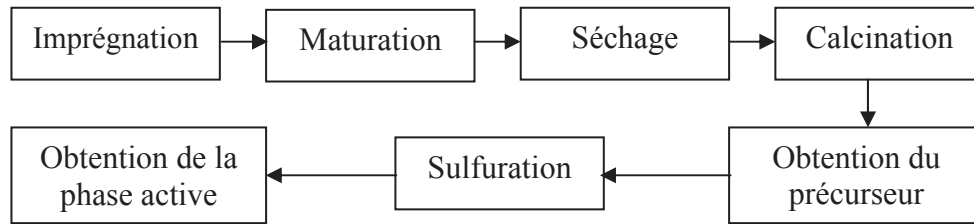


Figure 1-1. Schéma d'obtention des catalyseurs d'HDS

I.2. La phase active

I.2.1. Les catalyseurs non promus

La phase active est constituée de sulfure de molybdène présent sur le support sous la forme de microcristallites. Chaque cristallite est composée par l'empilement de 1 à 5 feuillets de MoS_2 de structure hexagonale compacte [5, 6] (**figure 1-2**). On distingue les plans de bord (edge planes) des plans de base (basal planes), 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.

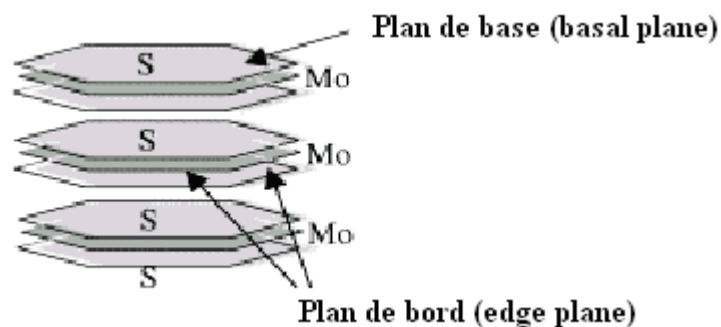


Figure 1-2. Structure cristalline de MoS_2 [6]

La morphologie de ces cristallites est un facteur important déterminant l'activité catalytique. Celle-ci est caractérisée par la microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). Les cristallites de MoS_2 en position de diffraction sont visualisées directement, et il est possible de déterminer leur longueur et le nombre de feuillets par entité [7].

Pour Kasztelan et al. [5], 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

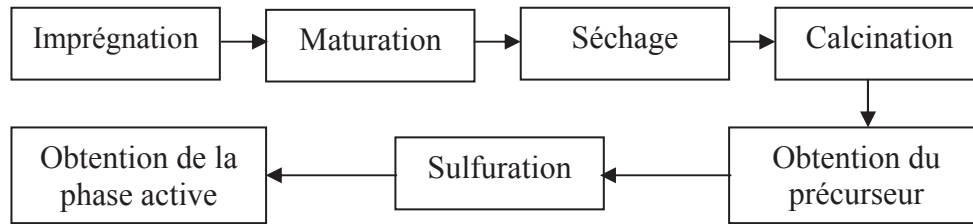


Figure 1-1. Schéma d'obtention des catalyseurs d'HDS

I.2. La phase active

I.2.1. Les catalyseurs non promus

La phase active est constituée de sulfure de molybdène présent sur le support sous la forme de microcristallites. Chaque cristallite est composée par l'empilement de 1 à 5 feuillets de MoS_2 de structure hexagonale compacte [5, 6] (**figure 1-2**). On distingue les plans de bord (edge planes) des plans de base (basal planes), 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.

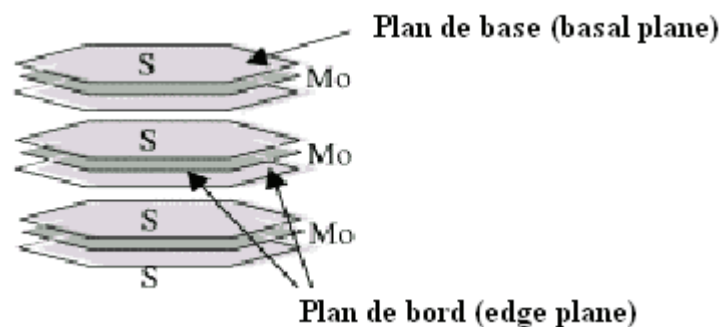


Figure 1-2. Structure cristalline de MoS_2 [6]

La morphologie de ces cristallites est un facteur important déterminant l'activité catalytique. Celle-ci est caractérisée par la microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). Les cristallites de MoS_2 en position de diffraction sont visualisées directement, et il est possible de déterminer leur longueur et le nombre de feuillets par entité [7].

Pour Kasztelan et al. [5], 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. Toutes les couches sont considérées comme indépendantes les unes les autres.

L'étude de Daage et al. [8] sur des sulfures MoS_2 massifs, montre que la sélectivité dans les réactions d'HDS et d'HYD (hydrogénation) du dibenzothiophène dépend fortement de l'empilement des feuillets de MoS_2 . Dans ce modèle (modèle Rim-Edge), on distingue deux types de sites: les sites de bords (edge sites) situés sur tous les feuillets et les sites situés sur les feuillets extérieurs du pavé (rim sites) (**figure 1-3**). La densité relative des « rim sites » diminue lorsque l'empilement augmente. Seuls les « rim sites » participeraient à l'HYD tandis que les deux types de sites participent à l'HDS. On peut donc moduler la sélectivité HDS/HYD en faisant varier l'empilement des feuillets de MoS_2 .

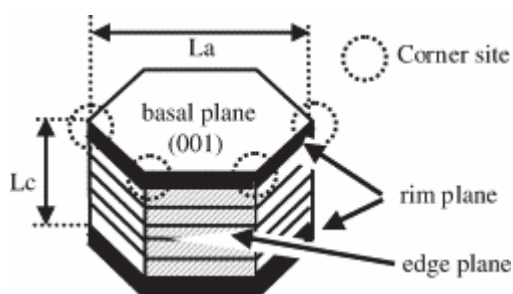


Figure 1-3. Modèle « Rim-Edge » des cristallites de MoS_2 [8]

I.2.2. Les catalyseurs promus

Les catalyseurs promus de type NiMo ou CoMo ont été fortement développés pour l'hydrotraitement, mais le rôle exact du cobalt ou du nickel ainsi que les interactions promoteur - phase active restent encore incomplètement compris. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'effet de promotion.

Le modèle de synergie de contact de Delmon donne une interprétation du rôle promoteur du cobalt à travers un effet de synergie à l'interface des deux types de cristallites Co_9S_8 et MoS_2 [9, 10]. Cependant, il est difficile de proposer que Co_9S_8 soit à l'origine de l'effet du promoteur parce que dans le cas de catalyseurs de faible teneur en Co ($\text{Co}/\text{Mo} < 0,4$), la phase Co_9S_8 n'est pas caractérisée alors que l'activité en HDS du catalyseur est élevée. Par contre, dans le cas de catalyseurs de forte teneur en Co ($\text{Co}/\text{Mo} > 1$), dans lesquels les espèces de Co_9S_8 sont caractérisées, l'activité catalytique est faible [11].

Le modèle de Topsoe [11-14] 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.

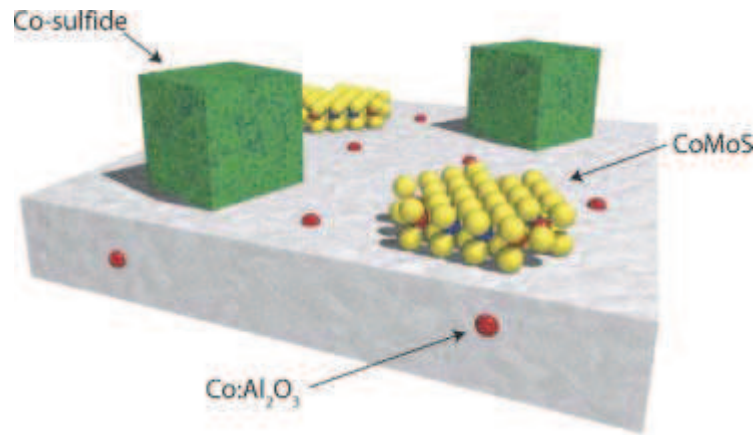


Figure 1-4. Modèle de Topsoe [11]

A l'aide de la spectrométrie Mossbauer du ⁵⁷Co, Topsoe et al. [11, 14] ont montré que le cobalt pouvait être présent sous trois phases différentes dans les catalyseurs sulfurés (**figure 1-4**): le cobalt situé sous la surface de l'alumine (Co de type spinelle CoAl₂O₄), celui en promotion des feuillets de MoS₂ (dans la phase Co-Mo-S) ou celui de la phase sulfure de cobalt Co₉S₈ qui proviendrait de la sulfuration d'oxydes massiques CoMoO₄ et Co₃O₄ pouvant se former lors de la préparation du précurseur oxyde. Les atomes de Co situés dans les sites octaédriques à la surface de l'alumine seraient sulfurés et migreraient sur les bords des cristallites de MoS₂ en créant des sites CoMoS. Ils ont aussi mis en évidence une relation linéaire entre l'activité des catalyseurs CoMo/Al₂O₃ et le nombre d'atomes de Co présents dans la phase CoMoS [11].

Le modèle de Topsoe est actuellement le plus retenu pour expliquer l'effet promoteur. En outre, Candia et al. ont montré que selon la température de sulfuration, deux phases CoMoS pourraient exister [15]. La phase prédominante pour les plus faibles températures de sulfuration, CoMoS de type I, se présenterait sous forme de monofeuillets de MoS₂ très dispersés, en interaction avec le support et serait moins active que la phase, CoMoS de type II, obtenue pour des températures de sulfuration plus élevées. Cette phase de type II serait constituée de feuillets de MoS₂ empilés mais avec une interaction avec le support plus faible (**figure 1-5**) [6].

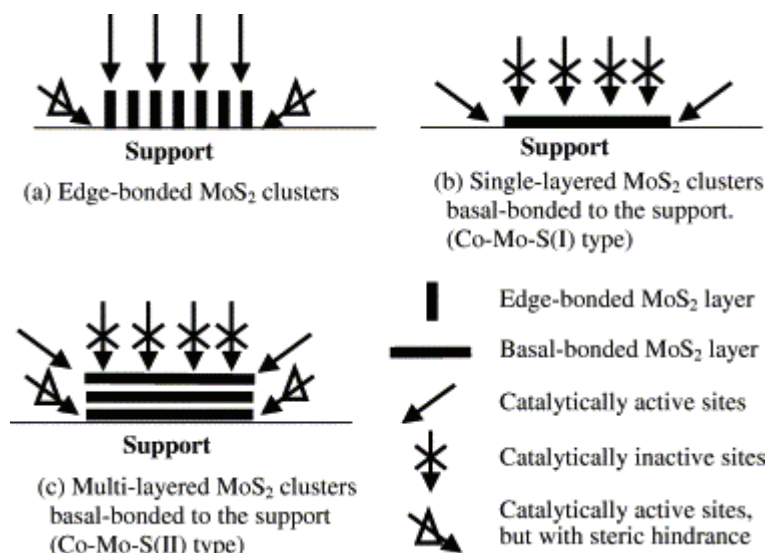


Figure 1-5. Morphologie et orientation de la phase active CoMoS sur le support [6]

a. Promotion par le cobalt et le nickel

L'effet de synergie ou de promotion apporté par l'ajout de Ni ou Co sur le Mo a été constaté dans de nombreux articles depuis plus de 30 ans [16-18]. Sur l'alumine, la promotion du sulfure de molybdène par le cobalt ou le nickel permet d'obtenir un effet de synergie qui multiplie l'activité par un facteur variant entre 10 et 20, selon la réaction considérée [19, 20]. L'heptamolybdate d'ammonium (AHM) et le nitrate de cobalt ou de nickel sont généralement utilisés pour la préparation conventionnelle des catalyseurs d'HDS et le rapport atomique optimal entre les métaux qui permet de conduire à une meilleure synergie est $M/(M+Mo)=0,3$ avec $M=Ni$ ou Co . Récemment, plusieurs équipes [21, 22] ont proposé l'utilisation de sel d'ammonium d'un hétéropolyanion (HPA) $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4^{6-}]$. Il permet à ces auteurs de préparer des catalyseurs CoMo qui présentent un plus grand effet de promotion par le cobalt dans l'HDS du thiophène que le catalyseur préparé par l'utilisation de AHM et de nitrate de cobalt. La proximité du cobalt et du molybdène dans la structure du précurseur HPA $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4^{6-}]$, est la raison principale pour l'obtention d'une bonne synergie par le Co.

Dans les efforts pour améliorer l'effet de promotion des catalyseurs d'HDS, plusieurs études ont montré que l'ajout d'un promoteur à un catalyseur MoS_2 présulfuré pourrait être plus efficace que la méthode classique de co-impregnation d'oxydes de précurseurs suivie par sulfuration [23-25]. Cet effet a été expliqué par la formation plus facile de la phase mixte CoMoS sur les particules MoS_2 préformées. En général, dans un mélange Co-Mo supporté sur un oxyde, le métal du groupe VIII (Ni ou Co) a tendance à être sulfuré avant le molybdène et

forme alors partiellement des particules sulfurées isolées, moins de promoteur étant alors impliqué dans la phase active CoMoS.

En accord avec les remarques ci-dessus, l'addition d'un complexe organométallique sur un sulfure métallique supporté a été étudiée comme nouvelle voie de préparation de catalyseur promu d'HDS. Bezverkhy et al. [26] ont évoqué un facteur de synergie de 8,4 (rapport entre l'activité du catalyseur promu CoMo et celle du catalyseur non promu) en utilisant du cobalt acétylacétonate ($\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme agent de promotion du sulfure de molybdène supporté sur l'alumine- γ . Ce type de catalyseur s'est révélé trois fois plus actif en HDS du thiophène que le catalyseur commercial HR306, utilisé industriellement. En outre, lorsque la promotion se fait avec le métal acétylacétonate, les solides peuvent être directement utilisés comme catalyseur sans resulfuration ultérieure. Par ailleurs, Farag et al. [25] qui ont choisi le cobalt acétylacétonate pour promouvoir le sulfure de molybdène supporté sur le carbone, ont montré que les vitesses de la réaction d'HDS du dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-diméthylthiophène (4,6-DMDBT) étaient respectivement 2,5 et 2 fois plus élevées pour leurs catalyseurs que pour le catalyseur commercial. Ainsi, il apparaît clairement que le choix du précurseur du promoteur a un rôle important sur l'effet de promotion obtenu. Bezverkhy et al. [26] ont évoqué que l'utilisation d'une solution aqueuse de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme source de Co conduit à un faible effet de synergie en raison d'une réaction secondaire entre le sulfure de molybdène et le nitrate de cobalt, indiquée par la formation de NO_2 au cours de l'imprégnation. En fait, l'anion NO_3^- dans la solution aqueuse acide modérée (due à une hydrolyse de Co^{2+}) peut oxyder le sulfure de molybdène aux conditions de température ambiante.

L'utilisation d'agent chélatant comme l'acide nitriloacétique (NTA) a permis également à ceratins auteurs d'obtenir des catalyseurs CoMoS beaucoup plus actifs que les catalyseurs traditionnels en HDS et/ou en HDN [27-29]. La formation d'une phase CoMoS de type II semble être l'explication la plus plausible pour Lélias et al. [29] mais les auteurs font également l'hypothèse de la formation de petits clusters CoS sur les bords des feuillets de MoS_2 et également de sites de type CoMoSN.

b. Promotion par le fer

Au cours des trente dernières années, plusieurs chercheurs ont étudié la possibilité de promotion du MoS_2 par le fer, la formation d'une phase FeMoS étant postulée, cependant, les résultats n'offrent pas une image claire du rôle de fer. Par exemple, dans le cas du système Fe-Mo, des effets de synergie positifs [30-32], nuls [33, 34] ou négatifs [33] ont été rapportés.

Thakur et al. [35] ont comparé l'activité en HDS du thiophène et en hydrogénation (HYD) du cyclohexène, de MoS₂ et WS₂ promus par Co, Ni, et Fe. Ils ont trouvé que le rôle de promoteur du Ni et du Co était beaucoup plus prononcé que celui du Fe pour les deux réactions. D'autres chercheurs [36-38] ont également signalé que l'activité en HDS du MoS₂ était très peu promue par le fer. Dans le travail de Ramselaar et al. [39], il a été constaté que l'activité en HDS du MoS₂ promu par le fer et supporté sur le carbone a été augmentée par un facteur de 1,2. Vaishnava et al. [40] ont étudié une série de catalyseur FeMo supportés sur l'alumine avec différents rapports atomiques Fe/Mo. Ils ont constaté que l'activité en HDS des catalyseurs diminue avec la teneur en Fe. Cependant, les études mentionnées au-dessus n'ont pas permis d'identifier la nature des phases actives des catalyseurs de type FeMo.

La spectrométrie Mossbauer MAS (Mössbauer Absorption Spectroscopy) réalisée sur des catalyseurs FeMo supportés ou non supportés permet de révéler un signal particulier qui a été attribué à la phase FeMoS. Ce signal est caractérisé par les valeurs d'écartement quadropolaire (QS) et de déplacement isomérique (IS) reportés dans le **tableau 1-1**

Catalyseurs	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Phase	Référence
FeMo/C	1,04	0,63	FeMoS	39
FeMo/Al ₂ O ₃	0,84	0,3	FeMoS	41
FeMo	0,99 - 1,22	0,3 - 0,35	FeMoS	33
FeMo	0,79	0,3	FeMoS	42
	0,74	0,33	FeMoS	
	0,53	0,32	Fe _{1-x} S	
	0	0,60	Fe ₇ S ₈	
FeMo (Utilisé)	1,03	0,32	FeMoS	42
	1,27	0,32	FeMoS	
	0,6	0,28	FeS ₂	
	0,46	0,33	FeS _x	

Tableau 1-1. Paramètres de MAS des phases sulfure fer-molybdène

Dans une étude de Topsoe et al. [41], l'activité d'HDS du catalyseur FeMoS/Al₂O₃ est trouvée inférieure à celle du MoS₂/Al₂O₃ en dépit de la présence de la phase FeMoS. Au contraire, Ramselaar et al. [39] ont constaté que l'activité d'HDS du FeMo/C est supérieure à celle du catalyseur non promu et cette activité est proportionnelle avec la quantité de phase FeMoS.

Certaines études [38, 40] ont également rapporté que le sulfure de fer pur, pourrait légèrement promouvoir l'activité d'HDS de catalyseurs de type FeMoS. Par ailleurs, Karroua et al. [42] ont montré l'existence de trois phases « FeMoS », « FeS₂ » et « FeS » dans le catalyseur FeMo non supporté par la spectrométrie Mossbauer MAS. D'après ces auteurs, l'activité catalytique n'est pas en corrélation avec le pourcentage de la phase "FeMoS". En effet il a été constaté que l'activité d'HDS diminuait avec la diminution du pourcentage de FeS₂ et qu'elle augmentait avec une concentration optimale du mélange des phases (FeS₂ + FeS + FeMoS).

c. Promotion par d'autres métaux

Plusieurs auteurs ont étudié la possibilité d'effectuer la promotion du MoS₂ par d'autres métaux de transition. Ils ont montré qu'aucun effet de synergie n'est observé pour les couples Cr-Mo [34], Cr-Mo [32], Mn-Mo, V-Mo et Zn-Mo [18]. Un effet négatif du Cu sur Mo [43] a aussi été rapporté. Dans certains cas, les résultats sont en désaccord et cela peut être expliqué par la nature des réactifs ou de la réaction d'hydrotraitement étudiée et la méthode de préparation des catalyseurs.

En outre, la promotion par des métaux nobles des catalyseurs MoS₂/Al₂O₃ a également fait l'objet de plusieurs études. Dans une étude de Navarro et al. [44], les activités en HDS du dibenzothiophène d'une série de catalyseurs supportés sur silice-alumine amorphe sont classées selon l'ordre : PtMo > RuMo > PdMo > Mo. Cet ordre d'activité a été confirmé sur le support Al₂O₃ par Merino et al. [45]. De plus, Vít et ses collaborateurs [46, 47] ont montré que l'utilisation du Pt et du Ru comme promoteurs pour le sulfure de molybdène supporté sur Al₂O₃ permet d'améliorer les activités catalytiques en HDS du thiophène. Toutefois, l'activité en HDS à 320°C du système Ru-Mo (S) est environ 2,5 fois plus élevée que celle du catalyseur Pt-Mo (S). Dans une autre étude [48], une série de catalyseurs de type Mo₃S₄M'/Al₂O₃ (M' = Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) ont été considérés. L'activité en HDS du dibenzothiophène de ces catalyseurs suit l'ordre Mo₃Ir > Mo₃Rh > Mo₃Ru > Mo₃Pt > Mo₃Pd > Mo₃. Cependant, une comparaison de l'activité en HDS de ces catalyseurs avec celle du catalyseur Mo₃Ni/Al₂O₃ a montré que la performance des catalyseurs Mo₃Ir et Mo₃Rh est inférieure d'un facteur 2 à celle du catalyseur Mo₃Ni/Al₂O₃. De plus, il est difficile de dire si le métal noble est complètement présent comme une phase distincte à côté de la phase MoS₂ ou si une partie des atomes de métal noble se trouve en contact direct avec la phase MoS₂ en formant des phases Ir-Mo-S ou Rh-Mo-S dont la structure est similaire à celle des phases Co-Mo-S et Ni-Mo-S.

Plus récemment, Villarroel et ses collaborateurs [49] ont montré qu'un effet de synergie se produisait pour la réaction d'HDS entre le sulfure de Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn, d'une part, et le sulfure de Mo ou W, d'autre part, lorsque ces sulfures ont été physiquement séparés l'un de l'autre par un lit de particules SiC de 5mm. Dans ce cas, l'effet de promotion a été bien expliqué par la formation de l'hydrogène H_{SO} dans le premier lit (dans lequel le sulfure de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn supporté sur $\gamma-Al_2O_3$ se trouve). Par un phénomène de « spill-over », cet hydrogène migre vers le deuxième lit (dans lequel se trouve le sulfure de Mo ou W supporté sur $\gamma-Al_2O_3$). Il est proposé que H_{SO} pourrait entraîner un ou plusieurs atomes S situés près de la surface de MoS_2 ou WS_2 , ce qui conduirait à la création de sites de coordination insaturés [50-55]. Néanmoins, cet effet ne permet pas de déduire que Fe, Cu, Zn ou Mn pourraient agir comme promoteurs dans un catalyseur bimétallique classique parce que ces éléments, au cours de la préparation et de l'activation de ces catalyseurs, pourraient subir des réactions avec le Mo ou W, et former des espèces inactives.

I.3. L'effet de support

Pour améliorer les performances d'un catalyseur, une grande attention doit être accordée au support catalytique. Un support catalytique doit posséder de bonnes propriétés texturales, à savoir une aire spécifique élevée, et une porosité développée contenant des mésopores stables aux traitements thermiques. Si, par ses bonnes propriétés texturales et mécaniques et son faible coût, l'alumine γ est toujours le support le plus utilisé en hydrotraitement, d'autres supports ont été aussi étudiés compte tenu de la nécessité de développer des catalyseurs plus performants. Des études comparatives ont montré que des catalyseurs d'hydrotraitement présentaient de grandes différences d'activité selon la nature du support (carbone, silice, titane, zircone, zéolithes, oxydes mixtes comme silice-alumine,...) [19]. Cependant, l'origine de cet effet reste controversé. Les différences d'activité sont actuellement expliquées par des interactions différentes entre la phase active et le support, avec des effets de nature électronique ou géométrique. Cette interaction est faible pour le carbone et très forte pour quelques oxydes comme l'alumine ou l'oxyde de magnésium. On peut donc réduire ces interactions en déposant une fine couche de carbone sur la surface avant l'imprégnation de la phase active. De plus, l'étape d'activation qui transforme le catalyseur de l'état d'oxyde à l'état de sulfure est extrêmement importante pour la performance du catalyseur et le support joue un rôle significatif dans le procédé de sulfuration. La nature du support peut accélérer ou limiter le procédé de sulfuration et déterminer l'état dispersif final mais de temps en temps il détermine aussi l'état chimique final [56]. La texture du

support influence notamment les espèces obtenues lors de la sulfuration. Par exemple, dans le cas des catalyseurs zéolithes de type Co/NaY ou CaY, la formation des particules Co_9S_8 est due à la présence de l'eau absorbée physiquement dans les zéolithes Y.

Dans les années quatre-vingt, certains auteurs ont montré l'influence de supports oxydes sur les propriétés de surface de molybdène supporté mais ces résultats sont contradictoires [20, 57-61]. Par exemple, l'activité en HDS du $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ (8% en poids de Mo) a été reportée plus faible que celle de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ à la même teneur en Mo [20]. Plus tard, il a été démontré [62] que cette plus faible activité en HDS pour le catalyseur supporté sur TiO_2 n'était valable que lorsque la capacité de la monocouche de MoS_2 sur TiO_2 a été dépassée. A teneur en Mo égale ou inférieure à la capacité correspondant à la monocouche, les catalyseurs supportés sur TiO_2 sont plus performants que ceux supportés sur Al_2O_3 . Toutefois, il est extrêmement difficile d'obtenir par l'imprégnation humide des catalyseurs une vraie monocouche, qui contienne des quantités égales d'atomes de Mo par unité de surface des supports, et ce surtout, si les supports varient fortement en point isoélectrique (PI). Il est bien connu que le PI du support et le pH de la solution d'imprégnation de Mo jouent un rôle important sur la nature des espèces molybdates dans la solution et aussi sur l'adsorption des anions molybdates [63]. L'adsorption des anions molybdate se produit lorsque le pH de la solution d'imprégnation est inférieur au PI du support, mais au contraire n'est pas favorisée lorsque le pH est supérieur au PI du support. La valeur de pH pour une adsorption favorable des anions molybdates varie donc selon le type de support. En conséquence, des catalyseurs homogènes en termes de teneur et de dispersion de Mo ne peuvent pas être obtenus sur des supports différents en utilisant les mêmes conditions d'imprégnation [64, 65].

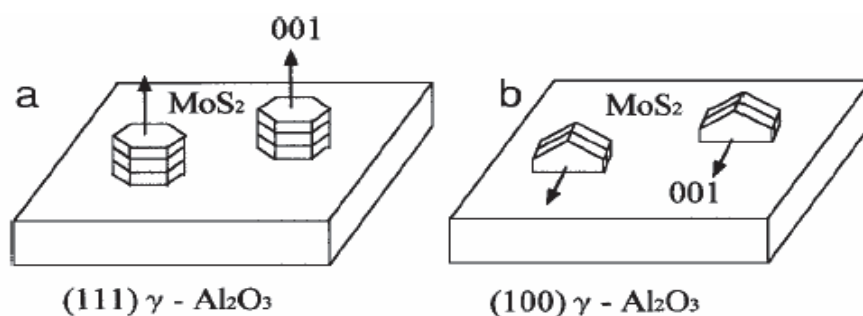


Figure 1-6. L'orientation des particule MoS_2 à la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: a. basal plane ; b. edge-plane [66]

En outre, l'activité catalytique est également très dépendante de la forme et de l'orientation des particules. Par exemple, la dimension et l'empilement des feuillet de MoS_2 sur

des supports variés ont été reconnus responsables des fortes activités constatées sur titane et sur zircon [67]. Grâce aux observations de MET, on a pu mettre en évidence que la morphologie dominante de MoS₂ sur alumine γ était la structure lamellaire contenant de une à six couches et située verticalement par rapport à la surface du support, tandis que lorsque MoS₂ est supporté sur zircon ou oxyde de titane, les espèces de MoS₂ consistaient en des structures de type « radeau » situées à plat sur le support [68]. Récemment, l'effet d'orientation a été démontré pour le catalyseur MoS₂ préparé sur Al₂O₃ (**figure 1-6**) [66] ou sur le support TiO₂ anatase (**figure 1-7**) [69, 70]. Cependant, la croissance d'épitaxie ne peut pas être évoquée dans le cas de support amorphe et le nombre ainsi que la nature des liaisons chimiques entre le support et la phase active font toujours l'objet de débats.

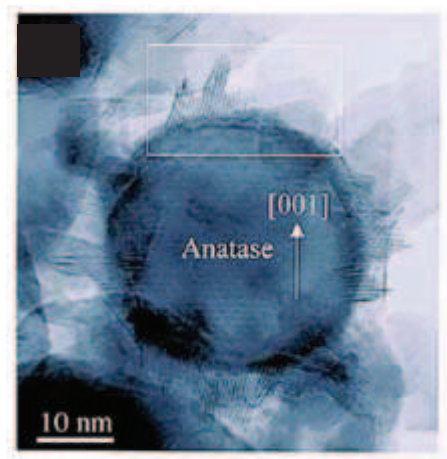


Figure 1-7. Image MET de MoS₂/TiO₂ [69]

Dans les paragraphes suivants nous examinons les principaux résultats obtenus sur les supports les plus étudiés comme γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂.

I.3.1. Oxyde d'aluminium (Al₂O₃)

Le support oxyde le plus couramment utilisé pour les catalyseurs d'HDS est l'alumine gamma (γ -Al₂O₃) car il présente de bonnes propriétés mécaniques (résistance) et texturales (aire spécifique de 100 à 400 m²/g, diamètre de pores < 100Å). De plus, une activité catalytique importante a été reportée pour des catalyseurs Co(Ni)Mo ou Co(Ni)W supportés sur alumine γ . Par ailleurs, une bonne raison d'utiliser ce type de support est la capacité de régénération de l'activité catalytique après une utilisation intensive sous des conditions d'hydrotraitement [4].

Un des rôles les plus importants de l'alumine est de maintenir une bonne dispersion de la phase active sur sa surface [71]. Ceci est possible parce que ce support possède à la surface des groupes $-OH$ qui peuvent réagir fortement avec l'oxyde de métal au cours de la calcination [72, 73]. Ainsi, l'alumine présente un caractère amphotère dont le paramètre important est le point isoélectrique ($PI_{Al_2O_3} = 7 \text{ à } 9$) [74]. La préparation conventionnelle du catalyseur $Mo/\gamma-Al_2O_3$ est réalisée par la méthode d'imprégnation à humidité naissante avec une solution de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ de pH 6. Une forte interaction entre le molybdate et la surface conduit à la formation de monocouche et/ou de petits groupes polymolybdates selon la teneur en Mo [65].

Par ailleurs, l'acidité de la surface du support $\gamma-Al_2O_3$ a une grande influence sur l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement. Les sites acides du support favorisent la dispersion des oxydes de métaux à travers une interaction acide-base entre les sites acides du support et les oxydes basiques de métaux [75]. Les sites acides peuvent aussi accélérer les réactions d'hydrogénation, ainsi que d'hydrodésulfuration et d'hydrodésazotation par activation de l'hydrogène [76]. Par conséquent, dans le but d'améliorer l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement, de nombreuses méthodes ont été développées pour augmenter l'acidité du support $\gamma-Al_2O_3$. Il a été reporté que l'acidité de $\gamma-Al_2O_3$ peut être augmentée par l'incorporation de B, F et P dans le réseau cristallin de $\gamma-Al_2O_3$ [77], ou par l'ajout de Nb_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 ou de zéolite à la préparation de $\gamma-Al_2O_3$ [78, 79].

Par contre, la forte interaction entre le métal et l'oxyde d'alumine provoque une perte apparente d'une partie du molybdène et du promoteur soit sous la surface de l'alumine, soit en forte liaison avec la surface de l'alumine, ce qui rend difficile l'étape de sulfuration [80]. En effet, il a été reconnu dans l'une des premières études liées aux catalyseurs $CoMo$ ou $NiMo/Al_2O_3$ que les ions des promoteurs Co et Ni, peuvent réagir avec le support et occuper des sites octaédriques ou tétraédriques à l'extérieur des couches ou même former des espèces aluminates de cobalt ou de nickel ($CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$) selon les conditions de préparation [81]. Des divergences existent quant à la sulfurabilité du cobalt tétraédrique. D'après Topsoe et al. [11], le cobalt tétraédrique n'est pas sulfurable. En revanche, Van Veen et al. ont montré qu'une partie du cobalt tétraédrique peut être aussi sulfurée [82]. En outre, Vissenberg et al. [83] ont montré que la forte interaction entre W et Al_2O_3 rend difficile la sulfuration du catalyseur. Quand le système NiW est supporté sur l'alumine, la sulfuration est favorable aux conditions de faible température et haute pression de H_2S/H_2 alors que sur le titane (l'interaction $W-TiO_2$ est plus faible), une faible température et une pression de H_2S/H_2 atmosphérique sont suffisantes pour sa sulfuration.

I.3.2. Oxyde de silicium (SiO₂)

La silice est souvent utilisée comme support des catalyseurs d'HDT en raison de sa grande surface spécifique (305 m².g⁻¹), de son caractère inerte et, de sa plus faible interaction avec la phase active qui permet une meilleure caractérisation [19, 71]. Néanmoins, il y a des controverses quant à l'existence de l'interaction chimique entre le molybdène et la silice. Certains auteurs ont identifié des produits qui se forment dans la réaction entre la phase active et le support comme des hétéropolycomposés (HPC) de SiMo ou CoSiMo [84, 85].

En général, il est indiqué dans la littérature que la silice conduit à des catalyseurs ayant une activité plus faible que l'alumine [20]. Néanmoins, Okamoto et al. [86, 87] ont étudié l'effet de support sur l'activité en HDS de catalyseurs CoMo préparés par la technique CVD en utilisant comme précurseur du cobalt Co(CO)₃NO. Ces auteurs ont montré que l'activité catalytique de CoMoS/SiO₂ est de 1,7 fois plus élevée que celles des CoMoS supportés sur alumine, oxyde de titane ou zircon. Ce phénomène est expliqué en considérant que la phase CoMoS de type I est principalement formée sur Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ alors que la phase CoMoS de type II est dominante sur SiO₂ en raison de plus faibles interactions entre le métal et le support.

La faible interaction entre le molybdène et le support conduit par contre à une très faible dispersion de molybdène à la surface du support SiO₂ [65, 86]. Cette mauvaise dispersion conduit à la formation des cristallites de MoO₃ après la calcination, et au frittage des particules MoS₂ au cours de la sulfuration.

I.3.3. Oxyde de titane (TiO₂)

Selon les conditions opératoires choisies, dans la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène, l'activité intrinsèque par atome de molybdène de MoS₂/TiO₂ est de 1,6 à 4,4 fois plus élevée que celle de MoS₂/Al₂O₃ [88-90]. Des études réalisées en spectroscopies Raman et IR, sur des catalyseurs Mo/TiO₂ à l'état oxyde, ont permis de comprendre ce gain d'activité [62, 91]. Il apparaît que sur TiO₂, pour des teneurs en molybdène inférieures à la teneur correspondant à la monocouche, aucune trace de MoO₃ n'est détectée. Les anions molybdates sont fortement et uniformément liés à la surface de l'oxyde de titane et leur dispersion est uniforme.

Trois types d'espèces molybdates sont mis en évidence dans le précurseur oxyde en fonction de la teneur en molybdène. A faible teneur, des espèces monomériques, dans lesquelles le molybdène est en coordination tétraédrique, sont présentes et conduisent, après sulfuration, aux entités les plus actives en hydrodésulfuration du thiophène. Quand la teneur augmente,

apparaissent des entités polymériques dans lesquelles le molybdène est en coordination octaédrique et enfin, après le dépassement de la teneur correspondant à la formation de la monocouche, du MoO₃ est détecté [91].

Cette bonne dispersion du molybdène est liée à la répartition des groupes hydroxyles à la surface de TiO₂ [92]. En effet, dans l'anatase, les ions Ti⁴⁺ de surface sont uniquement octaédriques et les ions OH⁻ sont uniformément distribués. Cependant, même si la concentration superficielle en ions hydroxyles est voisine sur anatase (2,8 à 3,1 mmol.m⁻²) et sur alumine (3 à 3,6 mmol.m⁻²) la topographie de ces ions est différente [64]. Sur la surface de l'alumine, les ions Al³⁺ sont à la fois en coordination tétraédriques et octaédriques, les groupements hydroxyles ont donc deux positions différentes. La surface d'adsorption de l'oxyde massif de molybdène, qui n'est plus homogène, se forme dès les faibles teneurs en molybdène. Des études par spectrométrie de photoélectrons X (SPX) [93] montrent que sur TiO₂, le doublet correspondant à l'énergie de liaison de Mo 3d présente une excellente résolution et une faible largeur à mi-hauteur par rapport à ce qui est observé sur alumine. La distribution du molybdène ainsi que son environnement chimique seraient donc tous deux plus homogènes sur TiO₂ que sur Al₂O₃.

Ces différences structurales observées à l'état oxyde ne se retrouvent pas à l'état sulfure. Par SPX, Ramirez et ses collaborateurs [89] n'observent aucune variation de l'énergie de liaison du molybdène, que le sulfure de molybdène soit supporté sur alumine ou sur oxyde de titane. D'autres publications décrivent des variations de l'énergie de liaison du molybdène qui sont de l'ordre de la limite de sensibilité de la technique [90, 94]. Un effet électronique dû au support, d'après eux, ne semble donc pas pouvoir expliquer totalement la meilleure activité des catalyseurs Mo/TiO₂ par rapport aux catalyseurs Mo/Al₂O₃. Néanmoins, plus récemment, certaines études [95-97] ont montré le rôle de Ti³⁺ qui pourrait avoir un effet électronique sur la phase active. En effet, pour Ishihana et al. [96], la surface du TiO₂ se sulfure et est en contact avec les feuillets de MoS₂. Le contact entre une vacance en soufre 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 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 sont plus actifs sur TiO₂ que sur Al₂O₃, ce serait donc dû à la présence d'un plus grand nombre de sites actifs et du promoteur Ti³⁺.

Par ailleurs, l'étude par microscopie électronique des catalyseurs sulfurés indique une influence sensible du support sur la morphologie des cristallites de MoS₂ [88], les feuillets de sulfure de molybdène sont moins empilés et plus courts sur titane que sur alumine [89]. Cela est

relatif à l'orientation des cristallites de MoS₂. Shimada [6] a suggéré que la structure de TiO₂ facilite la formation des feuillets MoS₂ « edge-bonded » qui contribuent à l'augmentation de l'activité catalytique. Donc, la phase active, la taille et l'empilement des feuillets MoS₂ sur le TiO₂ semblent être les éléments « clés » des bonnes performances observées sur ce support [67]. Bien que l'activité d'HDS des catalyseurs non promus Mo/TiO₂ soit plus élevée que celle de Mo/Al₂O₃ comme reporté ci-dessus, l'effet de promotion obtenu par ajout de Co ou de Ni est beaucoup plus faible sur oxyde de titane que sur alumine. Ramirez et al. [89] ont constaté que le facteur de synergie obtenu avec le promoteur Co est d'environ 8 pour l'alumine alors qu'il n'est que d'environ 3 pour le titane pour des densités surfaciques équivalentes (2,8 at_{Mo}.nm⁻²). Dans leurs dernières études théoriques, Arrouvel et al. [98] ont proposé que des cristallites plus courtes de MoS₂ sont stabilisées sur TiO₂ et selon Costa et al. [99] la promotion par le cobalt pourrait être la même sur Al₂O₃ et TiO₂, mais la qualité des sites CoMoS serait inférieure sur TiO₂ en raison d'un lien différent avec le support. De plus, il a également été proposé que le faible effet de synergie de NiMo sur oxyde de titane est la conséquence de la décoration des cristallites MoS₂ par des espèces Ti³⁺ agissant aussi comme un promoteur, mais de façon plus faible par rapport à Ni ou Co. 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 [97, 100]. Des études récentes en STM ont également montré que la forme allongée des feuillets de MoS₂ sur la face (110) du titane anatase était due à l'interaction avec le support [101].

Par ailleurs, les oxydes de titane présentent une surface spécifique et une stabilité thermique plus faible que celles de l'alumine. L'obtention d'oxyde de titane de grande surface spécifique (120m².g⁻¹) a été proposée à basse température ou en milieu sels fondus [102, 103], mais l'on observe malheureusement souvent une forte diminution de cette surface au cours de l'étape de calcination, cette perte de surface s'accroissant vers 973K lors de la transition de phase anatase-rutile.

I.3.4. Oxyde de zirconium (ZrO₂)

Le sulfure de molybdène supporté sur zirconium a été observé comme étant trois fois plus actif en hydrodésulfuration que son analogue supporté sur alumine γ pour une même teneur en Mo par nm² de support [19, 104]. Lorsque le molybdène est déposé sur ZrO₂ au lieu de Al₂O₃, un gain important d'activité dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone est aussi mentionné par

Mauchausse et collaborateurs [105]. De même, une amélioration de l'activité hydrogénante avec ce support a été observée dans l'hydrogénation de la pyridine, l'hydrodésazotation de la pipéridine [106] et au cours de l'hydrogénation du thiophène [107].

Cette augmentation d'activité est expliquée par une augmentation du nombre de sites actifs et une bonne dispersion de la phase active [108]. Hamon et ses collaborateurs [109] ont observé un empilement des feuillets de sulfure de molybdène plus faible sur ZrO_2 que sur Al_2O_3 . Le gain d'activité peut être également attribué à la formation plus facile d'une phase NiMoS sur zirconie par rapport à l'alumine, dès les basses températures de sulfuration ($400^\circ C$ contre $600^\circ C$ sur alumine), ceci étant dû à une sulfuration partielle de la zirconie.

Dans le cas de la zirconie, la synergie plus faible obtenue avec le nickel ou le cobalt semble être également due à l'interaction entre le promoteur (Ni) et la surface de ZrO_2 au cours de la sulfuration. Sur zirconie, le nickel est sulfuré beaucoup plus facilement que sur l'alumine, ce qui conduit à la formation de cristaux NiS ou Ni_2S_3 , tandis que le molybdène n'est pas encore sulfuré [110]. Pour résoudre ce problème, nous pouvons suggérer l'utilisation d'un agent chélatant qui peut faire retarder la sulfuration de Ni comme il a été proposé pour NiMo/ SiO_2 [111], ou encore l'ajout de Ni après la sulfuration du molybdène.

L'inconvénient principal de l'utilisation de la zirconie comme support de catalyseur est sa faible surface spécifique et son instabilité structurale à haute température. De nombreuses études sont entreprises pour la stabiliser. Pour y parvenir, des préparations à basses températures conduisant à des oxydes finement divisés ainsi que des méthodes de stabilisation par introduction d'oxyde d'yttrium sont généralement proposées. En particulier, les oxydes préparés à partir de gel de zirconium imprégnés par une solution d'yttrium ou obtenus par des réactions en milieu sels fondus conduisent à des oxydes stabilisés de grandes surfaces spécifique [109].

I.4. Résultats récents sur la structure des catalyseurs d'HDS

De nouveaux moyens ont été mis en œuvre ces dernières années afin de déterminer plus précisément la configuration géométrique des sites de bords des catalyseurs MoS_2 promus et non promus et de leur associer une fonction catalytique. Notamment les études réalisées en chimie théorique en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ont révélé des tendances qui pourraient s'avérer utiles aux expérimentateurs [112-114]. Les résultats DFT combinés avec les modèles morphologiques des particules MoS_2 supportées non promues ou promues émettent donc l'hypothèse d'une affinité différente des promoteurs Co ou Ni pour les deux types de

bords : les bords soufrés « S-edge » et les bords métalliques « M-edge » [99, 115]. Schweiger et al. [114] ont découvert que le promoteur Ni présente une affinité plus grande avec le Mo-edge que le cobalt et par contre, le Co est plus stable au S-edge aux conditions d'HDS. Les études de Sun et al. [115] ont aussi illustré que le nickel préfère des bords Mo-edges et le cobalt des bords S-edges. La différence de l'affinité des Mo-edges et des S-edges avec le Co et le Ni, qui conduit à la différence des structures de surface et des propriétés de surface des catalyseurs, pourrait être responsable partiel des performances différentes des catalyseurs.

Par ailleurs, Krebs et ses collaborateurs [116] se sont également penchés sur l'étude des systèmes promus. Grâce aux calculs DFT basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, ils ont montré que pour le système NiMo, les deux types de bords (Mo-edge et S-edge) peuvent être totalement ou partiellement promus, tandis que pour le système CoMo, le bord S-edge est totalement promu et le bord Mo-edge est juste partiellement promu.

Ces études ont conduit à une évaluation précise de la proportion des sites de type « edge » libres (y compris la répartition relative des sites S-edge et Mo-edge). D. Costa et al. [99] ont montré que pour les catalyseurs non promus et promus, le rapport des sites S-edge/Mo-edge est significativement plus élevé sur l'alumine que sur l'oxyde de titane, ce qui favorise la décoration optimale par le Co. La différence de rapport S-edge/Mo-edge sur ces deux supports (Al_2O_3 et TiO_2) pourrait expliquer l'activité d'HDS plus élevée observée sur TiO_2 pour les catalyseurs non promus et sur Al_2O_3 pour les catalyseurs promus par le cobalt.

En 2001, Lauritsen et al. [117] ont observé pour la première fois par microscopie électronique à effet tunnel (STM) des nano-clusters de phase CoMoS supportés sur une surface d'or. Ils observent des cristallites de MoS_2 promus de forme hexagonale dont la totalité des bords soufrés des feuillets est substituée par le promoteur. Par la suite, ils ont montré que l'ajout de cobalt ou de nickel [117-119] à un feuillet de MoS_2 changeait sa morphologie. En effet, la morphologie du feuillet est déterminée par la stabilité relative de deux types de bords (promus ou non) : les bords soufrés « S-edge » et les bords métalliques « M-edge » (**figure 1-8**).

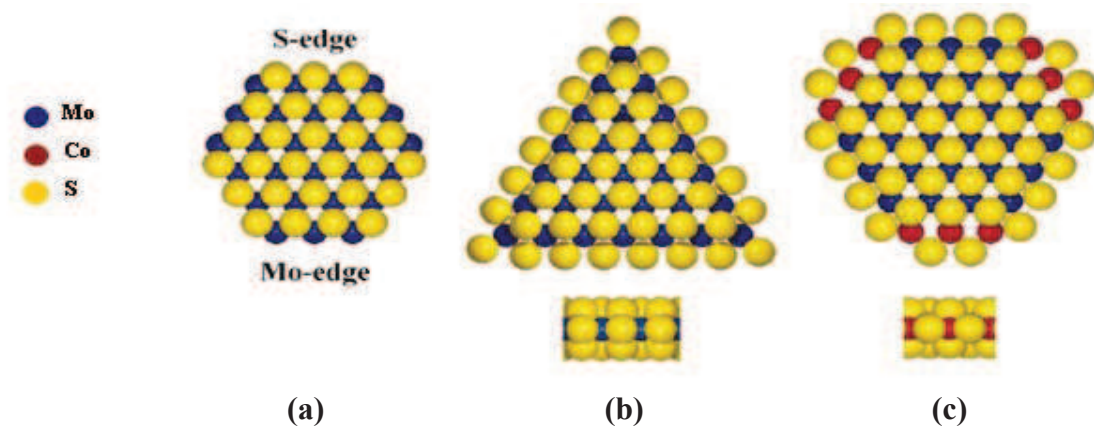


Figure 1-8. (a) Vue de haut d'un cluster hexagonal de MoS₂ exposant 2 types de bords S-edge et Mo-edge, (b) Modèle d'un cluster triangulaire de MoS₂ exposant des bords Mo-edges avec des atomes de soufre situés à l'extérieur du plan de base enregistré, (c) Modèle d'un cluster hexagonal de CoMoS dont la totalité des bords S-edge est substituée par le cobalt [117]

Les résultats obtenus par ces auteurs en STM [120, 121] montrent que le feuillet de MoS₂ non promu adopterait plutôt une forme triangulaire (**figure 1-9**). Néanmoins, ces études ont été réalisées aux conditions expérimentales très éloignées de celle de l'HDT. Or il a été montré par différents auteurs [113, 114, 122-125] que la morphologie des feuillets de MoS₂ ainsi que la stabilité des « sites de bords » étaient sensibles aux conditions de sulfuration et d'hydrotraitement, et plus particulièrement aux rapports des pressions partielles P_{H_2S}/P_{H_2} . Ainsi, une sulfuration avec un rapport molaire H₂S/H₂ de 500 [117-120] conduirait à des feuillets de MoS₂ triangulaires alors qu'une sulfuration avec un rapport H₂S/H₂ proche de 0,1 (conditions réelles de sulfuration) conduirait à des feuillets présentant une forme hexagonale tronquée. Lauritsen et al. [118] ont confirmé cet effet du rapport H₂S/H₂ sur la morphologie des feuillets par l'étude DFT.

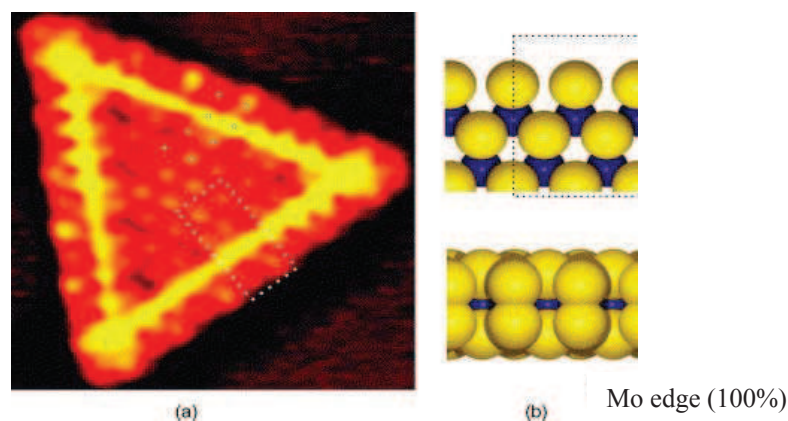


Figure 1-9. (a) Image STM d'un feuillet de MoS₂ de forme triangulaire, (b) Vue de côté et vue de face de la structure du bord métallique Mo-edge [120].

L'ajout d'atomes de cobalt au nanocluster de MoS_2 permet de stabiliser les atomes de soufres terminaux. Ces auteurs proposent un modèle avec un atome de soufre ponté à deux atomes de cobalt ce qui est en accord avec une étude DFT de Byskov et al. [126] qui proposent une localisation préférentiellement du promoteur sur les bords soufrés des cristallites par substitution des atomes de Mo terminaux permettant ainsi la stabilisation des bords soufrés. Cela est également en accord avec les travaux de Raybaud et al. [122] et de Schweiger et al. [114] qui confirment, dans les conditions de sulfuration plus proches des conditions expérimentales, que les cristallites sont hexagonales avec le Co situé sur les bords soufrés (**figure 1-10**).

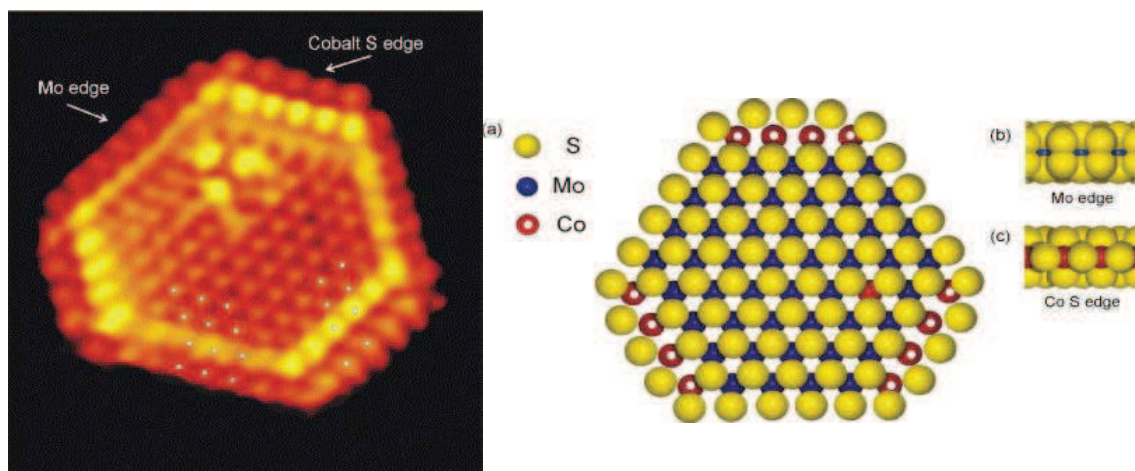


Figure 1-10. (a) Image STM et modèle hexagonal d'un feuillet de CoMoS , (b) Vue de côté du bord métallique Mo-edge, (c) Vue de côté du bord soufre S-edge [127].

Les nanoclusters de phase CoMoS adoptent ainsi une forme hexagonale presque régulière avec les atomes de cobalt localisés préférentiellement sur les bords soufrés et une couverture en soufre de 50% [119]. Cette morphologie reste compatible avec le modèle géométrique de Kasztelan et al. [5]. Récemment, Gandubert et al. [128] ont étudié la décoration optimale des bords des feuillets de MoS_2 par le cobalt en combinant des études expérimentales par SPX et TEM avec une étude théorique par DFT. Trois modèles morphologiques stables (**figure 1-11**) ont été proposés pour décrire la phase CoMoS [128]. Les deux premiers modèles reflètent une promotion des bords soufrés totale et une promotion des bords Mo nulle ou partielle. Dans ce dernier cas la présence de sites mixtes CoMoS (représentés par des flèches) est optimale. Ces auteurs ont mis en évidence une bonne corrélation entre l'activité catalytique et la présence des sites mixtes Co-Mo sur les bords métalliques des feuillets.

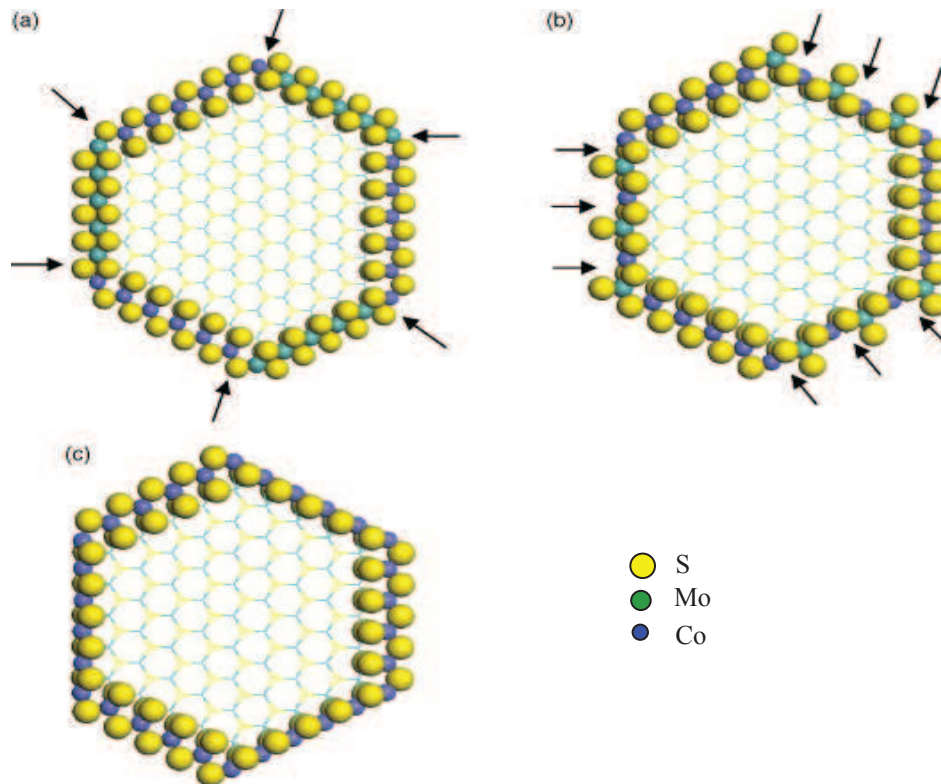


Figure 1-11. Trois modèles morphologiques possibles des nanocristallites de MoS₂ pour une taille moyenne obtenue par TEM de 33Å: (a) bords métalliques non promus et bords soufrés promus à 100%, (b) bords métalliques partiellement promus (50%) et bords soufrés promus à 100%, (c) bords métalliques et soufrés promus à 100% (état métastable). Les flèches représentent les sites mixtes Co-Mo [128].

Peu d'études structurales ont été réalisées sur des systèmes promus par le nickel. Il est généralement envisagé que la phase NiMoS présente une structure similaire à celle de la phase CoMoS. De nombreuses études DFT [114, 122, 124, 129, 130] proposent que le nickel se répartit de façon égale sur les deux types de bords, celui-ci n'ayant pas d'affinité particulière pour le molybdène ou le soufre.

Néanmoins, les premières images expérimentales obtenues par microscopie à effet tunnel des clusters de phase NiMoS par Lauritsen et al. [119, 131] montrent que l'addition de nickel conduit à des morphologies tronquées de deux types (type A et B) dépendant de la taille du nanocluster et pouvant coexister au sein d'un même échantillon (**figure 1-12**). La structure de la phase NiMoS proposée est donc en désaccord avec les études DFT. En effet, les grands feuillets (type A) ont une structure similaire aux feuillets de CoMoS exposant des bords soufre complètement substitués par le nickel avec une couverture en soufre de 50%, les bords métalliques n'étant pas promus. Les plus petits feuillets (Type B) ont une forme dodécagonale délimitée par trois types de bords contenant tous du nickel qui substitue partiellement ou complètement les atomes de molybdène.

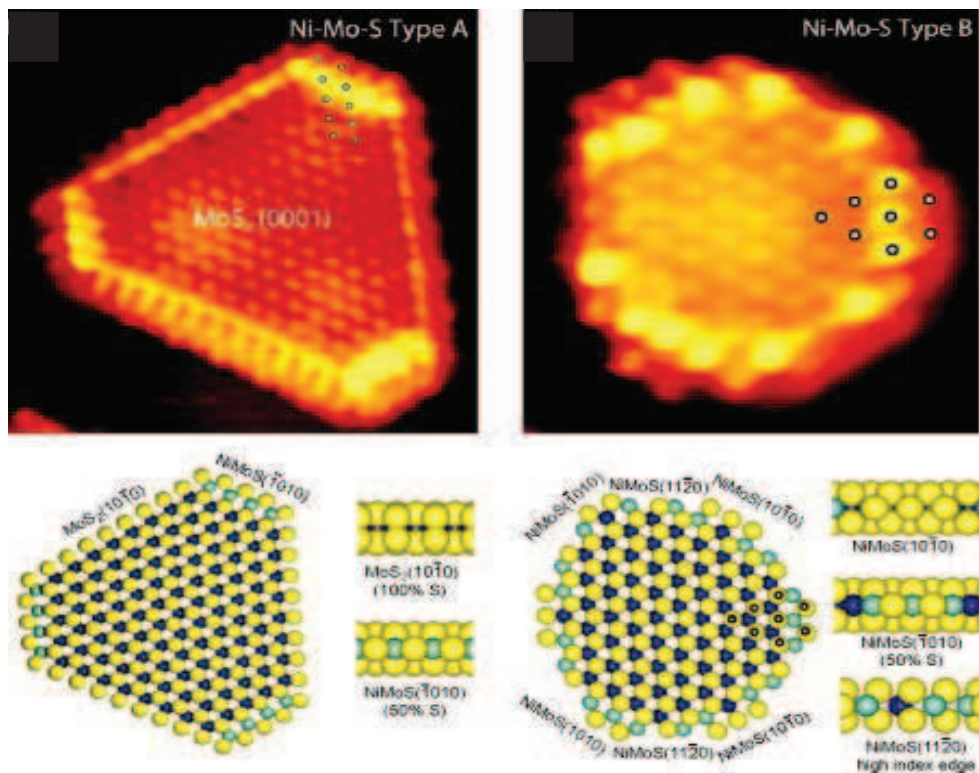


Figure 1-12. Image STM d'un feuillet NiMoS et modèles morphologiques de la phase NiMoS de type A et B [132]

Concernant la structure des clusters de phase FeMoS, une image obtenue en STM (**figure 1-13** [133]) montre que le cluster FeMoS possède une structure similaire à celle de la phase CoMoS et ou NiMoS. Les feuillets ont une forme hexagonale équilibrée avec des bords soufre complètement substitués par le fer et des bords métalliques qui ne sont pas promus. En dépit de cette structure de la phase active, le catalyseur FeMoS présente une activité comparable à celle du catalyseur non promu MoS₂. L'absence de la promotion par le fer est expliquée comme l'effet intrinsèque des bords S_{edge}, qui pourraient être attribué à une interaction trop forte entre le fer et le soufre et une force d'adsorption trop faible de l'hydrogène [133].

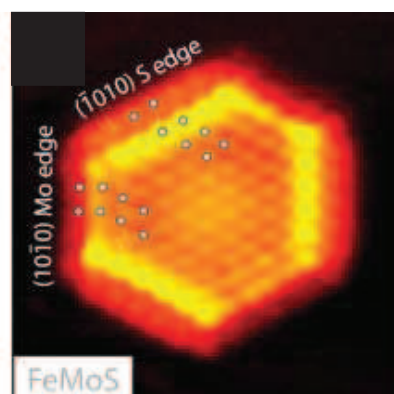


Figure 1-13. Image STM d'un feuillet FeMoS [133]

II. Mécanismes d'HDS des molécules soufrées

De nombreux travaux [134, 135] ont été menés pour caractériser les molécules soufrées les plus réfractaires à l'hydrodésulfuration et pour mieux comprendre pourquoi ces molécules sont si difficiles à éliminer. La **figure 1-14** donne une comparaison qualitative de la difficulté de désulfurer différents composés soufrés présents dans une coupe gazole et montre que les composés de type dibenzothiophène (DBT) avec des groupes alkyles proches de l'atome de soufre sont les plus difficiles à transformer [1].

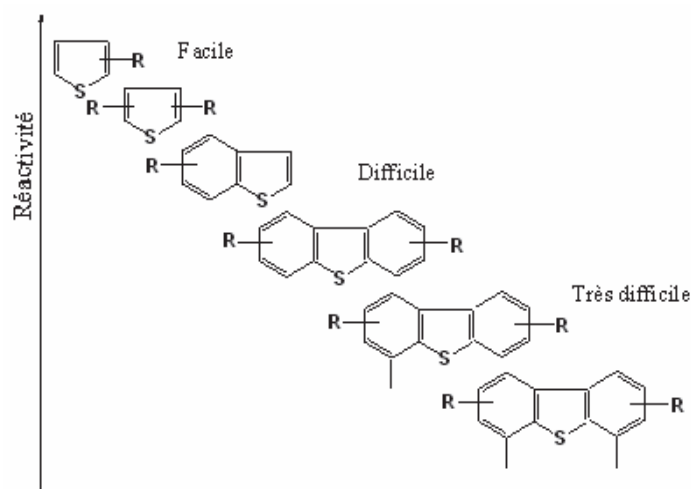


Figure 1-14. Réactivité relative des composés soufrés présents dans un gazole [136].

En effet, Schulz et al. [137] ont étudié la disparition des molécules soufrées individuelles en fonction du degré de désulfuration en utilisant un catalyseur conventionnel d'HDT (CoMo/Al₂O₃). Ils ont montré qu'après une conversion en HDS de 90%, la composition de la fraction des espèces soufrées a remarquablement évolué (**figure 1-15**). Les molécules les plus réfractaires sont le 4-méthyl-dibenzothiophène (4-MDBT) et le 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DMDBT).

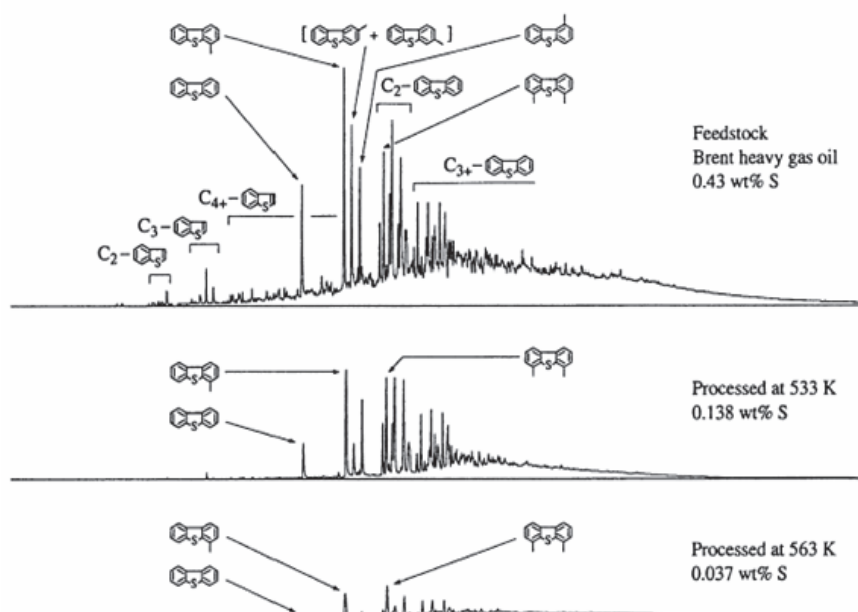


Figure 1-15. Chromatogrammes spécifiques au soufre d'un gazole Brent désulfuré à 533K puis à 563K pour une pression de 5MPa [137].

De façon schématique, le mécanisme des réactions d'HDS comprend la diffusion des réactifs dans les grains du catalyseur, puis leur adsorption et la réaction sur la surface catalytique avec l'hydrogène, et enfin la diffusion des produits vers l'extérieur du grain. Le schéma réactionnel des réactions d'HDS sera plus ou moins complexe selon la nature du composé soufré. Dans le cas des composés contenant des cycles aromatiques, les schémas réactionnels peuvent être complexes avec de nombreux composés intermédiaires et un réseau de réactions parallèles et consécutives faisant intervenir des réactions d'hydrogénation de cycles aromatiques, de liaisons insaturées et des réactions de rupture C-S [138].

Nous présentons dans cette partie les mécanismes d'HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT, qui sont les molécules modèles utilisées dans ce travail afin d'évaluer l'activité catalytique en HDS des catalyseurs étudiés.

II.1. Mécanismes d'hydrodésulfuration du thiophène

Des études sur la thermodynamique des réactions d'hydrodésulfuration des composés organosulfurés montrent que cette transformation est exothermique et est essentiellement irréversible [139]. On considère pour la conversion du thiophène la réaction suivante (**Figure 1-16**):



Figure 1-16. Réaction du thiophène avec H₂.

Bien que l'objet de cette section ne soit pas celui de développer la cinétique de l'HDS du thiophène, il est bon de rappeler le schéma réactionnel simplifié généralement admis pour cette réaction (**Figure 1-17**) [140]. L'hydrogénation partielle du thiophène en dihydrothiophène (DHT) est nécessaire au préalable pour atteindre la désulfuration en butadiène (BD) ou l'hydrogénation complète en tétrahydrothiophène (THT). Le THT et le BD donnent par réaction d'hydrogénolyse les butènes (BE), qui sont ensuite hydrogénés pour donner le butane (BA).

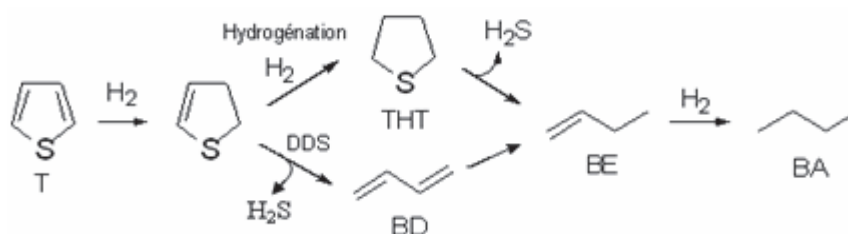


Figure 1-17. Schéma réactionnel de l'HDS du thiophène.

(T : Thiophène ; THT : Tétrahydrothiophène, BD : Butadiène, BE : Butène, BA : Butane, DDS : Désulfuration directe)

II.2. Mécanismes d'hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT

Le schéma réactionnel de l'HDS du 4,6-diméthylthiophène (4,6-DMDBT) est représenté en **figure 1-17 A et B**. La conversion de cette molécule s'effectue selon deux voies principales : l'hydrogénation (HYD) ou la désulfuration directe (DDS). Par hydrogénation des doubles liaisons aromatiques on obtient tout d'abord le tétrahydro-diméthylthiophène (TH-DMDBT) puis l'hexahydro-diméthylthiophène (HH-DMDBT). La réduction de l'encombrement autour du soufre due à l'hydrogénation du cycle (passage d'un cycle rigide à un cyclohexane) permet alors l'hydrogénolyse de la liaison C-S et l'obtention de diméthylcyclohexylbenzène (DMCHB), ou bien le HH-DMDBT continue à s'hydrogéner et donne le diméthylbicyclohexyle (DMBCH) en passant par le dodecahydro-diméthylthiophène (DD-DMDBT). Par ailleurs par la voie DDS on peut soit obtenir directement le diméthylbiphényle (DMBP) (**figure 1-18 A**), soit avoir un intermédiaire commun

avec la voie HYD le dihydro-diméthyl-dibenzothiophène qui continue à s'hydrogéner ou subit une hydrogénolyse qui conduit au DMBP (**figure 1-18 B** [136]). Lors de ces transformations, le soufre est éliminé sous forme H_2S [138].

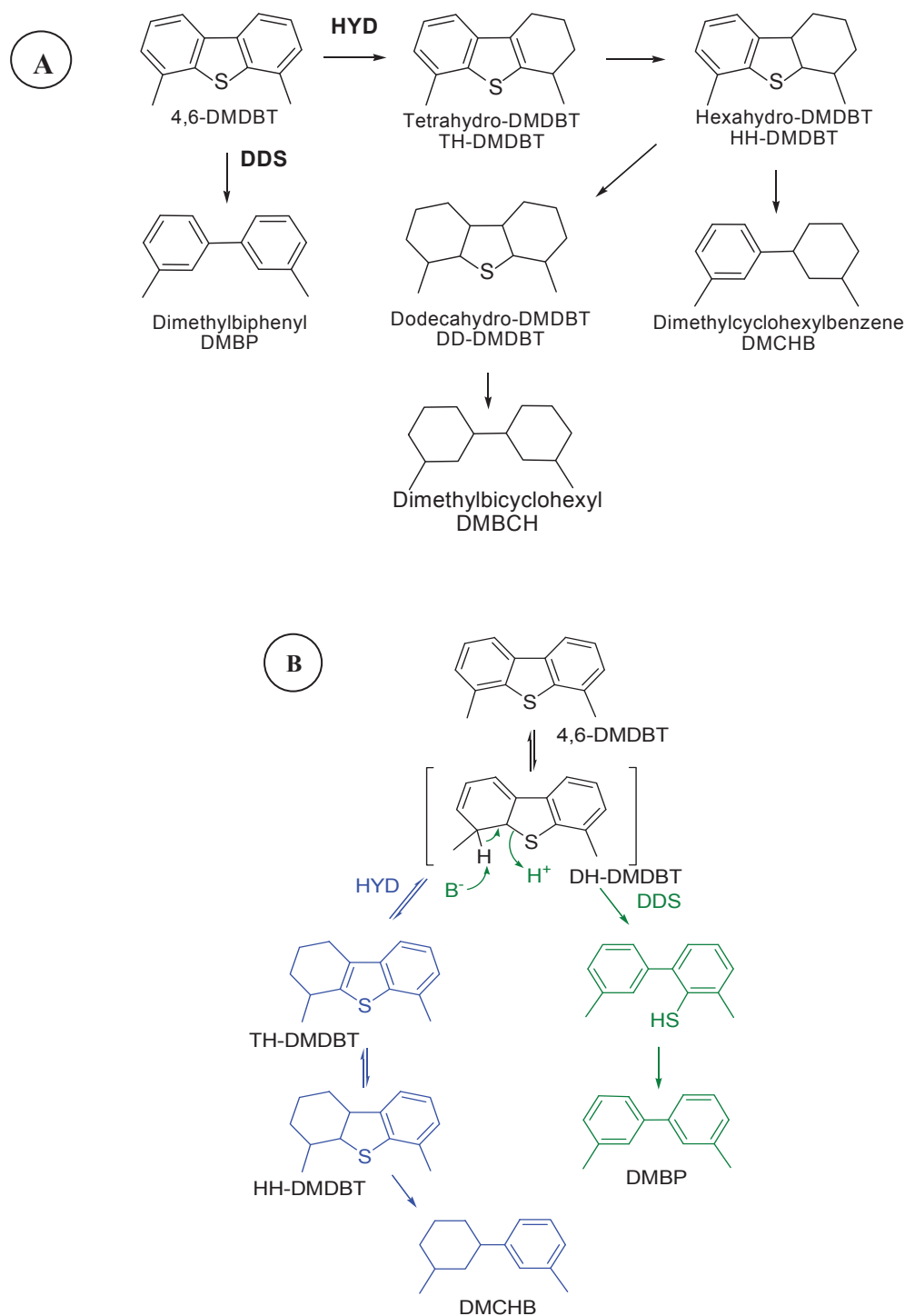


Figure 1-18. Schéma réactionnel de l'hydrodésulfuration du 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DMDBT)

III. Conclusions et objectif de l'étude

L'analyse bibliographique nous a permis de dégager un certain nombre de faits marquants qui ont orienté notre étude. Ces points sont résumés ci-après.

La promotion d'un sulfure peut s'effectuer soit en mélangeant les deux sels métalliques lors de l'imprégnation, soit en faisant interagir un complexe ou un sel métallique sur la phase sulfurée supportée. Cette deuxième méthode donne de bien meilleurs résultats [25, 26] et cela semble provenir de la faible possibilité d'interaction du deuxième métal avec le support, permettant une meilleure promotion directe de la phase sulfure. De plus, cette méthode doit permettre une meilleure approche de la compréhension de l'effet du support car elle limite la perte du métal promoteur.

L'effet de la nature du support sur l'activité catalytique en HDS reste un point sujet à controverse et il est clair que celui-ci n'est pas inerte vis-à-vis de la phase active qu'elle soit promue ou non-promue. Selon la nature du support, la dispersion de la phase active est plus ou moins bonne et sa morphologie est différente, mais des questions subsistent sur l'origine de ces effets.

Par ailleurs, il est important de noter qu'il est admis désormais que les feuillets non promus de MoS₂ présentent deux types de bord : les bords Mo-edge et S-edge, qui interagiraient différemment avec les différents promoteurs. Les bords S-edge seraient préférentiellement promus par rapport aux bords Mo-edge. Selon certaines études théoriques le cobalt aurait des affinités préférentielles pour les bords S-edge, tandis que les sites NiMoS seraient localisés sur les deux types de bords indifféremment mais ceci n'est pas appuyé par les études réalisées en STM. De plus, les rapports entre les bords Mo et S varieraient en fonction de la nature du support. Ainsi le rapport des sites S-edge/Mo-edge serait significativement plus élevé sur l'alumine que sur l'oxyde de titane, ce qui favoriserait la décoration optimale par le Co sur l'alumine et expliquerait l'activité d'HDS plus élevée sur Al₂O₃ pour les catalyseurs promus par le cobalt. [99].

On constate un manque important d'études expérimentales pouvant apporter des informations qui confirmeraient ou infirmeraient ces différentes hypothèses. Nous avons donc pour objectif principal dans ce travail de réaliser une étude expérimentale sur l'effet de support et de promotion sur l'activité catalytique en HDS accompagnée de caractérisations physico-chimiques poussées vers la quantification des phases actives qui nous permettrons d'apporter une pierre à l'édifice.

Pour cela nous avons choisi de préparer une série de catalyseurs promus (NiMoS, CoMoS et FeMoS) en utilisant la méthode de promotion dite « voie acac » qui consiste en l'interaction de différents complexes acétylacétonates ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$ et $\text{Co}(\text{acac})_2$) avec la phase sulfure de molybdène supportée sur 4 supports : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 . Ces différents systèmes seront caractérisés par analyse texturale et élémentaire, SPX, Raman, microscopie électronique et spectroscopie infra-rouge après adsorption de CO. Notamment nous nous attacherons à quantifier les phases actives puis ces catalyseurs seront testés dans les réactions d'HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT. Nous pourrions ensuite discuter de l'effet de support et de promotion et nous tenterons de relier l'activité catalytique aux résultats de caractérisation. De plus cette méthode de préparation nous permettra, dans le dernier chapitre, d'étudier de nouveaux catalyseurs de type CoNiMo supportés, synthétisés en ajoutant le cobalt et le nickel acétylacétonate soit ensemble, soit séparément, sur le sulfure de molybdène.

IV. REFERENCES

1. P. Leprince, Procédés de transformation, Publications de l'IFP, vol. 3 (1998) p. 563.
2. C. Leyva, J. Ancheyta, M. S. Rana, and G Marroquín, Fuel, 86 (2007) 1232.
3. L. A. Santillan-Vallejo, J. A. Melo-Banda, A. I. Reyes de la Torre, Catal. Today, 109 (2005) 33-41.
4. P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.-L. Le Loarer, J.-P. Jolivet, In : F. Schuth, K.S. Sing, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Porous Solids, vol. 3 (2002).
5. S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, Appl. Catal., 13 (1984) 127.
6. H. Shimada, Catal. Today, 86 (2003) 17.
7. P. Blanchard, Thèse de doctorat, Université des Science et Technologies de Lille, (1995).
8. M. Daage and R. R. Chianelli, J. Catal., 149 (1994) 414.
9. G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon, J. Catal., 31(1973) 264.
10. S. Eijsbouts, Appl. Catal. A: Gen., 158 (1997) 53.
11. C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Morup, H. Topsøe, J. Catal., 68 (1981) 453.
12. H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel and S. Morup, J. Catal., 68(1981) 433.
13. H. Topsøe, Appl. Catal. A: Gen., 322(2007)3-8.
14. B.S. Clausen, S. Morup, H. Topsøe and R. Candia, J. Phys. Colloq., 37 (1976) C6-249.
15. H. Topsøe, R. Candia, N. Y. Topsøe, B.S. Clausen, Bull. Soc. Chim. Belg., 93 (1984) 783.
16. V.H.J. de Beer, T.H.M. van Sint Fiet, J. F. Engelen AC van Haandel, M.W.J. Wolfs, C.H. Amberg and G.C.A. Schuit, J. Catal., 27 (1972) 357.
17. S. Haris, R.R. Chianelli, J. Catal., 98 (1986) 17.
18. M. Ternan, J. Catal., 104 (1987) 256.
19. M. Breyse, J.L. Portefaix, M.Vrinat. Catal. Today, 10 (1991) 489.
20. G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtai, J. Catal., 85 (1984) 44.
21. J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, D. Guillaume, Catal. Today 130 (2008) 41.
22. C.I. Cabello, F.M. Cabrerizo, A. Alvarez, and H.J. Thomas, J. Mol. Catal., 186 (1-2) (2002) 89.
23. F. Maugé, A. Vallet, J. Bachelier, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, Catal.. Lett., 2 (1989) 57.
24. Y. Okamoto, S. Ishihara, M. Kawano, M. Sayoh, T. Kubota, J. Catal., 217 (2003) 12.
25. H. Farag, D.D. Whitehurst, K. Sakanishi, I. Mochida, Catal. Today, 50 (1999) 9.
26. I. Bezverkhyy, P. Afanasiev, M. Lacroix, J. Catal., 230 (2005) 133.

-
27. J. A. R. van Veen, H. A. Colijn, P. A. M. Hendricks, A. J. Welsenens, *Fuel Proc. Technol.* 35 (1993) 137.
 28. T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Homna, T. Mochizuki, M. Yamada, *Catal. Today* 45 (1998) 271.
 29. M. A. Lélías, P. J. Kooyman, L. Mariey, L. Oliviero, A. Travert, J. Van Gestel, J. A. R. Van Veen, F. Maugé, *J. Catal.* 267 (2009) 14.
 30. R. Hubaut, J. Altafulla, A. Rives and C.E. Scott, *Fuel* 86 (2007) 743.
 31. R. Hubaut, A. Rives, M.A. Luis, C.E. Scott, *Catal. Comm.*, 4 (2003) 134.
 32. K. Wakabayashi and Y. Orito, *Kogyo Kagaku Zasshi* 74 (1971) 1317.
 33. S. Göbölös, Q. Wu, O. André, F. Delannay, P. Granger, B. Delmon, J. Ladrière, *Polyhedron* 5 (1986) 219.
 34. B.I. Parsons and M. Ternan, In: G.C. Bond, P.B. Wells and F.C. Tompkins (Eds.), *Proceedings of 6th International Congress on Catalysis, 1976, London, vol. 2, The Chemical Society, London (1997)*, p. 965.
 35. D. S. Thakur, P. Grange and B. Delmon, *J. Less-Common Met.*, 64 (1979) 201.
 36. S. Göbölös, Q. Wu, O. André, F. Delannay and B. Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 82, (1986) 2423.
 37. S. Harris, and R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 86 (1984) 400.
 38. S. Harris, and R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 98 (1986) 17.
 39. W.L.T.M. Ramselaar, M.W.H. Craje, E. Gerkema, V.H.J. De Beer and van der Kraan, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 96 (1987) 931.
 40. P.P. Vaishnav, P.A. Montano, R.E. Tischer and S.S. Pollack, *J. Catal.*, 78 (1982) 454.
 41. H. Topsoe, R. Candia, N.-Y. Topsoe, B. S. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (1984) 783.
 42. M. Karroua, J. Ladrière, H. Matralis, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.*, 138 (1992) 640.
 43. E. Hillerová, J. Sedláček and M. Zdražil, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 52 (1987), p. 1748.
 44. E. Peeters, C. Geantet, J.L. Zotin, M. Breysse, M. Vrinat, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 2837.
 45. J. Blanchard, M. Breysse, K. Fajerweg, C. Louis, C.-E. He' doire, A. Sampieri, S. Zeng, G. Pérot, H. Nie, D. Li, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 158 (2005) 1517.
 46. Z. Vit, D. Gulkova, L. Kaluza, M. Zdražil, *J. Catal.*, 232 (2005) 447.
 47. D. Gulkova, Y. Yoshimura, Z. Vit, *Appl. Catal. B: Env.*, 87 (2009) 171.
 48. K. Herbst, M. Brorson, A. Carlsson, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 325 (2010) 1.

-
49. M. Villarroel, P. Baeza, N. Escalona, J. Ojeda, B. Delmon, F.J. Gil-Llambías. *Appl. Catal. A: Gen.*, 345 (2008) 152.
 50. B. Delmon and C.R. Hebdou, *Séances Acad. Sci. (Paris) Serie C* 289 (1979), p. 173.
 51. B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 88 (1979), p. 979.
 52. L.T. Weng and B. Delmon, *Appl. Catal.*, 8 (1992), p. 141.
 53. B. Delmon and G.F. Froment, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38 (1996), p. 69.
 54. A.M. Stumbo, P. Grange and B. Delmon, 11th International Congress on Catalysis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101 (1996), p. 97.
 55. M. Stumbo, P. Grange and B. Delmon In: Can Li and Qin Xin, Eds, *Spillover and Migration of Surface Species on Catalysts*, Elsevier Science B.V. (1997), p. 211.
 56. N. Allali, A.M. Marie, M. Danot, C. Geantet, M. Breyse. *J. Catal.*, 156 (1995) 279.
 57. H. Hattori, K. Tanabe, K. Tanaka, S. Okazaki, In: H.F. Barry and P.C.H. Mitchell (Eds.), *Proceedings of the Climax Third International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI, 1979, P. 188.
 58. W.W. Swanson, B.J. Strensard, G.A. Tsigdinos, In : H.F. Barry and P.C.H. Mitchell (Eds.), *Proceedings of the Climax Fourth International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI, 1982, P. 323.
 59. T. Kohno, T. Yokono, Y. Sanada, K. Yamashita, H. Hattori, K. Makino, *Appl. Catal.*, 22 (1986) 201.
 60. A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, *J. Polyhedron* 5 (1986) 243.
 61. R. Cid, J. Villasenor, F. Orellana, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, *Appl. Catal.*, 18 (1985) 357.
 62. K.Y.S. Ng, E. Gulari, *J. Catal.*, 92 (1985) 340.
 63. L. Wang, W.K. Hall, *J. Catal.*, 77 (1982) 232.
 64. C.V. Caceres, J.L.G. Fierro, J. Lazaro, A.L. Agudo, J. Soria, *J. Catal.*, 122 (1990) 113.
 65. J. Leyrer, B. Vielhaber, M.I. Zaki S. Zhuang, J. Weitkamp, H. Knzinger, *Mater. Chem. Phys.*, 13 (1985) 301.
 66. Y. Sakashita, T. Yoneda, *J. Catal.*, 185 (1999) 487.
 67. M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, F. Massoth, J. Ramirez, *Catal. Lett.*, 26 (1994) 25.
 68. Kerry C. Pratt, John V. Sanders, and Victor Christov, *J. Catal.* 124 (1990) 416.
 69. Y. Sakashita, Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *Appl. Catal. A: Gen.*, 197 (2000) 247.
 70. Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.*, 207 (2002) 361.
 71. P. Grange, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 21 (1980) 135.

-
72. M. Dufaux, M. Che and C. Naccache, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 527.
 73. N. Yamagata, Y. Owada, S. Okazaki and K. Tanabe, *J. Catal.*, 47 (1977) 358.
 74. C. Travers « Le catalyseur : du laboratoire à l'échelle industrielle », Master de Catalyse et Procédés, promotion 2006-2007.
 75. K. Okumura, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B: Env.*, 104 (2000) 9670.
 76. C.E. Hedoire, C. Louis, A. Davidson, M. Breysse, F. Maugé, M. Vrinat, *J. Catal.*, 220 (2003) 433.
 77. A. Benitez, J. Ramirez, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, *Appl. Catal. A: Gen.*, 144 (1996) 264.
 78. A. M. Venezia, V.L. Parola, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.*, 264 (2004) 43.
 79. J.G. Weissman, *Catal. Today*, 28 (1996) 159.
 80. C.K. Groot, A.M. Van der Kraan, V.H.J. de Beer, R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (1984) 707.
 81. H. Topsoe, B.S. Clausen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 22 (1981) 401.
 82. J. A. R. Van Veen, E. Gerkema, A. M. Van Der Kraan, P.A.J.M. Hendriks and H. Beens, *J. Catal.*, 133 (1992) 112.
 83. M.J. Vissenberg, Y. van der Meer, E.J.M. Hensen, V.H.J. De Beer, A.M. Van der Kraan, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, *J. Catal.*, 198 (2001) 151.
 84. A.A. Spozhakina, N.G. Kostova, I.N. Yuchnovski, D.M. Shopov, T.M. Yurieva, T.Kh. Shochireva, *Appl. Catal.*, 39 (1988) 333.
 85. A. Castellan, J.C.J. Bart, A. Vaghi, N. Giordano, *J. Catal.*, 42 (1976) 162.
 86. Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, K Kobayashi, T Kubota, *Appl. Catal.*, 226 (2002) 115.
 87. Y. Okamoto, T. Kubota, *Catal. Today*, 86 (2003) 31.
 88. K.C. Pratt, J.V. Sanders, V. Christov, *J. Catal.*, 124 (1990) 416.
 89. J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix, *Appl. Catal.*, 52 (1989) 211.
 90. H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, A. Nishijima, *J. Catal.*, 110 (1988) 275.
 91. R.B. Quincy, M. Houalla, A. Proctor, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 5882.
 92. C.V. Caceres, J.L.G. Fierro, J. Lazaro, A. López Agudo, J. Soria, *J. Catal.*, 110 (1988) 275.
 93. N.K. Nag, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 2324.
 94. Y. Okamoto, A. Maezana, T. Imanaka, *J. Catal.*, 120 (1990) 29.
 95. D. H. Wang, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A: Gen.*, 224 (2002) 191.
 96. D. H. Wang, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *J. Catal.*, 203 (2001) 322.

-
97. L. Coulier, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.*, 79 (2002) 149.
 98. C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.*, 232 (2005) 161.
 99. D. Costa, C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.*, 246 (2007) 325.
 100. J. Ramirez, L. Cedeno, G. Busca, *J. Catal.*, 184 (1999) 59.
 101. J. Kibsgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, *J. Catal.*, 263 (2009) 98.

 102. V. Harlé, J.P. Deloume, L. Mosoni, B. Durand, M. Vrinat, M. Breysse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 31 (1994) 197.
 103. T. Ono, Y. Ohguchi, O. Togari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 16 (1983) 631.
 104. F. Luck, *Bull. Soc. Chem. Bel.*, 100 (1991) 781.
 105. C. Mauchausse, H. Mozzanega, P. Turlier, J.A. Dalmon, In : M.J. Philipps and M. Ternan (Eds.), *Proc. 9th Inter. Congr. Catal.*, Calgary, vol. 2 (1988) P.775.
 106. S. Balasubramanian, M.L. Klein, J.I. Siepmann, *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 3184
 107. D. Huang, Y. Chen, K.A. Fichthorn, *J. Chem. Phys.*, 101 (1994) 11021.
 108. F. Maugé, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, S. Housseny, E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan, *Catal. Today*, 10 (1991) 561.
 109. D. Hamon, M. Vrinat, M. Breysse, B. Durand, F. Mosoni, T. des Courières, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100 (1991) 933.
 110. M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat. *Catal. Today*, 86 (2003) 5.
 111. L. Medeci, R. Prins, *J. Catal.*, 163 (1996) 38.
 112. L. S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.*, 187 (1999) 336.
 113. P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.*, 190 (2000) 128.
 114. H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.*, 212 (2002) 33.
 115. M. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye, *J. Catal.*, 226 (2004) 32.
 116. E. Krebs, B. Silvi and P. Raybaud, *Catal. Today*, 130 (2008) 160..
 117. J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.*, 197 (2001) 1.
 118. J. V. Lauritsen, M.V. Bolliger, E. Lægsgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe and F. Besenbacher, *J. Catal.*, 221 (2004) 510.
 119. J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.*, 249 (2007) 220.

-
120. J. V. Lauritsen, M. Nybreg, J.K. Norskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.*, 224 (2004) 94.
 121. J. V. Lauritsen, R. T. Vang, F. Besenbacher, *Catal. Today*, 111 (2006) 34.
 122. P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.*, 189 (2000) 129.
 123. S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B: Env.*, 106 (2002) 5659.
 124. H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.*, 207 (2002) 76.
 125. J.F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B: Env.*, 107 (2003) 4057.
 126. L.S. Byskov, J.K. Norskov, B.S. Clausen, H. Topsoe, *J. Catal.*, 187 (1999) 109.
 127. J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, *Adv. Catal.*, 50 (2006) 97.
 128. A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today*, 130 (2008) 149.
 129. M. Sun, J. Adjaye, A.E. Nelson, *Appl. Catal. A : Gen.*, 263 (2004) 131.
 130. P. Raybaud, *Appl. Catal. A : Gen.*, 322 (2007) 76.
 131. H. Topsoe, B. Hinnemann, J.K. Norskov, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytoft, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, *Catal. Today*, 107 (2005) 12.
 132. F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *Catal. Today*, 130 (2008) 86.
 133. J. Kibsgaard, A. Tuxen, K. G. Knudsen, M. Brorson, H. Topsoe, E. Laegsgaard, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, *J. Catal.*, 272 (2010) 195.
 134. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 218.
 135. T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 1577.
 136. V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.*, 170 (1997) 9.
 137. H. Schulz, W. Bohringer, F. Ousmanov, P. Waller, *Fuel Process. Tech.*, 61 (1999) 5.
 138. R.A. Sanchez-Delgado, *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation Reactions*, Kluwer Academic Publishers, vol. 24 (2002) Chap. 1, p.19.
 139. O. Weisser, S. Landa, *Sulfide Catalysts, Their properties and Applications*, (1973).
 140. M. Zdrzil, *Appl. Catal.*, 4 (1982) 107.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

I. Introduction

Dans ce chapitre nous détaillerons la préparation des systèmes catalytiques, en débutant par la caractérisation des supports.

Après la préparation, les catalyseurs ont été caractérisés par analyse élémentaire, spectroscopie de rayons X (SPX), microscopie électronique à transmission (MET), spectroscopie Raman, et par spectroscopie infra-rouge à basse température avec adsorption du CO de manière à examiner l'interaction entre le promoteur et le molybdène et entre la phase active et le support. Toutes ces techniques sont décrites ci-après. Les montages expérimentaux utilisés pour l'évaluation de l'activité catalytique en HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT sont également décrits dans ce chapitre ainsi que les conditions expérimentales.

II. Caractérisation des supports

La mesure des propriétés texturales des supports a été réalisée par adsorption physique d'azote à basse température. Les isothermes d'adsorption-désorption ont été effectués pour déterminer la distribution poreuse des 4 supports γ -Al₂O₃ (Axens), SiO₂ (Grace Davison 432), TiO₂ et ZrO₂ (Norpro, St Gobain) .

Pour ces expériences, les échantillons sont désorbés sous vide pendant 3h à 300°C et les mesures sont effectuées sur un appareil automatisé du Service d'Analyse de l'IRCELYON. La surface spécifique est déterminée par la méthode BET, le volume poreux par la méthode t et la distribution des diamètres poreux par la méthode BJH [1].

III. Méthode de préparation des catalyseurs – Promotion par précurseur d'acétylacétonate de métal

Les catalyseurs MMo/Support étudiés au cours de ce travail ont été préparés selon le protocole de synthèse représenté dans la **figure 2-1**. Nous appelons cette méthode de préparation des catalyseurs la méthode « acac ».

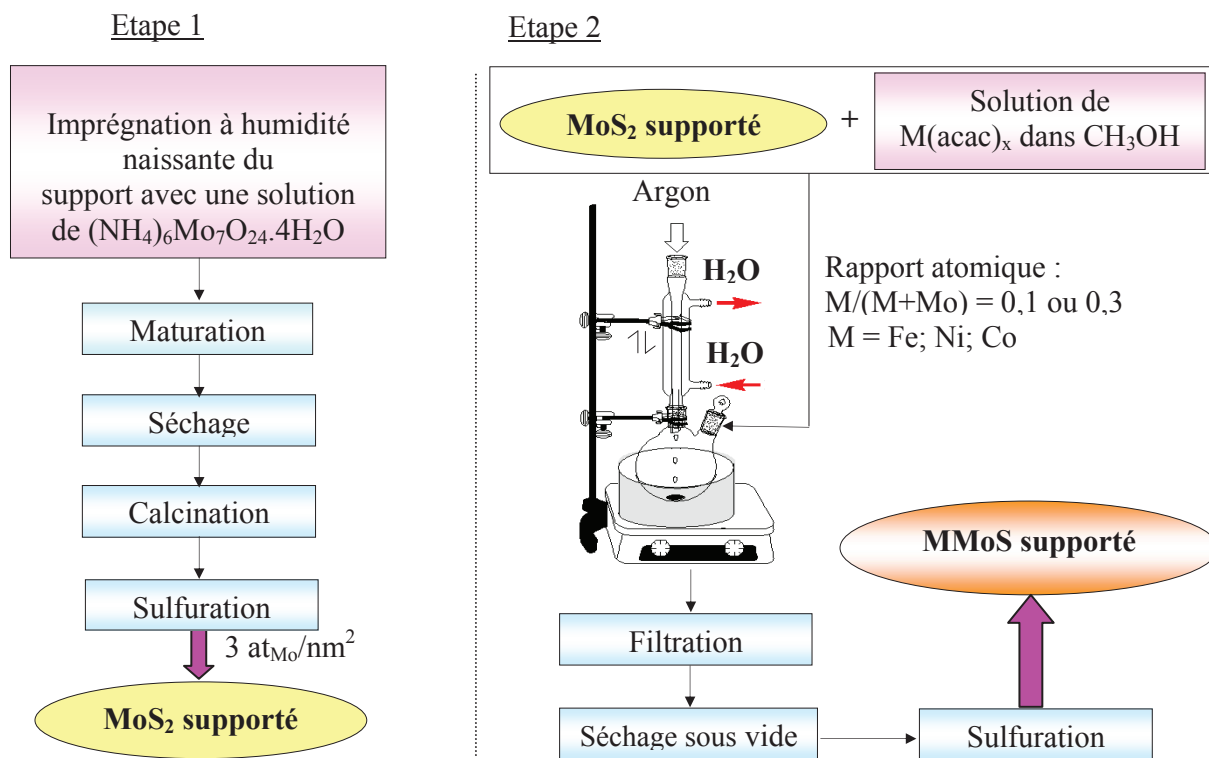


Figure 2-1. Protocole de synthèse des catalyseurs

Le molybdène est déposé sur le support par la méthode dite d'imprégnation à humidité naissante en utilisant une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$; Sigma-Aldrich] de manière à obtenir 3 atomes de molybdène par nanomètre carré de support. Après une maturation de 6 heures, l'échantillon est ensuite séché à 110°C durant 15 heures et puis calciné à 490°C pendant 5 heures (vitesse de montée en température $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, débit d'air sec de $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$). L'oxyde supporté est ensuite sulfuré à 400°C pendant 4 heures avec une montée en température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, un débit gazeux de $4 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ d'un mélange de 10% d' H_2S dans H_2 . Le solide est ensuite stocké sous argon pour éviter son oxydation à l'air.

Pour promouvoir les catalyseurs MoS_2 supportés, nous avons utilisé des complexes acétylacétonate $\text{M}(\text{acac})_x$ de manière à obtenir les rapports atomiques de $\text{M}/(\text{M}+\text{Mo})$ de 0,1 ou 0,3 avec $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ou Fe . Pour cela, la quantité adéquate de complexe acétylacétonate ($\text{Co}(\text{acac})_2, \text{Ni}(\text{acac})_2, \text{Fe}(\text{acac})_3$) a été dissoute dans un volume minimum de méthanol, puis le solide préparé précédemment ($\text{MoS}_2/\text{Support}$) est ajouté et la suspension est agitée sous argon et à reflux (65°C) pendant 6 heures. Ensuite, le solide est récupéré par filtration et séché sous vide à 100°C pendant 15 heures, puis sulfuré à 400°C pendant 2 heures sous $15\%\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$.

IV. Caractérisation des catalyseurs

IV.1. Analyse élémentaire

Les teneurs en métaux des différents catalyseurs ont été déterminées par le Service d'Analyses de l'IRCELYON par émission atomique à plasma (ICP). Une mise en solution préalable par attaque en milieu acide ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HF}$) est nécessaire. La quantité de métal est déterminée à l'aide d'un appareil d'émission atomique à plasma ICP (spectro D).

IV.2. Analyses carbone et soufre

Le dosage du carbone et du soufre a été réalisé au laboratoire, sur un appareil Ströhlein Instruments CS-MAT 5500 (**figure 2-2**). Les quantités de carbone et de soufre sont déterminées grâce à un système de détection Infra-Rouge (IR) du CO_2 et du SO_2 dégagés lors de la combustion totale de l'échantillon solide dans un tube en alumine porté à 1350°C .



Figure 2-2. Photographie de l'appareil Ströhlein Instruments CS-MAT 5500

IV.3. Caractérisation des catalyseurs par Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil de choix pour l'étude des catalyseurs supportés à base de molybdène (Mo). En général, cette technique est complémentaire à la spectroscopie infrarouge (IR) qui a été appliquée largement pour caractériser et étudier la surface des catalyseurs hétérogènes. Il y a des limitations dans l'utilisation de l'IR, spécialement dans le cas des catalyseurs supportés sur les oxydes car ces supports absorbent fortement dans la zone de vibration située au dessous 1000 cm^{-1} . Pour cette raison, la spectroscopie IR ne permet pas d'obtenir des informations fiables concernant les espèces adsorbées qui ont les bandes de vibration dans cette région. Par conséquent, la spectroscopie IR est principalement utilisée pour détecter les vibrations de molécules adsorbées et les groupes hydroxyles de surface car ces

bandes de vibration sont au-dessus 1000 cm^{-1} . Toutefois, la spectroscopie Raman peut fournir des informations sur les bandes de vibrations au-dessous de 1000 cm^{-1} car de nombreux supports oxyde ne donnent pas de fortes bandes dans cette région [2].

Afin de caractériser la nature des espèces molybdates et leur dispersion sur la surface des catalyseurs supportés calcinés, nous avons utilisé la platine motorisée XY qui permet de cartographier une surface choisie sur l'échantillon solide et d'obtenir ainsi une analyse statistique sur la nature des espèces de surface. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Raman Dilor XY avec un laser à argon ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$). Les spectres ont été enregistrés entre 0 et 3000 cm^{-1} en utilisant un filtre D03 qui permet d'abaisser la puissance laser initialement fixée à environ 1 mW afin d'éviter un échauffement des échantillons.

❖ Principe de la spectrométrie Raman

Un milieu matériel éclairé par une lumière monochromatique ν_0 peut diffuser celle-ci de manière élastique (diffusion Rayleigh, ν_0) et inélastique (diffusion Raman, ν_1). Dans ce dernier cas, l'écart en énergie $h\nu_0 - h\nu_1$ représente une modification de l'énergie vibrationnelle interne et/ou rotationnelle de la molécule, dans la mesure où la radiation excitatrice n'est pas suffisamment énergétique pour provoquer des transitions électroniques.

Le décalage en énergie peut être positif (diffusion Raman Anti-Stokes) ou négatif (diffusion Raman Stokes). La diffusion Raman est très peu intense, elle représente une intensité équivalente à 10^{-6} de la radiation incidente et 10^{-3} de la diffusion Rayleigh.

La différence de fréquence entre une raie Raman et la radiation incidente permet d'exprimer l'écart énergétique entre les deux niveaux de vibrations considérés, soit :

$$\Delta E_i = h\nu_i = hc / \lambda_i$$

où h : Constante Planck ($= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} = 6,59 \text{ eV.s}$)

ν : Fréquence, Hz

c : Vitesse de la lumière

λ : Longueur d'onde, μm , nm,...

On exprime cet écart énergétique en nombre d'onde $\bar{\nu}_i$

$$\bar{\nu}_i = 1/\lambda_i$$

La spectroscopie Raman Laser (SRL) consiste donc à enregistrer le spectre en énergie des photons diffusés [3].

❖ Spectromètre Raman

La **figure 2-3** présente le schéma de principe d'un spectromètre Raman. Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. Cet échantillon en poudre ou en solution contenu dans un tube est disposé sur une platine porte-échantillon. La lumière diffusée est collectée à 90° par rapport à la radiation laser incidente par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

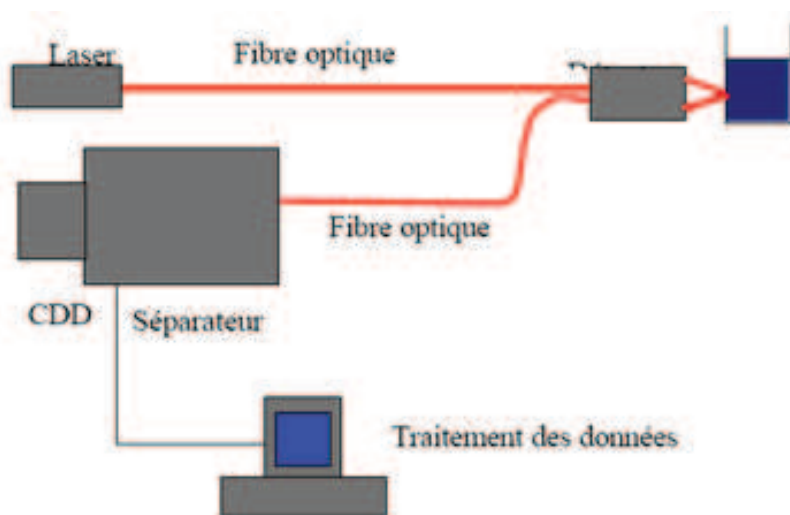


Figure 2-3. Schéma de principe d'un spectromètre Raman [4]

IV.4. Caractérisation des catalyseurs par Spectroscopie de Photoélectrons X (SPX)

La Spectroscopie de Photoélectrons X est une technique d'analyse particulièrement adaptée à l'étude des catalyseurs de surface car elle permet de recueillir des informations sur l'état chimique (degré d'oxydation) des espèces superficielles et leurs concentrations atomiques relatives. Les analyses SPX ont été réalisées avec un spectromètre AXIS Ultra DLD commercialisé par la société KRATOS ANALYTICAL. Ce spectromètre est équipé d'un système de détection combinant un analyseur hémisphérique et un détecteur de type « Delay Line Detector ».

Les catalyseurs préparés sont déposés sur une porte échantillon recouvert d'indium pour l'adhérence ; cette préparation s'effectue dans un sac à gants sous atmosphère inerte (Argon). L'échantillon est ensuite transféré *via* une canne de transfert dans la chambre de dégazage de l'appareil. Ces précautions sont prises afin de limiter la réoxydation des espèces superficielles qui conduisent à la formation de sulfates.

Les mesures ont été effectuées avec une source aluminium monochromatique (1486,6 eV, 150 W). Les photoélectrons ont été focalisés par des lentilles magnétiques et électrostatiques (mode hybrid). La zone analysée est de 300 μ m x 700 μ m.

L'utilisation du système de neutralisation de charges a été nécessaire pour compenser l'accumulation des charges positives à la surface des échantillons. De plus une correction de l'énergie de liaison a été effectuée en prenant la raie C 1s à 284,6 eV comme référence.

Pour chaque échantillon un spectre général a été enregistré de 0 à 1200 eV (Energie de passage 160 eV) ainsi qu'un spectre caractéristique de chaque élément constituant l'échantillon (Energie de passage 40 eV). Le traitement des données, c'est-à-dire l'acquisition, la soustraction du bruit du fond ainsi que les décompositions des spectres, ont été réalisées à l'aide du logiciel SPX processing (version 2.2.6 KRATOS).

IV.5. Etude de la désulfuration des catalyseurs par Réduction sous H₂ en Température Programmée (H₂-TPRS)

L'étude de la désulfuration des catalyseurs par réduction en température programmée a été réalisée au moyen d'un détecteur à photoionisation, permettant de mesurer, en continu, les quantités de H₂S éliminées par le solide lors des traitements thermiques sous flux de H₂. Après sulfuration ex-situ sous H₂S-H₂ (15% de H₂S) pendant une heure à 400°C et refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'échantillon est réduit sous balayage de H₂ (débit de H₂ : 50 ml/min) jusqu'à 1025°C avec une vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹. Le mélange gazeux est prélevé automatiquement chaque minute à la sortie du réacteur qui est mis dans un four. La quantité de H₂S présente dans chaque prélèvement est mesurée par un photodétecteur équipé d'une lampe fournissant un rayonnement ultra-violet d'une énergie de 10,2 eV, correspondant au domaine d'ionisation de H₂S.

IV.6. Caractérisation des catalyseurs par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

En MET, un faisceau électronique traverse un échantillon mince. En mode image, la diffraction électronique produit une information contrastée pouvant ainsi contenir des données structurales. Ainsi avec les catalyseurs supportés, il est possible de visualiser directement la dispersion des cristallites (empilement) de la phase active et leur morphologie (taille).

Le microscope utilisé est un JEOL 2010 (200 kV) dont le canon est muni d'un filament à pointe LaB6 monocristal fournissant un flux d'électrons de 40 A.cm^{-2} . La résolution est de 0,196 nm en mode point par point et de 0,147 en mode réseau.

Avant chaque analyse, les catalyseurs préparés sont broyés puis dispersés dans de l'éthanol pur par ultrasons. Ensuite une goutte de la suspension homogénéisée est déposée sur une grille à trou de 200 mesh (200 carreaux.grille⁻¹) en cuivre, recouverte d'un film de carbone à trous.

IV.7. Caractérisation des catalyseurs par adsorption de CO suivie par spectroscopie Infrarouge (IR)

IV.7.1. Introduction

Le présence de sites coordinativement insaturés (CUS) a été mise en évidence au moyen de chimisorption de molécules sondes comme O₂ [5], NO [6, 7], CO [5] et H₂S [8]. La caractérisation par spectre IR de l'adsorption de molécules sondes basiques (CO, NO, pyridine) a permis d'identifier la nature des sites coordinativement insaturés de la phase sulfure. L'utilisation du monoxyde de carbone a été proposée par Bachelier et al. dès 1981 [5]. Cette sonde présente l'avantage de ne pas se transformer sur la surface contrairement à la sonde NO [9]. Néanmoins, elle interagit relativement faiblement avec la surface. Pour maximiser la quantité de CO adsorbé, il est nécessaire de diminuer la température d'adsorption. Mais à basse température, CO interagit aussi avec le support [10]. Sur catalyseur molybdène non promu, l'adsorption de CO donne lieu à une bande à 2110 cm^{-1} caractéristique des CUS du feuillet de MoS₂ [5]. Une bonne corrélation a été montrée entre le nombre de sites de bords du feuillet de MoS₂ détectés par adsorption de CO à basse température ($\sim -170^\circ\text{C}$) et le nombre de sites de bords calculés à partir de la taille des feuillets mesurés par MET et d'un modèle géométrique [11]. A basse température, l'adsorption

de CO sur le support d'une série de catalyseur Mo/Al₂O₃ permet un classement des taux de recouvrement de l'alumine par la phase sulfure [12].

Sur catalyseur Mo promu par le cobalt, on trouve la bande caractéristique des sites Mo non promus à 2110 cm⁻¹. L'adsorption de CO donne aussi lieu à une bande à 2065 cm⁻¹ de nombre d'onde intermédiaire entre celui observé sur Mo seul (2110 cm⁻¹) et Co seul (2055 cm⁻¹). Elle caractérise les CUS du Mo promu par le cobalt [13, 14].

Sur catalyseur Mo promu par le nickel, l'adsorption de CO met en évidence la présence de deux nouvelles bandes (2065 et 2124 cm⁻¹) par rapport à celle du Mo seul (2110 cm⁻¹) et Ni seul (2080 cm⁻¹) [15]. Elles caractérisent respectivement les CUS du Mo partiellement et totalement substitués par le nickel [16].

IV.7.2. Spectromètre IR

Les catalyseurs sulfurés ont été caractérisés par IR in-situ à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier IR de Nicolet, équipé d'un détecteur MCT (Mercure Cadmium Telluride) au laboratoire de catalyse et spectrochimie de Caen (LCS). Le détecteur MCT refroidi par de l'azote liquide présente l'avantage d'être plus sensible et plus rapide qu'un détecteur DTGS (Deuterated Tri Glycine Sulfate) classique. Les spectres sont enregistrés avec 256 scans en choisissant la résolution de 4 cm⁻¹. La séparatrice présente sur le spectromètre et le détecteur MCT permet d'enregistrer les spectres sur la gamme 4000 à 400 cm⁻¹. Cependant, les fenêtres en KBr de la cellule d'analyse limitent la gamme spectrale à 900 cm⁻¹ au lieu de 400 cm⁻¹. Le logiciel d'acquisition et de décomposition des spectres IR utilisé est OMNIC.

IV.7.3. Préparation et activation des catalyseurs

Le catalyseur à caractériser par spectroscopie infrarouge, est broyé dans un mortier puis pressé à 2000 kg sous forme d'une pastille d'environ 10 mg et 2,01 cm². La masse de la pastille doit être la plus petite possible afin que le faisceau IR puisse traverser l'échantillon. La pastille est ensuite placée dans la cellule infrarouge (**figure 2-4**). Un spectre de l'échantillon sous air avant activation a été enregistré à température ambiante.

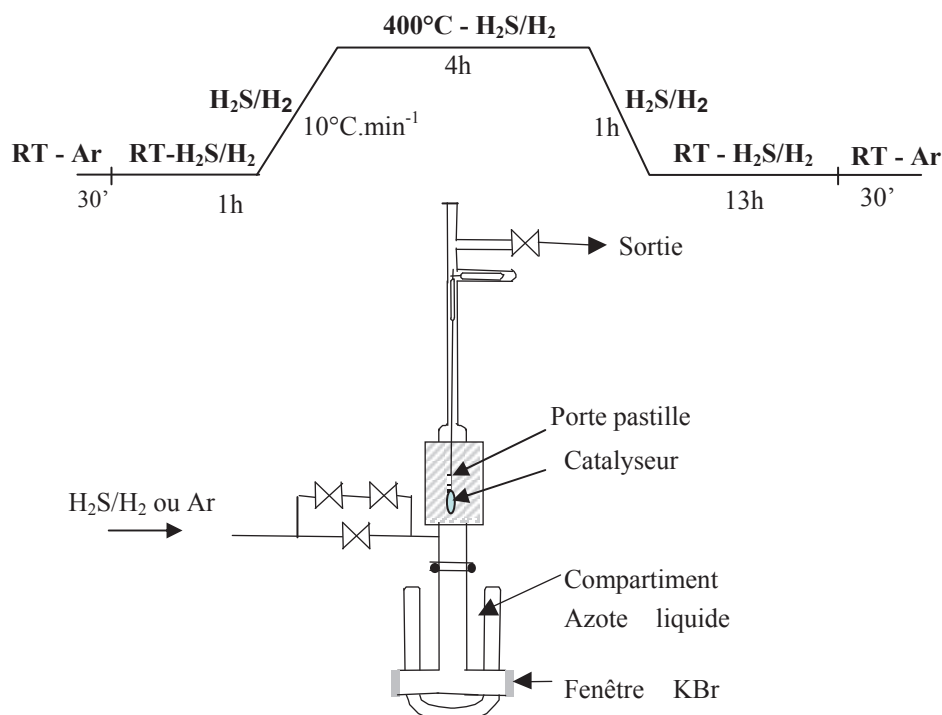


Figure 2-4. Procédure de sulfuration du catalyseur et cellule IR du LCS (Caen)

La procédure de sulfuration utilisée pour la caractérisation IR de catalyseur sulfure de CO est presque identique par rapport à la procédure de sulfuration utilisée avant les tests catalytiques de cette étude sauf que dans le cas de caractérisation IR, le catalyseur est mis sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ plus longtemps. Le catalyseur est mis sous argon à température ambiante (RT) pendant 30 min. Le mélange 10% vol. $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ est introduit à cette température pendant 1 h avec un débit de $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La montée en température se fait à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 400°C , suivie par un palier de 4 h à 400°C avant d'abaisser la température à température ambiante pendant 1 h. Ensuite, le catalyseur est balayé sous $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ pendant 13 h avant d'être balayé sous argon pendant 30 min.

IV.7.4. Adsorption de CO suivie par IR

Une fois la sulfuration terminée, la cellule IR est placée sur le spectromètre IR et connectée au bâti d'adsorption de manière à ce que la pastille soit perpendiculaire au faisceau IR (**figure 2-5**). Ensuite, elle est mise sous vide secondaire (10^{-6} Torr) pendant 2h à 300°C . Après l'évacuation qui élimine les impuretés adsorbées, la température du catalyseur est abaissée à la température de l'azote liquide par ajout d'azote liquide dans la partie basse de la cellule. Préalablement à l'ajout du CO, un spectre du catalyseur sulfuré (dit spectre de référence) a été enregistré. Ensuite, des spectres IR sont collectés après chacun des ajouts successifs de CO de

petites quantités croissantes et contrôlées à la température de l'azote liquide, puis sous une pression de 1 torr à l'équilibre dans la cellule.

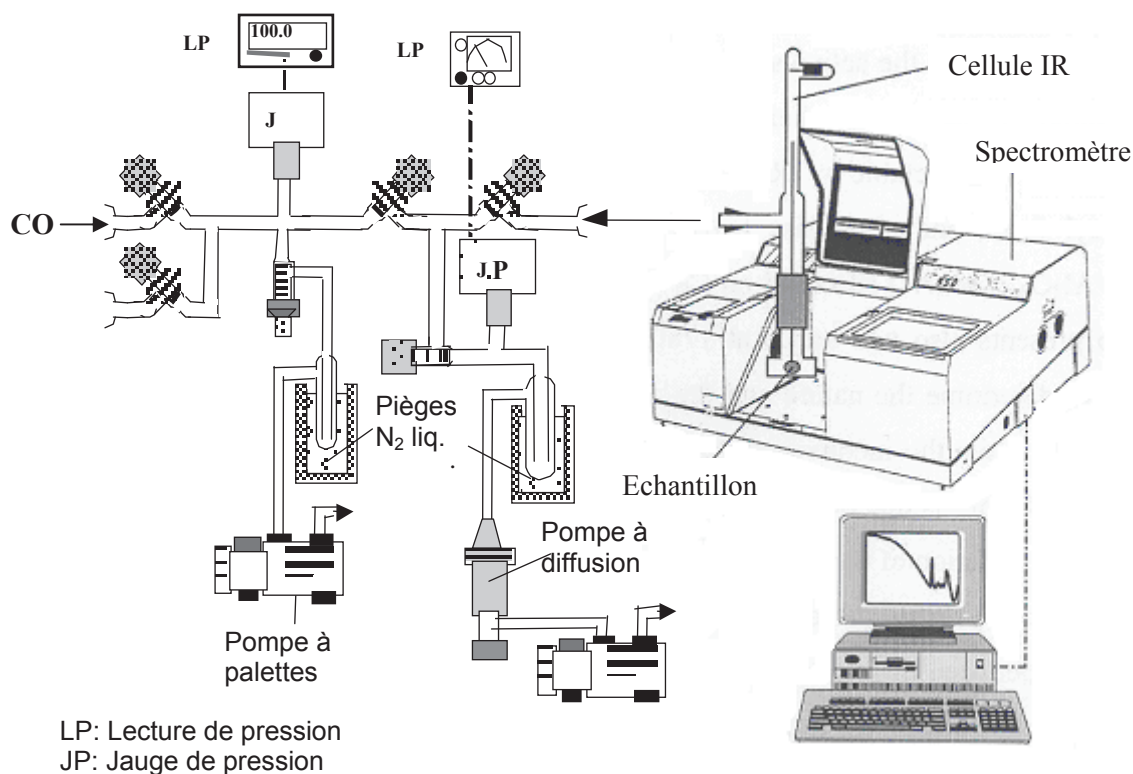


Figure 2-5. Schéma du positionnement de la cellule IR sur le bâti IR (LCS, Caen).

V. Mesure des activités catalytiques en HDS du thiophène

V.1. Description de l'unité

La réaction d'hydrodésulfuration du thiophène a été étudiée en phase vapeur à pression atmosphérique dans un microréacteur dynamique à lit fixe.

L'appareil de la **Figure 2-6** peut être décrit comme étant composé de trois zones organisées de la façon suivante :

- dispositif d'introduction des réactifs,
- zone de réaction,
- dispositif d'analyse.

❖ Dispositif d'introduction des réactifs

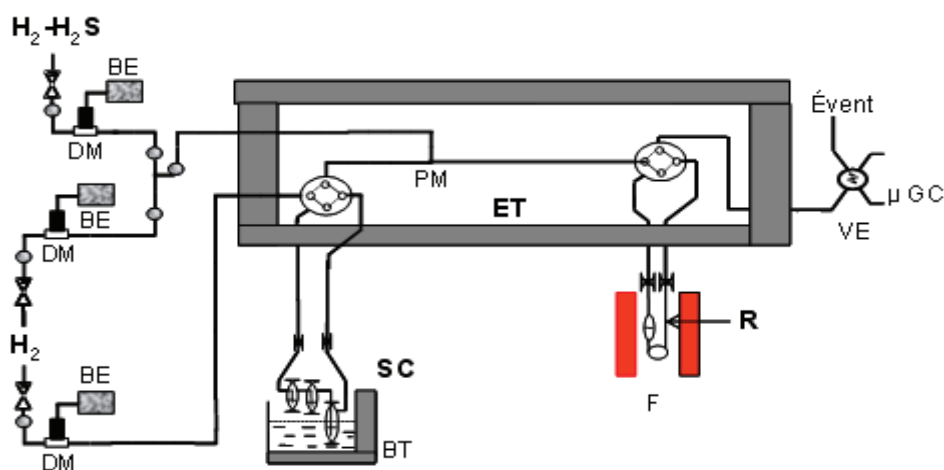
Le thiophène liquide placé dans un saturateur (S) maintenu à une température (T_c) de 0°C grâce à un bain thermostaté (BC) est entraîné par un flux d'hydrogène de $50 \text{ ml} \cdot \text{mn}^{-1}$. La pression de vapeur du thiophène dans le flux d' H_2 est calculée à partir de l'expression :

$$\text{Log } P = 4,07358 - [1239,578 / (T_c - 52,585)].$$

Dans laquelle P est exprimée en bar et Tc en K. Pour Tc = 273K on a P = 0,0281 bar, donc P = 21,37 torrs.

❖ Dispositif expérimental

Le mélange gazeux H₂-thiophène est envoyé dans le réacteur en pyrex (réacteur de type U muni d'un frité) à température ambiante. La montée en température du réacteur (5°C.min⁻¹) se réalise en présence du mélange réactionnel, puis la température est maintenue constante. La mesure de la température se fait au niveau du lit catalytique grâce à l'introduction d'un thermocouple dans le doigt de gant du réacteur. Initialement on monte la température à 340°C pour la mise en régime du catalyseur durant toute la nuit (13h). Après les mesures d'activités à 340°C on descend pendant 4h à 300°C puis on élève de nouveau la température à 320°C pendant 4h.



R	: Réacteur	BT	: Bain Thermostaté
SC	: Saturateur-Condenseur	F	: Four
ET	: Enceinte thermostatée	PM	: Point de Mélange
DM	: Débitmètre Massique	BE	: Boîte Electronique
VE	: Vanne d'Echantillonnage		

Figure 2-6. Schéma de principe de l'unité d'HDS du thiophène.

❖ Dispositif d'analyse

Les produits gazeux de la réaction sont le thiophène (TH), le tétrahydrothiophène (THT), le butadiène (BD), le butène (BE) et le butane (BA) sont analysés par un chromatographe en phase gaz en ligne équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne HP PLOT/Al₂O₃.

V.2. Conditions de mesure de l'activité catalytique

L'hydrodésulfuration du thiophène (Acr δ s) a été effectuée à pression atmosphérique, dans un domaine de température entre 300°C et 340°C et un débit en H₂ de 50ml.min⁻¹.

Des catalyseurs en poudre (80µm < d_{grain} < 125µm) fraîchement sulfurés ont été utilisés. La masse de catalyseur utilisée est de 50 à 100 mg. Durant les premières heures de travail, une désactivation est observée. Après 12–16 heures, le catalyseur atteint un état stable de fonctionnement. Les activités catalytiques reportées dans ce travail sont celles obtenues après cette période de mise en régime.

V.3. Calcul de la conversion de thiophène et de la vitesse de réaction

- ✓ **Détermination du taux de conversion par la disparition du réactif (analyse chromatographique)**

$$TTG_r = X_r = \frac{A_{rav} - A_{rap}}{A_{rav}}$$

Où A_{rav} : aire du pic de réactif (r) mesurée avant la réaction.

A_{rap} : aire du pic de réactif (r) mesurée après la réaction.

- ✓ **Détermination des vitesses de réaction à partir du débit entrant de réactif et du taux de conversion**

$$V_s = \frac{V_r \times X_p}{m_{cat}}$$

Avec V_s (mol.g⁻¹.s⁻¹) : vitesse spécifique de transformation de (r) en (p).

X_p : taux de transformation de (r) en (p).

V_r (mol/s) : débit molaire du réactif (r) à l'entrée du réacteur

m_{cat} (g) : masse du catalyseur

$$V_r = \frac{d_{te}}{22400} \times \frac{273}{T_{amb}} \times \frac{P_{rav}}{760}$$

d_{te} (cm³.s⁻¹) : débit total du gaz entrant dans le réacteur, mesuré à T_{amb} et P_a.

P_{rav} (torr) : pression partielle du réactif (r) mesurée avant réaction.

T_{amb} (K), P_a : température ambiante et pression dans la boucle d'injection du chromatographe au moment de la mesure de d_{te} , P_a (pression atmosphérique).

✓ **Détermination des vitesses par atome de molybdène (vitesse intrinsèque)**

$$V_i = \frac{V_s \times M_{Mo}}{m_{Mo}} \quad (\text{molécules} \cdot \text{at}_{Mo}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

M_{Mo} : masse atomique du molybdène

m_{Mo} (g) : masse de molybdène contenue dans 1g de catalyseur

VI. Hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT

Pour cette réaction, nous avons utilisé un réacteur fermé agité de 300 cm³ (modèle PARR). Le système d'agitation est constitué d'une turbine à 4 pales auto-aspirantes permettant l'obtention d'une très bonne dispersion du gaz dans la phase liquide. Des contre-pales sont également placées dans le réacteur afin d'éliminer le vortex et d'obtenir une agitation optimale. Là 600 tours/min. Les échantillons sont prélevés par un tube de 1/16 de pouce de diamètre afin de minimiser le volume mort.

1,2 mmol de 4,6-DMDBT et l'étalon interne (hexadécane) sont dissous dans 80 cm³ de dodécane. L'étalon interne et le solvant ont été choisis afin qu'il n'y ait pas de recouvrement avec les pics des produits de réaction lors de l'analyse chromatographique. Une masse de 250mg de catalyseur est ajoutée dans le réacteur et le système est fermé.

Afin d'éviter la contamination par l'air, l'azote barbote dans la solution pendant 60 min. Puis environ 4 à 5 bars d'azote sont introduits, la sortie du réacteur étant fermée, afin de vérifier l'étanchéité du système pendant 1 heure. Le réacteur est ensuite chauffé sous agitation jusqu'à la température de réaction de 340°C. L'hydrogène est ajouté pour atteindre la pression de 50 bars, sans éliminer l'azote. Cette dernière étape marque le début du temps de réaction. Les échantillons sont prélevés régulièrement chaque heure et analysés.

Les différents produits formés sont séparés par chromatographie en phase gazeuse (chromatographe Agilent Technologies 6850 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme - volume injecté : 2 µL). La colonne utilisée est une colonne capillaire (HP1, Méthyl siloxane, longueur : 30m, diamètre intérieur : 0,32 mm, épaisseur du film 0,25µm, gaz vecteur = azote, pression en tête de colonne 5 bar). Le four est programmé en température de 100°C à 260°C avec une montée en température de 6°C.min⁻¹. La température de l'injecteur est de 275°C et celle du détecteur 280°C.

L'attribution des pics aux différents produits de la réaction (**figure 2-7**) a été réalisée au cours d'une thèse précédente préparée au laboratoire, grâce à la synthèse de plusieurs d'entre eux et à une analyse des échantillons par couplage CPG/SM [17]. Les quantités relatives de chacun des produits peuvent ainsi être déterminées.

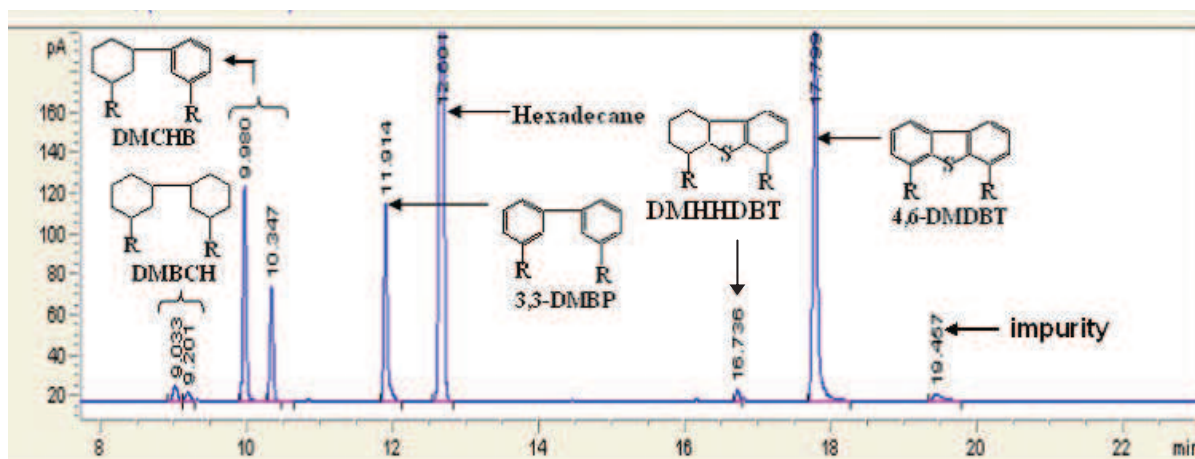


Figure 2-7. Chromatogrammes d'analyse des produits d'HDS du 4,6-DMDBT obtenus après test du catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 340°C en autoclave

Les courbes de concentration en réactif et en produits en fonction du temps sont alors tracées. La pente à l'origine de la courbe représentant la disparition du réactif permet de calculer la vitesse initiale de transformation (**Figure 2-8**).

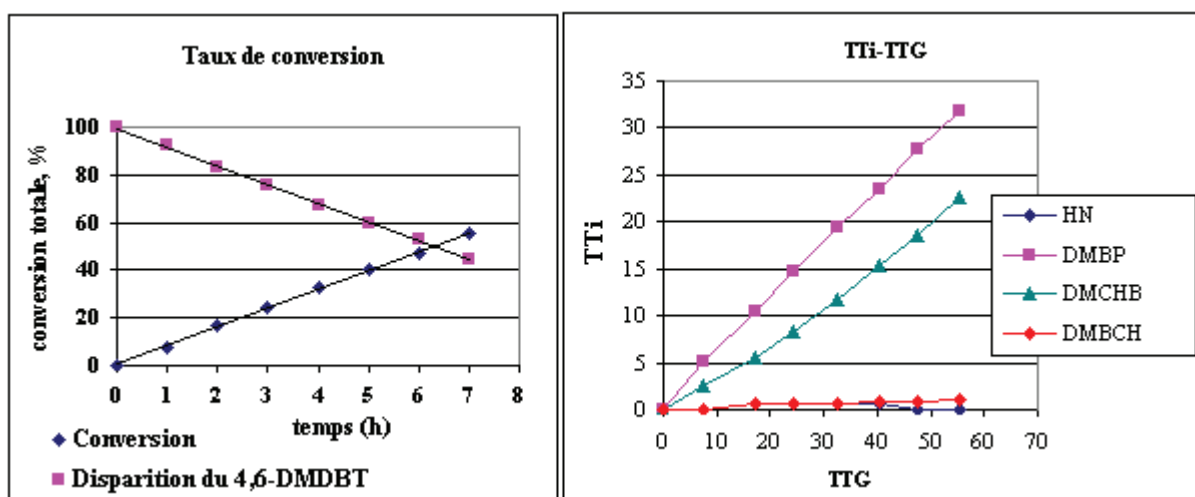


Figure 2-8. Conversion du 4,6-DMDBT et apparition des produits en fonction du temps (Catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Cette étude en réacteur fermé permet de déterminer l'évolution des produits en fonction de la disparition du réactif, ici le 4,6-DMDBT. Pour cela, un taux de transformation global ou conversion est défini :

$$TTG = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

avec C_0 , la concentration initiale de réactif (mol.l^{-1}) et C la concentration de réactif non converti (mol.l^{-1}).

On définit aussi les taux de transformation en produits i (TT_i), par exemple du 4,6-DMDBT en DMBP, qui représente la fraction de 4,6-DMDBT introduite qui s'est transformée en DMBP.

$$TT_{DMBP} = \frac{C_{DMBP}}{C_{0\ 4,6-DMDBT}}$$

VII. REFERENCES

-
1. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
 2. E. Payen, M.C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Spectrosc.*, 36 (1982) 30.
 3. C. Dujardin, cours de Caractérisation physique des catalyseurs hétérogènes, Master de Catalyse et Procédés, promotion 2006-2007.
 4. [Http://www.emse.fr/fr/transfert/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/raman.pdf](http://www.emse.fr/fr/transfert/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/raman.pdf).
 5. J. Bachelier, J.C. Duchet, D. Cornet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90 (1981) 1301.
 6. N.Y. Topsoe, H. Topsoe, *J. Catal.*, 84 (1983) 386.
 7. H. Topsoe, R. Candia, N.Y. Topsoe, B.S. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (1984) 783.
 8. M. Salmeron, G.A. Somorjai, A. Wold, R. Chianelli, K.S. Liang, *Chem. Phys. Lett.*, 90 (1982) 105.
 9. Z. Shuxian, W.Ko. Hall, G. Ertl, H. Knozinger, *J. Catal.*, 100 (1986) 167.
 10. F. Maugé, A. Vallet, J. Bachelier, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, *J. Catal.*, 162 (1996) 88.
 11. M. Breysse, J.L. Portefaix, M. Vrinat, *Catal. Today*, 10 (1991) 489.
 12. A. Travert, Thèse de doctorat, Université de Caen (2000).
 13. F. Maugé, J.C. Lavalley, *J. Catal.*, 137 (1992) 69.
 14. B. Mueller, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, H. Knoezinger, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9028.
 15. L. Fischer, Thèse doctorat, Université de Paris VI (1999).
 16. A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J-F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B: Env.*, 110 (2006) 1261.
 17. V. Lamure-Meille, Thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (1997).

Chapitre 3

Caractérisation des supports – Etude des catalyseurs non-promus MoS₂ supportés

I. Introduction

Les catalyseurs principaux étudiés dans ce travail ont été préparés par ajout du promoteur à un catalyseur MoS₂ présulfuré. C'est pourquoi dans ce premier chapitre expérimental, nous débutons par l'étude des catalyseurs non promus MoS₂ supportés. Les catalyseurs MoS₂ supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂ ont été préparés de manière à obtenir 3 atomes de Mo par nm² de support. Ils ont été caractérisés par spectroscopie Raman, spectroscopie de photoélectrons X (SPX), microscopie électronique à transmission (MET), puis évalués dans deux tests catalytiques : HDS du thiophène et HDS du 4,6-DMDBT. Tous ces travaux ont pour objectif d'avoir une base complète qui nous permettra d'évaluer l'effet de support sur les catalyseurs non promus et promus dans les parties qui suivent.

II. Caractérisation des propriétés texturales des supports

Tout d'abord, nous avons caractérisé les propriétés texturales des quatre supports utilisés dans ce travail pour déterminer les surfaces spécifiques et les volumes poreux, qui sont nécessaires pour la préparation des catalyseurs.

La surface spécifique et la porosité sont des propriétés très importantes dans tous les domaines de la catalyse hétérogène. Ces propriétés contrôlent les phénomènes de transport dans les solides et gouvernent la sélectivité dans les réactions catalytiques [1].

Support	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (BJH, nm)	Référence
γ -Al ₂ O ₃	254	0,61	8,3	Axens - E10018
SiO ₂	305	1,12	11,8	Grace Davidson 432
TiO ₂	151	0,39	7,8	Norpro ST61120
ZrO ₂	96	0,24	8,1	Norpro XZ16052

Tableau 3-1. Propriétés texturales des supports

Le **tableau 3-1** résume les différentes propriétés texturales des supports utilisés. On remarque que la silice et l'alumine présentent les plus grandes surfaces spécifiques par rapport aux supports TiO₂ et ZrO₂. Ces différences conduisent à des variations importantes de la teneur en poids de métaux supportés pour pouvoir déposer le même nombre d'atomes métalliques par nanomètre carré du support. De plus, les volumes poreux de la silice et de l'alumine sont aussi

plus grands que ceux de l'oxyde de titane et de la zircone. Par contre, les quatre supports présentent des diamètres moyens de pores comparables.

La figure 3-1 présente les isothermes des différents supports utilisés dans ce travail. Un simple examen visuel des isothermes met en évidence les structures correspondantes (microporeuse ou mésoporeuse). En comparant l'allure de ces courbes avec celles des isothermes de référence acceptés par l'IUPAC [1], nous pouvons faire des hypothèses sur la porosité des solides. De même la forme des boucles d'hystérésis, nous permet d'avoir une idée sur la forme des pores [2].

Nous pouvons constater que la $\gamma-Al_2O_3$ et la SiO_2 ont un caractère mésoporeux puisque l'isotherme est de type IV. La chute brutale de la courbe de désorption à une pression relative de 0,8 indique probablement la présence de pores en forme de bouteille.

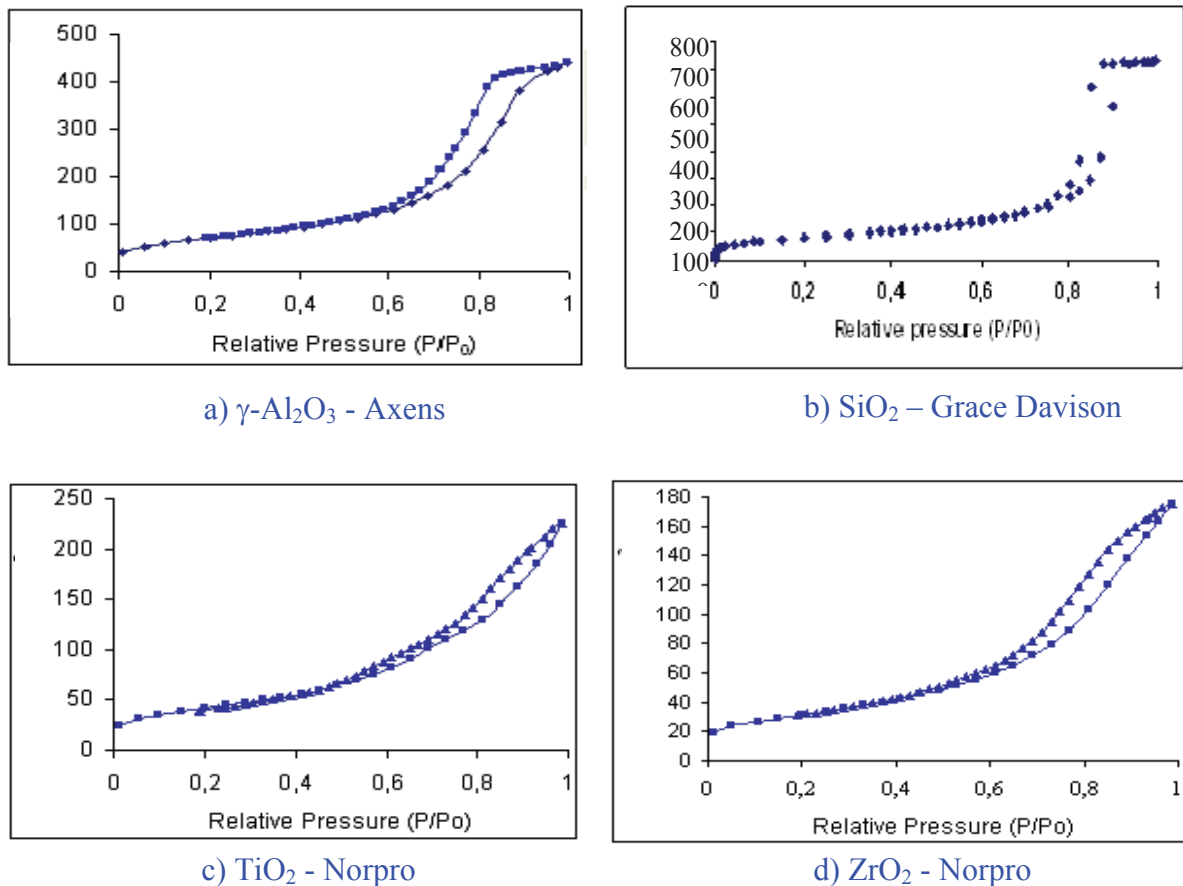


Figure 3-1. Isothermes de : a) $\gamma-Al_2O_3$ -Axens, b) SiO_2 -Grace Davison, c) TiO_2 -Norpro et d) ZrO_2 -Norpro

Le TiO₂ et la ZrO₂ sont aussi des supports mésoporeux mais avec une forme de pores différente. Ces supports présentent des hystérésis de type H3 caractéristiques des structures contenant des pores en fentes.

III. Caractérisation des oxydes de molybdène supportés par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est parfaitement adaptée à l'étude des systèmes oxydes supportés et permet aussi l'étude des systèmes sulfurés malgré leur sensibilité à l'échauffement par le laser. Le **tableau 3-2** suivant présente les principales raies caractéristiques des espèces à base de Mo supportées à l'état oxyde ou à l'état sulfuré avec ou sans promoteur, ainsi que les raies caractéristiques des supports trouvées dans la littérature.

Bandes de vibration (cm ⁻¹)	Attribution	Références
210-240, 370-380, 840-850, 870, 940-965	polymolybdate	[3-5, 8]
285, 331, 667, 820, 998	MoO ₃	[6-8]
381, 407	MoS ₂	[9-11]
146, 515, 640	TiO ₂ anatase	[8, 12-14]
743, 944	Zr(MoO ₄) ₂	[15]
604	SiO ₂	[16]

Tableau 3-2. Attribution des bandes de vibrations des espèces à base de Mo et des supports

Afin de vérifier l'homogénéité des phases polymolybdates et de déterminer l'existence de l'espèce MoO₃ à la surface des oxydes de molybdène supportés, et d'obtenir une analyse plus statistique de la poudre, nous avons réalisé des cartographies des oxydes de molybdène supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂ après calcination. Les spectres ont été enregistrés avec une puissance de 1,03mW sur l'échantillon avec un réseau de 300 traits/mm.

III.1. Oxyde de molybdène supporté sur γ -Al₂O₃

Pour l'oxyde de Mo supporté sur Al₂O₃, nous avons effectué 144 spectres en balayant en XY une surface la plus plane possible de 90 x 120 μ m. La **figure 3-2** représente la répartition d'intensité moyenne de région vibrationnelle plus intense des polymolybdates, 940-965 cm⁻¹

(**figure 3-2.A**) de MoO_3 , 820 cm^{-1} (**figure 3-2.C**) par rapport à l'intensité au niveau de la ligne de base et le spectre représentatif de ces observations (**figure 3-2.B**).

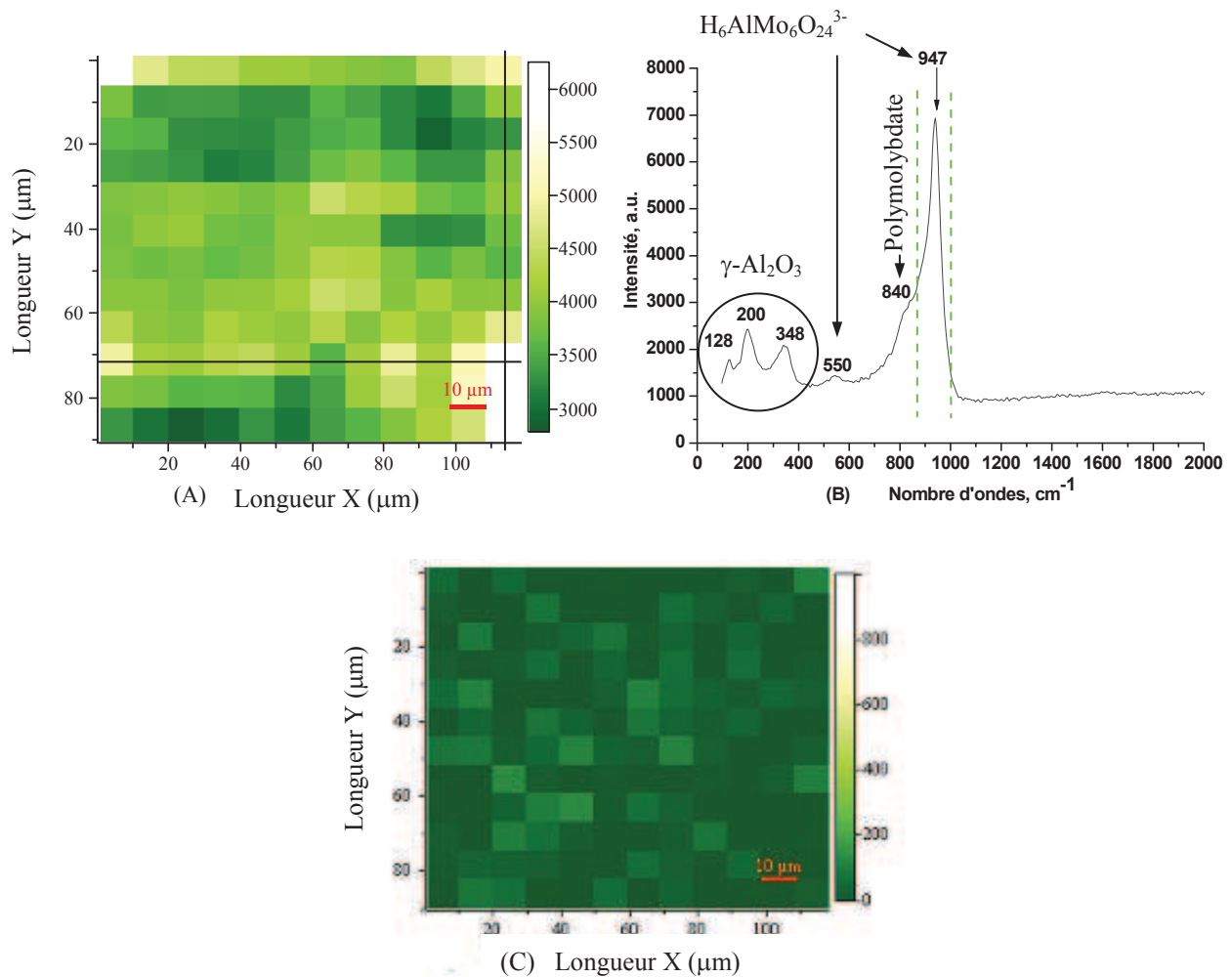


Figure 3-2. Répartition d'intensité moyenne de région vibrationnelle des polymolybdates (A), de MoO_3 (C), et spectre représentatif de l'échantillon $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après la calcination (B) ($3\text{at. de Mo.nm}^{-2}$)

Sur 144 spectres enregistrés, nous avons observé une raie plus intense à 947 cm^{-1} , un épaulement centré vers 840 cm^{-1} et une autre raie à 550 cm^{-1} . Elles sont attribuées aux vibrations des espèces polymolybdates, dont les raies à 947 cm^{-1} et 550 cm^{-1} caractérisent des espèces polymolybdates à forte interaction avec le support, l'hétéropolyanion d'Anderson $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ (AlMo_6) [3-5, 8]. De plus, les raies à 128, 200, 348 cm^{-1} caractérisent le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La couleur de la cartographie (**figure 3-2.A**) qui n'est pas homogène indique une différence d'intensité des raies caractéristiques des espèces polymolybdates. Cela est dû à la surface choisie pour réaliser la cartographie qui n'était pas parfaitement plane, et qui conduit à une différence au niveau de la focalisation. Cependant, nous constatons qu'il n'y pas de changement de forme des

spectres ou de variation de la position des bandes vibrationnelles. Donc, nous avons conclu que l'échantillon est homogène. Par ailleurs, la couleur foncée de la cartographie (**figure 3-2.C**) nous montre qu'il n'y a pas d'espèces MoO_3 présentes, même dans les zones les plus intenses.

III.2. Oxyde de molybdène supporté sur ZrO_2

De façon identique, pour l'oxyde de Mo supporté sur ZrO_2 nous avons effectué une cartographie de 156 spectres en balayant en XY sur une surface de $90 \times 120 \mu\text{m}$. La **figure 3-3** représente la répartition d'intensité moyenne de région vibrationnelle des polymolybdates (**figure 3-3.A**), de MoO_3 (**figure 3-3.C**) par rapport à l'intensité au niveau de la ligne de base et le spectre représentatif de ces observations (**figure 3-3.B**).

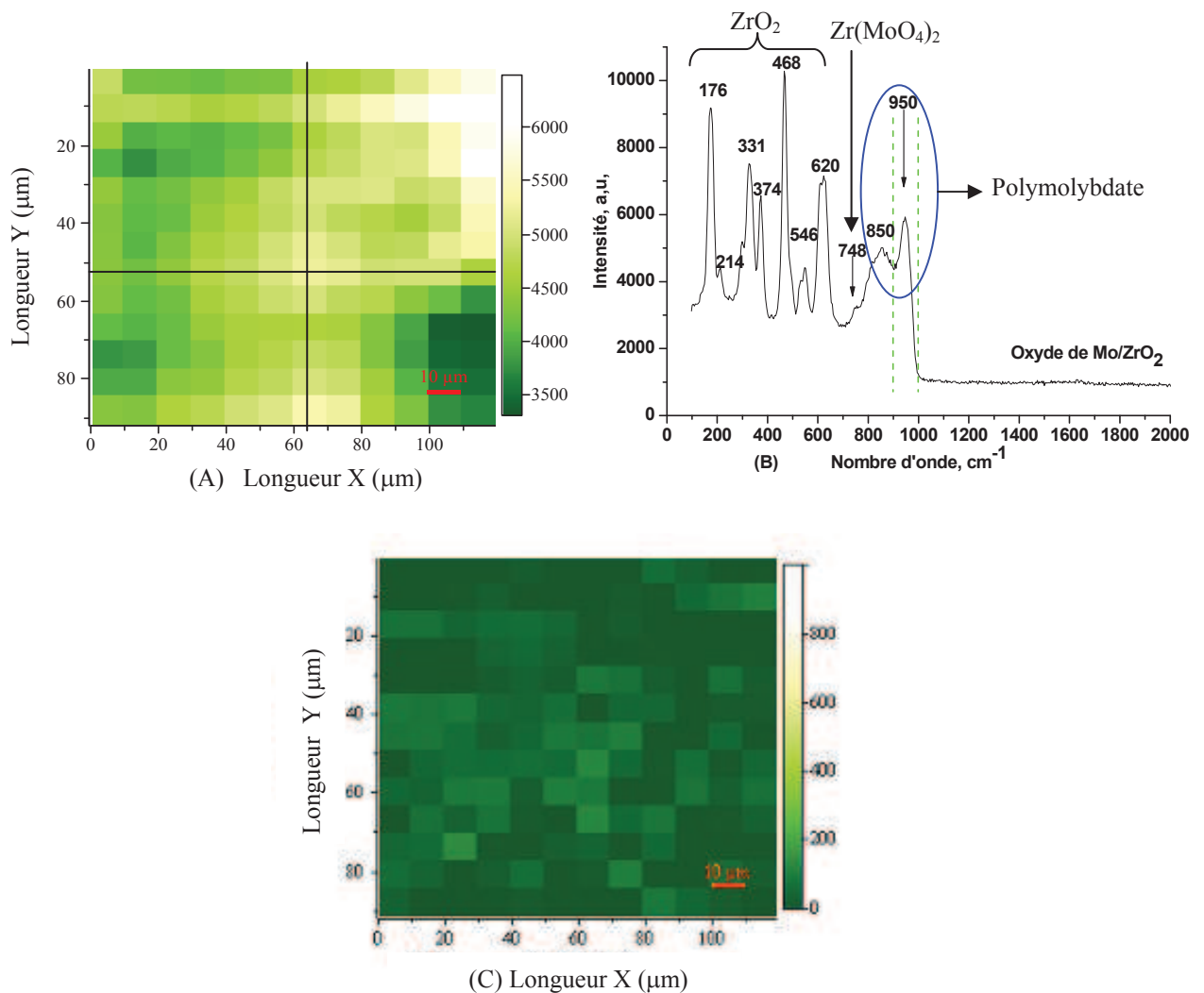


Figure 3-3. Répartition d'intensité moyenne de région vibrationnelle des polymolybdates (A), de MoO_3 (C), et spectre représentatif de l'échantillon Mo/ ZrO_2 après la calcination (B) ($3\text{at. de Mo.nm}^{-2}$)

Sur 156 spectres enregistrés, nous n'avons pas détecté de MoO_3 , même dans les zones les plus intenses. Nous avons constaté que l'échantillon est homogène car l'intensité de la région vibrationnelle des polymolybdates varie peu et il n'y pas de changement de la position des bandes de vibration des espèces molybdates.

III.3. Oxyde de molybdène supporté sur SiO_2

En ce qui concerne l'oxyde Mo supporté sur SiO_2 , nous avons aussi effectué une cartographie de 121 spectres en balayant en XY sur une surface de $80 \times 105 \mu\text{m}$. La figure 3-4 représente la répartition d'intensité moyenne de région vibrationnelle des polymolybdates (figure 3-4.A), et de MoO_3 , (figure 3-4.C), par rapport à l'intensité au niveau de la ligne de base et le spectre représentatif de ces observations (figure 3-4.B).

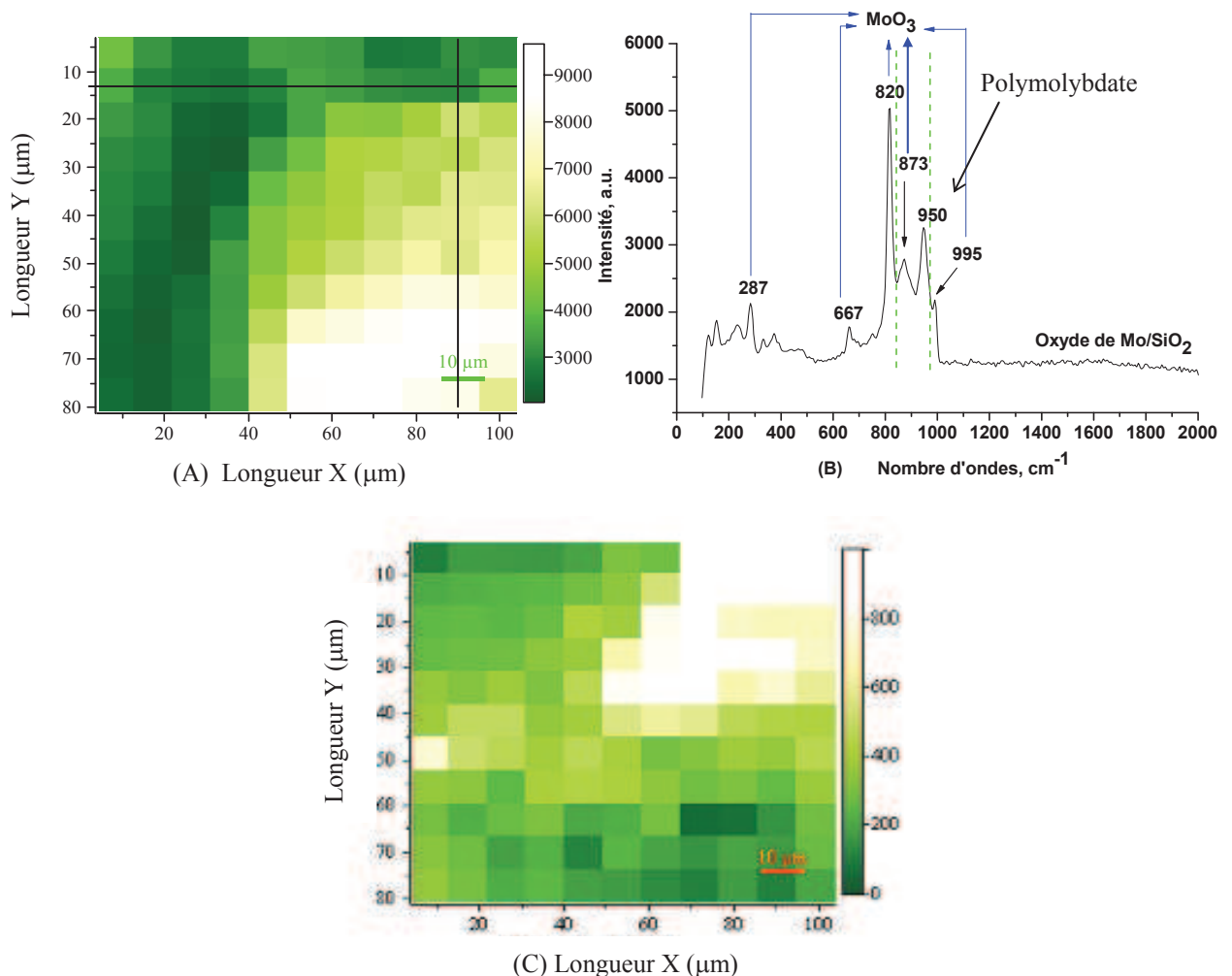


Figure figure 3-4. Répartition d'intensité moyenne de région vibrationnelle des polymolybdates (A), de MoO_3 (C), et spectre représentatif de l'échantillon Mo/ SiO_2 après la calcination (B) ($3 \text{at. de Mo.nm}^{-2}$)

Nous retrouvons les raies à 950 et 873 cm⁻¹ qui sont attribuées aux bandes de vibration des espèces polymolybdates [3-5, 8] sur 121 spectres enregistrés et il n'y a pas de changement de la position des bandes. Cependant, nous avons également détecté des raies à 287, 667, 820 et 995 cm⁻¹ qui caractérisent la présence de l'oxyde MoO₃ à la surface [6-8]. Ce type d'oxyde massif est identifié surtout dans les zones moins intenses. Cela est confirmé par la couleur hétérogène de la cartographie (**figure 3-4.C**). Nous pouvons donc constater qu'avec la teneur de 3 atomes par nanomètre carré de surface, les phases molybdates sont mal dispersées à la surface de la silice. Elles pourraient conduire pendant la sulfuration à la formation de gros feuillets de MoS₂ dont le cœur est mal sulfuré et la structure est mal définie. Cela pourrait ensuite conduire à une plus faible teneur en promoteur qui est en position de décoration des feuillets de MoS₂. Les rapports atomiques M/(M+Mo) qui sont toujours plus faibles pour la silice que pour les autres supports confirment cette supposition. Afin de pouvoir comparer les catalyseurs à iso-densité de Mo par nm² de support nous avons tout de même conservé ce système catalytique pour notre étude.

III.4. Oxyde de molybdène supporté sur TiO₂

Dans le cas de l'oxyde Mo/TiO₂, nous avons enregistré la cartographie avec un réseau de 1800 traits/mm afin d'éviter la zone de bandes vibrationnelles du support titane (en dessous de 700 cm⁻¹) car l'intensité étant très forte, les informations obtenues sur les espèces polymolybdates seraient difficiles à exploiter. 64 spectres de Mo/TiO₂ ont été enregistrés en balayant en XY sur une surface de 85 x 105 μm. **La figure 3-5** représente la répartition d'intensité moyenne de région vibrationnelle des polymolybdates (**figure 3-5.A**), et de MoO₃ (**figure 3-5.C**) par rapport à l'intensité au niveau de la ligne de base ainsi que le spectre représentatif de ces observations (**figure 3-5.B**).

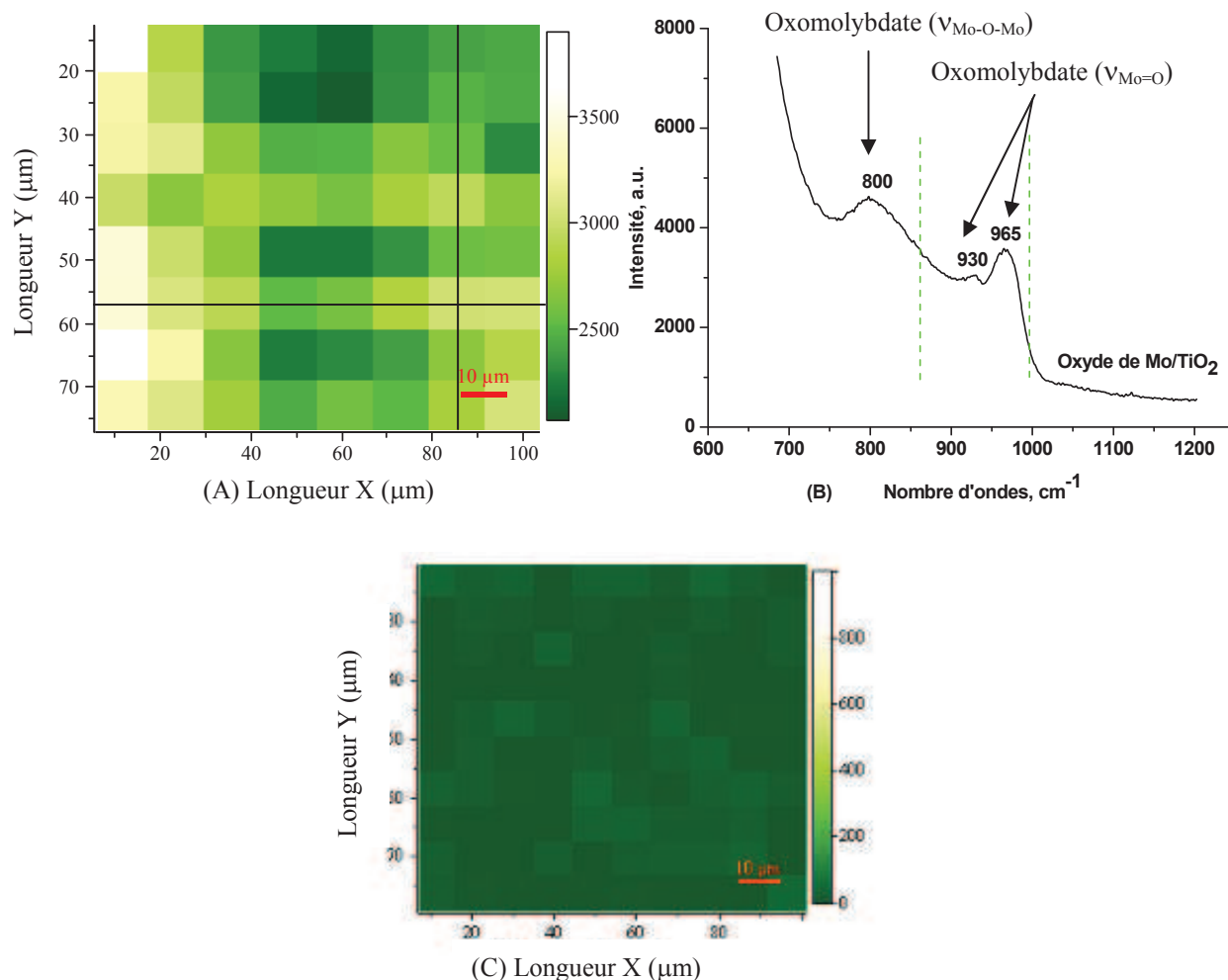


Figure 3-5. Répartition d'intensité moyenne de région vibrationnelle des polymolybdates (A), de MoO_3 (C), et spectre représentatif de l'échantillon Mo/TiO_2 après la calcination (B) (3at. de $\text{Mo}.\text{nm}^{-2}$)

Comme dans les cas de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Mo/ZrO_2 , nous avons remarqué qu'il n'y a pas de variation de la position des bandes vibrationnelles et que l'intensité des raies qui caractérisent les espèces polymolybdates ($930, 965 \text{ cm}^{-1}$) varie peu. Donc, nous avons conclu que l'échantillon Mo/TiO_2 est homogène.

IV. Caractérisation des catalyseurs non promus par analyse élémentaire

Les pourcentages massiques (%_m) en Mo obtenu par l'analyse chimique et le nombre d'atomes de Mo par nm^2 de support pour les catalyseurs non-promus MoS_2 supportés sont, indiqués dans le **Tableau 3-3**. Nous avons obtenu à peu près 3 atomes de Mo par nm^2 pour les

quatre catalyseurs, ce qui nous permettra de comparer les propriétés de surface ainsi que les activités intrinsèques de ces catalyseurs dans les chapitres suivants.

Catalyseur	%m (Mo)	n _{atMo} /nm ²
MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	10,52	2,9
MoS ₂ /SiO ₂	12,11	2,8
MoS ₂ /TiO ₂	6,49	2,9
MoS ₂ /ZrO ₂	4,75	3,0

Tableau 3-3. Pourcentages massiques en Mo et nombres d'atomes de Mo par nm² des différents catalyseurs non promus supportés

V. Evaluation de l'activité catalytique des catalyseurs MoS₂ supportés

V.1. HDS du thiophène

Nous avons reporté tous les résultats obtenus lors de la réaction d'HDS du thiophène réalisée à 300, 320 et 340°C. Les vitesses spécifiques calculées par gramme de catalyseur, ainsi que les valeurs de vitesse intrinsèque qui représente le nombre de molécules de thiophène transformées par atome de Mo des MoS₂ supportés sont illustrées respectivement dans les figures 3-6.A et B.

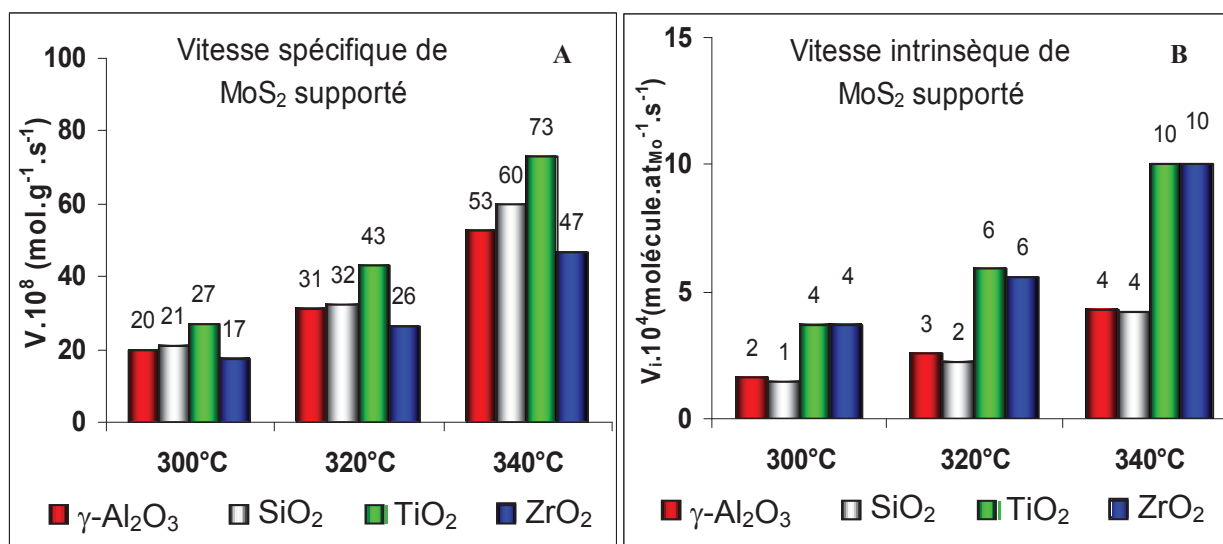


Figure 3-6. Activités catalytiques en HDS du thiophène des catalyseurs MoS₂ supportés

On peut constater que le catalyseur MoS₂/TiO₂ permet d'obtenir les meilleures vitesses de réaction (spécifique et intrinsèque) en HDS du thiophène. Ce résultat est totalement en accord avec celui obtenu par Vrinat et al. [17] et d'autres équipes par la suite. On a également constaté

que les mêmes vitesses intrinsèques sont atteintes avec le solide MoS₂/ZrO₂ qui est 2,3 fois plus actif que MoS₂/γ-Al₂O₃ et MoS₂/SiO₂ si on compare leurs activités intrinsèques. De plus, l'activité catalytique de MoS₂/γ-Al₂O₃ est très proche de celle de MoS₂/SiO₂ et l'on obtient l'ordre d'activité suivant pour les vitesses intrinsèques des MoS₂ supportés: SiO₂ ≈ γ-Al₂O₃ < ZrO₂ ≈ TiO₂. Ces différences d'activité catalytique dans la réaction d'HDS du thiophène ont déjà été reportées dans la littérature et expliquées à travers des effets électroniques et (ou) géométriques qui ont été déjà traités dans la partie bibliographique (cf Chapitre 1).

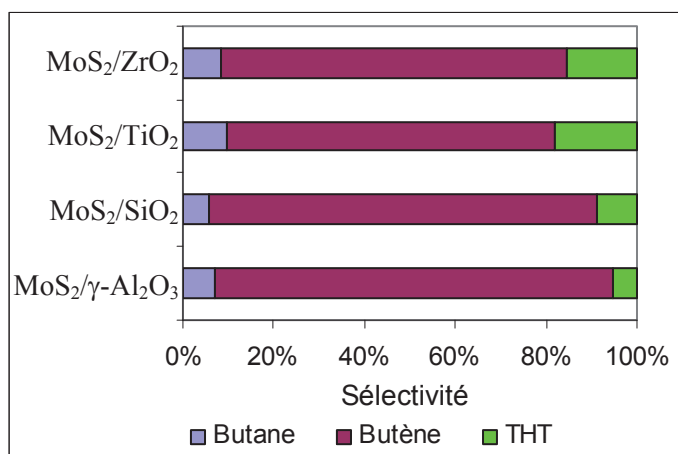


Figure 3-7. Distribution des produits en hydrodésulfuration du thiophène à 300°C

La **figure 3-7** présente les sélectivités en produits d'hydrogénation (THT), et de désulfuration (butène, butane). La comparaison a été réalisée à des conversions en thiophène de 3%.

Pour ces systèmes non promus, on observe des sélectivités assez proches en THT, butènes et butane. Toutefois, MoS₂/TiO₂ présente par rapport aux autres catalyseurs une proportion plus élevée de produits d'hydrogénation (THT et butane). On peut donc supposer que le support titane induit un caractère hydrogénant (HYD) plus grand pour le sulfure de molybdène que les autres supports étudiés. On constate dans cette réaction, qui n'est pourtant pas la plus appropriée pour révéler un caractère hydrogénant ou hydrogénéolysant, que ce caractère hydrogénant diminue selon la nature de support TiO₂ > ZrO₂ > SiO₂ > γ-Al₂O₃.

L'HDS du 4,6-DMDBT que l'on a réalisée ensuite nous donnera des informations plus précises sur ce point.

V.2. HDS du 4,6-DMDBT

La réaction d'HDS du 4,6-DMDBT réalisée en réacteur de type batch nous permet d'une part de calculer les vitesses initiales de disparition du 4,6-DMDBT pour les différents catalyseurs et de mettre en évidence les différences de sélectivités obtenues entre les deux voies réactionnelles (DDS: désulfuration directe ou HYD: hydrogénation). Ces résultats seront ensuite comparés avec ceux de l'HDS du thiophène afin d'évaluer les changements d'activité et de sélectivité des catalyseurs en HDS de deux molécules modèles.

L'hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT a été effectuée dans un réacteur fermé agité de 300 cm³ (modèle PARR), à la pression totale de 50 bars, et à 340°C. Les catalyseurs utilisés dans ces mesures sont les catalyseurs non promus MoS₂ supportés sulfurés à 400°C pendant quatre heures sous 15%H₂S-H₂ juste avant chaque expérience.

La figure 3-8 (A et B) présente les vitesses spécifiques et les vitesses intrinsèques des catalyseurs non promus MoS₂ supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂. On peut constater que, pour les catalyseurs non promus, le MoS₂/TiO₂ permet d'obtenir la meilleure vitesse de réaction spécifique. Lorsque l'on compare les vitesses intrinsèques, MoS₂/TiO₂ et MoS₂/ZrO₂ présentent les meilleures activités intrinsèques. Les mêmes vitesses intrinsèques ont été obtenues pour les MoS₂ supportés sur silice et alumine. A noter que ce résultat est en bon accord avec ce qui a été obtenu dans le cas de l'HDS du thiophène avec ces catalyseurs

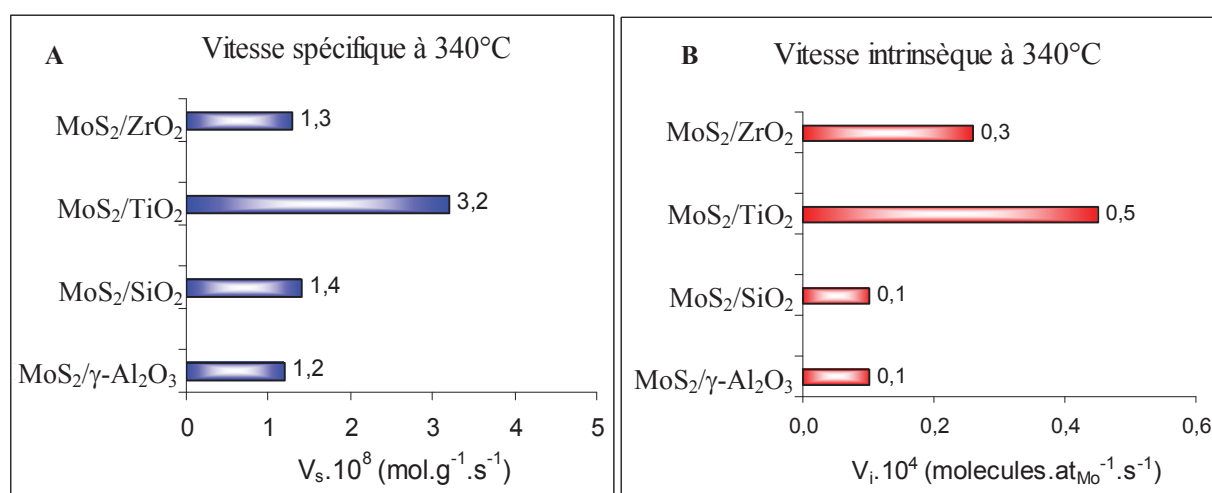


Figure 3-8. Activités catalytiques en HDS du 4,6-DMDBT des MoS₂ supportés

Le tableau 3-4 présente le rapport de la sélectivité en produits de désulfuration directe, DDS (DMBP) et de la sélectivité en produits d'hydrogénation, HYD (DMHDBT + DMCHB + DMBCH) à 10% de conversion totale.

Sélectivité à 10% de conversion totale	DDS/HYD
MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	0,44
MoS ₂ /SiO ₂	0,14
MoS ₂ /TiO ₂	0,15
MoS ₂ /ZrO ₂	0,19

Tableau 3-4. Sélectivité des produits en hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT à 340°C

Le rapport DDS/HYD obtenu est beaucoup plus important pour le catalyseur MoS₂/γ-Al₂O₃ que pour les catalyseurs MoS₂/SiO₂, MoS₂/TiO₂ et MoS₂/ZrO₂. Nous pouvons donc constater que le support γ-Al₂O₃ favorise le plus la voie DDS alors que les autres supports favorisent la voie HYD. Sachant que le 4,6-DMDBT est très encombré autour du soufre, le passage préférentiel par une hydrogénation permet de convertir plus facilement cette molécule ce qui est en accord avec les résultats de vitesses mesurées.

VI. Caractérisation des catalyseurs non promus par SPX

Pour étudier la nature de la phase active à la surface de chaque catalyseur, nous avons utilisé la spectroscopie de photoelectrons par rayons X (SPX). C'est une technique performante permettant de suivre l'état d'oxydation, l'environnement chimique des atomes et leur dispersion à la surface du solide analysé [18]. Les catalyseurs sont sulfurés ex-situ sous H₂/H₂S avant d'être transférés sous argon et caractérisés en SPX.

Les énergies de liaison et les pourcentages atomiques des éléments présents à la surface des catalyseurs sont indiqués dans le **tableau 3-5**. L'énergie de liaison de C 1s (284,6 eV) a été prise comme référence pour calibrer tous les spectres enregistrés.

	MoS ₂ /Al ₂ O ₃		MoS ₂ /SiO ₂		MoS ₂ /TiO ₂		MoS ₂ /ZrO ₂	
	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.
<i>C 1s - Réf.</i>	<i>284,6</i>	<i>11,0</i>	<i>284,6</i>	<i>4,2</i>	<i>284,6</i>	<i>13,3</i>	<i>284,6</i>	<i>19,1</i>
O 1s	531,2	56,5	533,0	69,3	530,1	53,4	530,0	53,5
Mo 3d	228,9	2,3	228,9	0,9	228,7	2,9	228,8	2,2
S 2p	161,8	4,0	161,8	1,2	161,7	6,9	161,7	4,7
Al 2p	74,4	26,2						
Si 2p			103,7	24,4				
Ti 2p					458,9	23,5		
Zr 3d							182,0	20,5
Rapport atom. S/Mo	1,74		1,33		2,37		2,14	

 Tableau 3-5. Energies de liaison et pourcentages atomiques des éléments dans les catalyseurs MoS₂ supportés

D'une part, les énergies de liaisons de Mo 3d varient très peu d'un support à l'autre, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'effet électronique sur les catalyseurs non promus ou bien que celui-ci n'est pas détectable par cette technique. Les rapports S/Mo calculés sont plus élevés pour les catalyseurs MoS₂/TiO₂ et MoS₂/ZrO₂ que pour les catalyseurs MoS₂/γ-Al₂O₃ et MoS₂/SiO₂. Cela nous suggère que sur le titane et la zircone, les catalyseurs ont été mieux sulfurés que sur l'alumine et la silice, ou bien que ces supports peuvent être partiellement sulfurés comme cela a déjà été reporté [19-23].

VI.1. Décomposition des spectres de Mo3d

La décomposition des spectres est obtenue après soustraction d'un fond continu d'électrons secondaires de type Shirley. La forme des raies est une combinaison Gaussien/Lorentzien avec un rapport 30/70. Les enveloppes spectrales des différentes phases détectées ont été décomposées en un pic principal (3d_{5/2}) accompagné d'un pic associé (3d_{3/2}) lié au premier par son énergie de liaison, sa largeur à mi-hauteur et sa surface relative. Les règles suivantes ont retenues et appliquées pour tous les spectres Mo 3d [24, 25] :

- + L'écart d'énergie entre les doublets : $\Delta E (3d_{3/2}-3d_{5/2}) \approx 3,2 \text{ eV}$.
- + Le rapport de la largeur à mi hauteur LMH 3d_{3/2} / LMH 3d_{5/2} = 1,2.
- + L'aire relative des doublets ; celle-ci est en effet proportionnelle au nombre d'états défini par le nombre quantique secondaire j , en fonction de $2j + 1$ ($j = l + s$ dont l est le nombre quantique azimutal ($l=2$ pour électron d) et s est le nombre de quantique de spin $\pm \frac{1}{2}$).

$$\text{Donc le rapport d'aire } A_{3d_{5/2}} / A_{3d_{3/2}} = \frac{2(5/2) + 1}{2(3/2) + 1} = 1,5.$$

La décomposition du spectre Mo 3d est bien documentée dans la littérature [26-28]. Le molybdène peut exister sous forme sulfure MoS₂ (Mo^{IV}), dont le doublet se situe à $229,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ (Mo^{IV} 3d_{5/2}) et à $232,1 \pm 0,1 \text{ eV}$ (Mo^{IV} 3d_{3/2}). La deuxième phase mise en évidence est la phase oxyde MoO_x (Mo^{VI}). Les deux contributions correspondant à cette phase oxyde se situent à $232,2 \pm 0,1 \text{ eV}$ (Mo^{VI} 3d_{5/2}) et $235,3 \pm 0,1 \text{ eV}$ (Mo^{VI} 3d_{3/2}). La dernière phase mise en évidence correspond selon la littérature à un état intermédiaire oxysulfure MoO_xS_y (Mo^V) et son doublet apparaît à $230,2 \pm 0,1 \text{ eV}$ (Mo^V 3d_{5/2}) et à $233,4 \pm 0,1 \text{ eV}$ (Mo^V 3d_{3/2}) pour les espèces supportées.

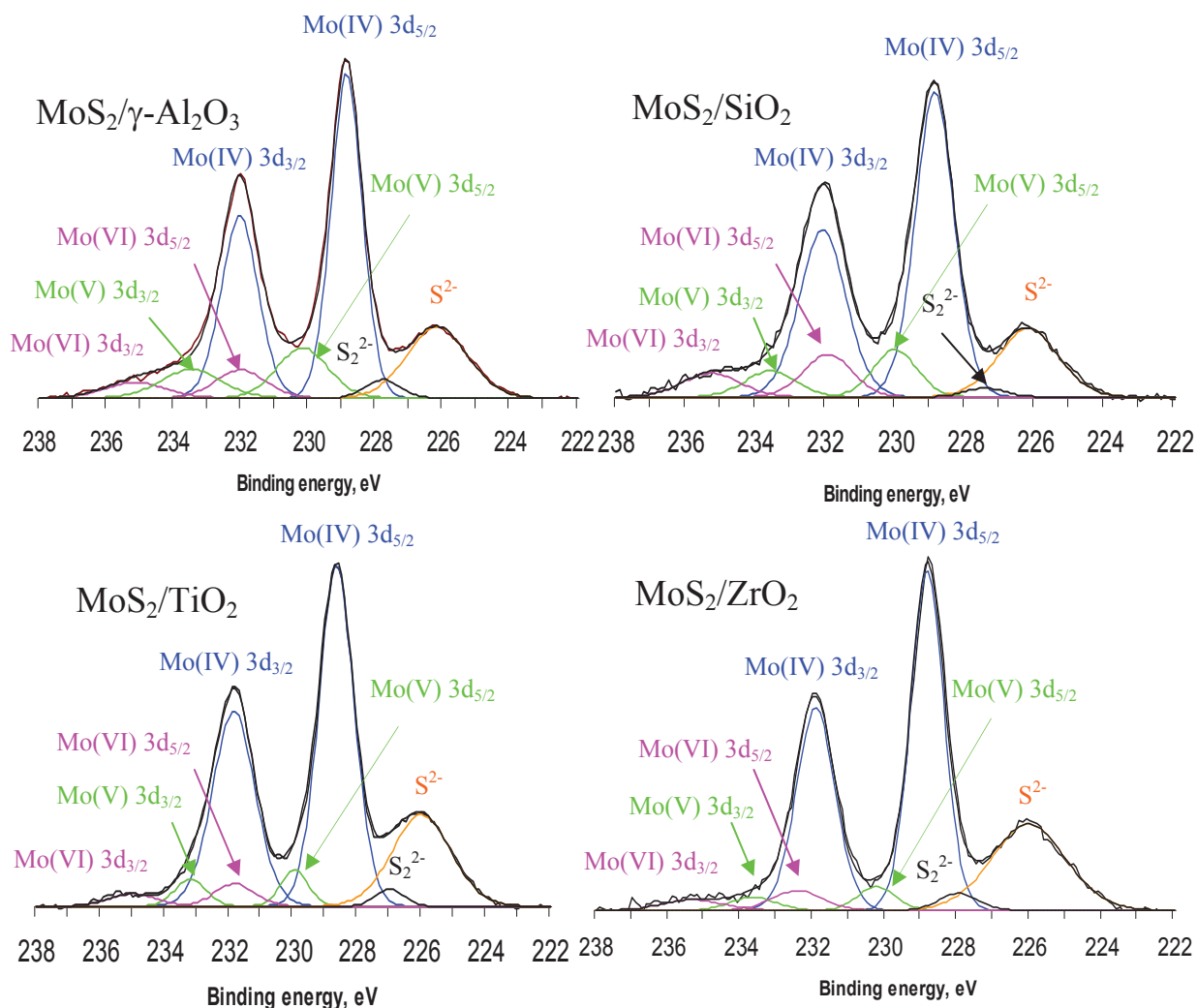


Figure 3-9. Décomposition des spectres Mo 3d des catalyseurs

La figure 3-9 et le tableau 3-6 présentent les résultats de la décomposition des spectres Mo 3d des catalyseurs MoS_2 supportés. On souligne la présence de pics sur les spectres de Mo 3d qui correspondent aux deux contributions S 2s : l'aire de ces pics doit être soustraite de l'enveloppe totale pour quantifier le Mo. Ces deux contributions sont attribuées à une espèce sulfure (S^{2-}) provenant de MoS_2 , dont l'énergie de liaison est $228,8 \pm 0,1$ eV et à une espèce oxysulfure (S_2^{2-}) provenant de $\text{MoS}_y\text{O}_{x-y}$, dont la position est à $230,0 \pm 0,2$ eV.

	Mo ^{IV}		Mo ^V		Mo ^{VI}		S 2s	
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	S ²⁻	S ₂ ²⁻
MoS₂/γ-Al₂O₃								
BE, eV	228,9 (E ₁)	E ₁ + 3,1	230,2 (E ₂)	E ₂ + 3,5	232,4 (E ₃)	E ₃ + 3,3	226,2	227,8
Area, CPS	13798,2 (A ₁)	A ₁ x 1,5	2761,7 (A ₂)	A ₂ x 1,5	583,1 (A ₃)	A ₃ x 1,5	5900,0	882,2
FWHM, eV	1,1 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,7 (F ₂)	F ₂ x 1,2	1,9 (F ₃)	F ₃ x 1,2	1,9	1,6
MoS₂/SiO₂								
BE, eV	228,9 (E ₁)	E ₁ + 3,2	230,0 (E ₂)	E ₂ + 3,4	232,0 (E ₃)	E ₃ + 3,0	226,2	227,4
Area, CPS	7942,7 (A ₁)	A ₁ x 1,5	1387,5 (A ₂)	A ₂ x 1,5	1400,9 (A ₃)	A ₃ x 1,5	2767,1	245,9
FWHM, eV	1,3 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,4 (F ₂)	F ₂ x 1,2	1,6 (F ₃)	F ₃ x 1,2	2,0	1,4
MoS₂/TiO₂								
BE, eV	228,7 (E ₁)	E ₁ + 3,1	230,0 (E ₂)	E ₂ + 3,2	231,9 (E ₃)	E ₃ + 3,2	226,0	227,0
Area, CPS	19563,2 (A ₁)	A ₁ x 1,5	1620,5 (A ₂)	A ₂ x 1,5	1471,9 (A ₃)	A ₃ x 1,5	8781,3	812,6
FWHM, eV	1,3 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,0 (F ₂)	F ₂ x 1,2	1,4 (F ₃)	F ₃ x 1,2	2,1	1,0
MoS₂/ZrO₂								
BE, eV	228,8 (E ₁)	E ₁ + 3,1	230,2 (E ₂)	E ₂ + 3,4	232,4 (E ₃)	E ₃ + 3,0	226,0	227,9
Area, CPS	13014,8 (A ₁)	A ₁ x 1,5	1036,2 (A ₂)	A ₂ x 1,5	1141,2 (A ₃)	A ₃ x 1,5	7403,1	768,9
FWHM, eV	1,1 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,2 (F ₂)	F ₂ x 1,2	1,6 (F ₃)	F ₃ x 1,2	2,4	1,2

Tableau 3-6. Paramètres SPX des différentes contributions de Mo3d obtenues pour les catalyseurs étudiés

VI.2. Quantification des espèces de molybdène

Les teneurs relatives des différentes espèces du Mo (Mo^{IV}, Mo^V et Mo^{VI}) en fonction de la nature du support sont déterminées par la décomposition des pics de Mo 3d des catalyseurs étudiés. Les résultats sont présentés dans le **tableau 3-7**.

Les résultats obtenus montrent que quel que soit le support, les teneurs en Mo^{IV} sont de l'ordre de 74-86 %, celles de Mo^{VI} résiduel sont de l'ordre de 6-14 % et celles de l'oxysulfure MoS_yO_{x-y} sont de l'ordre de 6-15 %. Ces faibles variations de teneurs relatives montrent l'absence d'une influence significative du support sur la distribution des espèces du Mo. Toutefois, nous pouvons remarquer que les pourcentages atomiques de la phase sulfurée (Mo^{IV}) sont plus élevés pour les catalyseurs supportés sur TiO₂ et ZrO₂ que pour les catalyseurs supportés sur γ-Al₂O₃ et SiO₂. Cela indique que les catalyseurs non promus sont un peu mieux sulfurés sur TiO₂ et ZrO₂. Cette remarque est en accord avec les rapports S/Mo indiqués précédemment dans le **tableau 3-5**.

Catalyseur	Mo ^{IV} (phase sulfure)		Mo ^V (phase oxysulfure)		Mo ^{VI} (phase oxyde)	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	228,9	75,6	230,2	15,3	232,0	9,1
MoS ₂ /SiO ₂	228,9	73,9	230,0	12,9	231,9	13,2
MoS ₂ /TiO ₂	228,7	85,7	230,0	7,8	231,8	6,5
MoS ₂ /ZrO ₂	228,8	85,8	230,2	6,7	232,4	7,5

Tableau 3-7. Teneurs relatives des différentes espèces du Mo (Mo^{IV}, Mo^V et Mo^{VI}) présentes dans les catalyseurs non promus

La présence sur TiO₂ et sur ZrO₂ d'une proportion plus élevée de phase MoS₂ est en accord avec l'activité intrinsèque qui est plus élevée en HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT pour ces deux systèmes catalytiques.

VI.3. Décomposition des spectres de S 2p et quantification des espèces de S

Les spectres de S 2p ont été décomposés en un pic principal (2p_{3/2}) accompagné d'un pic associé (2p_{1/2}) lié au premier par son énergie de liaison, sa largeur à mi-hauteur et sa surface relative. Les caractéristiques suivantes ont été retenues pour décomposer les différentes espèces des spectres S 2p:

- + L'écart d'énergie entre les doublets : $\Delta E (2p_{3/2}-2p_{1/2}) \approx 1 \text{ eV}$.
- + Le rapport de la largeur à mi hauteur LMH 2p_{1/2} / LMH 2p_{3/2} = 1,2.
- + L'aire relative des doublets ; celle-ci est en effet proportionnelle au nombre d'états défini par le nombre quantique secondaire j , en fonction de $2j + 1$ ($j = l + s$ dont l est le nombre quantique azimutal ($l=1$ pour électron p) et s est le nombre de quantique de spin $\pm \frac{1}{2}$).

$$\text{Donc le rapport d'aire } A_{2p_{3/2}} / A_{2p_{1/2}} = \frac{2(3/2) + 1}{2(1/2) + 1} = 2.$$

Dans ces solides, le soufre peut exister sous forme S²⁻ (phase MoS₂), dont le doublet se situe à $161,7 \pm 0,1 \text{ eV}$ (S²⁻ 2p_{3/2}) et à $162,9 \pm 0,1 \text{ eV}$ (S²⁻ 2p_{1/2}) et sous forme S₂²⁻ (phase MoS_yO_{x-y}). Les deux contributions correspondant à cette deuxième phase se situent à $162,8 \pm 0,1 \text{ eV}$ (S₂²⁻ 2p_{3/2}) et $163,8 \pm 0,1 \text{ eV}$ (S₂²⁻ 2p_{1/2}). La dernière phase qui pourrait exister correspond à une sulfuration partielle du support TiS_x ou ZrS_x (S²⁻) et son doublet apparaît à $160,9 \pm 0,1 \text{ eV}$ (S²⁻ 2p_{3/2}) et à $162,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ (S²⁻ 2p_{1/2}) [19].

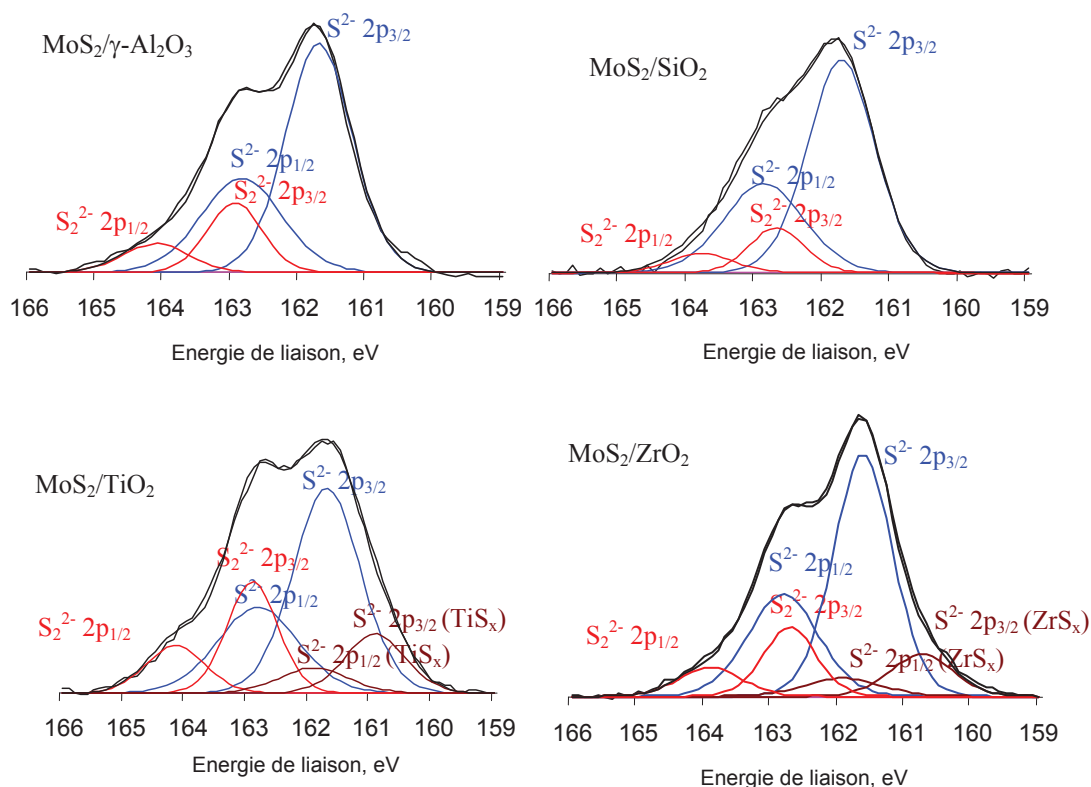


Figure 3-10. Décomposition du spectre S 2p des catalyseurs non promus

Le **figure 3-10** et le **tableau 3-8** présente les éléments de la décomposition du spectre S 2p des catalyseurs non promus. Il est important de noter que dans le cas des supports TiO₂ et ZrO₂, nous avons observé les deux contributions (160,9 eV (S²⁻ 2p_{3/2}) et 162,0 eV (S²⁻ 2p_{3/2})) caractéristiques de TiS_x et ZrS_x. Cela nous indique que sous les conditions de sulfuration appliquées, les supports TiO₂ et ZrO₂ ont été partiellement sulfurés.

Catalyseur	S ²⁻		S ₂ ²⁻		S ²⁻	
	(phase MoS ₂)		(phase MoO _x S _y)		(phase TiS _x ou ZrS _x)	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	161,7	79,7	162,9	20,3	-	-
MoS ₂ /SiO ₂	161,7	68,1	162,7	31,9	-	-
MoS ₂ /TiO ₂	161,7	64,0	162,9	25,4	160,9	10,6
MoS ₂ /ZrO ₂	161,7	74,3	162,8	17,6	160,9	8,1

Tableau 3-8. Teneurs relatives des différentes espèces de soufre présentes dans les catalyseurs étudiés

VII. Caractérisation des catalyseurs par microscopie électronique à transmission (MET)

Bien que la MET soit l’outil idéal pour accéder à la morphologie de la phase sulfure, de nombreuses précautions doivent être prises dans la visualisation même de l’échantillon, et ensuite, dans l’interprétation des résultats. Les systèmes dispersés que nous observons peuvent avoir des tailles de particules assez proches du seuil de détection de la technique. Les cristallites de MoS_2 apparaissent comme des contrastes noirs (MoS_2) et blancs (espace interfeuille) et sont souvent très courbés [29-31].

Les oxydes de molybdène constitués de mono- ou polymolybdates (MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$) sont généralement bien dispersés à la surface du support et ne peuvent pas être visualisés par cette technique [32, 33]. Cependant, il est important de se demander si la structure des oxysulfures ne peut pas être également visualisée par MET, et confondue avec celle des feuillets de MoS_2 . Comme l’explique l’équipe de Levasseur [34, 35], la structure d’un oxysulfure pauvre en oxygène apparaît identique à celle de MoS_2 par MET. A l’inverse, lorsque l’oxysulfure est riche en oxygène aucun domaine ordonné n’apparaît. Il semble que les oxysulfures gardent une structure désordonnée, non détectable par MET, jusqu’à ce que la fraction en oxygène soit faible. Ainsi, les feuillets observés peuvent tout de même être assimilés à la structure de MoS_2 sans risque de mauvaise interprétation.

La structure lamellaire de MoS_2 permet d’analyser deux paramètres : la longueur et l’empilement des feuillets (**Figure 3-11**).

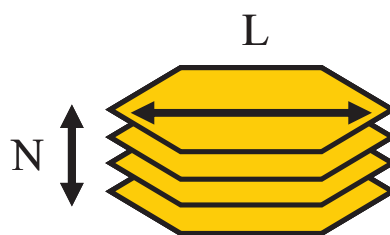


Figure 3-11. Représentation schématique des feuillets de MoS_2 empilés.

Pour obtenir ces grandeurs, il faut passer par une analyse statistique des clichés de MET. Mais leur interprétation n’étant pas toujours évidente, les analyses statistiques doivent donc être réalisées rigoureusement avec la même procédure. De nombreux travaux exposent les limites et les précautions de base dans ce domaine, en particulier ceux de Sanders [36]. Parmi les artefacts possibles, nous pouvons citer ceux liés au contraste: une mauvaise focalisation entraîne l’apparition de $n+1$ feuillets au lieu de n . En outre, les cristallites de longueur $L < 0,8$ nm ne

peuvent pas être détectées par MET car elles se situent à la limite de détection du microscope. Le comptage ne prend en compte que les feuillets dont l'axe c est orienté perpendiculairement à la direction du faisceau, à 5° près (**Figure 3-12**). Dans ces conditions, on estime que seulement 10 % des feuillets sont visualisés.

L'orientation des feuillets à la surface du support est sujette à polémiques mais la tendance actuelle est de considérer le plan basal des feuillets parallèle à la surface du support, dans le cas de l'alumine.[37, 38] Les feuillets apparaissant perpendiculaires sont en fait sur les défauts du support (**Figure 3-12**).

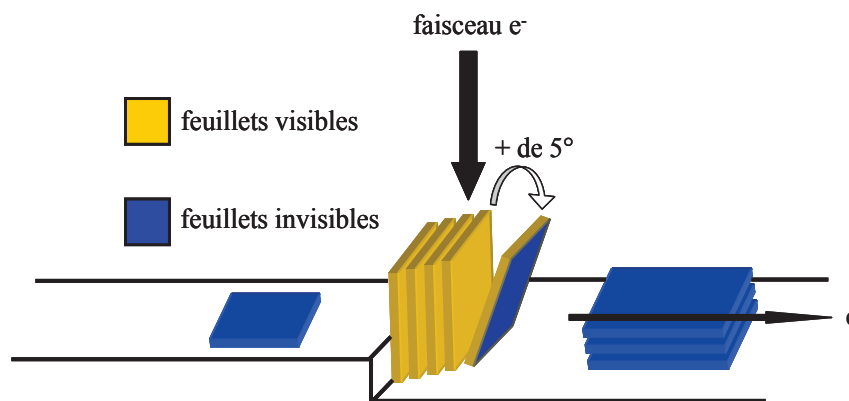


Figure 3-12. Représentation des feuillets de MoS_2 à la surface de l'alumine [32]

Pour chaque échantillon, un minimum de 10 clichés représentatifs a été effectué et environ 300 à 400 feuillets ont été comptés par échantillon. Il est important de noter qu'une zone de comptage a été délimitée sur chaque cliché.

La **figure 3-13** présente les clichés MET des échantillons MoS_2 non promus supportés sur Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 .

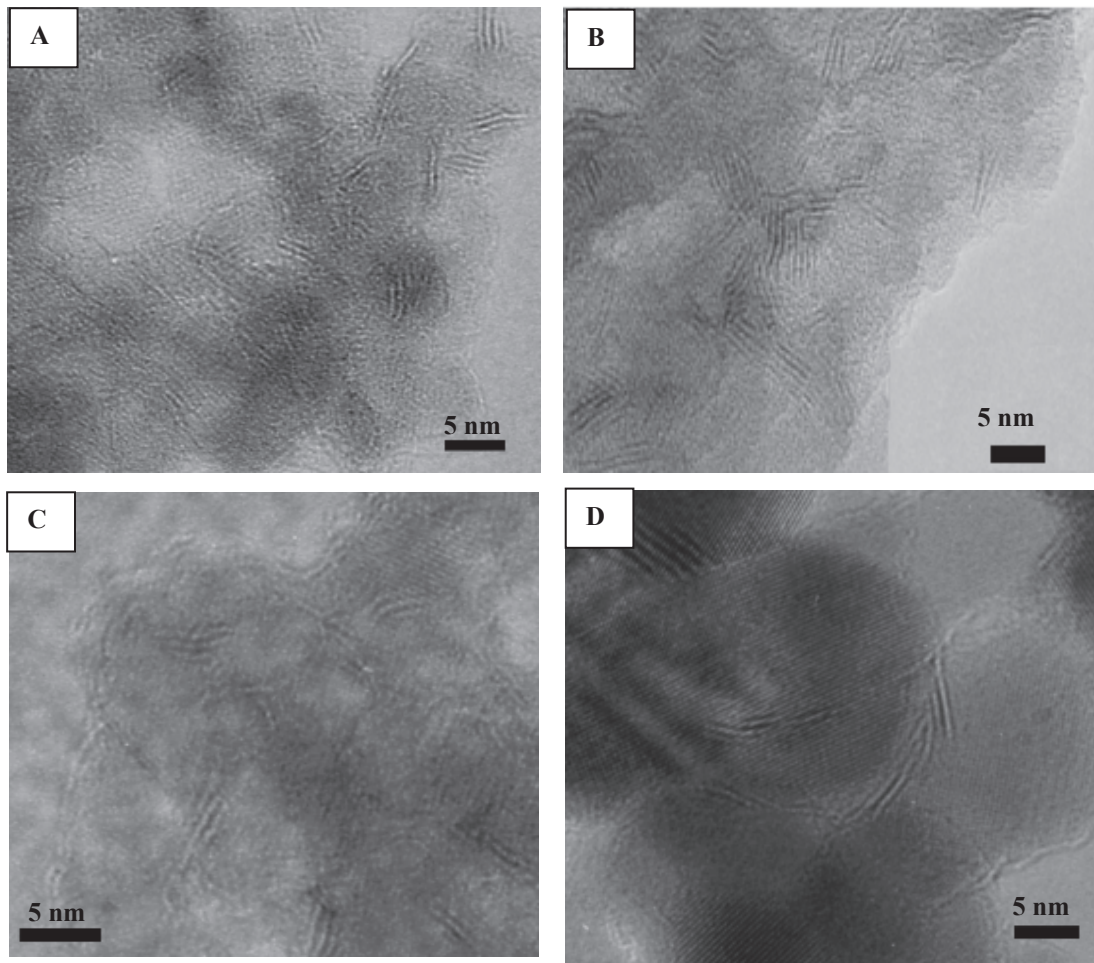


Figure 3-13. Clichés MET des échantillons non promus supportés: A) MoS₂/γ-Al₂O₃, B) MoS₂/SiO₂, C) MoS₂/TiO₂, D) MoS₂/ZrO₂.

Ces images montrent une hétérogénéité dans la longueur et l'empilement des feuillets de MoS₂ sur chaque support. Les répartitions obtenues pour ces valeurs lors du comptage des feuillets sont reportées dans les **figures 3-14 -> 3-17**.

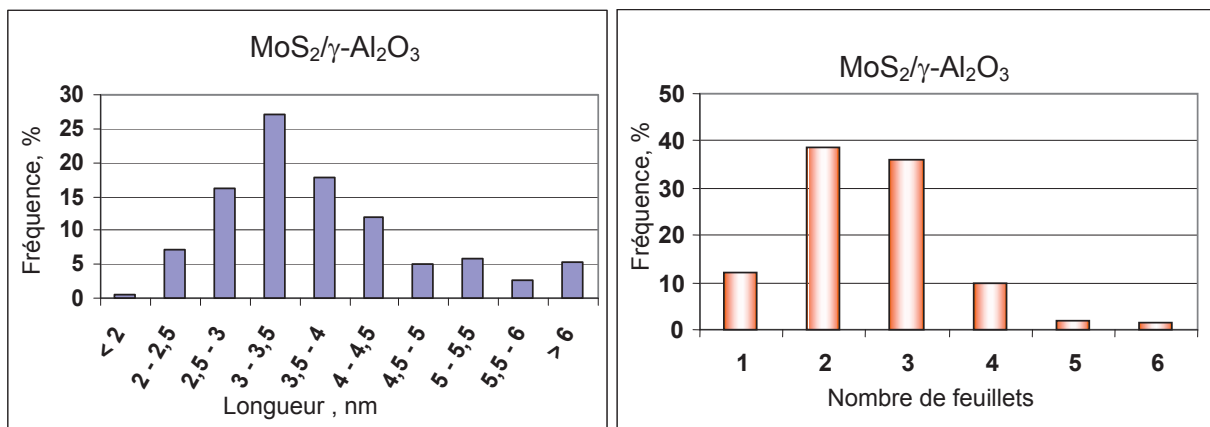


Figure 3-14. Répartition de la taille et de l'empilement des feuillets sur MoS₂/γ-Al₂O₃.

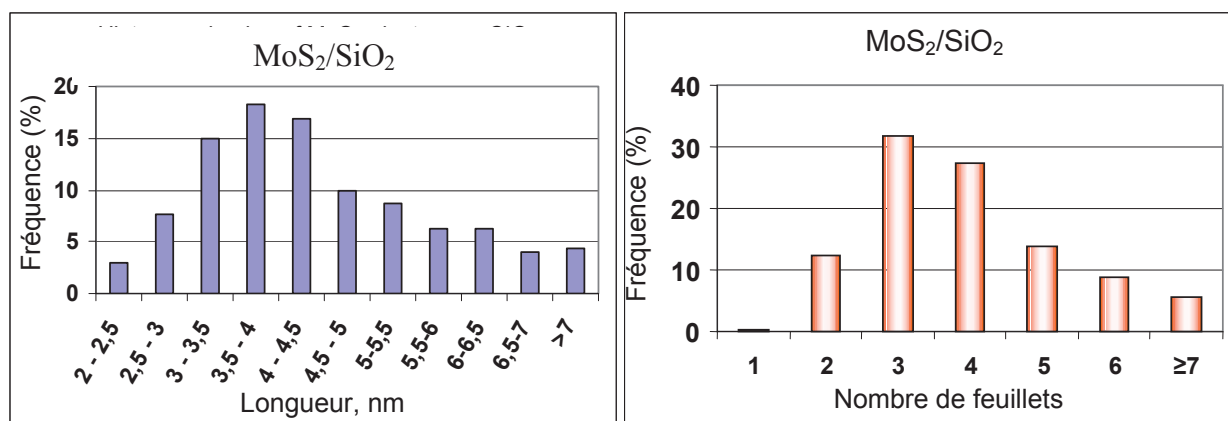


Figure 3-15. Répartition de la taille et de l'empilement des feuillets sur $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$.

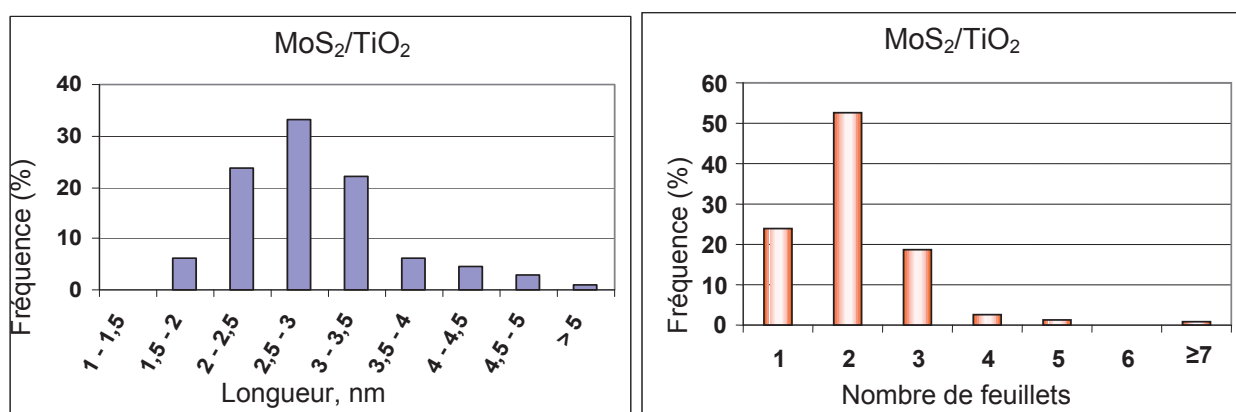


Figure 3-16. Répartition de la taille et de l'empilement des feuillets sur $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$.

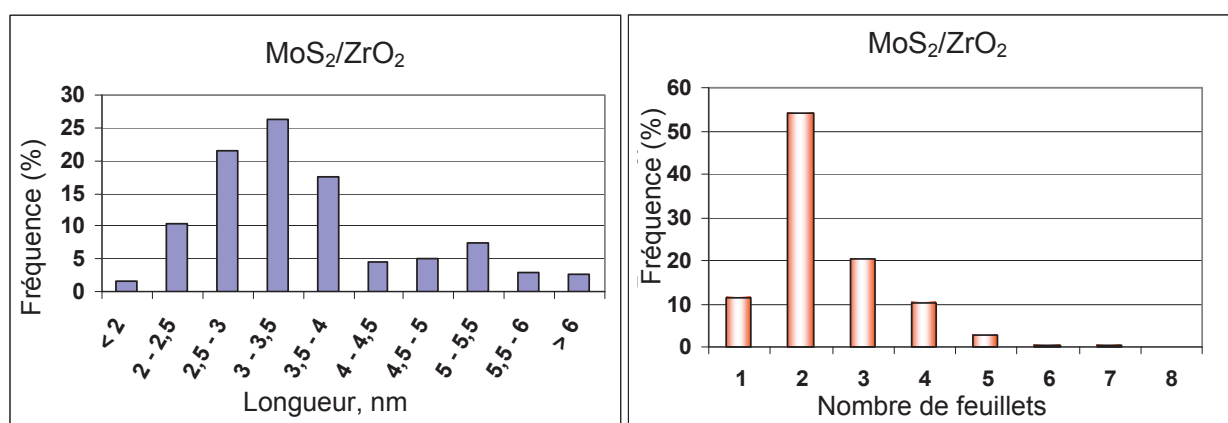


Figure 3-17. Répartition de la taille et de l'empilement des feuillets sur $\text{MoS}_2/\text{ZrO}_2$.

Les résultats statistiques obtenus donnant la valeur moyenne d'empilement et de longueur de feuillet pour chaque échantillon non-promu (MoS_2 sur Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2) sont

reportés dans le **tableau 3-9**. Nous constatons d’une part que le catalyseur non-promu préparé sur SiO₂ contient significativement plus de feuillets empilés et la taille moyenne de ses feuillets est plus importante. D’autre part, le MoS₂/TiO₂ présente plus de feuillets plus courts avec un empilement nettement plus faible par comparaison aux autres supports. Enfin, nous pouvons évaluer la différence en taille moyenne ainsi qu’en empilement moyen des feuillets des catalyseurs non-promus selon l’ordre suivant: MoS₂/SiO₂ > MoS₂/γ-Al₂O₃ > MoS₂/ZrO₂ > MoS₂/TiO₂. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature sur les feuillets MoS₂ des catalyseurs non promus qui sont généralement plus courts et moins empilés sur TiO₂ et ZrO₂ que sur γ-Al₂O₃ [39-41]]. Cela indique également une meilleure dispersion des feuillets MoS₂ sur les supports TiO₂ et ZrO₂.

	Taille moyenne (nm)	Empilement moyen
MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	3,9	2,6
MoS ₂ /SiO ₂	4,5	3,9
MoS ₂ /TiO ₂	2,9	2,1
MoS ₂ /ZrO ₂	3,5	2,4

Tableau 3-9. Récapitulatif des tailles moyennes en nm et des empilements moyens des feuillets des catalyseurs non promus supportés.

VIII. Discussion

- **Corrélation entre les résultats de l’analyse chimique, de l’analyse MET, de l’analyse SPX et de l’activité catalytique des catalyseurs**

A partir de l’analyse chimique, de l’analyse en MET et des expériences SPX, nous allons tenter de quantifier le nombre d’atomes de Mo⁴⁺ de bord par gramme de catalyseur. Pour ce calcul, nous allons d’abord utiliser le modèle «géométrique» proposé par Kasztelan et al. (**figure 3-18**) [42]. En supposant que la longueur moyenne (L) est la plus grande dimension des cristaux hexagonaux, le nombre d’atomes Mo-edge (Mo_e) présumés être catalytiquement actifs, et le nombre total d’atomes Mo dans le feuillet (Mo_t), peuvent être calculés. Ces valeurs peuvent être exprimées par rapport au nombre de liaisons Mo-Mo (n) au bord des cristallites, n étant égal à un pour la plus petite entité en utilisant les équations suivantes et les résultats sont présentés dans le **tableau 3-10** :

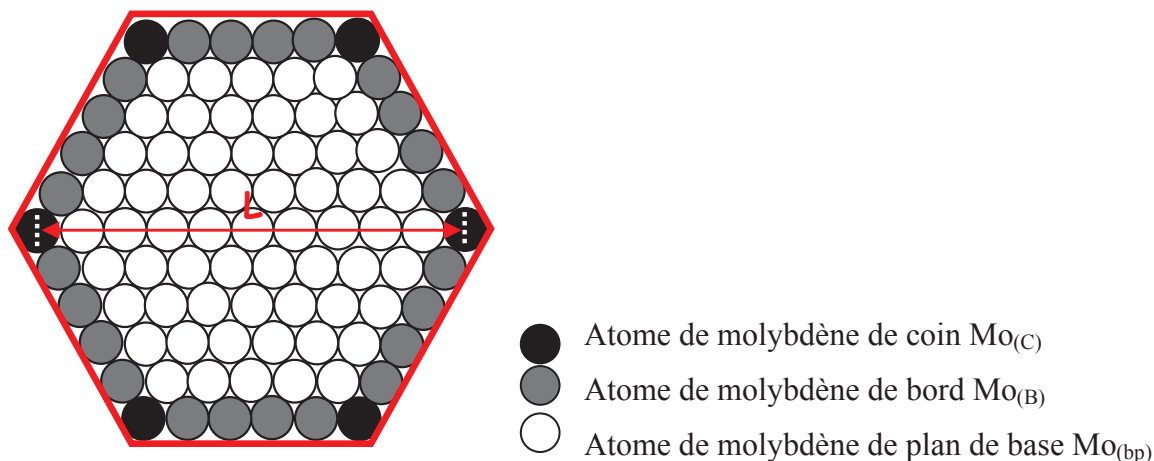


Figure 3-18. Modèle du feuillet hexagonal de MoS₂

$$Mo_t = 3n^2 + 3n + 1, \quad Mo_e = 6n$$

En outre, la longueur du feuillet est liée à n par

$$L = 2n \times 3,2 \text{ \AA} \quad (d_{Mo-Mo} = 3.2 \text{ \AA})$$

Catalyseur	L (nm)	Mo _t (atomes)	Mo _e (atomes)
MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	3,9	131	37
MoS ₂ /SiO ₂	4,5	170	42
MoS ₂ /TiO ₂	2,9	76	27
MoS ₂ /ZrO ₂	3,5	107	33

Tableau 3-10. Calculs du nombre total d'atomes Mo et du nombre d'atomes de bord dans le feuillet.

Ensuite, le nombre d'atomes de Mo⁴⁺ de bord par gramme de catalyseur sera calculé selon l'équation suivante:

$$n_{at}(Mo_e^{4+}) = n_{at}(Mo^{4+}) \times \frac{Mo_e}{Mo_t}$$

$$n_{at}(Mo^{4+}) = \frac{\%m_{Mo}(\text{analyse chimique}) \times 6,023 \times 10^{23}}{100 \times 95,94} \times \frac{\%at_{Mo^{4+}}(SPX)}{100}$$

Les nombres d'atomes de type Mo⁴⁺ et de bord s'entendent par gramme de catalyseur. Après avoir calculé le nombre d'atomes Mo⁴⁺ de bord (Mo_e⁴⁺), nous pouvons exprimer les vitesses spécifiques (V_s) des réactions d'HDS non plus par atome de Mo mais par atome Mo_e⁴⁺.

Cette vitesse est nommée la vitesse apparente par atome de molybdène potentiellement site actif ou simplement la vitesse apparente par site actif (V_a).

$$V_a = \frac{V_s}{n_{at}(Mo_e^{4+})} \quad (mol.at_{Mo_e^{4+}}^{-1}.s^{-1})$$

Le **tableau 3-11** reporte les différentes valeurs nécessaires pour le calcul du nombre d'atomes de Mo⁴⁺ de bord et de l'activité apparente par site actif en HDS du 4,6-DMDBT pour les 4 catalyseurs MoS₂.

Catalyseur	%m Mo chimique	%at (Mo ⁴⁺) SPX	$n_{at}(Mo_e^{4+}) * 10^{-20}$	Mo _e /Mo _t	$n_{at}(Mo_e^{4+}) * 10^{-20}$	$V_s * 10^8$ mol.g ⁻¹ .s ⁻¹	$V_a * 10^{27}$ mol.at(Mo _e ⁴⁺) ⁻¹ .s ⁻¹
MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	10,5	75,6	4,98	0,28	1,39	1,2	0,09
MoS ₂ /SiO ₂	12,1	73,9	5,61	0,25	1,39	1,4	0,10
MoS ₂ /TiO ₂	6,5	85,7	3,49	0,36	1,25	3,2	0,26
MoS ₂ /ZrO ₂	4,8	85,8	2,58	0,31	0,79	1,3	0,16

Tableau 3-11. Récapitulatif des paramètres nécessaires pour les calculs du nombre d'atomes de Mo_e⁴⁺ et de l'activité apparente par site actif en HDS du 4,6-DMDBT.

La **figure 3-19** illustre les résultats sur l'activité apparente par site actif pour les 4 systèmes catalytiques considérés.

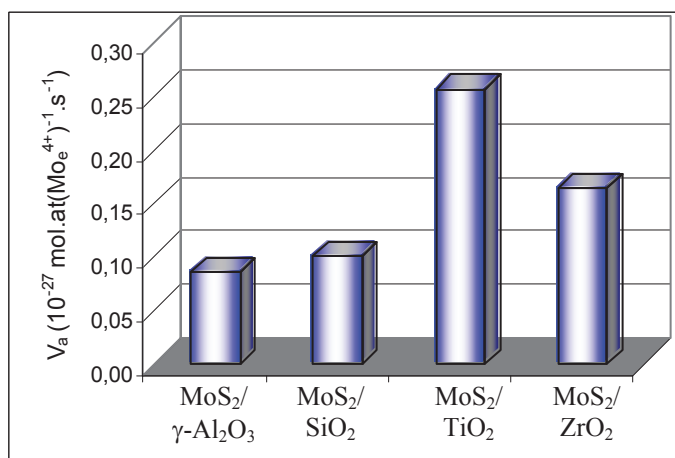


Figure 3-19. Vitesses apparentes par site actif en HDS du 4,6-DMDBT à 340°C des catalyseurs non promus

Nous observons que les activités apparentes par site actif (Mo_e⁴⁺) des catalyseurs MoS₂/γ-Al₂O₃ et MoS₂/SiO₂ sont comparables. Par contre, dans le cas des systèmes supportés sur TiO₂ et ZrO₂, nous obtenons une activité apparente par site actif (Mo_e⁴⁺) beaucoup plus élevée notamment pour l'oxyde de titane. Autrement dit, la qualité du site actif serait meilleure sur les

support TiO₂ et ZrO₂ par rapport à la γ -Al₂O₃ et la SiO₂. Dans le cas du support TiO₂, la phase NiMoS est presque trois fois plus performante en HDS de molécules soufrées réfractaire que dans le cas des supports γ -Al₂O₃ et SiO₂. Cet effet de support qui est connu dans la littérature pour les catalyseurs non promus est ici établi par des méthodes de quantification SPX et à l'aide des résultats de morphologie obtenus en microscopie électronique.

IX. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons préparé, caractérisé et évalué les catalyseurs MoS₂ supportés sur alumine, silice, oxyde de titane et zircone. Ces informations sont précieuses car ces catalyseurs vont être utilisés pour la préparation des systèmes promus dans les chapitres 4 et 5.

L'effet de support des catalyseurs non promus est fortement publié dans la littérature [20, 21, 40, 42, 43] mais est toujours controversé. L'approche considérée dans ce chapitre consiste à estimer l'activité apparente en HDS par site actif des catalyseurs non promus MoS₂/ γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ en s'appuyant sur les résultats de l'analyse chimique, de l'analyse SPX, de l'analyse MET et de la vitesse spécifique des catalyseurs. Cette approche fait nettement apparaître l'influence de la nature du support sur les propriétés catalytiques des catalyseurs non promus. En effet, nous avons pu constater que les activités apparentes par site actif des catalyseurs supportés sur TiO₂ et ZrO₂ étaient plus élevées que celles des catalyseurs supportés sur γ -Al₂O₃ et SiO₂. Cet effet de support peut être dû en partie à la taille et à l'empilement des feuillets MoS₂, et associé à une meilleure sulfuration de la phase active sur ces supports. Nous avons également observé une sulfuration partielle de ces supports qui pourrait jouer un rôle en formant des phases TiMoS ou ZrMoS qui seraient similaires à la phase CoMoS [19, 22, 43].

Dans le prochain chapitre nous reportons l'étude des catalyseurs promus par le nickel, le cobalt et le fer préparés par la voie acétylacétonate à partir des MoS₂ supportés.

X. REFERENCES

1. S. Stock, H. Bretinger, W.F. Maier, *Appl. Catal. A: Gen.*, 174 (1998) 137.
2. J. H. De Boer, Butterworths, London (1958) 68.
3. E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 6642.
4. S. Xie, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B: Env.*, 104 (2000) 10059.
5. M.A. Banares, H. Hu, I.E. Wachs, *J. Catal.*, 150 (1994) 407.
6. J. Cheng, C. Burger, C.V. Krishnan, B. Chu, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005)14140.
7. T.S. Nguyen, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, (2002).
8. S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breyse, M. Cattenot, V. Bellière, C. Geantet, M. Vrinat, B. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura, *Appl. Catal. B: Env.*, 41 (2003) 181.
9. R. Wei, H. Yang, K. Du, W. Fu, Y. Tian, Q. Yu, S. Liu, M. Li, G. Zou, *Materials Chem. Phys.*, 108 (2008) 188.
10. F.R. Brown, L.E. Makovsky, K.H. Rhee, *J. Catal.*, 50 (1977) 385.
11. J. Polz, H. Zeilinger, B. Müller, H. Knözinger, *J. Catal.*, 120 (1989) 22.
12. A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, *Appl. Catal. A: Gen.*, 328 (2007) 99.
13. M.C. Barrera, J. Escobar, J.A. de los Reyes, M.A. Cortés, M. Viniegra, A. Hernandez, *Catal. Today*, 116 (2006) 498.
14. W. Huang, A. Duan, Z. Zhao, G. Wan, G. Jiang, T. Dou, K.H. Chung, J. Liu, *Catal. Today*, 131 (2008) 314.
15. G. Tsilomelekis, A. Christodoulakis, S. Boghosian, *Catal. Today*, 127 (2007) 139.
16. A. Christodoulakis, E. heracleous, A.A. Lemonidou, S. Boghosian, *J. catal.*, 242 (2006) 16.
17. M. Breyse, J.L. Portefaix, M. Vrinat, *Catal. Today*, 10 (1991) 489.
18. J.C. Vedrine, in: Boris Imelik, J.C. Vedrine, (Eds.), *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*, Plenum Press New York, (1994) 467-496.
19. D. H. Wang, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *J. Catal.*, 203 (2001) 322.
20. D. Hamon, M. Vrinat, M. Breyse, B. Durand, F. Beauchesne, T. des Courières, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, 100 (1991) 933.
21. M. Vrinat, D. Hamon, M. Breyse, B. Durand, T. des Courières, *Catal. Today*, 20 (1994) 273.
22. D.H. Wang, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A: Gen.*, 224 (2002) 191.
23. J. Ramirez, L. Cedenó, G. Busca, *J. Catal.*, 184 (1999) 59.
24. Cécile Francq Glasson. Sulfuration de catalyseurs industriels d'hydrotraitement CoMo/Al₂O₃. Thèse Université Claude Bernard-Lyon 1 (1999).

25. J.-C. Bertolini, Cours "Spectroscopie des Photoélectrons".
26. A.D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, E. Payen, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 62 (2007) 79.
27. I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.*, 77 (1982) 397.
28. Y. Okamoto, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Catal.*, 65 (1980) 448.
29. R.M. Stockmann, H. W. Zandbergen, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 102 (1995) 147.
30. M. Del Valle, M. J. Yanez, M. Avalos-Borja, S. Fuentes, *Chemical Industries (Dekker)* 67 (1996) 47.
31. V.S. Teodorescu, C. Geantet, C. Glasson, F. J. C. S. Aires, C. Leclercq, *Electron Microscopy 1998, Proceedings of the International Congress on Electron Microscopy, 14th, Cancun, Mex., Aug. 31-Sept.4, 2 (1998)* 473.
32. T.F. Hayden, J. A. Dumesic, R. D. Sherwood, R. T. K. Baker, *J. Catal.*, 105 (1987) 299.
33. J. Van Doorn, J. A. Moulijn, G. Djega-Mariadassou, *Appl. Catal.*, 63 (1990) 77.
34. E. Schmidt, F. Weill, G. Meunier, A. Levasseur, *Thin Solid Films*, 245 (1994) 34.
35. A. Levasseur, E. Schmidt, G. Meunier, D. Gonbeau, L. Benoist, G. Pfister-Guillouzo, *J. Power Sources*, 54 (1995) 352.
36. J.V. Sanders, *J. Electron Microscopy Technique*, 3 (1986) 67.
37. F. Delannay, *Appl. Catal.*, 16 (1985) 135.
38. A.K. Datye, S. Srinivasan, L. F. Allard, C. H. F. Peden, J. R. Brenner, L. T. Thompson, *J. Catal.*, 158 (1996) 205.
39. J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, *Appl. Catal.*, 52 (1989) 211.
40. M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, F. Massoth, J. Ramirez, *Catal. Lett.*, 26 (1994) 25.
41. C. Roukoss, D. Laurenti, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, M. Vrinat, *Comptes Rendus Chimie*, 12: 6-7 (2009) 683.
42. S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, 13 (1984) 127.
43. L. Coulier, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.*, 79 (2002) 149.

Chapitre 4

*Etude des catalyseurs promus NiMoS,
CoMoS et FeMoS supportés*

I. Introduction

Dans ce chapitre nous avons réalisé la promotion des catalyseurs MoS₂ supportés, précédemment décrits dans le chapitre 3, par le fer, le nickel ou le cobalt selon la procédure « acac » détaillée dans la partie expérimentale (Chapitre 2). Nous avons obtenu les catalyseurs FeMoS, NiMoS et CoMoS supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂. Ces catalyseurs ont été dosés en analyse élémentaire, puis caractérisés par spectroscopie de photoélectrons X (SPX), par microscopie électronique à transmission (MET), par adsorption du CO suivi par infra-rouge (IR(CO)), par réduction en température programmée sous hydrogène (H₂-TPRS) et enfin nous avons mesuré leurs activités catalytiques dans deux tests : HDS du thiophène et HDS du 4,6-DMDBT. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'effet de support sur les propriétés catalytiques des catalyseurs promus FeMoS, NiMoS et CoMoS. Nous examinerons en outre l'effet des différents promoteurs sur l'activité catalytique et nous nous attacherons à quantifier la phase active ; ces données pourront être utiles pour vérifier les hypothèses concernant le rôle des bords S-edge et Mo-edge, ainsi que les affinités du Co et du Ni pour ces deux types de bords sur certains supports.

II. Caractérisation des catalyseurs par analyse élémentaire et analyses carbone et soufre

Pour chaque support et chaque agent de promotion, nous avons préparé deux catalyseurs, l'un avec un rapport r ($r = M/(M+Mo)$) égal à 0,1 et le second avec un rapport r égal à 0,3. Les 24 systèmes catalytiques obtenus ont été dosés en analyse élémentaire et en analyse carbone-soufre afin de déterminer les rapports atomiques r , S/Mo et S/(M+Mo) réels. Les résultats sont reportés ci-dessous selon le type de promoteur et le rapport r théorique.

II.1. Catalyseurs promus par le nickel

Les caractéristiques des catalyseurs promus préparés par ajout du Ni(acac)₂ sur MoS₂ supporté avec un rapport atomique théorique $r = 0,1$ ou $r = 0,3$ sont donnés dans le **tableau 4-1**. Dans ce tableau, les pourcentages expérimentaux massiques (%m) en Mo, Ni, C, S ainsi que les rapports r obtenus expérimentalement sont reportés. Dans le cas de faible teneur en promoteur (r théorique égal à 0,1), nous avons obtenu des catalyseurs dont les rapports atomiques r expérimentaux sont très proches de la valeur théorique.

Catalyseurs	%m (Mo)	%m (Ni)	%m (C)	%m (S)	S/Mo*	S/(Mo+Ni)*	r =Ni/(Ni+Mo)*
Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	8,95	0,61	1,40	9,00	3,0	2,7	0,10
Ni(0,1)MoS/SiO ₂	9,95	0,55	1,56	7,06	2,1	1,9	0,08
Ni(0,1)MoS/TiO ₂	5,90	0,41	1,18	7,60	3,9	3,5	0,10
Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	4,50	0,30	0,95	5,28	3,5	3,2	0,10
Ni(0,3)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	8,91	1,79	2,07	8,68	2,9	2,2	0,25
Ni(0,3)MoS/SiO ₂	10,50	1,00	1,60	7,07	2,0	1,7	0,13
Ni(0,3)MoS/TiO ₂	5,91	1,32	1,89	7,61	3,9	2,8	0,27
Ni(0,3)MoS/ZrO ₂	4,48	0,75	1,34	4,74	3,2	2,5	0,21

* rapport atomique

Tableau 4-1. Pourcentages massiques en Mo, Ni, C, S et rapports atomiques de ces éléments

Par contre, dans le cas de haute teneur en promoteur (r théorique égal à 0,3), les rapports r expérimentaux sont toujours inférieurs mais proches de 0,3 sauf dans le cas du système catalytique supporté sur silice (NiMoS/SiO₂) pour lequel on note un rapport r expérimental très faible puisqu'il est égal à 0,13. Ces valeurs nous montrent qu'une partie du nickel qui ne réagit pas avec MoS₂ à la surface du support a été éliminée par la filtration car à l'issue de la réaction entre le MoS₂ supporté et le M(acac)_n le solide est filtré avant d'être séché pour éliminer M(acac)_n qui n'a pas réagi. Ainsi, le nickel réagit mieux avec le MoS₂ sur les supports γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂ que sur SiO₂ ce qui peut provenir du fait que sur la silice des cristallites très empilées se sont formées ainsi que du MoO₃.

II.2. Catalyseurs promus par le cobalt

Les caractéristiques des catalyseurs promus préparés par ajout du Co(acac)₂.xH₂O sur MoS₂ supporté avec un rapport atomique théorique de $r = 0,1$ ou $r = 0,3$ sont données dans le **tableau 4-2**. Dans ce tableau, nous avons reporté les pourcentages expérimentaux massiques (%m) en Mo, Co, C, S ainsi que les rapports atomiques S/Mo, S/(Co+Mo) et Co/(Co+Mo).

Catalyseurs	%m (Mo)	%m (Co)	%m (C)	%m (S)	S/Mo*	S/(Co+Mo)*	r =Co/(Co+Mo)*
Co(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	9,36	0,67	1,67	9,37	3,0	2,7	0,10
Co(0,1)MoS/SiO ₂	8,21	0,55	1,32	6,86	2,5	2,2	0,10
Co(0,1)MoS/TiO ₂	5,59	0,37	0,84	5,19	2,9	2,5	0,10
Co(0,1)MoS/ZrO ₂	4,31	0,30	0,74	4,98	3,5	3,1	0,10
Co(0,3)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	8,71	1,89	2,12	8,76	3,0	2,2	0,26
Co(0,3)MoS/SiO ₂	11,88	1,36	2,18	7,43	1,9	1,6	0,16
Co(0,3)MoS/TiO ₂	6,21	1,40	1,61	6,78	3,3	2,4	0,27
Co(0,3)MoS/ZrO ₂	4,18	0,91	1,19	5,70	4,1	3,0	0,26

* rapport atomique

Tableau 4-2. Pourcentages massiques en Mo, Co, C, S et rapports atomiques de ces éléments

Dans le cas de faible teneur en promoteur (r théorique égal à 0,1), nous avons obtenu des catalyseurs avec des rapports atomiques r expérimentaux proches de la valeur théorique même dans le cas du support SiO_2 .

Par contre, dans le cas de haute teneur en promoteur (r théorique égal à 0,3), les rapports r réels sont toujours inférieurs mais proches de 0,3. Nous pouvons remarquer que le cobalt réagit aussi bien avec MoS_2 que le nickel. Par ailleurs comme dans le cas du promoteur Ni, la quantité de Co qui reste, est beaucoup plus faible dans le cas de la silice que pour l'alumine, l'oxyde de titane et la zircone. De la même façon que pour le nickel, cela s'explique par l'existence d'oxydes massiques MoO_3 à la surface du catalyseur supporté sur SiO_2 , qui se sulfurent mal et qui conduisent à une diminution de la phase active MoS_2 . Par conséquent, sur silice, nous avons moins de phase MoS_2 disponible pour être promue.

II.3. Catalyseurs promus par le fer

Les caractéristiques des catalyseurs promus préparés par ajout de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ sur MoS_2 supporté avec un rapport atomique théorique de $r = 0,1$ ou $r = 0,3$ sont données dans le **tableau 4-3**. Dans ce tableau, nous avons reporté les pourcentages expérimentaux massiques (%m) en Mo, Fe, C, S ainsi que les rapports atomiques expérimentaux.

Catalyseurs	%m (Mo)	%m (Fe)	%m (C)	%m (S)	S/Mo*	S/(Fe+Mo)*	$r = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mo})^*$
Fe(0,1)MoS/ γ - Al_2O_3	9,13	0,63	2,25	8,11	2,7	2,4	0,10
Fe(0,1)MoS/ SiO_2	11,06	0,44	1,54	6,96	1,9	1,8	0,06
Fe(0,1)MoS/ TiO_2	6,13	0,50	1,10	6,88	3,4	3,0	0,10
Fe(0,1)MoS/ ZrO_2	4,33	0,28	0,77	5,48	3,8	3,4	0,10
Fe(0,3)MoS/ γ - Al_2O_3	8,98	1,11	2,60	8,32	2,8	2,3	0,17
Fe(0,3)MoS/ SiO_2	10,35	1,05	3,18	6,49	1,9	1,6	0,15
Fe(0,3)MoS/ TiO_2	6,10	0,67	1,53	7,09	3,5	2,9	0,16
Fe(0,3)MoS/ ZrO_2	4,49	0,62	1,21	5,65	3,8	3,0	0,19

* rapport atomique

Tableau 4-3. Pourcentages massiques en Mo, Fe, C, S et rapports atomiques de ces éléments

Pour $r = 0,1$ et $r = 0,3$, une plus faible quantité de Fe est analysée sur les systèmes supportés sur silice par rapport aux autres supports. Toutefois on constate que même avec les supports γ - Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 , à haute teneur en promoteur, les rapports $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mo})$ expérimentaux sont plus faibles que les rapports $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ et $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ reportés précédemment. Ces résultats suggèrent que le fer réagit moins bien avec la phase MoS_2 que le nickel et le cobalt.

III. Evaluation de l'activité catalytique des catalyseurs promus FeMoS, NiMoS et CoMoS supportés sulfurés

III.1. HDS du thiophène

Les catalyseurs Fe(r)MoS, Ni(r)MoS et Co(r)MoS avec r égal à 0,1 et 0,3 sont sulfurés à 400°C pendant 4 heures avant d'être soumis au test d'hydrodésulfuration du thiophène à 300°C, 320°C et 340°C. Dans ce mémoire, nous présenterons seulement les résultats à 340°C. La réaction d'HDS du thiophène a été mise en œuvre en phase gazeuse dans un réacteur en continu à lit fixe sous pression d'H₂.

Compte tenu de la différence de surface spécifique des supports, l'activité catalytique des catalyseurs sera exprimée à la fois par la vitesse spécifique de transformation, en moles de thiophène converties par gramme de catalyseur et par seconde ($\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et aussi par la vitesse intrinsèque, en molécules de thiophène converties par atome de molybdène supporté et par seconde ($\text{moléc.at}_{\text{Mo}}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Enfin, nous reportons également les vitesses spécifiques des catalyseurs non promus mesurées dans le chapitre précédent afin d'accéder au facteur de synergie pour tous les solides.

III.1.1. Catalyseurs à faible teneur en promoteur, r = 0,1

La **figure 4-1** présente les vitesses spécifiques en HDS du thiophène à 340°C obtenues sur les catalyseurs Fe(0,1)MoS, Ni(0,1)MoS et Co(0,1)MoS supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂.

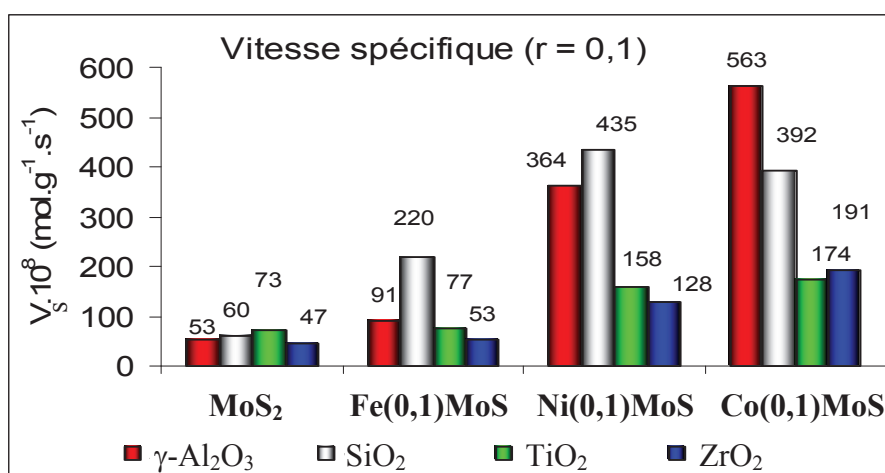


Figure 4-1. Vitesses spécifiques en HDS du thiophène à 340°C des catalyseurs non promus et promus par le Fe, le Ni et le Co

Sur ce graphique nous constatons que le système catalytique permettant d'obtenir la plus haute vitesse spécifique est le Co(0,1)MoS supporté sur alumine. En fait les catalyseurs supportés sur γ -Al₂O₃ et SiO₂ et promus par le nickel Ni(0,1)MoS ou le cobalt Co(0,1)MoS sont beaucoup plus performant que ceux supportés sur TiO₂ et ZrO₂.

Parmi les catalyseurs promus par le fer, nous observons que le catalyseur Fe(0,1)MoS supporté sur la silice, présente la meilleure activité spécifique en HDS du thiophène. Sur les supports TiO₂ et ZrO₂, les activités catalytiques des catalyseurs promus par le fer ne varient pas par rapport aux catalyseurs non promus : il n'y a pas d'effet de synergie.

En comparant les vitesses intrinsèques de ces catalyseurs (**figure 4-2**), nous observons que les catalyseurs les plus performants par atome de Mo sont des Co(0,1)MoS supportés sur alumine et zircon. Dans le cas des catalyseurs promus par le nickel, les vitesses intrinsèques des catalyseurs Ni(0,1)MoS/ γ -Al₂O₃ et Ni(0,1)MoS/SiO₂ deviennent comparables à celle du catalyseur Ni(0,1)MoS/ZrO₂ et sont légèrement plus élevées que celle du catalyseur Ni(0,1)MoS/TiO₂. Pour les catalyseurs contenant du fer, nous voyons que Fe(0,1)MoS sur la silice, présente la meilleure activité en HDS du thiophène parmi les quatre supports.

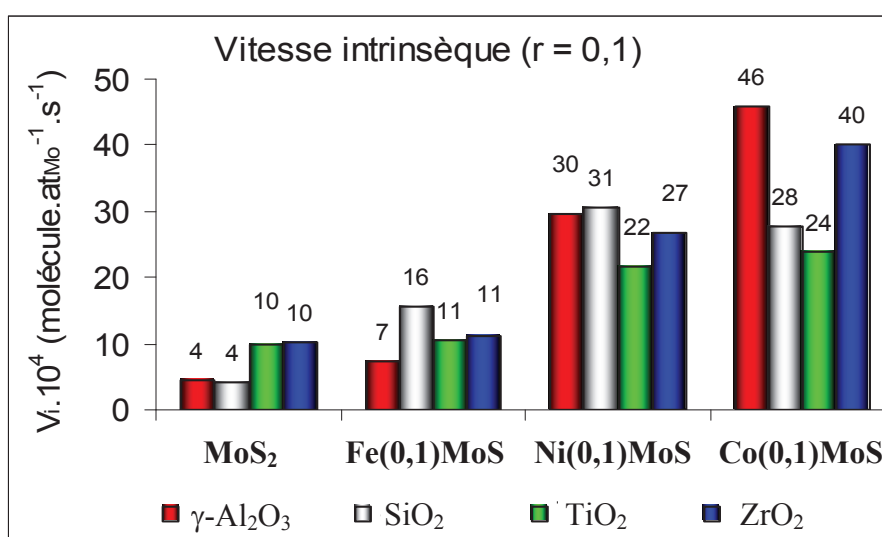


Figure 4-21. Vitesses intrinsèques en HDS du thiophène à 340°C des catalyseurs non promus et promus par le Fe, le Ni et le Co

Nous retiendrons donc que avec une faible teneur en promoteur ($M/(M+Mo) = 0.1$), les solides les plus performants sont promus par le Co et supportés sur alumine et zircon et les solides promus par le Ni ont tous à peu près la même activité intrinsèque.

III.1.2. Catalyseurs à haute teneur en promoteur, $r = 0,3$

La **figure 4-3** présente les vitesses spécifiques en HDS du thiophène à 340°C obtenues sur les catalyseurs Fe(0,3)MoS, Ni(0,3)MoS et Co(0,3)MoS supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂.

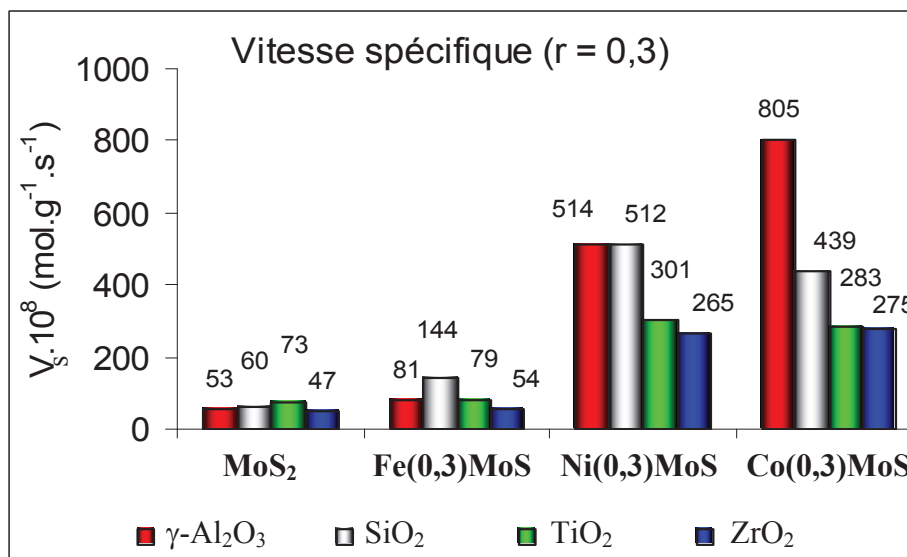


Figure 4-3. Vitesses spécifiques en HDS du thiophène à 340°C des catalyseurs non promus et promus par le Fe, le Ni et le Co

Les vitesses spécifiques mesurées avec les catalyseurs promus à haute teneur en promoteur permettent d'obtenir des vitesses plus élevées que les systèmes précédents avec $r = 0,1$, excepté pour le système FeMoS supporté sur silice. De tous les systèmes, le catalyseur le plus performant par unité de masse est le Co(0,3)MoS sur alumine. Pour les catalyseurs promus avec le Ni, l'alumine et la silice permettent d'atteindre les meilleures vitesses spécifiques.

Les vitesses intrinsèques de ces catalyseurs sont illustrées en **figure 4-4**. Contrairement au cas des faibles teneurs en promoteur, nous observons pour les catalyseurs promus par le nickel que le catalyseur Ni(0,3)MoS/TiO₂ présente une vitesse intrinsèque aussi grande que celle du catalyseur Ni(0,3)MoS/ γ -Al₂O₃. Il est surtout intéressant de noter que la vitesse la plus élevée pour les systèmes au Ni a été observée pour le catalyseur Ni(0,3)MoS/ZrO₂. L'alumine et la zircone sont également de bons supports pour les systèmes à base de cobalt puisque les meilleures activités intrinsèques mesurées sont celles correspondants au Co(0,3)MoS/Al₂O₃ et Co(0,3)MoS/ZrO₂.

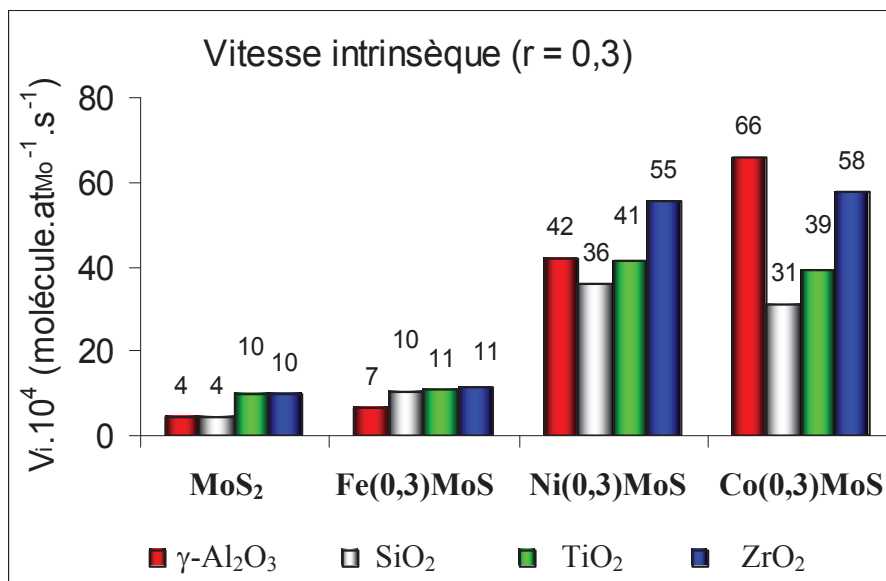


Figure 4-4. Vitesses intrinsèques en HDS du thiophène à 340°C des catalyseurs non promus et promus par le Fe, le Ni et le Co

Avec une proportion plus élevée de promoteur, nous obtenons donc les meilleurs activités par atome de Mo avec le Co et le Ni sur les supports alumine et zircone.

III.1.3. Effet de synergie

Le tableau 4-4 reporte les facteurs de synergie obtenus par l'ajout des promoteurs Fe, Ni et Co et calculés selon $\text{activité(promu)}/\text{activité(non promu)}$. Nous constatons que les valeurs de facteurs de synergie obtenues pour les catalyseurs Fe(0,1)MoS et Fe(0,3)MoS supportés sur TiO_2 et ZrO_2 sont environ égales à 1. Cela reflète un effet de synergie quasi-nul entre le fer et le molybdène pour les sulfures de molybdène supportés sur TiO_2 ou ZrO_2 . Par contre, les valeurs de synergie pour les catalyseurs Fe(0,1)MoS et Fe(0,3)MoS supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et SiO_2 sont supérieures à 1 et indiquent un effet de promotion positif pour ces systèmes notamment pour la silice ($F_s = 4$). Nous avons aussi constaté que sur SiO_2 , un rapport Fe/(Fe+Mo) plus faible donne un effet de synergie plus élevé. La conclusion pour le fer est qu'un effet de synergie peut être obtenu par la promotion de MoS_2 par le fer mais seulement sur un support de type silice. En sachant que le support SiO_2 a une très faible interaction avec les phases sulfures de molybdène et de fer, cette conclusion est en accord avec la littérature où la promotion de MoS_2 par le fer a été observé pour les catalyseurs FeMo massique [1] et FeMo/C [2].

Dans les cas des promoteurs Ni et Co, toutes les valeurs de synergie sont supérieures à 1, indiquant des effets de promotion positifs pour tous les catalyseurs. La synergie obtenue

augmente selon l'ordre $\text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2 < \text{SiO}_2 < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nous avons trouvé ici la meilleure synergie (15) pour le $\text{Co}(0,3)\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Par contre, nous constatons que le support TiO_2 génère les synergies les plus faibles par rapport aux autres supports avec les promoteurs Ni et Co. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [3-5].

Catalyseurs	Facteur de synergie (Fs)
$\text{Fe}(0,1)\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2
$\text{Fe}(0,1)\text{MoS}/\text{SiO}_2$	4
$\text{Fe}(0,1)\text{MoS}/\text{TiO}_2$	1
$\text{Fe}(0,1)\text{MoS}/\text{ZrO}_2$	1
$\text{Fe}(0,3)\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2
$\text{Fe}(0,3)\text{MoS}/\text{SiO}_2$	3
$\text{Fe}(0,3)\text{MoS}/\text{TiO}_2$	1
$\text{Fe}(0,3)\text{MoS}/\text{ZrO}_2$	1
$\text{Ni}(0,1)\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8
$\text{Ni}(0,1)\text{MoS}/\text{SiO}_2$	7
$\text{Ni}(0,1)\text{MoS}/\text{TiO}_2$	2
$\text{Ni}(0,1)\text{MoS}/\text{ZrO}_2$	3
$\text{Ni}(0,3)\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10
$\text{Ni}(0,3)\text{MoS}/\text{SiO}_2$	9
$\text{Ni}(0,3)\text{MoS}/\text{TiO}_2$	4
$\text{Ni}(0,3)\text{MoS}/\text{ZrO}_2$	6
$\text{Co}(0,1)\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	11
$\text{Co}(0,1)\text{MoS}/\text{SiO}_2$	6
$\text{Co}(0,1)\text{MoS}/\text{TiO}_2$	2
$\text{Co}(0,1)\text{MoS}/\text{ZrO}_2$	4
$\text{Co}(0,3)\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15
$\text{Co}(0,3)\text{MoS}/\text{SiO}_2$	7
$\text{Co}(0,3)\text{MoS}/\text{TiO}_2$	4
$\text{Co}(0,3)\text{MoS}/\text{ZrO}_2$	6

Tableau 4-4. Facteurs de synergie obtenus pour les catalyseurs promus

En comparant les facteurs de synergie obtenus avec le Ni avec $r = 0,1$ et $r = 0,3$, nous observons que l'augmentation de la teneur en Ni influe plus grandement sur l'oxyde de titane et la zircone car les facteurs de synergie doublent alors que sur silice et alumine ils augmentent un peu moins. Il en est de même pour le promoteur cobalt. Sur la silice par ailleurs, nous avons précédemment constaté que la teneur expérimentale en Ni et Co pour $r=0,3$ était plus faible que sur les autres supports.

III.1.4. Sélectivité en HDS du thiophène

Nous avons vu que le support avait une influence importante sur l'activité catalytique en HDS du thiophène des catalyseurs non promus. Nous reportons dans le **tableau 4-5** les sélectivités en produits d'hydrogénation (THT), et de désulfuration (butène, butane) des catalyseurs promus FeMoS, NiMoS et CoMoS. La comparaison a été réalisée à des conversions de thiophène les plus proches possibles.

Catalyseur	Conversion (%)	Butane	Butène	THT	Butène/Butane
MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	1,8	6,5	80,6	0,0	12,4
MoS ₂ /SiO ₂	1,9	4,9	75,2	7,8	15,5
MoS ₂ /TiO ₂	3,2	8,9	68,3	16,9	7,6
MoS ₂ /ZrO ₂	1,8	7,7	70,0	14,3	9,0
Fe(0,1)MoS/γ-Al ₂ O ₃	3,5	4,3	92,2	0,0	21,4
Fe(0,1)MoS/SiO ₂	7,2	3,4	93,5	0,4	27,1
Fe(0,1)MoS/TiO ₂	3,0	7,8	77,3	9,6	10,0
Fe(0,1)MoS/ZrO ₂	1,8	6,6	79,7	7,2	12,1
Fe(0,3)MoS/γ-Al ₂ O ₃	3,3	4,6	90,8	0,0	19,9
Fe(0,3)MoS/SiO ₂	6,5	3,8	93,5	0,0	24,9
Fe(0,3)MoS/TiO ₂	3,0	7,9	79,5	7,2	10,1
Fe(0,3)MoS/ZrO ₂	2,3	5,1	58,5	5,3	11,5
Ni(0,1)MoS/γ-Al ₂ O ₃	11,4	8,9	89,9	0,0	10,0
Ni(0,1)MoS/SiO ₂	13,7	7,3	91,6	0,0	12,5
Ni(0,1)MoS/TiO ₂	5,8	5,1	92,0	0,9	17,9
Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	5,1	6,7	90,5	0,5	13,5
Ni(0,3)MoS/γ-Al ₂ O ₃	23,6	11,2	87,6	0,1	7,9
Ni(0,3)MoS/SiO ₂	21,1	6,4	92,3	0,0	14,5
Ni(0,3)MoS/TiO ₂	14,2	4,9	93,9	0,0	19,0
Ni(0,3)MoS/ZrO ₂	10,5	5,2	93,5	0,0	17,8
Co(0,1)MoS/γ-Al ₂ O ₃	15,1	5,4	92,4	0,9	17,0
Co(0,1)MoS/SiO ₂	6,5	3,0	92,9	2,3	31,0
Co(0,1)MoS/TiO ₂	4,7	9,3	82,4	6,1	8,9
Co(0,1)MoS/ZrO ₂	5,3	5,9	87,8	3,9	14,9
Co(0,3)MoS/γ-Al ₂ O ₃	18,5	4,1	94,7	0,5	23,0
Co(0,3)MoS/SiO ₂	5,6	1,6	94,6	1,7	59,3
Co(0,3)MoS/TiO ₂	7,0	3,5	92,3	2,3	26,1
Co(0,3)MoS/ZrO ₂	6,5	3,5	93,1	1,8	26,8

Tableau 4-5. Distribution des produits en hydrodésulfuration du thiophène à 300°C.

Nous pouvons constater que la sélectivité en THT des catalyseurs promus diminue nettement par rapport aux catalyseurs non promus. De plus, cette diminution est plus prononcée pour les catalyseurs promus avec de hautes teneurs en promoteur que pour les catalyseurs promus avec de plus faibles teneurs en promoteur. On pourrait donc déduire que l'ajout du promoteur Fe ou Ni ou Co au sulfure de molybdène supporté permet de favoriser la voie de désulfuration directe du thiophène. Le renforcement de la voie DDS a été expliqué par l'effet électronique du promoteur. En effet, l'affaiblissement de la liaison covalente métal-soufre qui se traduit par une plus grande densité d'électrons sur l'atome de soufre dans la phase CoMoS, jouerait un rôle majeur dans l'augmentation de la vitesse de coupure de la liaison C-S.

III.2. HDS du 4,6-DMDBT

La mise en œuvre de cette réaction nous permet d'une part de comparer les vitesses initiales de disparition du 4,6-DMDBT pour les différents catalyseurs et d'autre part de mettre en évidence des différences de sélectivité entre les deux voies réactionnelles de transformation de cette molécule : la voie de désulfuration directe (DDS) et la voie d'hydrogénation (HYD). Ces résultats seront ensuite comparés à ceux obtenus pour l'HDS du thiophène.

L'hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT a été effectuée dans un réacteur fermé agité de 300 cm³ (modèle PARR), à la pression totale de 50 bars, et à 340°C. Les catalyseurs utilisés dans ces mesures sont les catalyseurs promus à haute teneur en promoteur ($r = 0,3$). Ils sont resulfurés à 400°C pendant deux heures sous 15% H_2S-H_2 avant chaque test.

III.2.1. Catalyseurs promus par le fer

La figure 4-5 (A et B) présente les vitesses spécifiques et les vitesses intrinsèques initiales obtenues pour les catalyseurs FeMoS supportés sur $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 . Pour la comparaison nous avons également reporté celles obtenues avec les catalyseurs non promus.

De manière générale, les vitesses initiales mesurées avec les catalyseurs de type FeMo sont faibles comme celles observées dans le cas de l'HDS du thiophène. Cependant, nous pouvons remarquer un classement différent de celui observé en HDS du thiophène. Le système FeMoS/ TiO_2 apparaît dans ce cas plus performant que les autres catalyseurs. De plus, nous obtenons le seul petit effet de synergie pour cette réaction avec le support zircone alors que nous n'obtenons aucun effet de synergie avec le support silice.

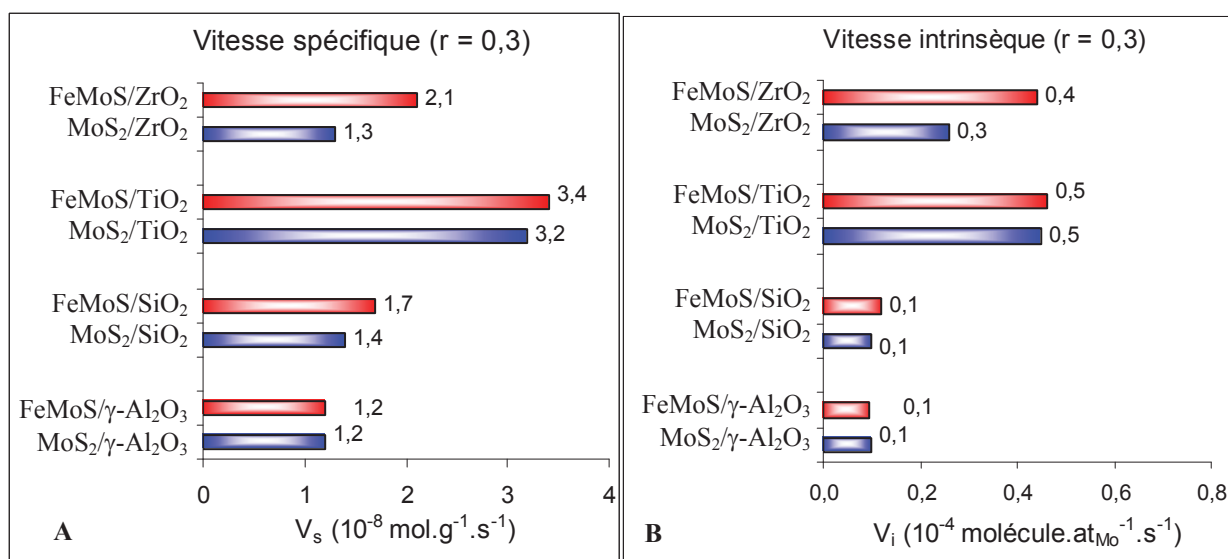


Figure 4-5. Activités catalytiques en HDS du 4,6-DMDBT des catalyseurs FeMoS supportés

III.2.2. Catalyseurs promus par le nickel

La figure 4-6 (A et B) présente les vitesses spécifiques initiales et les vitesses intrinsèques initiales des catalyseurs NiMoS supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂ en comparaison avec celles obtenues pour les catalyseurs non promus.

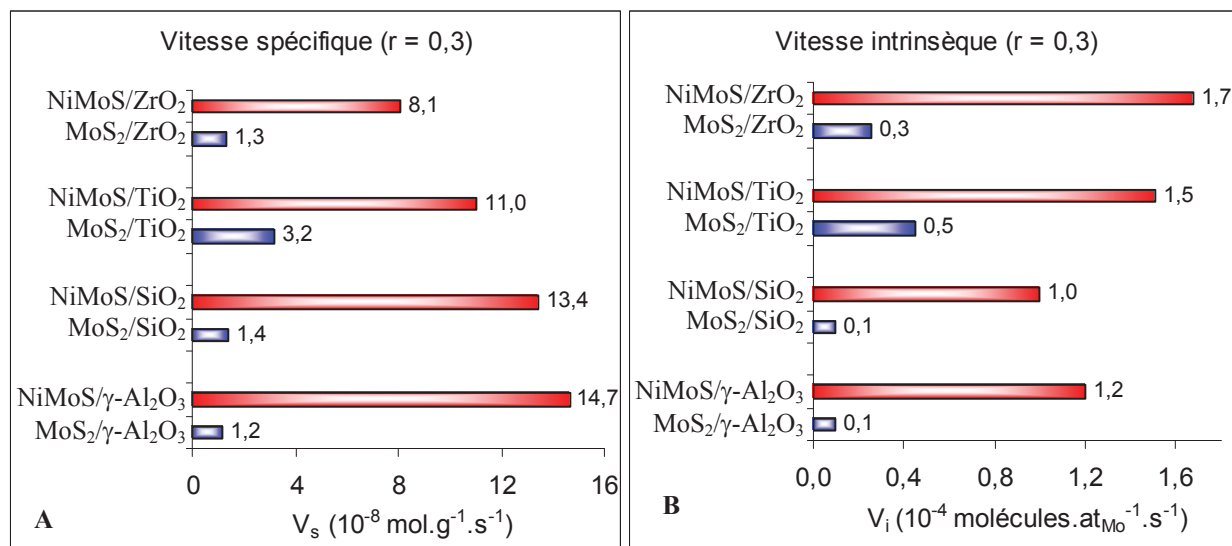


Figure 4-6. Activités catalytiques en HDS du 4,6-DMDBT des catalyseurs NiMoS supportés

La figure 4-6.A montre que les vitesses initiales spécifiques obtenues pour les catalyseurs NiMoS supportés augmentent selon l'ordre : ZrO₂ < TiO₂ < SiO₂ < γ -Al₂O₃. Lorsque l'on ramène ces valeurs à des vitesses intrinsèques, nous observons clairement que les systèmes sur

TiO₂ et ZrO₂, sont plus performants que ceux sur γ -Al₂O₃ et SiO₂ pour l'HDS du 4,6-DMDBT alors que pour l'HDS du thiophène le système supporté sur alumine était le plus performant.

III.2.3. Catalyseurs promus par le cobalt

La figure 4-7. (A et B) présente les vitesses spécifiques et les vitesses intrinsèques initiales obtenues pour les catalyseurs CoMo supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂ en comparaison avec celles des catalyseurs non promus.

Comme dans le cas du promoteur Ni, le système CoMoS/ZrO₂ permet d'atteindre la vitesse intrinsèque initiale la plus élevée. Les catalyseurs promus par le Co et supportés sur TiO₂ et γ -Al₂O₃ conduisent à des activités intrinsèques élevées et comparables.

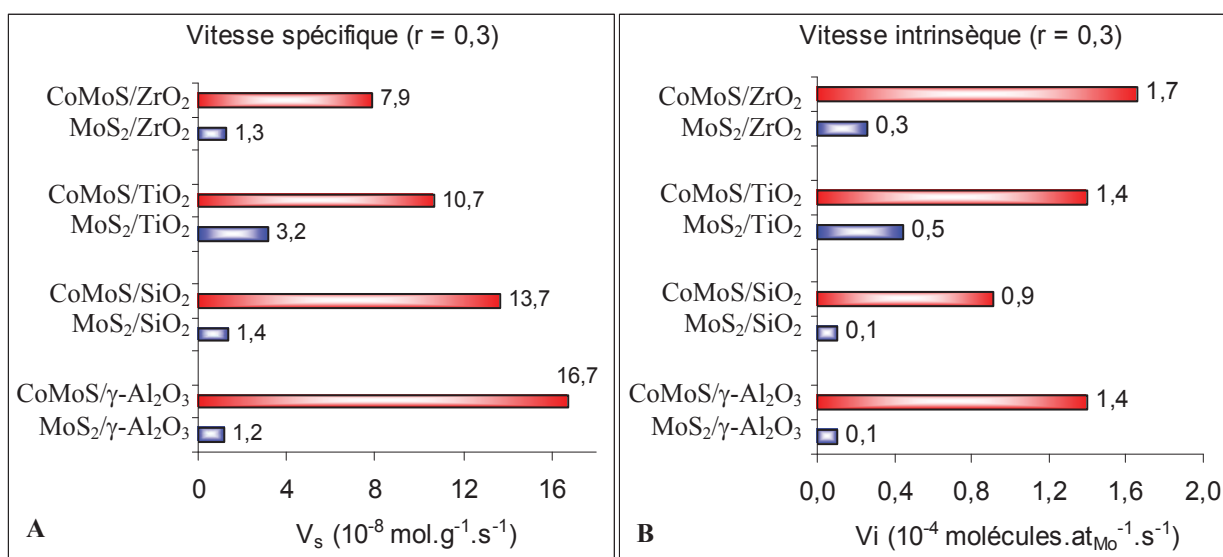


Figure 4-7. Activités catalytiques en HDS du 4,6-DMDBT des catalyseurs CoMoS supportés

III.2.4. Effet de synergie

Le tableau 4-6 reporte les facteurs de synergie obtenus pour les catalyseurs promus. Nous constatons que pour les systèmes FeMoS supportés, les facteurs de synergie obtenus en HDS du 4,6-DMDBT sont encore plus faibles que pour l'HDS du thiophène. Ces valeurs proches de 1 ne démontrent pas un réel effet de promotion.

Catalyseurs	Facteur de synergie (Fs)
FeMoS/ γ -Al ₂ O ₃	1,0
FeMoS/SiO ₂	1,2
FeMoS/TiO ₂	1,0
FeMoS/ZrO ₂	1,6
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃	12
NiMoS/SiO ₂	10
NiMoS/TiO ₂	3
NiMo/ZrO ₂	6
CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃	14
CoMoS/SiO ₂	10
CoMoS/TiO ₂	3
CoMoS/ZrO ₂	6

Tableau 4-6. Facteurs de synergie obtenus pour les catalyseurs promus

Par contre, pour les systèmes NiMoS supportés, les facteurs de synergie sont très élevés. Les valeurs obtenues sont aussi élevées que celles obtenues dans le cas de l'HDS du thiophène. Cela signifie que les catalyseurs NiMoS supportés préparés par la méthode « acac » sont très actifs pour l'HDS des composés normalement réfractaires à l'HDS.

Il en est de même pour les catalyseurs promus par le Co et comme dans le cas de l'HDS du thiophène, nous remarquons que l'effet de synergie est un peu plus élevé lorsque l'on effectue la promotion par le Co que par le Ni sur le support γ -Al₂O₃. Par contre pour les autres supports, les valeurs de synergie sont identiques avec le Co ou le Ni. Cela montre qu'il y a très peu de différence entre le cobalt et le nickel pour la promotion des bords S-edge et/ou Mo-edge des catalyseurs supportés. Toutefois on peut se demander si la plus grande synergie obtenue pour les catalyseurs promus par le Co sur alumine provient d'une quantité de bords S-edge plus élevée sur ce support ou d'une plus grande activité des bords S-edge promus par le Co sur alumine.

III.2.5. Sélectivité en HDS du 4,6-DMDBT

Le **tableau 4-7** présente le rapport des produits de désulfuration directe, DDS (DMBP) et des produits d'hydrogénation, HYD (DMHHDBT, DMCHB, DMBCH) à 10% de conversion totale.

Sélectivité à 10% de conversion totale	DDS/HYD
Catalyseurs non promus	
MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	0,44
MoS ₂ /SiO ₂	0,14
MoS ₂ /TiO ₂	0,15
MoS ₂ /ZrO ₂	0,19
Catalyseurs promus par le fer	
FeMoS/γ-Al ₂ O ₃	0,52
FeMoS/SiO ₂	0,71
FeMoS/TiO ₂	0,29
FeMoS/ZrO ₂	0,24
Catalyseurs promus par le cobalt	
CoMoS/γ-Al ₂ O ₃	1,66
CoMoS/SiO ₂	0,83
CoMoS/TiO ₂	1,07
CoMoS/ZrO ₂	0,70
Catalyseurs promus par le nickel	
NiMoS/γ-Al ₂ O ₃	0,88
NiMoS/SiO ₂	0,38
NiMoS/TiO ₂	0,49
NiMoS/ZrO ₂	0,58

Tableau 4-7. Sélectivité des produits en hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT à 340°C.

Nous remarquons que les rapports DDS/HYD augmentent après l'ajout des différents promoteurs. Dans le cas du Fe, on remarque notamment une forte augmentation du rapport DDS/HYD lors de la promotion par le fer du MoS₂ sur silice. Les catalyseurs promus par le cobalt sont ceux qui permettent d'obtenir les rapports DDS/HYD les plus élevés. Cela signifie donc que l'ajout de métal promoteur (Fe, Ni ou Co) permet d'augmenter le caractère hydrogénolysant (DDS) des catalyseurs. D'autre part, nous pouvons également constater que les catalyseurs promus et non promus supportés sur γ-Al₂O₃ favorisent plus la voie DDS par rapport à la voie HYD que les autres supports.

IV. Caractérisation des catalyseurs par SPX

Dans cette partie, nous avons choisi d'entreprendre une caractérisation poussée des catalyseurs promus avec une teneur en promoteur correspondant à $r = 0,3$. Pour simplifier, dans les paragraphes suivants, nous les avons nommés NiMoS, CoMoS et FeMoS supportés.

IV.1. Caractérisation des catalyseurs NiMoS supportés par SPX

Comme dans le cas des catalyseurs non promus, les spectres SPX des catalyseurs NiMoS supportés fraîchement sulfurés et transférés sous argon ont été enregistrés. Les décompositions des spectres du Mo 3d, S 2p et Ni 2p ont été réalisées afin de déterminer les contributions spectrales de chacune des phases détectées (phase oxyde, sulfure ou oxysulfure).

Le **tableau 4-8** présente les énergies de liaison, les pourcentages atomiques des éléments présents dans les catalyseurs promus par le nickel et supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂. L'énergie de liaison de C 1s (284,6 eV) a été prise comme référence pour calibrer les spectres enregistrés.

	NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃		NiMoS/SiO ₂		NiMoS/TiO ₂		NiMoS/ZrO ₂	
	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.
C 1s - Réf.	284,6	8,2	284,6	5,4	284,6	17,7	284,6	17,4
O 1s	531,5	61,9	532,8	70,4	530,3	51,1	530,0	56,0
Mo 3d	228,8	1,8	228,9	0,8	229,0	2,3	229,0	2,2
Ni 2p	853,5	1,4	853,5	0,4	853,9	1,9	854,0	1,5
S 2p	161,9	3,4	161,8	1,2	161,9	5,4	161,9	4,7
Al 2p	74,6	23,3						
Si 2p			103,5	21,8				
Ti 2p					459,1	21,6		
Zr 3d							182,2	18,2

Tableau 4-8. Energies de liaison et pourcentages atomiques des catalyseurs NiMoS supportés

Les énergies de liaisons de Mo 3d et de Ni 2p varient très peu d'un support à l'autre, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'effet électronique du support ou bien que l'SPX n'est pas une technique assez sensible pour le mettre en évidence. Les rapports S/Mo calculés pour les quatre catalyseurs sont égaux à 2 environ. Cela nous indique que les catalyseurs sont bien sulfurés. D'autre part, les rapports atomiques Ni/(Ni+Mo) calculés à partir des analyses SPX sont bien supérieurs à ceux calculés par analyse chimique (ICP) et nous permettent de constater que le nickel est bien dispersé à la surface des supports (**tableau 4-9**).

Rapport atomique	S/Mo SPX	S/(Ni+Mo) SPX	Ni/(Ni+Mo) SPX	Ni/(Ni+Mo) Analyse
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃	1,9	1,1	0,44	0,25
NiMoS/SiO ₂	2,0	1,2	0,33	0,13
NiMoS/TiO ₂	2,3	1,3	0,45	0,27
NiMoS/ZrO ₂	2,1	1,3	0,41	0,21

Tableau 4-9. Rapports atomiques des différents éléments

IV.1.1. Décomposition des spectres de Mo3d et quantification des espèces de Mo

La décomposition des spectres de Mo3d des catalyseurs NiMoS supportés a été présentée dans le chapitre 2. En respectant les contraintes sur les énergies de liaison, la largeur à mi-hauteur et la surface des différents doublets associés à chaque espèce, nous avons décomposé les spectres Mo 3d de ces catalyseurs et les résultats sont donnés dans la **figure 4-8** et le **tableau 4-10**.

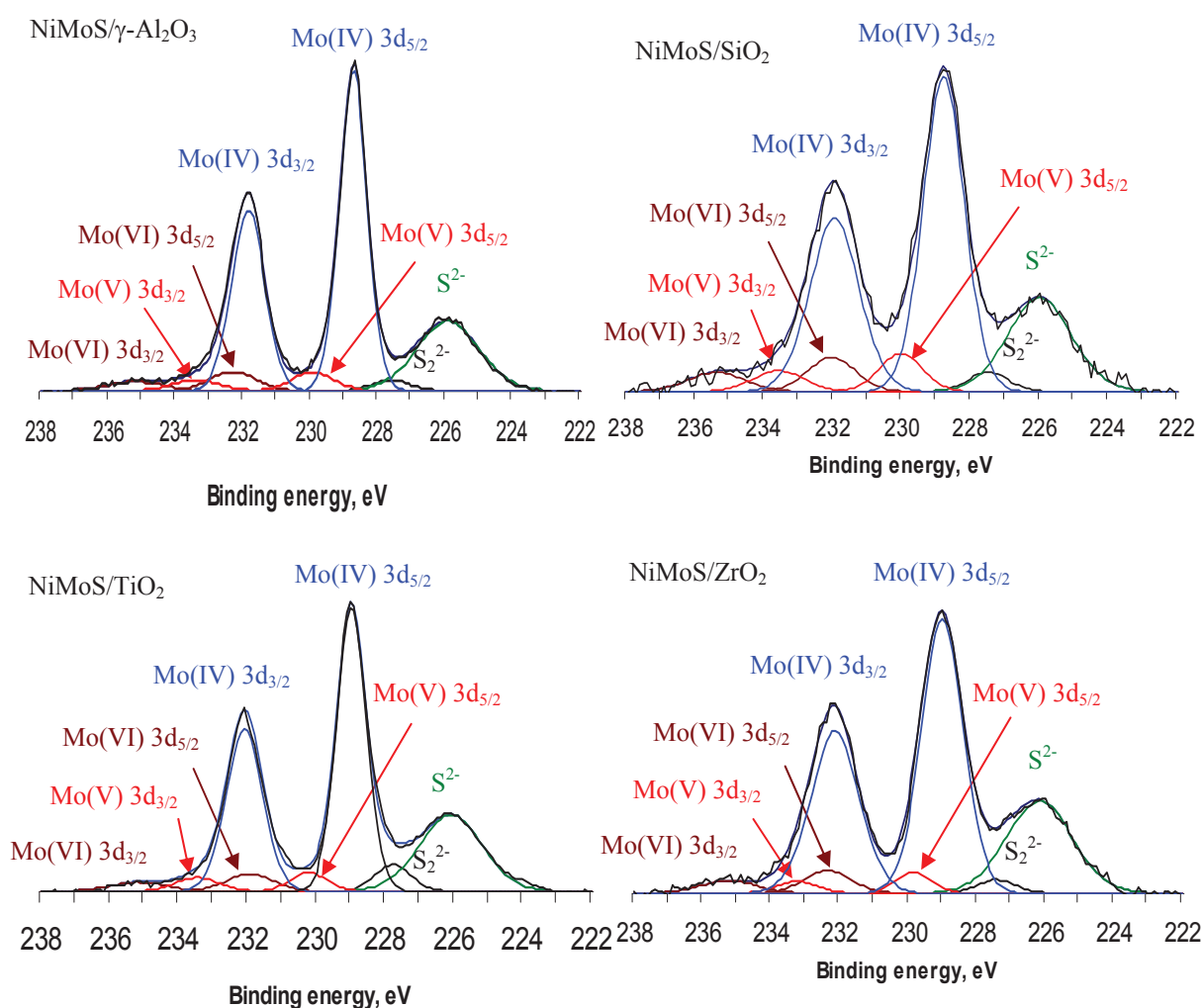


Figure 4-8. Décomposition des spectres Mo3d des catalyseurs NiMoS supportés

	Mo IV		Mo V		Mo VI		S2s	
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	S ²⁻	S ₂ ²⁻
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃								
BE, eV	228,8 (E ₁)	E ₁ + 3,1	230,0 (E ₂)	E ₂ + 3,5	232,4 (E ₃)	E ₃ + 3,3	226,0	227,6
Area, CPS	5580,7 (A ₁)	A ₁ / 1,5	521,7 (A ₂)	A ₂ / 1,5	583,1 (A ₃)	A ₃ / 1,5	2768	271,1
FWHM, eV	0,94 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,44 (F ₂)	F ₂ x 1,2	1,6 (F ₃)	F ₃ x 1,2	2,10	1,35
NiMoS/SiO ₂								
BE, eV	228,8 (E ₁)	E ₁ + 3,2	230,0 (E ₂)	E ₂ + 3,4	232,2 (E ₃)	E ₃ + 3,0	226,0	227,4
Area, CPS	2502,3 (A ₁)	A ₁ / 1,5	307,1 (A ₂)	A ₂ / 1,5	323,8 (A ₃)	A ₃ / 1,5	2277,1	301,9
FWHM, eV	1,37 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,44 (F ₂)	F ₂ x 1,2	1,6 (F ₃)	F ₃ x 1,2	2,14	1,35
NiMoS/TiO ₂								
BE, eV	229,0 (E ₁)	E ₁ + 3,1	230,2 (E ₂)	E ₂ + 3,2	231,9 (E ₃)	E ₃ + 3,2	226,1	227,8
Area, CPS	6154,1 (A ₁)	A ₁ / 1,5	521,4 (A ₂)	A ₂ / 1,5	600,7 (A ₃)	A ₃ / 1,5	3518,8	708,8
FWHM, eV	0,99 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,25 (F ₂)	F ₂ x 1,2	1,6 (F ₃)	F ₃ x 1,2	2,10	1,20
NiMoS/ZrO ₂								
BE, eV	229,0 (E ₁)	E ₁ + 3,1	229,8 (E ₂)	E ₂ + 3,4	232,3 (E ₃)	E ₃ + 3,0	226,1	227,4
Area, CPS	6580,6 (A ₁)	A ₁ / 1,5	451,7 (A ₂)	A ₂ / 1,5	650,5 (A ₃)	A ₃ / 1,5	3557,6	323,3
FWHM, eV	1,39 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,20 (F ₂)	F ₂ x 1,2	1,6 (F ₃)	F ₃ x 1,2	2,20	1,30

Tableau 4-10. Paramètres SPX des différentes contributions de Mo3d obtenues pour les catalyseurs NiMoS supportés

Ces paramètres de décomposition nous permettent d’obtenir les teneurs relatives des différentes espèces du Mo (Mo^{IV}, Mo^V et Mo^{VI}) pour chaque système catalytique, valeurs qui sont reportées dans le **tableau 4-11**.

Catalyseur	Mo ^{IV} (phase sulfure)		Mo ^V (phase oxysulfure)		Mo ^{VI} (phase oxyde)	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃	228,8	83,9	230,0	7,8	232,4	8,3
NiMoS/SiO ₂	228,8	79,8	230,0	9,8	232,2	10,4
NiMoS/TiO ₂	229,0	84,1	230,4	7,8	232,0	8,1
NiMoS/ZrO ₂	229,0	85,9	229,9	5,8	232,3	8,3

Tableau 4-11. Teneurs relatives des différentes espèces du Mo (Mo^{IV}, Mo^V et Mo^{VI}) présentes dans les catalyseurs étudiés

Les résultats obtenus montrent que quel que soit le support, les espèces Mo^{IV} (MoS₂) sont de l’ordre de 80-86 %, celles de Mo^{VI} (MoO_x) résiduel sont de l’ordre de 8-11 % et celles de l’oxysulfure MoS_yO_{x-y} sont de l’ordre de 5-10 % par rapport au Mo total. Ces faibles variations de teneurs relatives montrent l’absence d’une influence significative du support sur la

distribution des espèces du Mo. Toutefois, nous pouvons remarquer un plus faible pourcentage atomique de la phase sulfure (Mo^{IV}) et des pourcentages atomiques plus élevés pour les phases oxysulfure et oxyde pour le solide NiMoS/SiO₂ par rapport aux autres catalyseurs. Cela indique que le catalyseur NiMoS/SiO₂ est moins bien sulfuré que les catalyseurs NiMoS supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO₂ et ZrO₂. Cette remarque est en accord avec les résultats de Raman qui ont montré la présence de MoO₃ qui ne conduit pas facilement à MoS₂ par sulfuration.

IV.1.2. Décomposition des espèces de nickel

Nous avons utilisé la même décomposition pour la partie $2p_{3/2}$ des spectres du Ni 2p: l'enveloppe du Ni $2p_{3/2}$ est décomposée en une raie principale et deux à quatre raies satellites associées, plus ou moins intenses, selon l'état chimique du nickel. Le nickel peut exister sous forme oxyde NiO_x ou assimilé (Ni^{II}), sulfuré NiS_x (Ni₂S₃, Ni₉S₈, NiS) et sous forme mixte NiMoS. Notre objectif est d'estimer la présence de chacune des espèces du nickel à la surface de nos systèmes catalytiques.

➤ Catalyseur NiMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pour distinguer les différents états du Ni sur la surface du catalyseur, nous avons effectué l'enregistrement des spectres de référence des solides Ni_{acac} et NiS_x supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'échantillon Ni_{acac} supporté est préparé par la méthode d'imprégnation en excès de solvant (méthanol) du précurseur Ni(acac)₂ sur le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La teneur en Ni est équivalente à celle du catalyseur correspondant NiMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'échantillon est ensuite séché sous vide à 110°C nous donnant l'échantillon de référence Ni_{acac} ou Ni^{II} (les espèces Ni^{II}S_x n'étant pas incluses), puis il est sulfuré à 400°C pendant 4h sous 15% H₂S/H₂ pour nous donner l'échantillon de référence NiS_x.

Nous avons ensuite enregistré les spectres SPX de ces deux échantillons à l'état acac séché Ni_{acac}/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et à l'état sulfuré NiS_x/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sur la base des informations obtenues avec ces références, nous interpréterons ensuite la nature des différentes phases du nickel (Ni_{acac}, NiS_x, NiMoS) dans notre catalyseur sulfuré NiMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La figure 4-9 présente la décomposition du spectre Ni $2p_{3/2}$ de l'échantillon de référence Ni_{acac}/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Comme nous pouvons le constater, cette figure montre la présence de la

contribution principale Ni 2p_{3/2} et de quatre satellites associés. Par la suite pour plus de lisibilité ces contributions seront notées Ni^(II), Ni^(II) sat1, Ni^(II) sat2, Ni^(II) sat3 et Ni^(II) sat4.

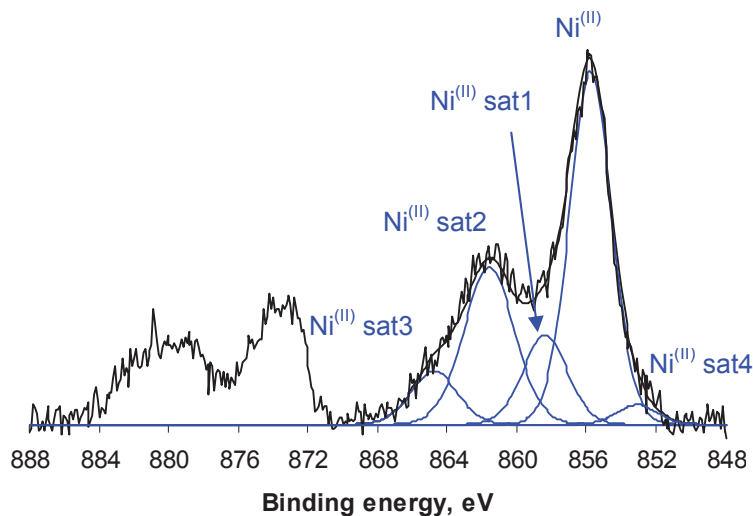


Figure 4-9. Décomposition du spectre Ni2p_{3/2} de la référence Ni_{acac}/γ-Al₂O₃

Le **tableau 4-12** résume les paramètres SPX du pic Ni 2p_{3/2} de l'échantillon Ni_{acac}/γ-Al₂O₃ qui serviront de référence. L'énergie de liaison de Ni^(II) 2p_{3/2} est mesurée à 855,8 eV. Selon la littérature, cette énergie est attribuée à Ni²⁺ à l'état oxyde [6-8]. L'écart des énergies de liaison de cette contribution et de ses satellites est de l'ordre de 2,6 ; 5,9 ; 9,0 et -2,6 eV respectivement.

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
Ni ^(II)	855,8 (E)	2233,3 (A)	2,8
Ni ^(II) sat1	E + 2,6	A x 0,30	2,9
Ni ^(II) sat2	E + 5,9	A x 0,50	3,3
Ni ^(II) sat3	E + 9,0	A x 0,20	3,0
Ni ^(II) sat4	E - 2,6	A x 0,05	2,6

Tableau 4-12. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de Ni_{acac}/γ-Al₂O₃.

Ces satellites ont été définis par leurs paramètres SPX (énergies de liaison, largeurs à mi-hauteur et aire des pics) liés à ceux de la contribution principale Ni^(II) 2p_{3/2}. Ces contraintes de

position, intensité et largeur à mi-hauteur seront utilisées pour décomposer le spectre SPX de $\text{NiS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenu par la sulfuration de $\text{Ni}_{\text{acac}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**Figure 4-10**).

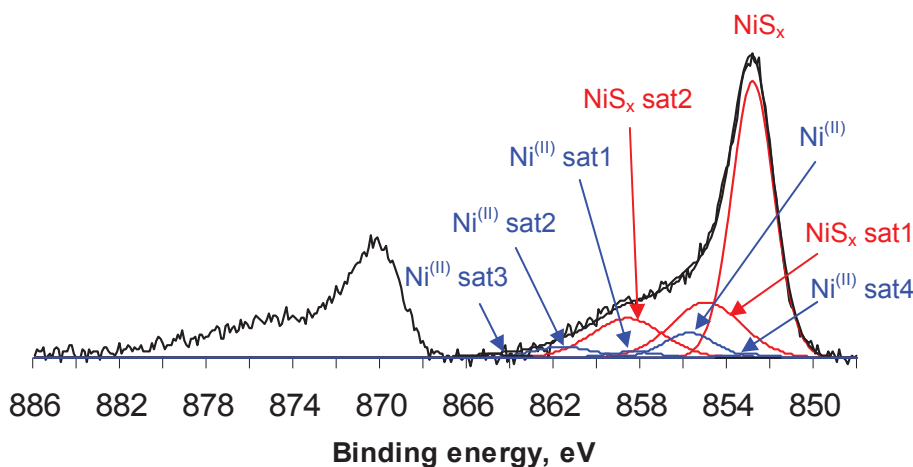


Figure 4-10. Décomposition du spectre $\text{Ni}2p_{3/2}$ de la référence $\text{NiS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les décompositions du $\text{Ni}^{\text{II}} 2p_{3/2}$ sont placées sur le spectre de la référence $\text{NiS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en respectant les contraintes précédentes (**Tableau 4-12**). Afin de combler l'enveloppe spectrale restante on ajoute les contributions correspondant vraisemblablement aux espèces sulfurées du Ni (NiS_x et ses satellites). L'énergie de liaison du pic principal est mesurée à 852,9 eV. Cette valeur d'énergie de liaison, selon la littérature, est caractéristique de NiS_x (Ni_2S_3 et/ou Ni_9S_8 et/ou NiS) [6-8]. Nous avons ensuite placé deux satellites associés à cette phase sulfure qui sont situés respectivement à 855,0 et 858,7 eV. Les contraintes en énergie de liaison, en aire et en largeur à mi-hauteur des différents pics par rapport au pic principal $\text{NiS}_x 2p_{3/2}$ obtenues sont présentées dans le **Tableau 4-13**.

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
NiS_x	852,9 (E)	1432,8 (A)	2,3
$\text{NiS}_x \text{ sat1}$	E + 2,1	A x 0,3	3,8
$\text{NiS}_x \text{ sat2}$	E + 5,8	A x 0,2	3,9

Tableau 4-13. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de $\text{NiS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Les décompositions des spectres SPX des espèces de surface $\text{Ni}_{\text{acac}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nous permettent d'effectuer par la suite la décomposition du spectre obtenu pour le catalyseur $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ainsi, pour exploiter ce spectre, une reconstitution de l'enveloppe

spectrale en utilisant les contributions SPX des espèces de surface $\text{Ni}_{\text{acac}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été réalisée. Dans un premier temps les contributions de $\text{Ni}_{\text{acac}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont positionnées sur le spectre, en respectant leurs paramètres SPX comme décrits précédemment et résumées dans les **Tableau 4-12** et **Tableau 4-13**, respectivement. Une fois les différentes contributions spectrales de ces deux espèces ($\text{Ni}_{\text{acac}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) positionnées, il apparaît nettement qu'elles ne suffisent pas à reconstituer la totalité du spectre Ni2p du catalyseur $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Alors, une troisième contribution mesurée à 853,4 eV et accompagnée de deux satellites est mise en évidence par déduction (**figure 4-11**). Les données SPX caractéristiques de cette phase sont résumées dans le **Tableau 4-14**. La nature de cette phase a été attribuée selon la littérature à une phase mixte de type NiMoS [6-8].

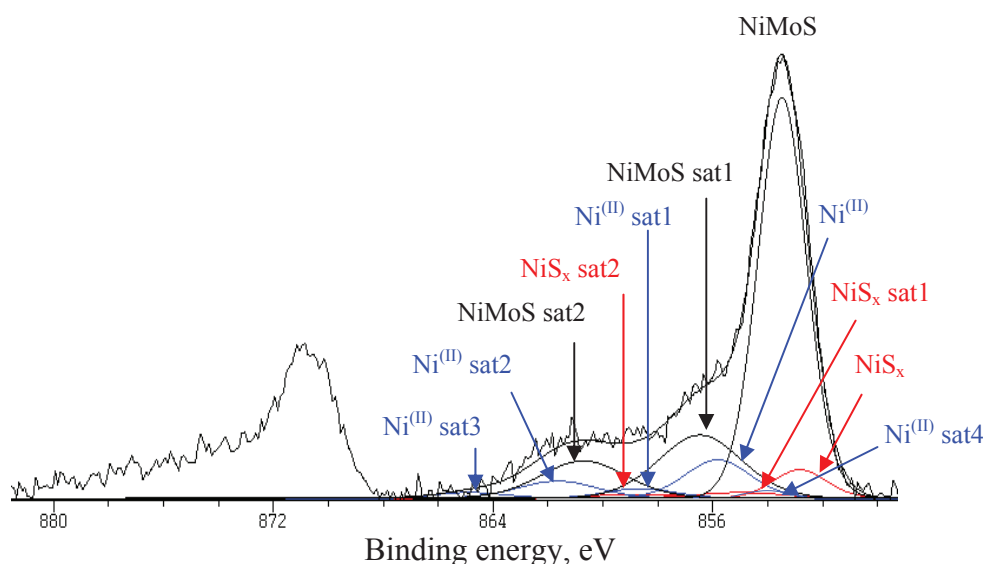


Figure 4-11. Décomposition du spectre $\text{Ni}2p_{3/2}$ du catalyseur $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
NiMoS	853,5 (E)	3369,9 (A)	2,1
NiMoS sat1	E + 3,0	A x 0,3	3,5
NiMoS sat2	E + 7,2	A x 0,2	3,6

Tableau 4-14. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

➤ Catalyseur NiMoS/SiO₂, NiMoS/TiO₂, et NiMoS/ZrO₂

La méthodologie appliquée pour exploiter les spectres Ni 2p_{3/2} des catalyseurs NiMoS/SiO₂, NiMoS/TiO₂, et NiMoS/ZrO₂ est en tous points identique à celle décrite précédemment pour l'exploitation du spectre Ni 2p_{3/2} du catalyseur NiMoS/γ-Al₂O₃. Nous avons préparé pour cela les références Ni_{acac} et NiS_x supportés sur SiO₂, TiO₂ et ZrO₂. La décomposition des spectres Ni 2p_{3/2} de ces références et celles des catalyseurs NiMoS/SiO₂, NiMoS/TiO₂, et NiMoS/ZrO₂ sont données dans les figures 4-12 → 4-17. Les paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de Ni_{acac}, NiS_x et NiMoS supportés sur SiO₂, TiO₂ et ZrO₂ sont donnés dans l'annexe 1 (Tableaux 4-32 → 4-40).

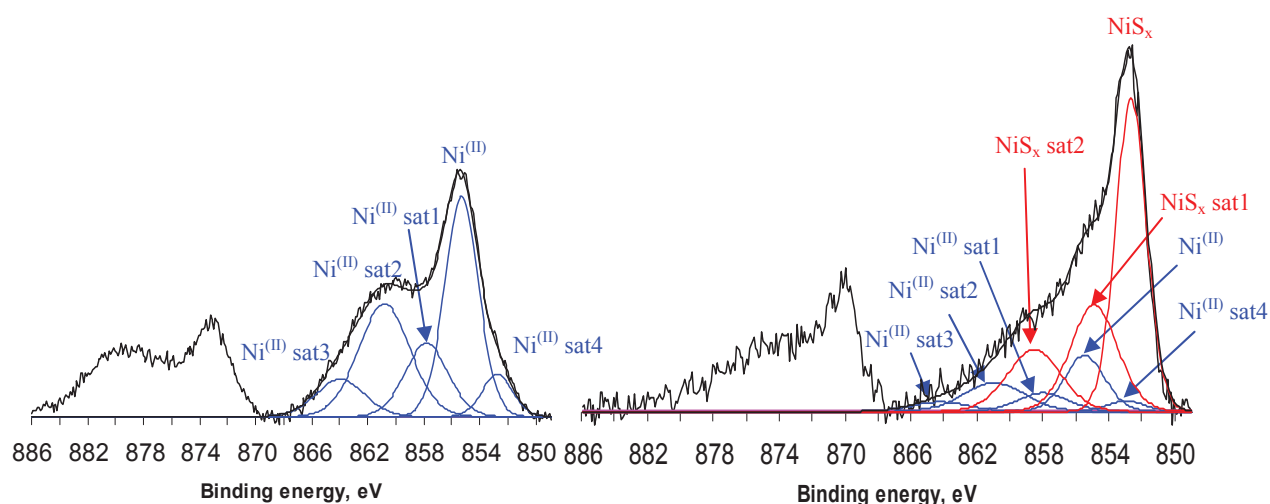


Figure 4-12. Décomposition du spectre Ni2p_{3/2} des références Ni_{acac}/SiO₂ et NiS_x/SiO₂

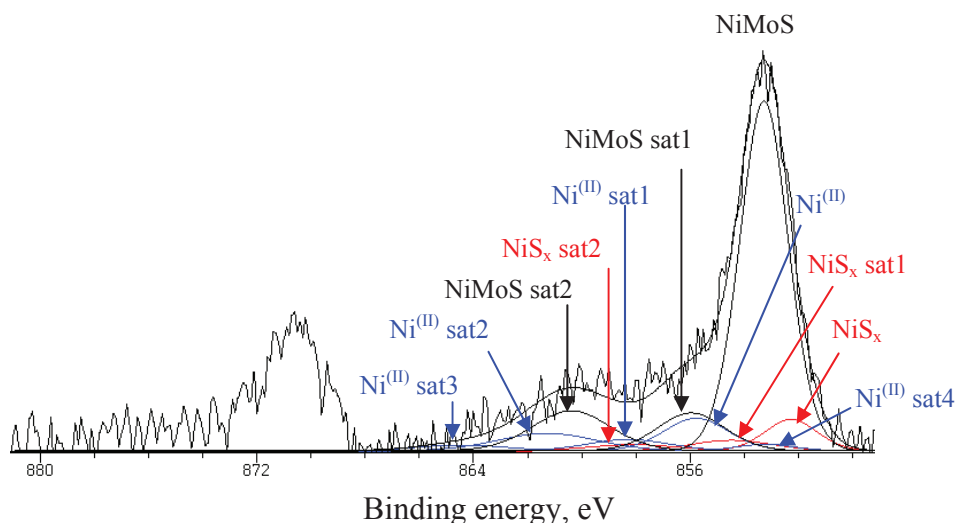


Figure 4-13. Décomposition du spectre Ni2p_{3/2} du catalyseur NiMoS/SiO₂

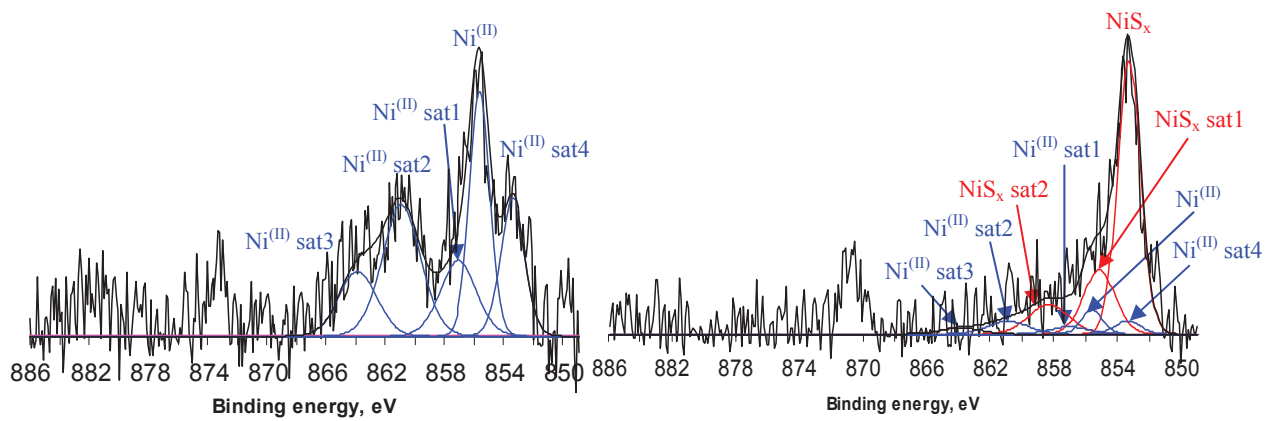


Figure 4-14. Décomposition du spectre Ni2p_{3/2} des références Ni_{acac}/TiO₂ et NiS_x/TiO₂

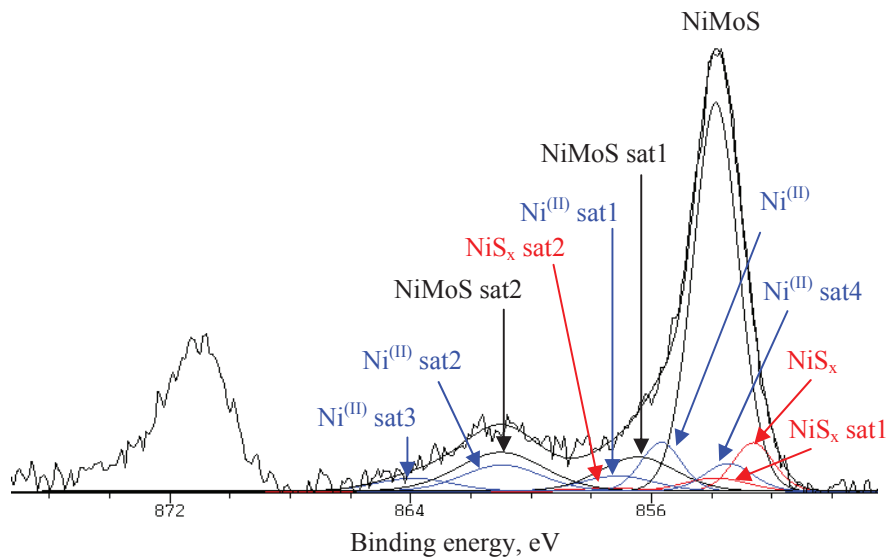


Figure 4-15. Décomposition du spectre Ni2p_{3/2} du catalyseur NiMoS/TiO₂

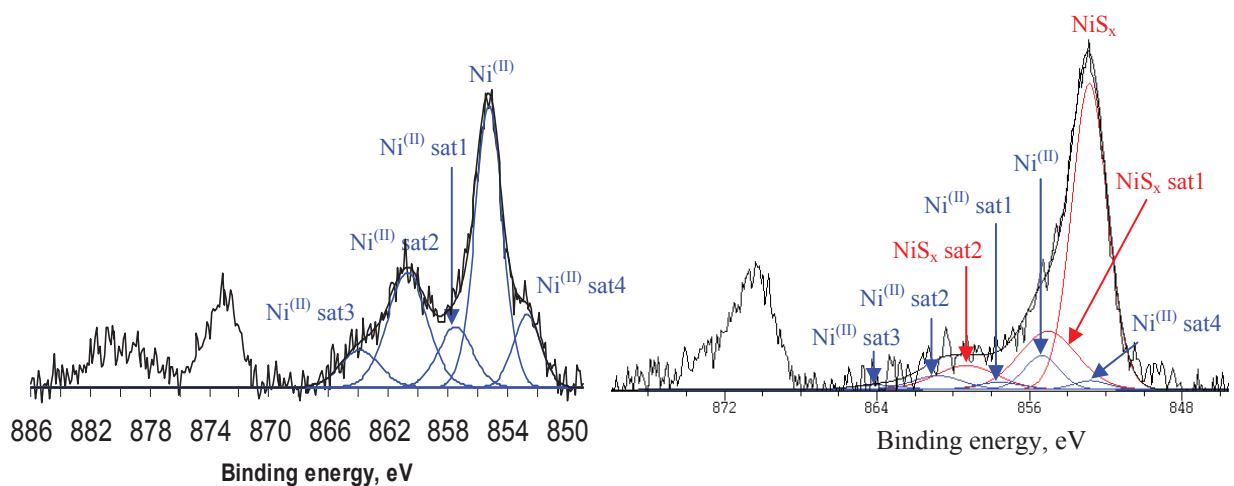


Figure 4-16. Décomposition du spectre Ni2p_{3/2} des références Ni_{acac}/ZrO₂ et NiS_x/ZrO₂

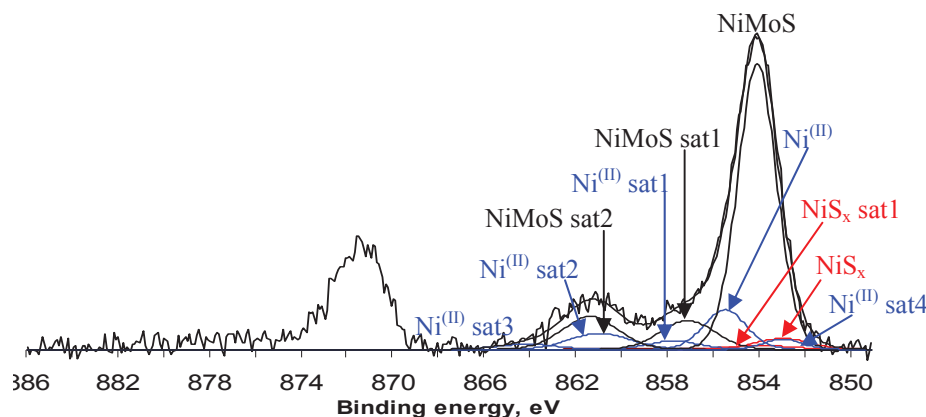


Figure 4-17. Décomposition du spectre $Ni2p_{3/2}$ du catalyseur $NiMoS/ZrO_2$

IV.1.3. Quantification des espèces de nickel

Cette méthodologie de décomposition des spectres SPX du Ni a été appliquée afin d'essayer de quantifier les proportions de chacune des espèces détectées à la surface des catalyseurs. Le **tableau 4-15** présente les teneurs atomiques relatives des espèces du nickel, Ni_{acac} , sulfure de Ni et la phase mixte NiMoS, pour chaque support.

Catalyseur	Phase NiMoS		Phase NiS_x		Phase NiO_x	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
$NiMoS/\gamma-Al_2O_3$	853,5	79,0	852,8	6,9	855,9	14,1
$NiMoS/SiO_2$	853,3	72,0	852,5	12,4	855,7	15,6
$NiMoS/TiO_2$	853,9	69,2	852,9	8,9	855,4	21,9
$NiMoS/ZrO_2$	854,0	75,1	852,9	5,0	855,4	19,9

Tableau 4-15. Teneurs relatives des différentes espèces du Ni (Ni_{acac} , NiS_x et NiMoS) présentes dans les catalyseurs étudiés

Une proportion plus importante de phase NiMoS est obtenue sur Al_2O_3 , où 79 % des atomes de nickel se trouvent engagés au sein de cette phase promue. Une valeur plus faible de 69,2% est obtenue sur TiO_2 , alors que 75,1% des atomes de Ni sont en décoration de la phase NiMoS sur ZrO_2 et 72% sur silice, ce qui représente une proportion élevée au vu de la plus faible teneur relative en MoS_2 sur ce support. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles obtenues dans la littérature (17-40%) [6-8]. Donc, nous confirmons qu'avec cette méthode de préparation des catalyseurs par la « voie acac », nous avons bien formé la phase mixte NiMoS en proportion plus élevée.

IV.1. 4. Décomposition des spectres de S 2p et quantification des espèces de S

La figure 4-18 et le tableau 4-16 présentent la décomposition du spectre S 2p des catalyseurs NiMoS. Nous pouvons constater que, quel que soit le support utilisé, la teneur en S^{2-} (phase NiMoS, MoS_2 et NiS_x) est la plus élevée (69-90%) par rapport à S_2^{2-} . En outre, comme dans le cas des catalyseurs non promus, nous avons observé dans le cas des supports TiO_2 et ZrO_2 deux contributions à 161,0 eV ($S^{2-} 2p_{3/2}$) et 162,0 eV ($S^{2-} 2p_{3/2}$) caractéristiques de TiS_x et ZrS_x [9-12]. Cela nous montre que sous les conditions de sulfuration appliquées, les supports TiO_2 et ZrO_2 ont été sulfurés partiellement. Cependant, le pourcentage atomique de cette espèce est plus faible dans le cas de ZrO_2 (6,5%) que dans le cas de TiO_2 (16,4%).

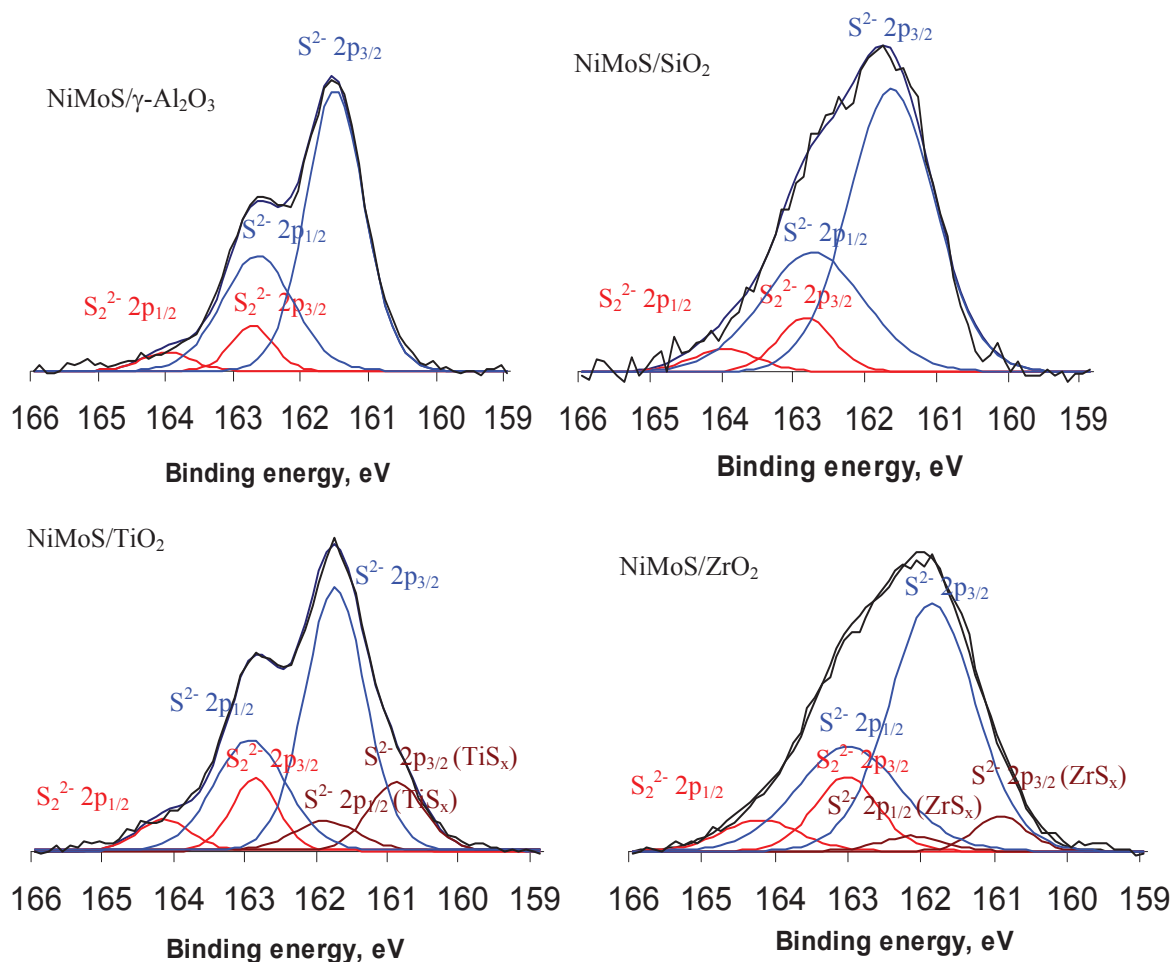


Figure 4-18. Décomposition des spectres S 2p des catalyseurs NiMoS supportés

Catalyseur	S ²⁻ (phase NiMoS, MoS ₂ , NiS _x)		S ₂ ²⁻ (phase MoO _x S _y)		S ²⁻ (phase TiS _x ou ZrS _x)	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃	161,6	89,7	162,8	10,4	-	0
NiMoS/SiO ₂	161,7	88,9	162,9	11,1	-	0
NiMoS/TiO ₂	161,9	69,2	163,0	14,4	161,0	16,4
NiMoS/ZrO ₂	161,9	76,6	163,0	16,9	161,0	6,5

Tableau 4-16. Teneurs relatives des différentes espèces du soufre présentes dans les catalyseurs NiMoS supportés

IV.2. Caractérisation des catalyseurs CoMoS supportés par SPX

Le tableau 4-17 présente les énergies de liaison, les pourcentages atomiques des éléments présents dans les catalyseurs promus par le cobalt et supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂.

	CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃		CoMoS/SiO ₂		CoMoS/TiO ₂		CoMoS/ZrO ₂	
	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.
C 1s - Réf.	284,6	15,8	284,6	4,7	284,6	16,6	284,6	18,8
O 1s	531,3	52,7	532,9	67,2	530,2	18,9	530,2	52,4
Mo 3d	228,8	1,8	228,9	0,9	228,8	3,0	228,7	2,2
Co 2p	778,6	2,6	778,7	0,5	779,0	2,5	778,9	1,7
S 2p	161,7	4,6	161,8	1,4	161,6	7,8	161,6	5,8
Al 2p	74,5	22,5						
Si 2p			103,5	25,3				
Ti 2p					458,9	21,2		
Zr 3d							182,0	19,1

Tableau 4-17. Energies de liaison et pourcentages atomiques des différents éléments des catalyseurs CoMoS supportés

Comme dans le cas des catalyseurs non promus ou promus par le nickel, les énergies de liaison ne permettent pas de détecter un éventuel effet électronique sur les catalyseurs promus par le cobalt. Les rapports atomiques Co/(Co+Mo) présentés dans le tableau 4-18 nous indiquent que ces catalyseurs ont été bien sulfurés excepté pour le CoMoS/SiO₂. On remarque également en comparant les rapports Co/(Co+Mo) mesurés en SPX et en analyse élémentaire que le cobalt semble bien dispersé à la surface des supports.

Rapport atomique	S/Mo SPX	S/(Co+Mo) SPX	Co/(Co+Mo) SPX	Co/(Co+Mo) Analyse
CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃	2,6	1,0	0,59	0,26
CoMoS/SiO ₂	1,6	1,0	0,36	0,16
CoMoS/TiO ₂	2,6	1,4	0,45	0,27
CoMoS/ZrO ₂	2,6	1,5	0,44	0,26

Tableau 4-18. Rapports atomiques des éléments

IV.2.1. Décomposition des spectres Mo 3d et quantification des espèces de Mo

La figure 4-19 et le tableau 4-19 présente la décomposition des spectres Mo 3d des catalyseurs CoMoS supportés. Les paramètres SPX des différentes contributions de Mo3d obtenues pour ces catalyseurs sont donnés dans l'annexe 2 (tableau 4-41).

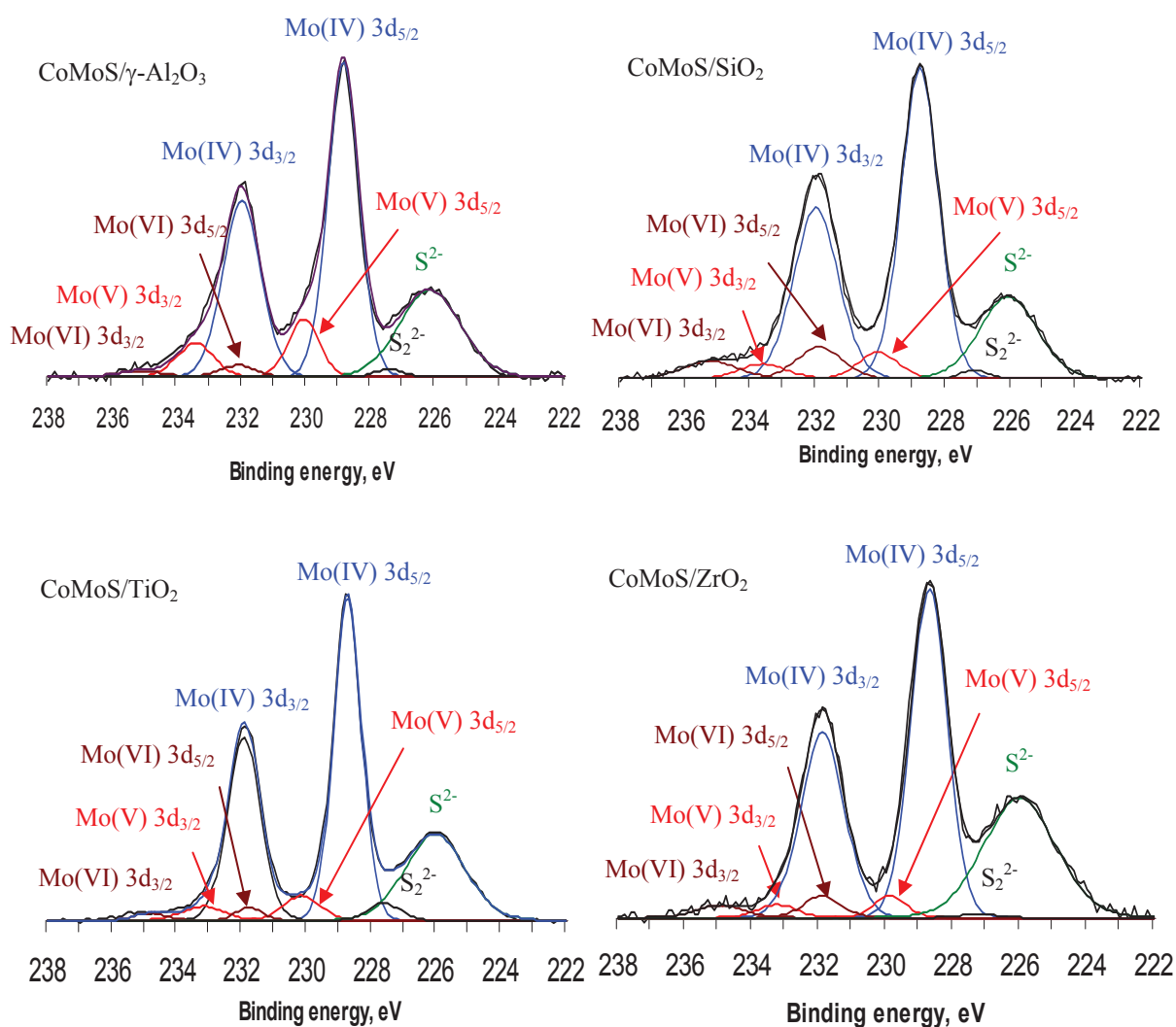


Figure 4-19. Décomposition des spectres Mo3d des catalyseurs CoMoS supportés

Les teneurs relatives des différentes espèces du Mo (Mo^{IV} , Mo^{V} et Mo^{VI}) en fonction de la nature du support sont déterminées par la décomposition des pics Mo 3d des catalyseurs étudiés. Les résultats sont présentés dans le **tableau 4-20**.

On note que quel que soit le support, les teneurs en Mo^{IV} (MoS_2) sont de l'ordre de 81-89 %. Nous notons tout de même une proportion plus importante de phase Mo^{IV} sur les supports TiO_2 et ZrO_2 par rapport à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et SiO_2 . De plus, comme dans le cas des catalyseurs non promus ou promus par le nickel, le catalyseur CoMoS supporté sur SiO_2 présente une proportion plus importante de phase Mo^{VI} (10,3%) ce qui est dû à la présence des espèces MoO_3 sur ce support.

Catalyseur	Mo^{IV} (phase sulfure)		Mo^{V} (phase oxysulfure)		Mo^{VI} (phase oxyde)	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
CoMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	228,8	81,4	230,1	15,0	232,1	3,6
CoMoS/ SiO_2	228,9	82,3	230,0	7,4	231,9	10,3
CoMoS/ TiO_2	228,8	87,8	230,2	8,8	231,8	3,4
CoMoS/ ZrO_2	228,7	88,4	229,9	5,4	231,9	6,2

Tableau 4-19. Teneurs relatives des différentes espèces du Mo (Mo^{IV} , Mo^{V} et Mo^{VI}) présentes dans les catalyseurs étudiés

IV.2.2. Décomposition des spectres de Co 2p

Comme dans le cas du traitement des spectres de Ni $2p_{3/2}$, la décomposition des spectres de Co $2p_{3/2}$ des catalyseurs CoMoS supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 a été précédée par celle des catalyseurs monométalliques Co_{acac} et CoS_x qui ont été préparés par imprégnation du $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suivi d'un séchage et d'une sulfuration sur les mêmes supports. Les décompositions des spectres obtenus pour ces catalyseurs monométalliques de Co^{II} ($\text{Co}(\text{acac})_2$) et sulfure (CoS_x) serviront de références pour le traitement des spectres des catalyseurs promus.

Les figures 4-20 → **4-27** présentent la décomposition des spectres de références Co_{acac} , CoS_x et de CoMoS supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 . Les paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions sont donnés dans l'**annexe 2 (tableaux 4-42** → **4-49)**. Les contributions correspondant au cobalt II non sulfuré seront notées (environnement oxygéné) : $\text{Co}^{\text{(II)}}$, $\text{Co}^{\text{(II) sat1}}$, $\text{Co}^{\text{(II) sat2}}$,; et celles correspondant à la phase sulfure CoS_x , $\text{CoS}_x \text{ sat1}$, $\text{CoS}_x \text{ sat2}$ et enfin nous utiliserons CoMoS , CoMoS sat1 , CoMoS sat2 pour la phase mixte. Selon la littérature, la

contribution CoS_x dont l'énergie de liaison est mesurée à 778,1 eV (le cas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) est caractéristique de Co_9S_8 [13] et la nature de la contribution mesurée à $\approx 778,7$ eV a été attribuée à une phase mixte de type CoMoS [13,14]. On peut remarquer que l'énergie de liaison mesurée pour la contribution principale du Co_{acac} est similaire à l'énergie attribuée à une phase Co oxyde dans la littérature.

➤ **Catalyseur CoMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

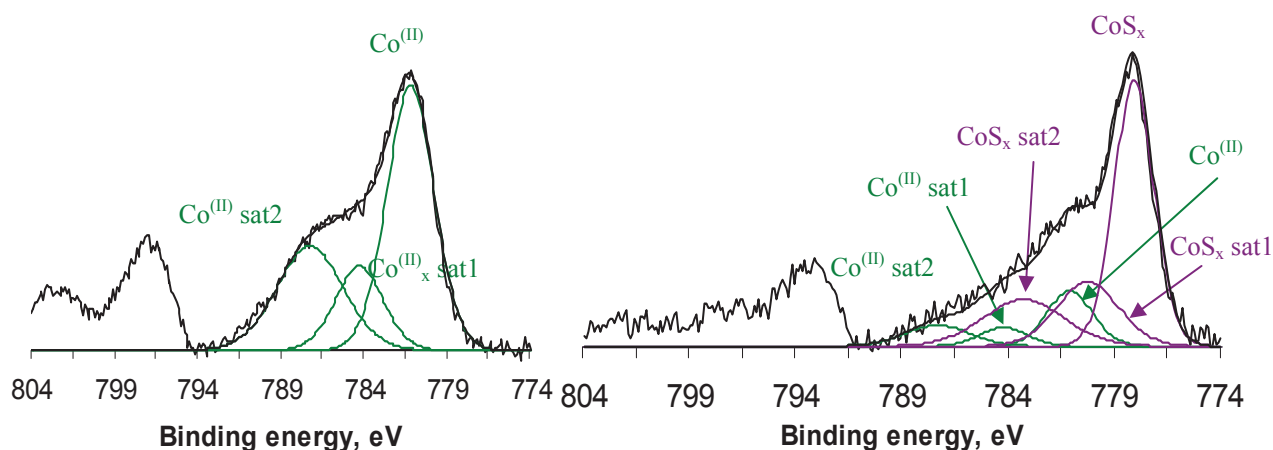


Figure 4-20. Décomposition du spectre $\text{Co}2p_{3/2}$ des références $\text{Co}_{\text{acac}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

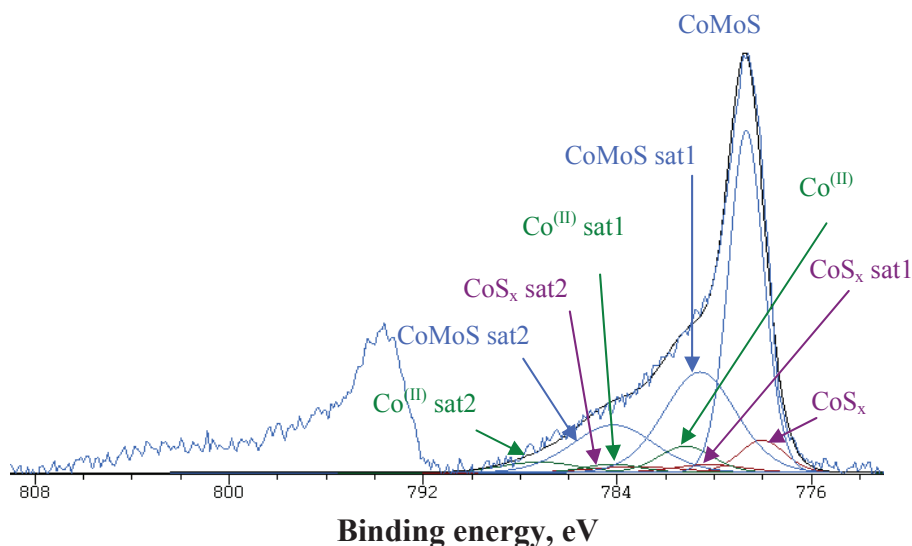


Figure 4-21. Décomposition du spectre $\text{Co}2p_{3/2}$ du catalyseur $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

➤ Catalyseur CoMoS/SiO₂

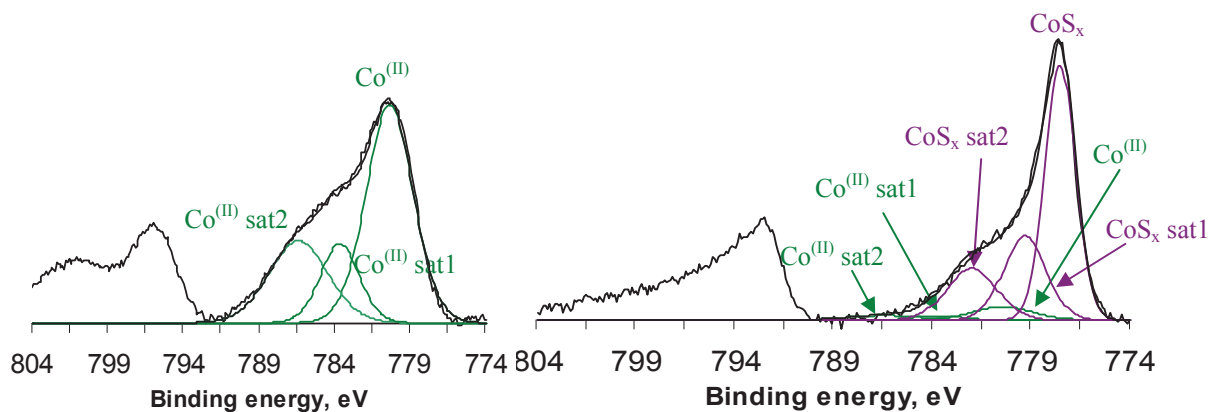


Figure 4-22. Décomposition du spectre Co2p_{3/2} des références Co_{acac}/SiO₂ et CoS_x/SiO₂

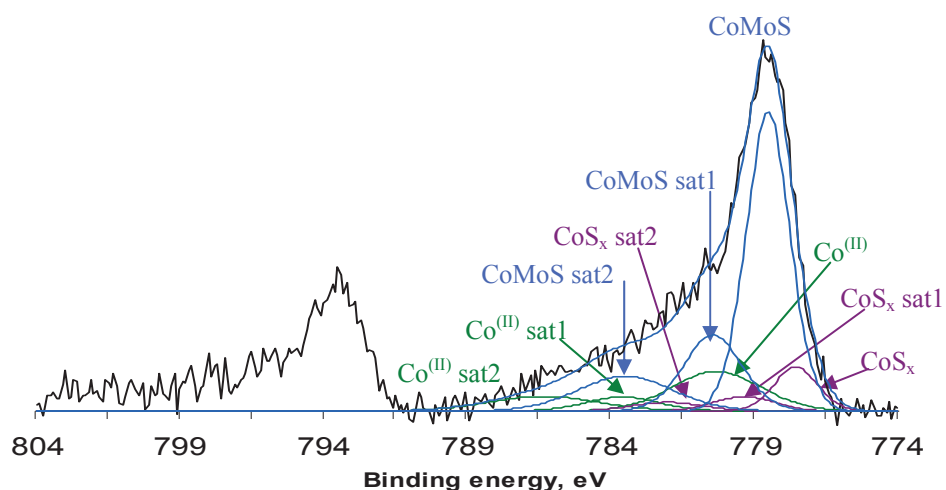


Figure 4-23. Décomposition du spectre Co2p_{3/2} du catalyseur CoMoS/SiO₂

➤ Catalyseur CoMoS/TiO₂

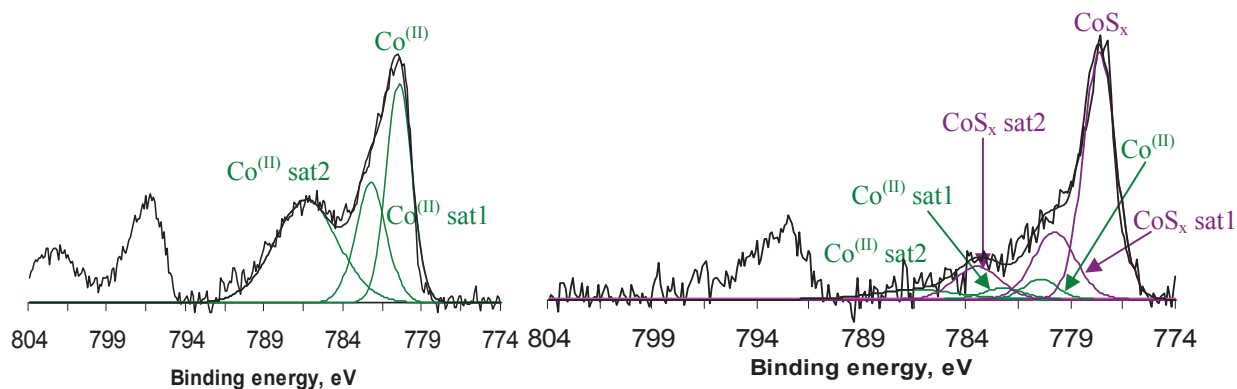


Figure 4-24. Décomposition du spectre $Co2p_{3/2}$ des références Co_{acac}/TiO_2 et CoS_x/TiO_2

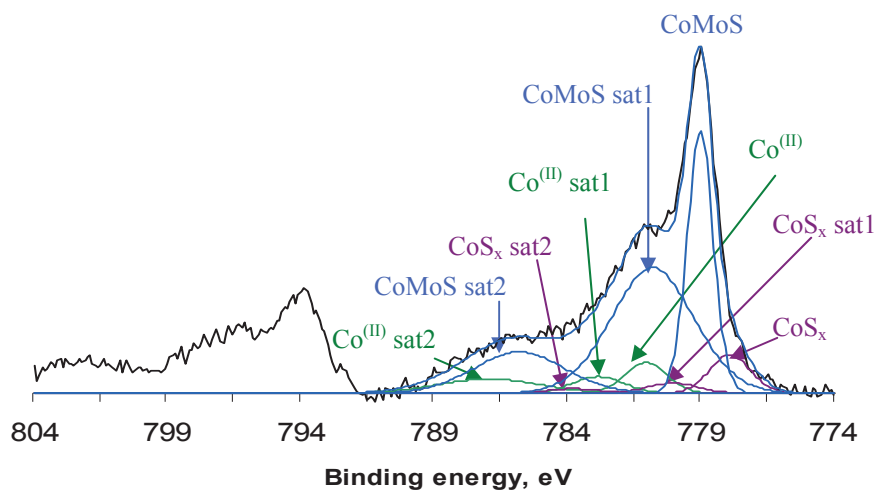


Figure 4-25. Décomposition du spectre $Co2p_{3/2}$ du catalyseur $CoMoS/TiO_2$

➤ Catalyseur $CoMoS/ZrO_2$

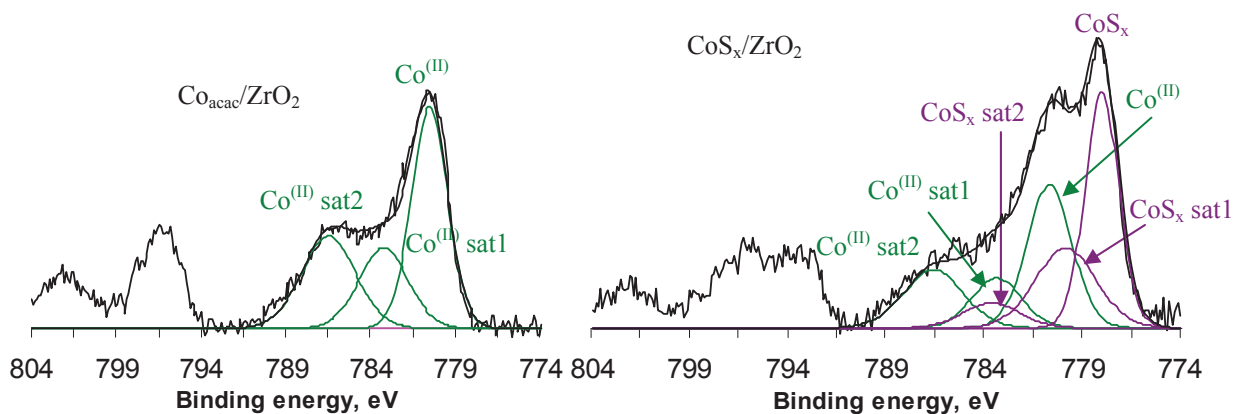


Figure 4-26. Décomposition du spectre $Co2p_{3/2}$ des références Co_{acac}/ZrO_2 et CoS_x/ZrO_2

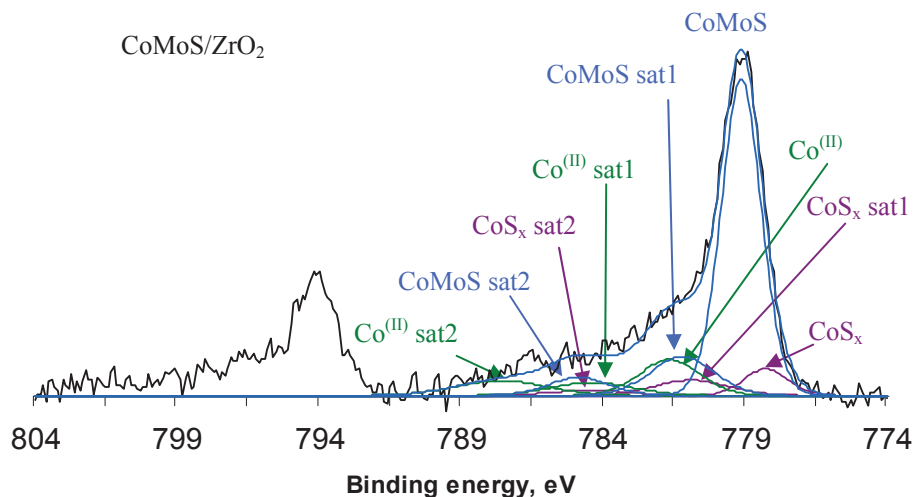


Figure 4-27. Décomposition du spectre Co2p_{3/2} du catalyseur CoMoS/ZrO₂

IV.2.3. Quantification des espèces de Co

Les teneurs relatives des espèces du cobalt : le Co^{II}, le sulfure de Co et la phase mixte CoMoS sont reportées dans le **tableau 4-20**.

Catalyseur	Phase CoMoS		Phase Co ₉ S ₈		Phase Co ^{II}	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃	778,7	80,5	778,1	10,0	781,2	9,5
CoMoS/SiO ₂	778,5	67,9	777,5	11,5	780,6	20,6
CoMoS/TiO ₂	779,0	76,9	777,7	9,1	781,1	14,0
CoMoS/ZrO ₂	779,1	68,7	778,3	11,7	781,6	19,6

Tableau 4-20. Teneurs relatives des différentes espèces du Co (Co^{II}, Co₉S₈ et CoMoS) présentes dans les catalyseurs CoMoS supportés

Comme le montrent les résultats du tableau ci-dessus, les pourcentages relatifs des espèces de cobalt varient en fonction du support utilisé. Une proportion plus importante de phase CoMoS est obtenue sur γ -Al₂O₃, où 80,5 % des atomes de cobalt se trouvent engagés au sein de cette phase mixte. Sur SiO₂ et ZrO₂, seulement 68 % du cobalt est sous forme CoMoS. Cependant, cette valeur est déjà plus élevée que celle obtenue par la méthode de préparation classique ($\leq 60\%$) [7, 15]. De même dans le cas du support TiO₂, une proportion importante de Co dans la phase mixte est observée (76,9%).

IV.2.4. Décomposition des spectres de S 2p et quantification des espèces de S

La **figure 4-28** et le **tableau 4-21** présentent la décomposition des spectres S 2p des catalyseurs CoMoS supportés. Comme dans le cas des catalyseurs NiMoS supportés sur TiO₂ et ZrO₂, nous avons observé deux contributions à 160,7 eV (S²⁻ 2p_{3/2}) et 161,7 eV (S²⁻ 2p_{3/2}) caractéristiques de TiS_x et ZrS_x [9, 10] qui confirment la sulfuration partielle de ces supports.

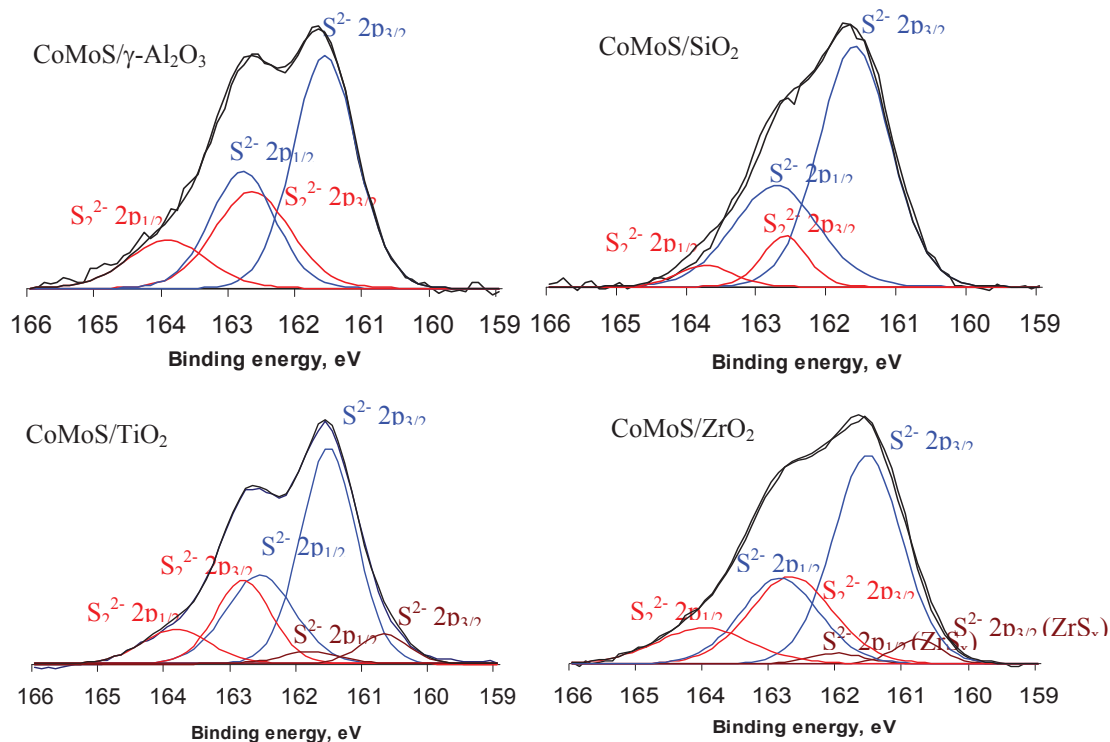


Figure 4-28. Décomposition du spectre S 2p des catalyseurs CoMoS supportés

Catalyseur	S ²⁻		S ₂ ²⁻		S ²⁻	
	(phase CoMoS, MoS ₂ , CoS _x)		(phase MoO _x S _y)		(phase TiS _x ou ZrS _x)	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
CoMoS/γ-Al ₂ O ₃	161,6	70,2	162,8	29,8	-	0
CoMoS/SiO ₂	161,6	88,1	162,6	11,9	-	0
CoMoS/TiO ₂	161,5	68,5	162,8	23,5	160,7	8,0
CoMoS/ZrO ₂	161,5	70,3	162,9	24,5	160,8	5,2

Tableau 4-21. Teneurs relatives des différentes espèces du soufre présentes dans les catalyseurs CoMoS supportés

IV.3. Caractérisation du catalyseur FeMoS/γ-Al₂O₃ par SPX

Dans le cas des catalyseurs FeMoS supportés, seul le catalyseur FeMoS/γ-Al₂O₃ a été caractérisé par SPX. L'objectif était de vérifier s'il existe vraiment une phase mixte FeMoS et si nous pouvons l'identifier comme dans le cas des catalyseurs NiMoS et CoMoS supportés.

Le tableau 4-22 présente les énergies de liaison et les pourcentages atomiques des éléments présents dans le catalyseur FeMoS/γ-Al₂O₃, ainsi que les rapports atomiques de ces éléments.

	FeMoS/ γ -Al ₂ O ₃	
	BE(eV)	% at.
C 1s - Réf.	284,6	9,0
O 1s	531,3	61,0
Mo 3d	229,0	1,7
Fe 2p	707,5	0,8
S 2p	161,9	3,2
Al 2p	74,6	24,3
S/Mo	1,88	
S/(Fe+Mo)	1,28	
Fe/(Fe+Mo) SPX	0,30	
Fe/(Fe+Mo) analyse chimique	0,17	

Tableau 4-22. Energies de liaison et pourcentages atomiques des différents éléments du catalyseur FeMoS/ γ -Al₂O₃.

On peut remarquer un faible pourcentage de S par rapport au Mo dans ce catalyseur, ce qui suggère une mauvaise sulfuration.

IV.3.1. Décomposition des spectres de Mo 3d et S 2p

La décomposition et la quantification des spectres de Mo 3d et de S 2p de ce catalyseur sont donnés dans les figures 4-29, 4-30 et les tableaux 4-23, 4-24.

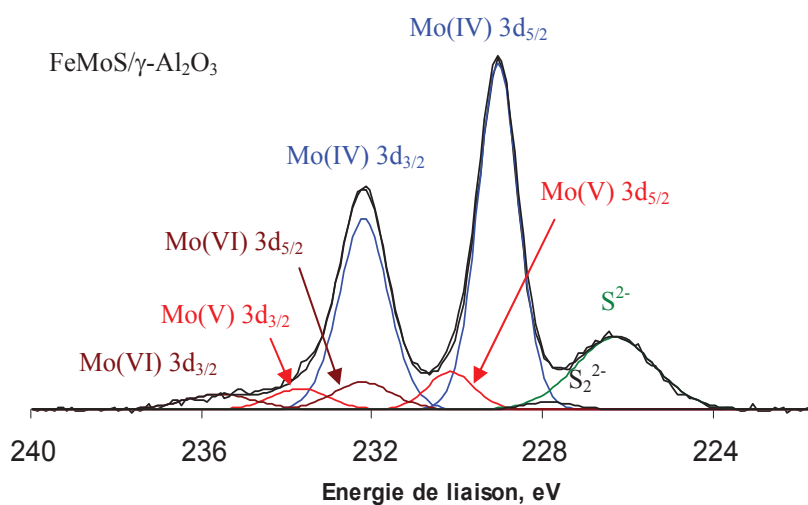


Figure 4-29. Décomposition du spectre Mo3d du catalyseur FeMoS/ γ -Al₂O₃

Catalyseur	Mo ^{IV} (phase sulfure)		Mo ^V (phase oxysulfure)		Mo ^{VI} (phase oxyde)	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
FeMoS/ γ -Al ₂ O ₃	229,0	83,3	230,1	10,1	232,0	6,6

Tableau 4-23. Teneurs relatives des différentes espèces du Mo (Mo^{IV}, Mo^V et Mo^{VI}) présentes dans le catalyseur FeMoS/ γ -Al₂O₃

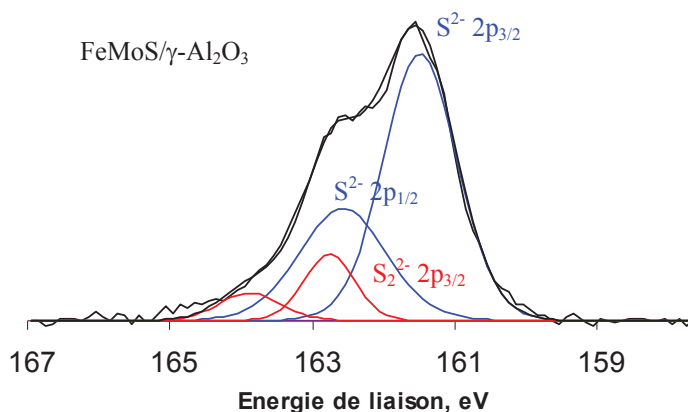


Figure 4-30. Décomposition du spectre S 2p du catalyseur FeMoS/ γ -Al₂O₃

Catalyseur	S ²⁻ (phase FeMoS, MoS ₂ , FeS _x)		S ₂ ²⁻ (phase MoO _x S _y)	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
FeMoS/ γ -Al ₂ O ₃	161,9	85,6	163,1	14,4

Tableau 4-24. Teneurs relatives des différentes espèces du soufre présentes dans le catalyseur FeMoS/ γ -Al₂O₃

Nous pouvons remarquer que le pourcentage de Mo en espèces Mo(IV) est aussi élevé que les catalyseurs promus par le Ni ou le Co. Il en est de même pour la proportion de S en espèce S²⁻, ce signifie que le sulfure de molybdène est l'espèce dominante sur ce catalyseur.

IV.3.2. Décomposition du spectre Fe 2p et quantification des espèces de Fe

La décomposition du spectre Fe 2p du catalyseur FeMoS/ γ -Al₂O₃ n'a jamais été reportée dans la littérature. De plus, il y a très peu d'information concernant la nature des espèces de fer.

Toutefois, nous avons essayé d'appliquer la méthode de décomposition des spectres de Ni 2p et Co 2p pour le spectre de Fe 2p.

D'abord, nous avons traité le spectre de référence Fe 2p_{3/2} du solide Fe_{acac}/γ-Al₂O₃ qui a été préparé par séchage sous vide après imprégnation de Fe(acac)₃ supporté sur γ-Al₂O₃ (**figure 4-31**). La décomposition de ce spectre révèle la présence de la contribution principale à 710,4 eV associée à ses deux satellites dont les paramètres SPX sont donnés dans le **tableau 4-25**. Ce signal à 710,4eV correspond à Fe³⁺ dans la structure Fe₃O₄ [16, 17]. Puis, ces paramètres sont utilisés pour décomposer le spectre Fe2p_{3/2} de la référence FeS_x/γ-Al₂O₃ (**figure 4-31, tableau 4-25**). Cette décomposition montre une grande partie de FeO_x non sulfuré. En plus de cette phase oxyde, une seconde contribution dont l'énergie de liaison est mesurée à 707,2 eV accompagnée de deux satellites est mise en évidence. Nous avons attribué cette contribution à la phase FeS_x. Visiblement, le pourcentage de cette phase est beaucoup plus faible que celui de la phase oxyde. Cela nous montre que dans les mêmes conditions de sulfuration que les références CoS_x/γ-Al₂O₃ et NiS_x/γ-Al₂O₃, la référence FeS_x/γ-Al₂O₃ est faiblement sulfurée.

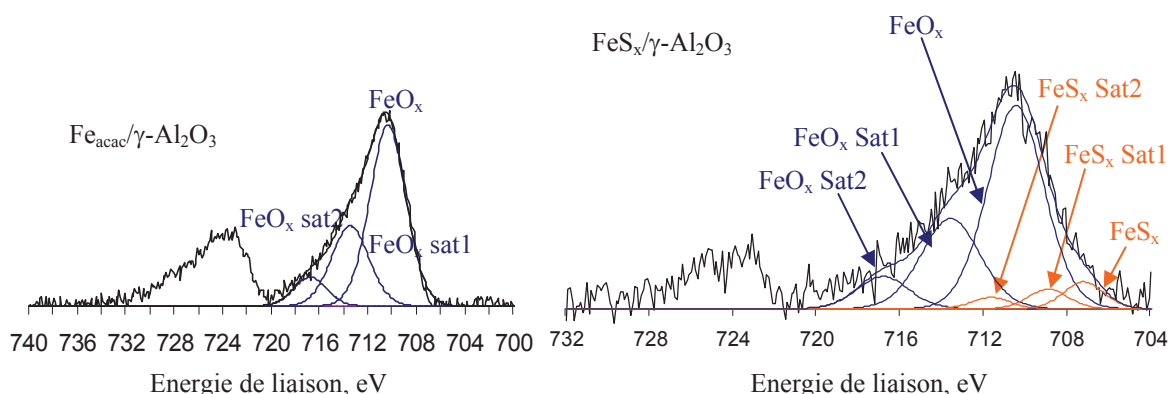


Figure 4-31. Décomposition des spectres Fe2p_{3/2} des références Fe_{acac}/γ-Al₂O₃ et FeS_x/γ-Al₂O₃

Par la suite, les contributions des références Fe_{acac}/γ-Al₂O₃ et FeS_x/γ-Al₂O₃ ont été positionnées sur le spectre Fe 2p du catalyseur FeMoS/γ-Al₂O₃ (**figure 4-32**) en respectant leurs paramètres SPX décrits dans le **tableau 4-25**. Il apparaît nettement qu'elles ne suffisent pas à reconstituer la totalité de ce spectre et qu'une troisième contribution mesurée à 707,5 eV, est nécessaire. La valeur de cette contribution 707,5 eV est très proche de celle de la phase FeS_x (707,2 eV), cependant, la largeur à mi-hauteur de cette contribution (LMH = 1,2) est plus faible que celle de la phase FeS_x (LMH = 1,9). Ces deux contributions ne peuvent pas représenter le même type de sulfure de fer. Par ailleurs, la situation du pic représentant cette contribution

(707,5 eV) entre les pics 710,4 eV (FeO_x) et 707,2 eV (FeS_x), nous suggère qu'il s'agit d'une phase mixte.. Nous avons donc attribué ce pic à la phase mixte FeMoS.

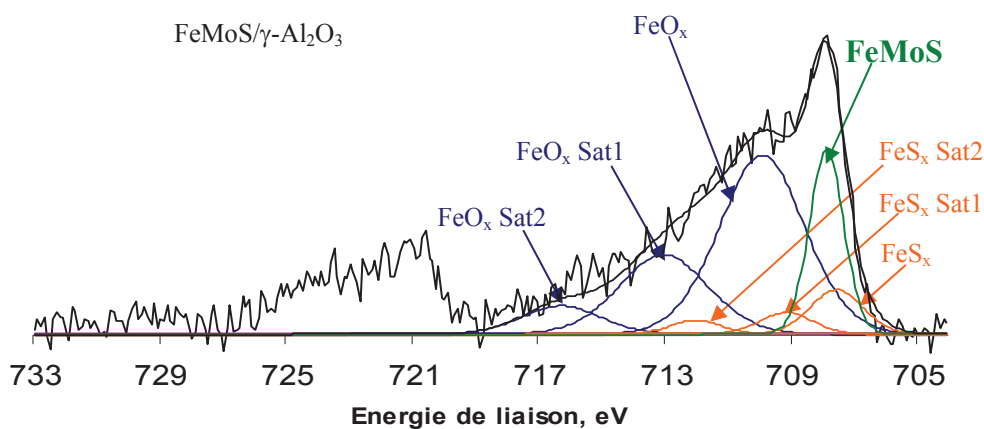


Figure 4-32. Décomposition du spectre $\text{Fe}2p_{3/2}$ du catalyseur $\text{FeMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
FeO_x	710,4 (E)	588,3 (A)	3,1
FeO_x sat1	E + 3,1	A x 0,5	3,2
FeO_x sat2	E + 6,3	A x 0,1	2,9
FeS_x	707,2 (E)	110,1 (A)	1,9
FeS_x sat1	E + 1,6	A x 0,7	1,9
FeS_x sat2	E + 4,4	A x 0,4	1,8
FeMoS	707,5	241,3	1,2

Tableau 4-25. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de $\text{Fe}_{\text{acc}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{FeMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Catalyseur	Phase FeMoS	Phase FeS_x	Phase FeO_x
$\text{FeMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	17,8 %	12,1 %	70,1 %

Tableau 4-26. Teneurs relatives des différentes espèces du Fe (FeO_x , FeS_x et FeMoS) présentes dans les catalyseurs $\text{FeMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Le tableau 4-26 résume les teneurs relatives des différentes espèces du Fe (FeO_x , FeS_x et FeMoS) présentes dans le catalyseur $\text{FeMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Comparativement aux catalyseurs promus par le Ni ou le Co, un pourcentage très faible de phase FeMoS (17,8%) a été mesuré, ce qui

indique que la promotion par le fer est difficilement réalisable dans les conditions utilisées. Ce résultat apporte une explication concernant les mauvais résultats catalytiques obtenus en HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT avec le catalyseur $\text{FeMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nous n'avons pas effectué l'analyse SPX sur les autres supports mais il semble évident que nous trouverions de faibles proportions en phase promue. Ainsi la faible activité constatée est plutôt reliée à la faible formation de phase FeMoS contrairement à ce qui a été postulé en STM [18] sur l'activité intrinsèque très faible de la phase FeMoS .

V. Caractérisation des catalyseurs par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La figure 4-33 présente les clichés MET des échantillons MoS_2 promus par le nickel ($r = 0,3$) supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 .

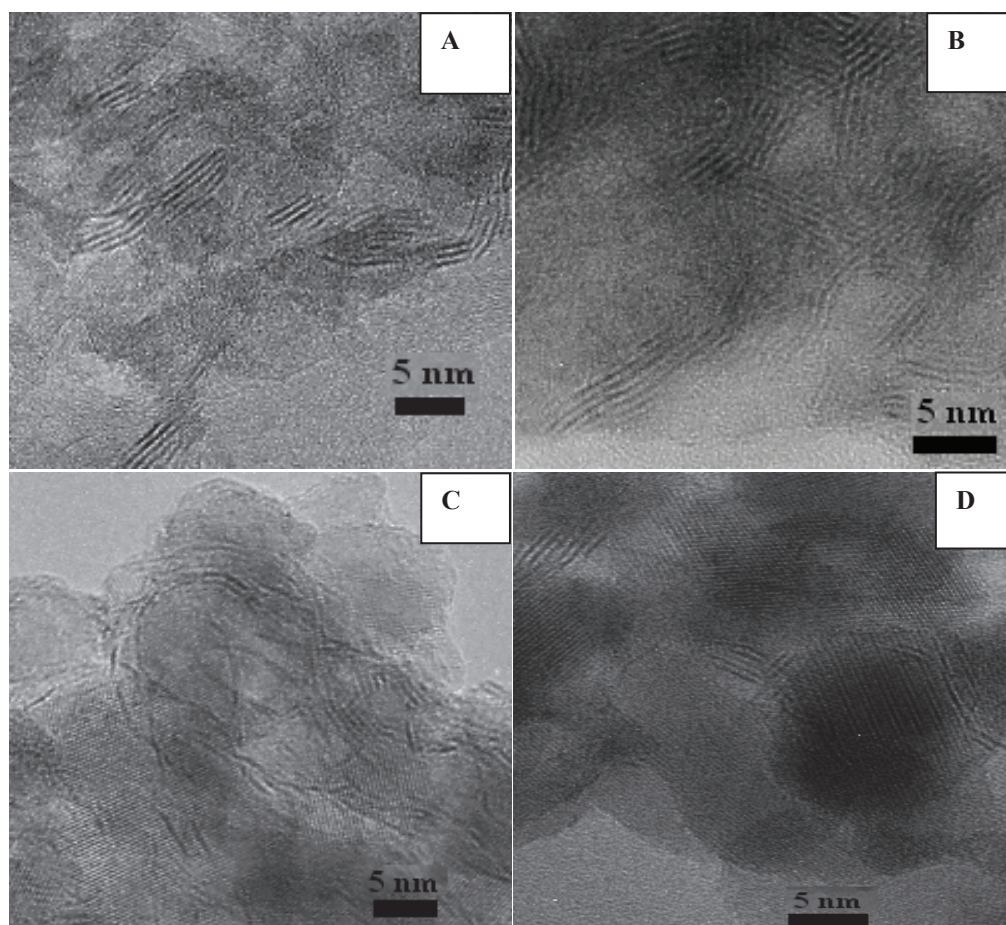


Figure 4-33. Clichés MET des échantillons promus supportés: A) $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, B) NiMo/SiO_2 , C) NiMo/TiO_2 , D) NiMo/ZrO_2 .

Comme dans le cas des catalyseurs non promus, les images MET des catalyseurs promus par le nickel révèlent aussi une hétérogénéité dans la longueur et l'empilement des feuillets sur chaque support. La répartition de la longueur et de l'empilement des feuillets est reportée dans les **figures 4-34 -> 4-37**.

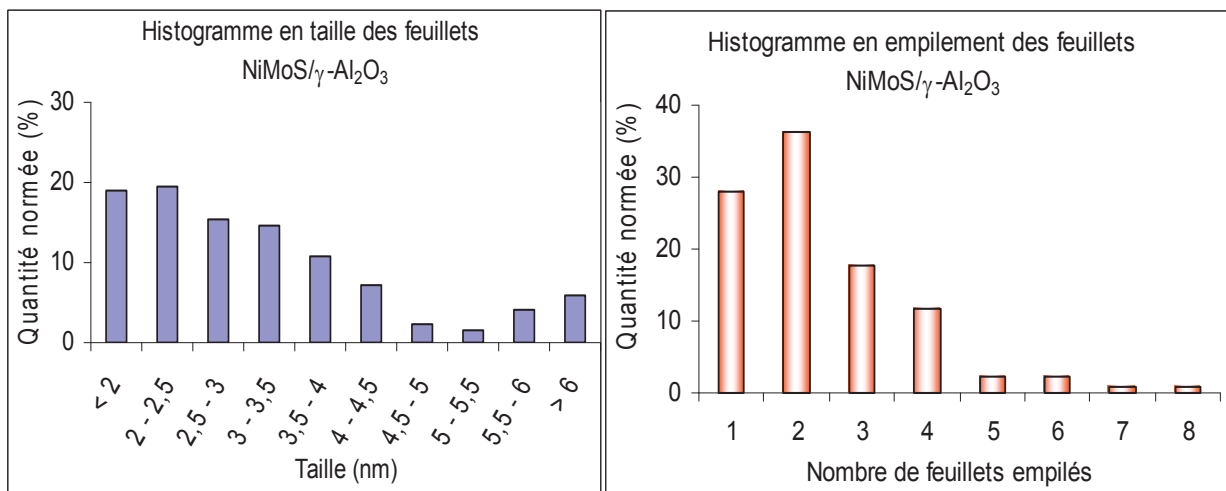


Figure 4-34. Répartition de la taille et de l'empilement des feuillets sur NiMoS/ γ -Al₂O₃.

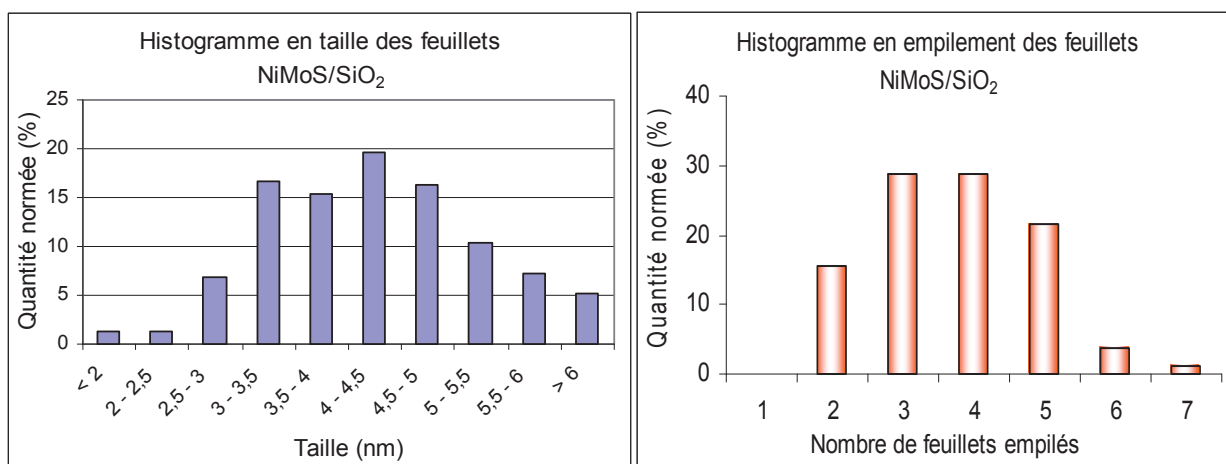


Figure 4-35. Répartition de la taille et de l'empilement des feuillets sur NiMoS/SiO₂.

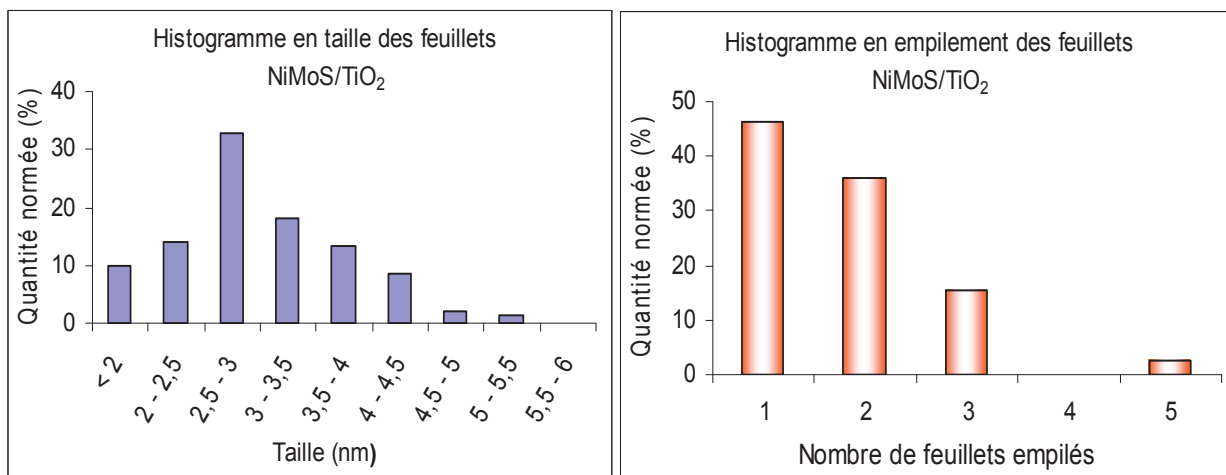


Figure 4-36. Répartition de la taille et de l'empilement des feuillets sur NiMoS/TiO₂.

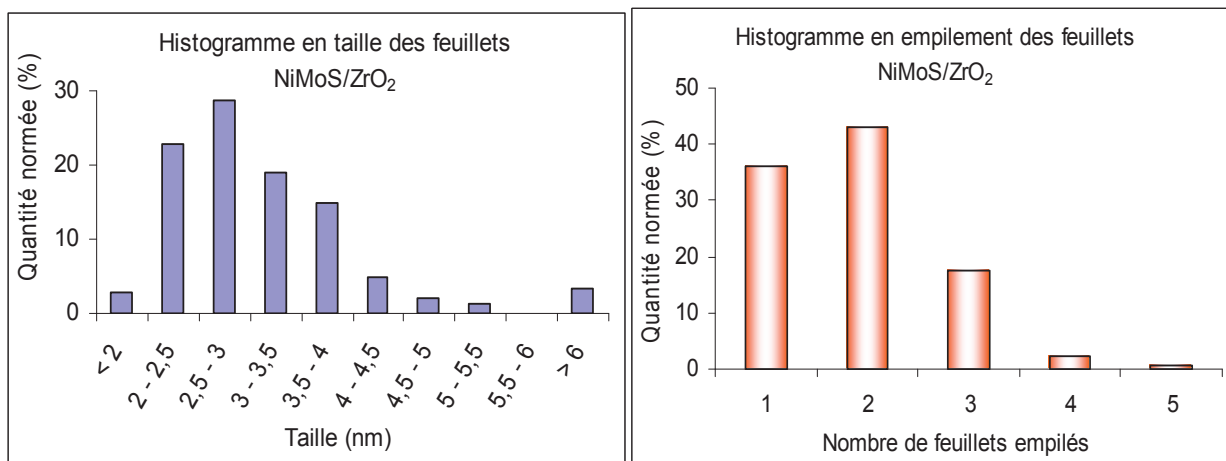


Figure 4-37. Répartition de la taille et de l'empilement des feuillets sur NiMoS/ZrO₂.

Les tailles moyennes et l'empilement moyen des feuillets des échantillons NiMo supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂ correspondant aux histogrammes précédents sont indiqués dans le **Tableau 4-27**.

	Taille moyenne (nm)	Empilement moyen
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃	3,2	2,4
NiMoS/SiO ₂	4,5	3,7
NiMoS/TiO ₂	3,0	1,8
NiMoS/ZrO ₂	3,1	1,9

Tableau 4-27. Tailles moyennes en nm et empilements moyens des feuillets des catalyseurs supportés promus par le nickel.

Nous avons remarqué qu'après l'ajout du promoteur Ni, la longueur et l'empilement des feuillets diminuent par rapport aux catalyseurs non promus pour les supports γ -Al₂O₃ et ZrO₂. Par contre, pour les supports SiO₂ et TiO₂, ces valeurs restent quasiment constantes. Le support SiO₂ contient toujours significativement plus de feuillets empilés et la taille moyenne de ses feuillets est significativement plus importante alors que le support TiO₂ présente des feuillets significativement plus courts, et ses feuillets ont un empilement nettement plus faible par comparaison aux autres supports.

VI. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge après adsorption de CO à basse température des catalyseurs NiMoS et CoMoS supportés

Les interactions, suivies par IR, des sites de la phase sulfure (MoS₂, NiMoS, CoMoS, NiS_x et Co₉S₈) avec une molécule sonde telle que le CO permettent d'identifier et même de doser ces sites afin d'en déduire leur teneur relative sur la surface du catalyseur. Ces interactions étant faibles avec la surface, l'adsorption de CO est réalisée à basse température (-170 °C) afin de les maximiser.

Les catalyseurs NiMoS supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ et CoMoS/ γ -Al₂O₃ ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge après adsorption de CO à basse température afin d'identifier les phases présentes sur les échantillons après sulfuration et de quantifier globalement la quantité de phase sulfure. Ces caractérisations ont été réalisées au laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de l'Université de Caen.

VI.1. Catalyseur NiMoS/ γ -Al₂O₃

La figure 4-38 présente les spectres IR obtenus après chaque ajout de CO sur le catalyseur NiMoS/ γ -Al₂O₃, après soustraction du spectre de référence (préalablement enregistré sur le catalyseur avant tout ajout de CO). Les additions de CO font apparaître des bandes caractéristiques dans la région 2250-1950 cm⁻¹. Ces bandes correspondent selon la littérature à l'interaction du CO avec les hydroxyles ainsi qu'avec les métaux sulfurés [19-22]. Les spectres mettent en évidence d'une part une bande caractéristique de l'interaction du CO avec les sites acides de Lewis à 2192 cm⁻¹ et une autre avec les sites acides de Brønsted à 2155 cm⁻¹. D'autre part, on observe les quatre bandes de vibration du CO en interaction avec les phases sulfures (2124, 2115, 2083, et 2060 cm⁻¹). Selon la littérature [22], la bande 2124 cm⁻¹ correspond à

l'adsorption de CO sur les atomes de Ni de la phase NiMoS. La bande à 2115 cm^{-1} a été attribuée à l'adsorption de CO sur le bord de Mo non promu (phase MoS₂). La bande à 2083 cm^{-1} pourrait être due aux cristallites NiS_x et enfin, la large bande vers 2060 cm^{-1} a été attribuée à l'adsorption du CO sur les sites des bords Mo partiellement substitués par le nickel.

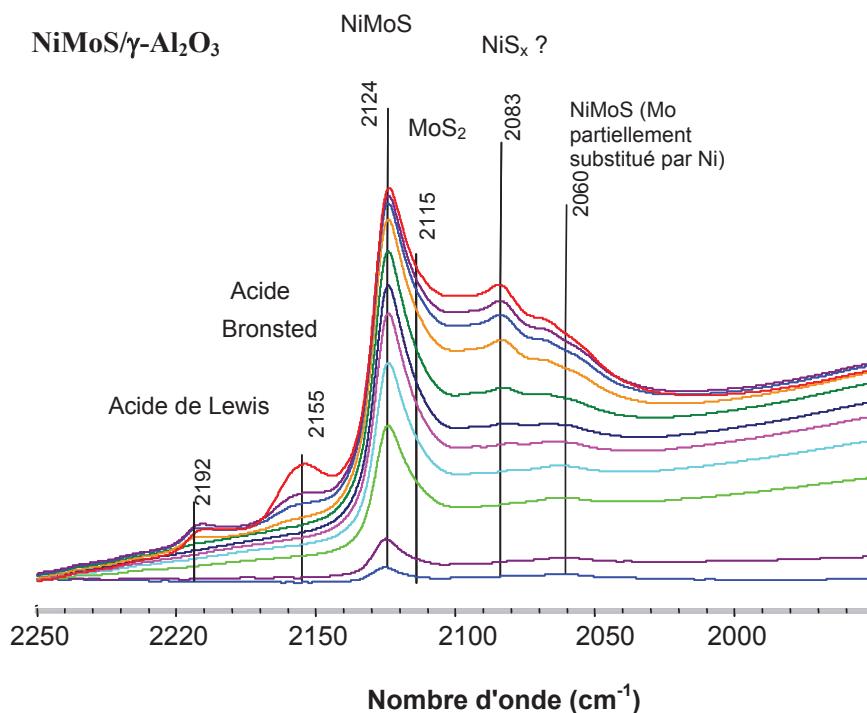


Figure 4-38. Spectres IR soustraits obtenus par ajouts successifs du CO sur NiMoS/γ-Al₂O₃.

Les intensités des bandes attribuées au CO en interaction avec les hydroxyles et les espèces sulfures augmentent avec la quantité de CO introduite pour atteindre un palier. Cela correspond à la saturation des sites par le CO.

La caractérisation par IR d'adsorption de CO à basse température du catalyseur NiMoS/γ-Al₂O₃ montre l'avantage de cette méthode de préparation des catalyseurs. En effet, observons la **figure 4-39** qui présente les spectres d'IR d'adsorption du CO sur les catalyseurs NiMoS/γ-Al₂O₃ préparés par différentes méthodes de préparation : classique et acétylacétonate. Dans le premier cas, nous observons que la bande caractéristique de la phase NiMoS est moins intense que celle caractéristique de la phase MoS₂, ceci devient le contraire dans le deuxième cas. Cette remarque montre que le pourcentage de la phase NiMoS obtenu dans le cas de préparation acétylacétonate est plus important que celui-ci obtenu dans le cas de la préparation classique.

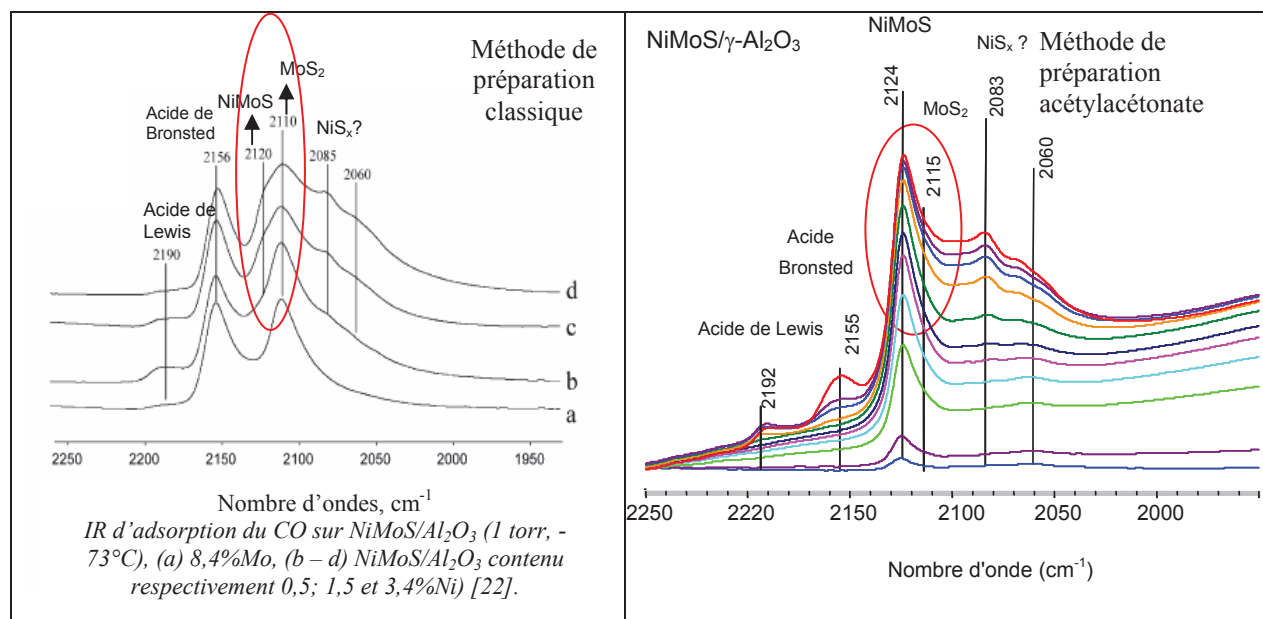


Figure 4-39. Spectres IR d'adsorption du CO sur les catalyseurs NiMoS/Al₂O₃ préparés par différentes méthodes,

VI.2. Catalyseur NiMoS/SiO₂

Le catalyseur promu NiMoS/SiO₂ a également été caractérisé par adsorption de CO à basse température (**figure 4-40**). Là encore les spectres mettent en évidence les bandes caractéristiques de l'adsorption de CO sur les sites acides de Brønsted (2156 cm⁻¹) du support. Nous distinguons aussi sur ces spectres les bandes de vibration du CO en interaction avec la phase mixte NiMoS (2127 cm⁻¹) et peut-être les cristallites NiS_x (2087 cm⁻¹). Cependant, contrairement au cas précédent, nous ne voyons pas clairement l'interaction entre CO et les sites de Mo non promus.

Les intensités des bandes attribuées au CO en interaction avec les hydroxyles et les espèces sulfures augmentent avec la quantité de CO introduite pour atteindre un palier. Cela correspond à la saturation des sites par le CO et se manifeste par l'apparition de la bande caractéristique du CO physisorbé à 2138 cm⁻¹ (épaulement).

Sur alumine et silice la fréquence de vibration associée à l'adsorption sur la phase NiMoS ne varie pas avec la quantité de Co introduite.

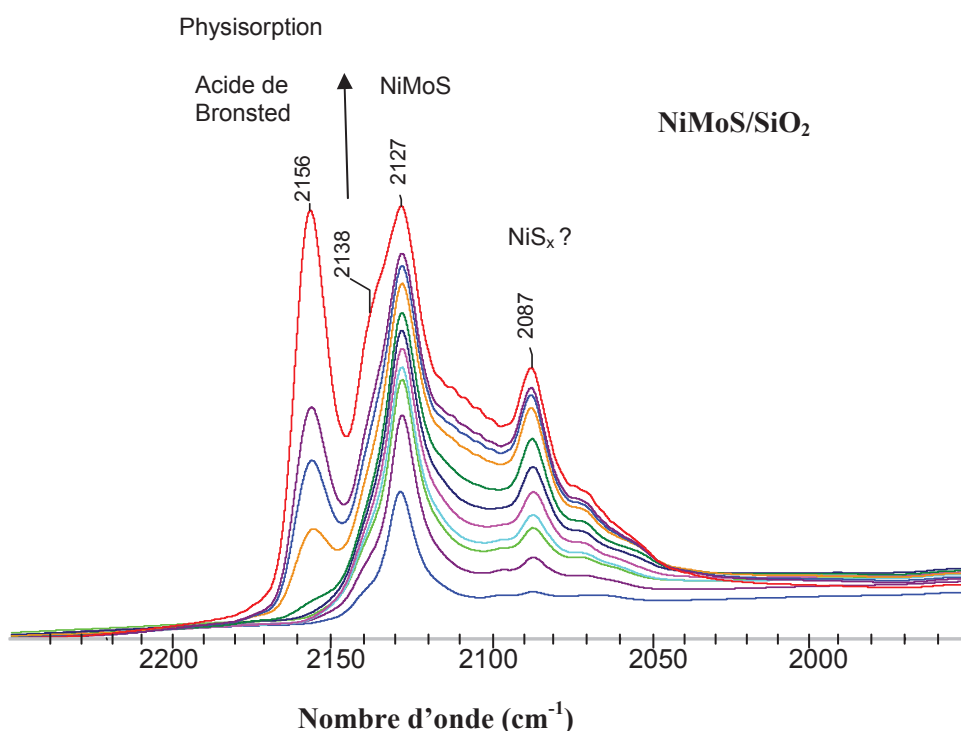


Figure 4-40. Spectres IR soustraits obtenus par ajouts successifs du CO sur NiMoS/SiO₂.

VI.3. Catalyseur NiMoS/TiO₂

Les spectres de l'échantillon NiMoS/TiO₂ laissent apparaître les bandes caractéristiques de l'interaction du CO avec les sites acides de Lewis (2179 et 2166 cm⁻¹) ainsi qu'avec les sites de Brønsted (2157 cm⁻¹). En plus de ces bandes, nous distinguons deux autres bandes vers les plus basses fréquences de vibrations. Une première à 2126 cm⁻¹ et une autre à 2089 cm⁻¹. Ces deux bandes sont attribuées à l'interaction du CO avec la phase mixte NiMoS et avec les cristallites NiS_x (**figure 4-41**).

Comme dans le cas du support SiO₂, nous ne voyons pas clairement l'interaction entre CO et les sites de MoS₂. De plus, pour ce support TiO₂, nous avons remarqué que la fréquence de vibration des phases hydroxyles ainsi que des phases sulfurées se déplace vers les plus basses fréquences avec la quantité de CO introduite.

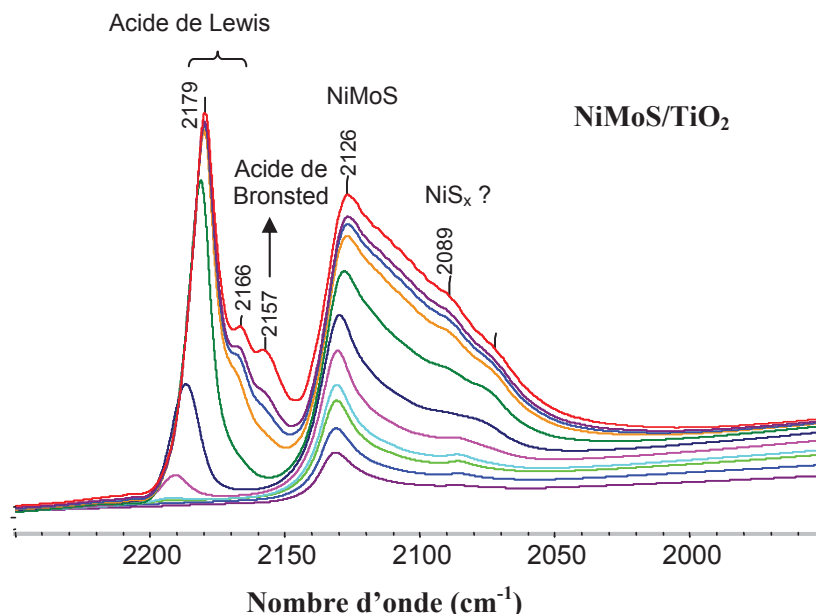


Figure 4-41. Spectres IR soustraits obtenus par ajouts successifs du CO sur NiMoS/TiO₂.

VI.4. Catalyseur NiMoS/ZrO₂

La figure 4-42 présente les spectres IR obtenus après chaque ajout de CO sur le catalyseur NiMoS/ZrO₂.

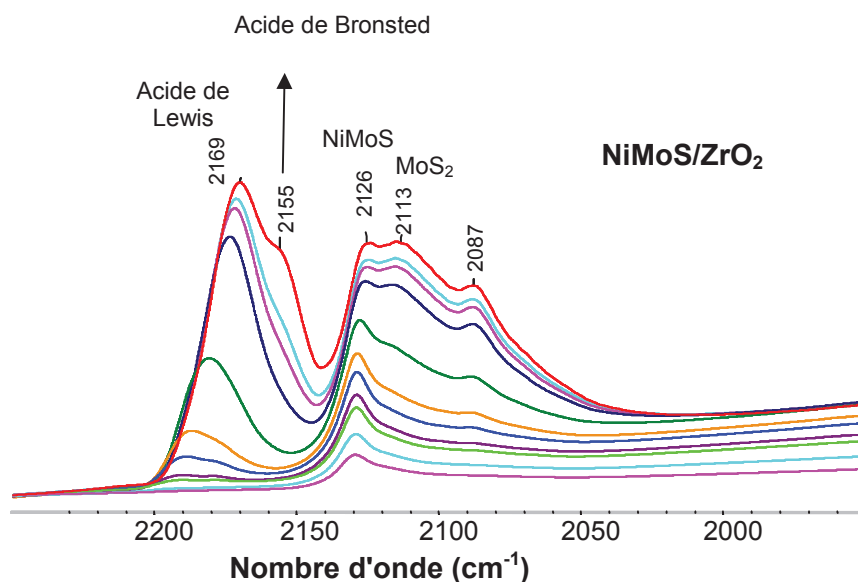


Figure 4-42. Spectres IR soustraits obtenus par ajouts successifs du CO sur NiMoS/ZrO₂.

Les spectres mettent en évidence les bandes caractéristiques de l'adsorption de CO sur les sites acides de Lewis (2169 cm⁻¹) et de Brønsted (2155 cm⁻¹) du support. Nous distinguons aussi sur ces spectres les bandes de vibration du CO en interaction avec la phase mixte NiMoS (2126

cm^{-1}) et les cristallites NiS_x (2087 cm^{-1}). Dans ce cas, nous observons nettement la bande 2113 cm^{-1} caractéristique de l'interaction du CO avec la phase sulfure de molybdène non promu (MoS_2). De plus, les fréquences de vibration des phases hydroxyles ainsi que des phases sulfurées se déplacent vers les plus basses fréquences avec la quantité de CO introduite tout comme cela a été constaté dans le cas du système supporté sur TiO_2 .

VI.5. Comparaison des spectres d'IR(CO) à l'équilibre des catalyseurs NiMoS

Bien que nous ne puissions pas décomposer les spectres d'IR(CO) des catalyseurs NiMoS/Support comme dans le cas des catalyseurs CoMoS/support [23, 24] à cause de leur complexité, nous pouvons comparer les spectres d'IR d'adsorption du CO à l'équilibre (1 torr) de ces catalyseurs NiMoS/support (tous les spectres sont normalisés à 10 mg de pastille) (**figure 4-43**).

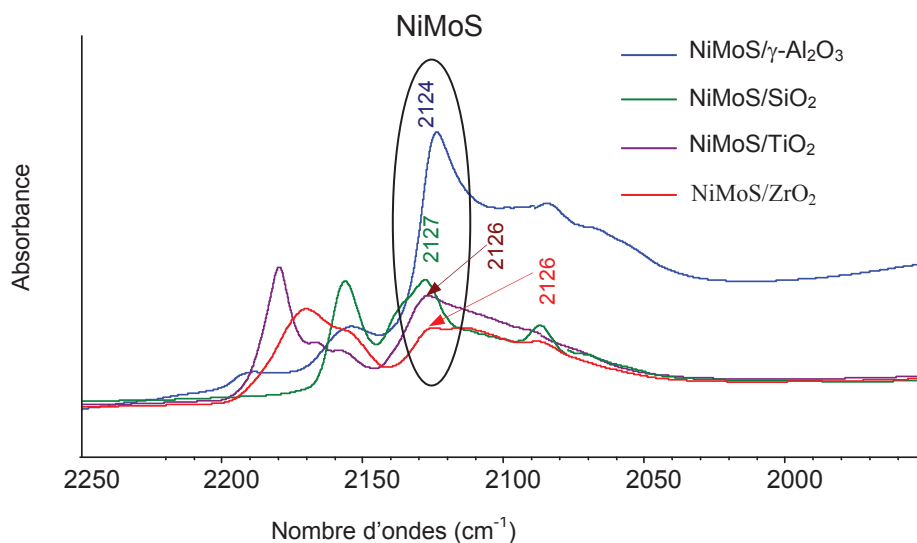


Figure 4-43. Spectres IR d'adsorption du CO à l'équilibre (1 torr) sur les catalyseurs NiMoS/support.

Nous observons sur **la figure 4-43** que la position de la bande caractéristique de la phase NiMoS est différente sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2124 cm^{-1}) par rapport aux autres supports (2126 cm^{-1} pour TiO_2 , ZrO_2 et 2127 cm^{-1} pour SiO_2). La différence du nombre d'ondes de 2 à 3 cm^{-1} est significative dans ce cas. Cela suggère que l'interaction des sites de la phase active NiMoS et le CO est différente sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et sur les trois supports SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 . Cette différence

pourrait être due à la sulfuration partielle des supports TiO_2 et ZrO_2 ainsi qu'à l'empilement important des feuillets dans le cas du support SiO_2 .

En admettant qu'il n'y a pas d'effet de support sur la largeur à mi-hauteur de la bande caractéristique de la phase NiMoS ainsi que sur le coefficient d'adsorption du CO sur la phase NiMoS, nous considérons que l'intensité I_{NiMoS} représente la quantité de la phase NiMoS présente dans 10 mg de catalyseur. Une corrélation entre l'intensité de la bande caractéristique de la phase NiMoS (I_{NiMoS}) et la vitesse spécifique en HDS du 4,6-DMDBT des catalyseurs NiMoS peut être établie (**figure 4-44**).

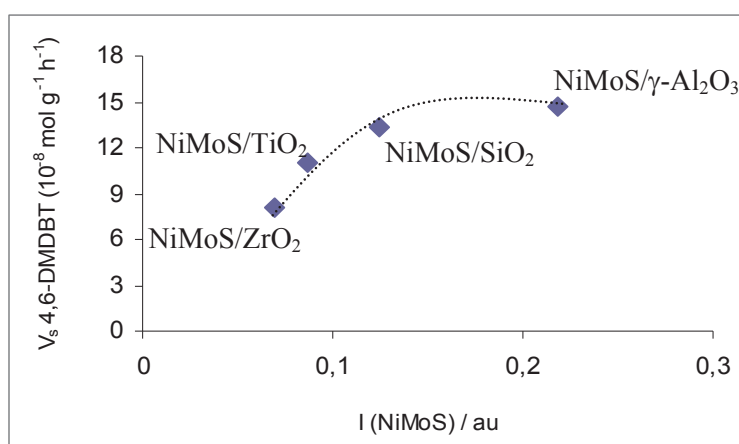


Figure 4-44. Corrélation entre la vitesse spécifique en HDS du 4,6-DMDBT et l'intensité de la bande caractéristique de la phase NiMoS.

Nous observons que la vitesse spécifique (par gramme de catalyseur) en HDS du 4,6-DMDBT augmente avec l'augmentation de l'intensité de la phase NiMoS détectée par IR(CO) dans ces catalyseurs.

Si l'on considère que la phase NiMoS possède la même activité intrinsèque sur tous les supports, la vitesse devrait augmenter linéairement en fonction de la quantité de phase NiMoS. Toutefois, la molécule sonde étant très petite nous pouvons nous interroger sur l'accessibilité des molécules telles que le 4,6-DMDBT aux sites quantifiés. Dans la **figure 4-44**, on s'aperçoit que les vitesses obtenues en HDS du 4,6-DMDBT ne suivent pas une trajectoire linéaire en fonction de la quantité de phase NiMoS mesurée. Cela indique que soit l'accessibilité aux sites actif est très différente avec le CO et avec le 4,6-DMDBT, soit que sur certains supports les phases actives sont plus performantes en HDS que sur d'autres ce qui est révélateur d'un effet du support. Il semble logique de penser que l'accessibilité aux sites soit très différente sur le système supporté sur silice par rapport aux autres solides en raison de l'empilement et de la taille des feuillets plus élevés qui ont été mesurés sur ce support. Toutefois nous ne pouvons pas

conclure en ce qui concerne la force des sites NiMoS sur chaque support par le biais de cette technique qui ne l'oublions pas ne donne qu'une intensité relative.

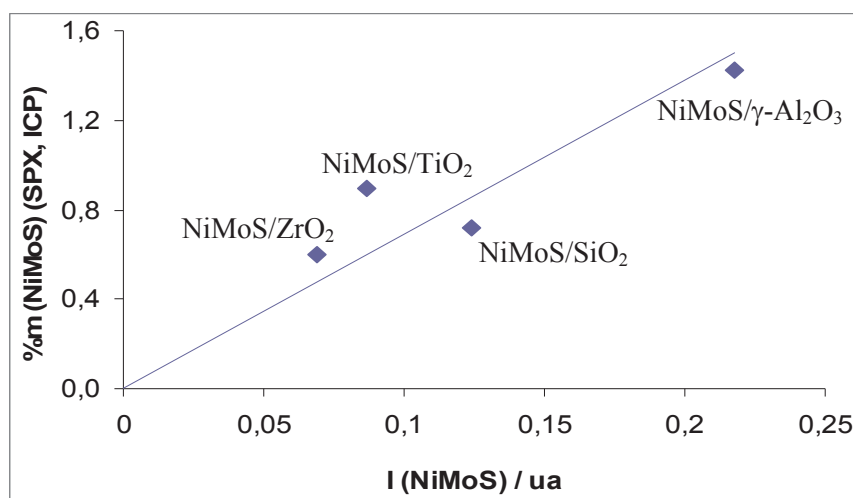


Figure 4-45. Corrélation entre le pourcentage de la phase NiMoS obtenu en SPX et en analyse élémentaire et l'intensité de la bande caractéristique de la phase NiMoS en IR(CO)

Toutefois si nous comparons les résultats obtenus en SPX et en infra-rouge sur la quantification des espèces NiMoS nous pouvons constater que ces deux techniques vont dans le même sens (**Figure 4-45**). En effet sur cette figure nous avons représenté l'intensité des bandes attribuées à l'interaction avec le CO mesurée IR par rapport à la quantification obtenue en SPX et en analyse (% massique NiMoS = proportion NiMoS x %m Ni). Avec toutes les incertitudes liées à chacune des techniques nous constatons que les deux quantifications sont bien corrélées.

VII. Réduction en température programmée par l'hydrogène des catalyseurs sulfurés (H₂-TPRS)

Afin d'évaluer l'influence du promoteur sur la réduction des espèces sulfurées présentes à la surface du support γ -Al₂O₃, les catalyseurs CoMoS, NiMoS et FeMoS supportés sur γ -Al₂O₃ sont réduits sous balayage d'H₂ de la température ambiante jusqu'à 1025°C. Avant d'être soumis à ces expériences de TPR, les catalyseurs sont sulfurés à 400°C pendant une heure sous 15% H₂S/H₂.

La **figure 4-46** présente les profils H₂-TPRS des catalyseurs CoMoS, NiMoS et FeMoS supportés sur γ -Al₂O₃ (r = 0,3). Nous pouvons distinguer trois zones de profil : la première zone correspond aux températures inférieures à 277°C ; la deuxième zone se trouve entre 277 et

677°C ; et la troisième zone aux températures supérieures à 677°C. Selon la littérature [25, 26, 27], la première zone représente la production d'H₂S issue de l'hydrogénation des espèces sulfures de type S_x faiblement liées à la surface qui sont présentes dans la phase active. La soustraction de ces espèces S_x pourrait générer des sites insaturés, qui sont essentiels pour l'activité catalytique. Le signal de H₂S dans la deuxième zone est dû à la réduction des espèces de promoteur, et H₂S produit dans la troisième zone est dû à la réduction des espèces de molybdène [26].

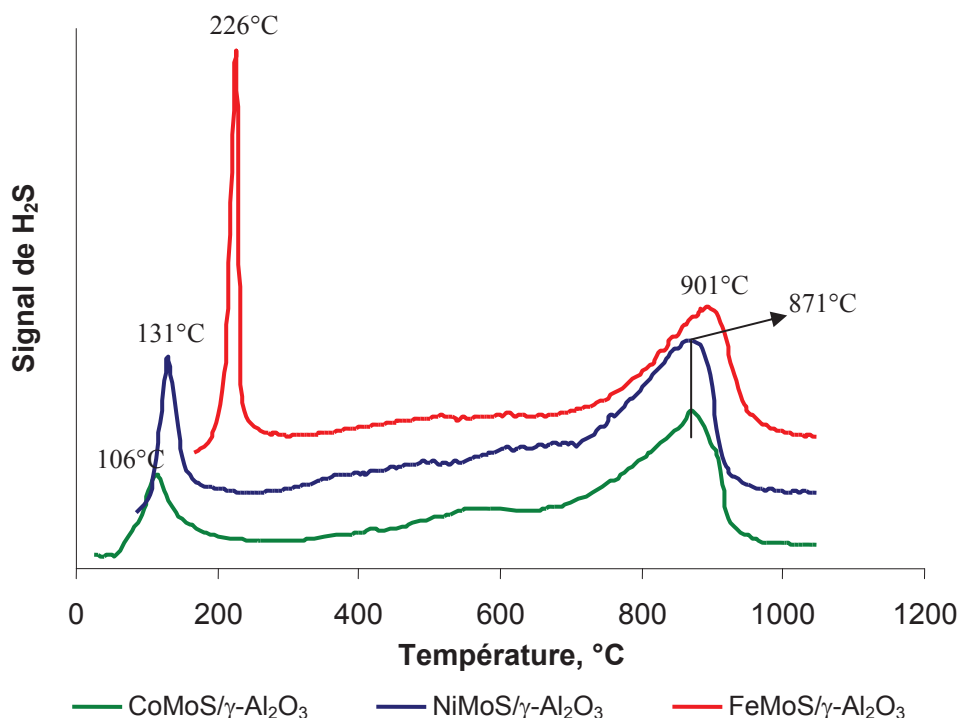


Figure 4-46. Profils H₂-TPRS des catalyseurs

Sur ces profils, nous remarquons que les positions des pics qui se trouvent dans la première zone sont déplacés. Le catalyseur CoMoS/γ-Al₂O₃ présente la plus faible température du premier pic, contrairement au catalyseur FeMoS/γ-Al₂O₃ qui présente la plus haute température.

L'étude de H₂-TPRS sur les catalyseurs sulfures de molybdène promus par différents type de promoteur (Fe, Ni, Co), supportés sur le même support γ-Al₂O₃ a mis en évidence une corrélation entre la température maximale d'hydrogénation des espèces sulfures de type S_x faiblement liées à la surface qui sont présentes dans la phase active (position du premier pic) et l'activité en HDS du 4,6-DMDBT des catalyseurs (**figure 4-47**). Le catalyseur CoMoS/γ-Al₂O₃ qui a la meilleure activité en HDS du 4,6-DMDBT présente la plus faible température de sortie du premier pic. Au contraire, le catalyseur FeMoS/γ-Al₂O₃ qui a la plus faible activité

catalytique, présente une température plus élevée pour la sortie du premier pic. Le résultat obtenu dans cette étude est en accord avec la littérature [26, 28].

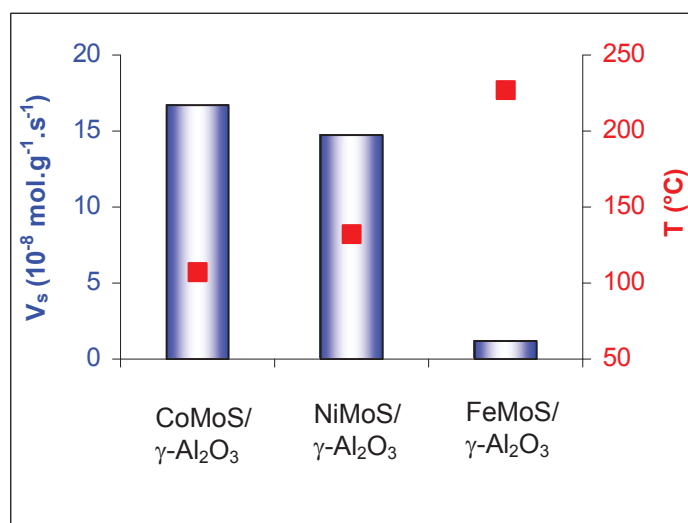


Figure 4-47. Relation entre l'activité en HDS du 4,6-DMDBT et la position du premier pic de H_2 -TPRS

Cette étude nous montre que parmi les promoteurs étudiés Co, Ni et Fe, le cobalt permet de créer plus facilement des sites insaturés. Par conséquent, le catalyseur CoMoS présente plus de sites mixtes qui lui confère une activité catalytique plus élevée en HDS.

VIII. Discussions

VIII.1. Corrélation entre l'analyse chimique, l'analyse SPX, et l'activité catalytique des catalyseurs NiMoS supportés

A partir de l'analyse chimique, des résultats de MET et de l'analyse SPX, nous allons tenter de déterminer le taux de promotion (T_p). Pour ce calcul, nous allons utiliser le modèle «géométrique hexagonal» proposé par Kasztelan et al. [29]. Ce modèle et les calculs du nombre d'atomes de bord Mo_e , du nombre d'atome total Mo_t ont été précédemment décrits dans le chapitre 3. Les équations utilisées sont les suivantes:

$$\text{➤ } T_p (\%) = \frac{n_{\text{at}}(\text{NiMoS})}{n_{\text{at}}(\text{Mo}_e^{4+})} \times 100$$

$$\text{➤ } n_{\text{at}}(\text{NiMoS}) = \frac{\%m_{\text{Ni}}(\text{analyse chimique}) \times 6,023 \times 10^{23}}{100 \times 58,69} \times \frac{\%at_{\text{NiMoS}}(\text{SPX})}{100}$$

$$\rightarrow n_{\text{at}}(\text{Mo}_e^{4+}) = \frac{\%m_{\text{Mo}}(\text{analyse chimique}) \times 6,023 \times 10^{23}}{100 \times 95,94} \times \frac{\%at_{\text{Mo}^{4+}}(\text{SPX})}{100} \times \frac{\text{Mo}_e}{\text{Mo}_t}$$

Les taux de promotion (T_p) obtenus pour les catalyseurs NiMoS supportés sont reportés dans le **tableau 4-28**. Le catalyseur NiMoS/ γ -Al₂O₃ présente une valeur de T_p très élevée, 94% d'atomes de Mo⁴⁺ de bord seraient promus selon ce calcul. Les taux de promotion obtenus pour NiMoS/TiO₂ et NiMoS/ZrO₂ sont moins élevés mais toutefois assez hauts (respectivement 85% et 75%). Dans le cas du catalyseur NiMoS/SiO₂, seulement 57% des atomes de Mo⁴⁺ de bord seraient promus. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'avec ce faible taux de promotion, le catalyseur NiMoS/SiO₂ possède une activité spécifique comparable à celle du catalyseur NiMoS/ γ -Al₂O₃. Une explication pour ce résultat serait qu'il y ait une différence de la qualité des sites actifs sur les différents supports.

Catalyseur	%m Mo chimique	%at Mo ⁴⁺ SPX	Mo _e /Mo _t	$n_{\text{at}}(\text{Mo}_e^{4+}) * 10^{-20}$	%m Ni (ICP)	%at NiMoS SPX	$n_{\text{at}}(\text{NiMoS}) * 10^{-20}$	T_p (%)
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃	8,9	83,9	0,33	1,5	1,8	79,0	1,5	94
NiMoS/SiO ₂	10,5	79,8	0,25	1,3	1,0	72,0	0,7	57
NiMoS/TiO ₂	5,9	84,1	0,35	1,1	1,3	69,2	0,9	85
NiMoS/ZrO ₂	4,5	85,9	0,34	0,8	0,8	75,1	0,6	75

Tableau 4-28. Taux de promotion des catalyseurs calculé à partir de l'analyse élémentaire, de l'analyse SPX, et de l'analyse MET.

Si l'on trace l'activité spécifique en HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT en fonction du pourcentage massique de phase NiMoS évalué en SPX et en analyse élémentaire on obtient la **figure 4-48**.

On observe sur cette figure que les activités catalytiques sont corrélées à la quantité de phase NiMoS mesurée excepté pour le catalyseur NiMoS supporté sur silice qui est largement au-dessus de la droite.

Cela signifie que les sites actifs sur silice ont une activité en HDS plus élevée.

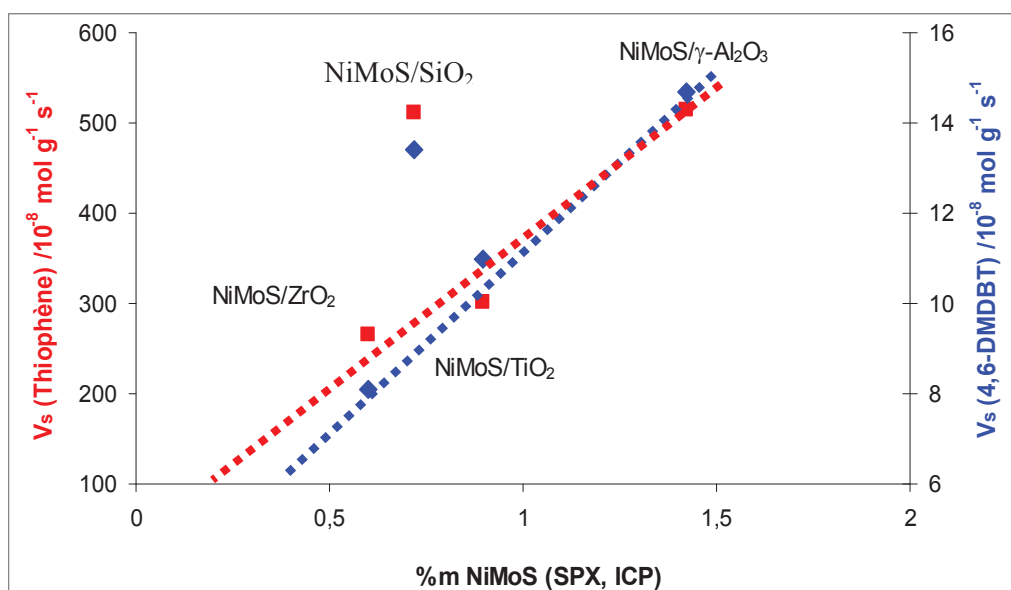


Figure 4-48. Activités spécifiques en HDS du thiopène et du 4,6-DMDBT en fonction du % massique mesuré pour la phase NiMoS en SPX et en analyse élémentaire.

De même, connaissant le nombre de sites actifs, nous pouvons calculer les vitesses des réactions d’HDS du 4,6-DMDBT par site actif mixte (NiMoS). Comme dans le cas des catalyseurs non promus, cette vitesse est nommée la vitesse apparente par site actif (V_a) et s’exprime selon:

$$\text{➤ } V_a = \frac{V_s}{n_{at}(\text{NiMoS})} \quad (\text{mol} \cdot \text{at}_{\text{NiMoS}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

La **figure 4-49** et le **tableau 4-29** présentent les résultats de calcul de l’activité apparente par site actif pour les catalyseurs NiMoS.

Catalyseur	V_s (4,6-DMDBT) à 340°C $\cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	V_a (4,6-DMDBT) à 340°C $\cdot 10^{27} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃	14,7	1,0
NiMoS/SiO ₂	13,4	1,8
NiMoS/TiO ₂	11,0	1,2
NiMoS/ZrO ₂	8,1	1,3

Tableau 4-29. Activités apparentes par site actif des catalyseurs NiMoS suportés.

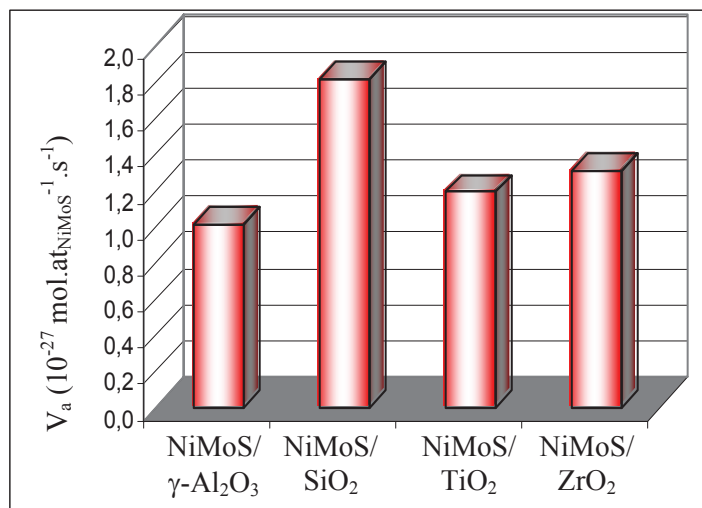


Figure 4-49. Vitesses apparentes par site actif en HDS du 4,6-DMDBT à 340°C des catalyseurs NiMoS.

Nous observons que le site actif NiMoS sur la silice possède une activité près de deux fois plus importante que celui supporté sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Si nous calculons l'effet de synergie à partir des valeurs d'activité apparente ($V_a(\text{promu})/V_a(\text{non promu})$), nous obtenons des synergies de 11 pour NiMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de 18 pour NiMoS/SiO₂. Nous pourrions expliquer cet effet par la formation d'une phase NiMoS de type II sur la silice alors que sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO₂ et ZrO₂ nous aurions des NiMoS de type I [30, 31]. Cette explication est en accord avec le résultat MET qui montre les feuillettes plus empilés sur SiO₂ que sur les autres supports.

Concernant les trois supports $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO₂ et ZrO₂, les activités catalytiques par site actif NiMoS sont assez comparables même si nous observons une augmentation selon l'ordre : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2$. Au vu des incertitudes sur les différentes mesures utilisées, il y a donc peu d'influence des supports $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO₂, ZrO₂ sur la qualité de la phase active dans le cas des catalyseurs NiMoS.

VIII.2. Corrélation entre l'analyse chimique, l'analyse SPX, et l'activité catalytique des catalyseurs CoMoS

Pour les catalyseurs CoMoS supportés, nous n'avons pas calculé les taux de promotion T_p car nous n'avons pas procédé à l'analyse de tous les solides par MET. Cependant, comme dans le cas des catalyseurs NiMoS, nous pouvons calculer les activités apparentes par site actif pour les catalyseurs CoMoS à partir de l'analyse chimique, de l'analyse SPX, et de la vitesse spécifique

en HDS. Au préalable nous allons quantifier le nombre de sites actifs par gramme de catalyseur $n_{at}(\text{CoMoS})$ en utilisant les équations suivantes :

$$\text{➤ } n_{at}(\text{CoMoS}) = \frac{\%m_{\text{Co}}(\text{analyse chimique}) \times 6,023 \times 10^{23}}{100 \times 58,93} \times \frac{\%at_{\text{CoMoS}}(\text{SPX})}{100}$$

$$\text{➤ } V_a = \frac{V_s}{n_{at}(\text{CoMoS})} \quad (\text{mol.at}_{\text{CoMoS}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

Le **tableau 4-30** présente les résultats du calcul du nombre de sites actifs CoMoS. Les vitesses par unité de site actif pour les catalyseurs CoMoS sont indiquées dans la **figure 4-50**.

Catalyseur	%m Co (ICP)	%at CoMoS SPX	n_{at} (CoMoS) $\cdot 10^{-20}$	V_s (4,6-DMDBT) à 340°C $\cdot 10^8 \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	V_a (4,6-DMDBT) à 340°C $\cdot 10^{27} \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃	1,9	80,5	1,6	16,7	1,0
CoMoS/SiO ₂	1,4	67,9	1,0	13,7	1,4
CoMoS/TiO ₂	1,4	76,9	1,1	10,7	1,0
CoMoS/ZrO ₂	0,9	68,7	0,6	7,9	1,2

Tableau 4-30. Corrélation entre l'analyse chimique, l'analyse SPX, et la vitesse de réaction d'HDS du 4,6-DMDBT à 340°C.

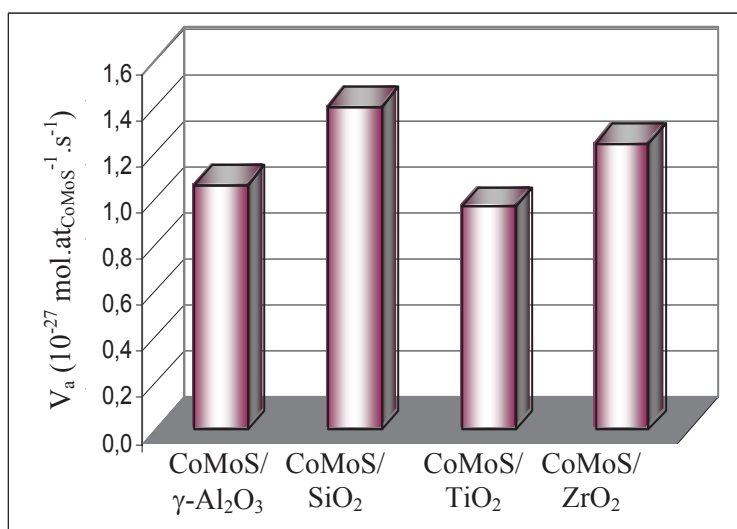


Figure 4-50. Vitesses apparentes par site actif en HDS du 4,6-DMDBT à 340°C des catalyseurs CoMoS

Comme dans le cas des catalyseurs NiMoS, le site CoMoS le plus performant est celui supporté sur SiO₂. Néanmoins, l'activité apparente par site pour le catalyseur CoMoS/SiO₂ est plus faible que celle observée pour NiMoS/SiO₂. Comme précédemment ces résultats suggèrent la présence de phase CoMoS de type II sur la silice dû à l'empilement et la taille des feuillets élevés. Pour les trois autres supports (γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂), les activités par site actif CoMoS

augmentent selon : $\text{TiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2$. Sur la zircone, l'alumine et l'oxyde de titane, les activités apparentes en HDS du 4,6-DMDBT des phases NiMoS et CoMoS sont quasiment identiques.

IX. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer d'une part l'effet des supports ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2) et d'autre part l'effet des promoteurs (Ni, Co et Fe) sur les propriétés catalytiques des catalyseurs d'hydrodésulfuration. La promotion des catalyseurs a été réalisée par réaction entre le $\text{MoS}_2/\text{Support}$ et le complexe acétylacétonate de Ni (ou Co ou Fe).

Dans cette étude, nous avons montré que quel que soit le support utilisé, la méthode de préparation « acétylacétonate » permet d'obtenir des pourcentage de phase active NiMoS et CoMoS (68 – 80%) plus élevés que ceux obtenus par la méthode classique ($\leq 40\%$) [6, 7]. Cette plus grande proportion de phase active explique logiquement les activités catalytiques plus élevées mesurées en HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT pour ces catalyseurs (**tableau 4-31**).

	Méthode de préparation acétylacétonate		Méthode de préparation classique	
	CoMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	NiMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	CoMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (HR306)	NiMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (HR346)
V_s^* (HDS du thiophène à 340°C)	805	514	325	386
V_s^* (HDS du 4,6-DMDBT à 340°C)	16,7	14,7	6,5	12,4

* Vitesse spécifique ($10^{-8} \text{ mol}, \text{g}^{-1}, \text{s}^{-1}$)

Tableau 4-31. Activités catalytiques en HDS du thiophène à 340°C des catalyseurs promus préparés par différentes méthodes

Si sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'effet de synergie dû au cobalt est un peu plus élevé (14) que celui obtenu avec le nickel (12), sur les supports SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 , on observe très peu de différence entre le cobalt et le nickel. En outre, l'analyse élémentaire réalisée sur les solides après imprégnation et filtration du précurseur nous permet de constater que le cobalt réagit aussi bien que le nickel avec le sulfure de molybdène sur les quatre supports. L'analyse SPX et les décompositions poussées que nous avons réalisées nous montre que sur les quatre supports, nous obtenons des pourcentages de phase mixte CoMoS aussi élevés que ceux de la phase NiMoS. Ces résultats ne permettent pas de défendre l'hypothèse de l'existence d'atomes de bords (Mo-edge ou S-edge)

préférentiellement promus par le Co ou Ni sur certains supports comme cela a été postulé lors d'études théoriques.

Nous avons également pu constater que le fer n'était pas un bon promoteur du sulfure de molybdène car les activités catalytiques obtenues avec les systèmes FeMoS sont très basses et proches de celles des catalyseurs non promus. En SPX, nous avons pu quantifier la phase FeMoS sur l'alumine et nous avons constaté que celle-ci était très faible. Ainsi la faible synergie est en relation avec une faible quantité de phase FeMoS formée et cette méthode de préparation ne semble pas appropriée pour promouvoir le Mo par le fer.

Les quantifications SPX et le modèle de Kaztelan nous ont permis d'évaluer le taux de promotion des MoS₂ et il est apparu que sur alumine la promotion est excellente (94%). Toutefois, les sites actifs NiMoS et CoMoS sur le support silice apparaissent comme étant plus performants. Il semble que l'on forme par cette méthode des sites de type II en raison de la longueur des feuillettes et de l'empilement plus élevé sur ce support mesuré en microscopie électronique. Néanmoins, la silice n'est pas pour autant un excellent support pour les catalyseurs d'HDS car en raison de l'interaction faible avec le molybdène, une mauvaise dispersion du molybdène est observée à la surface de ce support, ce qui conduit à un faible taux de promotion (57%). Par conséquent, nous avons obtenu très peu de site actif CoMoS et NiMoS sur la silice même si ces sites possèdent une activité intrinsèque plus élevée. La méthode de préparation par voie acac des catalyseurs promus est donc une excellente méthode pour favoriser la formation de CoMoS et NiMoS de type-II sans sévérer les conditions de sulfuration.

Sur les trois supports γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂, l'activité catalytique apparente des phases CoMoS et NiMoS sont assez comparables. Toutefois nous avons observé des différences assez significatives de sélectivités notamment en HDS du 4,6-DMDBT (DDS/HYD) qui indique que ces sites sont tout de même différents. De plus, les plus faibles taux de promotion obtenus sur le TiO₂ (85%) et surtout sur la zircone (75%) laisse imaginer que l'on peut encore améliorer la méthode ou les paramètres de préparation pour optimiser la quantité de phase promue.

Dans le chapitre suivant, nous essaierons de vérifier expérimentalement les hypothèses concernant les bords S-edge et Mo-edge, ainsi que les affinités du Co et du Ni pour ces deux types de bords en préparant des catalyseurs de type CoNiMo supportés.

X. REFERENCES

1. M. Karroua, J. Ladrière, H. Matralis, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.*, 138 (1992)640.
2. W.L.T.M. Ramselaar, M.W.H. Craje, E. Gerkema, V.H.J. De Beer, van der Kraan, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 96 (1987) 931.
3. J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix, *Appl. Catal.*, 52 (1989) 211.
4. G. Muralhidar, F.E. Massoth, J. Shabtai, *J. Catal.*, 85 (1984) 44.
5. D.Wang, X. Li, E.W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A Gen.*, 238 (2003) 109.
6. B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, C. Legens, P. Raybaud, *Catal. Today*, 130 (2008) 97.
7. B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, C. Pichon, C. Legens, P. Lecour, *Appl. Catal. A: Gen.*, 367 (2009) 9.
8. A.-F. Lamic, A. Daudin, S. Brunet, C. Legens, C. Bouchy, E. Devers, *Appl. Catal. A: Gen.*, 344 (2008) 198.
9. D. Hamon, M. Vrinat, M. Breysse, B. Durand, F. Beauchesne, T. des Courières, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, 100 (1991)933.
10. M. Vrinat, D. Hamon, M. Breysse, B. Durand, T. des Courières, *Catal. Today*, 20 (1994) 273.
11. D. H. Wang, W. Qian, A. Ishihara , T. Kabe, *Appl. Catal. A: Gen.*, 224 (2002) 191.
12. J. Ramirez, L. Cedenno, G. Busca, *J. Catal.*, 184 (1999) 59.
13. I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.*, 77 (1982) 397.
14. S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. Van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. De Beer, R. Prins, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 123.
15. C. Roukoss, D. Laurenti, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, M. Vrinat, *Comptes Rendus Chimie*, 12 : 6-7 (2009) 683.
16. E. Puello-Polo, J.L. Briton, *J. Molecular Catal. A: Chem.*, 281 (2008) 85.
17. M. Muhler, R. Schlogl, G. Ertl, *J. Catal.*, 138 (1992) 413.
- 18 J. Kibsgaard, A. Tuxen, K.G. Knudsen, M. Brorson, H. Topsøe, E. Lægsgaard, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, *J. Catal.*, (2010).
19. F. Maugé, J.C. Lavalley, *J. Catal.*, 137 (1992) 69.
20. F. Maugé, A. Vallet, J. Bachelier, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, *J. Catal.*, 162 (1996) 88.
21. C. Dujardin, M. A. Lelias, J. Van Gestel, A. Travert, J. C. Duchet, F. Mauge, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, 322, 46.

-
22. A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J-F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B: Env.*, 110 (2006) 1261.
 23. M-A. Lelias, Thèse Université de Caen (2008).
 24. N.B. Phung et C. Roukoss, Rapport de fin d'activité ANR InnovCat (2009).
 25. B. Scheffer, N.J.J. dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, 121 (1990) 31.
 26. M. Jia, P. Afanasiev, M. Vrinat., *Appl. Catal. A. Gen.*, 278 (2005) 213.
 27. P.J. Mangnus, A. Riezebos, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, 151 (1995) 178.
 28. B. Scheffer, N.J.J. dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, 121(1990) 31.
 29. S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.* 13 (1984) 127.
 30. Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, K Kobayashi and T Kubota, *Appl. Catal.*, 226 (2002) 115.
 31. Y. Okamoto, T. Kubota, *Catal. Today*, 86 (2003) 31.

Chapitre 5

Etude des catalyseurs CoNiMo supportés

I. Introduction

Dans la littérature, il a été proposé [1-5] que le promoteur Co décore préférentiellement les bords S-edges des feuillets MoS₂ alors que le nickel se repartit de façon égale sur les deux types de bords, celui-ci n'ayant pas d'affinité particulière pour les bords molybdène ou soufre. De plus, ces auteurs ont montré que théoriquement le rapport des sites S-edge/Mo-edge serait significativement plus élevé sur l'alumine que sur l'oxyde de titane, ce qui favoriserait la décoration optimale du Co sur l'alumine.

En revanche, les résultats d'analyse SPX et d'activité catalytique des catalyseurs NiMoS et CoMoS supportés reportés dans le chapitre précédent ne semblent pas être en accord avec ces propositions. Dans ce chapitre nous avons choisi une nouvelle approche de vérification de l'affinité du Co et du Ni avec les bords Mo-edge et S-edge des supports γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂. Nous nous sommes intéressés aux catalyseurs contenant deux promoteurs à la fois : Co et Ni.

II. Préparation des catalyseurs CoNiMo supportés sur γ -Al₂O₃, sur TiO₂ et sur ZrO₂

Pour préparer les catalyseurs mixtes CoNiMo supportés sur γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂, nous avons utilisé la « voie acac » comme précédemment sur les sulfures de molybdène supportés (MoS₂/Support). La procédure de préparation a été décrite dans le chapitre 2. La promotion des catalyseurs est réalisée soit :

- ❖ par l'ajout simultané du Co et du Ni dans des proportions choisies

Les quantités requises des complexes acétylacétonates de cobalt et de nickel ont été dissoutes dans un volume minimum de méthanol, puis MoS₂/Support a été ajouté et la suspension a été agitée sous argon et sous reflux (65°C) pendant 6 heures. Ensuite, le solide a été récupéré par filtration et séché sous vide à 100°C pendant 15 heures, pour être sulfuré à 400°C pendant 2 heures sous 15%H₂S-H₂.

Nous avons nommé ces catalyseurs : Co(r₁)Ni(r₂)Mo/Support.

Avec $r_1 = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ et $r_2 = \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$.

- ❖ par la préparation d'un catalyseur « partiellement » promu auquel on ajoutera une certaine quantité du *deuxième promoteur*

Dans ce cas, la promotion des MoS₂ supportés a été réalisée en deux étapes. Premièrement, une quantité du premier promoteur (acétylacétonate de cobalt ou de nickel) est dissoute dans le méthanol et mélangée avec MoS₂/support sous argon et sous reflux (65°C) pendant 6 heures. L'imprégnation a été suivie d'une filtration, puis séchage et sulfuration dans les mêmes conditions que ci-dessus. A l'issue de cette étape, nous avons obtenu le catalyseur « partiellement » promu. L'ajout du *deuxième promoteur* sur le catalyseur « partiellement » promu a été réalisée de la même façon. Nous avons nommé ces catalyseurs : Co(r₁)MoNi(r₂)/Support ou Ni(r₂)MoCo(r₁)/Support.

Dans les deux cas, $r_1 = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ et $r_2 = \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$.

III. Caractérisation des catalyseurs par l'analyse élémentaire

Nous avons préparé plusieurs catalyseurs Co(r₁)Ni(r₂)Mo ; Co(r₁)MoNi(r₂) ou Ni(r₂)MoCo(r₁) supportés sur les différents supports (γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂) en faisant varier les rapports atomiques r₁ et r₂. Les résultats de l'analyse élémentaire sont donnés dans le **tableau 5-1**. Les autres résultats sont donnés dans **l'annexe 3 (tableau 5-11)**. Le **tableau 5-1** présente les pourcentages massiques de Mo, Co et Ni ainsi que les rapports atomiques Ni/(Ni+Mo) et Co/(Co+Mo) réels obtenus pour ces catalyseurs. Nous remarquons que pour la même phase active sur les supports γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂, les rapports atomiques réels obtenus sont assez proches (entrées 3 et 9 par ex.). Cela signifie que le cobalt et le nickel réagissent avec MoS₂ de manière quasi-identique sur ces supports. Lorsque l'on met de faibles quantités de chacun des promoteurs (entrées 1, 7, 12) on obtient la même quantité expérimentalement de chaque promoteur sur les 3 supports. Tous les sites ont donc réagit dans les 3 cas.

	Catalyseur	%m _{Mo}	%m _{Co}	%m _{Ni}	Co/(Co+Mo) atom.	Ni/(Ni+Mo) atom.
1	Co(0,1)Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	9,33	0,78	0,64	0,10	0,10
2	Co(0,3)Ni(0,3)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	8,84	1,42	0,82	0,21	0,13
3	Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	9,66	1,84	0,37	0,24	0,06
4	Ni(0,3)Co(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	8,78	0,57	1,44	0,09	0,21
5	Co(0,3)MoNi(0,1)S/ γ -Al ₂ O ₃	9,06	1,76	0,57	0,24	0,09
6	Ni(0,3)MoCo(0,1)S/ γ -Al ₂ O ₃	9,21	0,65	1,71	0,10	0,23
7	Co(0,1)Ni(0,1)MoS/TiO ₂	5,98	0,45	0,43	0,10	0,10
8	Co(0,3)Ni(0,3)MoS/TiO ₂	5,75	1,04	0,39	0,23	0,10
9	Co(0,3)Ni(0,1)MoS/TiO ₂	5,98	1,15	0,23	0,24	0,06
10	Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO ₂	5,68	1,19	0,44	0,25	0,10
11	Ni(0,3)MoCo(0,1)S/TiO ₂	5,59	0,30	1,04	0,08	0,23
12	Co(0,1)Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	4,43	0,29	0,28	0,10	0,10
13	Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	4,26	0,82	0,22	0,23	0,07
14	Co(0,3)MoNi(0,1)S/ZrO ₂	4,54	0,88	0,32	0,25	0,10

Tableau 5-1. Résultats d'analyse élémentaire des catalyseurs

Nous remarquons aussi que les rapports expérimentaux correspondant aux rapports théoriques (r_1 ou $r_2 = 0,3$) sont toujours très inférieurs à 0,3. Une partie du promoteur ne réagit pas. Pour les solides préparés par des imprégnations successives (entrées 5, 6, 10, 11, 14) nous remarquons qu'après l'imprégnation du premier précurseur, il reste « de la place » pour une petite quantité du second promoteur et dans les mêmes proportions pour tous les systèmes. En outre, si nous comparons deux catalyseurs Co(0,3)Ni(0,3)MoS/ γ -Al₂O₃ et Co(0,3)Ni(0,3)MoS/TiO₂ (entrées 2 et 8) qui ont été préparés par co-addition des promoteurs avec les rapports théoriques $r_1 = r_2 = 0,3$, nous remarquons que les rapports atomiques expérimentaux Co/(Co+Mo) sont deux fois plus élevés que Ni/(Ni+Mo). Ces résultats nous suggèrent que le cobalt réagit mieux et plus rapidement avec MoS₂ que le nickel quel que soit le support.

Pour pouvoir confirmer ce phénomène, nous avons préparé un catalyseur Co(0,25)Ni(0,25)MoS/ γ -Al₂O₃ en suivant la diminution de la concentration en Co et en Ni dans la solution réactionnelle en fonction du temps.

Le **tableau 5-2** présente les résultats en ppm de ces dosages au cours de la réaction.

Temps	Co	Ni
minutes	ppm	ppm
0	474	471
15	282	463
60	282	513
180	264	497
360	269	510

Tableau 5-2. Teneurs en Co et Ni dans les solutions de prélèvement selon le temps

Nous observons qu'après 15 minutes de réaction entre l'acétylacétonate de cobalt, l'acétylacétonate de nickel et MoS₂ supporté, presque la moitié du Co initial a disparue alors que la concentration de Ni est quasiment la même qu'initialement dans la solution de réaction. Après 60 minutes, les concentrations ne sont pas correctes à cause de l'évaporation d'une partie du solvant. Finalement, après six heures de réaction, nous avons obtenu le catalyseur Co(0,18)Ni(0,1)Mo/ γ -Al₂O₃ comportant deux fois moins de Ni par rapport au Co. Cette expérience nous a permis de confirmer que la réaction entre le Co(acac)₂ et MoS₂ est beaucoup plus rapide que celle entre le Ni(acac)₂ et MoS₂.

IV. Evaluation de l'activité catalytique des catalyseurs CoNiMo et CoMoNi supportés sur γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂

Nous n'avons pas mesuré l'activité catalytique en HDS de tous les catalyseurs mixtes CoNiMo et CoMoNi supportés. Afin d'évaluer plus spécifiquement l'effet de l'addition d'un deuxième promoteur et l'effet de la méthode de promotion, nous avons choisi de tester les catalyseurs Co(0,3)Ni(0,1)MoS et Co(0,3)MoNi(0,1)S supportés sur γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂ dans les deux réactions d'HDS (Thiophène et 4,6-DMDBT). Le **tableau 5-3** résume les vitesses spécifiques en HDS du thiophène ainsi que celles du 4,6-DMDBT et la sélectivité obtenue à 340°C avec les catalyseurs Co(0,3)Ni(0,1)MoS et Co(0,3)MoNi(0,1)S supportés sur γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂. Nous rappelons aussi dans ce tableau les activités des catalyseurs Co(0,3)MoS et

Ni(0,3)MoS préparés et testés dans le chapitre 4 pour comparer les activités catalytiques après l'ajout du deuxième promoteur. D'autres résultats en HDS du thiophène sont présentés en **annexe 3 (tableau 5-12)**.

Catalyseur	HDS du thiophène à 340°C	HDS du 4,6-DMDBT à 340°C	
	V_s (10^{-8} mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	V_s (10^{-8} mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	DDS/HYD*
Co(0,3)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	805	16,7	1,66
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	609	14,6	1,58
Co(0,3)MoNi(0,1)S/ γ -Al ₂ O ₃	526	12,5	1,64
Ni(0,3)Co(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	502	12,9	0,92
Ni(0,3)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	514	14,7	0,88
Co(0,3)MoS/TiO ₂	283	10,7	1,07
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/TiO ₂	257	7,1	0,80
Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO ₂	270	8,0	0,70
Ni(0,3)MoS/TiO ₂	301	11,0	0,49
Co(0,3)MoS/ZrO ₂	275	7,9	0,70
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	-	3,9	0,82
Co(0,3)MoNi(0,1)S/ZrO ₂	-	4,6	0,76
Ni(0,3)MoS/ZrO ₂	265	8,1	0,58

* Sélectivité des produits à 10% de conversion totale

Tableau 5-3. Activités spécifiques en HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT des catalyseurs CoNiMo

Nous observons clairement que l'activité en HDS des catalyseurs chute après addition d'un 2^{ème} promoteur quelle que soit la méthode de promotion. Toutefois, dans le cas de l'alumine on observe que la méthode de préparation successive Co(0,3)MoNi(0,1)S/ γ -Al₂O₃ conduit à une plus forte chute de l'activité que dans le cas de la co-impregnation Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ γ -Al₂O₃ avec les mêmes teneurs en Co et Ni. Si l'on compare les supports, la diminution d'activité est plus prononcée dans le cas du support ZrO₂ en HDS du 4,6-DMDBT.

Concernant la sélectivité dans l'HDS du 4,6-DMDBT, nous constatons que celle-ci est en faveur de la DDS lorsque les solides contiennent plus de Co et le rapport DDS/HYD diminue lorsque les solides contiennent plus de Ni.

En outre, sur les trois supports, il n'y a pas vraiment de différence d'activité catalytique ni de sélectivité en HDS du 4,6-DMDBT si nous ajoutons simultanément ou successivement le promoteur nickel. Ces résultats suggèrent que la promotion par le nickel ou le cobalt avec un rapport r=0,3 est optimale et la promotion des sites MoS₂ non-promus restants est inefficace. Soit

il ne reste pas de site à promouvoir et dans ce cas le 2^{ème} promoteur vient interférer avec la phase promue ou bloque celle-ci. Soit il reste des sites à promouvoir mais la promotion de ces sites n'apporte aucun gain d'activité. Pourtant, dans le cas où l'on met seulement un rapport $r=0,1$ de Co ou de Ni et la même quantité de l'autre promoteur (**annexe 3, tableau 5-11**) on n'observe pas plus de synergie ce qui signifie que les sites mixtes comportant du Ni et du Co à proximité ou les phases mixtes CoNiMo n'ont pas une activité intrinsèque élevée. Nous avons vu que le cobalt réagit plus vite avec le MoS₂ que le Ni lorsque les 2 complexes sont placés ensemble dans la solution. Cela peut signifier que le cobalt décore les sites de MoS₂ les plus réactifs (S-edge) et qu'ensuite le Ni se place là où il reste de la place. Ainsi l'on peut s'attendre pour les catalyseurs où le Co et le Ni sont ajoutés simultanément à une phase CoMoS bien formée et une petite proportion de phase NiMoS avec également du Ni sous forme NiS_x. Nous allons vérifier la présence des phases CoMoS et NiMoS et d'autres espèces pour certains des solides CoNiMo préparés.

V. Caractérisation par SPX des catalyseurs CoNiMo ou CoMoNi supportés sur γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂

Nous avons choisi de caractériser les catalyseurs Co(0,3)Ni(0,1)MoS (addition simultanée de Co et Ni) et Co(0,3)MoNi(0,1)S (additions successives) supportés sur γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂ par SPX. Après enregistrement des spectres sur les catalyseurs fraîchement sulfurés nous avons procédé aux mêmes décompositions que celles effectuées dans le chapitre 4 pour déterminer les proportions relatives de chacune des phases détectées (phase oxyde, sulfure ou oxysulfure).

Le **tableau 5-4** présente les énergies de liaison, les pourcentages atomiques des éléments dans les catalyseurs promus par le nickel et le cobalt supportés sur γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂. L'énergie de liaison de C 1s (284,6 eV) a été prise comme référence pour calibrer les spectres enregistrés. Les rapports S/Mo calculés qui sont supérieurs de 2 pour tous les catalyseurs nous indiquent que les catalyseurs ont été bien sulfurés. D'autre part, les rapports atomiques Co/(Co+Mo) et Ni/(Ni+Mo) calculés par SPX qui sont supérieurs à ceux calculés dans l'analyse chimique nous permettent de constater que le cobalt et le nickel sont bien dispersés à la surface des supports (**tableau 5-5**).

	Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃		Co(0,3)MoNi(0,1)S/ γ -Al ₂ O ₃		Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ TiO ₂		Co(0,3)MoNi(0,1)S/ TiO ₂		Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ ZrO ₂		Co(0,3)MoNi(0,1)S/ ZrO ₂	
	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.	BE(eV)	% at.
C 1s - Réf.	284,6	12,7	284,6	7,7	284,6	10,5	284,6	14,9	284,6	15,9	284,6	15,1
O 1s	531,3	54,9	531,3	56,1	530,0	54,8	531,3	50,9	530,1	53,4	530,0	54,0
Mo 3d	228,9	2,3	228,8	2,0	228,4	2,6	228,8	2,6	228,9	2,2	228,7	2,4
Ni 2p	853,4	0,4	853,8	0,5	853,6	0,4	853,8	0,6	853,8	0,5	853,4	0,7
Co 2p	778,6	1,7	778,7	1,1	778,6	1,6	778,7	1,5	778,8	1,8	778,7	1,5
S 2p	162,1	4,9	161,7	4,5	161,3	7,1	161,7	7,0	161,8	5,9	162,4	5,7
Al 2p	74,4	23,2	74,5	28,2								
Ti 2p					458,6	23,0	458,9	22,6				
Zr 3d									182,1	20,3	182,0	20,7

Tableau 5-4. Energies de liaison et pourcentages atomiques des catalyseurs

Rapport atomique	S/Mo SPX	Co/(Co+Mo) SPX	Co/(Co+Mo) Analyse	Ni/(Ni+Mo) SPX	Ni/(Ni+Mo) Analyse
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	2,1	0,43	0,24	0,15	0,06
Co(0,3)MoNi(0,1)S/ γ -Al ₂ O ₃	2,3	0,35	0,24	0,20	0,09
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	2,7	0,38	0,24	0,13	0,06
Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO ₂	2,7	0,37	0,25	0,19	0,10
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	2,7	0,45	0,23	0,19	0,07
Co(0,3)MoNi(0,1)S/ZrO ₂	2,4	0,38	0,25	0,22	0,10

Tableau 5-5. Rapports atomiques des éléments

V.1. Décomposition des spectres de Mo 3d

Les enveloppes spectrales des différentes phases détectées ont été décomposées en trois phases, sulfure Mo(IV), oxysulfure Mo(V) et oxyde de Mo(VI) [6-8]. Chaque phase est composée d'un pic principal accompagné d'un pic associé lié au premier par son énergie de liaison, sa largeur à mi-hauteur et sa surface relative. De plus, il est important de noter la présence sur tous les spectres Mo 3d des deux contributions S 2s. Ces deux contributions sont attribuées à une espèce sulfure (S^{2-}) provenant de MoS_2 et à une espèce oxysulfure (S_2^{2-}) provenant de MoS_yO_{x-y} . Les résultats sont rapportés dans la figure 5-1, 5-2 et 5-3.

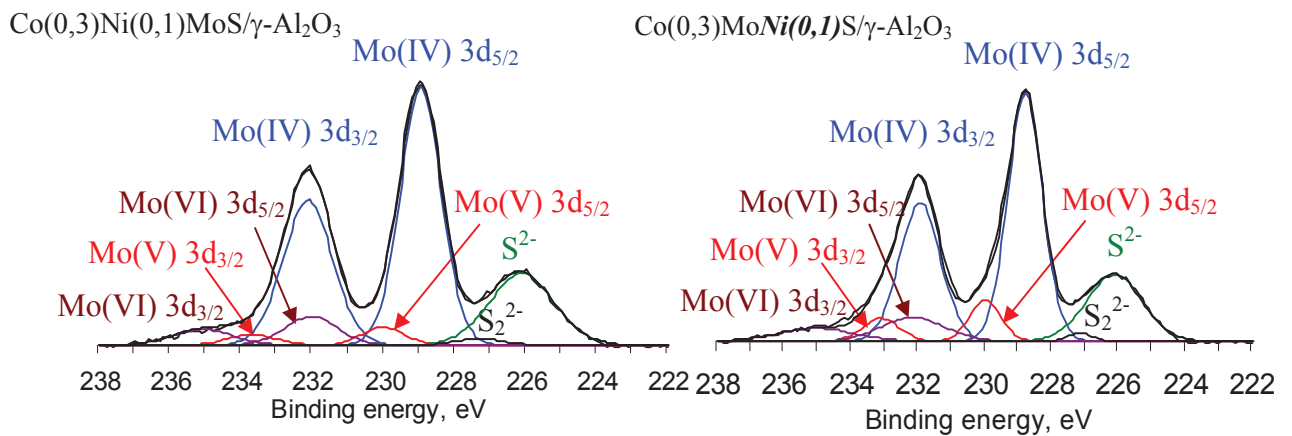


Figure 5-1. Décomposition des spectres Mo3d des catalyseurs Co(0,3)Ni(0,1)MoS et Co(0,3)MoNi(0,1)S supportés sur $\gamma-Al_2O_3$

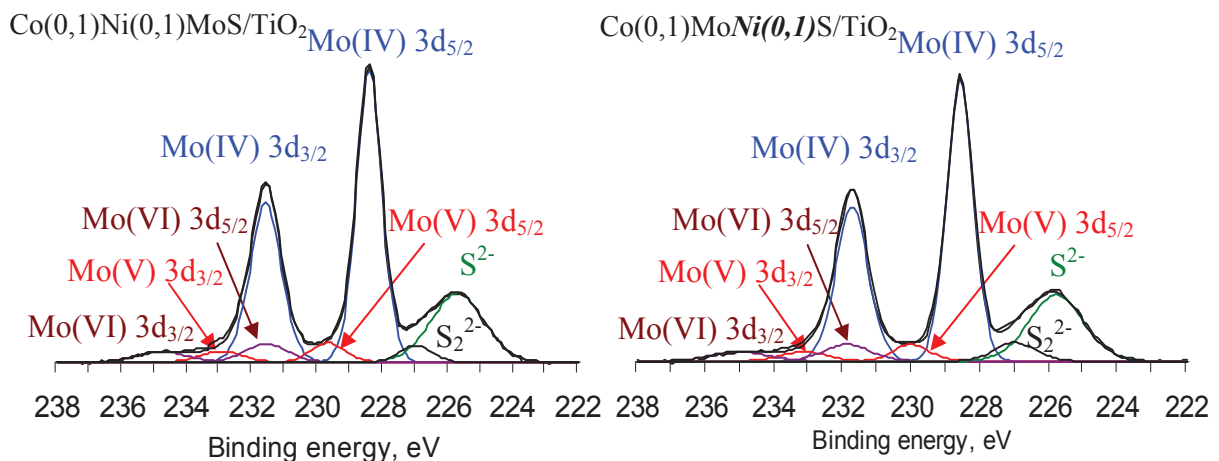


Figure 5-2. Décomposition des spectres Mo3d des catalyseurs Co(0,3)Ni(0,1)MoS et Co(0,3)MoNi(0,1)S supportés sur TiO_2

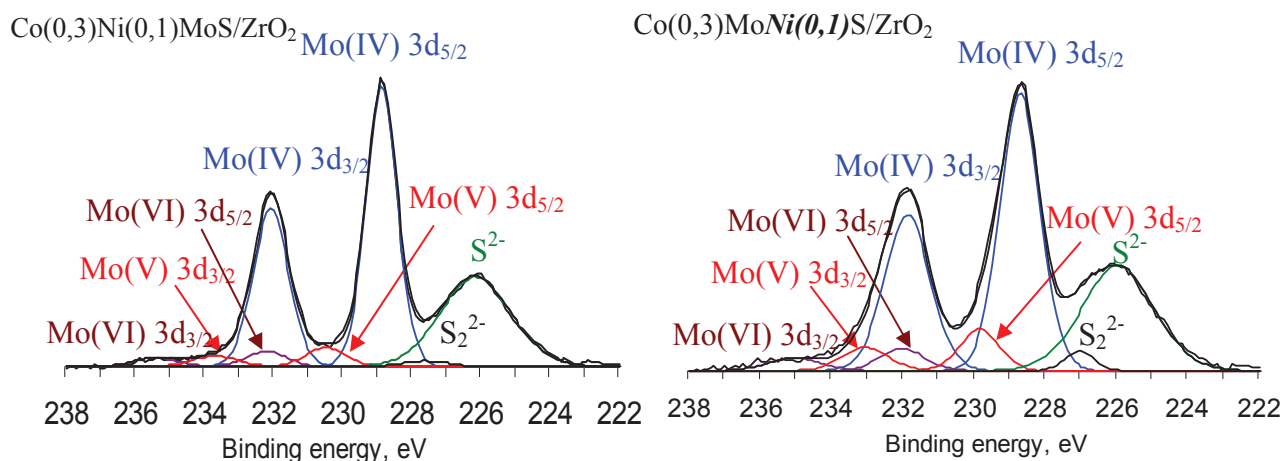


Figure 5-3. Décomposition des spectres Mo 3d des catalyseurs Co(0,3)Ni(0,1)MoS et Co(0,3)MoNi(0,1)S supportés sur ZrO₂

V.2. Quantification des espèces de Mo

Les teneurs relatives des différentes espèces du Mo (Mo^{IV}, Mo^V et Mo^{VI}) en fonction de la nature du support sont présentées dans le **tableau 5-6**.

Catalyseur	Mo ^{IV} (phase sulfure)		Mo ^V (phase oxysulfure)		Mo ^{VI} (phase oxyde)	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	228,9	81,1	230,1	6,2	232,1	12,7
Co(0,3)MoNi(0,1)S/ γ -Al ₂ O ₃	228,8	74,9	230,0	11,5	232,1	13,7
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/TiO ₂	228,4	83,2	229,8	7,7	231,6	9,1
Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO ₂	228,6	83,9	230,0	7,1	231,9	9,0
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	228,9	86,0	230,4	7,7	232,3	6,3
Co(0,3) MoNi(0,1)S/ZrO ₂	228,7	80,4	229,9	12,1	232,0	7,5

Tableau 5-6. Teneurs relatives des différentes espèces du Mo (Mo^{IV}, Mo^V et Mo^{VI}) présentes dans les catalyseurs étudiés

Les résultats obtenus montrent que quel que soit le support ou la méthode employée pour préparer les solides, nous obtenons des pourcentages élevés de Mo^{IV} (75-86%). On note une valeur plus basse pour l'alumine (75%) peut être due à la remise en solution du solide dans la préparation en deux étapes, qui n'est toutefois pas observée dans le cas des autres solides. Les proportions en Mo^{VI} résiduel sont de l'ordre de 6-14 % et celles de l'oxysulfure MoS_yO_{x-y} sont

de l'ordre de 6-12 %. Finalement dans le cas de ces catalyseurs comportant deux promoteurs la quantité de Mo^{IV} est aussi élevée que pour les catalyseurs CoMoS et NiMoS présentés au chapitre 4.

V.3. Décomposition des spectres de Co 2p et de Ni 2p

Les énergies de liaison de Co 2p (778,7 eV) et de Ni 2p (853,5 eV) sont très différentes et nous permettent donc de procéder à la décomposition du cobalt et du nickel 2p, exactement comme dans le cas où l'on a un seul promoteur. Cela nous permet vérifier la présence et de quantifier la proportion des phases mixtes CoMoS et NiMoS dans les catalyseurs CoNiMo.

Nous avons utilisé les mêmes spectres de référence de Co_{acac} , CoS_x , Ni_{acac} et NiS_x supportés décrits dans le chapitre précédent pour la décomposition des spectres Co 2p et Ni 2p.

Les résultats de cette décomposition sont présentés dans les **figure 5-4** → **5-15**. Les paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte CoMoS ou NiMoS sont donnés dans l'annexe 3 (**Tableaux 5-13** → **5-18**).

a. Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ γ -Al₂O₃

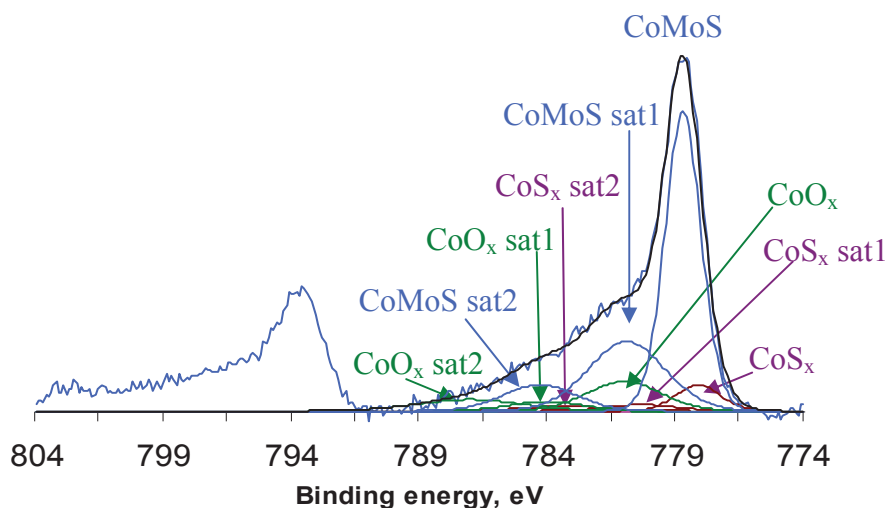


Figure 5-4. Décomposition du spectre $\text{Co}2p_{3/2}$ du catalyseur $\text{Co}(0,3)\text{Ni}(0,1)\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

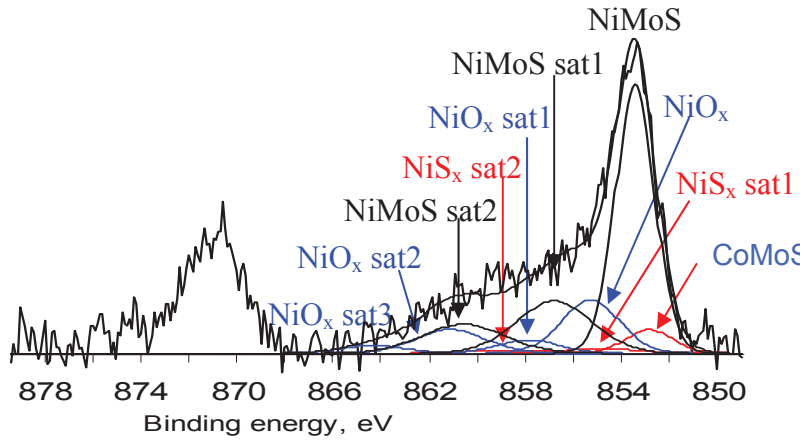


Figure 5-5. Décomposition du spectre $Ni2p_{3/2}$ du catalyseur $Co(0,3)Ni(0,1)MoS/\gamma-Al_2O_3$

b. $Co(0,3)MoNi(0,1)S/\gamma-Al_2O_3$

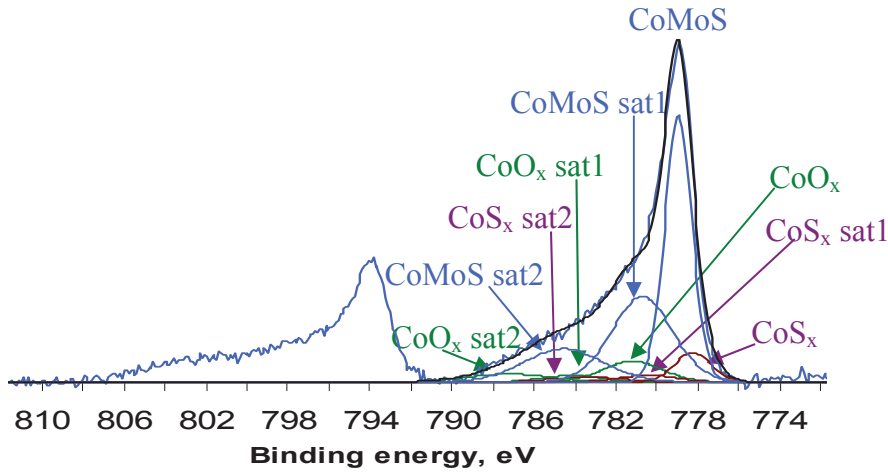


Figure 5-6. Décomposition du spectre $Co2p_{3/2}$ du catalyseur $Co(0,3)MoNi(0,1)S/\gamma-Al_2O_3$

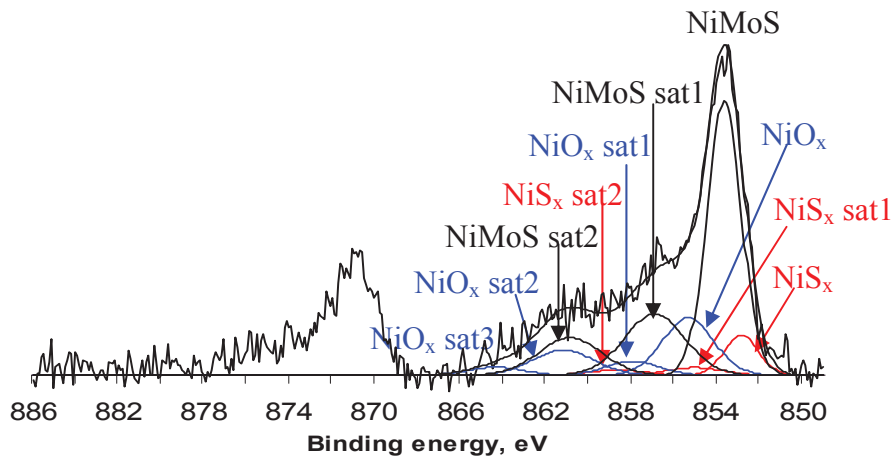


Figure 5-7. Décomposition du spectre $Ni2p_{3/2}$ du catalyseur $Co(0,3)MoNi(0,1)S/\gamma-Al_2O_3$

c. $\text{Co}(0,3)\text{Ni}(0,1)\text{MoS}/\text{TiO}_2$

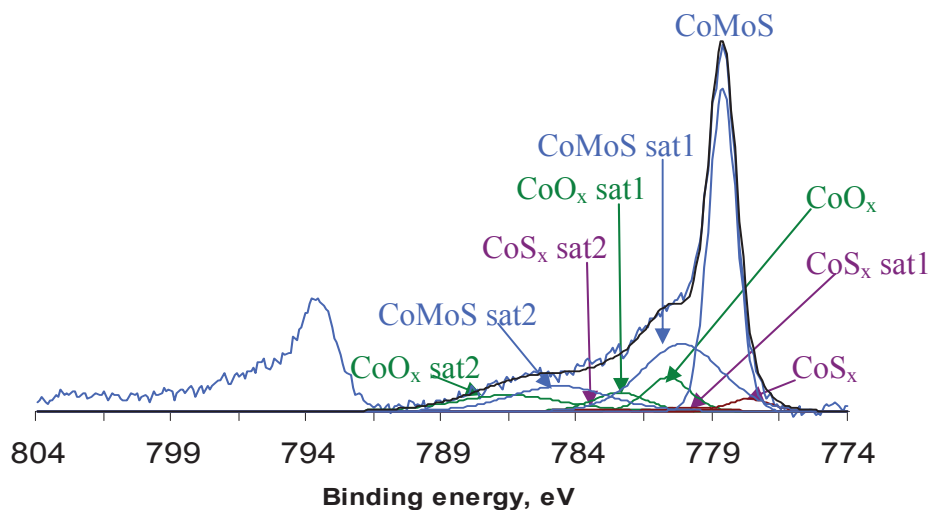


Figure 5-8. Décomposition du spectre $\text{Co}2p_{3/2}$ du catalyseur $\text{Co}(0,3)\text{Ni}(0,1)\text{MoS}/\text{TiO}_2$

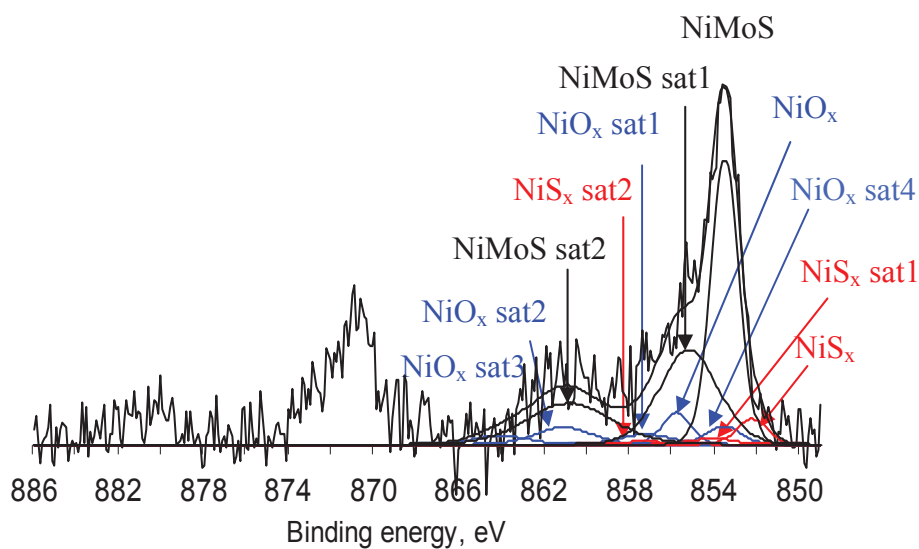


Figure 5-9. Décomposition du spectre $\text{Ni}2p_{3/2}$ du catalyseur $\text{Co}(0,3)\text{Ni}(0,1)\text{MoS}/\text{TiO}_2$

d. Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO₂

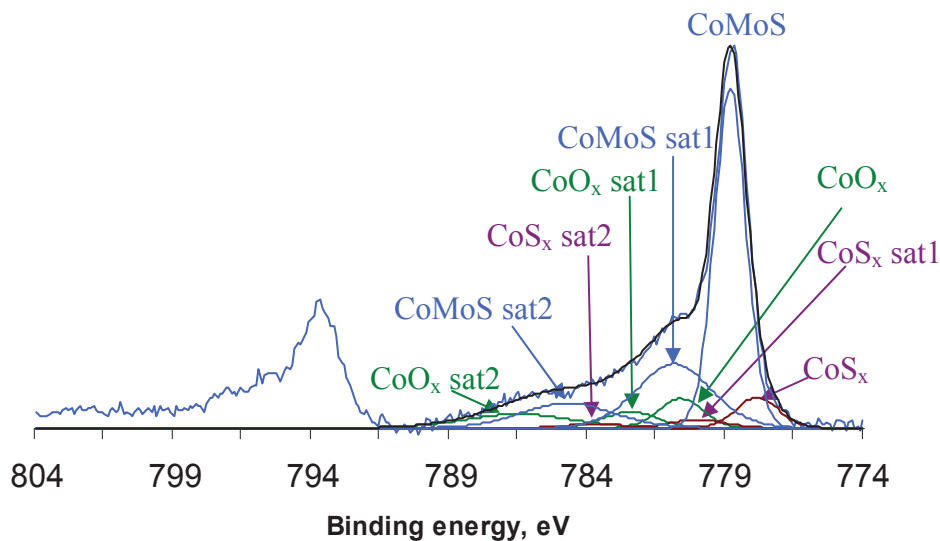


Figure 5-10. Décomposition du spectre Co2p_{3/2} du catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO₂

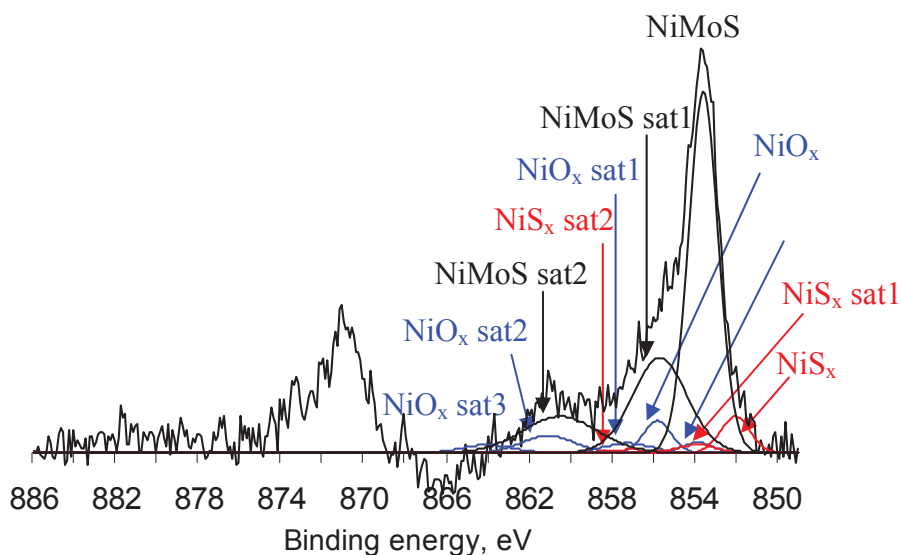


Figure 5-11. Décomposition du spectre Ni2p_{3/2} du catalyseur Co(0,3) MoNi(0,1)S/TiO₂

e. Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ZrO₂

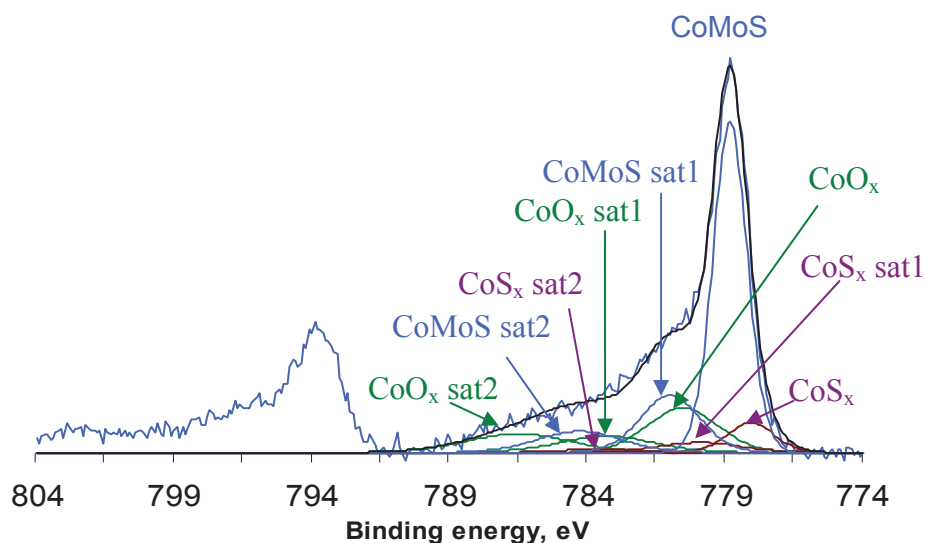


Figure 5-12. Décomposition du spectre Co2p_{3/2} du catalyseur Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ZrO₂

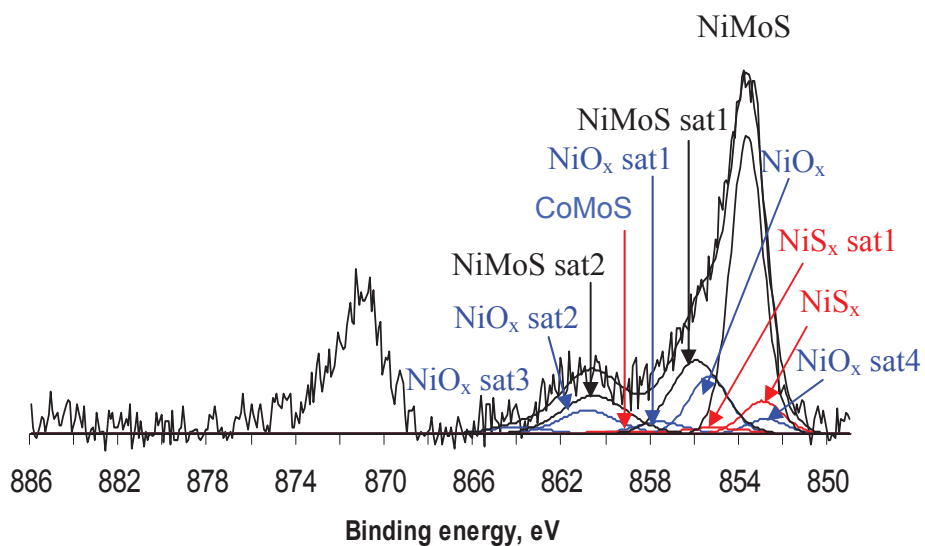
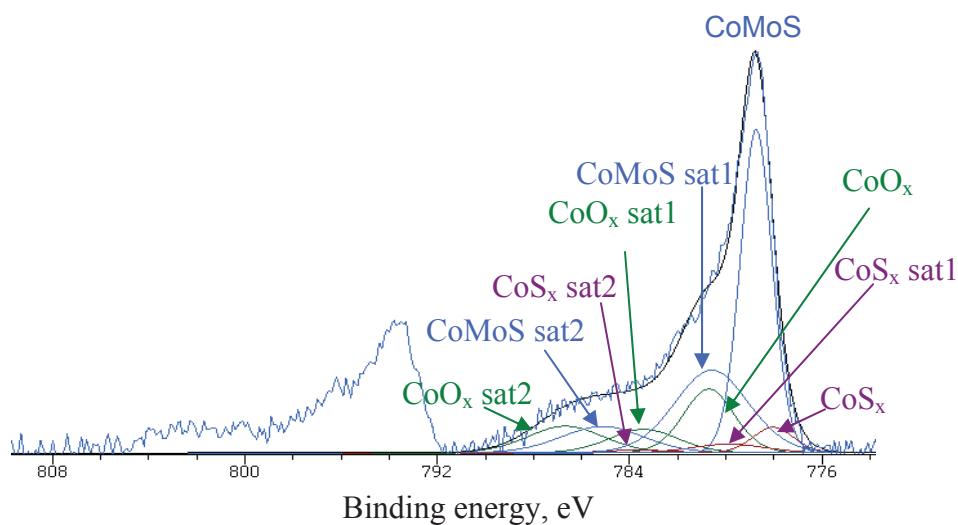
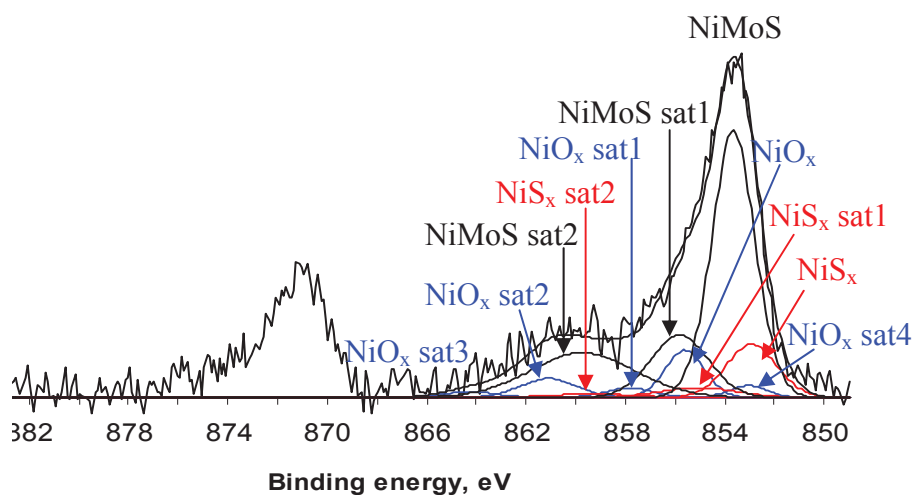


Figure 5-13. Décomposition du spectre Ni2p_{3/2} du catalyseur Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ZrO₂

f. Co(0,3)MoNi(0,1)S/ZrO₂Figure 5-14. Décomposition du spectre Co2p_{3/2} du catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)S/ZrO₂Figure 5-15. Décomposition du spectre Ni2p_{3/2} du catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)S/ZrO₂

V.4. Quantification des espèces de Co et de Ni

Les proportions des différentes espèces du cobalt et du nickel (la phase mixte NiMoS, le sulfure de Ni et l'oxyde de Ni ou Ni^{II} et la phase mixte CoMoS, le sulfure de Co et l'oxyde de Co ou Co^{II}) obtenues après ces décompositions sont données dans le **tableau 5-7**.

Catalyseur	%NiMoS	%NiS _x	%Ni ^{II}	%CoMoS	%CoS _x	%Co ^{II}
Co(0,3) MoS/ γ -Al ₂ O ₃	-	-	-	80,5	10,0	9,5
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	68,1	19,7	12,2	74,6	8,4	17,0
Co(0,3)MoNi(0,1)S/ γ -Al ₂ O ₃	59,0	21,5	19,5	78,1	9,8	12,2
Co(0,3) MoS/TiO ₂	-	-	-	76,9	9,1	14,0
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/TiO ₂	67,6	9,5	22,9	77,4	3,6	18,9
Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO ₂	63,4	18,0	18,6	79,1	6,5	14,4
Co(0,3) MoS/ZrO ₂	-	-	-	68,7	11,7	19,6
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	68,6	8,4	23,0	64,1	9,9	26,0
Co(0,3) MoNi(0,1)S/ZrO ₂	70,5	13,9	15,6	67,9	6,9	25,2

Tableau 5-7. Teneurs relatives des espèces du nickel (NiMoS, NiS_x, NiO_x) et du cobalt (CoMoS, CoS_x, CoO_x) en fonction de la nature du support

Nous remarquons que quel que soit le support ou la façon d'ajouter les deux promoteurs Co et Ni, simultanément ou successivement, nous avons formé une proportion élevée des phases mixtes CoMoS (64-79%) et NiMoS (59-70%). Les pourcentages de phase CoMoS dans ces catalyseurs varient très peu par rapport aux catalyseurs seulement promus par le cobalt. La proportion de Ni en phase NiMoS est élevée indiquant que l'on a promu des sites qui ne l'étaient pas par le cobalt dans le cas de préparation simultanée ou successive. On note toutefois une forte proportion de Ni en phase NiS_x ou Ni^{II}, ce qui confirme que ces sites étaient en faible quantité que l'on réalise la promotion simultanément ou successivement. Toutefois ces proportions sont des valeurs relatives et dans les cas étudiés le Ni était toujours en faible quantité.

V.5. Décomposition des spectres de S 2p et quantification des espèces de S

La figure 5-16 et le tableau 5-8 présente la décomposition des spectres S 2p des catalyseurs Co(0,3)MoNi(0,1)S et Co(0,3)Ni(0,1)MoS supportés sur γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂. Cette décomposition a mis en évidence la présence des espèces S²⁻ (NiMoS, CoMoS, MoS₂, NiS_x, CoS_x) et S₂²⁻ (MoO_xS_y) sur les support étudiés. Nous observons aussi, dans le cas du support TiO₂, les composés S²⁻ caractéristiques de TiS_x comme dans les cas des catalyseurs MoS₂, CoMoS et NiMoS supportés sur TiO₂. Par contre, dans le cas du support ZrO₂, cette contribution n'est pas détectée.

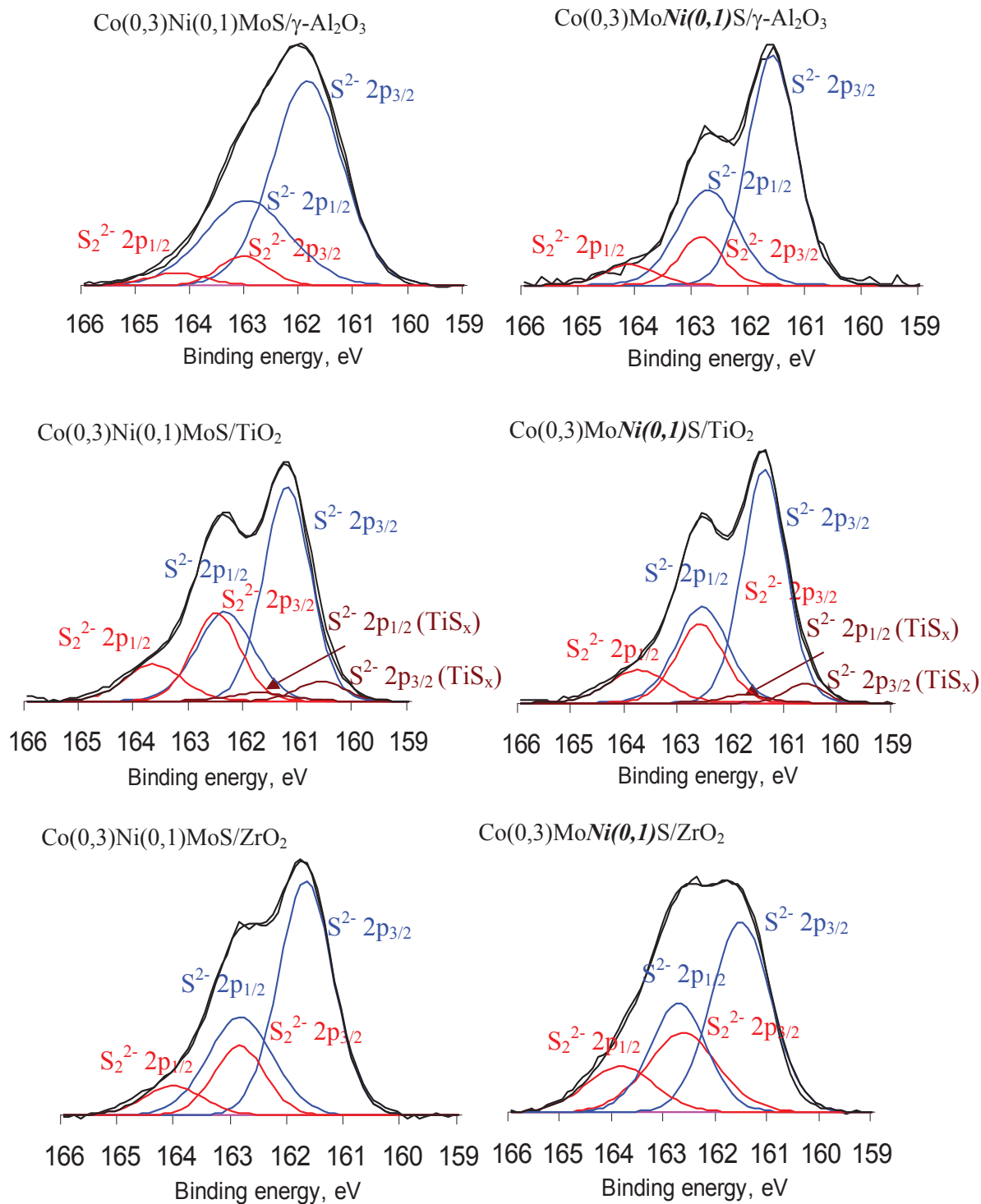


Figure 5-16. Décomposition des spectres S 2p des catalyseur CoNiMo supportés sur γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂.

Catalyseur	S ²⁻ (phase CoMoS, NiMoS, MoS ₂ , CoS _x)		S ₂ ²⁻ (phase MoO _x S _y)		S ²⁻ (phase TiS _x ou ZrS _x)	
	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.	BE(eV)	%atom.
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/γ-Al ₂ O ₃	161,8	82,2	162,8	17,8	-	0
Co(0,3)MoNi(0,1)S/γ-Al ₂ O ₃	161,6	88,1	162,6	11,9	-	0
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/TiO ₂	161,5	68,5	162,8	23,5	160,7	8,0
Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO ₂	161,5	70,3	162,9	24,5	160,8	5,2
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	161,7	78,0	162,8	22,0	-	0
Co(0,3)MoNi(0,1)S/ZrO ₂	161,5	69,2	162,7	30,8	-	0

Tableau 5-8 Teneurs relatives des espèces du soufre présentes dans les catalyseurs étudiés

VI. Caractérisation par IR après adsorption de CO à basse température des catalyseurs

Par la technique SPX, nous sommes parvenus à identifier et à quantifier les phases CoMoS et NiMoS présentes dans le catalyseur mixte Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO₂. Nous avons également examiné ces phases par IR après adsorption de CO à basse température. Cependant, nous avons tout d'abord caractérisé le catalyseur Co(0,3)MoS/TiO₂ par IR(CO) comme référence pour identifier les phases sulfures de cobalt présentes dans le catalyseurs Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO₂. Les spectres IR(CO) correspondants aux phases sulfures de nickel supportées sur TiO₂, ont été déjà montrées dans le chapitre précédent.

VI.1. Catalyseur CoMoS/TiO₂

L'ajout du CO sur le catalyseur CoMoS/TiO₂ se caractérise dans la région 2250-1950 cm⁻¹ par l'apparition de bandes caractéristiques des interactions du CO avec les acidités de Lewis (2181, 2168 cm⁻¹), de Brønsted (2159 cm⁻¹). D'autre part, trois autres bandes apparaissent à 2118, 2085 et à 2065 cm⁻¹ (épaulement) et elles sont attribuées selon la littérature à l'interaction du CO avec les phases MoS₂, CoMoS et avec la phase Co₉S₈, respectivement (**Figure 5-17**)[9]. Par ailleurs, la physisorption du CO apparaît à 2138 cm⁻¹.

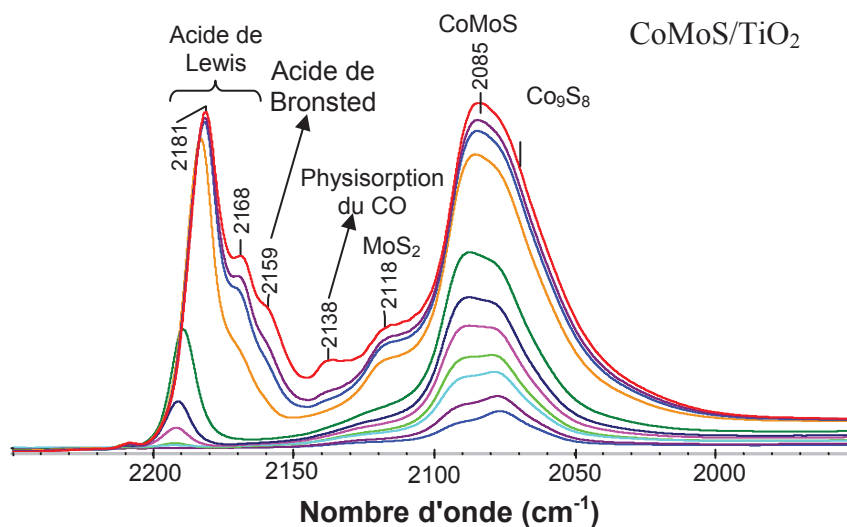


Figure 5-17. Spectres IR soustraits obtenus par ajouts successifs du CO sur CoMoS/TiO₂.

VI.2. Catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO₂

Les spectres IR obtenus après chaque ajout de CO sur le catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO₂ sont présentés dans la **figure 5-18**.

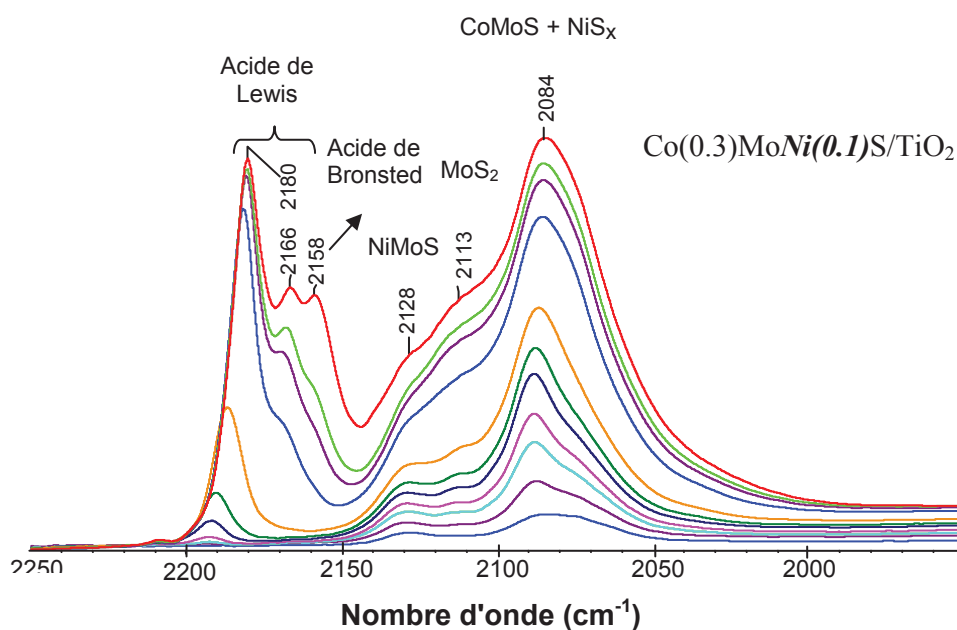


Figure 5-18. Spectres IR soustraits obtenus par ajouts successifs du CO sur Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO₂.

Nous observons dans ce cas les bandes caractéristiques de l'interaction du CO avec les sites acides de Lewis (2180, 2166 cm⁻¹) et avec les sites acides de Bronsted (2158 cm⁻¹). De plus, nous

pouvons distinguer trois autres bandes vers les plus basses fréquences de vibration (2128, 2113 et 2084 cm^{-1}). Selon les références de spectres d'IR(CO) sur les catalyseurs Co(0,3)MoS et Ni(0,3)MoS/TiO₂ (**figure 5-19**), nous pouvons attribuer ces bandes aux interactions du CO avec les phases sulfures. La bande 2128 cm^{-1} est attribuée à l'adsorption du CO sur les sites NiMoS. La bande 2113 cm^{-1} correspond à l'adsorption du CO sur la phase MoS₂. Les bandes correspondant à l'interaction du CO avec les phases CoMoS et NiS_x apparaissent à la même position (2084 cm^{-1}).

- Comparaisons des spectres d'IR(CO) à l'équilibre pour les catalyseurs Ni(0,3)MoS, Co(0,3)MoS et Co(0,3)MoNi(0,1) supportés sur TiO₂

Nous comparons dans la **figure 5-18** les spectres d'IR d'adsorption du CO à l'équilibre (1 torr) des catalyseurs Ni(0,3)MoS, Co(0,3)MoS et Co(0,3)MoNi(0,1) supportés sur TiO₂ (tous les spectres sont normalisés à 10 mg de pastille).

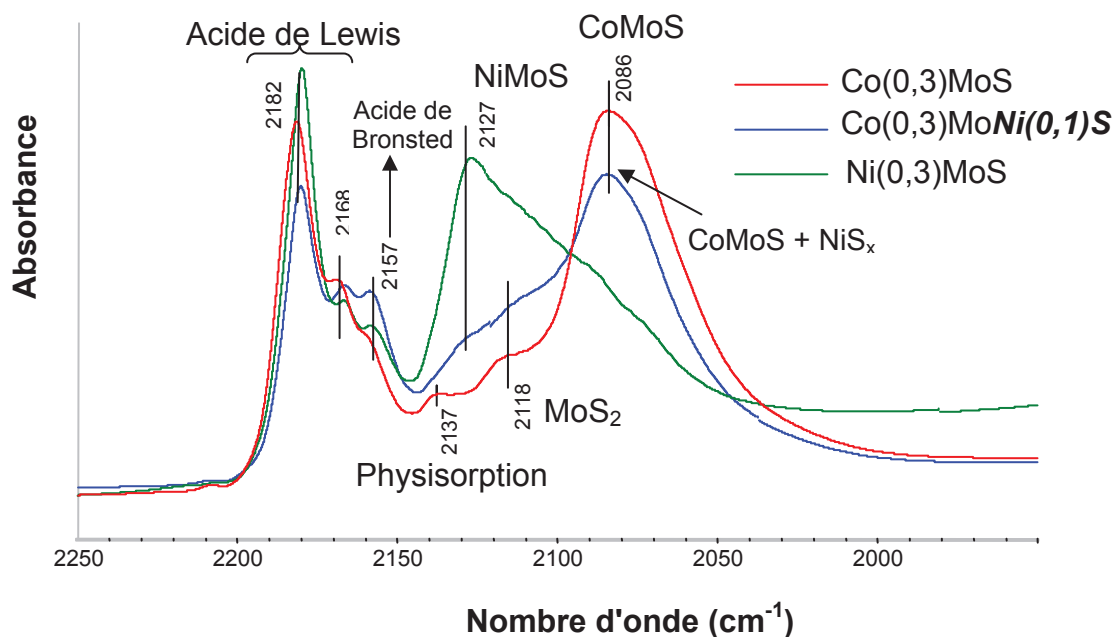


Figure 5-19. Spectres IR d'adsorption du CO à l'équilibre (1 torr) sur les catalyseurs NiMoS, CoMoS et Co(0,3)MoNi(0,1) supportés sur TiO₂

Nous remarquons clairement dans cette figure que l'intensité d'adsorption de la bande 2086 cm^{-1} est plus faible pour le catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)/TiO₂ que pour le catalyseur Co(0,3)MoS/TiO₂. Tandis que cette bande représente la phase CoMoS pour le catalyseur

Co(0,3)MoS/TiO₂, pour le catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)/TiO₂, elle représente à la fois les phases CoMoS et NiS_x. Par conséquent, nous pouvons en déduire que la quantité de la phase active CoMoS du catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)/TiO₂, détectée par IR(CO) est plus faible que celle du catalyseur Co(0,3)MoS/TiO₂.

Rappelons que ces deux catalyseurs ont les mêmes quantités de cobalt. Par ailleurs, l'analyse SPX montre qu'ils possèdent des pourcentages de phase CoMoS comparables (76,9 % pour le catalyseur Co(0,3)MoS/TiO₂ et 79,1 % pour le catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)/TiO₂). Donc, nous devrions observer les mêmes quantités de la phase CoMoS dans l'analyse IR(CO) de ces deux catalyseurs. Pourtant, par l'IR(CO), nous avons constaté une différence de quantité de cette phase active. Nous pourrions dans ce cas penser à un effet d'accessibilité aux sites actifs sur le catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)/TiO₂. Plus précisément, une partie du Ni ajouté dans le catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO₂ ne vient pas en décoration de la phase MoS mais est sulfurée en NiS_x. Ces espèces NiS_x peuvent venir bloquer une partie des sites actifs CoMoS, tout comme Okamoto l'a précédemment constaté en faisant des ajouts de Co(CO)₃NO sur des catalyseurs déjà promus [10]. Par conséquent, une partie des sites actifs CoMoS est masquée par les NiS_x et devient inaccessible dans le catalyseur Co(0,3)MoNi(0,1)/TiO₂, ce qui permet également d'apporter une explication à la plus faible activité catalytique observée avec ce catalyseur.

VII. Discussions

- Corrélation entre l'analyse chimique, l'analyse SPX, et l'activité catalytique des catalyseurs CoNiMoS supportés

A partir de l'analyse élémentaire et de l'analyse SPX, nous pouvons calculer le nombre de sites actifs CoMoS et NiMoS dans un gramme de catalyseur selon les formules décrites dans le chapitre 4. Le **tableau 5-9** résume les paramètres et les résultats de ce calcul.

Catalyseur	%m Co chimique	%at CoMoS SPX	n _{at} (CoMoS) *10 ²⁰	%m Ni chimique	%at NiMoS SPX	n _{at} (NiMoS) *10 ²⁰
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/γ-Al ₂ O ₃	1,84	74,6	1,41	0,37	68,1	0,26
Co(0,3)MoNi(0,1)S/γ-Al ₂ O ₃	1,76	78,1	1,41	0,57	59,0	0,34
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/TiO ₂	1,15	77,4	0,91	0,23	67,6	0,16
Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO ₂	1,19	79,1	0,96	0,44	63,4	0,29
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	0,82	64,1	0,54	0,22	68,6	0,16
Co(0,3)MoNi(0,1)S/ZrO ₂	0,88	67,9	0,61	0,32	70,5	0,23

Tableau 5-9. Récapitulatif des calculs du nombre de sites actifs CoMoS et NiMoS

En connaissant les vitesses apparentes (V_a) en HDS du 4,6-DMDBT à 340°C des sites actifs CoMoS et NiMoS sur les différents supports γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂ calculées dans le chapitre précédent, nous pouvons estimer la vitesse spécifique par gramme de catalyseur à partir du nombre de sites actifs CoMoS et NiMoS présents dans les catalyseurs Co(0,3)Ni(0,1)MoS et Co(0,3)MoNi(0,1)S. Pour ce calcul, nous utilisons la formule suivante :

$$V_s(\text{estimée}) = n_{\text{at}}(\text{CoMoS}) \times V_a(\text{CoMoS}) + n_{\text{at}}(\text{NiMoS}) \times V_a(\text{NiMoS}) \quad (\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1})$$

Les résultats de ce calcul sont donnés dans le **tableau 5-10**. Nous reportons aussi dans ce tableau les vitesses spécifiques réelles obtenues par HDS du 4,6-DMDBT à 340°C de ces catalyseurs.

Catalyseur	V_a (CoMoS)	V_a (NiMoS)	V_s (estimée) 10 ⁻⁸ mol.g ⁻¹ .s ⁻¹	V_s (réelle) 10 ⁻⁸ mol.g ⁻¹ .s ⁻¹
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	1,1	1,0	18,1	14,6
Co(0,3)MoNi(0,1)S/ γ -Al ₂ O ₃	1,1	1,0	19,0	12,5
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/TiO ₂	1,0	1,2	10,7	7,1
Co(0,3)MoNi(0,1)S/TiO ₂	1,0	1,2	12,8	8,0
Co(0,3)Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	1,3	1,3	6,7	3,9
Co(0,3)MoNi(0,1)S/ZrO ₂	1,3	1,3	7,6	4,6

V_a (CoMoS) : vitesse apparente par site actif CoMoS, 10⁻²⁷ mol.at_(CoMoS)⁻¹.s⁻¹
 V_a (NiMoS) : vitesse apparente par site actif NiMoS, 10⁻²⁷ mol.at_(NiMoS)⁻¹.s⁻¹

Tableau 5-10. Récapitulation des vitesses apparentes et spécifiques en HDS du 4,6-DMDBT à 340°C des catalyseurs étudiés

Nous constatons que pour tous les catalyseurs Co(0,3)Ni(0,1)MoS et Co(0,3)MoNi(0,1)S supportés sur γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂, les vitesses spécifiques estimées sont nettement supérieures aux vitesses spécifiques réelles. Les différences entre les vitesses sont d'environ 25%, 35%, 40% pour les supports γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂, respectivement. Ces différences pourraient s'expliquer par le fait qu'il y aurait respectivement 25%, 35%, 40% des sites actifs (CoMoS et NiMoS) sur les supports γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂ qui sont inaccessibles aux molécules de réactif. Cela expliquerait également les résultats obtenus en IR(CO).

Deux autres phénomènes pourraient également expliquer ces résultats selon les méthodes de préparation. Dans la méthode d'ajouts simultanés, le Co réagit plus vite mais des atomes de Ni peuvent venir s'intercaler dans la phase CoMoS et cette discontinuité de la phase CoMoS pourrait expliquer le plus faible effet de synergie observé. Dans la méthode d'ajouts successifs des promoteurs, le Ni vient compléter les sites laissés libres par le Co mais ces sites ont une

activité intrinsèque plus faible, ce qui vient corroborer certains résultats des études théoriques. Toutefois ces catalyseurs préparés par la méthode successive ou simultanée contiennent une plus forte proportion de Co et l'on a vu que le Co réagissait plus vite que le Ni sur les sites de MoS₂. De ce fait les deux préparations aboutissent à des solides très comparables en composition et le nombre de sites actifs est le même conduisant à des activités similaires. Afin de vérifier les hypothèses avancées par les études théoriques il faudrait utiliser des doses plus petites du premier promoteur afin de ne pas effectuer la promotion complète des sites S-edge M-edge et effectuer des ajouts successifs pour optimiser la décoration et vérifier sur chaque support à quel moment cela arrive.

VIII. Conclusion

Dans le but d'évaluer l'affinité des promoteurs Co et Ni avec les atomes de bords de la phase active MoS₂ sur les supports γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂, nous avons préparé des catalyseurs mixtes CoNiMoS et CoMoNiS sur ces supports en faisant varier les teneurs en promoteur et la façon d'introduction ces promoteurs. Les catalyseurs obtenus ont ensuite été caractérisés par analyse élémentaire, SPX, et infra-rouge après adsorption du CO à basse température et enfin évalués dans deux tests catalytiques (HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT).

Les résultats obtenus nous ont permis de constater que le cobalt réagit plus rapidement avec le MoS₂ supporté quel que soit le support en présence de la même concentration de précurseur nickel. Tous les catalyseurs mixtes possèdent une activité catalytique plus basse que les catalyseurs promus par un seul métal quelle que soit la méthode de préparation. Ces résultats ne permettent pas de consolider l'hypothèse développée dans les études théoriques d'une plus grande affinité du Co et du Ni avec certains atomes de bords de la phase active MoS₂ pour les supports γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂ mais ne la réfutent pas non plus car la rapidité de réaction du Co pourrait être liée à cette affinité pour les bords S-edge. Enfin cette étude nous a permis de mettre en évidence l'importance de l'accessibilité aux sites actifs. En effet, l'ajout d'un promoteur Ni à un catalyseur déjà promu par le Co conduit à une diminution de l'activité catalytique. Cette diminution est certainement causée par une inaccessibilité d'une partie des sites actifs (CoMoS et NiMoS) aux réactifs.

IX. Références

-
1. M. Sun, J. Adjaye, A.E. Nelson, *Appl. Catal. A :Gen.*, 263 (2004) 131.
 2. P. Raybaud, *Appl. Catal. A : Gen.*, 322 (2007) 76.
 3. H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.* 212 (2002) 33.
 4. P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 189 (2000) 129.
 5. H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* 207 (2002) 76.
 6. T. Weber, J. C. Muijsers, J. H. M. C. van Wolput, C. P. J. Verhagen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 14144.
 7. A. Galtayries, S. Wisniewski, J. Grimblot, *J. Elect. Spectr.Rel. Phenom.* 1997, 87, 31
 8. M. C. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, M. Vrinat, J. A. de los Reyes, F. Murrieta, J. Garcia, *Catal Today* 2004, 98, 131.
 9. M. S.Rana, J. Ramirez, A. Gutierrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeno, S. K. Maity, *J. Catal.*, 246 (2007), 100.
 10. Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, T. Kubota, *J. Catal.*, 222 (2004) 143.

Conclusion Générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude portant sur le développement de nouveaux catalyseurs d'hydrodésulfuration de type NiMoS ou CoMoS supportés. Les données disponibles dans la littérature ont permis de mettre en évidence l'importance de maîtriser la préparation des catalyseurs, de comprendre quel est l'effet de la nature du support pour pouvoir éventuellement développer de nouvelles phases actives ou proposer de nouveaux supports. Il est apparu important également de vérifier si l'on pouvait soutenir expérimentalement les études théoriques récentes qui traitent de l'affinité préférentielle de certains métaux promoteurs (Ni, Co) avec certains bords (Mo-edge, S-edge) et permettrait de promouvoir certains supports préférentiellement à d'autres avec un promoteur Co ou Ni selon la proportion de sites de bords Mo ou S.

L'objectif principal était par conséquent d'évaluer l'effet de support et l'effet de l'agent de promotion sur les propriétés catalytiques des catalyseurs d'HDS. Pour y parvenir, nous avons tout d'abord préparé les catalyseurs non promus MoS₂ supportés sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂ avec la même densité surfacique de Mo. Ensuite, nous avons appliqué la méthode « acac » en utilisant les complexes acétylacétonate de Co, de Ni et de Fe pour réaliser la promotion de ces catalyseurs directement sur les sulfures de Mo supportés. Les catalyseurs non promus et promus ont été testés dans les réactions d'HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT, et ils ont été caractérisés par analyse chimique, MET, IR(CO) et SPX. Nous avons essayé d'utiliser les résultats de SPX et d'IR(CO) pour quantifier la phase promue notamment dans le cas des NiMoS supportés. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que quel que soit le support utilisé, la méthode de préparation par « voie acac » permet d'obtenir des pourcentages de phase active NiMoS et CoMoS (68 – 80%) plus élevés que ceux obtenus par la méthode classique de co-imprégnation (< 60%). Nous avons pu ainsi constater que l'activité catalytique obtenue en HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT pour les 4 systèmes est quasiment proportionnelle à la quantité de phase NiMoS évaluée en SPX et IR(CO), c'est-à-dire plus élevée que les catalyseurs obtenus par la méthode traditionnelle.

A propos des catalyseurs FeMoS supportés, un effet de synergie peut être obtenu par la promotion de MoS₂ par le fer mais seulement sur un support de type silice et contrairement aux autres promoteurs, un plus faible apport de Fe ($r=0,1$) conduit à une meilleure promotion. Néanmoins étant donné la faible activité catalytique obtenue nous n'avons pas poursuivi l'étude de ces catalyseurs d'une manière approfondie.

Par la suite les deux techniques de caractérisation (SPX et IR(CO)) couplées au résultats de MET et au modèle hexagonal de Kaztalan nous ont permis de calculer l'activité apparente par site actif des catalyseurs en HDS du 4,6-DMDBT. Pour les catalyseurs non

promus, les activités apparentes par site actif Mo_e^{4+} des catalyseurs supportés sur TiO_2 et ZrO_2 sont plus élevées que celles obtenues pour les sites Mo_e^{4+} des catalyseurs supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et SiO_2 . Cet effet de support pourrait être dû à la taille et l'empilement des feuillets MoS_2 , associé à une meilleure sulfuration de la phase active sur ces supports. Nous avons également observé une sulfuration partielle de ces support qui pourrait jouer un rôle en formant des phases TiMoS ou ZrMoS qui seraient similaires et/complémentaire à la phase CoMoS .

Concernant les catalyseurs promus, les activités apparentes par site CoMoS ou NiMoS sont proches sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 et ZrO_2 . De plus, sur ces supports, on ne note pas de différence notable entre l'activité catalytique apparente des sites CoMoS et des sites NiMoS . Ces résultats suggèrent donc que la qualité des sites CoMoS et NiMoS sont quasi-similaire sur ces trois supports, et qu'aucun des deux promoteur (Co et Ni) ne favorise la promotion sur un support donné. En dosant le Co et le Ni restant après réaction avec MoS_2 et filtration nous avons constaté que sur les différents supports, le Co et le Ni réagissaient aussi bien l'un que l'autre avec le sulfure de molybdène et que les pourcentages de phase mixte CoMoS obtenus par l'analyse SPX sont aussi élevés que ceux de la phase NiMoS . Ces résultats ne permettent pas de défendre l'idée de l'existence de bords préférentiellement promus par le Co ou Ni sur certains supports. Un point remarquable dans cette étude est que parmi les quatre supports étudiés, les sites actifs NiMoS et CoMoS sur le support silice possèdent les vitesses apparentes les plus élevées en HDS du 4,6-DMDBT. Les activités catalytiques par site NiMoS et CoMoS sont respectivement 1,8 et 1,4 fois plus élevées sur la silice que sur l'alumine. Cette mesure est en totale adéquation avec la possibilité de formation de sites NiMoS ou CoMoS de type II sur ce support spécifiquement en raison de la taille et de l'empilement élevés des feuillets de MoS_2 due à une faible interaction entre le support et la phase active. Nous mettons donc là en évidence la possibilité de former des phases NiMoS ou CoMoS de type II avec la méthode de préparation par «voie acac». Néanmoins, nous ne pouvons pas considérer la silice comme étant le support idéal pour les catalyseurs d'HDS car la mauvaise dispersion du molybdène à la surface conduit à un faible taux de promotion qui est difficilement améliorable.

Par ailleurs, la méthode de préparation par «voie acac» nous a donné l'opportunité, dans le dernier chapitre, d'étudier de nouveaux catalyseurs de type CoNiMoS supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 et ZrO_2 , synthétisés en ajoutant le cobalt et le nickel acétylacétonate soit ensemble soit successivement sur le sulfure de molybdène supporté. L'analyse élémentaire et

l'analyse SPX ainsi que les activités catalytiques en HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT ne permettent pas d'apporter de preuve expérimentale sur l'affinité du Co et du Ni pour les sites de bords S-edge et Mo-edge sur γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂.

De plus, cette dernière étude nous a mis en évidence l'importance de l'accessibilité aux sites actifs. En effet, l'ajout du deuxième promoteur (Ni) aux catalyseurs déjà promus par le Co conduit à une diminution de l'activité catalytique. Cette diminution est certainement causée par une inaccessibilité d'une partie des sites actifs (CoMoS et NiMoS) aux réactifs.

Pour conclure, ce travail regroupe des données qui représentent un important apport expérimental qui pourra être confronté aux études théoriques fortement développées dans ce domaine.

Annexes

Annexe 1

Tableau 4-32. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de Ni_{acac}/SiO_2 .

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
$Ni^{(II)}$	855,7 (E)	106,6 (A)	2,7
$Ni^{(II)}$ sat1	E + 2,5	A x 0,40	3,5
$Ni^{(II)}$ sat2	E + 5,5	A x 0,80	4,2
$Ni^{(II)}$ sat3	E + 8,7	A x 0,20	3,9
$Ni^{(II)}$ sat4	E - 2,5	A x 0,17	2,5

Tableau 4-33. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de NiS_x/SiO_2 .

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
NiS_x	852,5 (E)	118,5 (A)	2,2
NiS_x sat1	E + 2,1	A x 0,5	3,4
NiS_x sat2	E + 5,9	A x 0,3	3,8

Tableau 4-34. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte $NiMoS/SiO_2$.

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
$NiMoS$	853,3 (E)	957,5 (A)	2,6
$NiMoS$ sat1	E + 2,7	A x 0,1	2,9
$NiMoS$ sat2	E + 6,9	A x 0,2	3,4

Tableau 4-35. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de Ni_{acac}/TiO_2 .

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
$Ni^{(II)}$	855,7 (E)	259,1 (A)	1,6
$Ni^{(II)}$ sat1	E + 1,4	A x 0,60	2,8
$Ni^{(II)}$ sat2	E + 5,2	A x 1,40	3,0
$Ni^{(II)}$ sat3	E + 8,2	A x 0,50	2,9
$Ni^{(II)}$ sat4	E - 2,3	A x 0,68	1,9

Tableau 4-36. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de NiS_x/TiO₂.

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
NiS _x	853,3 (E)	372,0 (A)	1,7
NiS _x sat1	E + 1,9	A x 0,3	2,3
NiS _x sat2	E + 5,1	A x 0,2	2,9

Tableau 4-37. Paramètres SPXS utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte NiMoS/TiO₂.

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
NiMoS	853,8 (E)	3490,1 (A)	1,7
NiMoS sat1	E + 2,7	A x 0,2	2,9
NiMoS sat2	E + 7,2	A x 0,2	3,4

Tableau 4-38. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de Ni_{acac}/ZrO₂.

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
Ni ^(II)	855,4 (E)	1472,4 (A)	2,1
Ni ^(II) sat1	E + 2,2	A x 0,30	2,7
Ni ^(II) sat2	E + 5,4	A x 0,60	3,1
Ni ^(II) sat3	E + 8,6	A x 0,20	3,0
Ni ^(II) sat4	E - 2,6	A x 0,26	2,1

Tableau 4-39. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de NiS_x/ZrO₂.

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
NiS _x	852,9 (E)	915,5 (A)	2,2
NiS _x sat1	E + 2,1	A x 0,3	3,5
NiS _x sat2	E + 6,4	A x 0,1	3,7

Tableau 4-40. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte NiMoS/ZrO₂

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
NiMoS	854,0 (E)	3324,8 (A)	2,0
NiMoS sat1	E + 3,1	A x 0,1	2,7
NiMoS sat2	E + 7,3	A x 0,2	2,8

Annexe 2

Tableau 4-41. Paramètres SPX des différentes contributions de Mo3d obtenues pour les catalyseurs CoMoS supportés.

	Mo IV		Mo V		Mo VI		S2s	
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	S ²⁻	S ₂ ²⁻
CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃								
BE, eV	228,8 (E ₁)	E ₁ + 3,1	230,1 (E ₂)	E ₂ + 3,5	232,1 (E ₃)	E ₃ + 3,3	226,2	227,4
Area, CPS	3510,9 (A ₁)	A ₁ / 1,5	640,0 (A ₂)	A ₂ / 1,5	155,0 (A ₃)	A ₃ / 1,5	1877,5	81,7
FWHM, eV	1,11 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,09 (F ₂)	F ₂ x 1,2	1,32 (F ₃)	F ₃ x 1,2	2,10	1,35
CoMoS/SiO ₂								
BE, eV	228,9 (E ₁)	E ₁ + 3,2	230,0 (E ₂)	E ₂ + 3,4	231,9 (E ₃)	E ₃ + 3,0	226,0	227,1
Area, CPS	8259,4 (A ₁)	A ₁ / 1,5	739,6 (A ₂)	A ₂ / 1,5	1022,6 (A ₃)	A ₃ / 1,5	3391,9	163,9
FWHM, eV	1,31 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,39(F ₂)	F ₂ x 1,2	1,6 (F ₃)	F ₃ x 1,2	2,04	0,96
CoMoS/TiO ₂								
BE, eV	228,8 (E ₁)	E ₁ + 3,1	230,2 (E ₂)	E ₂ + 3,2	231,8 (E ₃)	E ₃ + 3,2	226,0	227,6
Area, CPS	18349,6 (A ₁)	A ₁ / 1,5	1843,1 (A ₂)	A ₂ / 1,5	693,2 (A ₃)	A ₃ / 1,5	10693,6	1141,2
FWHM, eV	0,97 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,27 (F ₂)	F ₂ x 1,2	0,91 (F ₃)	F ₃ x 1,2	2,15	1,13
CoMoS/ZrO ₂								
BE, eV	228,7 (E ₁)	E ₁ + 3,1	229,9 (E ₂)	E ₂ + 3,4	231,9 (E ₃)	E ₃ + 3,0	226,0	227,3
Area, CPS	3563,5 (A ₁)	A ₁ / 1,5	215,8 (A ₂)	A ₂ / 1,5	249,2 (A ₃)	A ₃ / 1,5	2594,3	39,7
FWHM, eV	1,24 (F ₁)	F ₁ x 1,2	1,01 (F ₂)	F ₂ x 1,2	1,31 (F ₃)	F ₃ x 1,2	2,47	1,07

Tableau 4-42. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de Co_{acac}/ γ -Al₂O₃ et CoS_x/ γ -Al₂O₃

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
Co ^(II)	781,3 (E)	2095,0 (A)	3,2
Co ^(II) sat1	E + 3,0	A x 0,3	3,3
Co ^(II) sat2	E + 6,0	A x 0,6	4,5
CoS _x	778,1 (E)	885,6 (A)	2,2
CoS _x sat1	E + 2,2	A x 0,4	3,5
CoS _x sat2	E + 5,2	A x 0,4	4,5

Tableau 4-43. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte CoMoS/ γ -Al₂O₃.

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
CoMoS	778,7 (E)	2648,8 (A)	1,7
CoMoS sat1	E + 1,9	A x 0,6	3,4
CoMoS sat2	E + 5,5	A x 0,3	3,9

Tableau 4-44. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de Co_{acc}/SiO₂ et CoS_x/SiO₂

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
Co ^(II)	780,4 (E)	4972,0 (A)	3,6
Co ^(II) sat1	E + 3,3	A x 0,3	2,9
Co ^(II) sat2	E + 6,0	A x 0,5	4,5
CoS _x	777,5 (E)	1432,8 (A)	1,8
CoS _x sat1	E + 1,8	A x 0,5	2,5
CoS _x sat2	E + 4,5	A x 0,3	2,9

Tableau 4-45. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte CoMoS/SiO₂.

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
CoMoS	778,5 (E)	2648,8 (A)	1,7
CoMoS sat1	E + 1,9	A x 0,3	2,4
CoMoS sat2	E + 5,0	A x 0,2	3,8

Tableau 4-46. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de Co_{acac}/TiO_2 et CoS_x/TiO_2

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
$Co^{(II)}$	780,5 (E)	2026,0 (A)	1,8
$Co^{(II)}$ sat1	E + 1,7	A x 0,7	2,3
$Co^{(II)}$ sat2	E + 5,9	A x 1,2	4,6
CoS_x	777,6 (E)	816,4 (A)	1,8
CoS_x sat1	E + 2,2	A x 0,6	2,3
CoS_x sat2	E + 5,9	A x 0,2	2,5

Tableau 4-47. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte $CoMoS/TiO_2$.

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
CoMoS	779,0 (E)	4686,2 (A)	1,2
CoMoS sat1	E + 1,9	A x 1,6	3,4
CoMoS sat2	E + 6,9	A x 0,4	4,1

Tableau 4-48. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de Co_{acac}/ZrO_2 et CoS_x/ZrO_2

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
$Co^{(II)}$	780,5 (E)	3045,2 (A)	2,4
$Co^{(II)}$ sat1	E + 2,7	A x 0,5	3,3
$Co^{(II)}$ sat2	E + 5,9	A x 0,6	3,7
CoS_x	778,0 (E)	1128,7 (A)	2,0
CoS_x sat1	E + 1,8	A x 0,6	3,6
CoS_x sat2	E + 5,6	A x 0,2	3,3

Tableau 4-49. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte CoMoS/ZrO₂.

Contribution	Energie de liaison	Aire	LMH
	eV	CPS	eV
CoMoS	779,1 (E)	1591,9 (A)	1,6
CoMoS sat1	E + 2,1	A x 0,2	2,6
CoMoS sat2	E + 5,8	A x 0,09	2,5

Annexe 3

Tableau 5-11. Résultats d'analyse élémentaire des catalyseurs

Catalyseur	%m _{Mo}	%m _{Co}	%m _{Ni}	Rapport atom. Co/(Co+Mo)	Rapport atom. Ni/(Ni+Mo)
Co(0,2)Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	9,20	1,27	0,45	0,18	0,07
Co(0,1)Ni(0,2)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	9,28	0,60	1,06	0,10	0,16
Ni(0,3)Co(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	8,78	0,57	1,44	0,09	0,21
Ni(0,3)Mo Co(0,1) S/ γ -Al ₂ O ₃	9,21	0,65	1,71	0,10	0,23
Co(0,1)Ni(0,1)MoS/SiO ₂	10,1	0,54	0,35	0,08	0,05
Co(0,1)Ni(0,3)MoS/TiO ₂	6,08	0,38	0,94	0,09	0,20
Ni(0,3)Mo Co(0,1) S/TiO ₂	5,59	0,30	1,04	0,08	0,23
Co(0,2)Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	4,46	0,54	0,22	0,16	0,07
Co(0,1)Ni(0,2)MoS/ZrO ₂	4,48	0,28	0,49	0,09	0,15

Tableau 5-12. Vitesses spécifiques en HDS du thiophène à 340°C des catalyseurs CoNiMo supportés

Catalyseur	V _s *10 ⁸ (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹) HDS du thiophène à 340°C
Co(0,2)Ni(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	493
Co(0,1)Ni(0,2)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	418
Ni(0,3)Co(0,1)MoS/ γ -Al ₂ O ₃	502
Ni(0,3)Mo Co(0,1) S/ γ -Al ₂ O ₃	521
Co(0,1)Ni(0,1)MoS/SiO ₂	370
Ni(0,3)Co(0,1)MoS/TiO ₂	222
Ni(0,3)Mo Co(0,1) S/TiO ₂	292
Co(0,2)Ni(0,1)MoS/ZrO ₂	196
Co(0,1)Ni(0,2)MoS/ZrO ₂	160

Tableau 5-13. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte $Co(0,3)Ni(0,1)MoS/\gamma-Al_2O_3$.

Contribution	Energie de liaison, eV	Aire, CPS	LMH, eV
CoMoS	778,7 (E1)	2324,0 (A1)	1,6
CoMoS sat1	E1 + 2,2	A1 * 0,5	3,5
CoMoS sat2	E1 + 5,6	A1 * 0,2	3,3
NiMoS	853,5 (E2)	560,3 (A2)	1,9
NiMoS sat1	E2 + 3,3	A2 * 0,4	3,6
NiMoS sat2	E2 + 7,1	A2 * 0,2	4,0

Tableau 5-14. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte $Co(0,3)MoNi(0,1)S/\gamma-Al_2O_3$.

Contribution	Energie de liaison, eV	Aire, CPS	LMH, eV
CoMoS	778,8 (E1)	1623,3 (A1)	1,4
CoMoS sat1	E1 + 2,3	A1 * 0,5	3,7
CoMoS sat2	E1 + 5,6	A1 * 0,2	3,3
NiMoS	853,7 (E2)	631,4 (A2)	1,8
NiMoS sat1	E2 + 3,2	A2 * 0,4	3,3
NiMoS sat2	E2 + 7,1	A2 * 0,3	3,4

Tableau 5-15. Paramètres SPX utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte $Co(0,3)Ni(0,1)MoS/TiO_2$.

Contribution	Energie de liaison, eV	Aire, CPS	LMH, eV
CoMoS	778,6 (E1)	6334,6 (A1)	1,2
CoMoS sat1	E1 + 1,5	A1 * 0,6	3,4
CoMoS sat2	E1 + 6,1	A1 * 0,3	4,2
NiMoS	853,5 (E2)	1265,0 (A2)	1,5
NiMoS sat1	E2 + 1,7	A2 * 0,7	3,1
NiMoS sat2	E2 + 7,3	A2 * 0,4	4,5

Tableau 5-16. Paramètres XPS utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte $\text{Co}(0,3)\text{MoNi}(0,1)\text{S}/\text{TiO}_2$.

Contribution	Energie de liaison, eV	Aire, CPS	LMH, eV
CoMoS	778,8 (E1)	6487,4 (A1)	1,3
CoMoS sat1	E1 + 2,0	A1 * 0,4	3,1
CoMoS sat2	E1 + 5,9	A1 * 0,2	3,9
NiMoS	853,6 (E2)	2953,7 (A2)	1,7
NiMoS sat1	E2 + 2,1	A2 * 0,5	3,1
NiMoS sat2	E2 + 6,9	A2 * 0,3	4,2

Tableau 5-17. Paramètres XPS utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte $\text{Co}(0,3)\text{Ni}(0,1)\text{MoS}/\text{ZrO}_2$.

Contribution	Energie de liaison, eV	Aire, CPS	LMH, eV
CoMoS	778,8 (E1)	5303,6 (A1)	1,4
CoMoS sat1	E1 + 2,2	A1 * 0,3	2,5
CoMoS sat2	E1 + 5,5	A1 * 0,16	3,6
NiMoS	853,7 (E2)	1554,3 (A2)	1,7
NiMoS sat1	E2 + 2,2	A2 * 0,4	2,7
NiMoS sat2	E2 + 6,9	A2 * 0,3	3,4

Tableau 5-18. Paramètres XPS utilisés pour décrire les contributions de la phase mixte $\text{Co}(0,3)\text{MoNi}(0,1)\text{S}/\text{ZrO}_2$.

Contribution	Energie de liaison, eV	Aire, CPS	LMH, eV
CoMoS	778,8 (E1)	4080,7 (A1)	1,5
CoMoS sat1	E1 + 1,9	A1 * 0,6	3,5
CoMoS sat2	E1 + 6,4	A1 * 0,2	4,0
NiMoS	853,7 (E2)	2089,5 (A2)	2,0
NiMoS sat1	E2 + 2,1	A2 * 0,3	2,7
NiMoS sat2	E2 + 6,0	A2 * 0,4	4,8

RESUMÉ

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'effet de la nature du support et l'effet de promotion sur les propriétés catalytiques des catalyseurs d'HDS à base de Mo. Pour obtenir les systèmes catalytiques adéquats, nous avons appliqué la préparation par « voie acac », qui consiste à faire réagir le promoteur sous forme de complexe acétylacétonate (de Co, Ni ou Fe) sur le sulfure de molybdène supporté (sur γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ ou ZrO₂). Les différents solides obtenus ont été caractérisés par MET, IR(CO) et SPX notamment pour tenter de quantifier les phases actives, puis ils ont été testés dans les réactions d'HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT. L'activité catalytique a pu être corrélée aux résultats de caractérisation par une nouvelle approche qui consiste à calculer l'activité apparente par site NiMoS ou CoMoS. Cette approche montre que la qualité des sites actifs CoMoS et NiMoS est la meilleure sur SiO₂ et comparable sur les supports γ -Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂. Par la même méthode nous avons préparé de nouveaux catalyseurs de type CoNiMoS supportés, en ajoutant les promoteurs Co et Ni soit simultanément soit successivement au MoS₂. Cette étude permet un fort apport expérimental aux études théoriques qui avancent l'hypothèse de différentes affinités du Co et du Ni pour les deux type de bords S-edge et Mo-edge sur γ -Al₂O₃ et TiO₂.

MOTS-CLÉS : Hydrodésulfuration ; MoS₂ supporté ; Effet de support ; Promotion ; Co(acac)₂ ; Ni(acac)₂ ; Fe(acac)₃ ; Alumine ; Silice ; Titane ; Zircone.

TITLE: A NEW APPROACH IN THE EVALUATION OF SUPPORT EFFECT WITH HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS

ABSTRACT

The main objective of this work was to evaluate the support and the promoting effect on the catalytic properties of HDS catalysts. In order to obtain appropriate catalytic systems, we applied the "acac method" which consists to add the promoter as an acetylacetonate complex (of Co, Ni or Fe) onto the supported molybdenum sulfide (on γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ and ZrO₂). The various solids obtained were characterized by TEM, IR(CO) and XPS in particular to quantify the active phases, and then they have been tested in the HDS reactions of thiophene and 4,6-DMDBT. The catalytic activity has been correlated to the characterization datas by a new approach which consists in calculating the apparent catalytic activity by NiMoS or CoMoS site. This approach showed that the quality of the active sites is the best on SiO₂ and comparable on γ -Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂. Moreover, this "acac method" allowed us to study supported CoNiMoS catalysts synthesized by adding Co and Ni either simultaneously or successively to MoS₂. This study represents an important experimental contribution which allow to discuss the hypothesis developed in theoretical studies about the different affinities of Co and Ni for the S-edge and Mo-edge on γ -Al₂O₃ and TiO₂.

KEYWORDS : Hydrodesulfurization ; Supported MoS₂ ; Support effect ; Promotion ; Co(acac)₂ ; Ni(acac)₂ ; Fe(acac)₃ ; Alumina ; Silica ; Titania ; Zirconia.

DISCIPLINE : Catalyse

UFR de Chimie et Biochimie, Bât. E. Chevreul, Domaine Scientifique de la Doua,
43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.
Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, IRCELYON
2 Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.