



HAL
open science

Rôle du support dans les processus physico-chimiques d'imprégnation des catalyseurs d'hydrotraitement additivés

Teddy Roy

► **To cite this version:**

Teddy Roy. Rôle du support dans les processus physico-chimiques d'imprégnation des catalyseurs d'hydrotraitement additivés. Chimie analytique. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLC020 . tel-03956277

HAL Id: tel-03956277

<https://pastel.hal.science/tel-03956277>

Submitted on 25 Jan 2023

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.

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

**Rôle du support dans les processus physico-
chimiques d'imprégnation des catalyseurs
d'hydrotraitement additivés**

Soutenue par

Teddy ROY

Le 18 Novembre 2021

Ecole doctorale n° 388

**Chimie Physique et
Analytique de Paris-Centre**

Spécialité

Chimie Physique

Composition du jury :

Xavier, CARRIER
Professeur des Universités,
Sorbonne Université

Président

Françoise, MAUGE
Directrice de Recherche,
ENSICAEN

Rapporteuse

Rémi, MARSAC
Chargé de Recherche,
Université de Rennes

Rapporteur

Valérie, BRIOIS
Directrice de Recherche,
Synchrotron SOLEIL

Examinatrice

Thibaut, CORRE
Ingénieur de Recherche,
IFP Energies nouvelles

Co-encadrant

Grégory, LEFEVRE
Directeur de Recherche,
ENSCP

Directeur de Thèse



ED 388 Chimie Physique et Analytique de Paris-Centre

IRCP/MIM2

Rôle du support dans les processus physico-
chimiques d'imprégnation des catalyseurs
d'hydrotraitement additivés

Par Teddy ROY

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Grégory Lefèvre

Soutenance prévue le 18/11/2021

Devant le jury composé de :

MAUGE, Françoise	Directrice de Recherche (ENSICAEN)	Rapporteuse
MARSAC, Rémi	Chargé de Recherche (Université de Rennes)	Rapporteur
CARRIER, Xavier	Professeur d'Université (UPMC)	Examineur
BRIOIS, Valérie	Directrice de Recherche (Synchrotron SOLEIL)	Examinatrice
LEFEVRE, Grégory	Directeur de Recherche (IRCP)	Directeur de thèse
CORRE, Thibaut	Ingénieur de Recherche (IFP Energies nouvelles)	Promoteur de thèse
DELPOUX, Olivier	Ingénieur de Recherche (IFP Energies nouvelles)	Invité
PIRNGRUBER, Gerhard	Ingénieur de Recherche (IFP Energies nouvelles)	Invité

Résumé

Ces travaux de recherche s'intéressent à la préparation des catalyseurs d'hydrotraitement qui sont largement utilisés dans les procédés de conversion du pétrole en carburant. Ces catalyseurs sont constitués d'une phase métallique sulfurée (généralement à base de Mo et Co) supportée sur un support poreux inorganique, communément l'alumine-gamma. Plus particulièrement, ces travaux ont pour objectif de décrire le rôle que joue la chimie de surface du support dans les processus physico-chimiques mis en jeu lors de l'étape d'imprégnation. En effet, cette étape est déterminante pour l'activité catalytique puisqu'à ce stade sont fixées la dispersion initiale des précurseurs métalliques, leur structure chimique et leur interaction avec le support.

A cette fin, la chimie de surface du support a été modifiée par ajout d'une monocouche d'un additif inorganique (phosphore) ou organique (acide malonique et triéthylène glycol). Une approche multi-techniques, couplant caractérisations expérimentales (spectroscopie infrarouge et mesure de zétamétrie) et modélisation (PHREEQC), a été développée dans le cas du phosphore et de l'acide malonique afin de déterminer les sites de surface impliqués et les modes d'interaction (nature de liaison et denticité).

Ensuite, l'impact de surface modifiées sur les interactions précurseurs-support ont été étudiées en imprégnant des solutions de complexité croissante (Mo, CoMo et CoMoP). Pour ce faire, une approche qualitative (spectroscopie Raman) et quantitative (désorption des catalyseurs) a été développée et les activités des catalyseurs ont été évaluées sur la réaction modèle d'hydrodésulfuration du 4-méthyldibenzothiophène (4-mDBT).

Les résultats obtenus montrent que les additifs pré-imprégnés jouent un rôle principalement sur la dissolution du support et sur l'interaction avec les espèces molybdéniques faiblement adsorbées. La chimie de surface impacte majoritairement la proportion des espèces molybdéniques de surface plus que leur nature. Par ailleurs, la formation d'un complexe entre acide malonique et cobalt a été mise en évidence. La préparation des catalyseurs CoMoP/support avec la voie utilisant des hétéropolyanions (phosphomolybdates) montre l'importance de la nature de l'additif et de sa teneur pour le maintien de ces précurseurs.

L'évaluation des performances catalytiques confirme l'interaction cobalt-acide malonique qui inhibe le rôle du promoteur et semble mettre en évidence un effet du TEG sur la morphologie de la phase active (ratio bords M/bords S diminué). Au final, le seul gain catalytique observé concerne les supports modifiés où les hétéropolyanions sont conservés montrant leur rôle majeur sur l'activité.

Mots-clés : Catalyse hétérogène, Hydrotraitement, Interface solide-liquide, PHREEQC, Alumine-gamma, Chimie de surface, Phosphore, Triéthylène Glycol, Acide Malonique

Abstract

This research work focuses on the preparation of hydrotreating catalysts which are widely used in refinery to produce cleaner fuels. These catalysts consist of a sulfided metal phase (usually based on Mo and Co) supported on an inorganic porous support, commonly gamma-alumina. More particularly, the aim of this work is to describe the role played by the surface chemistry of the support in the physico-chemical processes involved during the impregnation step. Indeed, this step is decisive for the catalytic activity since the initial dispersion of the metallic precursors, their chemical structure and their interaction with the support are fixed at this stage.

For this purpose, the surface chemistry of the support was modified by a monolayer of an inorganic (phosphorus) or organic (malonic acid and triethylene glycol) additive. A multi-technique approach, combining experimental characterizations (infrared spectroscopy and zetametry measurements) and modeling (PHREEQC), was developed in the case of phosphorus and malonic acid in order to determine their modes of interaction (nature of binding and denticity) and the surface sites involved.

Then, the impact of modified surfaces on the precursor-support interactions were studied by impregnating solutions of increasing complexity (Mo, CoMo and CoMoP). For this purpose, a qualitative (Raman spectroscopy) and quantitative (desorption of the catalysts) approach was developed and the activities of the catalysts were evaluated on the hydrodesulfurization of 4-methyldibenzothiophene (4-mDBT), a model reaction.

The results obtained show that the major role played by the pre-impregnated additives occurs on the dissolution of the support and on the interaction with the weakly adsorbed molybdenum species. The surface chemistry impacts mainly the proportion of molybdenum species on the surface more than their nature. Moreover, the complexation of cobalt by the malonic acid has been highlighted. The preparation of CoMoP/support catalysts using heteropolyanions (phosphomolybdates) shows the importance of the nature of the additive and its content to maintain these precursors.

The evaluation of the catalytic performances confirms the cobalt-malonic acid interaction which inhibits the role of the promoter and seems to highlight a morphology effect on the active phase (ratio M edge/S edge decreased) when the TEG is pre-impregnated. In the end, a catalytic gain is only obtained for the modified supports where the heteropolyanions are preserved showing their major role on the activity.

Keywords: Heterogeneous catalysis, Hydrotreating, Solid-liquid interface, PHREEQC, gamma-Alumina, Surface chemistry, Phosphorus, Triethylene glycol, Malonic acid

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Luc Nougier, directeur de la direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation à l'IFPEN ainsi que Magalie Roy-Auberger et Mathieu Digne, Cheffe du département Catalyse par les Sulfures et son successeur pour leur aimable accueil au sein de la direction R06 et département R066.

Je remercie également Michel Mortier, directeur de l'Institut de Recherche de Chimie Paris pour son accueil au sein de l'institut ainsi que Min-Hui Li et Philippe Barboux pour leur accueil au sein de l'équipe MIM2.

Je voudrais également remercier Françoise Maugé et Rémi Marsac qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire et Valérie Briois et Xavier Carrier pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Grégory Lefèvre, mon directeur de thèse qui m'a permis d'évoluer tout au long de ce travail de thèse par les discussions scientifiques que nous avons pu avoir, par sa pédagogie et par sa maîtrise des interfaces autant solide/liquide qu'académique/industriel. Merci pour le suivi de mon travail, pour ta réactivité et tes conseils.

Pour la suite, j'adresse des remerciements particuliers à mes encadrants : Thibaut Corre; Olivier Delpoux et Gerhard Pirngruber qui ont fait de ce travail une réussite. Je vous remercie d'avoir partagé avec moi vos savoirs faire et être, votre expertise et votre passion, j'ai énormément appris à vos côtés tant scientifiquement qu'humainement. Merci de m'avoir fait confiance pour la réalisation de ces travaux de recherche, merci pour tous les moments que vous avez su m'accorder, merci pour tous vos conseils et merci pour votre soutien tout au long de ces trois années.

Ces travaux se sont déroulés entre Paris et Lyon et je commencerais chronologiquement par remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu croiser et avec lesquelles j'ai pu évoluer en espérant n'avoir oublié personne.

Domitille, Philippe, Grégory, Jean-Claude et Gérard pour leur conseils avisés, leur implication pour la transmission de savoirs et pour le maintien d'une vie de laboratoire sereine et de qualité. Mes deux post-doc préférés Nadia et Thomas qui ont mis un point d'honneur à partager leurs expériences respectives et à animer les débats du midi sur des sujets toujours plus divers et intéressants. Bien sûr, je suis obligé de mentionner l'équipe exceptionnelle de doctorants présents Carolinus, Romanus, Marcus et Rémi (presque). Merci à vous pour l'intégration qui a été vraiment simple, pour tous les bons moments

d'échange, de karoké, de soirées et de soutien dans nos différents sujets et avancements. S'ensuit les doctorants de l'ATCP qui permettent de maintenir une cohésion et une camaraderie entre les doctorants par des soirées raclette, karaoké, after-work,... Une nécessité franchement bien réalisée ! La belle époque de l'encadrement des travaux pratiques a été possible grâce à Fanny et l'ensemble de l'équipe pédagogique que je remercie chaleureusement. Bien sûr, Carmen pour avoir illuminé cette fin de période parisienne et avoir réussi à me faire oublier une partie de cette pandémie de Covid. A ces personnes se rajoute Carole que je souhaite remercier pour son écoute, soutien et conseil à un moment où j'en avais le plus besoin. Un petit mot particulier pour Morgane, ma première stagiaire et l'ensemble des stagiaires de l'équipe présents lors de l'été 2019 qui ont su s'adapter rapidement et participer à l'ambiance et la vie au sein du laboratoire et en dehors. Et pour terminer, Bruno, Francine, Ali et Didier, sans qui les moments simples de la vie quotidienne n'auraient pas autant rayonnés de joie, de respect et de sympathie.

Au sein du département des Sulfures, j'aimerais remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu croiser au détour d'un café, d'un repas ou d'un secret santa et avec qui chaque moment passé fût agréable. Arriver en pleine période de Covid n'était pas chose aisée mais votre gentillesse, votre capacité d'intégration et votre cohésion ont contribué à l'évolution de mon projet professionnel dans un moment charnière de la thèse. Pour tous ces moments, merci à Vanessa, Agnès, Anne-Claire, Ana Terasa, Charlie, Etienne, Leslie, Estelle, Nikita, Elodie, Edith, Marion, Antoine et Antoine, Julien, Manu, Florence, Pierre-Louis, Fabien, Julien, Niels, Georges, Denis, Sylvie, Nathalie, Greg, Julie, Amaury, Anne, Marie-Paule, Jean-Louis, Bertrand, Mathieu, Anne-Sophie, Quentin, Ekaterina et sans oublier les doctorants que j'ai pu croiser lors de formations, de workshops ou de Doc Days et dont la richesse des discussions a toujours été inspirante.

Au sein du Département Physique et Analyse où j'ai finalement passer un temps certain, je voudrais adresser mes remerciements à l'ensemble de l'équipe pour les formations et les échanges constructifs que nous avons partagés tout au long de cette année et demie de travail conjoint. Merci à Mickael, Manu et Isabelle et Laurent pour leur expertise sur la spectroscopie Infrarouge, pour leurs explications, pour leur patience et pour la bienveillance qui entourait chaque échange. Merci beaucoup à Cedric pour la spectroscopie Raman et pour l'ATG (souvent disponible...) et à Saloua pour sa grande réactivité en XPS. Enfin, un immense merci à Corinne pour la spectroscopie Raman ainsi que pour les discussions qui ont accompagné ces moments d'analyse et de compréhension, merci également pour tes conseils avisés et le temps que tu as pu me consacrer.

A l'ensemble de ces personnes, je veux également remercier Antoine Hugon, Nicolas Piegay et Elsa Jolimaître qui m'ont aidé par un regard extérieur d'expert et par des échanges constructifs à développer un pan important de ces travaux de recherche.

J'aimerais apporter une mention spéciale à Denis qui a accepté de me former sur la T33 mais qui m'a également suivi et conseillé pour la réalisation du projet de vulgarisation C'est Pas Sorcier devenu C'est Pas Soufré le temps d'une thèse. La confiance qui s'est construite autour de cette formation et de ce projet a été une immense source et ressource pour la réussite de ce projet. Donc, un grand merci à toi pour ton soutien et toutes les discussions que nous avons pu avoir autour d'un café et pour les futures à venir.

Pour continuer avec ce projet "C'est Pas Soufré", je tiens également à remercier Georges pour cette version revisitée d'un générique connu de (presque) tous et aussi Thibaut pour le travail d'acteur effectué pour seulement quelques prises... Et pour le soutien sans faille pour ce projet original sur lequel la carte blanche était le maître mot.

Evidemment des immenses remerciements vont à la team 1B27, quoiqu'on en dise, rapidement passée de collègues à amis, merci pour les discussions, les débats, les jeux de mots et autres paris sportifs. Merci à vous Candice et Medhi pour avoir accompagné cette fin de thèse d'une façon merveilleuse dans la joie et la bonne humeur et qui m'a permis d'appréhender une période réputée difficile dans les meilleures conditions. Vivement le prochain Loto Fiesta !

J'ai énormément de gratitude envers ceux qui m'ont aidé à me lancer dans cette aventure. Tout d'abord, merci à Sylvette qui a fait de mon stage de master un tremplin, dont les conseils m'ont permis d'évoluer rapidement dans le monde de la recherche et dont le soutien est sans faille depuis notre première rencontre. Je tiens également à remercier Céline et Gwendoline qui sont présentes depuis le début de l'aventure universitaire et qui m'ont soutenu et aidé pour tous les projets dans lesquels j'ai voulu m'inscrire du C.M.I à Erasmus et dont les conseils et la bienveillance ont permis leur réussite. Les équipes pédagogiques du master et de la licence ont été également très importantes dans la construction sur le long terme de mon projet professionnel et des valeurs de la recherche et de travail que je porte actuellement. Pour cet ensemble de raisons, je vous remercie. Enfin, je tiens à remercier les camarades et collègues devenus amis et qui comptent énormément pour moi. Maxime sans qui ces années d'études n'auraient pas eu la même saveur et qui sait (timidement ?) mettre en place une atmosphère agréable et joyeuse partout où il passe. A Rémy et Alexandre avec qui les discussions intéressantes et les projets n'ont fait que se succéder au long de ces longues années d'études et elles ne sont certainement pas terminées. Une mention spéciale à l'ensemble de l'équipe du B30 présente lors de mon stage de M2 et avec qui j'ai passé et je passe toujours des moments extraordinaires, un soutien et une amitié à laquelle je suis fier de faire partie, merci à Laura et Maxime, Neha Neha, Diego et Samadhan.

Et bien sûr des remerciements infinis à ceux qui font partie de ma vie personnelle, qui gravitent autour de moi comme autant de soleils et qui m'apportent au quotidien le bonheur immense de partager leur vie, leurs projets et tous ces moments incroyables. Pour cela merci à mes amis "Erasmus", Lucas, Lucas

Océane et Elsa, cette amitié que l'on fait évoluer au cours des années, des événements et des projets de chacun est d'une incroyable force pour se réaliser. Votre soutien dans les très bons et moins bons moments et vos valeurs humaines ont grandement contribué à faire de ce projet une réussite. Mes remerciements vont également à Joe le Taxi, Bapt et Célia, Max et Louise, Chachou et Lucas et Nanou et Jéré. Les soirées, les vacances et les discussions que ce groupe peut avoir, ont été d'immenses bouffées d'air frais, de joie et de complicité dont rarement un groupe aussi nombreux peut en être capable. Votre soutien sans faille jusqu'à la dernière minute a été précieux et a contribué à cette réussite professionnelle avec laquelle s'entremêle le personnel. Merci aussi à Romain et Pedro avec qui les moments échangés ou le confinement passé m'a permis de m'évader pendant ces nombreux fous rires. Je voudrais apporter un grand remerciement également à des amis qu'on garde depuis la petite enfance et dont on suit l'évolution au cours des anniversaires et des randonnées partagées comme si le temps n'avait aucune influence sur la force de ces liens. Votre suivi, votre soutien et vos délires m'ont permis d'aller jusqu'au bout de cette randonnée marathon qu'était la thèse, alors merci à vous Corentin et Flavien. Je ne peux citer tout le monde et je m'en désole mais chaque message de soutien, chaque discussion et chaque moment passé avec tous mes proches amis et famille ont été plus que ressourçants, et vitaux pour la réussite de ce projet. Je terminerai ce paragraphe en remerciant Mamie Fanfan, qui depuis toujours m'a soutenu, compris et transmis des valeurs qui se sont avérées nécessaires à la réalisation de ce projet. Ta persévérance, ta joie de vivre et ton empathie naturelle ont été d'une inspiration quotidienne pour avancer tout au long de ces trois ans de travaux. Il n'est pas un jour où je ne mesure la chance de t'avoir à mes côtés pour avancer, de Fontenay à Mouzeuil, en passant par Lyon !

Et je terminerai par ma famille, mes parents Tony et Sandrine et mon jumeau Steven, ce noyau sur lequel j'ai toujours pu compter depuis le début de cette aventure et dont le soutien a été sans faille autour des valeurs qui nous animent : le respect, le sérieux et l'humour, l'amour et la bienveillance. La force incroyable qui se transcrit de cette famille m'a permis de me développer personnellement et professionnellement. Elle m'a permis de repousser mes limites sans craintes et m'a poussé à m'accomplir jour après jour. Vous avez su instinctivement jouer le rôle dont j'avais besoin dans les moments clés de ce projet et je vous en suis infiniment reconnaissant. Sans vous je ne serai pas là et surtout je n'en serai pas là. Merci !

Sommaire

Résumé	iii
Abstract	v
Remerciements	vii
Sommaire	xiii
Glossaire	xvii
Introduction Générale.....	1
Chapitre I - Synthèse Bibliographique.....	5
1. Préparation des catalyseurs d'HDT	9
1.1 Description des catalyseurs.....	9
1.2 Les grandes étapes de préparation.....	12
1.3 L'étape d'imprégnation : formation d'une interface solide/liquide	15
2. Rôle de la surface de l'alumine à l'interface support/solution d'imprégnation.....	19
2.1 Spéciation du molybdène dans la solution	19
2.2 Description et modélisation de l'alumine- γ	24
2.3 Phénomènes physico-chimiques se produisant lors de l'étape d'imprégnation.....	30
3. Modification de la chimie de surface de l'alumine par des molécules inorganiques et organiques	35
3.1 Utilisation de phosphore	35
3.2 Utilisation de molécules organiques	42
4. Conclusion et stratégie de la thèse.....	50
Chapitre II - Stratégie Expérimentale.....	53
1. Modification de la chimie de surface du support	57
1.1 Description du support.....	57
1.2 Méthodologies de modification de la chimie de surface	58
1.3 Caractérisation de la modification de la chimie de surface.....	60
1.4 Modélisation de la surface modifiée.....	65
2. Préparation des catalyseurs.....	66
2.1 Réalisation d'isothermes d'adsorption par imprégnations en excès.....	66
2.2 Préparation par imprégnation à sec	67
2.3 Caractérisation des catalyseurs	75
3. Evaluation de la performance catalytique	77

3.1	<i>Présentation de la réaction modèle d'HDS du 4-mDBT</i>	78
3.2	<i>Description de l'unité de test</i>	79
3.3	<i>Conditions opératoires</i>	80
3.4	<i>Spéciation des effluents par GC-MS</i>	83
3.5	<i>Expression des résultats (calcul cinétique et comparaison des performances)</i>	84
Chapitre III - Modification de la chimie de surface de l'alumine par le phosphore		89
1.	Impact de la teneur en phosphore sur la chimie de surface de l'alumine	93
1.1	<i>Etude de l'adsorption à l'interface solide/liquide</i>	93
1.2	<i>Caractérisation de la spéciation de surface par spectroscopie IR</i>	96
1.3	<i>Caractérisation de l'impact de la teneur sur la charge de surface par zétamétrie</i>	100
2.	Modélisation de la modification de chimie de surface par les phosphates.....	103
2.1	<i>Méthodologie</i>	103
2.2	<i>Complexation de surface</i>	104
2.3	<i>Précipitation de surface</i>	107
3.	Conclusion.....	108
Chapitre IV - Modification de la chimie de surface de l'alumine par un additif		
organique		111
1.	Modification de γ -Al ₂ O ₃ par l'acide malonique	115
1.1	<i>Etude de l'adsorption à l'interface solide/liquide</i>	115
1.2	<i>Etude de la géométrie du complexe adsorbé</i>	118
1.3	<i>Détermination des sites d'adsorption</i>	125
2.	Modification de γ -Al ₂ O ₃ par le triéthylène glycol (TEG)	130
2.1	<i>Etude de l'interaction à l'interface solide/liquide</i>	130
2.2	<i>Etude de l'interaction spécifique TEG-support formée lors du séchage</i>	132
3.	Conclusion.....	135
Chapitre V - Impact de la chimie de surface sur la performance des catalyseurs		
d'hydrotraitement Mo/support et CoMo/support		137
1.	Etude de l'impact de la modification de la chimie de surface sur l'adsorption de l'heptamolybdate d'ammonium à l'équilibre	141
1.1	<i>Etude de l'impact de la chimie de surface modifiée sur la quantité de molybdène adsorbée</i>	141
1.2	<i>Etude de l'effet du pH sur le mécanisme d'adsorption de l'heptamolybdate d'ammonium à l'équilibre</i>	143
2.	Etude de l'impact de la chimie de surface lors de la préparation standard de catalyseur Mo/support et CoMo/support par imprégnation à sec	145
2.1	<i>Approche qualitative de la spéciation de surface par spectroscopie Raman</i>	146
2.2	<i>Approche quantitative de la spéciation de surface par désorption</i>	155

2.3	<i>Discussion sur l'impact de la chimie de surface sur la spéciation du molybdène.....</i>	163
3.	Etude de l'impact de la chimie de surface sur l'activité catalytique	168
3.1	<i>Catalyseurs non promus Mo/support</i>	169
3.2	<i>Catalyseurs promus CoMo/support.....</i>	172
3.3	<i>Bilan</i>	178
4.	Conclusion.....	180
Chapitre VI - Impact de la chimie de surface sur la préparation et l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement à base d'hétéropolyanions		183
1.	Préparation standard des catalyseurs CoMoP.....	187
2.	Effet du support sur la spéciation des métaux en surface : approche qualitative par spectroscopie Raman.....	188
2.1	<i>Catalyseurs imprégnés</i>	188
2.2	<i>Catalyseurs désorbés.....</i>	190
2.3	<i>Discussion</i>	191
3.	Approche quantitative de la spéciation de surface par désorption	192
3.1	<i>Désorption du phosphore</i>	192
3.2	<i>Dissolution du support : quantification de l'aluminium.....</i>	194
3.3	<i>Désorption du promoteur</i>	195
3.4	<i>Désorption du molybdène.....</i>	196
3.5	<i>Bilan</i>	198
4.	Etude de l'impact de la chimie de surface sur l'activité catalytique	199
4.1	<i>Comparaison des activités des catalyseurs</i>	200
4.2	<i>Catalyseurs d_CoMoP /support</i>	203
5.	Conclusion.....	203
Conclusions et Perspectives		205
Références		213
Annexes		229
Annexe A - Spectroscopie Infrarouge : Principes et Théorie		231
<i>Rappels Théoriques</i> ^{109-111,150}		231
<i>Spectromètre FTIR</i>		233
Annexe B - Caractérisation de l'hydrodynamique de la colonne de désorption		235
Annexe C - Principe de l'analyse ICP-OES		237
<i>Principe</i>		237
<i>Description de l'appareillage</i>		238
Annexe D - Spectroscopie Raman : Principes et Théorie		241
<i>Rappels théoriques</i>		241

<i>Appareillage</i>	242
Annexe E - Spectres FTIR des solides alumine imprégnée par différentes teneurs de phosphore activés à température ambiante	243
Annexe F - Caractérisation DRX du solide 4,5 at P/nm ²	245
Annexe G - Apport de la DRIFT operando pour déterminer la structure de l'espèce adsorbée.....	247
<i>Expérimental</i>	247
<i>Caractérisation par spectroscopie infrarouge</i>	247
<i>Proposition d'un mécanisme de décomposition du TEG et d'identification de l'espèce adsorbée</i>	251
Annexe H - Caractérisation XPS des catalyseurs Mo/support	253
<i>Conditions de sulfuration (Test T475)</i>	253
<i>Caractérisation XPS</i>	253
Annexe I - Activités catalytiques des catalyseurs Mo/support imprégnés à la teneur des catalyseurs désorbés.....	255
Annexe J - Spectres Raman Solutions CoMoP et TEG.....	257
Productions Scientifiques	259

Glossaire

Abréviations

4-mDBT – 4-méthyl dibenzothiophène	HDT – Hydrotraitement
AC – Acide Citrique	HMA – Heptamolybdate d'Ammonium
AIMD – Dynamique moléculaire Ab Initio	HPA – Hétéropolyanions
ATR-FTIR – Réflectance totale atténuée à transformée de Fourier	HYD – Hydrogénation
CCD – Charge Coupled Device	ICP-OES – Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif
CUS – Site de Coordination insaturée	IHP – Inner Helmholtz Plane
DBT – Dibenzothiophène	IR – Infrarouge
DDS – Désulfuration directe	IRM – Imagerie par Résonance Magnétique
DFT – Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	IWI – Incipient wetness impregnation
DMDS – Disulfure de diméthyle	MET/MEB – microscopie électronique à transmission ou à balayage
DRIFT – Spectroscopie par transformée de Fourier infrarouge à réflectance diffuse	MUSIC – Multisite complexation model
DRX – Diffractométrie de rayons X	NMR – Résonance Magnétique Nucléaire
EDTA – Acide éthylènediaminetétraacétique	OHP – Outer Helmholtz Plane
FID – Détecteur à Ionisation de Flamme	PIE – Point isoélectrique
FTIR – Infrarouge à transformée de Fourier	PZC – Point de charge zéro
GC MS – chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse	SRGO – Straight Run Gaz Oil
HC – Hydrocarbure	TEG – Triéthylène Glycol
HDM – Hydrodémétallation	VRE – Volume de reprise en eau
HDN – Hydrodésazotation	VVH – Vitesse Volumique Horaire
HDO – Hydrodéoxygénation	XPS – Spectrométrie de photoélectrons X
HDS – Hydrodésulfuration	

Introduction Générale

L'un des enjeux sociétaux liés à la transition écologique concerne la production de carburants plus responsables. Les coupes pétrolières utilisées pour la production des carburants contiennent des impuretés telles que des hétéroéléments (soufre, azote) ou des métaux (Ni, V, As, Fe). La présence de soufre est particulièrement préjudiciable, il empoisonne les catalyseurs utilisés dans les pots catalytiques et sa combustion est responsable de rejets de dioxyde de soufre (SO_x) nocif pour la santé et pour l'environnement. Pour restreindre ces effets, les normes Euro sont strictes et limitent de plus en plus la teneur en soufre dans les carburants à 10 ppm depuis 2009¹ alors qu'elle était de 50 ppm en 2005. La spécification pourrait d'ailleurs se sévérer encore avec la future norme Euro VII, prévue pour 2025. L'élimination du soufre des coupes pétrolière est donc indispensable et est réalisée à l'aide d'un procédé catalytique d'hydrotraitement (HDT) appelé hydrodésulfuration (HDS). L'amélioration des catalyseurs utilisés au sein de ce procédé est nécessaire à l'atteinte de ces spécifications.

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont pour la plupart des sulfures de molybdène promus par du cobalt ou du nickel supportés sur des oxydes de grande surface spécifique (>150 m².g⁻¹) comme l'alumine gamma, la silice, ou la silice-alumine. Ils peuvent être dopés par un élément tel que le phosphore ou additivés d'une molécule organique. Ces catalyseurs, comme par exemple ceux à base de cobalt et de molybdène supportés, sont généralement utilisés dans les unités d'HDT de gasoil à basse pression qui constituent une part importante des unités présentes dans les raffineries.

Les propriétés d'un catalyseur sont déterminées par sa composition et sa structure. La nature et la chimie de surface du support peuvent également jouer un rôle important dans la formation de la phase active et son activité. Le support présentant généralement le meilleur compromis au niveau de ses propriétés et performances (porosité, surface spécifique, stabilité thermique et mécanique) est l'alumine gamma. Cependant, sa forte interaction avec les précurseurs de phase active est souvent évoquée comme préjudiciable à l'activité catalytique.

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension du rôle du support lors de la préparation de catalyseurs dans le but de rationaliser l'effet de sa chimie de surface sur la spéciation des précurseurs de phase active, sa structure, et sur les propriétés catalytiques finales.

Ce manuscrit est composé de 6 chapitres. Dans le Chapitre I, la synthèse bibliographique présente les différentes étapes de préparation des catalyseurs et s'intéresse à l'imprégnation des précurseurs métalliques et plus particulièrement à l'interface solide/liquide créée lors de cette étape. Les différents processus physico-chimiques développés sont présentés tout comme les caractéristiques propres aux solutions d'imprégnation et au support. Pour ce dernier, une attention particulière est portée à sa chimie de surface, aux modèles la décrivant et à sa réactivité vis-à-vis des précurseurs métalliques. Une seconde partie est dédiée à l'étude de la modification du support par des agents inorganiques ou organiques. A partir de ces informations, les objectifs et la stratégie de recherche de cette thèse sont présentés.

Dans un deuxième chapitre, la méthodologie employée pour modifier la chimie de surface et les moyens expérimentaux mis en œuvre pour la caractériser sont exposés. La procédure de modélisation employée pour décrire ces supports modifiés est aussi présentée. Les conditions opératoires utilisées pour la réalisation des isothermes d'adsorption et la préparation des catalyseurs par imprégnation à sec sont décrites ainsi que les techniques de caractérisation de la spéciation de surface (spectroscopie Raman et méthode de désorption). Enfin, le test d'évaluation des performances catalytiques sur la réaction d'HDS du 4-mDBT et le traitement de données associé font l'objet d'une dernière partie.

Dans le troisième chapitre, la modification de la chimie de surface du support par différents teneurs en phosphore est étudiée afin de déterminer la valeur correspondant à une monocouche d'agent modificateur. Une méthodologie innovante couplant techniques expérimentales (spectroscopie infrarouge et zétamétrie) et modélisation est utilisée pour décrire la modification du support via la création d'un modèle de complexation de surface.

Le quatrième chapitre étudie la modification de la chimie de surface par les additifs organiques. La première partie de ce chapitre s'intéresse à la modification par l'acide malonique. La méthodologie développée dans le Chapitre III est à nouveau utilisée pour décrire la modification par une monocouche d'acide malonique. La deuxième partie du chapitre décrit la modification par le triéthylène glycol (TEG).

L'étude de l'impact de la chimie de surface des supports sur la performance de catalyseurs non promus (Mo) ou promus par le cobalt (CoMo) est réalisée dans le cinquième chapitre. Dans un premier temps, l'interaction du précurseur de molybdène avec les supports modifiés est caractérisée par la réalisation d'isotherme d'adsorption. Ensuite, des catalyseurs Mo et CoMo sont imprégnés à sec à des faibles concentrations pour exalter le rôle des différents supports. La spéciation est caractérisée qualitativement par spectroscopie Raman et quantitativement par une méthode originale de désorption développée spécifiquement pour ces travaux de recherche. La réalisation de tests catalytiques sur l'HDS du 4-mDBT permet de faire le lien entre chimie de surface, spéciation et performance catalytique.

Le Chapitre VI reprend la méthodologie du Chapitre V pour étudier l'impact de la chimie de surface du support sur la performance de catalyseurs CoMoP issus de précurseurs de type phosphomolybdates généralement utilisés industriellement. De la même manière, les performances catalytiques sont évaluées sur l'HDS du 4-mDBT. Ces travaux donnent ainsi des pistes pour la préparation de catalyseurs plus performants.

Chapitre I - Synthèse Bibliographique

La synthèse bibliographique présentée dans ce chapitre concerne la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement des coupes pétrolières. Après avoir décrit les différentes étapes de la synthèse des catalyseurs, la première partie s'intéresse à l'étape d'imprégnation et, plus particulièrement, à l'interface solide/liquide où se déroulent les différents processus physico-chimiques qui détermineront la spéciation des métaux, leur dispersion et leurs interactions avec le support. Ces phénomènes sont régis d'une part par les propriétés de la solution d'imprégnation et d'autre part par les caractéristiques du support. C'est pourquoi dans une seconde partie seront présentés la spéciation des différents précurseurs de la phase active du catalyseur et le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dans ce cas, un focus particulier sera fait sur sa chimie de surface, caractérisée expérimentalement et modélisée, et sa réactivité vis-à-vis des précurseurs métalliques. La dernière partie de cette synthèse expose les travaux effectués pour contrôler cette réactivité en modifiant la chimie de surface du support par des agents inorganiques (phosphore) et organiques (acide carboxylique et glycol). La conclusion apportée à ce chapitre est accompagnée de la stratégie de recherche développée dans ces travaux de thèse.

1. Préparation des catalyseurs d'HDT

1.1 Description des catalyseurs

Les catalyseurs d'hydrotraitement (HDT) sont des catalyseurs hétérogènes. Ils sont composés de sulfures de molybdène ou de tungstène promus par du cobalt, et/ou de nickel (avec un éventuel ajout de phosphore) et supportés sur des oxydes de grande surface spécifique (150 à 300 m².g⁻¹). Le support présentant le meilleur compromis au niveau de ses propriétés et performances (porosité, surface spécifique, stabilité thermique et mécanique) est l'alumine gamma (qui sera simplement appelée « alumine » ou « Al₂O₃ » dans la suite du texte). Les catalyseurs à base de cobalt et de molybdène supportés sont généralement utilisés dans les unités d'HDT de gasoil à basse pression qui constituent la majeure partie des unités d'HDT. La synthèse bibliographique s'intéressera spécifiquement aux catalyseurs de formulation (Co)Mo(P)/Al₂O₃. Une description de ces catalyseurs est d'abord effectuée avant de détailler les étapes de préparation et particulièrement l'étape d'imprégnation.

1.1.1 Catalyseurs non promus Mo/Al₂O₃

La phase active des catalyseurs non promus est uniquement composée de sulfure de molybdène. Cette phase active MoS₂ possède une structure lamellaire à l'intérieur de laquelle chaque feuillet possède deux « couches » d'atomes de soufre entourant une « couche » d'atomes de molybdène. Cette structure lamellaire est généralement composée d'un à cinq feuillets de quelques nanomètres (3-4 nm) maintenus ensemble par des interactions de Van der Waals (Figure I-1).

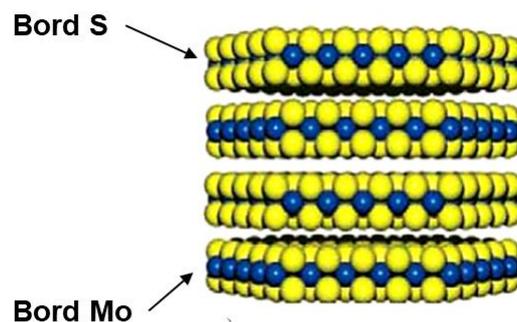


Figure I-1 : Cluster de MoS₂ constitué de 4 feuillets, avec alternance de bords « Mo-edge » et « S-edge » entre les différentes couches

Chaque feuillet présente deux types d'arêtes appelés "bord S" et "bord Mo" (Figure I-1). Leurs stabilités respectives déterminent la morphologie des feuillets qui peut évoluer entre une forme triangulaire, une forme hexagonale ou bien une forme hexagonale déformée, et qui joue un rôle important sur l'activité catalytique finale et la sélectivité de la réaction. Kasztelan *et al.*² ont construit un modèle géométrique en se basant sur la morphologie des nanoparticules de MoS₂. Ils ont pu montrer que l'activité catalytique sur l'hydrodésulfuration (HDS) du thiophène dépend du nombre de sites de bords présents dans la morphologie de la phase active.

La morphologie de la phase active influe également sur la sélectivité des produits désulfurés qui sont obtenus selon deux voies distinctes : la voie de désulfuration directe (DDS) qui effectue une rupture directe de la liaison C-S et la voie hydrogénante (HYD) qui fait intervenir des étapes d'hydrogénation avant la rupture de la liaison C-S. La sélectivité de la réaction est exprimée par le rapport DDS/HYD.

D'après le modèle "Rim-Edge" de Daage et Chianelli³, la sélectivité de la réaction d'HDS du dibenzothiophène (DBT) est régie par l'empilement des feuillets. Dans ce modèle, deux sites actifs différents sont proposés. Le premier site, appelé "Rim", se situe sur le bord des couches les plus hautes et les plus basses de l'empilement des feuillets proches des plans basaux (Figure I-2). Ils ont proposé ce type de site comme responsable de l'hydrogénation (HYD) et la désulfuration directe (DDS). Le second type, éloigné du plan basal, est appelé "Edge". Pour des raisons stériques, l'adsorption par l'atome de soufre sur ce type de site est facilitée et expliquerait uniquement la voie DDS. Dans ce modèle, l'empilement des feuillets a une importance majeure sur la sélectivité de la réaction. Cependant, ce modèle a été développé avec des résultats obtenus pour la réaction catalytique du DBT avec des catalyseurs non promus (sans Co ou Ni), ce qui limite son applicabilité à l'ensemble des catalyseurs.

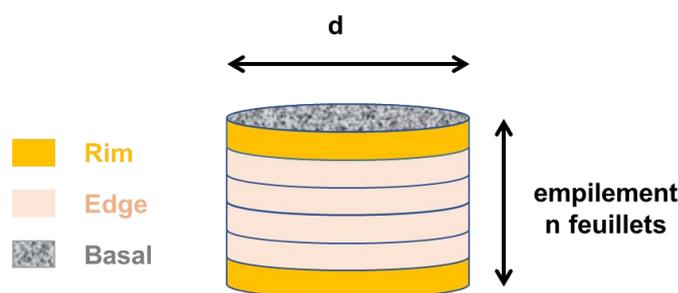


Figure I-2 : Modèle Rim/Edge proposé par Daage et Chianelli³

1.1.2 Catalyseurs promus $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les cristallites de MoS_2 seules sont relativement peu actives en hydrodésulfuration. Cependant, l'association du promoteur cobalt avec le molybdène permet d'augmenter considérablement l'activité catalytique avec un optimum pour un rapport atomique promoteur/(promoteur + molybdène) autour de 0,3^{4,5}. Au cours des années 70, plusieurs modèles ont été développés afin d'expliquer le rôle du promoteur sur le catalyseur : le modèle de la monocouche⁶, de la synergie de contact⁷, de l'intercalation⁸ et le modèle de la phase mixte "CoMoS"⁹. Parmi ces modèles, la "phase CoMoS" proposée par Topsøe *et al.*⁹⁻¹² est celui communément admis. Ce modèle considère l'existence d'une phase mixte CoMoS où le cobalt serait en position de décoration des cristallites de MoS_2 , dans le même plan que le molybdène.

La phase mixte « CoMoS » est souvent divisée en deux types (notés I et II¹³) qui diffèrent par leur température de sulfuration et par leur interaction avec le support. Le type I (température de sulfuration autour de 400°C) est caractérisé par une forte interaction phase active-support, avec l'existence d'une liaison spécifique Mo-O-Al¹⁴ entre la phase active et l'alumine. Il est composé de feuillets de MoS_2 dispersés en monocouche entraînant une proportion plus faible de promoteur coordonné sur les bords des feuillets de MoS_2 . Au contraire, le type II (température de sulfuration autour de 600°C) est caractérisé par une interaction plus faible avec le support induisant la formation d'une structure en multicouche (empilement plus élevé) et une plus grande proportion de promoteur coordonné sur les bords des feuillets de MoS_2 . L'activité catalytique intrinsèque (par atome de molybdène) de la phase active de type II est plus importante que celle du type I.

Le cobalt peut être présent sous trois formes représentées sur la Figure I-3 : en promotion des feuillets de MoS_2 , en sulfure de cobalt Co_9S_8 , ou sous forme de spinelle CoAl_2O_4 . Ce sont les atomes de Co situés dans les sites octaédriques de la surface de l'alumine qui seraient sulfurés et migreraient sur les bords des cristallites de MoS_2 ¹⁵, créant ainsi des sites CoMoS actifs, dont le nombre augmente avec la teneur en promoteur⁹. Il existe aussi des atomes de Co dans les sites tétraédriques de l'alumine, et qui se sulfureraient plus difficilement¹⁶.

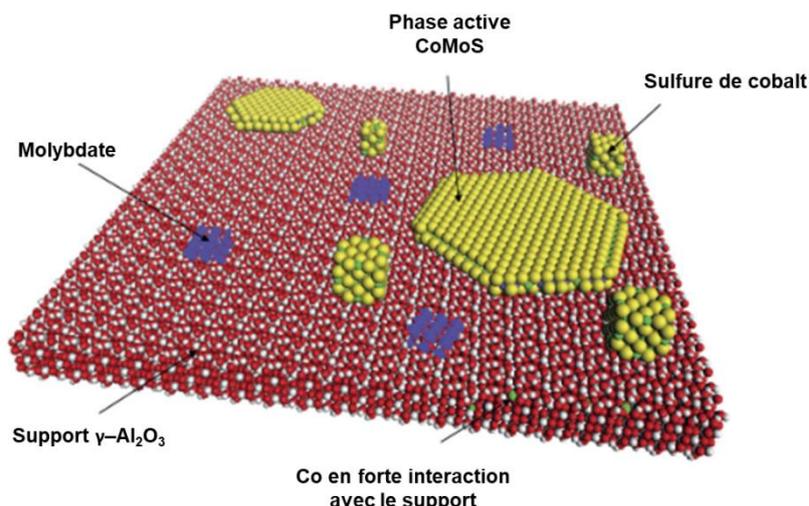


Figure I-3 : Spéciation du Co et du Mo à la surface d'un catalyseur d'HDS promu CoMoS/ Al_2O_3 ¹⁷

L'interaction avec le support, que ce soit pour le promoteur ou la phase active est déterminante pour l'activité catalytique. Elle joue un rôle sur la facilité de sulfuration des différentes espèces impliquant le cobalt ainsi que sur les caractéristiques de la phase active (morphologie, empilement, taux de promotion). Bien que mises en évidence sur les catalyseurs sulfurés, ces différentes interactions peuvent s'amorcer bien avant l'étape de sulfuration. Nous allons maintenant détailler les étapes de préparation du catalyseur.

1.2 Les grandes étapes de préparation

Une préparation standard¹⁷⁻¹⁹ de catalyseurs se compose d'étapes unitaires successives qui sont schématiquement représentées Figure I-4.

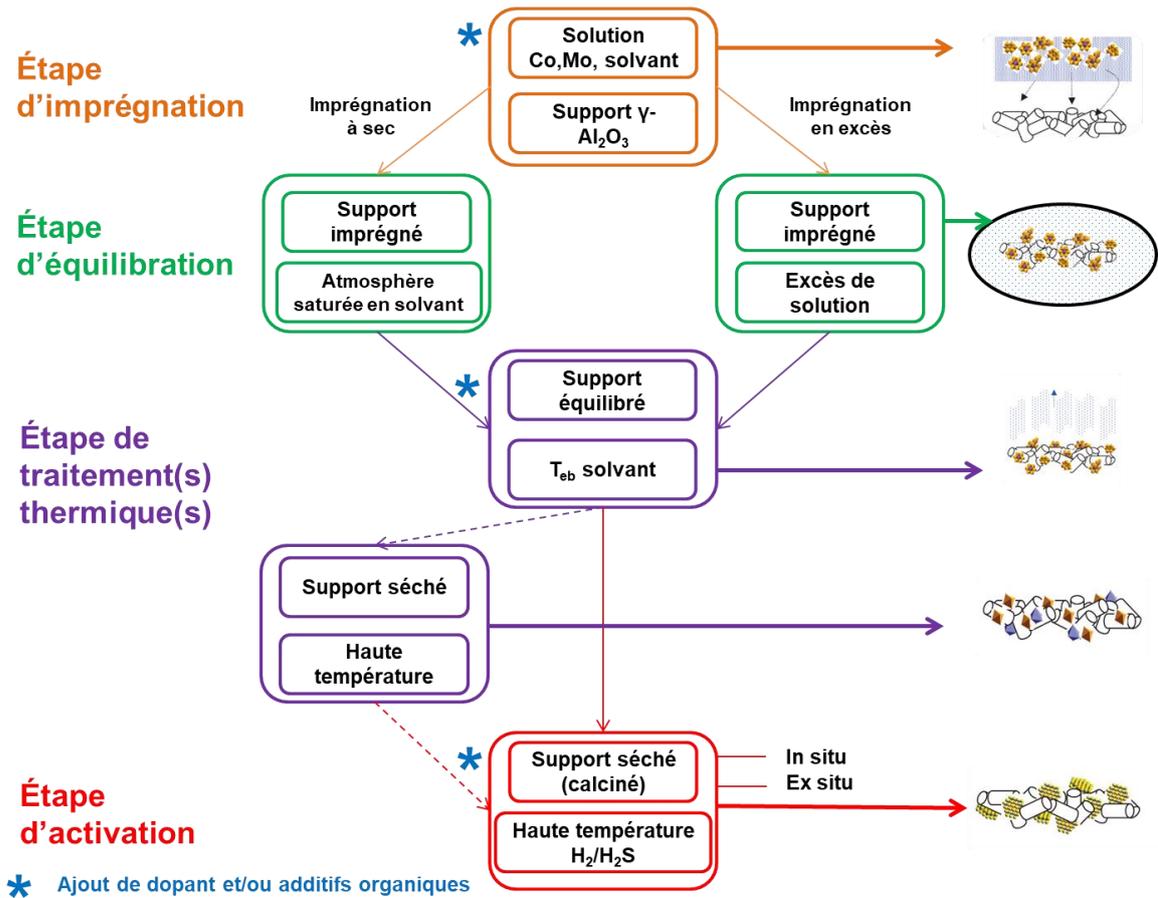


Figure I-4 : Représentation schématique d'une préparation standard d'un catalyseur d'HDT

1.2.1 Imprégnation et maturation

Après la préparation et la mise en forme du support, la première étape de synthèse du catalyseur supporté est l'étape d'imprégnation. Elle consiste à mettre en contact un support avec une solution contenant les précurseurs de la phase active. Plusieurs méthodes permettent le dépôt des précurseurs sur le support (dépôt chimique en phase gazeuse, co-malaxage pétrissage, précipitation du dépôt, imprégnation à sec, imprégnation par excès, ...). Deux méthodes sont détaillées dans cette partie, l'imprégnation à sec (à humidité naissante, *incipient wetness impregnation* : IWI) et l'imprégnation à l'équilibre (également appelée imprégnation en excès).

L'imprégnation à sec permet de contrôler la teneur des éléments déposés (toutes les espèces étant préalablement solubilisées) et consiste à introduire un volume de solution d'imprégnation égal au volume poreux du support. Les forces capillaires attirent la solution dans les pores du support et la dispersent. Cette technique est la plus utilisée industriellement car elle est simple à réaliser, ne nécessite pas d'étape de filtration supplémentaire et permet d'économiser une grande quantité de solvant. Cependant, si les limites de solubilité des espèces sont dépassées à cause d'une augmentation de pH dans les pores, les espèces peuvent précipiter aboutissant à une mauvaise dispersion. Afin d'améliorer l'homogénéité, une étape de maturation succède à l'imprégnation pour permettre aux espèces de diffuser à l'intérieur des pores dans une atmosphère saturée en solvant. Pendant cette étape, tous les processus physico-chimiques ayant lieu lors de l'étape d'imprégnation se poursuivent jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. A titre d'exemple, la diffusion d'une solution de nitrate de cobalt (0,2 M) au sein d'un extrudé d'alumine est réalisée en quatre heures selon les résultats d'IRM-2D publiés par Bergwerff²⁰.

La méthode d'imprégnation à l'équilibre (imprégnation en excès) consiste à immerger le support dans un volume de solution d'imprégnation au moins dix fois supérieur au volume poreux du support. Le mélange est généralement maintenu sous agitation afin de favoriser les processus d'échange entre la solution et le support. La quantité d'espèces déposées est contrôlée par l'équilibre thermodynamique et dépend des conditions d'imprégnation (pH, concentration des précurseurs, force ionique, ...), et des propriétés du support. Cette méthode permet de contrôler des paramètres qui sont subis avec la méthode d'imprégnation à sec, tels que le pH de la solution d'imprégnation ou la quantité maximale d'adsorbat (isotherme d'adsorption). Cette méthode conduit à un dépôt homogène et à des précurseurs de phase active bien dispersés sur la surface du support. Les inconvénients sont qu'il est difficile d'atteindre une teneur élevée (>15%)¹³ en éléments déposés et qu'une étape supplémentaire de filtration est nécessaire afin d'éliminer l'excès de solvant.

1.2.2 *Traitements thermiques*

Après l'étape de maturation pour l'imprégnation à sec ou de filtration pour l'imprégnation à l'équilibre, une étape de séchage à une température proche de la température d'ébullition du solvant est appliquée pour éliminer l'excès de solvant au sein du support imprégné. Cette étape est à l'origine de phénomènes capables de modifier les espèces de surface tels que la création de gradient de température (conduction, convection, rayonnement, etc.) et de concentration des espèces moléculaires présentes dans les pores (précipitation, redistribution, changement de spéciation, etc.).

De plus, une étape de calcination peut également être appliquée au solide après l'étape de séchage. Elle n'est pas obligatoire car le catalyseur peut être directement activé (voir paragraphe suivant) après l'étape de séchage. Le but de la calcination est d'éliminer les ions indésirables, généralement les contre-ions des précurseurs en solution. Ainsi, les ions NH_4^+ ou NO_3^- sont transformés en ammoniac ou en oxydes d'azote avec des traitements thermiques entre 400 et 500 °C. Cependant, la calcination présente certains inconvénients comme celui de favoriser l'interaction entre les précurseurs et le support (formation de CoAl_2O_4) ou l'association des précurseurs entre eux (formation de CoMoO_4) conduisant à une mauvaise promotion et sulfuration de la phase active. Afin de s'affranchir de l'étape de calcination, il est possible d'utiliser des précurseurs sans ions indésirables^{21,22} ou des agents chélatants agissant comme des ligands isolant les métaux et empêchant leur cristallisation. Les catalyseurs additivés ne sont généralement pas calcinés afin d'éviter la dégradation de l'additif organique et la perte de son effet sur l'activité catalytique.

1.2.3 *Activation*

Les phases oxydes obtenues après traitement thermique doivent être réduites et sulfurées pour former la phase active. Cette étape d'activation soumet le solide à un mélange sulfo-réducteur entre 300 et 450°C afin de transformer les oxydes de Mo(VI) en sulfures de Mo(IV) et former ainsi la phase active. Il existe de nombreux procédés de sulfuration qui dépendent de la source de soufre (H_2S , décomposition du diméthylsulfure DMDS, ou charge d'hydrocarbures contenant du soufre), de la nature *in situ* ou *ex situ* de la sulfuration et de ses conditions opératoires. Comme lors de l'étape de calcination, la sulfuration peut conduire à la formation de phases moins actives telles que le Co_9S_8 ^{14,23}.

Lors des étapes de préparation d'un catalyseur, un grand nombre de paramètres peuvent influencer la formation et les caractéristiques de la phase active (morphologie, taux de promotion, ...). Parmi ces paramètres, les conditions opératoires de la sulfuration sont déterminantes pour la formation de la phase active même si, à l'échelle industrielle, peu de modifications de conditions sont réalisées. Ainsi les étapes précédant l'activation deviennent primordiales et tout particulièrement l'étape d'imprégnation : elle détermine la dispersion de ses précurseurs, la spéciation de surface et la proximité entre le promoteur et le molybdène. Lors de cette étape, il se crée une interface solide/liquide avec l'apparition d'une charge de surface qui influence les processus physico-chimiques régissant le dépôt des précurseurs métalliques.

1.3 **L'étape d'imprégnation : formation d'une interface solide/liquide**

Dans la littérature, plusieurs modèles combinant modèle d'ionisation de surface et modèle électrostatique décrivent les processus ayant lieu à l'interface solide/liquide.

1.3.1 *Modèles d'ionisation de surface*

La surface d'un oxyde métallique se charge électriquement lorsqu'elle est mise en contact avec une solution aqueuse. Les modèles décrivant les phénomènes ayant lieu à l'interface solide/liquide sont appelés modèles d'ionisation de surface. Ils sont basés sur l'hypothèse que seuls les oxygènes, hydroxyles, et hydroxyles protonés sont exposés sur la surface d'un oxyde métallique en contact avec une solution.

1.3.1.1 *Modèle un site/deux pK*

Selon ce modèle²⁴, l'ensemble des sites de surface sont représentés par un seul type d'hydroxyle. En fonction de la valeur du pH, ce site peut être protoné/déprotoné selon les équations I.1 et I.2 :



L'espèce H_s^+ représente le proton proche de la surface et S, le support. Dans ce modèle, la charge de l'oxygène de surface prend les valeurs arbitraires -1, 0 et +1.

1.3.1.2 *Modèle un site/un pK*

Un deuxième modèle d'ionisation de surface appelé "one site/one pK model" a été proposé par Van Riemsdijk *et al.*^{25,26}. Comme dans le modèle précédent, un seul type de site est présent à la surface du support, mais il ne peut subir qu'une seule étape de protonation/déprotonation illustrée par l'équation I.3 :



Dans ce modèle, il a été supposé que la charge de l'oxygène de surface prend les valeurs arbitraires +1/2 et -1/2. Cela permet de caractériser l'acido-basicité de surface par une seule valeur de pK accessible directement expérimentalement.

Ces deux premiers modèles sont assez simples mais permettent généralement une description satisfaisante des données expérimentales. Cependant, des modèles plus réalistes ont été développés en tenant compte de la variété des sites de surface.

1.3.1.3 *Modèle MUSIC (Multi-Site Ion Complexation mode) par Hiemstra et al.*²⁷

Le modèle MUSIC est en substance un modèle de protonation en deux étapes qui prend en compte l'hétérogénéité des sites de surface. Il considère les différents groupes oxo ou hydroxyles liés à un ou plusieurs atomes métalliques. Ces différents sites sont développés à la surface de l'oxyde et présentent en milieu aqueux une charge locale à la suite de leur réaction avec les molécules d'eau. Les charges formelles développées sur ces sites sont calculées dans le modèle à l'aide de la théorie de valence de Pauling. L'un des principaux résultats de l'application de MUSIC sur différents oxydes montre que les sites très chargés se trouvent en quantités non significatives à la surface.

L'intérêt de ce modèle réside également dans la possibilité de calculer les constantes de protonation de chaque type d'hydroxyle. Deux étapes de protonation sont prises en compte et le calcul des constantes considère le rôle des liaisons hydrogène ainsi que la distance métal-oxygène qui peut varier. Généralement, le large écart entre les deux constantes successives ne permet l'observation que d'une seule étape dans une gamme standard de pH. Pour les sites du support considérés dans ces travaux, le nombre de liaisons entre l'hydroxyle et le (ou les) atome(s) d'aluminium ainsi que l'état de coordination de ces derniers sont des paramètres clés. Les sites de surface comprennent des μ_1 -OH terminaux (hydroxyles basiques, chargés négativement), des μ_2 -OH pontants (hydroxyles neutres ou faiblement acides, pas ou peu de charge positive) et des μ_3 -OH pontants (hydroxyles acides, chargés positivement). Leur densité et répartition sur les différentes faces de la γ -alumine dépendent du type d'hydroxyle considéré (voir partie 2.2).

Pour l'ensemble de ces modèles, et comme les expériences le montrent, le pH joue un rôle prépondérant sur la charge globale de surface. A pH élevé, la déprotonation des sites de surface est majoritaire et induit une charge globale négative. A l'inverse, la protonation de ces sites est prépondérante à bas pH où la surface possède une charge globale positive. En revanche, il existe une valeur de pH où la charge négative est égale à la charge positive de la surface, c'est le point de charge nulle (PZC : Point of Zero Charge). La modélisation de la charge de surface via la définition d'un ou plusieurs groupes de surface constitue une première étape afin de comprendre la chimie impliquée dans la région interfaciale. La définition complète de l'interface passe également par la prise en compte de l'impact de cette ionisation de surface sur les interactions électrostatiques entre le support chargé et les ions en solutions¹⁸.

1.3.2 *Modèles électrostatiques de l'interface solide/liquide*

De nombreux modèles électrostatiques existent, comme le modèle de la triple couche ou de triple plan, et ont été développés pour intégrer différents paramètres expérimentaux (potentiel zêta, ...) et répondre à des problématiques spécifiques. Dans cette partie, ne seront présentés que le modèle de Stern et les modèles antérieurs qui ont abouti à sa construction. Ce modèle, implémenté dans le logiciel PHREEQC, est celui qui a été utilisé pour ces travaux.

1.3.2.1 Helmholtz : le modèle de double couche

Hermann von Helmholtz²⁸ a été le premier à tenter de modéliser l'interface d'un support immergé au sein d'une solution. Il s'est aperçu que des électrodes chargées plongées dans des solutions électrolytiques attirent les ions de charge opposée tout en repoussant les co-ions. Ainsi, deux couches de polarité opposée se forment entre l'électrode et la solution. Ce modèle implique une capacité différentielle constante qui dépend uniquement de la constante diélectrique de la solution et de l'épaisseur de la double couche formée. Cependant, ce modèle ne considère ni la diffusion des ions dans la solution (due à l'agitation thermique), ni leur éventuelle adsorption à la surface.

1.3.2.2 Gouy-Chapman : le modèle de double couche diffuse

Dans ce modèle^{29,30}, la formation de la charge de surface à l'interface implique le développement d'un potentiel de surface qui décroît exponentiellement jusqu'à la solution « bulk » où il devient nul (pour une surface chargée négativement). Ce potentiel entraîne l'accumulation de contre-ions de charge opposée (positive) à proximité de la surface formant une région interfaciale. Le reste de la solution (ions et contre-ions) crée la couche diffuse jusqu'au cœur de la solution. La largeur de la région interfaciale dépend principalement de la force ionique de la solution d'imprégnation. Cependant, ce modèle présente des inconvénients puisqu'il ne prend pas en compte la solvataion des ions ou le fait qu'une couche d'eau semble être en interaction directe avec la surface³¹.

1.3.2.3 Modèle de Stern

Le modèle de Stern³² sépare la région interfaciale en deux plans distincts. Les charges ioniques de la solution se situent à l'intérieur d'un plan appelé plan de Helmholtz interne (Inner Helmholtz Plane : IHP), en considérant des ions solvatés. Ces espèces ne sont pas en interaction directe avec la surface car une couche d'eau se trouve entre elles et les sites de surface. L'adsorption électrostatique est expliquée par la formation de paires d'ions au niveau de l'IHP entre les groupes oxo ou hydroxyles de la surface et les ions solvatés. Un deuxième plan, appelé plan de Helmholtz externe (Outer Helmholtz Plane : OHP), constitue la limite des interactions entre les espèces de surface et les espèces ioniques. La couche diffuse se situe juste après ce dernier. La force ionique est aussi un facteur important dans ce modèle car une forte concentration d'ions induit une accumulation à la surface, écrantant la charge du solide pour le reste des ions en solution. Une représentation schématique ainsi que l'évolution spatiale relative à la surface des cations et anions sont présentés dans la Figure I-5.

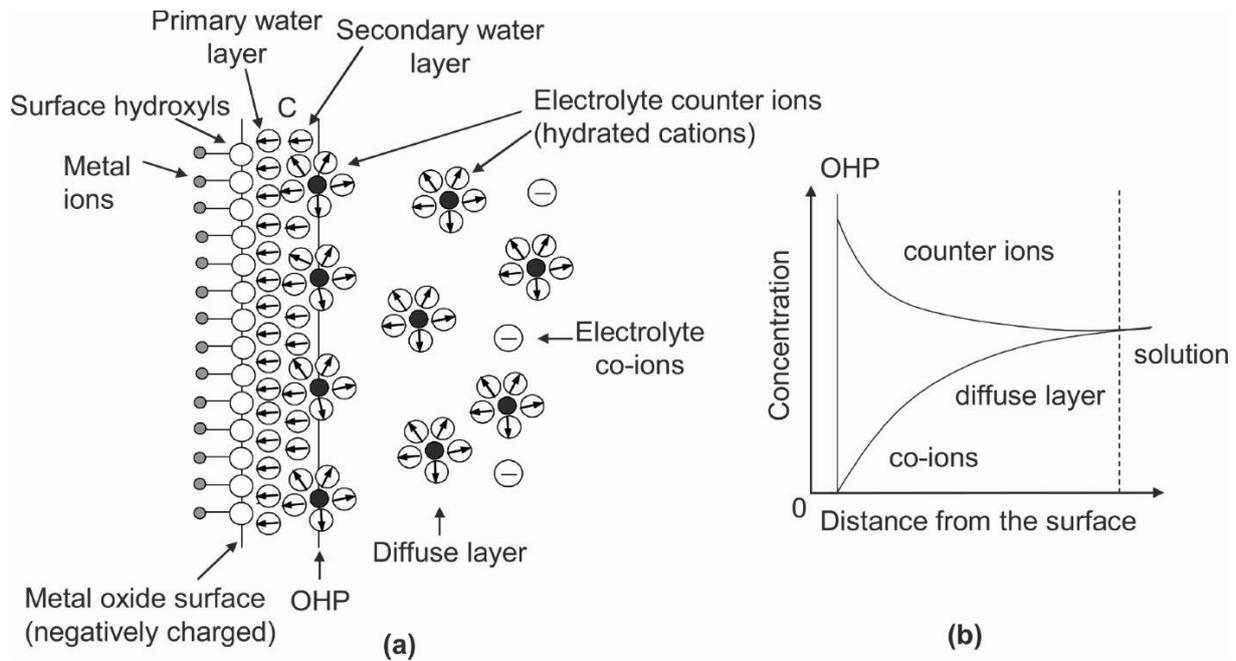


Figure I-5 : Modèle de Stern : (a) Arrangements des ions à l'interface (b) Variation de la concentration des cations (contre-ions) et des anions (co-ions) avec la distance de la surface chargée négativement d'un (hydr)oxyde métallique¹⁸

Après ces généralités sur la modélisation de l'interface solide/liquide, nous allons maintenant nous focaliser sur notre système d'intérêt constitué de la solution d'imprégnation et de l'alumine en mettant en avant le rôle de la surface du solide.

2. Rôle de la surface de l'alumine à l'interface support/solution d'imprégnation

L'étape d'imprégnation consiste en la mise en contact de la solution d'imprégnation avec l'alumine. Dans un premier temps, la spéciation du molybdène en solution aqueuse sera présentée puis les modèles existants pour décrire la surface de l'alumine seront exposés. Enfin, seront rappelés les processus physico-chimiques dominant l'imprégnation et exemplifiés par l'étude de l'adsorption d'une solution (Co)Mo et CoMoP à la surface de l'alumine.

2.1 Spéciation du molybdène dans la solution

La spéciation chimique d'un élément est la distinction entre ses différentes formes chimiques, ou espèces dans un environnement donné. Elle distingue ainsi les espèces dissoutes des précurseurs solides, les complexes formés avec différents ligands, les hétéropolyanions formés par polycondensation entre oxoanions ou encore les différents états d'oxydo-réduction. Il faut noter que dans l'ensemble des travaux présentés (et ceux réalisés dans cette thèse), le cobalt sous forme d'un complexe hexaaqua $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

joue le rôle de contre-ion des espèces molybdéniques (anions monomolybdates et polymolybdates) et phosphomolybdates, sa spéciation en solution n'est donc pas discutée.

2.1.1 Spéciation du molybdène au sein d'une solution CoMo

En milieu aqueux, le molybdène (VI) forme des oxoanions $[\text{MoO}_4]^{2-}$ qui se combinent facilement en polyoxoanions pouvant se protoner. Une solution aqueuse de molybdène peut contenir une grande diversité d'espèces qui varient selon trois paramètres clés : le pH, la concentration et la force ionique. Des travaux traitant de la spéciation aqueuse du molybdène ont été réalisés par Tian *et al.*³³ dans lesquels les mono-, hepta- et octamolybdates sont les seules espèces considérées, en accord avec les études réalisées par Williams *et al.*³⁴ et par Bergwerff *et al.*³⁵.

Une étude plus détaillée des molybdates en solution a été menée par Cruywagen *et al.*³⁶ en partant d'une solution basique de molybdate de sodium. Ils ont étudié par RMN ^1H et titrages potentiométriques la spéciation au cours de l'acidification de la solution. Ils ont ainsi pu compléter le modèle précédent en incluant la présence d'espèces à différents degrés de protonation. La condensation et la protonation des espèces se produisaient au cours de ces expériences selon l'équation I.4 générale suivante :



À titre d'exemple, l'équilibre de formation de l'espèce heptamolybdate par condensation du monomolybdate est donné par l'équation I.5 :



Le diagramme de spéciation en solution peut être calculé en utilisant les constantes des équilibres thermodynamiques des différentes espèces et des logiciels de calcul tels que PHREEQC ou Medusa qui permettent de prendre en compte la concentration en molybdène et la force ionique. La spéciation du Mo à deux concentrations ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ et $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) et deux forces ioniques ($I=1 \text{ mol L}^{-1}$ et $I=0,003 \text{ mol L}^{-1}$) est présentée Figure I-6.

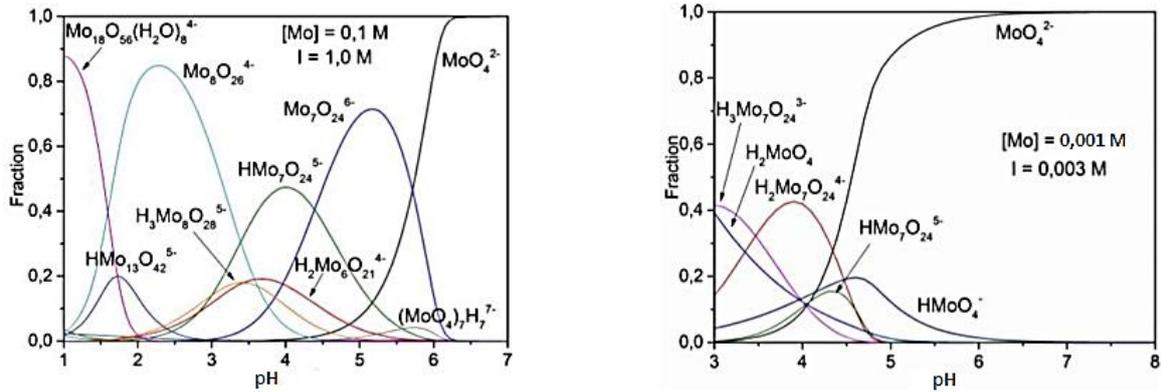


Figure I-6 : Spéciation du molybdène en solution calculée avec le logiciel Medusa pour $[Mo]=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $I=1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (gauche) et pour $[Mo]=10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $I=3.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (à droite)³⁷

À forte concentration et force ionique (Figure I-6 gauche), la diversité des espèces est plus importante car les petits polyoxoanions sont plus susceptibles de se combiner pour former de plus gros polyoxoanions tels que $Mo_7O_{24}^{6-}$, $H_3Mo_8O_{26}^{5-}$, $HMo_{13}O_{42}^{5-}$ et $Mo_{18}O_{56}(H_2O)_8^{4-}$. Cruywagen *et al.*³⁶ ont montré avec des résultats de RMN que la présence de $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ est peu probable dans ces conditions et que l'espèce la plus susceptible d'être formée est $H_3Mo_8O_{26}^{5-}$ (Figure I-6 gauche). De même, la dimérisation peut se produire en formant de plus grands polyoxoanions tels que $Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}^{8-}$ mentionné comme étant le dimère³⁸ de $Mo_{18}O_{56}(H_2O)_8^{4-}$. À faible concentration (Figure I-6 droite), ces polyoxoanions sont instables et favorisent la présence de petits polyanions (MoO_4^{2-} , $HMoO_4^-$ et H_2MoO_4).

Concernant l'effet du pH, pour une concentration de Mo de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figure I-6 gauche), l'espèce principale (>99%) est le monomère MoO_4^{2-} au-dessus de pH 6,5. Après acidification, l'espèce majoritaire devient l'heptamolybdate puis sa forme protonée pour des valeurs de pH comprises entre pH 5 et 3,5. Pour un pH compris entre 3,5 et 2, une espèce plus condensée prédomine, l'octamolybdate. Enfin, à un pH plus acide, de plus gros polyoxoanions tels que le $Mo_{18}O_{56}(H_2O)_8^{4-}$ peuvent se dimériser.

Pour terminer avec la spéciation du molybdène, il est également important de noter que la force ionique joue un rôle. À faible force ionique, les gros polyoxoanions sont moins stables, les petits polyoxoanions peuvent coexister et l'espèce monomolybdate prédomine sur une plus large gamme de pH que pour une force ionique élevée. Cet effet est attribué à la plus faible activité de l'eau et des ions fortement chargés³⁸ qui favorise les réactions de polymérisation en déplaçant l'équilibre vers la formation de polymolybdates (équation I.5).

En conclusion, les études ont identifié la présence de plusieurs espèces polyoxo susceptibles d'être formées en fonction de la concentration, du pH et de la force ionique. Cruywagen *et al.*³⁶ ont déterminé les différentes constantes d'équilibre des réactions de polymérisation des molybdates. Dans les conditions standard d'imprégnation, l'espèce majoritaire est l'heptamolybdate à des degrés de protonation variables. Néanmoins, tous ces équilibres sont modifiés lors de l'imprégnation sur le support ou lorsqu'un ajout de dopant tel que le phosphore est réalisé en solution, permettant de former de nouvelles espèces, les phosphomolybdates.

2.1.2 Spéciation du molybdène au sein d'une solution CoMoP

Les phosphomolybdates sont étudiés et utilisés dans la préparation des catalyseurs d'HDT. Ils sont formés par condensation de deux oxo-anions, MoO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Plusieurs structures existent, dépendantes du rapport atomique P/Mo (Figure I-7) et sont caractérisées par une étroite proximité entre ces deux éléments. Ils possèdent généralement une solubilité dans l'eau plus élevée que les précurseurs indépendants classiques.

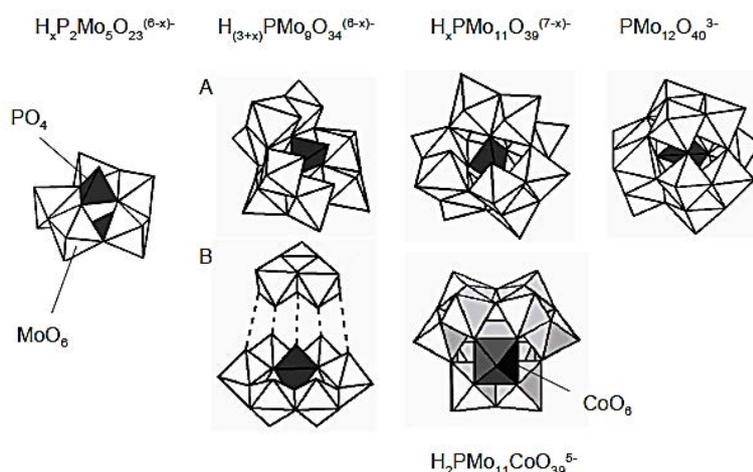
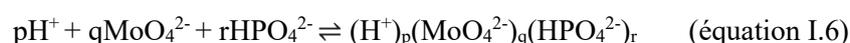


Figure I-7 : Représentation schématique de différentes structure de phosphomolybdates²⁰

De manière analogue au molybdène, la spéciation des phosphomolybdates dépend de la concentration en molybdène et phosphore (et par là même du rapport P/Mo), du pH, de la force ionique. En utilisant la RMN ³¹P, les titrages potentiométriques et la spectroscopie Raman, Petterson *et al.*^{39,40} ainsi que Van Veen *et al.*⁴¹ ont décrit les quatre complexes prédominants dans les solutions acides, H_xP₂Mo₅O₂₃^{(6-x)-}, H_(3+x)PMo₉O₃₄^{(6-x)-}, H_xPMo₁₁O₃₉^{(7-x)-} et PMo₁₂O₄₀³⁻ formés par la réaction globale suivante :



La spéciation théorique des complexes en fonction de la concentration en phosphate est représentée Figure I-8. Dans ce travail, Bergwerff²⁰ utilise les constantes de formation des différents complexes de phosphomolybdate extraites de la littérature.

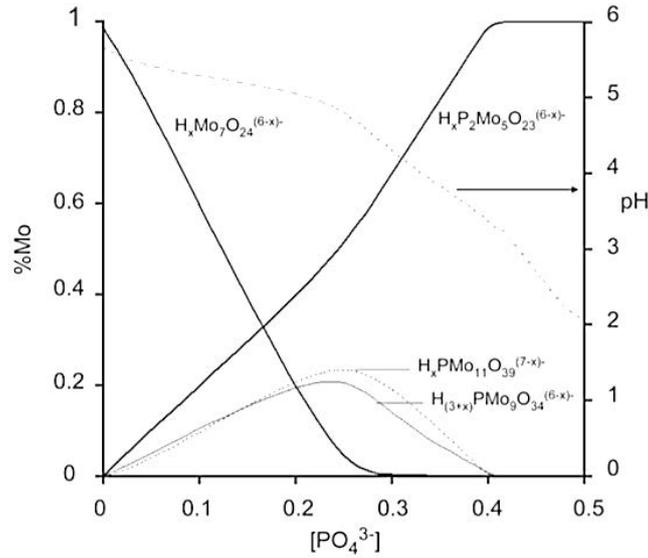


Figure I-8 : Spéciation théorique des complexes Mo(IV) dans une solution d'HMA à 1,0 mol(Mo) L⁻¹ en fonction de la concentration en phosphate après addition d'H₃PO₄. La courbe en pointillés correspond au pH théorique des solutions résultantes de la spéciation²⁰

D'autres complexes de phosphomolybdate ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$, $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH})_3]^{6-}$, $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{38}]^-$ et probablement $[\text{PMo}_{10}\text{O}_{34}]^{3-}$ et $[\text{PMo}_6\text{O}_{25}]^{9-}$) ont été identifiés par Van Veen *et al.*⁴² en utilisant la RMN ³¹P et la spectroscopie Raman. Or, dans les conditions de préparation d'un catalyseur d'HDT, la formation de $\text{H}_x\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{(6-x)-}$ est favorisée. Ainsi, Bergwerff a réalisé un diagramme de spéciation en considérant uniquement ce complexe et ses différents degrés de protonation (Figure I-9).

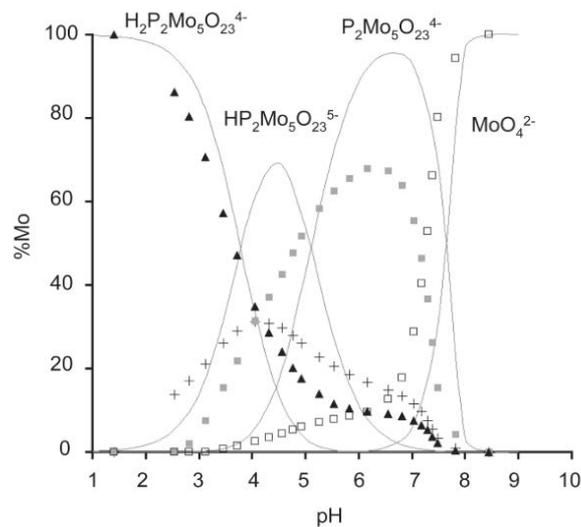


Figure I-9 : Diagramme de spéciation théorique²⁰ des différents complexes Mo(VI) présents dans une solution de concentration 1,0 mol L⁻¹ en Mo et PO₄³⁻

Les phosphomolybdates sont des précurseurs de molybdène largement utilisés dans la préparation des catalyseurs HDT. Leur spéciation et leur stabilité en solution ont été étudiés de manière approfondie, les espèces majoritaires et leurs constantes d'équilibres sont connues. Cependant, leur stabilité est remise en cause lors de l'imprégnation sur le support γ -Al₂O₃.

2.2 Description et modélisation de l'alumine- γ

2.2.1 Synthèse de l'alumine- γ

L'alumine gamma fait partie de la famille des « alumines de transition ». Ces alumines sont des variétés allotropiques métastables dans les conditions normales de température et de pression. L'alumine- γ est synthétisée par calcination (généralement entre 400 et 500°C) de la boehmite, un intermédiaire oxyhydroxyde d'aluminium lamellaire de formule AlOOH. Cette transformation est topotactique, c'est-à-dire que la morphologie des nanoparticules reste inchangée (Figure I-10). Ces particules sont des plaquettes à base octogonale irrégulière. L'alumine gamma expose trois variétés de plans cristallographiques dans des proportions différentes : (100) environ 20%, (110) environ 70%, et (111) environ 10%.

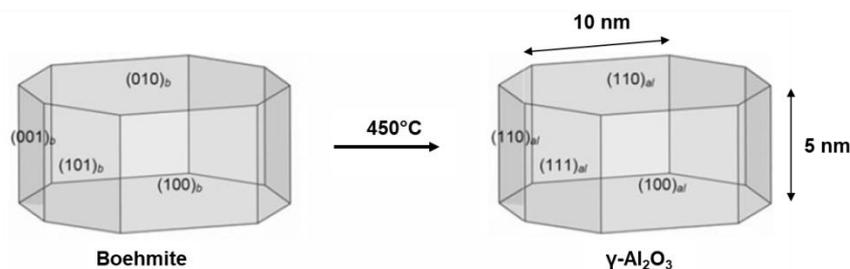


Figure I-10 : Morphologie des particules de boehmite et d'alumine γ . Les dimensions et indices des plans cristallographiques sont indiqués sur le schéma⁴³

2.2.2 Mise en forme du support

La mise en forme du support en extrudés est souvent réalisée avant calcination de la boehmite par malaxage/extrusion. La première étape consiste à peptiser la boehmite, c'est-à-dire à mélanger la boehmite avec de l'acide dans un malaxeur. Le pH s'éloigne du PZC (point de charge nulle) et la surface des particules se charge. Sous l'effet de l'acide et de l'agitation mécanique du malaxeur, les particules sont plus ou moins désagrégées en particules élémentaires qui se réorganisent. Après le malaxage acide, une base peut être ajoutée afin de neutraliser la surface des particules. Lorsque le pH se rapproche du PZC, les particules flocculent, ce qui apporte la cohésion du matériau et impacte également l'agrégation des cristallites (donc la porosité). La pâte obtenue est ensuite extrudée : elle est forcée à passer à travers une filière de forme variable (cylindre, trilobe, quadrilobe...). Des géométries de filières polylobes sont préférées afin de maximiser le ratio entre la surface externe de l'extrudé et son volume et ainsi favoriser

la diffusion dans l'application catalytique. Ces extrudés sont ensuite calcinés à des températures comprises entre 500 et 800 °C pour obtenir le support des catalyseurs d'HDT.

2.2.3 La chimie de surface du support

Le type et la concentration des OH superficiels régissent grandement les interactions entre le support et les précurseurs de la phase active lors de l'imprégnation. En termes de structures, ces sites diffèrent totalement de ceux présents dans le cœur du matériau (« bulk ») et peuvent être sondés à l'aide de la spectroscopie infrarouge. La fréquence de l'élongation caractéristique de la liaison -O-H permet d'identifier les différents types d'hydroxyles du plus basique (haute fréquence) au plus acide (basse fréquence). Il existe une grande variété d'hydroxyles de surface qui se distinguent selon trois facteurs :

- Nombre de liaisons de l'oxygène avec le ou les atomes d'aluminium (haptacité : μ_1 , μ_2 , μ_3)
- Nombre de coordination du ou des atomes d'aluminium
- Localisation spécifique sur une ou plusieurs faces de l'alumine

La Figure I-11, sans être exhaustive, résume la diversité des sites de surface.

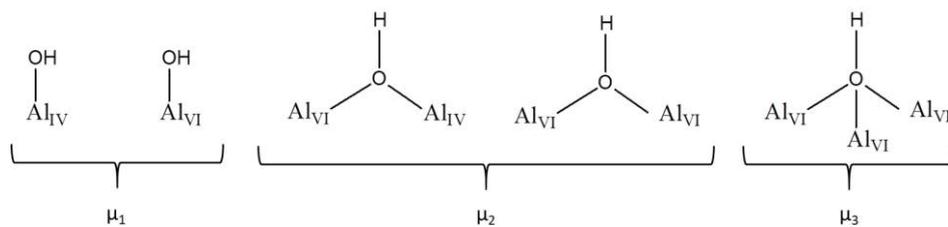


Figure I-11 : Exemples de différents types d'hydroxyles présents à la surface de l'alumine

Au-delà de montrer l'hétérogénéité des sites de surface, la caractérisation infrarouge indique qu'une déshydroxylation partielle de la surface modifie le nombre d'hydroxyles possible et leur densité. Le traitement thermique de l'alumine peut éliminer sélectivement certains types de OH superficiels et donc modifier les propriétés acido-basiques du support.

2.2.4 Modélisation de la surface de l'alumine

2.2.4.1 Interface solide/gaz : influence du taux d'hydratation

Un certain nombre de travaux de modélisation moléculaire concernent la surface de l'alumine γ . Parmi ces travaux, des modèles de type cluster⁴⁴ ont été étudiés mais ne prennent pas en compte la diversité des sites de surface ou le recouvrement en eau. En se basant sur les caractérisations infrarouge, Péri⁴⁵ puis Knözinger et Ratnasamy⁴⁶ ont proposé des modèles permettant l'attribution des bandes infrarouge. Cependant dans le premier modèle, seule la surface (100) de l'alumine est examinée et l'environnement des hydroxyles en termes de coordination des atomes d'aluminium n'est pas pris en compte. De la même

manière, le modèle de Knözinger et Ratnasamy⁴⁶ étudie l'effet de la déshydratation en prenant en compte l'hapticité de l'atome d'oxygène des hydroxyles (i.e. le nombre d'atomes d'aluminium auquel il est lié) et les différentes faces de l'alumine (100), (110) et (111). En revanche, aucune reconstruction de surface n'est envisagée dans ce modèle et aucune considération énergétique des différents plans n'est réalisée.

La première étude systématique de l'effet de l'hydratation de la surface d'alumine par modélisation moléculaire est réalisée par Digne *et al.*^{43,47}. A partir du modèle non-spinelle développé par Krokidis *et al.*⁴⁸, différents clivages ont été opérés pour obtenir la surface énergétiquement favorable pour chacun des plans cristallographiques exposés.

Lorsque les surfaces sont totalement déshydratées, des atomes d'aluminium pentacoordinés Al_V sont présents sur la face (100) alors que la face (110) présente des Al_{IV} et un Al tricoordonné (Al_{III}), en géométrie quasi-trigonale. Cette dernière espèce, du fait de sa très basse coordinence, est considérée comme une espèce acide de Lewis très réactive vis-à-vis des molécules d'eau pour former une espèce tétraédrique. Sur ces surfaces ont été adsorbées des molécules d'eau en nombre croissant (Figure I-12). Un modèle thermodynamique a permis de déterminer l'état d'hydratation thermodynamiquement favorable pour chacune de ces surfaces en fonction de la température et de la pression partielle en eau. Deux modes de chimisorption sont alors possibles pour décrire l'adsorption d'une molécule d'eau : une chimisorption non dissociative et une chimisorption dissociative donnant lieu à la formation d'hydroxyles de surface (Figure I-13).

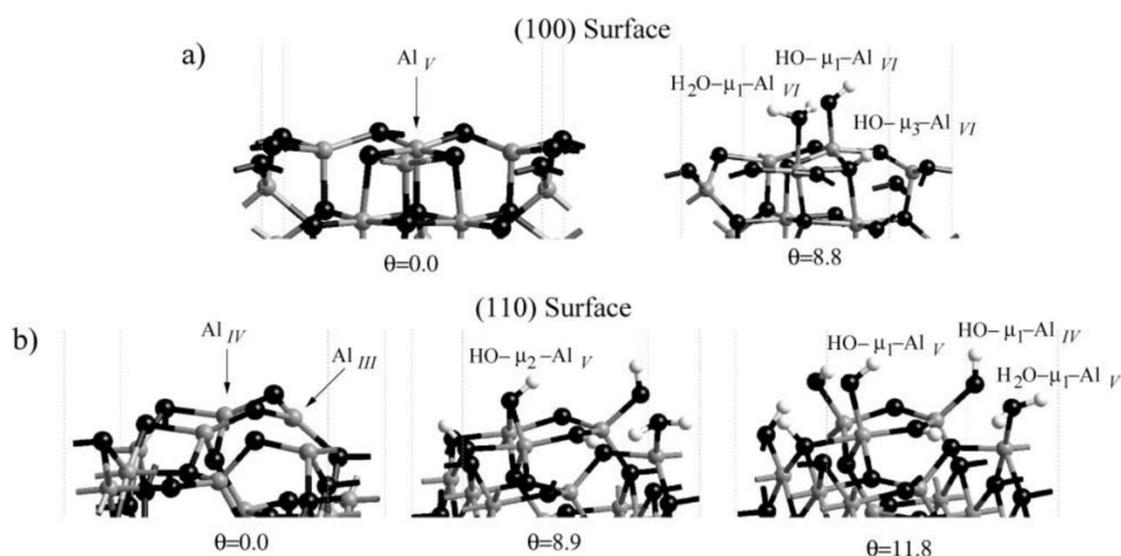


Figure I-12 : Configurations des surfaces relaxées (a) γ - Al_2O_3 (100) et (b) γ - Al_2O_3 (110) pour différentes couvertures hydroxyle (θ en $OH\ nm^{-2}$). Atomes d'oxygène (boules noires) ; atomes d'aluminium (boules grises) ; atomes d'hydrogène (boules blanches)⁴⁷

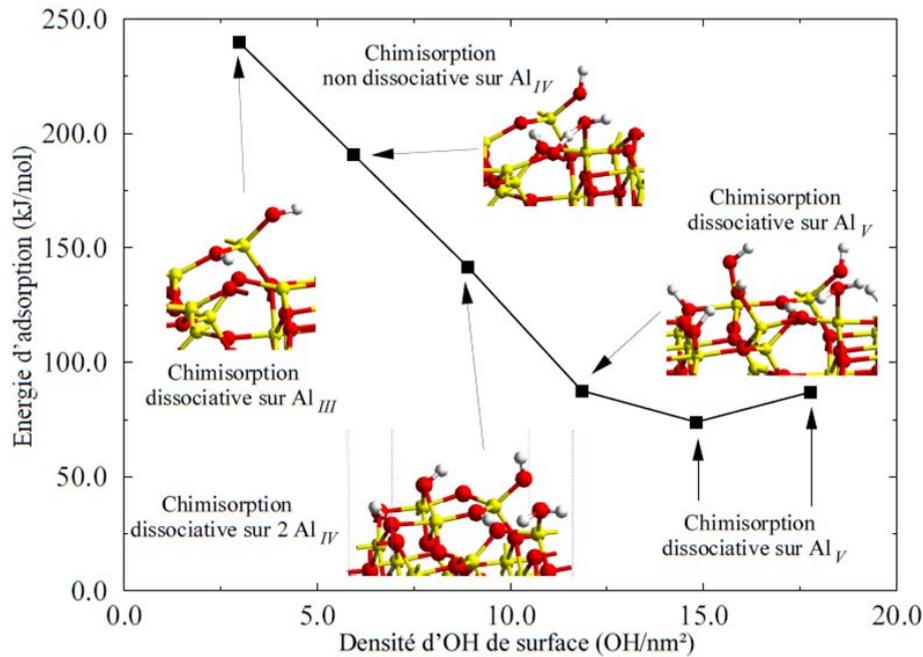


Figure I-13 : Diagramme d'énergie différentielle d'adsorption exprimée par molécule d'eau entre les énergies d'adsorption de $n + 1$ molécules d'eau et n molécules d'eau pour la face (110)

L'augmentation de la densité d'OH de surface par apport de molécules d'eau entraîne une restructuration de surface et une modification des types de sites présents et de leurs concentrations. L'exemple de la face (110) est donné dans la Figure I-13. Il est important de noter que l'augmentation de la densité d'OH de surface entraîne la chimisorption de molécules d'eau sur les différents sites d'aluminium, augmentant leur nombre de coordination. Très rapidement, l'ensemble des sites tri-coordinés ne sont plus présents et évoluent vers des états tétra- ou penta-coordinés. Cependant, la présence d'aluminium Al_V est moins favorable par rapport aux aluminium tétraédriques ou octaédriques et à fort taux d'hydratation, une chimisorption dissociative sur ces atomes a également lieu. Les travaux de Digne *et al.*^{43,47} se sont intéressés aux conditions de pression et d'hydratation qui correspondent expérimentalement aux prétraitements et conditions de caractérisation IR. Ainsi, les deux derniers points aux plus hauts taux d'hydratation de la surface ne sont pas utilisés pour attribuer les hydroxyles aux différentes bandes infrarouge mais sont utiles lors de construction de modèle de surface hydratée pour représenter les conditions d'imprégnation (partie 2.2.4.2).

Les bandes d'élongation infrarouge peuvent être attribuées aux différents types d'hydroxyles, selon l'haptacité de l'atome d'oxygène. Knözinger et Ratnasamy⁴⁶ ont employé leur modèle de surface et utilisé le modèle de valence de Pauling pour proposer une attribution de ces bandes qui a longtemps fait référence. Les fréquences les plus élevées étant attribuées aux OH de charge négative la plus élevée. En d'autres termes, les hydroxyles les plus basiques (μ_1 -OH) résonnent à nombre d'onde plus élevé (vers 3800 cm⁻¹), tandis que les OH les plus acides (μ_3 -OH) résonnent à nombre d'onde plus faible (vers 3600

cm⁻¹). Les travaux de modélisation moléculaire de Digne *et al.*^{43,47} ont permis d'affiner cette attribution et font désormais référence (Tableau I-1). L'observation générale quant à la relation entre nombre d'onde et acidité ou basicité des hydroxyles est confirmée par ces travaux.

Tableau I-1 : Fréquences de vibration des différents hydroxyles de surface obtenus pour $\theta_{110}=11.8$, $\theta_{100}=8.8$ et $\theta_{111}=14.7$ OH nm⁻² (reproduit à partir de Digne *et al.*⁴³)

Vibrational stretching frequencies of surface hydroxyl groups obtained for $\theta_{110} = 11.8$, $\theta_{100} = 8.8$, and $\theta_{111} = 14.7$ OH nm⁻²

Site	Surface	$d(\text{OH})$ (Å)	ω_{cal} (cm ⁻¹)	$\omega_{\text{exp.}}$ (cm ⁻¹)	Knözinger's assignment
HO- μ_1 -Al _{IV}	(110)	0.984	3842	3800-3785	HO- μ_1 -Al _{VI}
HO- μ_1 -Al _{VI}	(100)	0.988	3777	3780-3760	HO- μ_1 -Al _{IV}
HO- μ_3 -Al _{VI}	(111)	0.988	3752	3745-3740	HO- μ_2 -(Al _{VI} ,Al _{VI})
HO- μ_1 -Al _V	(110)	0.988	3736	3735-3730	HO- μ_2 -(Al _{VI} ,Al _{IV})
HO- μ_2 -Al _V	(111)	0.990	3732		
H ₂ O- μ_1 -Al _V	(110)	0.988/1.093	3717		
HO- μ_1 -Al _{VI}	(111)	0.992	3713		
HO- μ_2 -Al _{VI} ^a	(110)	0.991	3707	3710-3690	HO- μ_3
HO- μ_2 -Al _{VI}	(111)	0.993	3690		
HO- μ_2 -Al _{VI}	(111)	0.993	3641		
H ₂ O- μ_1 -Al _{VI}	(100)	0.992/1.096	3616		
HO- μ_3 -Al _{VI}	(100)	0.997	3589	3650-3590	H bonded

^a OH group stable for a low hydroxyl coverage ($\theta_{110} = 8.9$ OH nm⁻²).

Cette attribution est intéressante dans le cadre de l'étude de réactivité de surface puisqu'elle permet, en étudiant l'augmentation ou la diminution de l'intensité des bandes de déterminer le type d'hydroxyle affecté, et donc éventuellement d'obtenir des indices relatifs au type de site actif mis en jeu.

2.2.4.2 *Interface solide/solution*

Le modèle présenté dans la partie précédente permet, dans les conditions de mesure de l'infrarouge (activation sous vide à 450°C), de montrer l'influence du taux d'hydratation sur l'état de surface de l'alumine (types de sites et densité). En revanche, dans le cadre d'une imprégnation ou de caractérisation telle que la zétamétrie, la surface de l'alumine est immergée dans l'eau et la création d'une interface solide/liquide modifie davantage l'état de surface de l'alumine (cf. les deux derniers points Figure I-13). Récemment, un modèle de surface hydratée de l'alumine a été développé par Corral Valero *et al.*⁴⁹ pour étudier sa réactivité à l'interface solide/liquide en s'appuyant sur des informations provenant de calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), et du modèle d'ionisation de surface MUSIC. Ce modèle a été validé par la comparaison de l'évolution de la charge de surface modélisée et celle obtenue expérimentalement à l'aide de titrages acido-basiques de l'alumine.

Ce modèle prend en compte les deux faces cristallographiques les plus développées de l'alumine représentant plus de 90% de sa surface spécifique, les faces (110) et (100). Dans le modèle, les faces (110) et (100) représentent respectivement 80 et 20% de la surface. Les différents types d'hydroxyles sont également implémentés, chacun étant représenté selon la coordination des atomes d'aluminium (soit tétraédrique, soit octaédrique) et son nombre de liaison Al-O donnant lieu à des hydroxyles mono-coordinés μ_1 , bi-coordinés μ_2 ou tri-coordinés μ_3 (Figure I-14).

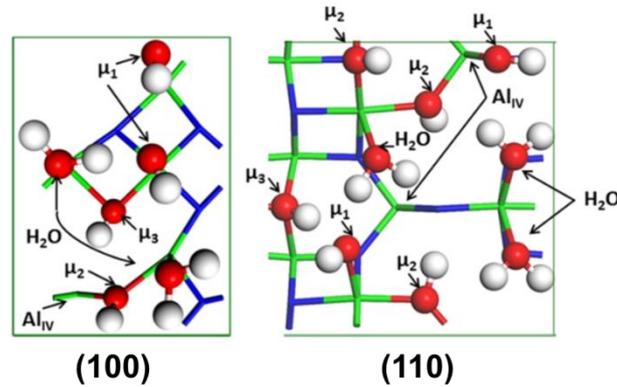


Figure I-14 : Représentation des orientations des surfaces (100) et (110) γ - Al_2O_3 . Les atomes d'aluminium sont représentés en vert, les atomes d'hydrogène en blanc, et l'oxygène de la surface et les groupes OH sont représentés en bleu et en rouge, respectivement⁴⁹

De ces deux paramètres découlent la charge de surface du groupement hydroxyle considéré calculée en fonction du type d'atomes d'aluminium impliqué (+0,5 pour Al_{VI} et +0,75 pour Al_{IV}) selon la théorie de la liaison de valence (*valence bond approach*) et du nombre de protons impliqués dans des liaisons hydrogène (+1 pour chaque proton). Finalement, le comportement acido-basique de ces sites est déterminé à l'aide du modèle MUSIC. Leur constante de protonation est calculé à l'aide de la formule empirique proposé par Hiemstra *et al.*⁵⁰ (équation I.7).

$$\log(K) = -19,8 (\sum s_{\text{Al}} + d \cdot s_{\text{H}} + a \cdot (1 - s_{\text{H}}) - 2) \quad (\text{équation I.7})$$

Où s_{Al} vaut respectivement +0,5 ou +0,75 pour Al_{VI} et Al_{IV} , d est le nombre de proton du groupement (0,1 ou 2), s_{H} vaut +0,8 et a est le nombre de liaisons hydrogène formées avec les molécules d'eau.

Enfin, ce modèle considère les différents types d'hydroxyles présents sur les deux faces majoritairement développées à la surface de l'alumine, leurs constantes de protonation et leurs densités sur chaque face. Ces paramètres sont résumés dans le Tableau I-2 et le Tableau I-3.

Tableau I-2 : Caractéristiques des groupements –OH à la surface de γ - Al_2O_3 pour des recouvrements en eau de 17 et 18 OH/nm² respectivement pour les faces (100) et (110)⁴⁹

site OH	Al impliqué(s)	Densité Surfaccique (nm ⁻²)	
		(100)	(110)
H ₂ O	Al _{VI}	2,17	4,48
μ ₁	Al _{VI}	2,17	1,49
μ ₁	Al _{IV}	0	1,49
μ ₂	Al _{VI} and Al _{IV}	1,09	2,98
μ ₂	Uniquement Al _{VI}	0	1,49
μ ₃	Uniquement Al _{VI}	1,09	1,49

Tableau I-3 : Calculs des constantes de protonation en utilisant des simulations AIMD pour déterminer le nombre de liaisons H autour de l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle⁴⁹

site OH	Al impliqué(s)	Réaction de protonation	Log K	Nb de liaison H
Surface (100)				
μ_1	Al _{VI}	$\mu_1\text{OH}^{-0.5} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_1\text{OH}_2^{+0.5}$	8,16	0,86
μ_2	Al _{VI} - Al _{IV}	$\mu_2\text{O}^{-0.75} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}^{+0.25}$	10,32	n.a.
μ_3	Al _{VI}	$\mu_3\text{O}^{-0.5} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_3\text{OH}^{+0.5}$	5,94	n.a.
Surface (110)				
μ_1	Al _{IV}	$\mu_1\text{OH}^{-0.25} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_1\text{OH}_2^{+0.75}$	0,12	0,75
μ_1	Al _{IV}	$\mu_1\text{O}^{-1.25} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_1\text{OH}^{-0.25}$	12,97	n.a.
μ_1	Al _{VI}	$\mu_1\text{OH}^{-0.5} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_1\text{OH}_2^{+0.5}$	9,16	0,95
μ_2	Al _{VI} - Al _{IV}	$\mu_2\text{O}^{-0.75} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}^{+0.25}$	10,45	n.a.
μ_2	Al _{VI} - Al _{VI}	$\mu_2\text{OH}^0 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}_2^{+1}$	0,29	0,57
μ_2	Al _{VI} - Al _{VI}	$\mu_2\text{O}^{-1} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}^0$	13,86	n.a.
μ_3	Al _{VI}	$\mu_3\text{O}^{-0.5} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_3\text{OH}^{+0.5}$	4,75	n.a.

Les caractéristiques de la surface de l'alumine à l'interface solide/liquide sont différentes de celles développées après traitements thermiques. Son hydratation modifie la diversité des hydroxyles, leur concentration surfacique et leur réactivité. Le modèle de Corral-Valero *et al.*⁴⁹ semble actuellement être le plus pertinent pour rationaliser le rôle des hydroxyles de surface dans les processus physico-chimiques se produisant lors de l'étape d'imprégnation.

2.3 Phénomènes physico-chimiques se produisant lors de l'étape d'imprégnation

Le premier phénomène qui peut se produire au contact du support est l'**adsorption** qui concerne principalement les ions d'espèces métalliques ayant une charge opposée à celle de la surface du support. Ces espèces peuvent être **adsorbées électrostatiquement** dans l'OHP ou dans la couche diffuse. Lorsque ces espèces se rapprochent de la surface, elles peuvent également être **adsorbées spécifiquement** par formation de liaisons hydrogène ou former des complexes de sphère interne en échangeant un ou plusieurs aqua-ligands avec les hydroxyles de surface⁵¹. Le second phénomène qui peut se produire est la **dissolution du support** avec la génération d'ions qui peuvent réagir avec les précurseurs métalliques et former d'autres ions en solutions ou des précipités. Les deux phénomènes physico-chimiques sont récapitulés sur la Figure I-15.

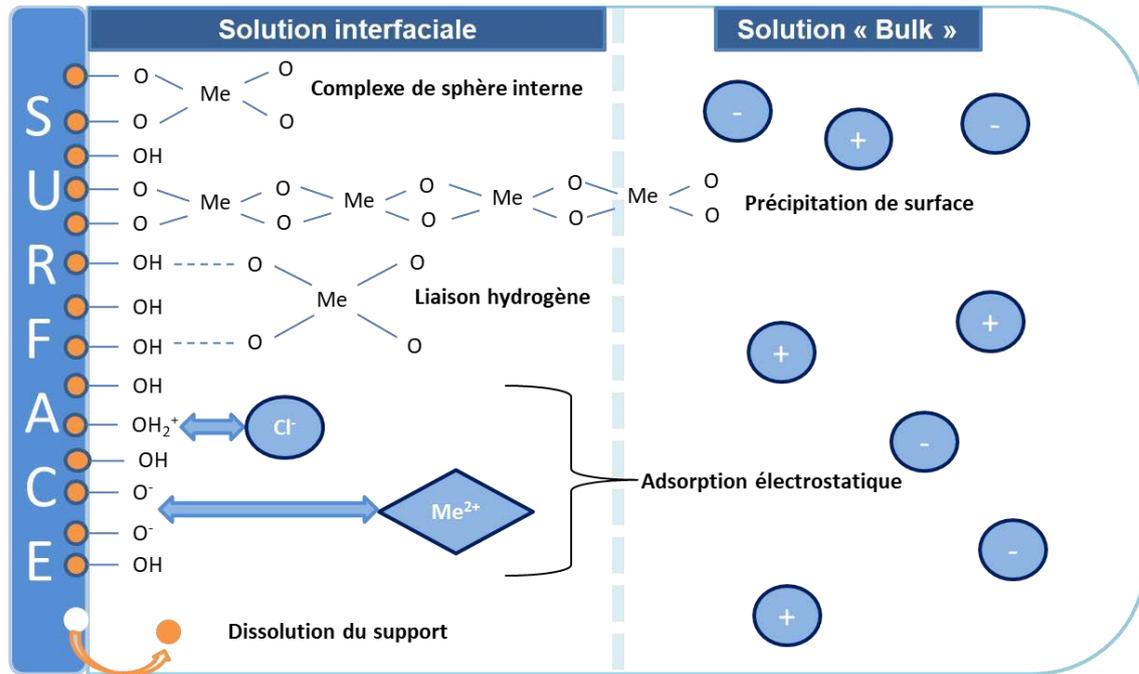


Figure I-15 : Les différents modes d'adsorption des espèces aqueuses à la surface

Dans le cas de la solution d'imprégnation de type CoMo(P), nous allons décrire majoritairement l'adsorption du Mo en présence ou non de phosphore. Concernant le cobalt, il est sous forme Co^{2+} et joue le rôle de contre-ion des espèces molybdiques et phosphomolybdates. Son mécanisme d'interaction avec la surface sera seulement évoqué dans la partie consacrée à la co-imprégnation d'une solution CoMo.

2.3.1 Adsorption du molybdène

Lycourghiotis *et al.*⁵²⁻⁵⁴ ont étudié l'adsorption de l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) à pH contrôlé grâce à des isothermes d'adsorption et des mesures de potentiel zêta à différentes concentrations de molybdène. Cela leur a permis de proposer un premier mécanisme d'adsorption : une adsorption électrostatique prédominante d'espèces monomères ou polymères de molybdène à faible pH et une adsorption spécifique de MoO_4^{2-} pour des pH plus élevés (6,1 - 8). Ces travaux confirment l'influence du pH sur la spéciation de surface et sur la quantité adsorbée. Les isothermes d'adsorption réalisées à force ionique de 0,1 M à pH=4,1 et pH=5,0 illustrent une diminution de la quantité de Mo adsorbée, passant respectivement de 7 at/nm² à 4 at/nm².

Par spectroscopie Raman, Van Veen *et al.*⁵⁵ ont étudié l'adsorption de Mo en fonction de sa concentration. Ils ont montré qu'à faible concentration, le Mo est adsorbé sous sa forme monomérique et polymérise lorsque la concentration augmente, en accord avec les observations de la spéciation en solution. Ils ont également amélioré la description du mécanisme d'adsorption en indiquant que les espèces de Mo peuvent s'adsorber spécifiquement sur les hydroxyles de surface ainsi que sur les sites de coordination insaturés (*Coordinatively unstaured site*, CUS) de l'alumine.

Par ailleurs, El Shafei *et al.*⁵⁶ ont étudié les isothermes d'adsorption en fonction de la température et en utilisant différents supports alumine. En utilisant un modèle d'isotherme de Frumkin modifié, les interactions latérales entre espèces adsorbées ont été prises en compte. Leur proposition de mécanisme implique une pré-protonation des sites hydroxyles de surface les plus basiques (effet tampon du support) suivie d'une formation de paires d'ion entre ces groupes surfaciques chargés positivement et les espèces MoO_4^{2-} chargées négativement. L'interaction latérale présentée dépend de la configuration des groupes OH de la surface du support. Ce dernier paramètre a été étudié par Bara⁵⁷ qui a montré que la capacité d'adsorption du support est fortement dépendante de sa structure de surface et de la spéciation des hydroxyles. Enfin, le support joue un rôle majeur sur la distribution des espèces car il peut se dissoudre partiellement pour former un hétéropolyanion (HPA) d'Anderson $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ conduisant à une mauvaise dispersion du molybdène.

Le mécanisme de co-adsorption du Mo et Co a été étudié par Spanos et Lycourghiotis⁵⁴ en utilisant des titrages potentiométriques, des mesures micro-électrophorétiques et des isothermes d'adsorption. Ils ont trouvé une promotion mutuelle dans l'adsorption des espèces Mo(VI) et Co^{2+} . Le dépôt d'ions Co^{2+} sur l'alumine a lieu par adsorption sur un hydroxyle de surface chargé négativement au niveau de l'IHP. La promotion mutuelle peut provenir de fortes interactions latérales entre espèces déposées et/ou d'une proximité accrue par la neutralisation de la charge de surface des espèces molybdéniques adsorbées par le cation de cobalt (contre-ion). De plus, la procédure de co-adsorption permet d'inhiber la formation du CoAl_2O_4 catalytiquement inactif (insertion du Co dans la structure alumine).

Ces travaux illustrent l'impact des conditions d'adsorption (concentration, pH et température) sur les interactions électrostatiques et covalentes entre le précurseur de molybdène et la surface de l'alumine. Ils soulignent également le rôle de la spéciation des sites de surface responsables de ces processus d'adsorption et donc l'importance de leur description et la connaissance de leur réactivité. Enfin, lors de l'ajout de cobalt, la promotion mutuelle de l'adsorption indique l'influence du promoteur dans les phénomènes d'adsorption.

2.3.2 *Adsorption du molybdène en présence de phosphore*

2.3.2.1 *Impact du phosphore sur le support*

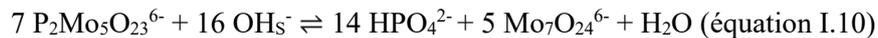
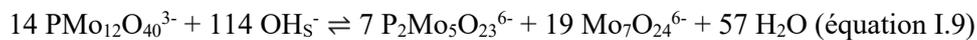
L'adsorption sur un support dopé (pré-imprégné au phosphore) a été étudiée par Van Veen *et al.*⁴² à l'aide d'isothermes d'adsorption de l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) sur de l'alumine phosphatée et non phosphatée à deux valeurs de pH. Ils ont constaté que le molybdène est adsorbé en plus faibles quantités sur l'alumine phosphatée, et d'autre part que cette quantité adsorbée dépend du pH de la solution d'imprégnation. Les conditions acides tendent à favoriser l'adsorption de Mo sur l'alumine phosphatée conduisant à la formation de phosphomolybdates. Sur le même système Mo/P- Al_2O_3 , DeCanio *et al.*⁵⁸ ont montré l'impact de la teneur en phosphore sur la spéciation de surface lors de

l'adsorption de Mo : jusqu'à 1,5% en masse de P dans le catalyseur l'adsorption d'espèces polymolybdates est favorisée alors qu'au-delà, le support phosphaté favorise la formation de MoO_3 et $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, espèces indésirables car leur sulfuration est plus difficile.

2.3.2.2 *Impact du phosphore dans la solution*

La co-adsorption de Mo et P sur l'alumine a été étudiée par Gishti *et al.*⁵⁹ qui ont démontré un effet de compétition entre le précurseur métallique et le dopant. Ils ont étudié la quantité de Mo et P adsorbée sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par injection de *pulses* de solutions de molybdates et de phosphates et ont constaté que l'adsorption de molybdène diminue lors de l'imprégnation conjointe avec le phosphore. Deux raisons sont avancées pour expliquer ce comportement, la première est une interaction plus forte du phosphate avec la surface de l'alumine conduisant à une adsorption compétitive avec le molybdate. La seconde est la formation de phosphomolybdates dans la solution ayant des affinités plus faibles pour l'alumine. La première option a été récemment confirmée par Catita *et al.*⁶⁰ en utilisant l'imagerie par résonance magnétique et la spectroscopie Raman.

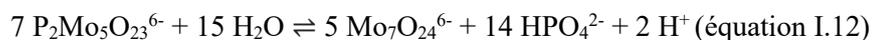
En étudiant l'adsorption de $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ et $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$ sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Van Veen *et al.*⁴² ont mis en lumière un processus de dépolymérisation $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} \rightarrow \text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-} \rightarrow \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-}$ se produisant à la surface par le biais des équations principales I.8-I.10 :



Leurs conclusions concernant la co-adsorption de Mo et P sont les suivantes : le phosphate n'interfère pas avec l'adsorption du molybdène en réagissant avec les mêmes sites de surface mais en formant une phase de type AlPO_4 recouvrant ou impliquant des hydroxyles surfaciques sur lesquels l'HMA peut s'adsorber. Ils ont également conclu que $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ et $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ interagissent avec les hydroxyles basiques de surface conduisant à leur décomposition progressive en anions heptamolybdate et phosphate. Bergwerff⁶¹ a également étudié par microscopie Raman l'adsorption des espèces $\text{H}_x\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{(6-x)-}$ (stables en solution jusqu'à pH 6 selon Pettersson⁴⁰) sur la surface de l'alumine. Il a mis en évidence deux paramètres clés pour l'adsorption du phosphomolybdate, le premier est le ratio P/Mo et le second est le temps de maturation. Concernant le ratio, un excès de phosphates libres peut réagir avec les groupes hydroxyles de l'alumine pour former une couche amorphe d' AlPO_4 (équation I.11).



Cette formation provoque une diminution de la quantité de phosphates libres en solution et une augmentation du pH à l'intérieur de la porosité du support, diminuant la stabilité de $H_xP_2Mo_5O_{23}^{(6-x)-}$ (équation I.12).



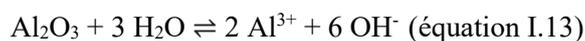
Cette dernière réaction crée à nouveau des phosphates libres capables de réagir avec le support. L'état d'équilibre dépend de la concentration en phosphates libres qui détermine également la stabilité du phosphomolybdate. Une concentration minimum de phosphate en solution est nécessaire pour maintenir une certaine quantité d'HPA à la surface.

En outre, le temps de maturation est également un paramètre important car la diffusion des espèces dépend de la charge et chimie de la surface. Lorsqu'un excès de phosphates libres est présent, la formation d'une surcouche d' $AlPO_4$ augmente la diffusion des espèces de molybdène car elles interagissent moins avec le support. Elle conduit à une distribution plus homogène de $H_xP_2Mo_5O_{23}^{(6-x)-}$ dans l'ensemble de l'extrudé en 120 minutes, alors que cela prend 360 minutes sans excès.

La présence de phosphore à la surface du support ou dans la solution d'imprégnation impacte fortement les processus physico-chimiques se déroulant à l'interface. La présence de phosphomolybdates en solution et leur maintien partiel à la surface de l'alumine illustrent l'importance de bien connaître les propriétés de la solution et celles du support pour améliorer la compréhension des phénomènes d'adsorption.

2.3.3 Transformation de phase et dissolution du support

L'hydratation du support ainsi que son éventuelle dissolution interviennent dans les processus d'adsorption. Une transformation de phase de la surface en phases oxyhydroxydes ou hydroxydes peut avoir lieu car l'imprégnation se déroule en milieu aqueux sur un support $\gamma-Al_2O_3$ thermodynamiquement métastable. Cette transformation dépend principalement du temps de contact et de maturation, ainsi la formation de bayerite à la surface a été rapportée dans la littérature après l'hydratation de l'alumine pour une durée variant de quelques jours à six mois⁶². Le second effet pouvant intervenir est la dissolution partielle du support. Pendant longtemps, sa dissolution n'a pas été considérée comme possible en raison de sa très faible solubilité. Cependant, elle peut être favorisée par la présence d'espèces ioniques en solution. La formation d'un complexe de surface peut augmenter la vitesse de dissolution en affaiblissant la liaison métal-oxygène du support, et le détachement du métal de la structure du support vers la solution est alors facilité (effet cinétique). Thermodynamiquement, la formation de complexes entre le métal dissous et les espèces de la solution peut augmenter la dissolution du support : la consommation du métal défavorise l'équilibre de la stabilité du support (équation I.13).



À titre d'exemple, l'imprégnation de l'alumine par une solution d'heptamolybdate d'ammonium⁶³ (HMA) (Figure I-16, équation I.14) favorise la dissolution de l'aluminium dans la solution par formation d'un hétéropolyanion d'Anderson, $[\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$.

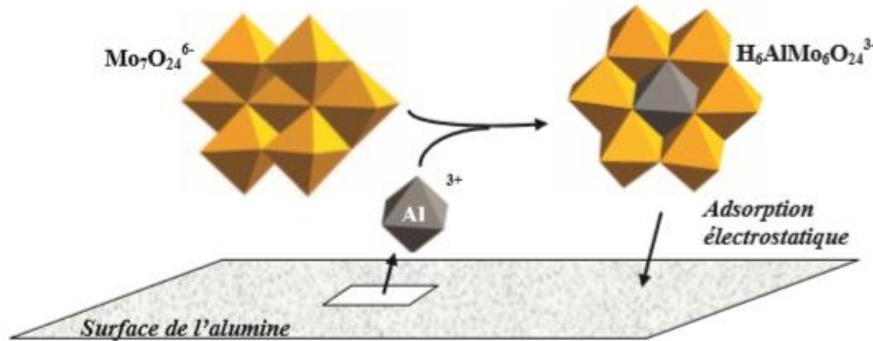


Figure I-16 : Représentation schématique d'une dissolution d'alumine favorisée par un ligand⁶³

Lors de la préparation des catalyseurs d'hydrotraitement, l'étude de l'étape d'imprégnation illustre l'importance des propriétés intrinsèques de la solution d'imprégnation et du support. La spéciation en solution des précurseurs dépend du pH, de la concentration et de la force ionique. Cette spéciation est un paramètre clé pour connaître son évolution sur le support imprégné. À l'instar de la solution, les caractéristiques de la surface sont aussi essentielles dans les processus physico-chimiques développés à l'interface. L'ionisation des sites de surface, leur diversité, densité et réactivité sont des paramètres déterminants dans l'adsorption du molybdène, la conservation des hétéropolyanions, et la genèse de la phase active. Afin d'optimiser l'activité catalytique, une des voies retenues est de modifier la surface de l'alumine pour limiter les interactions avec le support et éviter la décomposition des hétéropolyanions.

3. Modification de la chimie de surface de l'alumine par des molécules inorganiques et organiques

3.1 Utilisation de phosphore

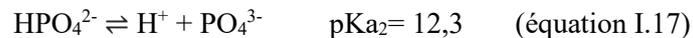
Le phosphore est largement reconnu comme étant dopant des catalyseurs d'hydrotraitement⁶⁴⁻⁷², il a un effet bénéfique sur les réactions d'hydrodésulfuration (HDS) et d'hydrodésazotation (HDN). Selon la littérature, le phosphore pourrait conduire à une meilleure dispersion de la phase active⁷³, à une désactivation moins importante⁷⁴, à une diminution de la quantité d'espèces inactives de Co⁷⁵, à une augmentation de l'empilement des feuillets de MoS₂⁷⁶, à la formation d'un polymolybdate plus facilement réductible (faible teneur en phosphore)⁷⁷ et/ou à une solution d'imprégnation plus stable et

dans laquelle la solubilité du molybdène est augmentée via la formation de phosphomolybdates⁷⁸. La plupart de ces études utilisent le phosphore en co-imprégnation, c'est-à-dire directement présent en solution avec les précurseurs métalliques. Cependant, une autre stratégie employée consiste à pré-imprégner le phosphore sur le support. Dans ce cas, son rôle peut être aussi de modifier la réactivité du support *via* la formation de liaisons covalentes^{79,80}. Dans la suite, nous allons nous focaliser sur les données de la littérature qui concernent la spéciation du phosphore en solution et son interaction avec l'alumine.

3.1.1 *Impact sur la chimie de surface de l'alumine- γ*

3.1.1.1 *Spéciation en solution*

L'acide phosphorique (H_3PO_4) est un triacide en solution qui se déprotone lors de l'augmentation du pH pour former successivement l'ion dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-), l'ion hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) et l'ion phosphate (PO_4^{3-}). Le facteur clé de la spéciation aqueuse de l'acide phosphorique en solution est le pH. Les constantes d'acidité⁸¹ qui la déterminent sont rappelées par les équations (I.15-I.17).



Les constantes d'acidité associées à la formation des espèces en solution permettent le calcul de la spéciation aqueuse en fonction du pH. Le diagramme de spéciation illustré Figure I-17 est calculé pour une concentration d'acide phosphorique de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

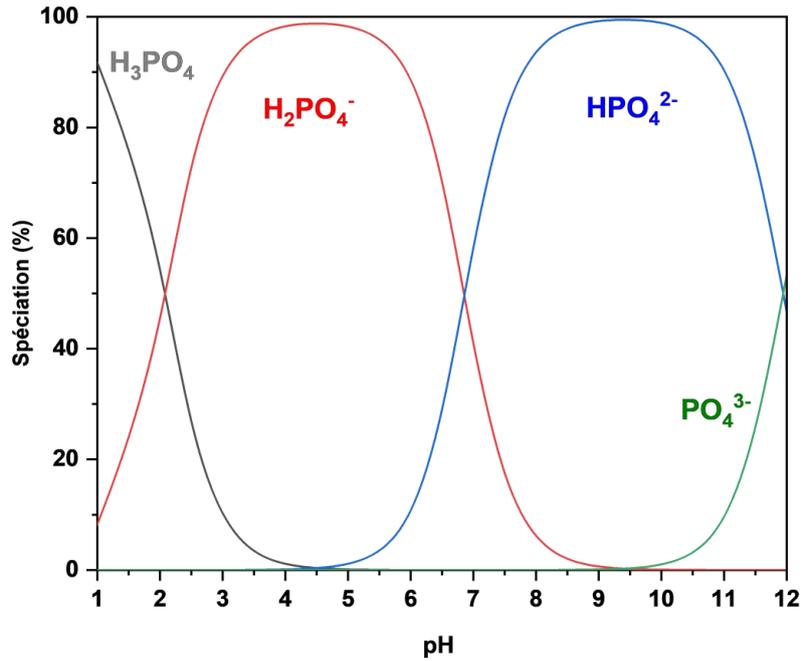


Figure I-17 : Diagramme de spéciation de l'acide phosphorique à 0,1 mol L⁻¹ en fonction du pH, calculé à l'aide de PHREEQC

Lors de l'étude de l'imprégnation du phosphore sur le support alumine, deux précurseurs sont principalement utilisés : l'acide phosphorique^{58,59,69,79,82} et le dihydrogénophosphate d'ammonium^{59,66,68,69,71}. Il a été montré que l'imprégnation avec l'acide phosphorique conduit à une solubilisation partielle du support (Al³⁺) et une précipitation d'une phase amorphe de type AlPO₄ lors du séchage⁵⁸. Par conséquent, nous nous intéressons uniquement aux anions dihydrogénophosphate et hydrogénophosphate (potentiellement présent à la suite d'une remontée de pH liée à l'effet tampon lors de l'imprégnation). Les spectres infrarouge de ces ions en solution sont comparés dans la Figure I-18.

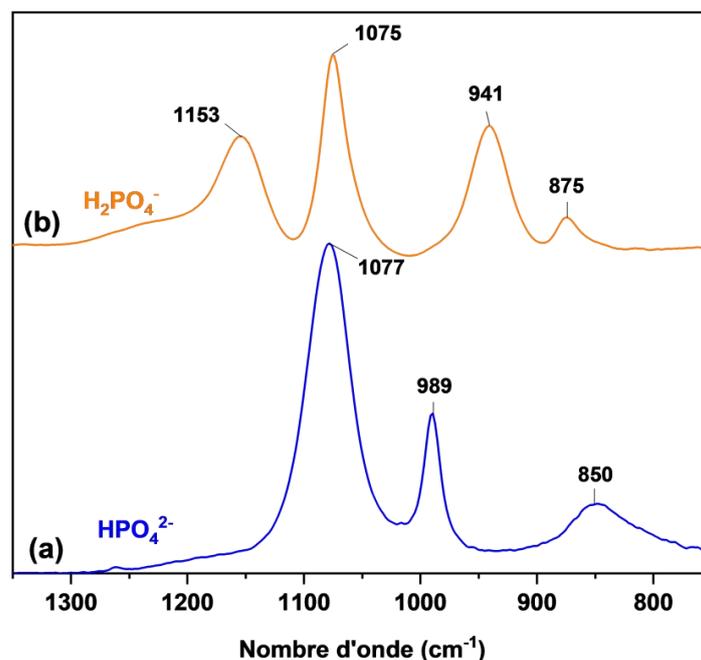


Figure I-18 : Spectres ATR-FTIR d'une solution de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ solution à pH=4 et $C=0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et d'une solution de Na_2HPO_4 à pH=9,8 et $C=0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (issus de ces travaux)

A pH=9,8, trois bandes sont définies entre 800 et 1100 cm^{-1} pour le spectre de HPO_4^{2-} (Figure 3(a)). Les bandes situées à 1077 et 989 cm^{-1} correspondent respectivement à l'élongation asymétrique et symétrique $\nu(\text{P-O})$ et la bande à 850 cm^{-1} à l'élongation symétrique $\nu(\text{P-OH})$. La réduction de la symétrie liée à la protonation d' HPO_4^{2-} en H_2PO_4^- entraîne la présence de quatre bandes bien définies sur le spectre associé à cette espèce (Figure I-18 (b)). Les bandes à 1153 et 1075 cm^{-1} correspondent respectivement à l'élongation antisymétrique et symétrique $\nu(\text{P-O})$ et les bandes à 941 et 875 cm^{-1} peuvent être attribuées à l'élongation antisymétrique et symétrique $\nu(\text{P-OH})$ ⁸³.

3.1.1.2 *Adsorption sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$*

Une fois adsorbé, le signal associé aux phosphates présente une large bande mal définie dans le même domaine que la solution (900-1200 cm^{-1}). Ce radical changement du signal spectral à l'interface solide/liquide vis-à-vis de celui des espèces en solution est caractéristique d'une forte modification de la géométrie de l'espèce libre due à des interactions spécifiques avec la surface (Figure I-19).

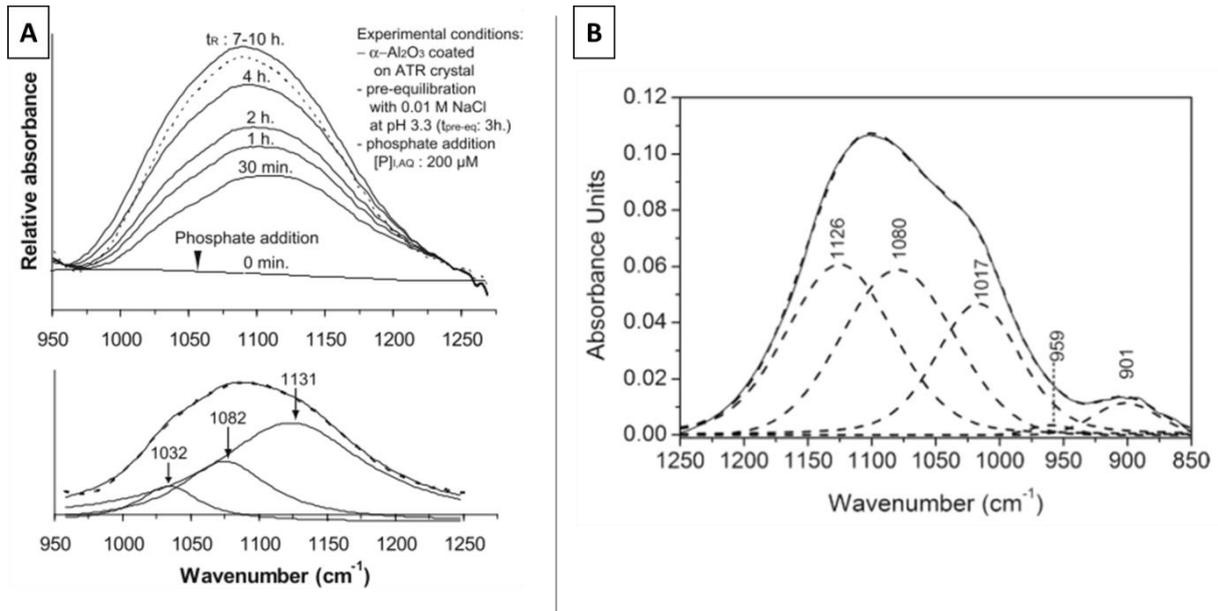


Figure I-19 : Spectres ATR-FTIR *in situ* enregistrés (A) pendant la sorption de phosphate⁷⁰ à pH 3,3 sur un dépôt de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour une concentration de phosphate en solution de 200 μM : Impact du temps de réaction (t_R) et décomposition du spectre obtenu à $t_R = 7$ h (B) pendant la sorption d'une solution de phosphate⁸⁰ de 500 μM à pH=4,1 sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ après 20 min

Cette large bande est le résultat de différentes contributions que plusieurs auteurs ont essayé de déterminer par décomposition des spectres. Sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Del Nero *et al.*⁷⁰ ont décomposé le signal par trois bandes principales, à 1131 cm^{-1} attribuée à la formation d'un précipité de surface et 1082 et 1032 cm^{-1} à la formation d'un complexe de sphère interne. En indiquant que les bandes évoluent en termes de proportions relatives et que beaucoup de questions restent autour de leur attribution, les auteurs concluent que l'évolution du spectre IR indique une rapide formation de complexes de surface suivie d'une formation d'un précipité. Sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Zheng *et al.*⁸⁰ ont également attribué leurs bandes de décomposition à un précipité de surface (1080 cm^{-1}) et à la formation d'un complexe de surface (1126, 1017 et 901 cm^{-1}). Par comparaison avec d'autres expériences d'adsorption de phosphates sur une surface d'alumine mésoporeuse reportées dans la littérature, ils décrivent le complexe de surface comme étant soit un complexe bidentate pontant monoprotoné ou un complexe monodentate diprotoné. Néanmoins, la décomposition du signal dépend des conditions de l'étude (temps d'imprégnation, surface du solide, pH, ...) et de l'interprétation des auteurs, donc cela complique la détermination du nombre et de la nature exacte des complexes et précipités formés à la surface.

L'adsorption des phosphates est régie par la chimie de surface de l'alumine dont la charge dépend du pH de la solution d'imprégnation. Le PZC de l'alumine se trouve aux alentours de 8-9. Par conséquent, l'utilisation d'un pH < 8 favorise l'adsorption des anions phosphates sur une surface chargée positivement. Ainsi, Zheng *et al.*⁸⁰ ont trouvé que l'adsorption des phosphates est trois fois plus importante à pH = 4 qu'à pH = 9 sur un support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La teneur en phosphore est le second paramètre jouant un rôle majeur sur le mécanisme d'adsorption et donc sur la spéciation des espèces adsorbées. Gishti *et al.*⁵⁹ ont mis en évidence l'interaction phosphate-alumine par des études de chromatographie d'adsorption. Lewis et Kydd⁷⁹ ont affiné le mécanisme d'adsorption en étudiant la densité de chaque type d'hydroxyles de surface en fonction de la concentration en acide phosphorique. Ils ont constaté que la densité de chaque type de site diminue avec l'augmentation de la concentration à l'exception des sites μ_1 -OH le plus basique qui passe par un maximum à une teneur de 1 atome P/nm². Ils ont conclu que les sites μ_2 -OH et μ_3 -OH peuvent réagir avec l'acide phosphorique et conduire à la formation de nouveaux groupes hydroxyles (μ_1 -OH) selon la réaction représentée sur la Figure I-20.

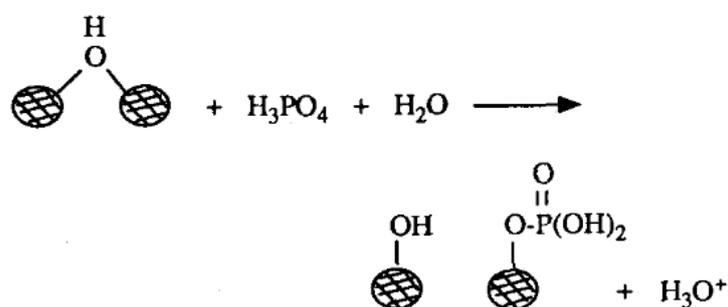


Figure I-20: Représentation de la formation de μ_1 -OH à partir de la réaction entre l'acide phosphorique et les hydroxyles de type μ_2 et μ_3 ⁷⁹

Pour des teneurs en phosphore élevées, l'interaction entre les groupes P-OH voisins conduit à la formation de composés polymériques, ce qui entraîne une diminution de la densité des groupes P-OH. L'acide phosphorique réagit avec tous les groupes Al-OH mais peut également réagir avec les groupes P-OH à la surface de l'alumine formant une multicouche de phosphate^{75,79}. Il a été proposé que l'acide phosphorique puisse interagir avec un, deux ou même trois hydroxyles surfaciques d'alumine^{68,71,74,84} formant des complexes mono-, bi- et tridentate respectivement. L'adsorption des phosphates modifie donc la densité d'hydroxyles de surface. A titre d'exemple, H₃PO₄ réagissant avec un unique hydroxyle conduit à la formation de deux hydroxyles P-OH (Figure I-20). Trois mécanismes sont évoqués dans la littérature^{72,85}, l'adsorption par formation de liaison hydrogène, par formation de liaisons électrostatiques ou par échange de ligand résultant en une liaison covalente. Pour Mikami *et al.*⁸⁶, les espèces phosphatées s'adsorbent de manière électrostatique plutôt que covalente sur l'alumine à faible teneur en phosphore.

Au contraire, Van Veen *et al.*⁴² ont conclu qu'elles ne s'adsorbent pas électrostatiquement sur les groupes hydroxyles protonés de la surface. Plus récemment, Zheng *et al.*⁸⁰ ont défini le mécanisme d'adsorption et les espèces formées en utilisant la spectroscopie *in situ* ATR-FTIR. Ils ont conclu qu'à pH = 4, un complexe de surface est probablement formé sous la forme d'un complexe monodentate diprotoné formant une liaison hydrogène avec des complexes de sphère externe mais n'excluent pas la contribution

d'un complexe bidentate monoproté. Enfin, ils détectent la présence d' AlPO_4 précipité à ce pH dès le début de l'adsorption.

L'interaction spécifique des phosphates est également mise en avant à l'aide de mesures du potentiel zêta en fonction du pH réalisées par Lopez Cordero⁸². En effet, l'adsorption des phosphates modifie la charge globale de surface par l'apport d'un complexe chargé et la consommation des hydroxyles chargés responsables de la formation du complexe. Cela entraîne la diminution du PZC du support (Figure I-21) modifiant le comportement électrostatique de ce dernier lors de l'imprégnation des précurseurs métalliques.

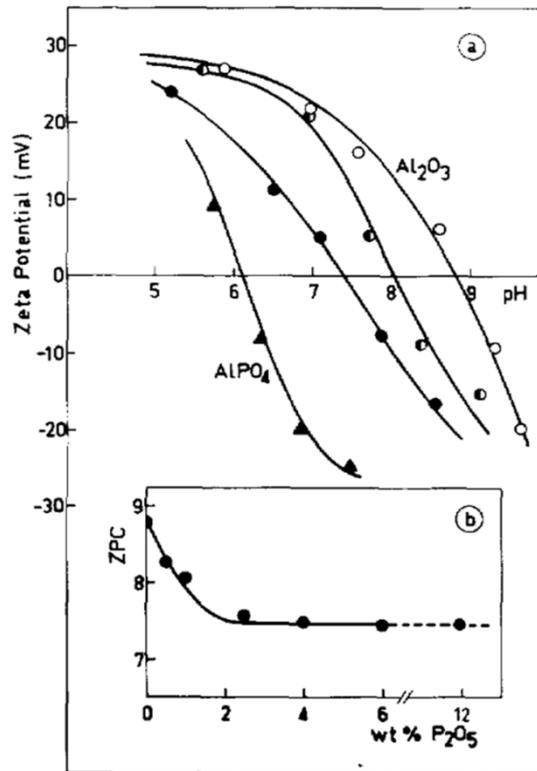


Figure I-21 : (a) Potentiel zêta à température ambiante en fonction du pH de la suspension de : \circ Al_2O_3 et \blacktriangle AlPO_4 , et d'échantillons contenant du phosphore (\bullet P (1)-A et \bullet P (4)-A. (b) Variation du PZC des échantillons P(x)-A en fonction de la teneur en phosphore⁸²

Un autre point de débat dans la littérature est la quantité de phosphore nécessaire pour obtenir une monocouche de phosphates à la surface. En effet, tous les auteurs s'accordent sur le fait qu'une concentration croissante de phosphore conduit d'abord à l'adsorption de monophosphate voire de polyphosphates à chaînes courtes (faibles teneurs) formant une monocouche jusqu'à une teneur surfacique limite. Cette limite n'est pas clairement définie dans la littérature car elle varie avec la nature du support et les conditions d'imprégnation (Tableau I-4).

Tableau I-4 : Teneur de la monocouche de phosphate à la surface de l'alumine- γ dans la littérature

Teneur monocouche(at P/nm ²)	Conditions d'imprégnation	Ref.
1,0	IWI, pH=2, H ₃ PO ₄	Lewis1991 ⁷⁹
1,67	IWI, pH=2-6, NH ₄ H ₂ PO ₄	Kraus1997 ⁷¹
1,74	IWI, pH=1,5, H ₃ PO ₄	Cordero1989 ⁸²
2,9	IWI, Acide, H ₃ PO ₄	Mangnus1990 ⁶⁹
2,9	IWI, pH=2-6, NH ₄ H ₂ PO ₄	Stanislaus1988 ⁶⁸

À des teneurs élevées, des chaînes plus longues de polyphosphates sont formées et la phase AlPO₄ commence à recouvrir la surface de l'alumine. Cependant, il existe de nombreuses phases différentes d'orthophosphates d'aluminium aux différents degrés d'hydratation et de condensation⁸⁷ et toutes ces phases ne peuvent être détectées par DRX. DeCanio *et al.*⁵⁸ ont identifié en utilisant la RMN ³¹P de l'AlPO₄ cristallin à des teneurs en phosphore supérieures à 9 % (m/m) sur un solide séché et de l'AlPO₄ amorphe à des teneurs supérieures à 4 % (m/m). La phase cristalline est quant à elle formée lors de l'étape de calcination.

La modification de la chimie de surface par le phosphore est régie par les espèces en solution, le pH, la charge de surface de l'alumine et la teneur surfacique en phosphore. Plusieurs mécanismes d'adsorption sont évoqués dans la littérature sans réel consensus et le mode d'adsorption reste en débat, ainsi que le nombre de liaisons entre le phosphate et le support et la quantité nécessaire à la formation d'une monocouche. Il apparaît important de connaître la nature de la surface modifiée par l'adsorption des phosphates afin d'en déterminer le rôle lors des étapes de préparation des catalyseurs et de l'évaluation des performances catalytiques.

3.2 Utilisation de molécules organiques

3.2.1 Rôle dans la préparation des catalyseurs d'hydrotraitement

3.2.1.1 Additifs complexants

Un grand nombre d'agents complexants ont été testés afin d'améliorer l'activité catalytique des catalyseurs d'HDT, parmi eux, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA), le sel diammonique de l'éthylènediaminetétraacétate (diA-EDTA) et l'acide citrique (CA). Par exemple, Hensen *et al.*^{88,89} ont montré que le NTA améliore l'HDS du thiophène pour les catalyseurs promus et non promus. Plus récemment, l'utilisation d'acides carboxyliques dans la formulation des catalyseurs a suscité un grand intérêt suite à l'observation de performances catalytiques supérieures à ceux utilisant des acides aminopolycarboxyliques. L'acide citrique (AC), utilisé en raison de son faible coût et de son excellente solubilité dans l'eau, permet d'améliorer la dispersion du métal, modifier la

morphologie des feuillets de MoS₂, diminuer la forte interaction avec le support par la formation de complexe de citrate de molybdène et retarder le processus de sulfuration pour avoir une sulfuration simultanée du cobalt et du molybdène. La formation d'un complexe de citrate de Mo permet la croissance de plus de bords S et plus de sites CoMoS, formés sur ce bord lors de la sulfuration. Dans un autre travail, Klimov *et al.*⁹⁰ ont synthétisé des catalyseurs bimétalliques CoMo très actifs pour l'HDS du SRGO (*Straight Run Gaz Oil*). Ils ont expliqué cette forte activité catalytique par la complexation de Co²⁺ par un anion citrate [Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁]⁴⁻. L'imprégnation de cette espèce sur le support conduit à une meilleure proximité du métal et du promoteur. Par ailleurs, Kubota *et al.*⁹¹ ont attribué la formation sélective de sites CoMoS à la sulfuration préalable ou parallèle du Mo par rapport à celle du Co.

Ces différentes études ont permis d'expliquer les effets des additifs complexants sur l'étape de sulfuration, sur l'interaction avec les précurseurs métalliques en solution et sur la modification de la force de l'interaction entre le support et le précurseur métallique.

3.2.1.2 *Additifs de type glycol*

L'utilisation de glycols permet d'améliorer l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement^{92,93}. Dans ces brevets, les molécules de type glycol adaptées à l'imprégnation des catalyseurs HDT comprennent des molécules de 2 à 10 atomes de carbone ayant au moins deux groupements hydroxyles et leurs éthers. La quantité d'additif d'alcool ou de glycol suggérée est de préférence de 0,05 à 3 fois supérieure à la quantité molaire totale de molybdène. Si la teneur dépasse les limites supérieures mentionnées ci-dessus, la viscosité de la solution d'imprégnation entrave la diffusion des précurseurs métalliques dans les pores de l'alumine et une grande quantité de composés organiques reste présente à la surface du catalyseur, ce qui entraîne une formation de coke préjudiciable lors de l'utilisation du catalyseur.

Dans la solution d'imprégnation, l'étude de Prins *et al.*⁹⁴ a montré l'absence de rôle chélateur du TEG sur les ions Co²⁺. Cependant, l'étude indique que sa présence en solution favorise une configuration octaédrique du molybdène alors que celle d'une molécule organique complexante privilégie une configuration tétraédrique. A l'inverse, Costa⁹⁵ n'observe pas de modifications majeures après introduction du TEG en solution.

Le rôle bénéfique du TEG en pré-imprégnation sur le support est, selon Nicosia et Prins⁹⁴, expliqué par sa réaction spécifique avec les hydroxyles basiques de la surface de l'alumine empêchant l'interaction des précurseurs de la phase active avec ces sites. De cette manière, le TEG favorise la formation de clusters d'oxydes avec un ratio Co/Mo élevé, le taux de promotion est donc amélioré. Lors de l'imprégnation d'une solution CoMoP, Costa⁹⁵ a montré que la présence de TEG à la surface de l'alumine permet de limiter la décomposition des précurseurs HPA et la dissolution du support. La formation d'AlMo₆O₂₄H₆³⁻ est observé mais en moindres proportions par rapport à un catalyseur

imprégné de manière séquentielle avec le TEG. La dispersion des précurseurs métalliques est aussi améliorée par la formation de $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}^{7-}$ lorsque le ratio P/Mo est supérieur à 2/5.

En étudiant des catalyseurs calcinés imprégnés avec de l'éther monobutylique de diéthylèneglycol (*diethyleneglycol monobutyl ether* DEGbe), Mazoyer⁹⁶ a montré que la désorption de l'additif se réalise à plus faible température (180°C) sur les catalyseurs préparés par co-adsorption que les catalyseurs préparés sur un support pré-imprégné d'additif (260°C). Par ailleurs, la décomposition thermique démarre à des températures identiques pour les deux systèmes mais se termine plus tard dans le cas du support pré-imprégné. Ces résultats suggèrent que l'interaction avec la surface dépend de la méthode d'incorporation de l'additif.

Cependant, d'après les travaux de Costa⁹⁵, le rôle du TEG lors de la préparation de catalyseur par co-adsorption semble identique à celui observé lorsqu'il est pré-imprégné à la surface du support : il limite la dissolution du support et la décomposition des HPA. Ce comportement peut s'expliquer par l'étude de van Dillen *et al.*⁹⁷ qui considèrent que l'augmentation de la viscosité peut avoir un effet bénéfique sur la dispersion de la phase active en améliorant l'homogénéité des profils des espèces déposées après l'étape de séchage.

L'ajout d'un additif organique de type glycol améliore l'activité catalytique indépendamment de l'étape à laquelle il est ajouté (pré-, co- ou post-imprégnation)²¹. Il permet de retarder la sulfuration et joue le rôle d'agent de redissolution/redistribution lorsqu'il est utilisé en post-imprégnation. L'impact du TEG ajouté en co- ou pré-imprégnation n'est pas lié à des propriétés en solution mais à son rôle sur la chimie de surface notamment par la formation d'une liaison spécifique avec les hydroxyles basiques. Son adsorption (pré- ou co-imprégnation) permet de passiver le support et de maintenir les HPA.

3.2.2 *Impact sur la chimie de surface de l'alumine- γ*

Les additifs sont communément utilisés en solution avec les précurseurs métalliques (co-imprégnation) ou ajoutés après l'imprégnation de ces derniers (post-additivation). Une autre stratégie moins étudiée consiste à pré-imprégnier l'additif à la surface du support. La partie suivante décrit les travaux de la littérature sur le système additif/alumine en fonction de la nature de l'additif, d'une part les agents complexants et d'autre part, les glycols.

3.2.2.1 *Additifs complexants*

Dans cette partie nous allons nous focaliser uniquement sur l'acide malonique car il présente l'avantage de présenter uniquement des propriétés complexantes au contraire d'additifs plus classiquement utilisés, tels que l'acide citrique (qui possède également des propriétés réductrices^{98,99}).

3.2.2.1.1 Spéciation en solution

L'acide malonique est un diacide organique dont la spéciation en solution est déterminée par ses constantes de protonation. La gamme de pH de la solution aqueuse entraîne la présence de trois espèces : l'acide malonique (Figure I-22 (a)), l'ion hydrogénomalonate (Figure I-22 (b)) et le malonate (Figure I-22(c)).

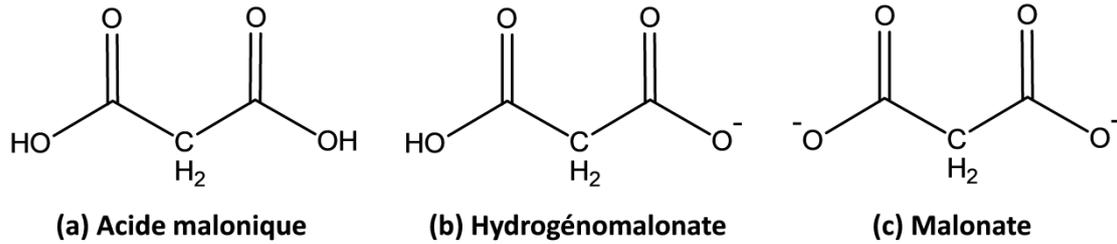


Figure I-22 : Représentation de la structure géométrique de (a) l'acide malonique, (b) l'ion hydrogénomalonate et (c) du malonate

Les constantes d'acidité¹⁰⁰ responsables de la formation de ces espèces sont rappelées par les équations I.18 et 19 et la spéciation correspondante calculée par PHREEQC est illustrée Figure I-23.

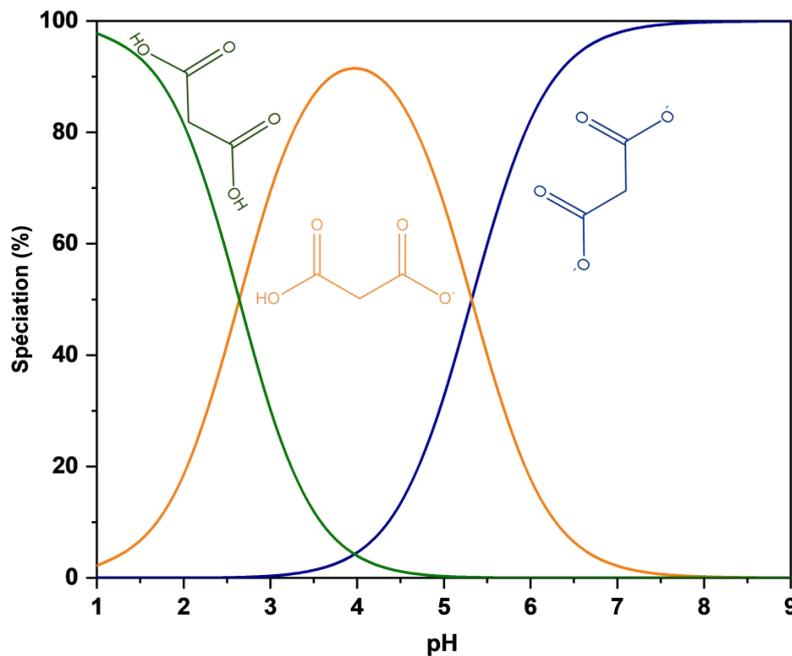
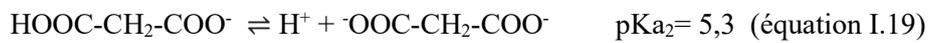


Figure I-23 : Diagramme de spéciation de l'acide malonique à 0,1 mol L⁻¹ en fonction du pH, calculé à l'aide de PHREEQC

La Figure I-24 présente les spectres infrarouge des trois espèces aqueuses de l'acide malonique enregistrés à pH 1,4, 4,0 et 7,3.

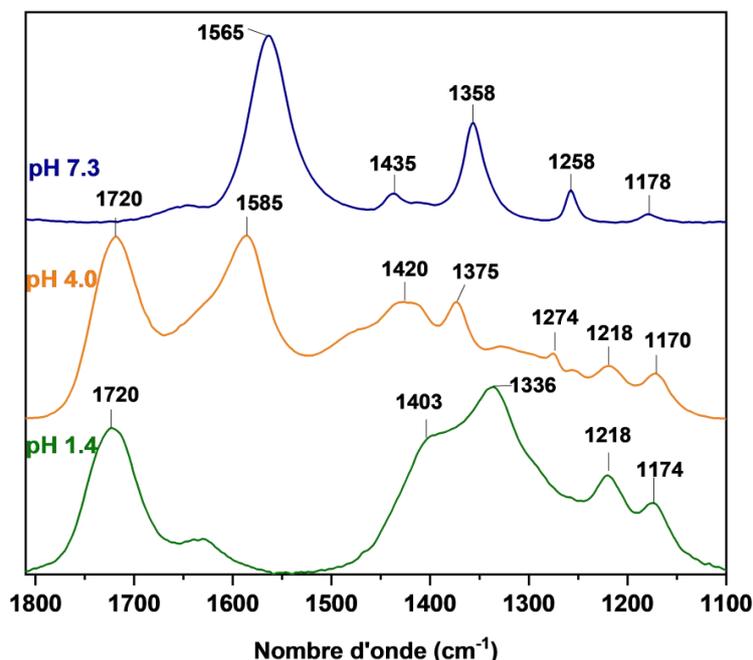


Figure I-24 : Spectres infrarouge d'une solution d'acide malonique à $C=0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et pH 1,4 pH 4 et pH 7,3 (issus de ces travaux)

Le degré de protonation de l'acide malonique est responsable du changement du signal infrarouge des différentes espèces en solution (Figure I-24). Les espèces di- et monoprotonnées (pH 1,4 et 4,0) ont en commun un groupe HO-C=O donnant lieu à une bande intense autour de 1720 cm^{-1} (C=O). Deux autres bandes infrarouge intenses sont présentes entre $1590\text{-}1560 \text{ cm}^{-1}$ et entre $1375\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$. Elles correspondent respectivement aux élongations antisymétriques et symétriques du groupe carboxylate COO^- présent au sein du malonate et de l'ion hydrogénomalonate (pH 7,3 et 4,0). La déprotonation complète du diacide entraîne un *red shift* pour les étirements antisymétriques et symétriques (respectivement de 1585 à 1565 cm^{-1} et de 1375 à 1358 cm^{-1}). La dernière bande d'intérêt dans cette région se trouve autour de 1430 cm^{-1} , elle est attribuée au mode de déformation angulaire du groupement CH_2 . Des bandes moins intenses sont observées à 1258 cm^{-1} , 1218 cm^{-1} et 1170 cm^{-1} respectivement attribuée à un mode de déformation angulaire du groupement CH_2 , à l'élongation C-OH et à la déformation de la liaison CCH^{101,102}.

3.2.2.1.2 Adsorption sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'utilisation de la spectroscopie ATR-IR *in situ* permet d'accéder à la géométrie du complexe formé à l'interface solide/liquide. L'adsorption spécifique d'un groupement carboxylate à la surface d'oxydes métalliques peut se réaliser selon trois structures : (1) structure monodentate avec un oxygène lié à un site métallique et une liaison hydrogène (« side-on ester linkage »), (2) structure bidentate chélatante,

avec les deux atomes d'oxygène formant une liaison avec un même site de la surface métallique et (3) structure bidentate pontant où chaque oxygène du groupement carboxylate est lié à un site métallique différent. Lors de l'adsorption d'un acide dicarboxylique, les deux groupements peuvent s'adsorber selon ces modes.

Le mode d'adsorption de l'acide malonique (malonate) à la surface de l'alumine- γ proposé par Dobson *et al.*¹⁰¹ s'appuie sur la comparaison du spectre infrarouge des espèces en solution avec celui des espèces adsorbées à l'interface solide/liquide. L'absence de bande correspondant à la liaison C=O (1720 cm^{-1}) et l'augmentation de l'intensité de la bande associée à une structure contrainte géométriquement du groupement CH₂^{101,103} sont expliqués par une adsorption de l'acide malonique *via* ses deux groupements carboxyliques en « side-on ester linkage ». Cependant, dans une étude récente sur l'interaction de l'euprium (III) avec $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en présence d'acide malonique, Patel *et al.*¹⁰⁴ propose la formation d'un complexe en structure bidentate chélatante impliquant un atome d'oxygène par groupement carboxylique. Ils avancent également la présence d'une espèce bidentate chélatante impliquant un seul groupement carboxylique (Figure I-25).

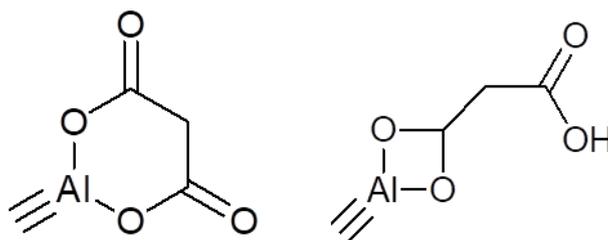


Figure I-25 : Proposition de structures de l'acide malonique adsorbé à la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹⁰⁴

Les études du système acide malonique/alumine reportées dans la littérature s'accordent sur l'interaction spécifique entre l'additif et la surface de l'alumine par la formation d'un complexe de surface. Cependant, il n'y a pas encore de consensus concernant la géométrie de ce complexe. De plus, les travaux de recherche se concentrent sur l'interface solide/liquide alors qu'une étape supplémentaire de séchage est appliquée lors de la préparation du catalyseur et pourrait avoir un impact sur le complexe en surface. Enfin, au-delà de la géométrie de l'adsorbat, les sites d'adsorption impliqués dans la formation du complexe malonique à la surface du $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'ont pas été étudiés. Ces deux caractéristiques (évolution au cours du séchage et sites réactifs) sont essentielles dans la compréhension du rôle du support en catalyse.

3.2.2.2 *Additifs de type glycols*

L'ajout de glycol en solution est souvent réalisé pour un ratio molaire additif/molybdène compris entre 0,05 et 3 en co-imprégnation ou post-additivation. Dans les deux cas, la dilution de la solution pure de TEG ne change pas sa spéciation.

3.2.2.2.1 Interaction glycol-support à l'interface solide/liquide

L'imprégnation du DEGbe à la surface de l'alumine a été étudiée par Tunius *et al.*¹⁰⁵ qui ont expliqué son adsorption par la formation de liaisons hydrogène selon trois possibilités représentées par la Figure I-26.

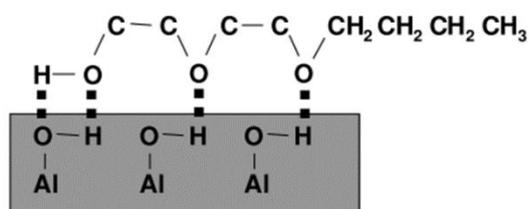


Figure I-26 : Représentation schématique des possibles liaisons hydrogène pour l'adsorption du DEGbe sur l'alumine¹⁰⁵

En étudiant l'adsorption de PEG, sur α -Al₂O₃, Saravanan *et al.*¹⁰⁶ ont observé que la quantité adsorbée diminuait avec l'augmentation du pH de la solution. L'adsorption par formation de liaison hydrogène dépend du pH de la solution d'imprégnation car la densité de sites de surface chargés positivement diminue avec l'augmentation de ce dernier. La présence de ces interactions non spécifiques a été confirmée par les expériences d'imprégnation en excès du DEGbe réalisées par Mazoyer *et al.*¹⁰⁷ et Costa⁹⁵. Dans l'étude de Mazoyer, le support était mis en contact avec une solution de DEGbe de concentration variant entre 0,4 et 2 mol L⁻¹ pendant 24h. La quantité de DEG adsorbée a été mesurée par CHNS après des étapes de filtration, lavage et séchage et les résultats ont montré une très faible quantité de carbone adsorbée (0,6 and 0,8 %wt C). Les imprégnations en excès de l'étude de Costa ont été réalisées pendant 96 h. Après filtration et 3 lavages par 50 mL d'eau distillée, les concentrations des solutions de lavage et celle d'imprégnation sont déterminées par analyse élémentaire CHNS afin d'en déduire la quantité d'additif imprégnée. Avant lavage, la teneur adsorbée correspondait à 1,8 molécule /nm² et diminuait à 0,8 molécule/nm² après les trois lavages. Cependant une quantité non négligeable d'additif dans la dernière solution de lavage indique que l'ensemble des espèces faiblement liées en surface ne sont pas désorbées.

Ces imprégnations en excès confirment la présence d'interactions faibles entre l'additif glycol et la surface du support. Ces dernières sont décrites comme étant des liaisons hydrogène et également des interactions acide-base avec les sites acides de Lewis à la surface du support. Les interactions développées sont fortement dépendantes du pH de la solution d'imprégnation et sa valeur relative au point isoélectrique du support alumine. Leur faible intensité explique également l'absence d'isothermes d'adsorption dans la littérature.

La pré-imprégnation d'un support par un additif est donc généralement réalisée par imprégnation à sec impliquant une étape de maturation. Les travaux de Costa⁹⁵ sur l'imprégnation du DEG à la surface de l'alumine ont montré l'influence de l'étape de maturation sur la quantité résiduelle après lavage. Une maturation standard (1 nuit à température ambiante) permet d'obtenir une teneur de 0,5 molécule/nm² alors qu'une étape de maturation de 2 jours maintient le double de cette teneur. Ce résultat est expliqué comme la conséquence de la viscosité de l'additif (4,7 cP pour DEGbe) qui ralentit la diffusion à l'intérieur de la porosité des extrudés. Comme dans le cas de l'imprégnation en excès, la quantification de l'additif dans la dernière solution de lavage révèle une quantité d'additif non négligeable. Ainsi, afin de favoriser les interactions entre l'additif et le support une étape de séchage est souvent employée.

3.2.2.2.2 Effet du séchage sur l'interaction glycol-support

En ajoutant une étape de séchage avant les étapes de lavage successives, Costa⁹⁵ a pu accentuer l'interaction entre le TEG et le support. La cinquième solution de lavage d'un solide imprégné à hauteur de 3,3 molécules TEG/nm² possède une quantité d'additif négligeable indiquant une forte interaction du support avec les additifs composant la teneur résiduelle de 0,5 molécule/nm². Cette interaction est par ailleurs confirmée par la présence, dès une faible teneur de TEG en surface (0,2 molécule/nm²), d'une bande à 1580 cm⁻¹ observée lors de la caractérisation par spectroscopie infrarouge à réflectance diffuse (DRIFT) et attribuée à une liaison Al-O-C.

Ces expériences DRIFT ont permis de suivre l'évolution des espèces en surface en fonction de la température. La bande à 1580 cm⁻¹ est présente jusqu'à 550°C indiquant la présence d'espèces de surface carbonées jusqu'à cette température. Cependant, ces espèces ne peuvent plus être attribuées au TEG fortement accroché puisque trois températures de décomposition ont été observées en DTG/ATG à 241, 312 et 472°C. Aida Gutierrez *et al.*¹⁰⁸ ont montré la formation d'espèce type « acétate » à la surface après la dernière étape de décomposition. Les produits de dégradation intermédiaires n'ont pas été déterminés, or, leur formation impacte la chimie de surface et leur présence semble inéluctable lors de l'activation du catalyseur généralement réalisée autour de 350°C.

Afin de comprendre le mécanisme de l'adsorption spécifique du TEG, Prins *et al.*⁹⁴ ont imprégné un diméthyl ether triéthylène glycol (TEG-DME) qui ne possède pas de groupements hydroxyles terminaux. Le faible signal correspondant à la bande 1590 cm⁻¹ confirme que l'interaction du TEG avec la surface se réalise via ces groupements OH terminaux. L'étude de la région hydroxyle des spectres DRIFT et de la consommation de la bande à 3733 cm⁻¹ a permis à Costa de proposer une interaction du glycol (DEG) avec les hydroxyles mono-coordinées neutres. Aida Guitierrez¹⁰⁸ ont proposé les OH mono-coordinées (les plus basiques) et les sites CUS Al³⁺ présents sur les coins et les arrêtes des microcristaux d'alumine comme sites d'adsorption du TEG.

À la suite de ces observations en DRIFT et les résultats d'imprégnation, Costa a proposé deux modèles simples pour expliquer l'adsorption de l'additif. Le premier modèle (chimique) considère que les hydroxyles de surface sont responsables de l'interaction des molécules adsorbées. Ainsi, 1 à 4 hydroxyles peuvent interagir avec les hydroxyles terminaux et les deux groupes éthers du TEG. Le second modèle (géométrique) considère que la taille de la molécule limite l'adsorption, deux types d'adsorption sont alors considérés, perpendiculaire et parallèle. Ces deux modèles appliqués aux résultats des caractérisations leur ont permis de proposer un modèle hybride impliquant une adsorption parallèle par liaisons hydrogène sur les hydroxyles neutres de la surface et une adsorption spécifique perpendiculaire à la surface par consommation des sites basiques de la surface (Figure I-27).

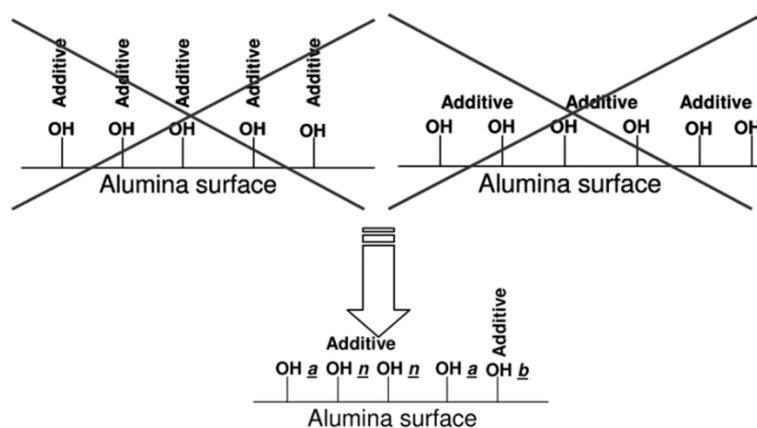


Figure I-27 : Représentation schématique de l'adsorption d'une monocouche d'additif. « a » correspond aux hydroxyles acides, « n » aux neutres et « b » aux basiques⁹⁵

L'interaction des additifs de type glycols, considérée comme faible à température ambiante, entraîne tout de même une modification de la chimie de surface du support, particulièrement sur les liaisons hydrogène présentes à la surface. Par ailleurs, une interaction spécifique est créée lorsqu'une étape de séchage est appliquée au solide. Cette interaction spécifique implique des sites définis comme étant les hydroxyles les plus basiques et les sites CUS Al^{3+} de la surface. Lorsque ce support subit un traitement thermique, il se produit une dégradation du TEG en trois étapes mais seules les espèces acétates sont mentionnées comme étant les produits de la dernière étape de dégradation. Les espèces formées lors des premières étapes de dégradation peuvent être présentes à la surface lors de l'imprégnation du catalyseur et surtout se former lors de son activation à haute température. Le TEG, par son interaction spécifique et ses produits de dégradation, modifie la chimie de surface de l'alumine et peut aider à comprendre le rôle du support lors de la préparation des catalyseurs additivés.

4. Conclusion et stratégie de la thèse

La conception de catalyseurs d'hydrotraitement plus actifs reste un défi majeur afin de respecter les réglementations strictes sur la teneur en hétéroéléments dans les carburants (10 ppm de S) et protéger

l'environnement. Cependant, la conception de catalyseurs plus performants est indissociable de la compréhension des processus physico-chimiques développés lors de leur préparation. Cette synthèse bibliographique s'est principalement intéressée à la première étape de préparation, celle de l'imprégnation. A cette étape, les processus physico-chimiques qui s'y déroulent déterminent la spéciation des précurseurs métalliques, leur dispersion et leur interaction avec le support, des paramètres primordiaux dans la genèse de la phase active.

Plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour rationaliser les processus développés à l'interface solide/liquide. D'une part, les propriétés de la solution d'imprégnation (nature et concentration des précurseurs métalliques, présence d'additif ou de dopant, pH, force ionique, ...) influencent la spéciation en solution, les espèces déposées et leur distribution à la surface du support. D'autre part, le support possède des caractéristiques qui vont générer d'autres processus physico-chimiques lors de l'imprégnation. Plus précisément, la densité et la nature des groupements hydroxyles sont critiques car elles déterminent l'interaction avec le précurseur métallique. Ces groupes sont également réactifs vis-à-vis des dopants inorganiques et additifs organiques. L'impact de ces derniers sur la chimie de surface a été détaillé et représente une méthode intéressante pour modifier la réactivité du support et comprendre le rôle de sa chimie de surface lors de la préparation du catalyseur.

Le principal défi de ces travaux de thèse est la rationalisation du rôle de la chimie de surface du support dans les processus physico-chimiques intervenant lors de l'étape d'imprégnation. Sa description et la compréhension de son impact sur l'adsorption des précurseurs métalliques, sur la formation de la phase active et sur les performances des catalyseurs sont nécessaires pour améliorer leur préparation. Le rôle du support, mis en évidence par sa dissolution (formation de l'HPA d'Anderson, $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$), par l'impact de ses sites de surface sur le pH de la solution d'imprégnation (effet tampon) ou par sa force d'interaction avec les précurseurs, est souvent évoqué dans la littérature comme crucial pour l'activité catalytique. Cependant, les travaux spécifiques sur le rôle de la chimie de surface, sa réactivité et son interaction avec les précurseurs métalliques sont peu nombreux dans la littérature. De plus, l'augmentation de la complexité des formulations des catalyseurs par la présence de promoteur et l'ajout d'additifs rend difficile sa rationalisation.

En conclusion, afin d'identifier et décrire l'impact du support sur les processus physico-chimiques qui gouvernent l'étape d'imprégnation, la stratégie de recherche mise en œuvre au sein de cette thèse se décline en trois étapes :

- 1- **La modification de la chimie de surface du support par une monocouche d'agent inorganique ou organique.** L'objectif de cette étape est de venir modifier la surface du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ afin de changer la nature de l'interaction entre les précurseurs métalliques et la surface. Le phosphore, l'acide malonique et le TEG ont été choisis pour modifier la chimie de surface du support. Le phosphore et le TEG ont été choisis car ils sont classiquement utilisés même si

la structure exacte des molécules en interaction avec le support est toujours sujet à débat. L'acide malonique a été choisi car c'est un additif uniquement complexant au contraire d'autres molécules telles que l'acide citrique aux propriétés multiples (réductrices notamment). Le support initialement sous forme d'extrudés est concassé ($400 < \text{Ø} < 800 \mu\text{m}$) afin de s'affranchir de potentielles limitations diffusionnelles lors de l'imprégnation. Pour ces trois molécules, le premier verrou réside dans la détermination de la teneur correspondant à la monocouche (absence de consensus ou de valeurs dans la littérature). Ensuite, une approche de caractérisation multi-techniques basée principalement sur la spectroscopie infrarouge et des mesures de zétamétrie a été développée et couplée à une approche calculatoire de modélisation de complexation de surface afin de déterminer la nature des interactions, la structure des complexes de sphère interne formés et la nature des sites aluminiques impliqués.

2- **L'étude de l'impact de la chimie de surface sur la spéciation des espèces molybdéniques.**

Pour ce faire, cette étude est menée avec une augmentation progressive de la complexité de la solution d'imprégnation en s'intéressant dans un premier temps à une solution de molybdène seul, puis une solution CoMo et en terminant par la solution CoMoP. Ces solutions sont imprégnées sur les supports modifiés ou non par les additifs avec des concentrations cibles volontairement faibles (7 - 8 % (m/m) Mo) afin de maximiser les effets du support par rapport aux préparations standard. La réalisation d'isothermes d'adsorption de molybdène sur les supports modifiés permet d'évaluer la quantité de précurseurs métalliques adsorbés et leurs mécanismes d'adsorption. L'impact de la chimie de surface sur la spéciation du molybdène est évalué par spectroscopie Raman. Cette description qualitative est couplée à une approche quantitative des espèces faiblement adsorbées. Pour cela, une méthodologie originale de désorption basée sur un suivi de la lixiviation du catalyseur est développée afin de quantifier le molybdène et le cobalt désorbés mais également la dissolution du support *via* l'aluminium lixivié.

3- **L'évaluation de l'impact de la chimie de surface sur les performances catalytiques.**

L'objectif final de cette étude est de faire le lien entre chimie de surface, spéciation des espèces molybdéniques et performance catalytique. Pour ce faire, les catalyseurs imprégnés sur les différents supports et leurs équivalents désorbés ont été testés sur l'HDS du 4-méthylthiobenzothiophène (4-mDBT).

Cette stratégie doit permettre d'identifier les effets de la chimie de surface du support alumine sur la spéciation des précurseurs métalliques et rationaliser son impact sur la performance catalytique. Ces travaux permettront de donner des pistes pour la préparation de catalyseurs plus performants.

Chapitre II - Stratégie Expérimentale

La première partie de ce chapitre fait la description du support alumine utilisé et la méthodologie employée pour modifier sa chimie de surface. Ensuite, est détaillée l'approche multi-techniques utilisée pour caractériser le support modifié et décrire la réactivité des sites de surface : cette approche est basée sur un couplage spectroscopie infrarouge, zétamétrie et modélisation via le logiciel PHREEQC. La préparation des catalyseurs non promus (Mo/support) et promus (CoMo/support et CoMoP/support) sur les supports modifiés fait l'objet d'une seconde partie. La troisième partie de ce chapitre expérimental présente les techniques de caractérisation employées pour évaluer l'impact de la chimie de surface sur la spéciation des précurseurs de phase active. Enfin, la dernière partie décrit la réaction catalytique et l'unité utilisées pour évaluer les performances des différents catalyseurs préparés.

1. Modification de la chimie de surface du support

La modification de la chimie de surface est réalisée par trois agents modificateurs différents choisis pour leur rôle connu dans la promotion d'activité des catalyseurs d'hydrotraitement (phosphore et TEG) et/ou pour leur interaction spécifique avec le support alumine (phosphore et acide malonique). Ils représentent chacun un type d'additif pouvant être utilisé dans la formulation des catalyseurs d'hydrotraitement : les dopants inorganiques, les additifs organiques chélatants et de type glycol.

1.1 Description du support

1.1.1 Préparation du support

Le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilisé tout au long de ces travaux a été préparé à partir d'une boehmite Pural SB3 (Sasol). La poudre de boehmite est d'abord peptisée à l'aide d'une solution d'acide nitrique concentrée (60% (m/m)) lors d'un malaxage de 30 minutes pour désagréger les particules. L'ajout d'une solution d'ammoniaque (15% (m/m)) et un malaxage de 15 minutes permet la floculation des particules qui crée la cohésion du matériau. La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière trilobe. Les extrudés obtenus sont calcinés à 540°C pendant 4 heures pour obtenir l'alumine- γ . Afin d'améliorer la diffusion des espèces à l'intérieur du support lors de l'étape d'imprégnation et se focaliser uniquement sur les effets de surface, les extrudés sont concassés en grains et tamisés pour obtenir une distribution de taille comprise entre 400 à 800 μm .

1.1.2 Isotherme d'adsorption de N_2

Les méthodes Brunauer-Emmet-Teller (BET) et Brunauer-Jura-Harkins (BJH) ont été utilisées pour la détermination des propriétés texturales du support. Ces méthodes sont basées sur l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K. La méthode BET utilise le volume d'azote adsorbé pour mesurer la surface spécifique disponible. La méthode BJH utilise la courbe de désorption de N_2 pour calculer la distribution de tailles de pores de l'échantillon et l'adsorption est utilisée pour mesurer la surface spécifique de N_2 . L'adsorption de l'azote nécessite un prétraitement sous vide et à 300 °C pour éliminer l'eau et les gaz adsorbés. Les caractéristiques texturales du support utilisé sont résumées dans le Tableau II-1. La distribution de la taille des pores est illustrée par la Figure II-1.

Tableau II-1 : Propriétés texturales du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$S_{\text{BET}}(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	$V_{\text{P}}(\text{mL}.\text{g}^{-1})$	$D_{\text{p}} \text{moyen (nm)}$
209	0,7	10,4

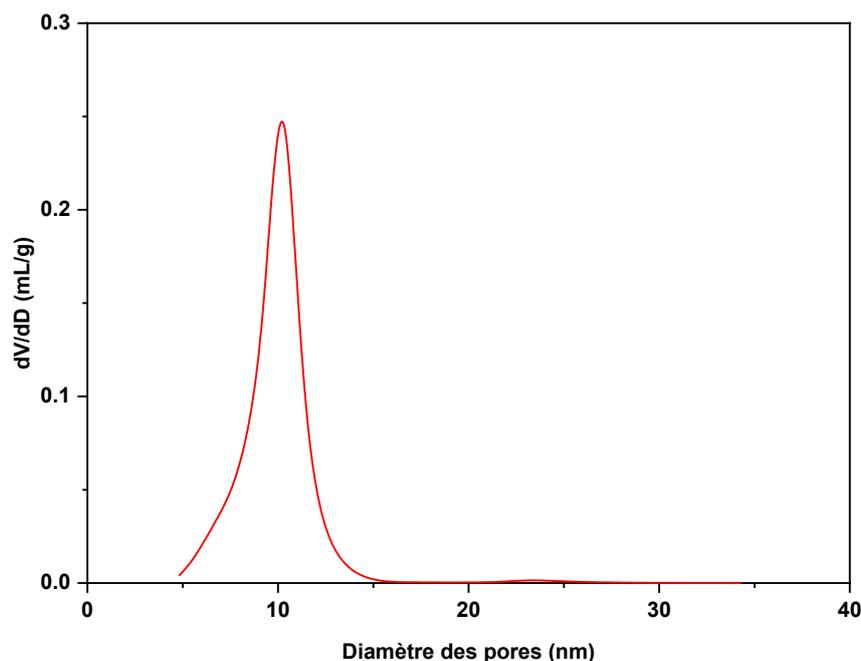


Figure II-1 : Distribution de la taille des pores du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

1.1.3 Imprégnation à sec sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les imprégnations à sec réalisées dans ces travaux sont utilisées pour contrôler la quantité de précurseur déposée sur la surface. Pour effectuer l'imprégnation, le volume de reprise en eau (VRE) de l'alumine, correspondant au volume d'eau nécessaire pour remplir totalement la porosité du support, a d'abord été déterminé ($0,88 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$). L'imprégnation est ensuite réalisée au VRE du support à l'aide d'une solution aqueuse de concentration définie permettant d'atteindre la densité d'agent modificateur souhaitée à la surface. Après imprégnation, le support est maintenu pendant 16 heures sous une atmosphère saturée en eau pour la phase de maturation. Le solide est ensuite séché en étuve à 120°C sous air pendant 6 heures.

1.2 Méthodologies de modification de la chimie de surface

1.2.1 Détermination de la monocouche d'additif

L'objectif principal de l'imprégnation d'additif est de modifier la chimie de surface de manière contrôlée en obtenant une teneur correspondant à une monocouche d'additif. La nature de l'interaction additif-support varie selon l'agent modificateur utilisé, obligeant le développement d'une méthodologie d'imprégnation adaptée au type d'additif.

1.2.1.1 *Modification au phosphore*

Pour déterminer la teneur de la monocouche (cf. Chapitre III), les différents solides sont préparés par une imprégnation à sec d'une solution d'acide phosphorique (85 % pds, Alfa Aesar) ajustée à pH=4 à l'aide d'une solution d'ammoniaque (0,1 mol.L⁻¹). La concentration de la solution d'imprégnation est adaptée pour obtenir une gamme de teneurs surfaciques de dopant allant de 0,5 à 4,5 at P/nm². Chaque solide est ensuite caractérisé par FX et par physisorption d'azote afin d'e déterminer la surface spécifique (Tableau II-2).

Tableau II-2 : Caractérisation par FX et physisorption d'azote S_{BET} des solides préparés à différentes teneurs en phosphore à la surface de γ -Al₂O₃

Nom du solide	Al ₂ O ₃	0,5 at/nm ²	1 at/nm ²	1,3 at/nm ²	1,8 at/nm ²	3 at/nm ²	4,5 at/nm ²
Teneur en P (at/nm²)	0,0	0,4	1,1	1,3	1,6	2,9	4,6
S_{BET} (m²/g) ± 10%	209	N.D.	206	N.D.	197	2,9	4,6

1.2.1.2 *Modification par l'acide malonique*

Pour déterminer la valeur de la monocouche d'acide malonique à la surface du support une isotherme d'adsorption sur γ -Al₂O₃ a été réalisée en effectuant des imprégnations à l'équilibre avec différentes concentrations initiales de la solution d'imprégnation, à température ambiante et à un pH de 4 (ajusté par NaOH à C=0,1 mol.L⁻¹). La concentration initiale de la solution, préparée par dissolution d'acide malonique (99%, Sigma Aldrich) varie de 5.10⁻³ à 2,5.10⁻¹ mol.L⁻¹.

La mesure de la concentration initiale et finale a été réalisée par chromatographie ionique sur un appareil ECO IC (Metrohm) à l'aide d'une colonne analytique Shodex IC-SI-354D (150 mm de long x 4 mm de diamètre interne) à 45°C avec un éluant isocratique de 3,6 mM Na₂CO₃ à un débit de 1,2 mL.min⁻¹. La différence entre la concentration initiale et la concentration finale donne accès à la teneur en acide malonique en surface. Après la réalisation d'une première isotherme d'adsorption, le solide est récupéré par filtration, séché sous air (120°C, 6h) puis un lavage est réalisé avec 2 x 20 mL d'eau distillée afin de mesurer la quantité d'acide malonique faiblement adsorbée et relarguée en solution. La même procédure de quantification par chromatographie ionique a été utilisée pour déterminer la teneur en surface après l'étape de lavage correspondant à la monocouche d'acide malonique.

1.2.1.3 *Modification par le TEG*

L'objectif principal étant de modifier la chimie de surface, nous avons défini la monocouche comme la teneur résiduelle de TEG à la surface d'un support imprégné à sec puis lavé. L'imprégnation de TEG (Triéthylène glycol, 99%, Alfa Aesar) est réalisée à une teneur de 2,3 molécule.nm² correspondant à une concentration de TEG en solution de 13% pds, teneur standard utilisée pour la préparation de catalyseur additif. L'application d'une étape de lavage (2x50 mL.g_{support}⁻¹) diminue la quantité en interaction avec le support. Cette teneur résiduelle est utilisée comme valeur de la monocouche de l'additif organique.

1.2.2 *Préparation des supports modifiés*

Le support est modifié par imprégnation à sec d'une monocouche de chaque additif. Afin de s'affranchir d'un effet du pH d'imprégnation, les supports sont imprégnés par des solutions ajustées à pH 4 à l'aide d'une solution d'ammoniaque ou d'acide nitrique (0,1 mol.L⁻¹). Chaque support est ensuite caractérisé par physisorption d'azote afin de déterminer leur surface spécifique, valeurs nécessaires lors de la phase de préparation des catalyseurs d'hydrotraitement (partie 2).

1.3 **Caractérisation de la modification de la chimie de surface**

1.3.1 *Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)*

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Elle donne des informations sur les vibrations moléculaires qui sont caractéristiques de l'environnement local des liaisons chimiques et de leur nature¹⁰⁹⁻¹¹¹. Des rappels théoriques de la spectroscopie infrarouge et le principe de la méthode d'analyse sont décrits en Annexe A - Spectroscopie Infrarouge : Principes et Théorie. Dans cette partie, les différents dispositifs utilisés dans ces travaux de thèse seront présentés ainsi que le principe de traitement des spectres infrarouge.

1.3.1.1 *ATR-FTIR*

Le principe de l'ATR (Figure II-2) consiste à faire subir au faisceau IR une (ou plusieurs) réflexion(s) à l'interface entre un matériau transparent dans l'IR, ayant un indice de réfraction élevé (n_1), et l'échantillon en contact direct avec le cristal, ayant un indice de réfraction inférieur à celui du cristal : $n_1 > n_2$. Lorsque le rayon IR arrive à la surface d'un milieu dont l'indice de réfraction est différent (i.e. l'échantillon), il subit une réflexion atténuée car une partie de l'énergie est dispersée dans les premiers microns de l'échantillon. Ce phénomène permet la création d'une onde évanescente. Il a lieu si l'angle d'incidence θ est supérieur à l'angle « critique » correspondant à l'angle pour lequel le signal n'est plus réfléchi par le cristal et dépend des indices de réfractifs des deux milieux :

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (\text{équation II.1})$$

Généralement, l'angle d'incidence en ATR est de 45°. La profondeur de pénétration d_p de l'onde évanescente peut s'exprimer en fonction de la longueur d'onde λ , des indices de réfraction et de l'angle d'incidence selon l'équation II.2:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{(\sin^2 \theta - (\frac{n_2}{n_1})^2)}} \quad (\text{équation II.2})$$

Ainsi d_p augmente vers les bas nombres d'onde ($< 2000 \text{ cm}^{-1}$), ce qui se traduit par une augmentation de l'intensité du signal. Plus l'indice de réfraction du cristal est élevé moins la profondeur de pénétration du signal est importante.

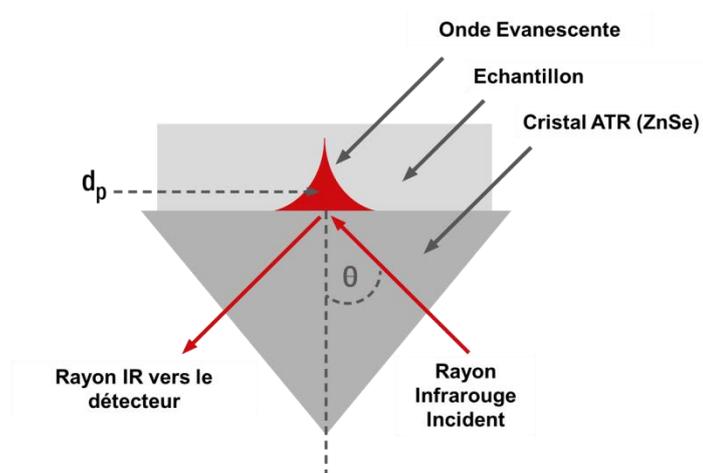


Figure II-2 : Schéma de principe de l'ATR-FTIR

Les spectres ATR-IR ont été recueillis à l'aide d'un Thermo Scientific Nicolet IS50 FT-IR purgé à l'air sec et équipé d'un détecteur MCT-B. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et les spectres ont été moyennés à partir de 256 balayages.

1.3.1.2 *Analyses ex situ*

La spectroscopie ATR-IR *ex situ* est utilisée afin de caractériser une solution ou un solide (sous forme de poudre). La procédure consiste à déposer une petite quantité (une goutte ou quelques mg) sur le cristal ATR et à presser l'échantillon avec une presse dans le cas d'une poudre. Dans les deux cas, un « background » est effectué à vide pour les spectres des échantillons solides ou sur le solvant pour les spectres des échantillons liquides afin d'éliminer la contribution du cristal, de l'atmosphère ambiante et/ou du solvant.

1.3.1.3 *Analyses in situ*

Les expériences d'ATR *in situ* donnent des informations complémentaires à celles réalisées *ex situ*. En effet, elles permettent d'avoir accès à des informations directes sur les modes d'adsorption, sur le complexe adsorbé (nature et géométrie) à l'interface solide/liquide et, par comparaison avec les caractérisations *ex situ*, d'évaluer le rôle de l'étape de séchage.

La procédure est la suivante : le support est déposé sur le cristal par séchage sous un flux de N₂ d'un volume de 1 µL d'une suspension de γ-Al₂O₃ (5 g.L⁻¹). Cette procédure est répétée 3 fois. Une goutte d'une solution ajustée au pH utilisé lors de l'expérience d'adsorption est ajoutée. La cellule à circulation est ensuite fixée sur l'accessoire ATR (Figure II-3) et un « background » est enregistré afin d'éliminer la contribution du solvant. La vitesse de la solution de circulation est maintenue constante à 1 mL.min⁻¹ grâce à une pompe péristaltique (Ismatec S.A.). Selon l'expérience, les propriétés de la solution sont ajustées en ajoutant un volume donné d'adsorbat ou en modifiant le pH avec NaOH ou HCl (0,1 mol.L⁻¹, Alfa Aesar). L'évolution de la sorption est suivie par l'acquisition de spectres toutes les cinq ou dix minutes. Après l'expérience *in situ*, la solution est retirée du système et le solide déposé est séché à température ambiante avec un flux de N₂. Un background est à nouveau enregistré avant nettoyage du cristal et enregistrement d'un spectre afin d'obtenir un spectre du solide « en négatif » après adsorption.

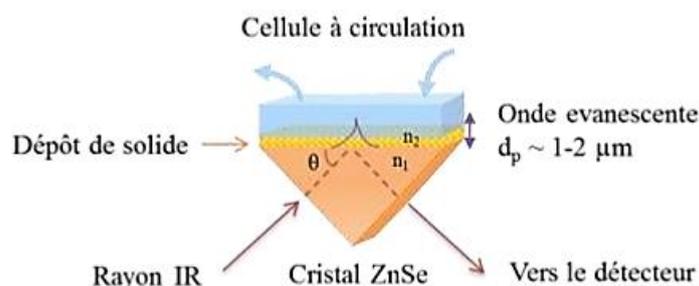


Figure II-3 : Schéma de principe de l'ATR en mode *in situ*

1.3.1.4 *FTIR*

Lorsqu'un rayonnement incident d'intensité I_0 pénètre dans un échantillon absorbant dans l'IR, seule une partie de cette intensité I est transmise de l'autre côté de l'échantillon (Figure II-4). La loi de Beer-Lambert (équation II.3) prend en compte le coefficient d'absorption ϵ de l'échantillon et permet d'exprimer la proportionnalité entre la variation d'intensité transmise à travers un échantillon et l'intensité incidente I , la concentration c de l'absorbant, et l'épaisseur l de l'échantillon. Le rapport $\log(I_0/I)$ correspond à l'absorbance A .

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{équation II.3})$$

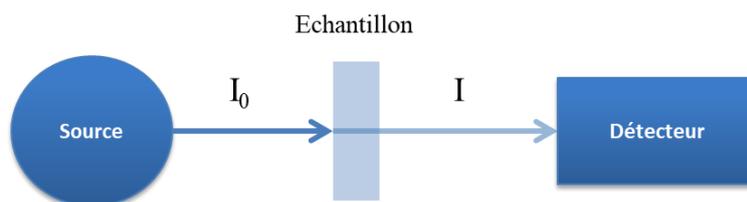


Figure II-4 : Principe de la transmission

Dans le cas de l'analyse des échantillons solides, quelques milligrammes d'échantillon sont directement broyés et pressés afin de former des pastilles autosupportées. La pastille est ensuite déposée entre deux fenêtres d'un matériau transparent en infrarouge tel que le bromure de potassium (KBr). Cette méthode d'analyse n'est possible que si le solide peut être réduit en poudre fine et n'est pas opaque à l'IR.

Les spectres FTIR ont été recueillis à l'aide d'un spectromètre Bruker Vertex 70 dans la gamme 4000-400 cm^{-1} . La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et les spectres sont moyennés avec 32 balayages. Les échantillons en poudre d'environ 20 mg ont été pressés en pastilles de 16 mm de diamètre. Ils sont activés à température ambiante, 120°C ou 450°C sous vide poussé ($< 10^{-5}$ mbar).

Les différentes techniques infrarouges utilisées en fonction de leur application dans ces travaux sont présentées dans le Tableau II-3 récapitulatif.

Tableau II-3 : Les différentes techniques infrarouges utilisées en fonction de l'application

Méthode / Application	FTIR en Transmission	ATR in situ	ATR ex situ
Sonder les -OH de surface	✓	✗	✗
Sonder l'interface solide/liquide	✗	✓	✗
Géométrie du complexe adsorbé	✗	✓	✓

1.3.1.5 Traitements des spectres

Le traitement des spectres est effectué sur le logiciel ThermoScientific Omnic. Une correction atmosphérique ainsi qu'une correction automatique de la ligne de base ont d'abord été réalisées. Pour les spectres ATR-FTIR, une correction ATR-IR, qui prend en compte la différence de profondeur de

pénétration de l'onde d'évanescence IR dans le solide en fonction de l'indice de réfraction du dépôt et de la fréquence, a également été effectuée.

1.3.2 Zétamétrie

1.3.2.1 Rappels Théoriques

Lorsque des particules sont dispersées dans une solution, une charge de surface est créée et modifie la distribution ionique entre l'interface solide/liquide et au sein de la solution (appelé « bulk »). Lorsqu'une particule se déplace dans un liquide du fait d'un champ électrique externe (phénomène d'électrophorèse), une fraction de la couche liquide contenant les contre-ions est entraînée avec la particule. Plus précisément, la particule déplace solidairement sa couche de Stern et une partie de sa couche diffuse. La limite entre la partie mobile du liquide et la partie immobile est appelée le plan de cisaillement (ou le plan de glissement). De part et d'autre du plan de cisaillement, l'électroneutralité n'est pas respectée en raison de l'accumulation de contre-ions pour compenser la charge de surface, mais elle l'est sur l'ensemble de l'interface.

Le déplacement, et donc la vitesse de la particule, seront liés au champ électrique, à la viscosité, à la constante diélectrique du fluide, et au potentiel électrique au niveau de ce plan de cisaillement. Par conséquent, en mesurant cette vitesse, il est possible de recalculer le potentiel au niveau du plan de cisaillement à l'aide de l'équation de Smoluchowski (équation II.4). La valeur moyennée du potentiel au niveau de la surface du plan de cisaillement est appelée potentiel zêta, noté ζ (Figure II-5).

$$\mu_e = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} \quad (\text{équation II.4})$$

avec μ_e la mobilité électrophorétique, ε la permittivité diélectrique du milieu, ε_0 la permittivité du vide, ζ le potentiel zêta et η la viscosité de la solution.

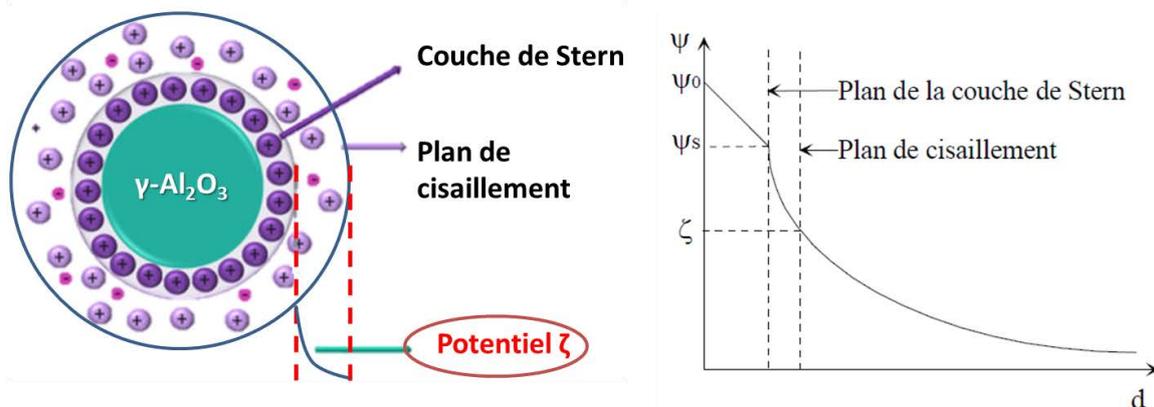


Figure II-5 : Représentation schématique du potentiel zêta à l'interface solide/liquide d'une particule chargée négativement

1.3.2.2 Mesures de zétamétrie

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les mesures de zétamétrie sont utilisées sur les supports modifiés, séchés et mis à nouveau en contact d'une solution aqueuse. L'objectif est de caractériser l'état de la chimie de surface modifiée à l'interface solide/liquide, celle-ci représentant la future interface créée lors de l'imprégnation des précurseurs métalliques.

L'influence de la modification du support sur la charge globale de surface est évaluée par zétamétrie à l'aide d'un appareil Zetasizer Nano ZS de Malvern. Pour chaque mesure de potentiel ζ , le support est broyé et 100 mg sont dispersés dans 100 mL d'eau distillée ajustée à pH=3 à l'aide d'une solution molaire d'acide nitrique HNO₃ (Alfa Aesar) afin d'obtenir une concentration de solide de C=1 g.L⁻¹. Les ajustements de pH sont effectués sous agitation à température ambiante en utilisant des solutions aqueuses de NaOH (0,1 et 0,01 mol.L⁻¹). Après quelques minutes d'équilibrage, un faible volume (~2 mL) est prélevé et analysé à l'aide du Zetasizer. Afin de minimiser le changement de volume dû à la prise d'échantillon pour la mesure, ce dernier est réinjecté après analyse. Après chaque nouvel ajustement du pH, un nouvel échantillon est prélevé lorsque la valeur du pH est stable. Le protocole est ainsi répété jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur d'environ 10. Ces mesures sont également utilisées pour obtenir le point isoélectrique (PIE, c'est-à-dire la valeur de pH à laquelle $\zeta=0$ V). La validité de la cellule est vérifiée par la mesure du potentiel ζ d'un étalon de Malvern (42,0 +/- 4,2 mV). Entre chaque mesure de potentiel ζ (triplicat) à différents pH, la seringue et la cellule sont rincées à l'eau distillée.

1.4 Modélisation de la surface modifiée

Le logiciel de spéciation PHREEQC v2 a été utilisé pour modéliser la variation du PIE du support modifié avec différentes teneurs en phosphore ainsi que l'évolution du potentiel zêta lors de la modification avec l'acide malonique.

PHREEQC v2 (pH-Redox-Equilibrium C-encoded) est un logiciel créé en premier lieu afin de modéliser les réactions géochimiques, le transport dans le sol, la complexation de surface et la spéciation en solution, entre autres possibilités. Le logiciel est basé sur des données thermodynamiques et les utilise afin de modéliser les processus d'adsorption et de désorption des adsorbats dans les sols. Dans le cas de l'adsorption, un modèle de surface et un modèle électrostatique de l'interface sont nécessaires.

La description de la surface de γ -Al₂O₃ hydratée est basée sur le modèle construit par Corral Valero *et al.*⁴⁹ pour simuler des courbes de titrage acide-base de la surface non modifiée et présentée dans la partie 2.2.4.2 (Chapitre I).

Le modèle électrostatique utilisé pour décrire l'interface solide/solution est le modèle électrostatique de double couche (« Basic Stern Model ») avec une capacité C_1 égale à $1,39 \text{ F/m}^2$, comme utilisé par Mayordomo *et al.*¹¹² pour modéliser l'adsorption bidentée de l'ion sélénium à la surface de l'alumine.

Des calculs ont été réalisés pour modéliser la charge de surface du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifié par le phosphore et l'acide malonique. Dans les deux cas, il a été observé qu'une fois imprégnées et séchées, les espèces ne sont pas libérées en solution, c'est-à-dire que l'équilibre d'adsorption n'a pas lieu après la réhydratation du support. Ainsi, cet équilibre n'a pas été implémenté dans le code PHREEQC, comme cela est généralement fait dans les modèles de complexation de surface. Le protocole développé consiste à remplacer dans la description de la surface une fraction donnée de sites hydroxyles par un complexe de surface, en suivant la stœchiométrie de la réaction d'adsorption supposée, la protonation/déprotonation du complexe adsorbé et sa densité surfacique.

Expérimentalement, le PIE est déterminé en prenant la valeur de pH à laquelle le potentiel zêta est nul. Sa valeur ne peut pas être déterminée directement dans les calculs de spéciation de surface. En effet, seule la valeur du potentiel au plan de Stern (ψ_1) est calculée dans cette approche, alors que celle du potentiel zêta au plan de cisaillement est située plus loin dans la couche diffuse¹¹³. Néanmoins, les plans de Stern et de cisaillement coïncident lorsque leur valeur de potentiel est proche de zéro. Ainsi, le PIE théorique a été déterminé comme le pH auquel ψ_1 est égal à zéro.

Lors de la modélisation de la chimie de surface modifiée par le phosphore, la précipitation d' AlPO_4 a été prise en compte. Le protocole de calcul est un remplacement d'une fraction donnée de groupes hydroxyles par un site de surface avec un pKa égal au PIE de ce composé déterminé expérimentalement, suivant l'approche $1-\text{pK}$ ¹¹⁴.

2. Préparation des catalyseurs

2.1 Réalisation d'isothermes d'adsorption par imprégnations en excès

Des isothermes d'adsorption à l'équilibre (imprégnation en excès) sont réalisées afin de caractériser les différents phénomènes impliqués lors de l'adsorption du molybdène (type d'adsorption, quantité maximale d'adsorbat et également déterminer de manière indirecte la force d'interaction entre l'agent modificateur et le support).

Une isotherme d'adsorption est réalisée sur chaque support à température ambiante, à $\text{pH}=4 \pm 0,2$ sans contrôle spécifique de la force ionique. Pour le support $\text{P_Al}_2\text{O}_3$ et $\text{AcMalo_Al}_2\text{O}_3$, une seconde isotherme est réalisée respectivement à 5,2 et 7. La régulation du pH est faite par l'addition d'un faible volume d'acide (HNO_3 0,1M) ou de base (NaOH 0,1M). Dans chaque expérience, différentes concentrations d'heptamolybdate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99% pds, VWR) allant de 10^{-3} à $2\cdot 10^{-1}$ $\text{mol}(\text{Mo})\cdot\text{L}^{-1}$ sont utilisées.

Les mesures de pH sont effectuées par une électrode en verre/chlorure d'argent (Metrohm) calibrée avant chaque expérience par des solutions tampons standard de Hanna instrument (4, 7, 10). Une quantité de 100 mg de support est ajoutée dans 10 mL de solution et le flacon est placé sur une table d'agitation pendant 3 heures, le pH est contrôlé et ajusté toutes les 30 minutes. Après équilibrage, le solide est filtré sur Büchner en utilisant un papier filtre (rétention des particules : 12-15 μm). Le solide est lavé par 2×10 mL d'eau distillée. Le filtrat est ensuite analysé par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). La concentration de surface du Mo, Γ (at/nm^2) est déterminée par l'utilisation de l'équation II.5.

$$\Gamma = \frac{V(C_0 - C_{eq})N_A}{m \cdot S_{BET}} \quad (\text{équation II.5})$$

Où C_0 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), C_{eq} ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), V (L), m (g), S_{BET} ($\text{nm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) et N_A (mol^{-1}) sont respectivement la concentration en Mo avant et après adsorption, le volume total, la masse, la surface spécifique et le nombre d'Avogadro.

2.2 Préparation par imprégnation à sec

L'ensemble des catalyseurs préparés par imprégnation à sec (IWI) peuvent être regroupés en trois familles distinctes : les catalyseurs supportés monométalliques à base de molybdène issu d'heptamolybdate d'ammonium (Mo/support), les catalyseurs supportés bimétalliques à base de molybdène et de cobalt issus respectivement d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt (CoMo/support) et les catalyseurs supportés bimétalliques à base de phosphomolybdates et d'hydroxyde de cobalt (CoMoP/support). La teneur en molybdène de ces familles se veut assez faible afin d'exacerber le rôle de la chimie de surface du support sur la spéciation du molybdène. Cette partie s'attache principalement à décrire les caractéristiques des solutions d'imprégnation et les teneurs obtenues en utilisant la procédure d'imprégnation à sec décrite dans la partie 1.1.3.

2.2.1 Préparation des catalyseurs Mo/support

Afin de préparer les catalyseurs contenant uniquement du molybdène à la surface, le précurseur utilisé est l'heptamolybdate d'ammonium ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, 99% pds, VWR). La teneur fixée pour ces catalyseurs correspond à une densité d'environ 2,5 at Mo.nm⁻², soit environ 7,7 % Mo (m/m). La concentration de la solution est alors de 1,2 mol(Mo).L⁻¹ et le pH naturel de 5,2 : l'heptamolybdate est l'anion majoritaire en solution dans ces conditions. Une fois l'imprégnation réalisée, les solides sont placés à température ambiante dans une enceinte saturée en vapeur d'eau pendant 16h (maturation) puis 6 heures dans une étuve à 120°C (séchage). Les teneurs en molybdène déterminées par FX sont résumées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Caractérisation FX de la teneur en molybdène des catalyseurs Mo/support et densité surfacique en molybdène (at/nm²)

Catalyseurs	% Mo (FX)	Densité Mo (at.nm ⁻²)
Mo/Al ₂ O ₃	7,85	2,6
Mo/P_Al ₂ O ₃	7,52	2,6
Mo/AcMalo_Al ₂ O ₃	7,65	2,5
Mo/TEG_Al ₂ O ₃	7,88	2,6

2.2.2 Préparation des catalyseurs CoMo/support

Les catalyseurs CoMo supportés sont préparés en utilisant de l'heptamolybdate d'ammonium et du nitrate de cobalt. Le rapport atomique Co/Mo a été fixé à 0,3 (valeur optimale selon les travaux de la littérature⁵), correspondant à 1,9 % pds CoO. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution dans l'eau et à température ambiante des quantités nécessaires de (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (99% pds, VWR) et de Co(NO₃)₂.6H₂O (poudre 99%, VWR). Cette solution de concentration en molybdène de 1,2 mol L⁻¹ et de 0,3 mol L⁻¹ en cobalt (pH 4,8) a été utilisée pour imprégner les différents supports. Après 16h de maturation dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau à température ambiante, le catalyseur a été séché à 120 °C pendant 6 heures. Les teneurs en molybdène et cobalt déterminées par FX sont résumées dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Caractérisations FX des teneurs en molybdène et cobalt (m/m) des catalyseurs CoMo/support, densité surfacique en molybdène (at.nm⁻²) et rapport atomique Co/Mo

Catalyseurs	% Mo (FX)	%Co (FX)	Densité Mo (at.nm ⁻²)	Co/Mo
CoMo/Al ₂ O ₃	7,98	1,52	2,6	0,3
CoMo/P_Al ₂ O ₃	7,44	1,46	2,6	0,3
CoMo/AcMalo_Al ₂ O ₃	7,83	1,5	2,7	0,3
CoMo/TEG_Al ₂ O ₃	7,3	1,37	2,4	0,3

2.2.3 Préparation des catalyseurs CoMoP/support

Les catalyseurs CoMoP supportés sont préparés en utilisant des précurseurs de phosphomolybdates et de cobalt généralement utilisés dans la préparation des catalyseurs industriels. La solution d'imprégnation consiste en un mélange de MoO₃ (99,9% pds, Lavollée S.A.) et Co(OH)₂ (79,3% pds CoO, Axens) dans de l'eau à température ambiante en respectant une concentration de Mo de 1,0 mol L⁻¹ et un ratio atomique Co/Mo de 0,3. Ensuite, l'acide phosphorique est ajouté au mélange afin d'obtenir un ratio molaire P/Mo égal à 0,25. Cette solution est alors placée sous agitation et reflux à 90°C pendant 2 h afin de complètement dissoudre les précurseurs et former les hétéropolyanions. Le pH final de cette solution est 2,8. L'imprégnation des supports est réalisée à température ambiante. Après maturation et séchage, les teneurs en molybdène, cobalt et phosphore ont été déterminées par FX (Tableau II-6).

Tableau II-6 : Caractérisations FX des teneurs (% m/m) en molybdène, cobalt et phosphore des catalyseurs CoMoP/support, densité surfacique en molybdène (at/nm²) et rapports atomiques Co/Mo et P/Mo

Catalyseurs	% Mo (FX)	%Co (FX)	%P (FX)	Densité Mo (at/nm ²)	Co/Mo	P/Mo
CoMoP/Al ₂ O ₃	6,28	1,15	0,47	2,1	0,30	0,23
CoMoP/P_Al ₂ O ₃	6,36	1,19	2,00	2,2	0,30	0,97
CoMoP/AcMalo_Al ₂ O ₃	6,53	1,19	0,51	2,2	0,30	0,24
CoMoP/TEG_Al ₂ O ₃	6,63	1,19	0,48	2,2	0,29	0,22
CoMoP/2TEG_Al ₂ O ₃	6,99	1,26	0,52	2,3	0,29	0,23

2.2.4 Désorption des catalyseurs

L'objectif des expériences de désorption des catalyseurs d'hydrotraitement est double. D'une part, elles permettent de quantifier l'impact de la modification de chimie de surface sur la dissolution du support alumine et, d'autre part, elles permettent de caractériser la force d'interaction précurseur-support. Les teneurs des catalyseurs désorbés sont évaluées par FX et résumées dans le Tableau II-7. En termes de nomenclature, l'ensemble des catalyseurs désorbés seront annotés d'un « d_ ». Par exemple, le catalyseur CoMo/Al₂O₃ après désorption sera désigné par d_CoMo/Al₂O₃.

Tableau II-7 : Caractérisations FX des teneurs (% m/m) en molybdène, cobalt et phosphore des catalyseurs Mo/support, CoMo/support et CoMoP/support, densité surfacique en molybdène (at/nm²) et rapports atomique Co/Mo et P/Mo

Catalyseurs	% Mo (FX)	%Co (FX)	%P (FX)	Densité Mo (at/nm ²)	Co/Mo	P/Mo
d_Mo/Al ₂ O ₃	5,56	-	-	1,8	-	-
d_Mo/P_Al ₂ O ₃	3,08	-	1,53	1,0	-	1,54
d_Mo/AcMalo_Al ₂ O ₃	3,35	-	-	1,4	-	-
d_Mo/TEG_Al ₂ O ₃	5,13	-	-	1,6	-	-
d_CoMo/Al ₂ O ₃	4,11	0,09	-	1,3	0,04	-
d_CoMo/P_Al ₂ O ₃	1,84	0,16	1,49	0,6	0,14	2,51
d_CoMo/AcMalo_Al ₂ O ₃	3,45	0,07	-	1,1	0,03	-
d_CoMo/TEG_Al ₂ O ₃	4,28	0,17	-	1,3	0,06	-
d_CoMoP/Al ₂ O ₃	4,03	0,06	0,6	1,3	0,02	0,46
d_CoMoP/P_Al ₂ O ₃	2,87	0,11	1,86	1,0	0,06	2,01
d_CoMoP/AcMalo_Al ₂ O ₃	3,78	0,05	0,54	1,2	0,02	0,44
d_CoMoP/TEG_Al ₂ O ₃	3,63	0,07	0,52	1,1	0,03	0,44
d_CoMoP/2TEG_Al ₂ O ₃	2,85	0,04	0,48	0,89	0,02	0,52

2.2.4.1 *Montage expérimental*

La désorption est réalisée à l'aide d'une circulation d'eau mQ à l'intérieur d'une colonne remplie de catalyseur. Cette colonne représentée Figure II-6 est composée de deux frittés de porosité P1 (100-160 µm) qui permettent de maintenir le lit de solide dans la colonne. Le bouchon de la colonne est rempli de billes de verre de diamètre 2 mm afin de limiter au maximum la présence de volume mort. Le remplissage de la colonne se fait de manière standardisée en utilisant un appareil permettant de mesurer la densité de remplissage tassé (DRT). Il se réalise en 4 versements du catalyseur au sein de la colonne suivie par un tassage de 400 coups et engage environ 4 grammes de catalyseur par expérience de désorption.

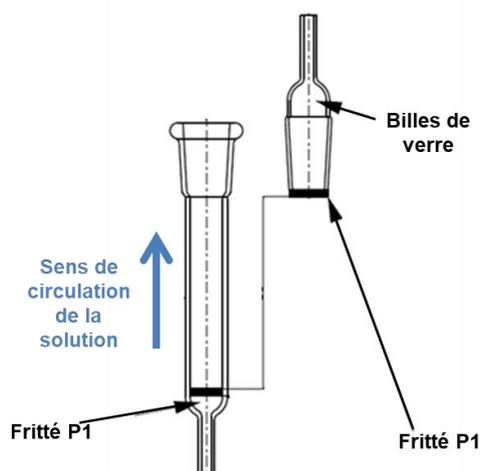


Figure II-6 : Schéma de principe de la colonne de désorption

Le montage avec colonne et circulation d'eau mQ fonctionne en mode « up-flow », la solution traverse le lit catalytique de bas en haut. Le débit de circulation de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ est régulé par une pompe péristaltique (Ismatec S.A.) qui est calibrée avant chaque expérience. L'hydrodynamique en régime piston au sein de la colonne a été vérifiée par des expériences alternant la circulation d'une solution de Na^+ et une de K^+ à travers une colonne remplie de carborundum (SiC), un solide inerte (Annexe B - Caractérisation de l'hydrodynamique de la colonne de désorption). A la sortie de la colonne, la solution de désorption est diluée à l'aide d'un débit d'eau mQ afin d'ajuster la concentration à la gamme d'étalonnage des différents éléments quantifiés par ICP-OES (cf. partie 2.3.1). Le facteur de dilution est fixé à 22 pour environ les 60 premières minutes de l'expérience puis le débit de la solution de dilution est arrêté. Dans les deux cas, la solution circule jusqu'à une cellule à débordement qui permet au préleveur automatique de l'ICP-OES de venir récupérer un échantillon pour analyse comme indiqué sur la Figure II-7.

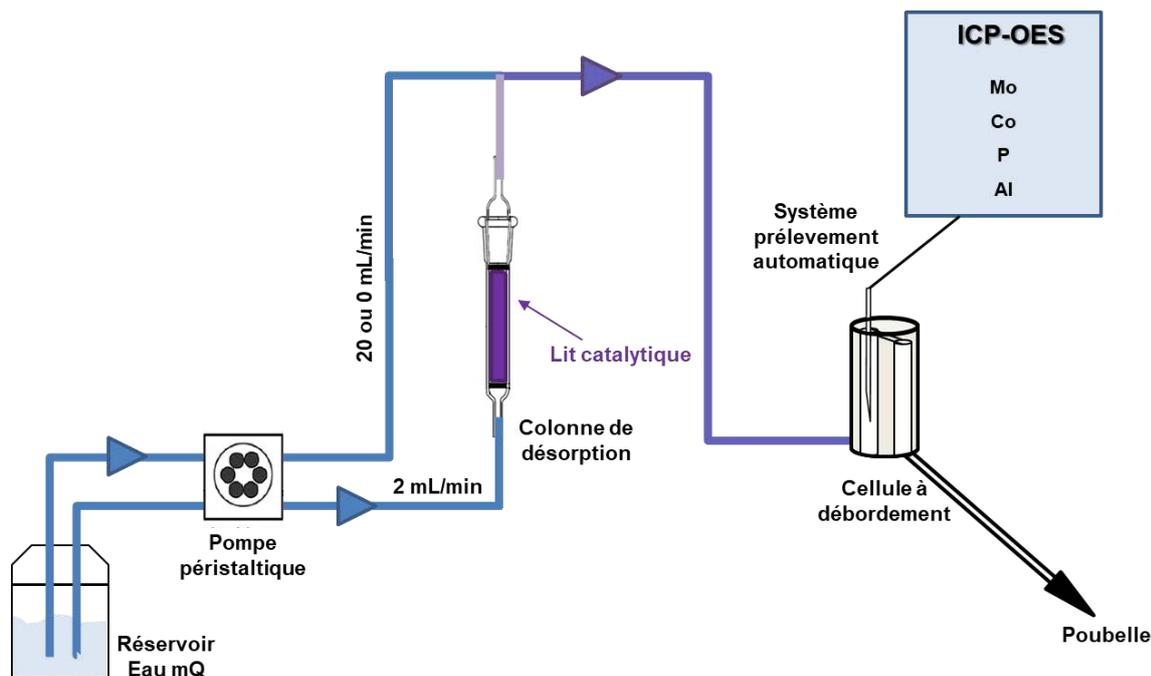


Figure II-7 : Montage expérimental utilisé pour les expériences de désorption

2.2.4.2 *Traitement des résultats*

L'ICP permet d'obtenir une courbe représentant l'évolution de la concentration des éléments désorbés en fonction du temps. Cette courbe présente une allure d'exponentielle décroissante avec un décrochage dû au temps de stabilisation nécessaire à la suite de l'arrêt de la dilution aux alentours de 60 minutes. Ces concentrations sont ensuite converties en masse d'élément désorbé en prenant en compte le facteur de dilution (Figure II-8, insert). L'objectif est d'avoir accès à l'évolution de la quantité désorbée au cours du temps ainsi qu'à la quantité totale désorbée sur l'ensemble de l'expérience.

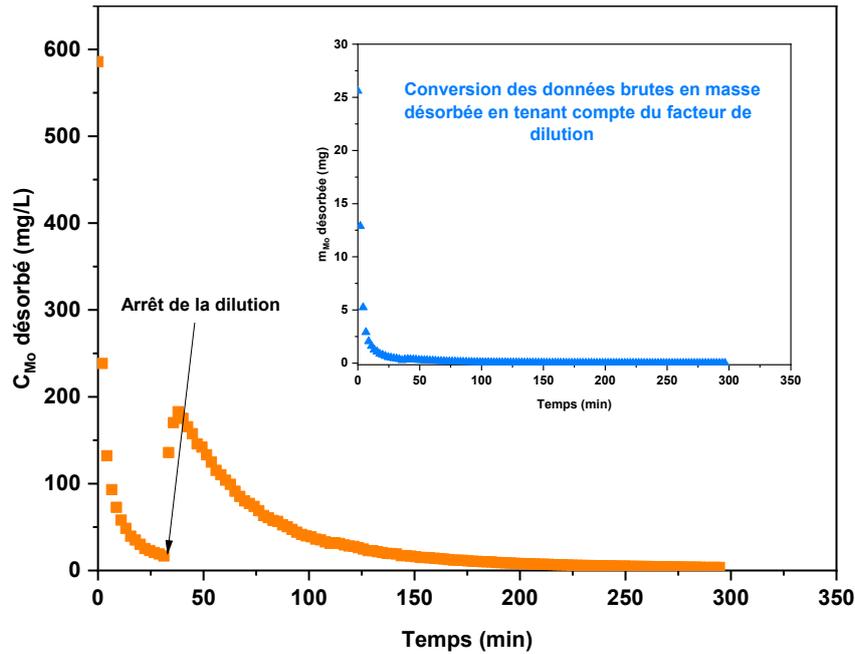


Figure II-8 : Exemple de conversion de données brutes avec prise en compte du facteur de dilution (insert) pour le catalyseur CoMoP_AcMalo/Al₂O₃

L'expérience est réalisée de telle manière que, dès la première goutte de solution traversant le lit de solide, des espèces sont désorbées car la colonne ne peut être préalablement immergée comme c'est le cas dans les expériences de perçage habituelles. En plus de la cinétique de désorption, l'intégration des courbes donne accès à la masse totale m_T de l'élément désorbé. Cependant, cette valeur dépend de deux paramètres clés qui sont m_0 , la masse désorbée à $t=0$ (dès la circulation de la solution de désorption) et t_1 qui correspond au temps auquel le premier échantillon est prélevé. Pour les déterminer, une méthode d'ajustement des courbes de désorption est développée.

Le paramètre t_1 est déterminé uniquement *via* la courbe de désorption du molybdène en ajustant les paramètres pour obtenir une masse totale désorbée égale à 5% près de la valeur déterminée par FX. Une fois déterminée, la valeur de t_1 est appliquée aux courbes de désorption des autres éléments désorbés analysés lors de la même prise d'échantillon. L'ajustement de la courbe de désorption représentant la masse désorbée à un instant t est quant à lui réalisé sur la courbe de désorption de chaque élément *via* une équation triple d'exponentielles décroissantes (équation II.6). Les paramètres ajustables sont t_1 et les couples A_a/t_a , A_b/t_b et A_c/t_c et permettent de déterminer m_0 . La Figure II-9 illustre un exemple d'ajustement de courbe.

$$\text{masse désorbée à un instant } t : m_t = A_a e^{-\frac{t}{t_a}} + A_b e^{-\frac{t}{t_b}} + A_c e^{-\frac{t}{t_c}} \quad (\text{équation II.6})$$

$$\text{masse désorbée à « } t=0 \text{ » : } m_0 = \sum_x A_x \quad (\text{équation II.7})$$

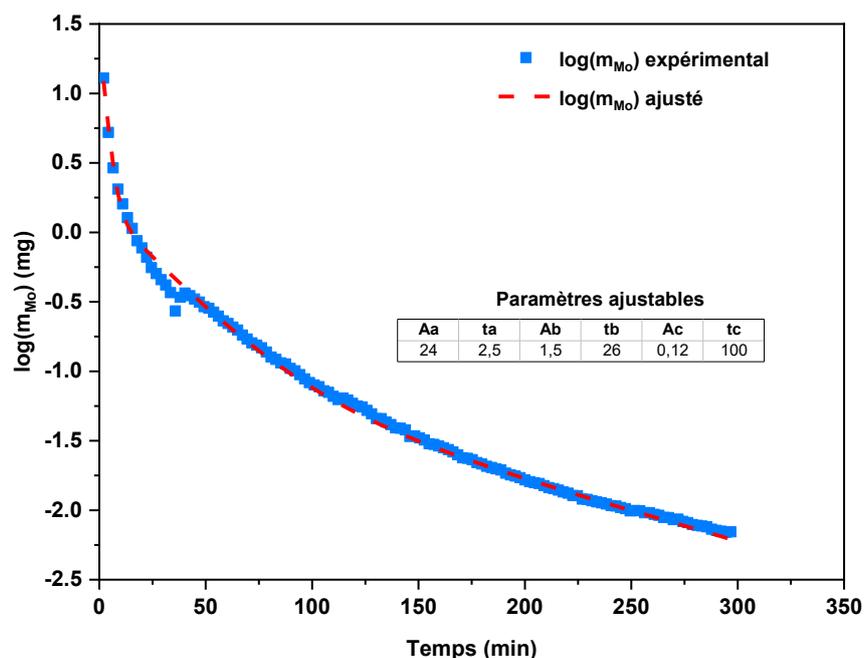


Figure II-9 : Exemple d'ajustement de la courbe $\log(m_{M_0})$ avec les paramètres de régression ajustables pour le catalyseur CoMoP_AcMalo/Al₂O₃

Une fois la valeur de m_0 déterminée, la quantité totale désorbée m_T pour chaque élément est déterminée par intégration de la courbe de désorption par la méthode dite des « trapèzes ». Deux manières sont alors utilisées pour présenter les résultats. Pour le molybdène, le cobalt et le phosphore, la teneur avant désorption est connue et le résultat de désorption est alors exprimé comme l'évolution du pourcentage d'élément désorbé en fonction du temps. En revanche, pour l'aluminium dissous, le résultat est présenté par l'évolution de la masse désorbée d'aluminium par gramme de catalyseur en fonction du temps. Ces deux visualisations sont illustrées sur la Figure II-10.

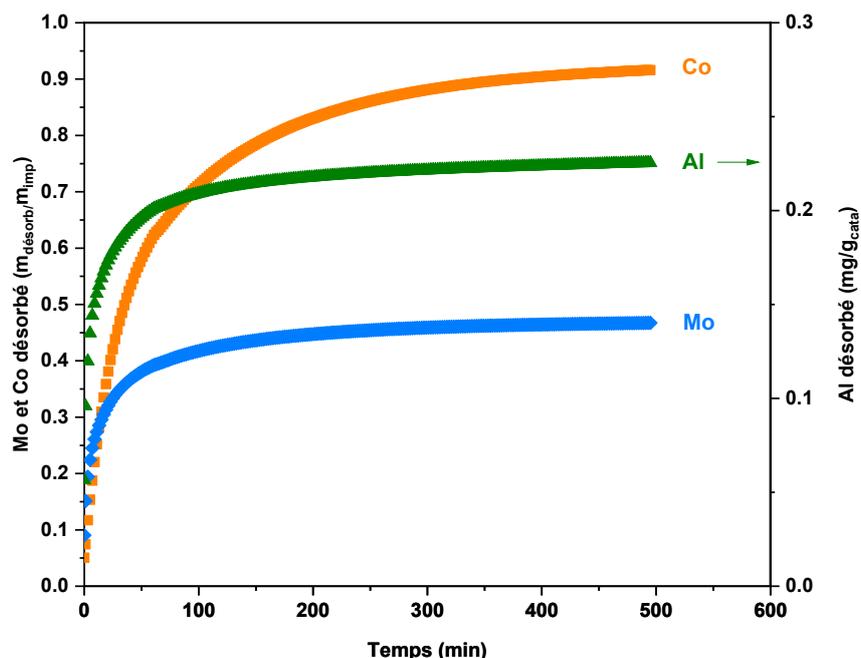


Figure II-10 : Exemple de résultats de désorption pour un catalyseur CoMo/Al₂O₃ exprimés en masse d'élément désorbé sur masse d'élément imprégné pour Mo et Co et en masse d'aluminium désorbé par gramme de catalyseur

2.3 Caractérisation des catalyseurs

2.3.1 Analyse élémentaire par ICP-OES

La technique ICP-OES a été utilisée pour l'analyse des éléments présents en solution lors de la désorption des catalyseurs mais aussi lors de la réalisation des isothermes d'adsorption pour quantifier le molybdène présent en solution. Le principe de cette technique est décrit dans l'Annexe C - Principe de l'analyse ICP-OES.

L'appareil utilisé pour quantifier le molybdène lors de la réalisation des isothermes d'adsorption est un Thermo Fischer Scientific iCAP série 6000. La quantification est réalisée en mode axial et permet d'avoir une détection de 0,1 mg.L⁻¹ pour le molybdène. Le logiciel associé permettant de traiter les données est Qtegra.

L'appareil utilisé lors des expériences de désorption est un spectromètre PlasmaQuant PQ9000 Elite d'Analytik jena. La quantification est réalisée en mode axial ce qui permet d'avoir une limite de détection de 0,1 mg.L⁻¹ pour la plupart des éléments. Le logiciel associé permettant de traiter les données est ASpect PQ.

2.3.1.1 Préparation des échantillons pour analyses ICP-OES

2.3.1.1.1 Solutions issues des isothermes d'adsorption

Les solutions récupérées après la réalisation des isothermes d'adsorption sont d'abord filtrées à 0,45 µm puis diluées dans une solution d'HNO₃ à 5%. L'objectif est d'acidifier la solution afin d'éviter la formation de précipité dans l'appareil et d'ajuster la concentration de la solution afin qu'elle soit contenue dans la gamme d'étalonnage préparée (0,5-75 ppm Mo). Les étalons sont préparés à partir de solutions standard mono-élément à teneur certifiée (1000 ppm, Fischer Scientific) par dilution dans une solution d'HNO₃ à 5% (m/m).

2.3.1.1.2 Solutions issues des désorptions

Pour les expériences de désorption, l'analyse est réalisée en ligne avec un prélèvement d'échantillons à intervalles de temps réguliers. Une dilution d'un facteur 5 interne à l'appareil est réalisée à l'aide d'une solution d'HNO₃ à 2% (m/m) avant analyse du prélèvement (échantillon ou étalon). Une gamme d'étalonnage multi-éléments est préparée à partir de solutions standard mono-élément à teneur certifiée (1000 ppm, PlasmaCAL) par dilution dans de l'eau distillée. Les solutions multi-éléments sont adaptées au type de catalyseur désorbé.

2.3.2 *Spectroscopie Raman*

La spectroscopie Raman est une technique de choix dans la caractérisation des espèces à base de molybdène car elle est très sensible aux vibrations d'élongations des liaisons terminales Mo-O et est donc la technique majoritairement utilisée pour caractériser les catalyseurs d'hydrotraitement avant activation. Cette technique permet, par exemple, la discrimination des différents polymolybdates ainsi que les hétéropolyanions en allant même dans certains cas jusqu'au degré de protonation. Le second avantage de cette technique est la possibilité d'analyser localement les solides afin de déterminer l'homogénéité de l'imprégnation et de la spéciation de surface. Les principes et la théorie de la spectroscopie Raman sont détaillés dans l'Annexe D - Spectroscopie Raman : Principes et Théorie.

L'ensemble des spectres présentés dans ces travaux (excepté ceux contenant du TEG) ont été enregistrés sur un spectromètre Raman In VIA Reflex Renishaw équipé d'un détecteur CCD. Un laser (Nd-YAG doublé en fréquence) de longueur d'onde 532 nm a été utilisé comme source excitatrice. Deux types d'acquisitions ont été réalisées, une acquisition « classique » qui correspond à une acquisition point par point et une acquisition en mode « streamline™ » afin de réaliser une cartographie.

Pour une acquisition classique, un objectif de grossissement x50 (longue focale) est utilisé et la taille du point focal est de l'ordre d'1 µm² sur quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. La puissance du laser est adaptée en fonction de la nature de l'échantillon : pour les solutions, la puissance n'excédait

pas 7,5 mW alors que pour les solides imprégnés cette valeur a été divisée par 10 afin d'éviter toute dégradation de surface. Le temps d'exposition est compris entre 10 et 300 secondes et le nombre d'accumulations entre 2 et 4.

Pour une acquisition en mode streamline™, selon l'étude en puissance et les caractéristiques du catalyseur, les conditions varient pour le temps d'exposition de 50 à 400 secondes et pour la puissance de laser de 3,75 ou 7,5 mW. L'objectif utilisé est de grossissement x20.

Dans les deux cas, le domaine spectral observé s'étend de 100 à 1300 cm^{-1} avec un réseau de 2400 traits/mm permettant d'obtenir une résolution spectrale de 0,5 cm^{-1} . Toutes les mesures ont été effectuées en conditions ambiantes.

Dans le cadre de la réalisation d'une cartographie, le prétraitement des spectres réalisé suit la chronologie suivante :

- Détourage de la zone d'analyse par création d'un masque (exclusion des zones saturées et ne correspondant pas à l'échantillon)
- Elimination des raies cosmiques (via l'outil Cosmic Ray Removal)
- Rognage des spectres sur la zone 190-1100 cm^{-1}
- Traitement automatique de la ligne de base avec les paramètres (polynôme d'ordre 3 et tolérance au bruit 1,50).

Pour les catalyseurs contenant du TEG à la surface, un phénomène important de fluorescence est observé et gêne l'acquisition du signal. Les spectres présentés dans ce travail ont donc été enregistrés sur un spectromètre Aramis (Horiba Jobin Yvon) permettant d'optimiser la confocalité afin de diminuer l'impact de la fluorescence sur le signal. Dix acquisitions ont été réalisées à l'intérieur d'un grain de concassé afin de sonder l'homogénéité de l'imprégnation. Pour une accumulation, le temps d'exposition est compris entre 240 et 600 secondes. Le traitement de la ligne de base est identique à celui utilisé pour les catalyseurs ne contenant pas de TEG.

3. Evaluation de la performance catalytique

Dans le cadre de ces travaux, l'unité microcat utilisée permet la mesure des activités et sélectivités des catalyseurs d'hydrotraitement pour la réaction d'HDS du 4-méthyldibenzothiophène (4-mDBT). Cette partie présente la réaction mise en œuvre, le dispositif expérimental et les conditions opératoires appliquées lors des tests catalytiques, l'analyse des effluents et enfin la méthodologie employée (calculs cinétiques) pour exploiter les résultats.

3.1 Présentation de la réaction modèle d'HDS du 4-mDBT

Le composé soufré modèle choisi pour ces travaux de thèse est le 4-méthylthiobenzothiofène (4-mDBT). Cette molécule est représentative des molécules soufrées réfractaires contenues dans les coupes gazeuses¹¹⁵⁻¹¹⁷ et présente une réactivité relativement équilibrée entre les voies DDS et HYD. Le schéma de transformation de la molécule illustrant ces deux voies est représenté Figure II-11. L'analyse des produits de transformation de ces molécules permet la comparaison des activités et des sélectivités DDS/HYD (non accessible sur test en charge réelle) des différents catalyseurs.

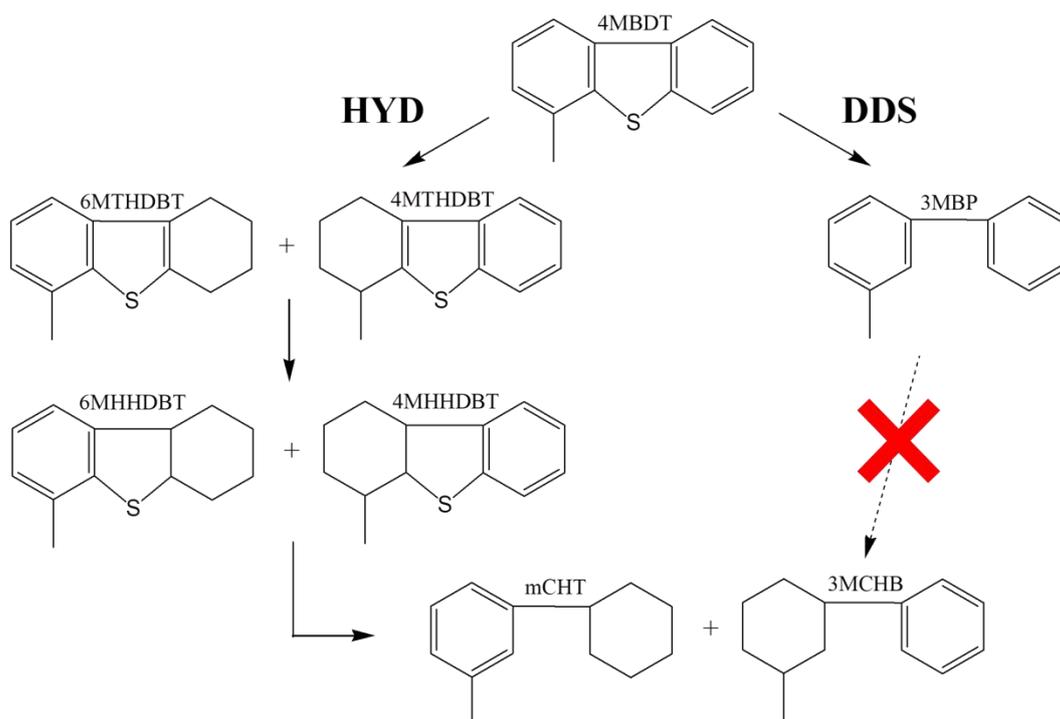


Figure II-11 : Schéma de transformation de la molécule 4-mDBT

Sur la Figure II-11, deux voies de transformation sont illustrées :

- Une voie dite « hydrogénante », notée « HYD » faisant intervenir des étapes d'hydrogénation d'un des deux cycles aromatiques suivie d'une rupture de la liaison C-S selon un mécanisme de type E₂ (formation du 3-méthylcyclohexylbenzene, MCHB et du méthylcyclohexyltoluène).
- Une voie dite de « désulfuration directe », notée « DDS » conduisant au composé désulfuré par rupture directe de la liaison C-S selon un mécanisme d'élimination E₂ (formation du 3-méthylbiphényle).

Afin de s'affranchir d'une potentielle interférence entre les voies HDS, il a été vérifié par ailleurs que l'hydrogénation du 3MBP en 3MCHB ou mCHT est négligeable dans les conditions du test HDS (croix rouge Figure II-11)

3.2 Description de l'unité de test

L'unité de test est une unité microcat dans laquelle sont réalisés la sulfuration du catalyseur et le test catalytique sur la charge contenant le 4-mDBT. Le réacteur à lit fixe est représenté Figure II-12. Le dispositif expérimental est composé de trois parties : un circuit d'alimentation en hydrogène et de charge liquide réactionnelle (ou de sulfuration), le réacteur et son système de chauffage et enfin, le circuit de prélèvement des échantillons. Le réacteur est un tube en acier inoxydable dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Longueur : 19,7 cm
- Diamètre extérieur : 1,4 cm
- Diamètre intérieur : 1,0 cm
- Pression d'essai : 30 bar

L'extrémité inférieure du réacteur est équipée d'un puits thermométrique permettant d'insérer une canne thermométrique permettant de mesurer la température exacte au sein du catalyseur. Le chauffage est assuré par trois coquilles chauffantes indépendantes. Sur chaque coquille est prévu un système de thermocouples permettant d'obtenir la température désirée à la surface du réacteur. Ce système permet de travailler à une température maximale de 450°C. L'alimentation en hydrogène et en azote haute pression (100 bar) est régulé au sein de l'unité par des débitmètres massiques Brooks (étalonnés pour fonctionner avec des débits compris entre 0 et 30 NL.h⁻¹ pour H₂ et 0-100 NL.h⁻¹ pour N₂).

Le catalyseur (volume chargé 1,23 cm³) est dilué dans 6,77 cm³ de carborundum (carbure de silicium, inerte, VWR) de granulométrie 500 µm pour maintenir un volume de lit catalytique constant de 8 cm³. Il a été vérifié que le réacteur est de type piston, c'est-à-dire que les critères suivants sont respectés : $D/d_p > 10$ et $L/d_p > 50$ où L est la hauteur du lit catalytique (L = 11 cm), D le diamètre de réacteur (D = 10 mm) et d_p le diamètre des particules (compris entre 400 et 800 µm).

Le lit catalytique repose entre deux lits de garde constitué de 4 cm³ de carborundum chacun permettant la dispersion de la charge et l'ajustement du lit catalytique à hauteur de la canne thermométrique (Figure II-12). Un joint VCR est placé en tête du réacteur entre le premier lit de garde et le raccord.

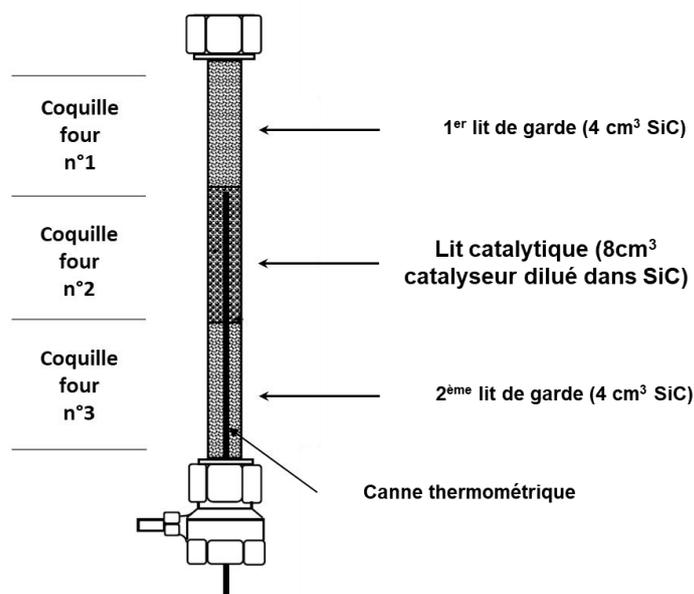


Figure II-12 : vue en coupe du réacteur chargé

Les charges réactionnelles et de sulfuration sont stockées dans des bouteilles réservoirs (pots de charge) de 2 litres. Les charges sont injectées dans le réacteur à l'aide de pompes HPLC respectivement Jasco® et Knauer® ($0-10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) permettant de travailler sous de hautes pressions. Les deux pompes fonctionnent à débit constant et en recirculation vers le pot de charge. Les débits liquides sont régulés par deux Quantim®. Un déverseur placé en amont du Quantim® permet de maintenir la charge à une pression légèrement supérieure (4-5 bar) à la pression d'utilisation de l'unité, ce qui crée une différence de pression entre l'amont et l'aval du Quantim® et permet son fonctionnement. Les gaz de dilution haute pression sont ensuite mélangés avec le liquide et le mélange traverse le réacteur en lit fixe du haut vers le bas (down-flow).

La régulation de la pression se fait au moyen d'une vanne Kammer (vanne de régulation de microdébit) située en sortie de réacteur. Cette vanne est pilotée automatiquement par le programme de test lancé en amont du test. Elle est constituée d'un pointeau qui laisse plus ou moins passer les gaz selon la consigne demandée et l'information donnée par un capteur situé en amont du réacteur.

A la sortie du réacteur, l'effluent est dilué avec de l'azote HP pour permettre un meilleur écoulement. Les effluents sont ensuite détendus à l'aide de la vanne Kammer jusqu'à la pression atmosphérique et circulent jusqu'à un séparateur liquide/gaz. Les recettes sont récupérées dans des flacons positionnés sur un passeur automatisé possédant 21 positions et sont par la suite analysés sur un GC déporté.

3.3 Conditions opératoires

Les tests d'HDS du 4-mDBT sont effectués à une pression de 30 bar qui correspond à la plage de pression généralement utilisée pour l'HDS de gasoil. Le rapport d'entrée H_2/HC est fixé à 240 NL/L.

La charge de test se compose de 1% (m/m) de 4-mDBT (96 % pds, Sigma Aldrich), 1,2% (m/m) de DMDS (96% pds, Sigma Aldrich), 1% n-C12 (99% pds, Sigma Aldrich) dans 96,8% d'o-xylène (99 % pds, Alfa Aesar). La présence de DMDS dans la charge de test permet de maintenir une pression partielle d'H₂S représentative de celle présente dans le procédé HDS en raffinerie. L'ajout de dodécane dans la charge s'explique par son rôle d'étalon interne dans les analyses GC.

Avant de débiter chaque nouveau test, l'absence de fuite et l'étanchéité du montage sont vérifiées en amont d'une étape de mouillage. Cette étape de mouillage du catalyseur est réalisée à température ambiante et sous pression par la charge de sulfuration. Le catalyseur est sulfuré à l'aide de cette charge composée de 3% (m/m) de diméthylsulfure (DMDS) dans de l'o-xylène, à la pression du test, 30 bar, à 350°C pendant 2 heures à un rapport H₂/charge de 240 NL/L pour une VVH de 26 h⁻¹. Après la sulfuration, la température est diminuée à la température du test et la charge de test est injectée au sein du réacteur.

L'objectif de ces conditions opératoires est d'encadrer une conversion de 25% car une trop haute conversion génère des produits secondaires issus des deux voies HYD et DDS, ce qui rend difficile la comparaison des sélectivités entre catalyseurs. Trois paliers de température sont donc appliqués par test. A cela s'ajoute un quatrième palier à une température identique à celle du premier afin de quantifier la désactivation potentielle des catalyseurs. Chaque palier dure 7 heures comprenant une période de stabilisation des conditions de 4 heures et une période de prélèvement d'échantillons toutes les heures après cette dernière : quatre recettes sont donc prélevées par température. Enfin, le test se déroule à une température d'au moins 280°C à 30 bars : dans ces conditions, le milieu réactionnel est totalement en phase gazeuse. Le profil de température utilisé lors du test est présenté Figure II-13.

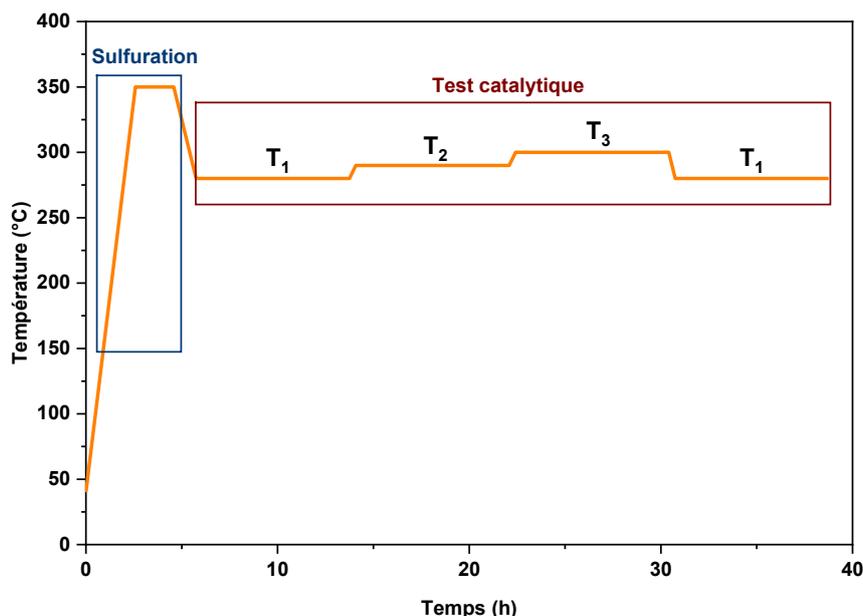


Figure II-13 : Profil de température utilisé lors de la sulfuration du catalyseur et test catalytique

Deux protocoles de tests sont utilisés pour s'adapter à l'activité des catalyseurs. Pour les catalyseurs préparés par imprégnation, la VVH est fixée à $22,2 \text{ h}^{-1}$ et les températures sont fonction de la formulation du catalyseur comme présenté dans le Tableau II-8. Les catalyseurs issus du protocole de désorption possèdent une teneur en molybdène plus faible et sont par conséquent moins actifs à iso-volume, la VVH est donc diminuée à $11,1 \text{ h}^{-1}$ et les températures sont adaptées pour encadrer autant que possible une conversion de 25%.

Tableau II-8 : Conditions opératoires du test HDS du 4-mDBT en fonction du catalyseur testé

Formulation	Imprégnés			Désorbés		
	Mo Supportés	CoMo Supportés	CoMoP Supportés	d_Mo Supportés	d_CoMo Supportés	d_CoMoP Supportés
VVH (h^{-1})	22.2			11.1		
T ₁	310	280	280	310	310	300
T ₂	330	290	290	330	330	310
T ₃	350	300	300	350	350	320
Pression	30 bar					
H ₂ /HC	240 NL/L					
Volume de catalyseur	1,226 cc					

3.4 Spéciation des effluents par GC-MS

Les effluents liquides sont récupérés sur l'échantillonneur automatique puis analysés sur un chromatographe en phase gaz Thermo Trace 1300 équipé d'un détecteur FID et d'un passeur automatique d'échantillons. Les conditions opératoires de la méthode GC utilisée sont récapitulées dans le Tableau II-9.

Tableau II-9 : Conditions opératoires de la méthode GC utilisée pour analyser les effluents liquides issus du test HDS du 4-mDBT

Colonne Pona	L : 50 m	D : 0,2mm	E : 0,5 µm
	Rampe (°C/min)	Température (°C)	Durée totale
Four		40	
	2	280	120
	Température		300°C
Détecteur	H ₂		35 mL/min
	Air		400 mL/min
	Gaz d'appoint		30 mL/min
	Température		280°C
Injecteur split	Gaz vecteur		He
	Pression constante		26,107 psi
	Split ratio		100 : 1

Des analyses GC/MS ont été effectuées afin d'identifier les produits de transformation du 4-mDBT, la plupart étant à l'état de traces. La table GC utilisée contient 124 produits identifiés. Les principaux produits issus de la voie HYD sont le 4-méthyltétrahydrodibenzothiophène (4MTHDBT), le 6-méthyltétrahydrodibenzothiophène (6MTHDBT), le m-cyclohexyltoluène (mCHT) et le 3-méthylcyclohexylbenzène (3MCHB). Pour la voie DDS, le principal produit obtenu est le 3-méthylbiphényle (3-MBP). Parmi les produits détectés à l'état de traces, plusieurs isomères du tétraméthylcyclohexylbenzène, méthylcyclohexylbenzène ou méthylbicyclohexyle sont considérés comme issus de la voie HYD et plusieurs isomères du tétraméthylbiphényle, diméthylbiphényle, diéthylbiphényle ou méthylbiphényle sont considérés comme issus de la voie DDS. Enfin, d'autres composés plus légers, issus de la rupture de liaisons C-C peuvent également être présents et sont également comptabilisés dans l'activité globale d'HDS (équation II.8). Concernant les aspects quantitatifs, seuls les produits suivants ont des coefficients de réponse (RF) mesurés car commerciaux : l'o-xylène (solvant), le dodécane (étalon interne), le 3-méthylbiphényle (produit de la voie DDS) et le 4-mDBT (réactif). Pour tous les autres produits, les RF ont été établis à l'aide du modèle de Saint-

Laumer^{118,119}. Même si la précision sur les RF obtenue est non connue, ceux-ci peuvent être considérés comme relativement fiables car les bilans matières sont proches de 100%.

3.5 Expression des résultats (calcul cinétique et comparaison des performances)

3.5.1 Conversion

Les méthodes de calculs de l'activité et la sélectivité du catalyseur sont présentées ci-dessous. Le DMDS de la charge se décompose en méthane et H₂S, deux produits non détectés par le GC, chaque chromatogramme est donc normalisé par rapport au dodécane qui, inerte pendant la réaction, joue le rôle d'étalon interne.

L'HDS ou la conversion du 4-mDBT s'exprime de la manière suivante :

$$X = \frac{\sum \%pds \text{ Produits issus de la conversion du 4MDBT}}{\sum (\%pds \text{ Produits issus de la conversion du 4MDBT} + \%pds \text{ 4MDBT restant})} \quad (\text{équation II.8})$$

3.5.2 Sélectivité

La sélectivité s'exprime par le rapport du rendement des produits d'une voie de désulfuration sur la conversion du 4-mDBT.

3.5.2.1 Voie Hydrogénante (HYD)

La première étape consiste au calcul du rendement de la voie de désulfuration hydrogénante HYD :

$$Rdt \text{ HYD} = \frac{\sum \%pds \text{ Produits issus de la voie HYD}}{\sum (\%pds \text{ Produits issus de la conversion du 4MDBT} + \%pds \text{ 4MDBT restant})} \quad (\text{équation II.9})$$

La sélectivité est ensuite exprimée par :

$$\text{Sélectivité HYD}(\%) = \frac{Rdt \text{ HYD}}{\text{Conversion } X} \times 100 \quad (\text{équation II.10})$$

3.5.2.2 Voie de Désulfuration Directe (DDS)

De manière analogue, la première étape consiste au calcul du rendement de la voie de désulfuration directe DDS :

$$Rdt \text{ DDS} = \frac{\sum \%pds \text{ Produits issus de la voie DDS}}{\sum (\%pds \text{ Produits issus de la conversion du 4MDBT} + \%pds \text{ 4MDBT restant})} \quad (\text{équation II.10})$$

La sélectivité est ensuite exprimée par :

$$\text{Sélectivité DDS}(\%) = \frac{\text{Rdt DDS}}{\text{Conversion } X} \times 100 \text{ (équation II.11)}$$

La sélectivité du catalyseur sera exprimée comme le rapport des sélectivités de ces deux voies, soit :

$$\frac{\text{DDS}}{\text{HYD}} = \frac{\text{Sélectivité DDS}}{\text{Sélectivité HYD}} \text{ (équation II.12)}$$

3.5.3 Exploitation cinétique

L'exploitation cinétique présentée ici se concentre sur la détermination des paramètres cinétiques (k_0 et E_A) nécessaires pour la comparaison des performances catalytiques à iso-conditions. Le modèle cinétique de la réaction d'HDS du 4-mDBT est d'ordre 1. Le calcul du facteur pré-exponentiel k_0 et de l'énergie d'activation E_A de la réaction se base sur la loi d'Arrhénius. Ainsi, la vitesse de disparition du 4-mDBT se traduit par l'équation II.13 :

$$\frac{-dC}{dt} = kC^n \text{ (équation II.13)}$$

Avec C , la concentration (mol.L^{-1}) du réactif (4-mDBT) au temps de séjour t , t le temps de séjour (h), k la constante de vitesse de la réaction (h^{-1}) et n , l'ordre de la réaction, ici 1.

Après intégration de l'équation entre le temps $t=0$ (début de la réaction) et le temps t , l'équation II.13 devient l'équation II.14 avec la VVH égale à l'inverse du temps de séjour ($\text{VVH} = 1/t$) :

$$k = \text{VVH} \times \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) \text{ (équation II.14)}$$

D'après la loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 \times e^{\frac{-E_A}{RT}} = \text{VVH} \times \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \text{ (équation II.15)}$$

Avec

C = concentration du réactif au temps de séjour t (ppm ou %)

C_0 = concentration initiale du réactif (ppm ou %)

X = conversion = $(C_0 - C)/C_0$ (%)

VVH = vitesse volumique horaire (h^{-1})

k_0 = facteur pré-exponentiel (constante de vitesse indépendante de la température)

E_A = énergie d'activation de la réaction (J.mol^{-1})

T = température (K)

R = constante universelle des gaz parfaits = 8,314 J/K/mol

Après linéarisation, l'équation II.15 devient :

$$\ln\left(VVH \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{RT} \quad (\text{équation II.16})$$

le tracé de $\ln\left(VVH \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right) \ln(k_0)$ en fonction de $\frac{1}{RT}$ permet donc d'accéder aux valeurs de k_0 et E_A , avec :

- $\ln(k_0)$ = ordonnée à l'origine de la droite
- E_A = pente de la droite

3.5.4 Comparaison des performances catalytiques

La comparaison des performances catalytiques se fait généralement à iso-conversion (autour de 25%) dans des conditions opératoires équivalentes (iso-VVH). Or, dans le cadre des travaux réalisés, différentes familles de catalyseurs (Mo, CoMo et CoMoP) ont été testées avec des réactivités parfois très différentes (liées à la présence du promoteur ou à la teneur globale en métaux). Par conséquent, le choix a été fait de comparer les constantes de vitesse de réaction normalisées par la teneur en molybdène présent sur le catalyseur (équation II.17) à trois températures définies (280, 290 et 300°C) comme illustré par la Figure II-14. Lorsque des températures supérieures à 300°C ont été utilisées pour le test, les paramètres cinétiques (E_A et k_0) sont déterminés à l'aide de l'équation II.16 et la conversion est recalculée à chaque température (280, 290 et 300°C) afin de comparer l'ensemble des formulations.

$$k_T^{Mo} = \frac{k}{n_{Mo}} = \frac{VVH \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)}{n_{Mo}} \quad (\text{équation II.17})$$

Avec :

k_T^{Mo} : constante de vitesse à la température T normalisée par la teneur en Mo

k : constante de vitesse de la réaction

n_{Mo} : nombre de mol de Mo engagée dans le test catalytique

VVH : vitesse volumique horaire (h^{-1})

X : Conversion

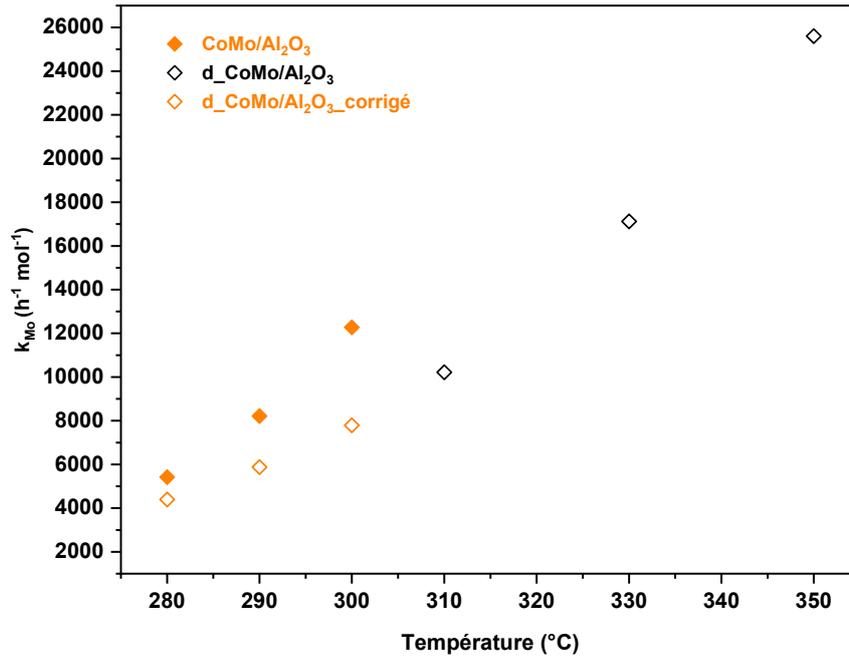


Figure II-14 : Exemple de retraitement des données aux mêmes températures (280, 290, 300 °C) pour comparer un catalyseur CoMo/Al₂O₃ imprégné et désorbé

De la même manière, il est possible de calculer des constantes de vitesse normalisées par voie de désulfuration. Pour la voie HYD :

$$k_T^{Mo}(HYD) = \frac{k}{n_{Mo}} = \frac{VVH \ln\left(\frac{1}{1-Rdt_{HYD}}\right)}{n_{Mo}} \quad (\text{équation II.18})$$

Et pour la voie DDS :

$$k_T^{Mo}(DDS) = \frac{k}{n_{Mo}} = \frac{VVH \ln\left(\frac{1}{1-Rdt_{DDS}}\right)}{n_{Mo}} \quad (\text{équation II.19})$$

Chapitre III - Modification de la chimie de surface de l'alumine par le phosphore

Ce chapitre décrit la modification de l'alumine gamma par le phosphore *via* l'adsorption des ions dihydrogénophosphate. L'impact de la teneur en phosphore sur la modification de la chimie de surface est d'abord étudié à l'aide d'une approche multi-techniques basée sur la spectroscopie infrarouge et des mesures de zétamétrie. Les objectifs sont de déterminer la valeur correspondant à une monocouche d'agent modificateur et de caractériser les espèces de surface formées (géométrie, sites d'adsorption, charge). La spectroscopie infrarouge est employée pour caractériser l'interface solide/liquide lors de l'imprégnation et la chimie de surface des solides séchés pré-imprégnés à différentes teneurs en phosphore (modes et sites d'adsorption). Sur la base des mesures du potentiel de surface par zétamétrie, un modèle de complexation utilisant le logiciel PHREEQC est proposé, décrivant la denticité du complexe, son état de protonation et les sites d'adsorption à la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1. Impact de la teneur en phosphore sur la chimie de surface de l'alumine

Dans la suite du texte, le terme phosphate sera utilisé pour décrire l'ensemble des espèces relatives au phosphore sauf précision contraire.

1.1 Etude de l'adsorption à l'interface solide/liquide

La technique d'ATR-IR *in situ* a été utilisée pour suivre l'adsorption des phosphates à pH 4. Elle renseigne sur le mode d'adsorption et sur la géométrie du (des) complexe(s) adsorbé(s). Les spectres correspondant à une augmentation par palier de concentration en phosphate sont comparés au spectre de l'espèce dihydrogénophosphate en solution dans la Figure III-1.

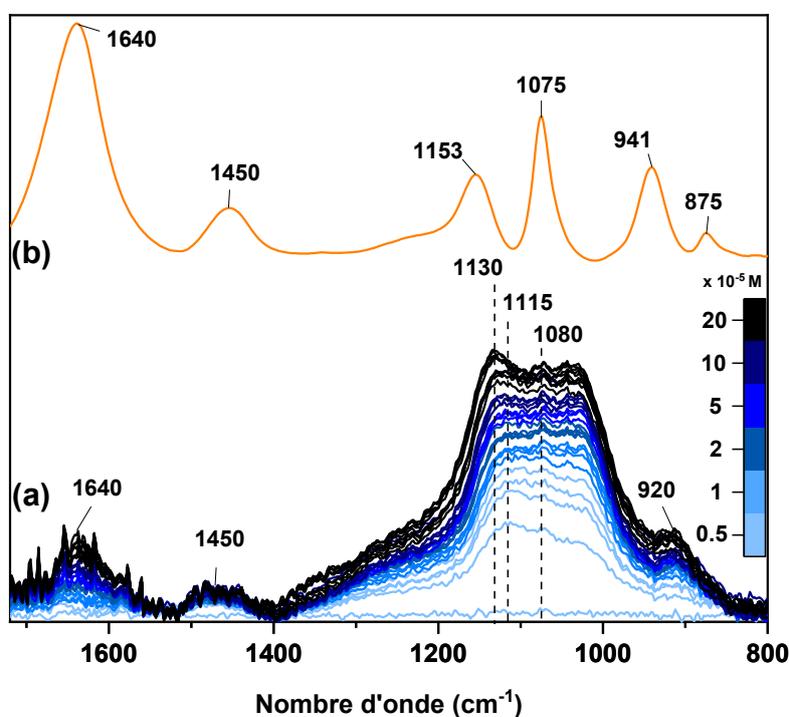


Figure III-1 : (a) Spectres ATR-FTIR de l'adsorption des phosphates sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à pH 4 pour des concentrations variant de $0,5 \cdot 10^{-5}$ à $20 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ et (b) spectre ATR-FTIR d'une solution de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,1 mol.L $^{-1}$ à pH 4

Sur la gamme de concentrations étudiées, le signal du phosphate adsorbé présente une large bande entre 950-1200 cm^{-1} ainsi qu'un petit épaulement à 920 cm^{-1} . Le changement radical de l'allure du spectre IR entre l'espèce en solution et celle adsorbée suggère une forte interaction entre l'adsorbat et le support par formation d'un complexe de sphère interne^{70,80}. L'allure de la bande reste la même mais celle-ci devient de plus en plus large avec l'augmentation de la concentration. Le maximum d'intensité, autour de 1115 cm^{-1} pour la plus faible concentration, se décale vers 1130 cm^{-1} pour les plus hautes

concentrations. Ce décalage et l'apparition d'une contribution à 1080 cm^{-1} peuvent être attribués à la formation d'un précipité d' AlPO_4 de surface^{70,80} par réaction entre les hydroxyles des phosphates adsorbés et les phosphates en solution, intervenant après saturation de la surface par une monocouche de phosphate. L'augmentation de l'aire de la bande entre 850 et 1400 cm^{-1} confirme une adsorption continue de phosphates (Figure III-2).

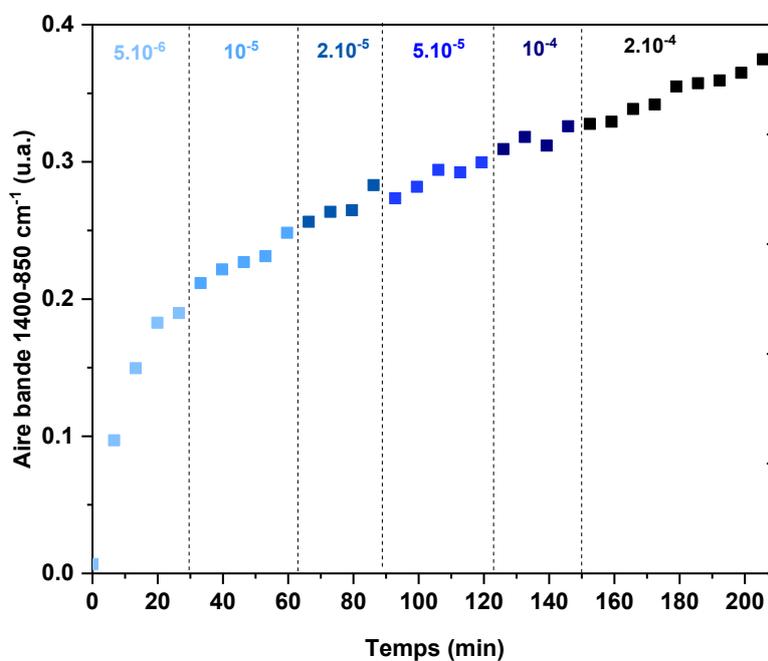


Figure III-2 : Variation de l'aire sous la bande $1400\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ pour différentes concentrations de phosphate en solution de 5.10^{-6} à $2.10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ en fonction de la durée de l'expérience in situ (pH 4)

La croissance de l'aire de la bande (Figure III-2) indique une adsorption dès les plus faibles concentrations en phosphate. Cette adsorption est favorisée par des charges opposées entre l'anion hydrogénophosphate et la surface de l'alumine chargée positivement à pH 4. La cinétique d'adsorption est très rapide pour les faibles concentrations, ce qui est cohérent avec la formation de complexes de surface¹²⁰.

Cette courbe permet également de montrer l'absence de saturation lors de la sorption des phosphates sur la gamme de concentration considérée. Pour chaque concentration étudiée, la stabilisation n'est jamais atteinte en 30 minutes ou plus d'adsorption. Ce phénomène peut s'expliquer par une absence de stabilisation due à un temps trop court d'équilibre (cinétique). Cependant, la dernière concentration, équilibrée pendant le double de temps (60 minutes), ne permet toujours pas d'observer une stabilisation. Cette observation est en accord avec les exemples tirés de la littérature concernant une absence de stabilisation même après plusieurs heures d'adsorption⁷⁰. Ce comportement soutient la formation de polyphosphates¹²¹ ou bien d'une phase amorphe AlPO_4 .

Pour conclure, l'imprégnation en excès suivie par ATR-FTIR *in situ* permet de mettre en évidence deux phénomènes se produisant lors de l'adsorption des phosphates : une rapide complexation de surface suivie d'une précipitation plus lente. Cependant, l'adsorption continue des phosphates rend difficile la maîtrise de la teneur, nécessaire à la fois dans la détermination de la géométrie des complexes de surface, et dans l'étude de la chimie de surface du support. Pour cette raison, le contrôle de la teneur en phosphore à la surface est réalisé à l'aide d'imprégnation à sec impliquant une étape de séchage. La Figure III-3 représente le spectre ATR du solide imprégné à sec à une teneur de $1,8 \text{ at.nm}^{-2}$ comparé au spectre ATR d'adsorption *in situ*.

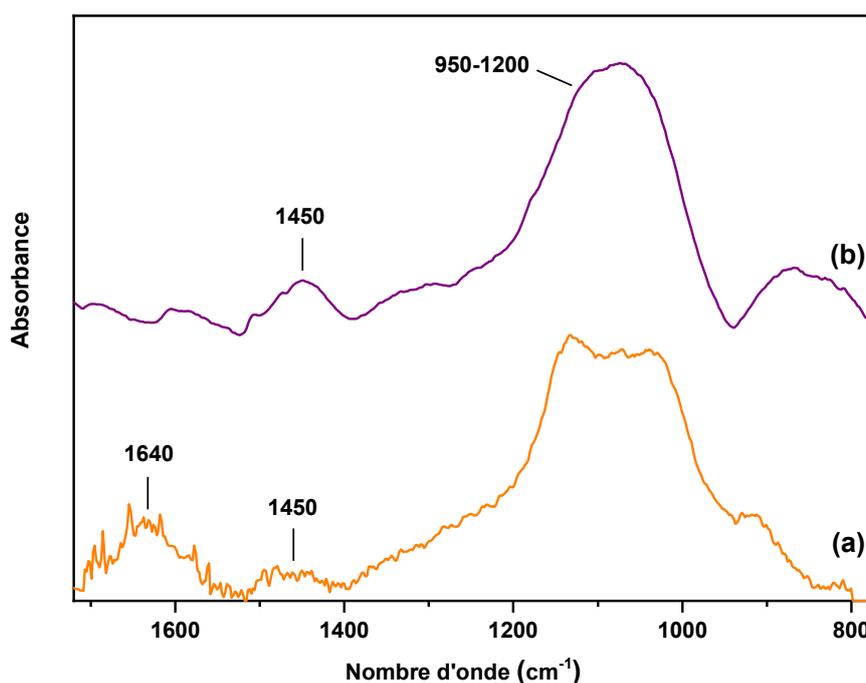


Figure III-3 : (a) Spectre infrarouge ATR *in situ* de H_2PO_4^- à 10^{-3} M en contact avec $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à pH 4, avec comme spectre de référence un dépôt de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur le cristal et (b) H_2PO_4^- adsorbé sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à une teneur de $1,8 \text{ at.nm}^{-2}$ et séché 6 h à 120°C soustrait par le spectre de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La bande large entre 950 et 1200 cm^{-1} observée pendant l'imprégnation à l'interface solide/solution (Figure III-3a) est conservée après séchage (Figure III-3b). De plus, nous n'observons pas de grande évolution de sa forme générale, ce qui montre que l'évaporation du solvant n'induit pas de fortes modifications sur l'espèce adsorbée. Ce comportement traduit la présence d'un complexe relativement stable dès l'étape d'imprégnation qui peut être lié à un mode d'adsorption multidenté et/ou à un site d'adsorption fort. Cependant, le séchage peut également modifier la dentation des complexes observés à l'interface. Li *et al.*¹²² ont montré un léger changement du mode de dentation du complexe de phosphate à la surface de l'alumine, le complexe monodentate observé à l'interface formant un bidentate après séchage. Ce faible impact de l'étape de séchage sera discuté plus loin dans le chapitre (partie 2.2).

1.2 Caractérisation de la spéciation de surface par spectroscopie IR

Dans ce paragraphe, la spectroscopie infrarouge est utilisée comme principale technique de caractérisation des solides séchés préparés à différentes teneurs en phosphore (Tableau III-1). Elle est utile pour obtenir des informations sur la spéciation de surface (ATR-FTIR) ainsi que sur les sites responsables de l'adsorption des phosphates (FTIR). La teneur en phosphore des solides préparés par imprégnation à sec a été déterminée par FX et est reportée Tableau III-1 avec la surface spécifique des solides déterminée par physisorption d'azote.

Tableau III-1 : Teneur(s) visée(s) pour la modification du support au phosphore et teneurs en phosphore mesurées par FX

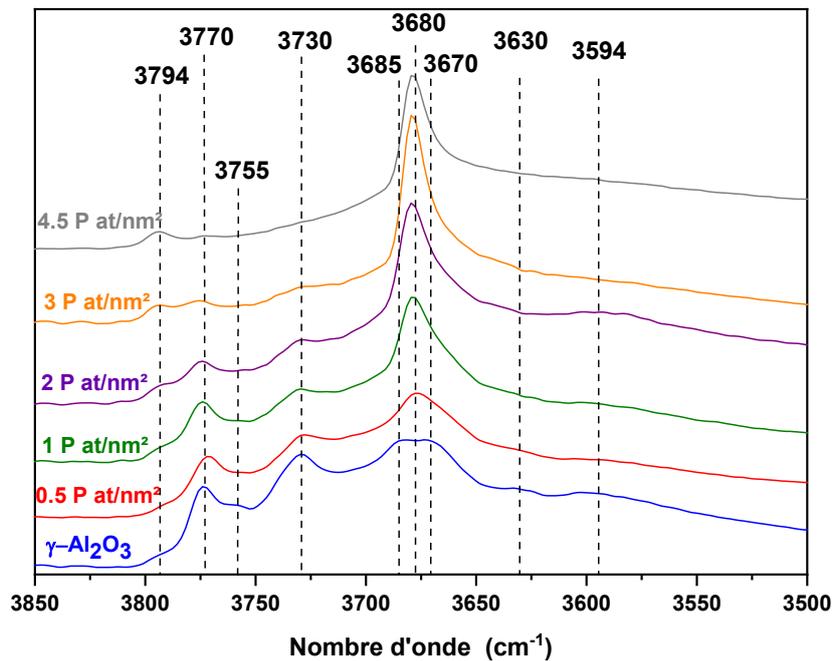
Nom du solide	Al ₂ O ₃	0,5 at/nm ²	1 at/nm ²	1,3 at/nm ²	1,8 at/nm ²	3 at/nm ²	4,5 at/nm ²
Teneur en P déterminée par FX (at/nm ²)	0,0	0,4	1,1	1,3	1,6	2,9	4,6
S _{BET} (m ² /g)	209	-	206	-	197	-	174

La nature des hydroxyles de surface responsables de l'adsorption des phosphates peut être sondée par infrarouge à transmission (FTIR). Dans un premier temps, les spectres des échantillons séchés ont été enregistrés après une activation à température ambiante sous vide ($< 10^{-5}$ mbar) afin d'éliminer uniquement l'eau physisorbée. Ce traitement permet de rendre visibles les vibrations des groupes hydroxyles de surface sans modifier leur spéciation. Cependant, les liaisons hydrogène des groupes hydroxyles avec l'eau résiduelle conduit à des bandes larges et mal résolues (Annexe E - Spectres FTIR des solides alumine imprégnée par différentes teneurs de phosphore activés à température ambiante). Par conséquent, les spectres ont également été enregistrés après activation à 450°C (Figure III-4) sous vide ($< 10^{-5}$ mbar) permettant l'obtention de bandes nettement plus marquées.

Les spectres présentent jusqu'à neuf bandes à 3794, 3770, ~3755, 3730, 3685, 3680, 3670, 3630 et 3594 cm⁻¹, et la plupart d'entre elles peuvent être attribuées aux groupes OH de surface issus du modèle de Digne *et al.*⁴⁷ (Tableau III-2).

Tableau III-2 : Vue d'ensemble de l'attribution des bandes hydroxyles des spectres FTIR. μ_1 : OH terminal et μ_2 : OH pontant^{43,47}

Site	Surface	ν_{cal}^{43} (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})
μ_1 -Al _{IV} -OH	(110)	3842	3794
μ_1 -Al _{VI} -OH	(100)	3777	3770
μ_3 -Al _{VI} -OH	(111)	3752	3755
μ_1 -Al _V -OH	(110)	3736	3730
μ_2 -Al _V -OH	(110)	3707	3690
P-OH	/	/	3680
μ_2 -Al _V -OH	(111)	3690	3670
μ_2 -Al _{VI} -OH	(110)	3641	3630
μ_3 -Al _{VI} -OH or réseau de liaisons hydrogène	(100)	3589	3580

Figure III-4 : Spectres FT-IR en transmission des échantillons de γ -Al₂O₃ avant et après sorption du phosphate après activation à 450°C sous vide (10^{-5} mbar), région des hydroxyles

Les bandes à 3770, ~3755 et 3730 cm^{-1} sont respectivement attribuées à $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ (100), $\mu_3\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ (111), $\mu_1\text{-Al}_{\text{V}}\text{-OH}$ (110). L'intensité de toutes ces bandes diminue avec l'augmentation de la teneur en phosphore (voir également les spectres soustraits du support seul, Figure III-5) et les hydroxyles correspondants semblent donc être consommés par l'adsorption des phosphates. Il est important de noter ici que l'évolution de ces bandes en fonction de la teneur en phosphore est identique à celle observée sur les solides activés à température ambiante.

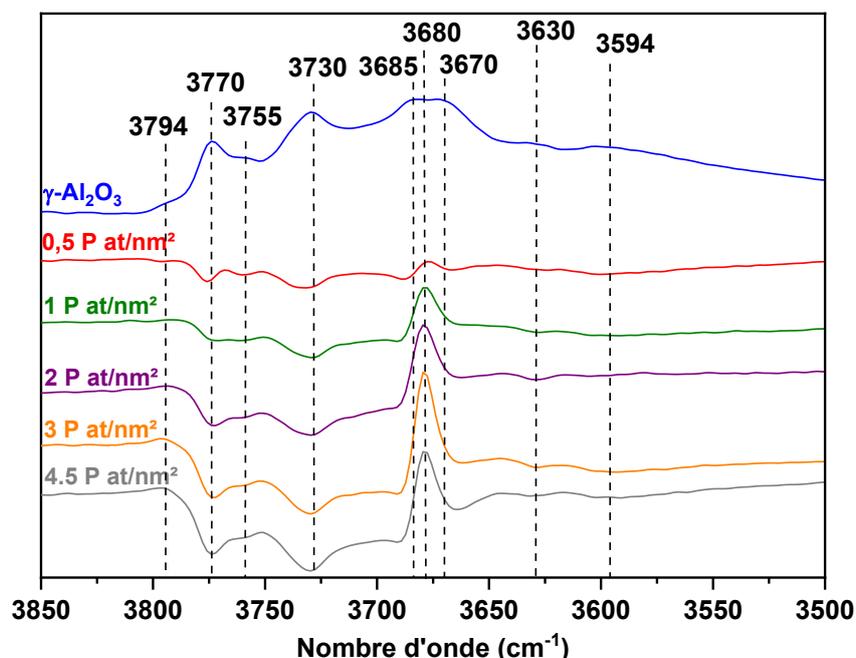


Figure III-5 : Spectres de différence FT-IR en transmission entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et l'alumine phosphatée à différentes teneurs en phosphore (de 0,5 à 4,5 at/nm^2) après activation à 450°C sous vide (10^{-5} mbar), région des hydroxyles

Lors de l'adsorption du phosphate, seules deux bandes augmentent avec la teneur : les bandes à 3680 cm^{-1} et à 3794 cm^{-1} . La bande à 3680 cm^{-1} augmente progressivement en fonction de la teneur en P et est attribuée à la formation de groupes P-OH. Notons qu'une bande de l'alumine sans phosphate, attribuée aux groupes $\mu_2\text{-Al}_{\text{V}}\text{-OH}$ sur la face (110), vibre à la même fréquence. Il est donc impossible de juger à partir des spectres IR si les groupes $\mu_2\text{-Al}_{\text{V}}\text{-OH}$ sont également consommés par l'adsorption des phosphates. Cependant, les groupes $\mu_2\text{-Al}_{\text{V}}\text{-OH}$ sont liés aux mêmes sites Al de surface que les groupes $\mu_1\text{-Al}_{\text{V}}\text{-OH}$ (110). La différence est uniquement due au degré d'hydratation et conduit soit à deux groupes OH individuels, soit à un groupe OH reliant les deux atomes Al⁴⁷. On peut donc s'attendre à ce qu'ils soient affectés de la même manière par l'adsorption du phosphate.

La Figure III-4 montre que la bande à 3794 cm^{-1} est très faible sur l'alumine seule et qu'elle augmente avec la teneur en phosphore. Sur la base de la littérature existante^{72,123}, cette bande peut être attribuée au site le plus basique de la surface de l'alumine, $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ (110)⁴⁷, vibrant à 3790 cm^{-1} . Cependant, elle peut également être expliquée par la présence d'une phase AlPO_4 . En effet, Peri¹²⁴ a attribué une bande

très intense à 3800 cm^{-1} aux groupes hydroxyles liés à l'aluminium tétraédrique pour un aérogel AlPO_4 calciné à 600°C . A des teneurs élevées en phosphore, ces hydroxyles pourraient contribuer au signal à 3794 cm^{-1} . Cette seconde attribution semble la plus pertinente pour deux raisons. D'une part, le site $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ (110) est le plus basique et, par là même, le plus réactif à la surface : il devrait donc être consommé lors de l'adsorption et non se former. D'autre part, à la teneur en phosphore la plus élevée, soit $4,5\text{ at/nm}^2$, la quasi-totalité des groupes OH de l'alumine ont été consommés et seules les deux bandes typiques de l' AlPO_4 à grande surface spécifique, c'est-à-dire à 3794 et 3680 cm^{-1} , sont toujours présentes.

Par ailleurs, les spectres sont globalement en accord avec les tendances décrites par DeCanio *et al.*⁵⁸. En traçant la surface des bandes bien résolues des échantillons activés à 450°C en fonction de la teneur en phosphore, la contribution des différents sites peut être analysée plus en détails (Figure III-6). Par exemple, l'intensité de la bande à 3730 cm^{-1} ($\mu_1\text{-Al}_{\text{V}}\text{-OH}$ sur (110)) diminue de manière significative de 0 à $0,5\text{ P/nm}^2$ puis, reste constante pour des teneurs comprises entre 0,5 et 1 at P/nm^2 avant de diminuer à nouveau progressivement jusqu'à zéro. La bande à 3770 cm^{-1} ($\mu_1\text{-Al}_{\text{VI}}\text{-OH}$ (100)) est peu consommée à faible teneur en phosphore et suit ensuite la tendance de la bande à 3730 cm^{-1} (bien que les groupes OH correspondants soient situés sur des faces différentes de l'alumine).

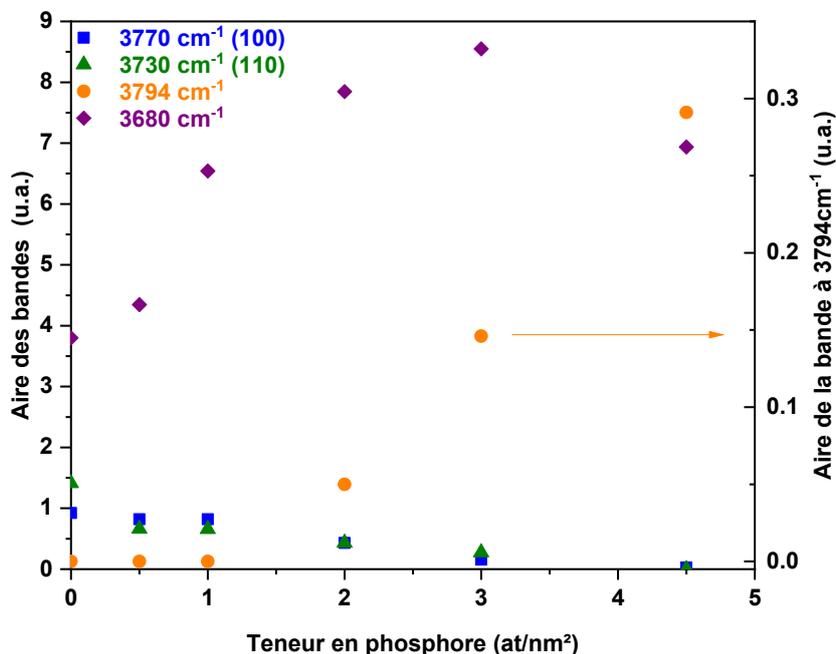


Figure III-6 : Evolution de l'aire des bandes en fonction de la teneur en phosphore pour les échantillons activés à 450°C

La bande à 3794 cm^{-1} augmente en intensité au-dessus d'une teneur en phosphore de 1 at/nm^2 , suggérant que la phase AlPO_4 pourrait être formée au-dessus de ce recouvrement en phosphore. D'autre part, la bande P-OH à 3680 cm^{-1} augmente en intensité dès que le phosphore est sorbé (le décalage est dû au groupe hydroxyle vibrant à la même fréquence) et diminue même à la plus haute teneur en phosphore (peut-être en raison de la condensation des groupes phosphates).

van Eck *et al.*¹²¹, en utilisant la RMN REDOR ^{27}Al , ont observé des signaux qui correspondent principalement à AlPO_4 dès une teneur de $1,7\text{ at/nm}^2$, ce qui est cohérent avec la présence d'un précipité de surface AlPO_4 amorphe évoqué pour une forte teneur en phosphore dans de nombreuses études^{41,69,72}. Cependant, la structure précise de la phase AlPO_4 est difficile à déterminer car ce système a tendance à former des orthophosphates d'aluminium et ne cristallise pas facilement¹²⁵. L'analyse DRX (Annexe F - Caractérisation DRX du solide $4,5\text{ at P/nm}^2$), réalisée sur le solide imprégné à $4,5\text{ at/nm}^2$ ne détecte d'ailleurs aucune phase AlPO_4 cristalline.

La caractérisation des solides par spectroscopie infrarouge sur des échantillons séchés est essentielle pour obtenir des informations sur les sites impliqués lors de l'adsorption. La consommation de ces sites lors de l'adsorption rend compte de l'interaction spécifique des phosphates avec certains sites de surface. Cependant, la description de ces sites ne peut être directement dérivée des seuls spectres FTIR car les hydroxyles (densité et réactivité) sont très sensibles à l'état d'hydratation de la surface. En effet, il a été démontré que la concentration en hydroxyle des principales faces exposées par les nanocristallites de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dépend du potentiel chimique de l'eau environnante (qui dépend des conditions de température et de pression)⁴³. L'état d'hydratation correspondant aux conditions de la spectroscopie FTIR est différent de celui rencontré lors du processus d'imprégnation à sec, par conséquent la nature des groupes OH de surface n'est pas la même et la sphère de coordination des atomes d'Al de surface change. Par ailleurs, ces hydroxyles étant chargés à l'interface solide/liquide, l'adsorption des phosphates sur ces derniers modifie la charge globale de surface de l'alumine. Cette variation de charge peut être suivie par des mesures de zétamétrie qui peuvent permettre d'obtenir des informations complémentaires et plus représentatives des modes d'adsorption.

1.3 Caractérisation de l'impact de la teneur sur la charge de surface par zétamétrie

Dans cette partie, l'étude de l'impact de la teneur en phosphore sur la chimie et la charge de surface est présenté à l'aide de mesure de zétamétrie. La modification de la densité des hydroxyles de surface par l'adsorption spécifique d'une espèce anionique ainsi que la charge inhérente au complexe formé conduisent à une diminution du PIE. Sur la Figure III-7, les courbes reportent l'évolution du potentiel zêta d'alumines dopées à différentes teneurs en fonction du pH.

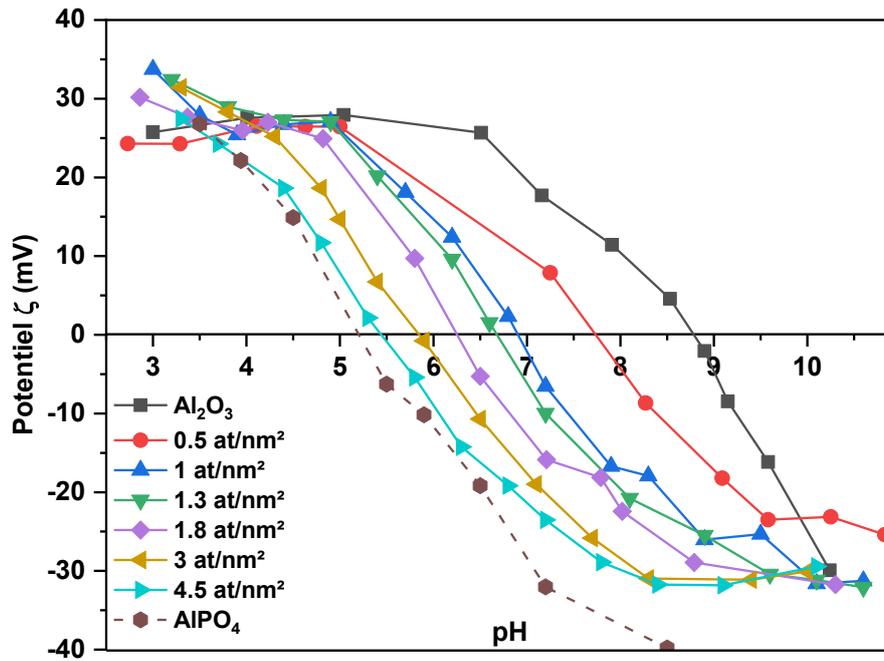


Figure III-7 : Évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour des aluminés imprégnées par différentes teneurs en phosphore de 0 à 4,5 at/nm² et AlPO₄ (les lignes sont utilisées comme guide pour le lecteur)

Par comparaison avec le support non modifié γ -Al₂O₃ dont le PIE est de 8,8, un décalage du PIE vers des valeurs plus basses est observé avec l'augmentation de la teneur en phosphore, convergeant vers celle de l'AlPO₄ mesurée expérimentalement à 5,1. Ce décalage est caractéristique d'une adsorption par formation d'un complexe de sphère interne à la surface de l'alumine. En effet, une adsorption spécifique d'espèces anioniques conduit à la compensation de la charge positive de la surface et donc à une diminution du potentiel zêta, déplaçant le PIE vers des valeurs plus faibles. L'impact de la teneur en phosphore sur la valeur du PIE est représenté plus clairement dans la Figure III-8.

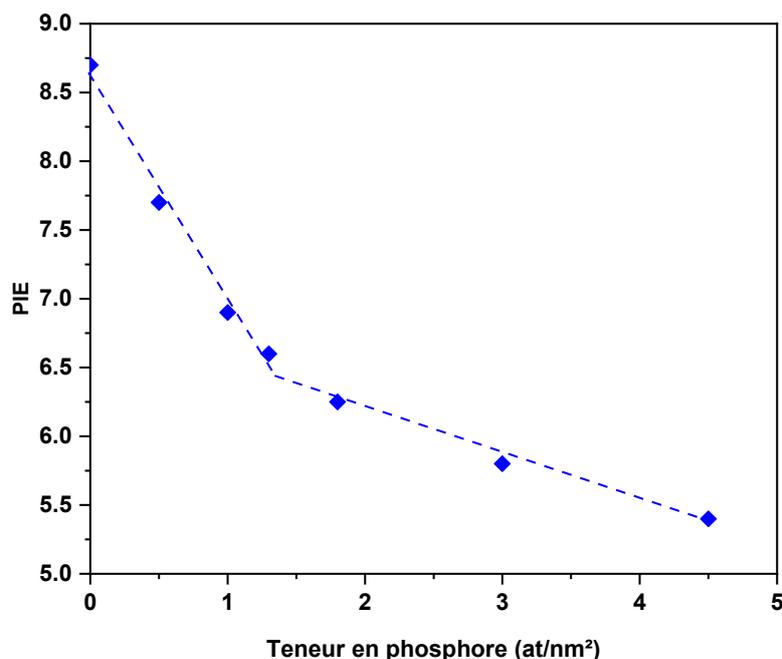


Figure III-8 : Evolution du PIE en fonction de la teneur en phosphore (at/nm²) (la ligne est utilisée comme guide pour le lecteur)

L'évolution plus faible du PIE aux plus hautes teneurs en phosphore ($\geq 1,8$ at/nm²) est expliquée par la formation progressive d'une couche d'AlPO₄ à la surface⁸² jusqu'à un recouvrement complet lorsque le PIE atteint celui de la phase AlPO₄, 5,1 (entre 4 et 5,6 dans la littérature¹²⁶). Cette dernière observation est corroborée par la disparition presque totale des signaux OH sur le spectre FTIR de l'alumine ayant la plus forte teneur en phosphore (Figure III-4).

De plus, la pente de l'évolution du PIE en fonction de la teneur en phosphore change à environ 1,3 at/nm², ce qui suggère une modification du mécanisme d'adsorption. Cela peut être dû à une évolution de la spéciation de surface et/ou un changement des sites d'adsorption impliqués. Ce changement de pente se retrouve également dans les courbes représentant le potentiel zêta en fonction de la teneur en phosphore à différents pH (Figure III-9). La modification de la surface au-dessus de 1,3 at/nm² peut donc être attribuée à la croissance de la phase AlPO₄ sur la surface de l'alumine. En revanche, pour identifier les processus à faibles teneurs, une approche de modélisation est nécessaire.

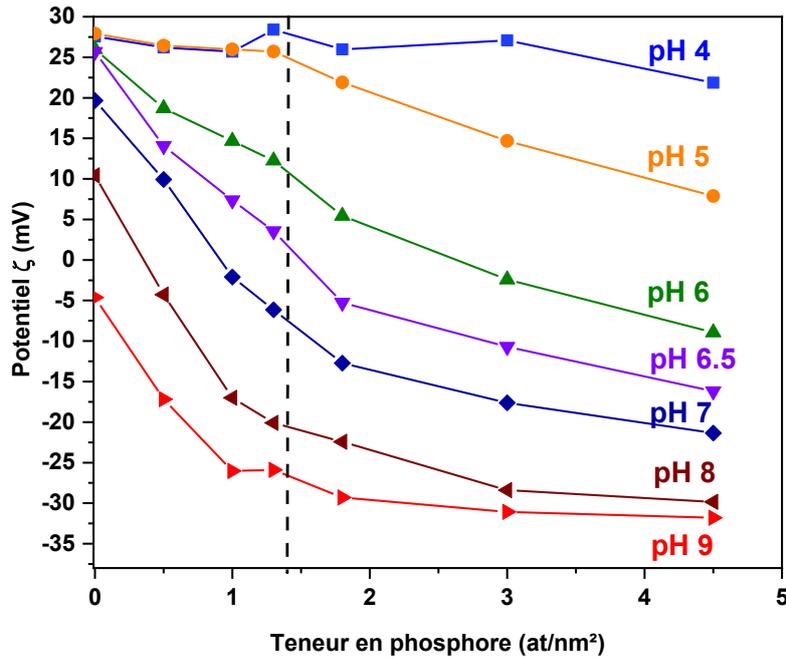


Figure III-9 : Evolution du potentiel ζ en fonction de la teneur en phosphore à différents pH (de 4 à 9) (les lignes sont utilisées comme guide pour le lecteur)

2. Modélisation de la modification de chimie de surface par les phosphates

2.1 Méthodologie

Les informations obtenues par spectroscopie infrarouge et zétamétrie ainsi que les connaissances issues de la littérature existante ont été rassemblées dans un modèle de complexation de surface utilisant le logiciel PHREEQC v2¹²⁷. La modélisation permet de corroborer les interprétations des résultats mais également d'obtenir des informations complémentaires sur les sites impliqués lors des processus d'adsorption et la géométrie du complexe de surface. Les résultats de la caractérisation par zétamétrie indiquent un processus en deux étapes avec l'augmentation de la teneur en phosphore sur le support : une première étape conduisant à une forte diminution du PIE pour une faible teneur en phosphore et une seconde étape affectant le PIE dans une moindre mesure et conduisant à sa stabilisation. La simulation de l'évolution du PIE en fonction de la teneur surfacique en phosphore a été réalisée pour confirmer les processus d'adsorption et déterminer la spéciation de surface la plus probable des échantillons hydratés et les sites d'adsorption impliqués.

La description de la surface de l'alumine est basée sur le modèle construit par Corral Valero *et al.*⁴⁹ à partir de la simulation de courbes de titrage acide-base de la surface de l'alumine gamma. Des

informations provenant de calculs DFT^{43,47} ont été utilisées (densité et charge de chaque site) combinées à un modèle MUSIC^{27,50} afin de déterminer le pKa de chaque site hydroxyle (voir Tableau I-2 et Tableau I-3, Chapitre I). Selon Beaufile et Barbaux¹²⁸, les faces (110) et (100) représentent plus de 90% de la surface spécifique, par conséquent dans le modèle utilisé seules ces deux faces de l'alumine (100) et (110) ont été prises en compte dans leurs proportions respectives (80 et 20 % respectivement). Ces données implémentées dans le logiciel PHREEQC ont été associées à un modèle électrostatique de double couche (« Basic Stern Model ») pour décrire l'interface solide/solution.

Ce modèle est appliqué aux espèces de phosphate adsorbées en utilisant quatre hypothèses principales. Premièrement, l'adsorption du phosphate est considérée comme irréversible, c'est-à-dire qu'elle n'a pas été écrite comme un équilibre thermodynamique. Cela est justifié par l'absence de désorption observée expérimentalement : aucun phosphore n'a été libéré après 3 heures de contact avec une solution aqueuse à un pH compris entre 4 et 9 ou avec une solution neutre à forte force ionique ($I=0,5$ M). La seconde hypothèse concerne la denticité du complexe de sphère interne : seules des espèces bidentées binucléaires et monodentées ont été considérées. En effet, dans une récente étude, l'adsorption du phosphate sur les (hydr)oxydes d'aluminium a été caractérisée par RMN à l'état solide¹²² et a permis de mettre en évidence des espèces monodentate (< 3%) ou bidentate (> 97%) dans un environnement humide. Pour les échantillons séchés, le mode d'adsorption bidentate est le seul détecté. La troisième hypothèse concerne la formation éventuelle d'une phase $AlPO_4$ amorphe, qui cristallise lors de l'application d'une étape de calcination^{41,69,72}. $AlPO_4$ n'est pris en compte que pour la seconde partie de la courbe du PIE (teneur en P > 1,3 at/nm²) lorsque les sites de surface expliquant la première partie de la courbe sont totalement consommés. La dernière hypothèse concerne l'éventuelle protonation des complexes de surface. Pour le complexe utilisé dans ce modèle, une seule constante d'acidité est utilisée pour décrire sa protonation. Le pKa choisi correspond au deuxième pKa de l'acide phosphorique, soit pKa=7,2. En effet, les deux autres pKa (2,2 et 12,3) sont trop éloignés de la gamme de pH utilisée lors des mesures de zétamétrie (3,5-11).

Les simulations réalisées à l'aide de ce modèle n'impliquent aucune procédure d'ajustement. L'objectif principal est de comparer nos données à différents scénarios impliquant différents sites d'adsorption et processus (formation de complexes et précipitation), afin de simuler le décalage du PIE observé expérimentalement (Figure III-8).

2.2 Complexation de surface

Dans le premier scénario, une adsorption monodentate a été considérée pour décrire la première partie de la courbe. Plusieurs sites d'adsorption ont été testés afin de retrouver la forte diminution observée expérimentalement (Figure III-8). La présence du site $\mu_1-Al_{VI}-OH$ (110), qui n'apparaît pas dans

l'affectation des bandes IR du Tableau III-2, est due à l'adsorption dissociative de l'eau sur l' Al_V lors de l'hydratation de l'alumine à l'interface solide/liquide.

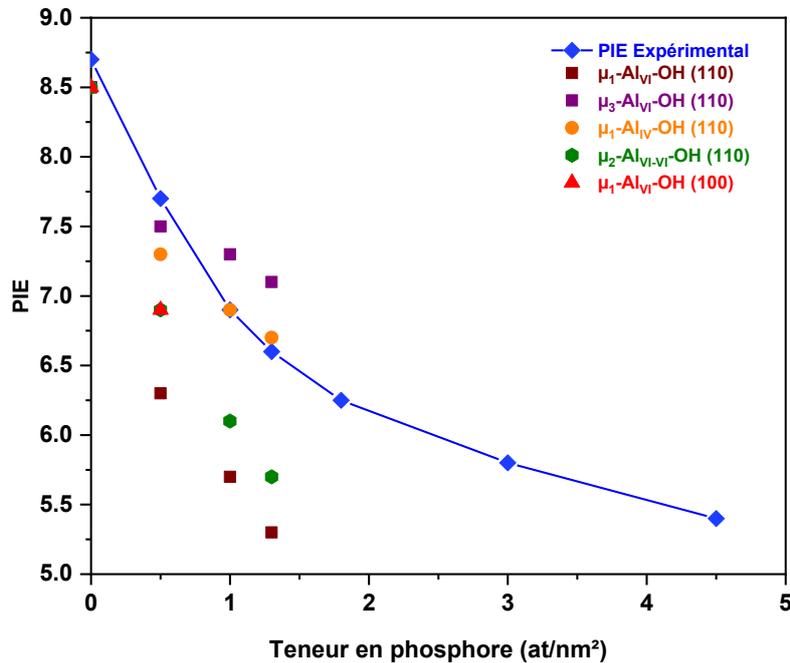
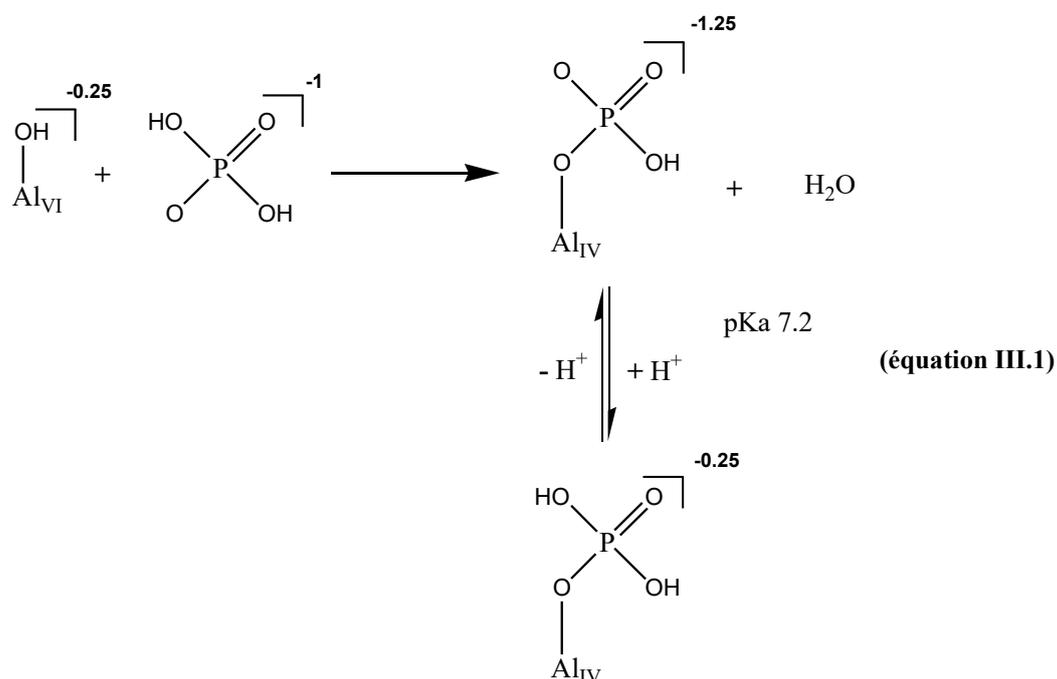


Figure III-10 : PIE calculé *via* PHREEQC en fonction de la teneur en P (at/nm²) pour un complexe de surface monodentate adsorbé sur différents sites de surface de l'alumine (la ligne est utilisée comme guide pour le lecteur)

Lorsque l'adsorption de phosphate se déroule sur le site $\mu_1-Al_{VI}-OH$ (110 ou 100) ou le site $\mu_2-Al_{VI-IV}-OH$ (110), la diminution du PIE est trop importante par rapport à celle observée expérimentalement. Cela s'explique par la modification de la charge de surface lors de l'adsorption. D'après leur constante de protonation, ces sites sont principalement chargés positivement (+0,5 et +0,25, respectivement). Leur consommation et la formation d'un complexe de surface chargé négativement sont responsables de la forte diminution du PIE. Expérimentalement, une faible consommation de $\mu_1-Al_{VI}-OH$ (100) est observée par la légère diminution de l'aire de la bande 3770 cm⁻¹ (Figure III-6) pour la plus faible teneur en phosphore ce qui indique que seule une petite fraction de ces sites est consommée. Cependant, ces sites sont situés sur la face (100) qui ne représente que 20% de la surface totale et leur consommation partielle aurait donc un impact très mineur sur le PIE. Par conséquent, l'adsorption de phosphate sur ces sites peut être considérée comme négligeable à faible teneur surfacique en phosphore.

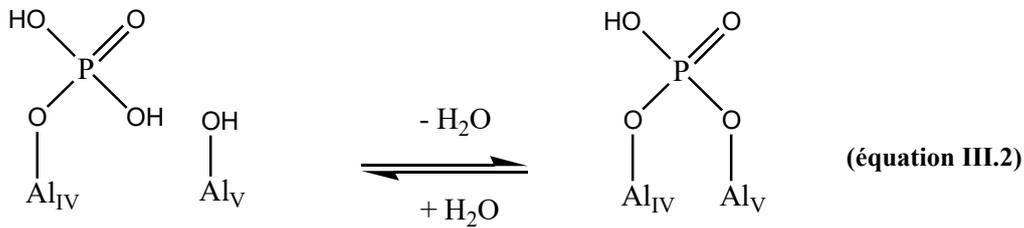
De même, l'implication de $\mu_3-Al_{VI}-OH$ (110) ne peut pas expliquer le comportement à une teneur en phosphore plus élevée comme observée au-delà de 0,5 P at/nm². Ces sites sont chargés à -0,5 et +0,5 sur la gamme de pH étudiée, la compensation d'un complexe de surface négatif nécessiterait donc un nombre encore plus faible de protons.

Le meilleur scénario pour retrouver la tendance expérimentale pour décrire la première partie de la courbe est une adsorption monodentate sur le site $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ (110) de la surface de l'alumine. Ce site est principalement chargé négativement (-0,25) et compensé par des sites positifs sur la surface nue. La variation du PIE est moins marquée que pour une adsorption sur les sites décrits dans les paragraphes précédents. Cela s'explique par la formation d'un complexe de surface négatif (équation III.1) dont la charge est compensée par le reste des sites de surface chargés positivement ainsi que par un équilibre de protonation. Par conséquent, le site $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ (110), connu pour être le site le plus basique et le plus réactif sur l'alumine^{79,94,129}, peut être considéré comme le premier site de réaction pour l'adsorption du phosphate.



Expérimentalement, une forte diminution de la bande à 3730 cm^{-1} est observée pour la plus faible teneur en phosphore (Figure III-6) pour l'échantillon activé. Cette bande correspond au site $\mu_1\text{-Al}_{\text{V}}\text{-OH}$ sur la face (110) et peut être vue à l'interface solide/liquide comme un atome d'aluminium coordonné à une molécule d'eau non dissociée, donc sans charge (première ligne Tableau I-2). Le modèle de complexation basé sur le déplacement du PIE ne peut donc pas intégrer ce site de surface car sa consommation n'a aucun impact sur la charge de surface, le potentiel zêta et par conséquent le déplacement du PIE. Cependant, sa participation pourrait être expliquée par la formation d'un complexe bidentate utilisant comme sites d'accroche à la fois $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ et $\mu_1\text{-Al}_{\text{V}}\text{-OH}$. Le bidentate pourrait être formé soit directement à l'interface, ou pendant le processus de séchage à partir de la forme monodentate comme illustré par (équation III.2). Cette hypothèse est renforcée par la proximité de ces deux sites sur la même face de l'alumine (110)⁴⁷. Pour appuyer cette hypothèse, nous notons également que Li *et al.*¹²²

ont observé la présence d'un complexe bidentate binucléaire après séchage à l'air des échantillons et d'un monodentate en conditions humides.



Le scénario décrit ci-dessus explique donc la forte diminution de la valeur du PIE à faible teneur en phosphore. Cependant, la densité de sites $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ correspond à une teneur de 1,2 P/nm², c'est-à-dire que la réaction avec ce site spécifique ne peut expliquer la tendance à des teneurs en phosphore plus élevées. Par conséquent, un deuxième mécanisme est ajouté afin de pouvoir retrouver l'ensemble de la tendance expérimentale.

2.3 Précipitation de surface

Le second scénario diffère du premier par le fait qu'aucun complexe n'est ajouté au modèle mais un processus de précipitation est implémenté.

La précipitation d'une phase AlPO_4 repose sur les travaux de DeCanio *et al.*⁵⁸ et Van Eck *et al.*¹²¹ discutés précédemment mais aussi par l'évolution du PIE qui atteint une valeur proche de celle d' AlPO_4 pour la teneur en phosphore la plus élevée. Enfin, la diminution de tous les signaux des bandes infrarouges sans distinction des faces de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figure III-4 et Figure III-6) est un indicateur fort de la présence d'une phase recouvrant la surface.

Ainsi, en se basant sur les observations expérimentales et les données de la littérature, il est possible de supposer qu' AlPO_4 pourrait progressivement couvrir toute la surface à partir d'une valeur seuil, dès lors que tous les sites $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ sont consommés. Il a été calculé que pour retrouver la valeur du PIE à 1,8 at/nm², le recouvrement de la surface par AlPO_4 doit être d'environ 15%, puis 35% à une teneur de 3 at/nm², et enfin pour la valeur la plus élevée à 4,5 at/nm², elle doit être d'environ 75%. Après avoir ajouté une phase avec un PIE de 5,1 à ces différents pourcentages, le modèle est capable de reproduire l'intégralité de la courbe des données expérimentales (Figure III-11). La simulation montre qu'un seuil à 1,3 P/nm² correspondrait au début de précipitation. Ils suivent deux tendances : jusqu'à 1,3 P/nm², l'intensité augmente sans évolution de la forme, alors qu'au-dessus de ce seuil, un décalage apparaît dans le signal total, ce qui est cohérent avec un mélange de deux composantes. Malheureusement, cette évolution n'est pas assez prononcée pour donner, après décomposition des spectres, des résultats satisfaisants.

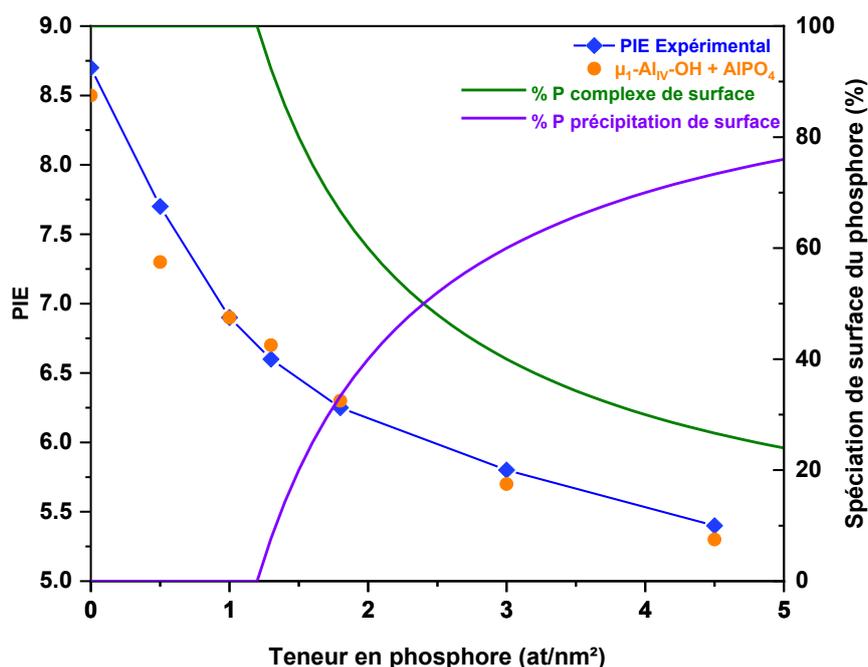


Figure III-11 : PIE calculé *via* PHREEQC en fonction de la teneur en P (at/nm²) pour un monodentate sur $\mu_1\text{-Al}_{IV}\text{-OH}$ suivi d'une précipitation d' AlPO_4 et spéciation de surface du phosphore réparti entre le complexe et le précipité

Le modèle développé ici met en évidence un processus d'adsorption en deux étapes impliquant un complexe de surface sur un seul site de surface et un processus de précipitation. La spectroscopie infrarouge en transmission montre une forte participation de tous les hydroxyles de surface à partir d'une valeur seuil et suggère la formation d'une phase AlPO_4 , soutenue par les mesures de zétamétrie. Le modèle va plus loin dans la description en soulignant le rôle de $\mu_1\text{-Al}_{IV}\text{-OH}$ (110) dans l'adsorption du premier complexe, et appuie le processus de précipitation. Ce complexe explique la première partie de la courbe et se forme jusqu'à ce que la densité de $\mu_1\text{-Al}_{IV}\text{-OH}$ soit nulle, soit jusqu'à une teneur de 1,2 at/nm². Au-delà, un processus de précipitation est mis en œuvre expliquant à la fois la stabilisation du PIE autour de celui de l' AlPO_4 pur ainsi que la formation d'une bande à 3794 cm⁻¹ observée en spectroscopie infrarouge.

3. Conclusion

Une approche multi-techniques basée sur la caractérisation de l'interface solide/liquide, de la surface des solides séchés et des calculs de modélisation PHREEQC a été développée et a permis de décrire les complexes et sites de surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impliqués dans le processus d'adsorption des phosphates. La charge des groupes de surface, du complexe adsorbé, son éventuelle protonation et sa densité sont les paramètres clés pour modéliser les résultats de zétamétrie et compléter les données expérimentales. Les résultats obtenus montrent que les ions phosphate réagissent d'abord avec les sites $\mu_1\text{-Al}_{IV}\text{-OH}$ en

formant un complexe monodentate et/ou bidentate en impliquant le site μ_1 -Al_V-OH voisin sur la surface (110). Tous ces sites réactifs sont consommés pour former une monocouche jusqu'à une teneur de 1,2 at P/nm². A partir de cette valeur, le PIE devient moins sensible à la teneur en phosphore et une bande croissante à 3794 cm⁻¹ est observée sur les spectres FTIR. Ces observations corroborent la formation d'un précipité de surface de type AlPO₄ qui est le deuxième mécanisme d'adsorption.

La description à l'échelle moléculaire de la surface de l'alumine modifiée par l'adsorption du phosphore est une première étape nécessaire à la rationalisation de l'effet de la chimie de surface et de la présence du phosphore lors de la future imprégnation de précurseurs métalliques. La prochaine étape va consister à étudier l'impact d'une monocouche de phosphore sur les phénomènes physico-chimiques se déroulant à l'interface solide/liquide lors de l'imprégnation. Les Chapitres V et VI présenteront les résultats obtenus sur l'adsorption de différentes solutions d'imprégnation de complexité croissante (Mo, CoMo et CoMoP).

**Chapitre IV - Modification de la chimie
de surface de l'alumine par un additif
organique**

Ce chapitre présente les résultats de l'étude de la modification de la surface de l'alumine gamma par une monocouche de deux additifs organiques différents, l'acide malonique et le TEG. La première partie du chapitre se focalise sur la description des mécanismes d'adsorption d'une monocouche d'acide malonique. La détermination de la densité de surface, la caractérisation des complexes de surface et leur impact sur la chimie de surface de l'alumine sont réalisés en déclinant la même approche multi-techniques que précédemment afin de proposer un modèle de complexation de surface. La deuxième partie du chapitre est consacrée à l'adsorption d'une monocouche de triéthylène glycol (TEG) où la même approche expérimentale a été adaptée à l'interaction additif-support.

1. Modification de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par l'acide malonique

1.1 Etude de l'adsorption à l'interface solide/liquide

Dans ce chapitre, le terme acide malonique sera utilisé, sauf précision contraire, pour décrire l'ensemble de ces formes acido-basiques : l'acide malonique, l'hydrogénomalonate et le malonate.

La Figure IV-1 présente l'évolution du signal infrarouge à l'interface solide/solution en fonction du pH de la solution d'acide malonique ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) de 9 à 4 (Figure IV-1.A) et inversement de 5 à 9 (Figure IV-1.B). Cette gamme de pH est utilisée afin de limiter la dissolution du support¹³⁰.

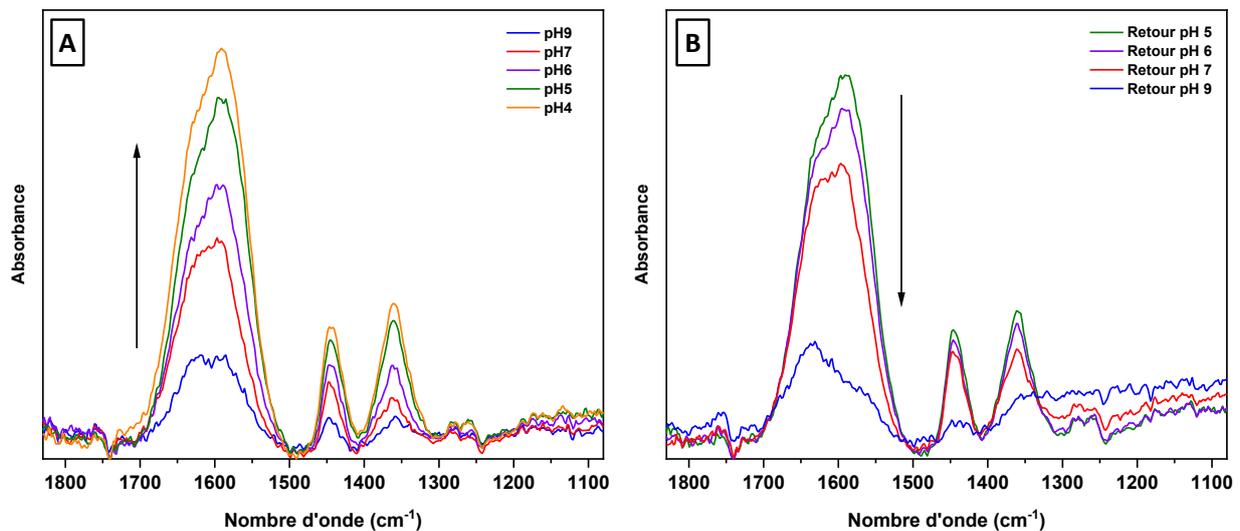


Figure IV-1 : Spectres ATR-IR *in situ* de la sorption de l'acide malonique d'une solution à $C=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction du pH. (A) de pH 9 à 4 et (B) de pH 4 à 9,6

La concentration de la solution d'imprégnation utilisée est inférieure au seuil de détection du détecteur infrarouge. Par conséquent, la présence dans les conditions de l'expérience *in situ*, d'un signal à l'interface indique une adsorption de l'acide malonique sur le support. Celle-ci se réalise selon un mode spécifique par échange de ligand et création de liaisons covalentes avec la surface de l'alumine.

Dans la gamme de pH étudiée, la signature spectrale est identique excepté pour le spectre enregistré à pH 9. Ce changement spectral peut s'expliquer par un pH supérieur au PIE du support alumine (~8-9) qui modifie le mode d'adsorption de l'acide malonique sur une surface chargée négativement. Concernant la gamme de pH allant de 4 à 7, les spectres suggèrent la présence d'un mode d'adsorption unique, indépendamment du pH de la solution. Cette hypothèse est soutenue par l'observation d'un spectre ayant la même signature spectrale après adsorption de l'acide malonique à une valeur de pH encore plus faible ($\text{pH}=2$)¹⁰⁴. Cela confirme que le complexe de surface est insensible à des valeurs de pH inférieures à la première constante de protonation ($\text{pK}_{a1}=2,8$).

Cependant, l'intensité du signal est fortement impactée par le changement de pH de la solution d'imprégnation. L'intensité des bandes spectrales augmente lorsque le pH diminue indiquant une adsorption favorisée de l'acide malonique à pH acide. Cependant, pour un pH inférieur à 4, il a été observé que la quantité d'acide malonique adsorbée sur alumine¹⁰⁴ et d'autres oxydes¹³¹ (anatase, lépidocrocite, goethite¹⁰²) diminue. Le signal décroît également fortement lorsque le pH évolue vers des valeurs plus élevées et qu'aucune étape de séchage n'est appliquée. L'allure globale de l'adsorption en fonction du pH a donc une forme de cloche, caractéristique de l'adsorption d'un acide faible (également observé pour l'adsorption du borate¹³² par exemple).

Afin de déterminer la teneur nécessaire à la formation d'une monocouche d'agent organique tout en limitant la dissolution du support alumine, une isotherme d'adsorption est réalisée à pH 4. La Figure IV-2 présente les isothermes d'adsorption déterminées avant et après une étape de lavage (avec séchage intermédiaire) ajustées à l'aide du modèle de Langmuir.

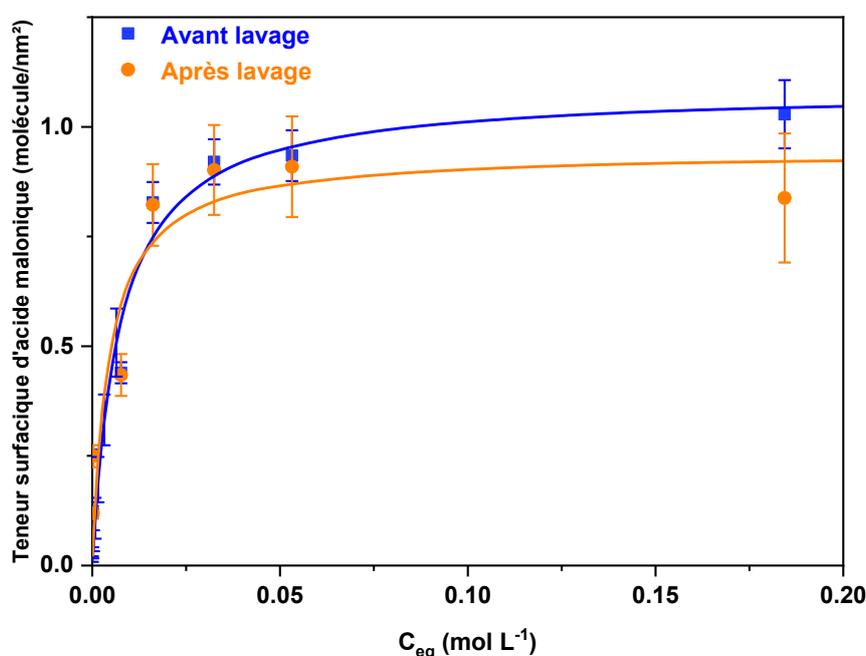


Figure IV-2 : Isothermes d'adsorption de l'acide malonique à la surface de l'alumine réalisées à pH 4 à température ambiante (imprégnation à l'équilibre pendant 3h). Erreur estimée : ± 5%

Le modèle de Langmuir est représenté par l'équation IV.1 où Q est la quantité d'acide malonique adsorbée à l'équilibre (mol.g⁻¹), C_{eq} la concentration d'acide malonique en solution à l'équilibre (mol.L⁻¹), Q_{max} (mol.g⁻¹) la capacité d'adsorption maximale et K_L la constante de Langmuir. La constante de Langmuir K_L donne une indication sur la force d'adsorption à travers l'affinité énergétique d'un adsorbant en équilibre avec un adsorbat.

$$Q = \frac{Q_{max}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{équation IV.1})$$

Ce modèle a été utilisé pour ajuster les données expérimentales et est réalisé en suivant une procédure d'ajustement par la méthode des moindres carrés. Elle a permis la détermination des paramètres de Langmuir, Q_{\max} et K_L . Par la suite, Q_{\max} est converti en N_{\max} en molécule/nm² à l'aide de la surface spécifique du support (209 m².g⁻¹).

Les paramètres de l'isotherme de Langmuir présentés dans le Tableau IV-1 sont du même ordre de grandeur que ceux d'autres acides (acide acétique et propionique) adsorbés sur l' α -alumine¹³³. En revanche, la quantité d'acide adsorbée Q_{\max} des monoacides (Tableau IV-1) est environ 50% plus élevée, probablement en raison de la taille de la molécule et de l'encombrement stérique une fois adsorbée. L'affinité plus forte de l'acide malonique pour la surface (K_L , Tableau IV-1) peut s'expliquer par un effet de chélation plus fort lié aux deux groupements carboxyliques.

Tableau IV-1 : Paramètres d'ajustement de Langmuir des isothermes d'adsorption de l'acide malonique avant et après l'étape de lavage comparés aux paramètres de Langmuir obtenus pour les acides acétique et propionique sur α -Al₂O₃ issus de la littérature¹³³

Isothermes	Q_{\max} (mol.g⁻¹)	K_L (L.mol⁻¹)	R²	N_{\max} (molécule/nm²)
Acide malonique avant lavage	3,89x10 ⁻⁴	114	0,956	1,08
Acide malonique après lavage	3,33x10 ⁻⁴	193	0,908	0,94
Acide acétique sur α-Al₂O₃	6,1x10 ⁻⁴	45	0,966	/
Acide propionique sur α-Al₂O₃	6,4x10 ⁻⁴	61,6	0,990	/

Ces isothermes confirment donc la forte interaction de l'acide malonique avec la surface. En effet, l'acide malonique commence à s'adsorber dès les plus faibles concentrations et le lavage n'impacte que très peu la quantité d'agent modificateur adsorbée. L'adsorption procède majoritairement par formation d'un complexe de sphère interne jusqu'à la formation d'une monocouche et seulement une faible quantité plus facilement désorbable pourrait ensuite former un complexe de sphère externe ou serait adsorbé électrostatiquement à la surface. L'isotherme présente un plateau à 0,9 molécule/nm² après l'étape de lavage, cela signifie que la quantité nécessaire pour former une monocouche d'acide malonique à la surface de l'alumine doit être proche de cette valeur.

1.2 Etude de la géométrie du complexe adsorbé

1.2.1 *Rappel des modes d'adsorption*

Plusieurs modes d'adsorption de l'acide malonique sur la surface d'oxydes minéraux sont décrits dans la littérature¹³¹ (Figure IV-3). Ces modes dépendent du nombre de groupements carboxylates adsorbés à la surface du métal, des sites de surface (d'aluminium) impliqués et du nombre d'atomes oxygène par atome de métal. Chaque groupement carboxylate peut créer une liaison avec un atome d'aluminium (monodentate), ou deux liaisons avec le même atome d'aluminium (bidentate chélatant) ou deux liaisons avec deux atomes d'aluminium différents (bidentate pontant). Cette nomenclature est également utilisée pour la structure impliquant les deux groupements carboxylate, à l'exception de la structure (6) correspondant à un complexe de sphère externe (non spécifique) adsorbé par liaisons hydrogène.

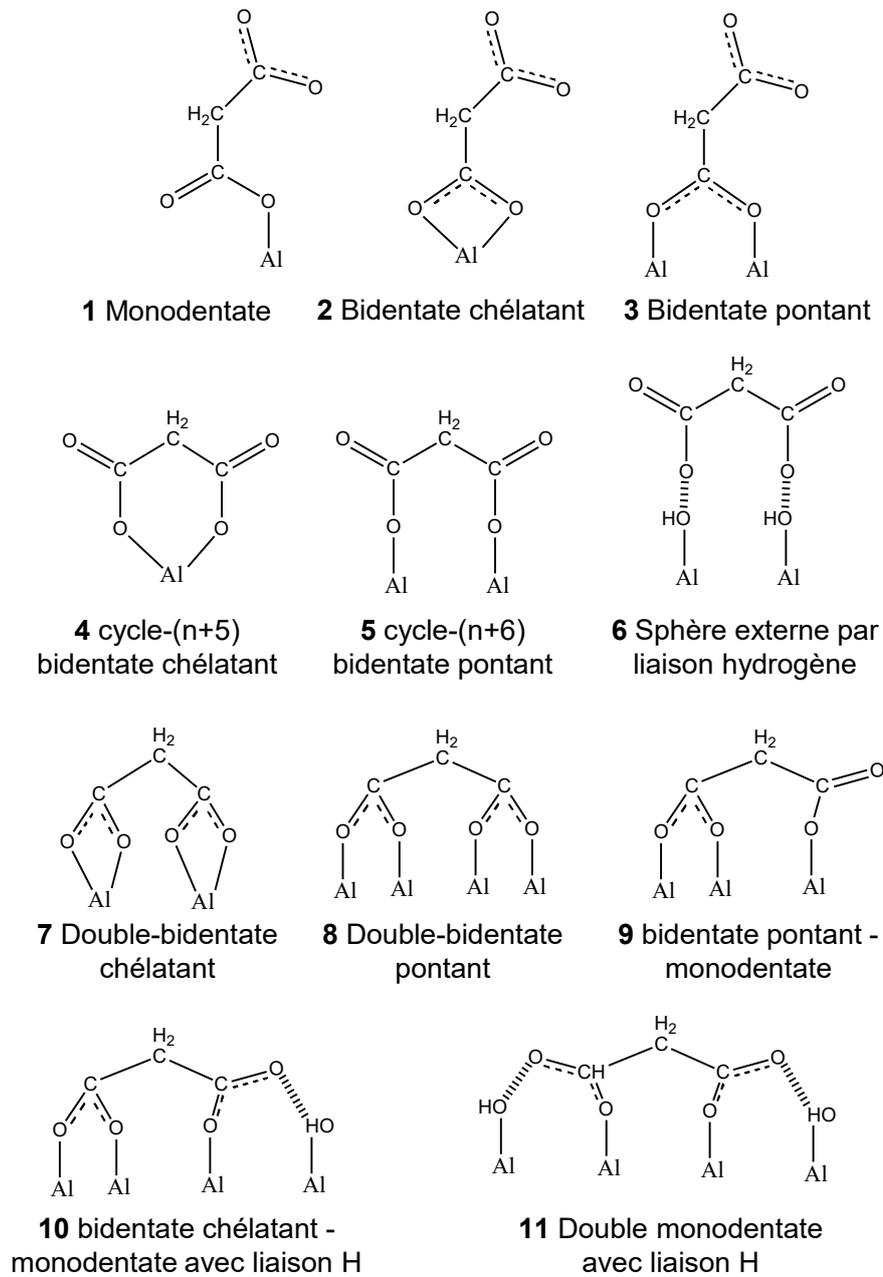


Figure IV-3 : Modes d'adsorption possibles de l'acide malonique adsorbé sur l'alumine (schéma modifié à partir de Hug *et al.*¹³¹)

Deux types de modes d'adsorption sont envisagés dans notre étude. D'une part, celui impliquant un seul groupement carboxylate (structures (1), (2) et (3)), et d'autre part celui impliquant les deux groupements (structures (4) à (11), sauf (6)).

1.2.2 Impact sur la charge de surface : mesures du potentiel zêta

L'isotherme d'adsorption et la caractérisation ATR-IR *in situ* ont permis d'identifier une adsorption spécifique par formation d'un complexe de sphère interne qui doit impacter la densité des sites de surface et la charge globale du support, reliée au potentiel zêta. La Figure IV-4 présente l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH et de la teneur en acide malonique à la surface (molécule/nm²).

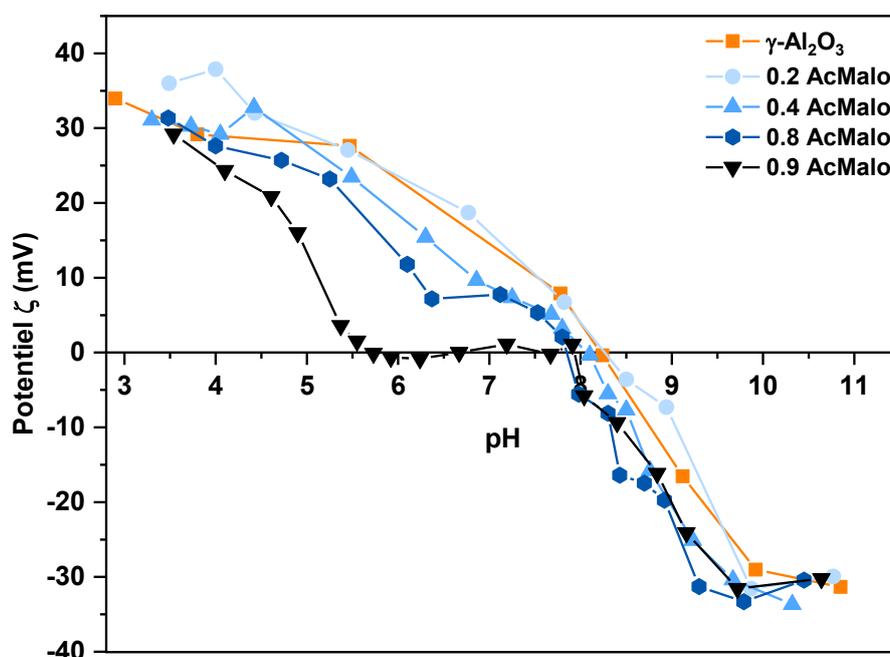


Figure IV-4 : Potentiel zêta en fonction du pH pour différentes teneurs d'acide malonique à la surface, de 0 à 0,9 molécule/nm² (les lignes sont utilisées comme guide pour le lecteur)

La modification de la densité des hydroxyles de surface par l'adsorption spécifique d'espèces anioniques conduit à un déplacement du PIE vers des valeurs plus faibles^{82,134,135} comme cela a été observé lors de l'adsorption des phosphates (cf. Chapitre III). Cependant, l'acide malonique a un impact particulier sur le potentiel zêta et le PIE. Comme attendu, il diminue la charge de surface, mais le PIE n'est que légèrement décalé (de 8,3 pour l'alumine gamma à 7,9 pour l'alumine gamma imprégnée de 0,9 molécule d'acide malonique par nm²). En revanche, on observe la présence d'un plateau de neutralisation pour un pH compris entre 5,5 et 8. Cela peut être interprété comme la présence d'un complexe de surface neutre, l'absence de charge étant compatible avec l'implication de deux groupements carboxylates¹³⁶. En effet, une adsorption avec un seul carboxylate aurait conduit à la formation d'une charge de surface négative lors de la déprotonation du groupement carboxylique libre à un pH supérieur au pK_{a2} (égal à 5,3). Or, le potentiel zêta reste neutre jusqu'à une valeur de pH proche de 8. Par conséquent, les modes d'adsorption (1), (2) et (3) (Figure IV-3) qui contiennent un groupement ionisable ne peuvent représenter le mode d'adsorption de l'acide malonique. Enfin, il faut noter que la formation du plateau de neutralisation n'est pas progressive puisqu'il est seulement présent à la teneur

correspondant à la monocouche, ce qui indiquerait la disparition totale d'une famille de sites positivement chargés à ces pH.

1.2.3 Détermination de la géométrie du complexe par caractérisation ATR-FTIR

1.2.3.1 Géométrie du complexe à l'interface solide/liquide

Le spectre ATR-IR de la solution d'acide malonique à pH 4 (pH d'imprégnation) et le spectre enregistré *in situ* à ce même pH (issu de la Figure IV-1) sont comparés dans la Figure IV-5 afin d'obtenir des informations sur la géométrie du complexe adsorbé.

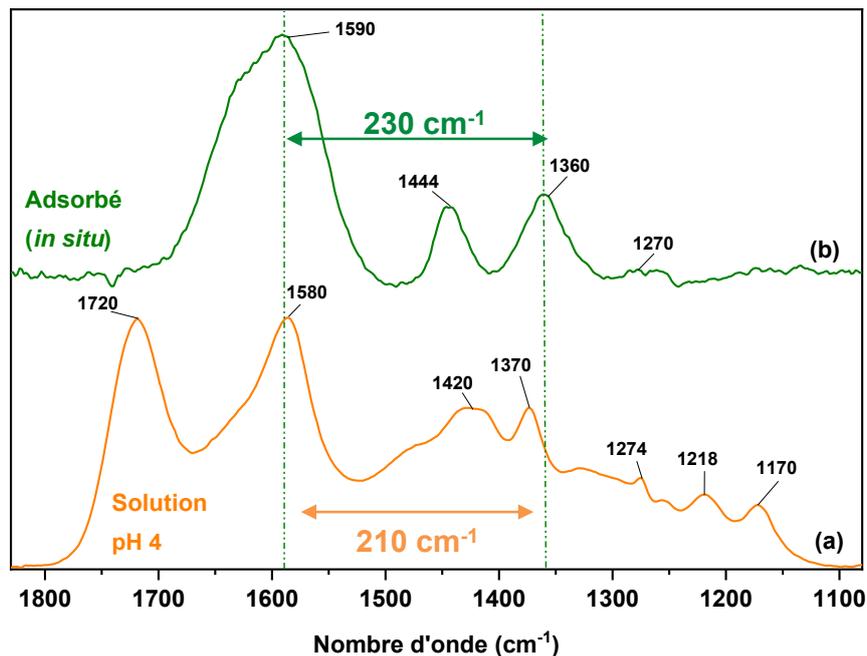


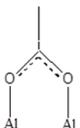
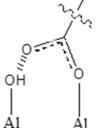
Figure IV-5 : Spectres ATR-IR de (a) solution d'acide malonique 0,1 mol L⁻¹ à pH 4 et (b) de l'acide malonique adsorbé sur un dépôt d'alumine (expérience *in situ* à pH 4). Les spectres sont normalisés par rapport au maximum de la zone considérée

L'adsorption de l'acide malonique induit quelques changements spectraux vis-à-vis de l'espèce libre en solution qui s'expliquent par le mode d'adsorption spécifique et la formation d'un complexe de surface. Le mode d'élongation du groupement C=O de l'acide carboxylique (1720 cm⁻¹) est absent après adsorption indiquant sa participation à ce processus¹³¹. Les modes d'adsorption schématisés par les structures (4), (5) et (9) de la Figure IV-3 ne peuvent donc correspondre au complexe de surface de l'acide malonique adsorbé. Ensuite, le mode d'élongation symétrique du groupe COO est décalé vers une valeur plus faible, de 1370 cm⁻¹ à 1360 cm⁻¹, ce qui est conforme à une interaction spécifique et confirme que la formation d'un complexe en sphère externe par liaisons hydrogène n'est pas le mode d'adsorption principal. La structure (6) ne permet donc pas de décrire le mode d'adsorption. Enfin, l'intensité du mode de déformation angulaire de CH₂ (1444 cm⁻¹) augmente après adsorption. Cette

modification est attribuée dans la littérature^{101,137} à une contrainte géométrique subie par le groupe CH₂ et peut être expliquée par une adsorption impliquant les deux groupements carboxyliques. Cette hypothèse est cohérente avec la neutralisation observée lors des mesures de zétamétrie.

La géométrie du complexe peut être affinée en utilisant la différence en nombre d'onde entre le mode d'élongation antisymétrique et symétrique de COO comme évoqué par Dobson et McQuillan¹⁰¹. En effet, cette valeur est caractéristique du type de liaisons formées par le complexe en surface¹³⁸. Deux modes d'adsorption d'un groupement carboxylique peuvent être distingués, le mode bidentate pontant et le mode « side-on » en liaison ester avec liaison hydrogène (Tableau IV-2). Ces deux modes sont présents dans les structures (8), (10) et (11) de la Figure IV-3.

Tableau IV-2 : Mode d'adsorption du groupe acide carboxylique en fonction de la différence d'énergie entre les modes d'élongation antisymétrique et symétrique du groupement COO

Bidentate pontant	« Side on » avec liaison ester
$\Delta\nu(\text{COO})$	$\Delta\nu(\text{COO})$
150-180 cm ⁻¹	> 208 cm ⁻¹
	

Ainsi, la différence de nombre d'onde entre les modes d'élongation antisymétrique et symétrique COO, $\Delta\nu(\text{COO})$, varie de 150 à 180 cm⁻¹ pour le bidentate pontant et est supérieure à 210 cm⁻¹ pour le mode « side-on » avec liaison ester (210 cm⁻¹ étant la valeur du malonate en solution). En appliquant cette règle au spectre ATR *in situ* de l'acide malonique adsorbé (Figure IV-5 (b)), une différence de $\Delta\nu(\text{COO})=230$ cm⁻¹ est trouvée en accord avec les études précédentes^{104,139}. Par conséquent, les deux groupements carboxyliques sont principalement adsorbés selon le même mode, en « side-on » avec liaison ester (Figure IV-3 (11)). La molécule s'adsorbe en partageant un atome d'hydrogène avec un oxygène de la surface de l'alumine, donnant lieu à une forte liaison hydrogène qui possède des caractéristiques similaires à celles du carboxylate¹⁴⁰.

Le mode d'adsorption de l'acide malonique en « side-on » avec liaison ester est donc proposé pour décrire l'interaction à l'interface solide/liquide. Néanmoins, l'application d'un séchage élimine les molécules d'eau présentes en surface et peut modifier les interactions additif-support. Le paragraphe suivant s'intéresse à l'impact du séchage sur la géométrie du complexe adsorbé.

1.2.3.2 *Impact du séchage sur la géométrie du complexe de surface*

Le spectre ATR-IR correspondant à l'adsorption de l'acide malonique à l'interface solide/liquide (issu de la Figure IV-1) et celui du solide préparé par imprégnation à sec et séché à 120°C sont comparés dans la Figure IV-6. Il est important de noter que les spectres séché et *in situ* correspondent à des teneurs en surface différentes, respectivement 0,9 et 0,2 molécule/nm². Cependant, leur comparaison est possible sur la base du modèle de Langmuir et du modèle de complexation construit (partie 1.3.2) qui considèrent que la spéciation n'évolue pas avec la teneur en surface.

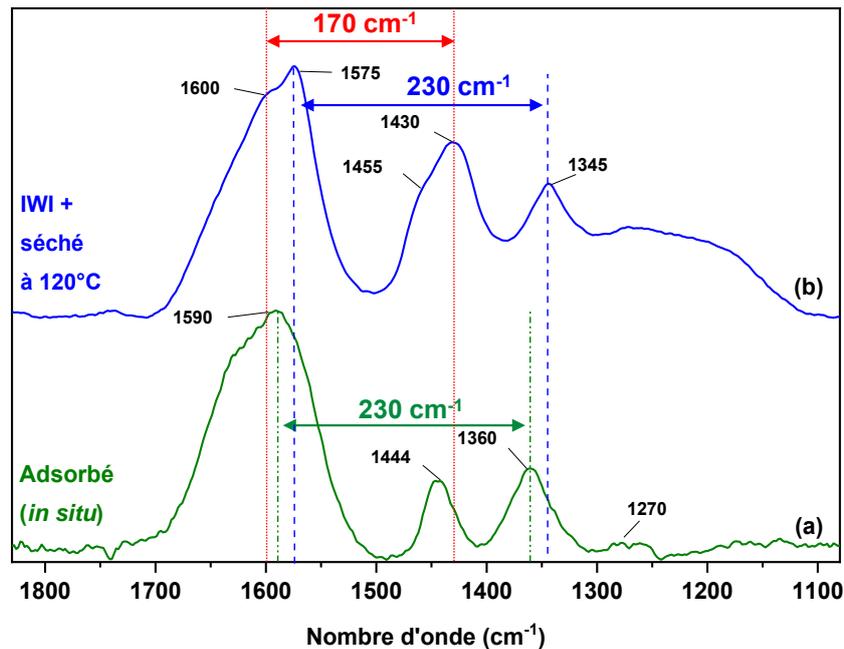


Figure IV-6 : Spectres ATR-IR de (a) de l'acide malonique adsorbé sur un dépôt d'alumine (expérience *in situ* à pH 4) et (b) acide malonique adsorbé sur γ -Al₂O₃ par IWI (pH 4, 0,9 molécule/nm² et séché à 120°C pendant 6 heures. Les spectres sont normalisés par rapport au maximum de la zone considérée

La principale différence entre les deux spectres est l'intensité plus élevée de la bande correspondant à la déformation angulaire du groupement CH₂. Cette augmentation peut être interprétée comme une contrainte géométrique plus importante subie par ce groupement et/ou la présence d'une bande d'élongation symétrique du groupement COO à un nombre d'onde proche. En considérant la deuxième hypothèse, la valeur de $\Delta\nu(\text{COO})$ serait de 170 cm⁻¹ après l'étape de séchage. Cette hypothèse est appuyée par un épaulement à 1455 cm⁻¹ et à 1600 cm⁻¹ pouvant correspondre respectivement à la déformation angulaire du groupement CH₂ et à l'élongation symétrique du groupement COO. Ceci indique une adsorption impliquant à la fois un mode « side-on » avec liaison ester et un mode bidentate pontant après séchage du solide. Ces contributions peuvent être expliquées par une unique structure contenant les deux modes d'adsorption (structure (10), Figure IV-3) ou un mélange de la structure (8) (bidentate pontant) et de la structure (11) (« side-on » avec liaison ester). La spectroscopie infrarouge

confirme l'impact du séchage sur la géométrie du complexe adsorbé lorsque l'imprégnation est réalisée à pH 4. Cependant, lorsqu'elle est réalisée à un pH supérieur au pK_{a2} , le séchage ne semble pas avoir d'impact (Figure IV-7).

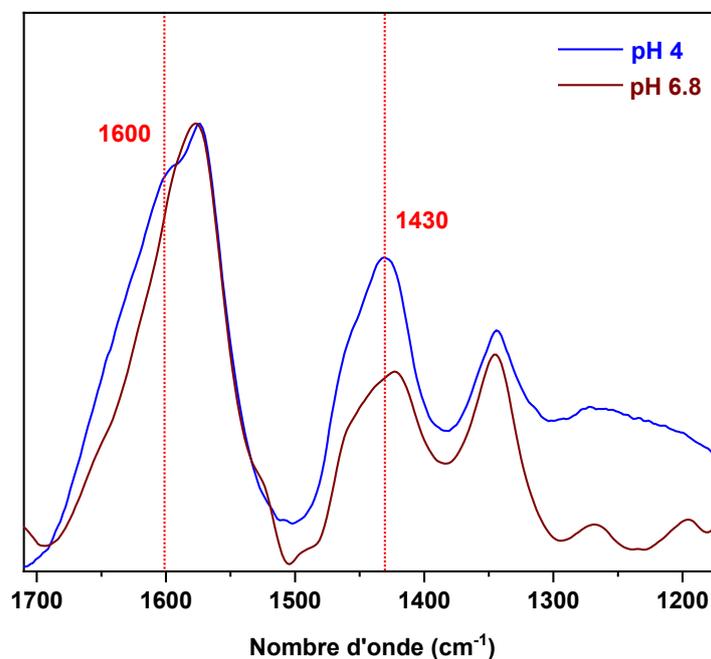


Figure IV-7 : Spectres ATR-IR des solides séchés AcMalo/Al₂O₃ (0,9 molécule/nm²) préparés par IWI à pH 4 et 6,8. Les spectres sont normalisés par rapport au maximum de la zone considérée

L'épaulement observé à 1600 cm⁻¹ concomitant avec l'augmentation de l'intensité de la bande à 1430 cm⁻¹ sur le support imprégné à pH 4 et séché à 120°C pendant 6 heures est absent pour un support imprégné à pH 6,8 et séché dans les mêmes conditions. Cette observation peut s'expliquer par la différence de spéciation entre les deux solutions d'imprégnation. Dans les conditions d'imprégnation du premier solide (2,9 mol.L⁻¹ et pH 4), la forme monoacide (hydrogénomalonate) est l'espèce majoritaire en solution alors que le malonate (forme dianionique) est prédominante pour un pH supérieur au pK_{a2} =5,3. Pendant l'imprégnation, l'effet tampon de la surface est fortement réduit par la forte concentration de l'acide en solution, le pH d'imprégnation évolue de 4 à 4,6 pour le premier solide alors qu'il reste constant à 6,8 lors de l'imprégnation du second (valeurs calculées avec le logiciel PHREEQC). L'élargissement de la bande autour de 1600 cm⁻¹ pourrait donc indiquer une asymétrie des deux groupements carboxyliques présents dans la molécule à pH 4 conduisant à deux modes de liaison différents, le mode « side on » avec liaison ester dû au groupement carboxylate et le mode bidentate pontant au groupement carboxylique. L'étape de séchage provoque donc la formation de ce dernier puisque cette asymétrie de liaison entre les deux groupements et la surface n'est pas observée à l'interface solide/liquide.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont permis de sonder la spéciation de l'acide malonique à l'interface solide/liquide et d'étudier l'impact de l'étape de séchage et du pH d'imprégnation. A l'interface, l'acide malonique s'adsorbe *via* ses groupements carboxylique/carboxylate selon un mode « side-on » avec liaison ester indépendamment du pH d'imprégnation qui influence uniquement la quantité adsorbée. L'application d'une étape de séchage renforce l'interaction de l'hydrogénomalonate avec le support puisque son groupement carboxylique forme un bidentate chélatant avec la surface. Seuls trois modes d'adsorption (structures (8), (10) et (11), Figure IV-3) correspondent à la présence de bidentate chélatant et « side-on » avec liaison ester. Le pH d'imprégnation joue un rôle dans la spéciation après séchage puisque le mode d'adsorption bidentate chélatant n'est pas observé lors de l'adsorption de l'espèce malonate (pH > 5,3). L'acide malonique s'adsorbe donc sur un ou plusieurs hydroxyles de surface de l'alumine. Pour déterminer les hydroxyles de surface impliqués lors du processus l'adsorption et ainsi complètement décrire la chimie de surface après modification par l'acide malonique, la méthodologie développée dans le précédent chapitre combinant caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) avec un modèle de complexation de surface va de nouveau être appliquée.

1.3 Détermination des sites d'adsorption

1.3.1 *Caractérisation FTIR*

Les spectres des échantillons séchés ont été enregistrés pour une teneur d'acide malonique allant de 0 à 0,9 at/nm² (Figure IV-8) après un séchage à 120°C sous vide (<10⁻⁵ mbar) afin d'éviter la décomposition de l'additif organique. Tous les spectres présentent de larges bandes à 3770, 3752, 3730 et 3673 cm⁻¹ attribuées respectivement aux sites μ_1 -Al_{VI}-OH (100), μ_3 -Al_{VI}-OH (111), μ_1 -Al_V-OH (110) et μ_2 -Al_V-OH (110). L'attribution est réalisée à l'aide du modèle développé par Digne *et al.*⁴³.

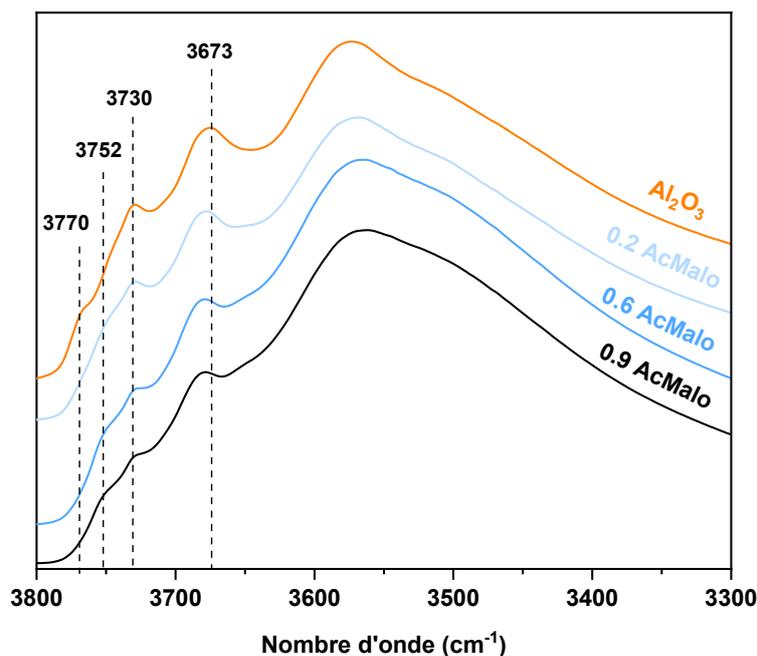


Figure IV-8 : Spectres FTIR en transmission d'échantillons de γ - Al_2O_3 après sorption et activation de l'acide malonique à 120 °C sous vide (10^{-5} mbar), région des hydroxyles

Malgré la faible résolution des bandes en raison de la présence de molécules d'eau résiduelles, nous pouvons observer la diminution de l'intensité de l'ensemble des bandes avec l'augmentation de la teneur en acide malonique ce qui semble indiquer que tous les hydroxyles de surface, correspondant aux bandes entre 3650 et 3800 cm^{-1} , sont impliqués dans le processus d'adsorption. Une seule bande, à 3752 cm^{-1} semble légèrement croître mais cela peut s'expliquer par la diminution des bandes voisines révélant cette dernière. A la teneur correspondant à la monocouche (0,9 molécule/ nm^2), des bandes infrarouges sont toujours présentes ce qui indique que tous les sites ne sont pas entièrement consommés. Cela confirme que la couverture maximale d'un adsorbat est généralement plus petite que la densité des hydroxyles de surface¹⁴¹. Néanmoins, comme indiqué dans le Chapitre III, les sites hydroxyles sont très sensibles à l'état d'hydratation du support et les conditions correspondant à la caractérisation FTIR sont différentes de celles utilisées lors du processus d'imprégnation et des mesures de zétamétrie. A nouveau, l'utilisation d'un modèle de complexation de surface impliquant une surface d'alumine hydratée peut aider à identifier les hydroxyles responsables de l'adsorption à l'interface solide/liquide.

1.3.2 *Modèle de complexation de surface*

Les informations obtenues par spectroscopie infrarouge et par les mesures de zétamétrie ont été rassemblées dans un modèle de complexation de surface construit à l'aide du logiciel PHREEQC v2. Cette étape de modélisation permet, d'une part, d'appuyer l'interprétation des résultats sur la géométrie des complexes formés et d'autre part, d'identifier les hydroxyles de surface impliqués dans l'adsorption.

Le modèle de surface hydratée de l'alumine utilisé dans ce modèle de complexation est identique à celui du chapitre précédent (et détaillé dans le Chapitre I). Le modèle de complexation de surface développé s'appuie sur plusieurs hypothèses basées sur la littérature et sur les résultats expérimentaux présentés précédemment. Premièrement, aucune constante de protonation/déprotonation n'a été mise en œuvre sur le complexe de surface adsorbé en raison du plateau de neutralisation observé par les expériences de zétamétrie sur la plage de pH comprise entre 5,5 et 8,0 (Figure IV-4) et de la participation des deux groupements carboxyliques selon l'ATR-IR (Figure IV-5). Deuxièmement, l'adsorption de l'acide malonique est considérée comme irréversible car seule une faible quantité est désorbée après une étape de lavage et l'application d'une étape de séchage (Figure IV-2).

L'utilisation de ce modèle n'implique aucune procédure d'ajustement car les objectifs principaux sont d'obtenir le plateau de neutralisation observé et la même progression des courbes de zétamétrie avec l'augmentation de la teneur en acide malonique. Douze scénarios ont été testés afin de retrouver le plateau de neutralisation caractéristique observé par zétamétrie à la teneur de la monocouche (Figure IV-9). Sur cette figure, quatre comportements sont observés en fonction des sites de surfaces consommés par l'adsorption :

- Augmentation du PIE (modèles 7 et 10)
- PIE identique à Al_2O_3 et allure de la courbe de zétamétrie identique (modèles 1, 3, 4, 5 et 9)
- PIE identique à Al_2O_3 et changement de l'allure de la courbe de zétamétrie (modèles 2 et 11)
- Diminution du PIE (modèles 6, 8 et 12)

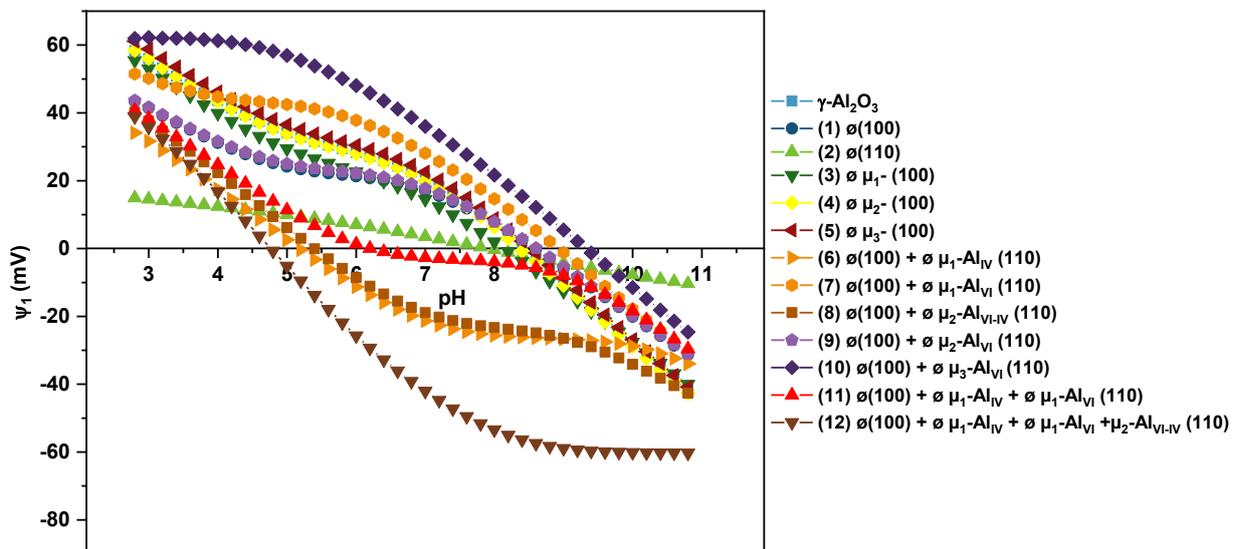


Figure IV-9 : Simulations PHREEQC de l'évolution de la ψ_1 en fonction du pH pour différents scénarios après élimination de sites de surface du modèle de surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (\emptyset = élimination de).

La simulation la plus proche de l'expérience, même si une différence subsiste entre la courbe de potentiel zêta simulée et celle mesurée, est présentée Figure IV-10. On observe notamment un décalage de la charge de surface à un pH supérieur à 8, dans le domaine où l'adsorption du malonate devient négligeable. Cette différence existait déjà dans le modèle original⁴⁹ (où seule la (dé)protonation des groupes hydroxyles était simulée) et n'a aucun impact sur la détermination de la géométrie du complexe de surface du malonate. Pour obtenir le plateau (Figure IV-10), la réactivité des deux faces (110) et (100) de γ -Al₂O₃ a dû être distinguée. En effet, l'ensemble des sites hydroxyles de la face (100) sont impliqués alors que seuls les μ_1 -Al-OH (IV et VI) de la face (110) participent à l'adsorption (Tableau IV-3). L'implication de ces deux derniers sites n'est pas surprenante car ils font partie des hydroxyles de surface les plus basiques (c'est-à-dire les plus réactifs). La densité totale des sites impliqués est de 3,2 OH/nm² correspondant à 3,5 OH/molécule adsorbée (avec 0,9 molécule/nm² comme teneur de la monocouche). Cette valeur est cohérente avec les structures d'adsorption ((8) et (10), Figure IV-3) puisque les complexes formés consomment entre 3 OH (structure 10)) et 4 OH (structure (8)) de surface.

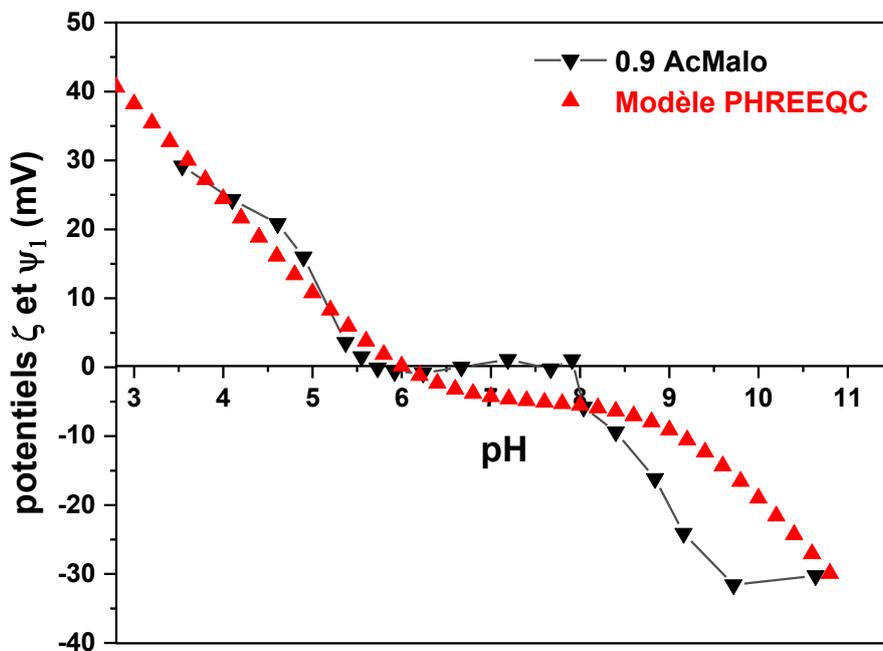


Figure IV-10 : Comparaison de l'évolution du potentiel ζ en fonction du pH pour l'alumine modifiée par l'acide malonique et de l'évolution du potentiel ψ_1 calculé

La deuxième information que le modèle met en évidence est la réactivité identique de tous les sites impliqués dans la formation de la monocouche. En effet, seule la consommation continue et identique des sites spécifiques (Tableau IV-3) permet de retrouver l'évolution des courbes de zétamétrie observée expérimentalement (Figure IV-11). Ce résultat est cohérent avec les données FTIR où l'évolution des différentes bandes en fonction de la teneur en acide malonique montre une diminution continue. Ainsi, d'après ces résultats, les sites impliqués dans l'adsorption présentent une réactivité similaire.

Tableau IV-3 : Caractéristiques des groupes hydroxyles de surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à différentes teneurs d'acide malonique (de 0 à 100% de la monocouche) pour les orientations (100) et (110) en tenant compte de la proportion de faces

Teneur en surface (% monocouche)	Densité des sites de surface (at/nm ²)							
	(100)			(110)				
	$\mu_1\text{-Al}_{VI}$	$\mu_2\text{-Al}_{VI}\text{-Al}_{IV}$	$\mu_3\text{-Al}_{VI}$	$\mu_1\text{-Al}_{IV}$	$\mu_1\text{-Al}_{VI}$	$\mu_2\text{-Al}_{VI}\text{-Al}_{IV}$	$\mu_2\text{-Al}_{VI}\text{-Al}_{VI}$	$\mu_3\text{-Al}_{VI}$
0%	0,43	0,22	0,22	1,19	1,19	2,38	1,19	1,19
20%	0,35	0,17	0,17	0,95	0,95	2,38	1,19	1,19
40%	0,26	0,13	0,13	0,71	0,71	2,38	1,19	1,19
60%	0,17	0,09	0,09	0,48	0,48	2,38	1,19	1,19
80%	0,09	0,04	0,04	0,24	0,24	2,38	1,19	1,19
100%	0	0	0	0	0	2,38	1,19	1,19

La Figure IV-11 compare l'évolution de courbes de zétamétrie expérimentales à celles calculées à l'aide du Tableau IV-3.

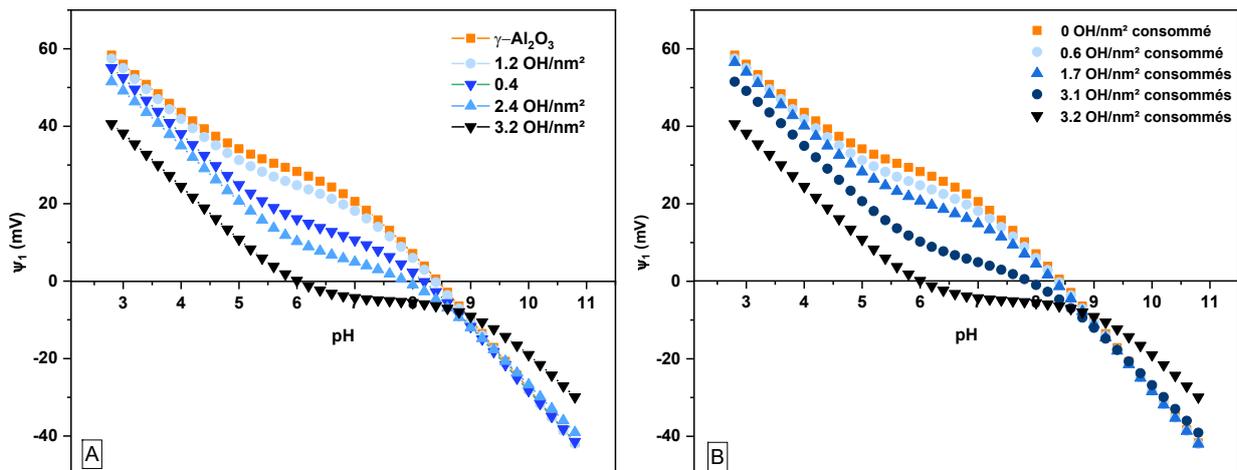


Figure IV-11 : (A) Potentiel zêta en fonction du pH pour différentes teneurs en acide malonique de 0 à 0,9 molécule/nm² (les lignes sont utilisées comme guide pour le lecteur) (B) ψ_1 calculé en fonction du pH pour différentes teneurs en hydroxyles de surface consommés (de 0 à 3,2 OH/nm²)

La construction d'un modèle de complexation de surface basé sur des observations expérimentales issues de la spectroscopie FTIR a permis de déterminer que l'ensemble des hydroxyles de la face (100) et des mono-coordinés de la face (110) sont consommés lors de l'adsorption d'une monocouche d'acide malonique. Ce modèle illustre donc la différence de réactivité des deux faces. Enfin, cela permet de montrer que la formation de la monocouche doit être complète pour neutraliser la surface de l'alumine.

2. Modification de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par le triéthylène glycol (TEG)

2.1 Etude de l'interaction à l'interface solide/liquide

De la même manière que précédemment, l'interface solide/liquide formée lors de l'imprégnation du TEG à la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été caractérisé par ATR-FTIR *in situ* à différents temps de contact : les spectres obtenus sont représentés Figure IV-12.

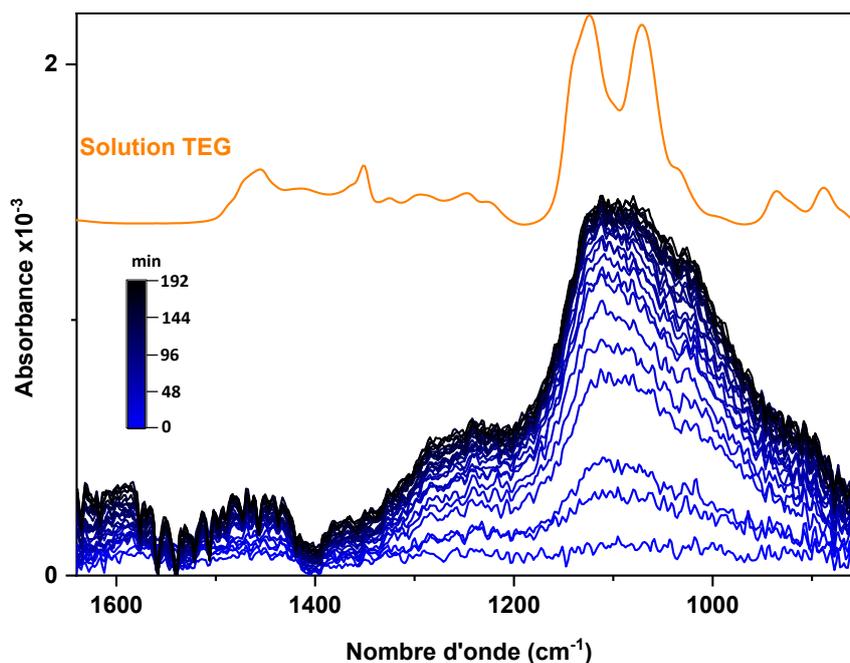


Figure IV-12 : Spectres ATR-IR *in situ* de la sorption de TEG à la surface d'un dépôt d'alumine lors de la circulation d'une solution 10^{-3} mol L⁻¹ à pH 4 pendant 192 minutes comparés au spectre de la solution du TEG

La concentration de la solution d'imprégnation (10^{-3} mol L⁻¹) étant inférieure au seuil de détection, la formation d'une large bande peut être attribuée à l'adsorption du TEG à la surface de l'alumine. Cette bande se situe entre 900 et 1200 cm⁻¹ et possède un épaulement autour de 1250 cm⁻¹. Cette région spectrale correspond à celle où se trouvent les deux bandes les plus intenses du spectre en solution attribuée aux elongations asymétriques des liaisons (νCOC) et $\nu(\text{CO})$. Son intensité augmente pendant les deux premières heures puis reste stable pendant la dernière heure. Cette stabilisation marque la saturation en TEG de la surface du dépôt d'alumine. Il est également possible de noter la présence de deux autres larges bandes autour de 1450 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹.

Deux modes d'adsorption sont avancés dans la littérature pour expliquer l'interaction du TEG avec la surface de l'alumine. Le premier mode explique l'adsorption par formation de liaisons hydrogène avec les hydroxyles de l'alumine et le second par la formation d'une ou plusieurs liaisons covalentes avec la surface. La présence de bandes infrarouge dans la même région spectrale que celles observées pour la molécule de TEG en solution semble indiquer une adsorption par liaison hydrogène. En effet, la géométrie de la molécule ne semble pas impactée et est appuyée par la faible intensité du signal infrarouge. Cependant, le bruit élevé du signal et sa faible intensité compliquent l'interprétation du mode d'adsorption et indiquent qu'une haute teneur en TEG à la surface est difficile à atteindre par imprégnation en excès.

Une imprégnation à sec est donc utilisée pour obtenir une teneur de TEG proche de celle déposée lors des préparations standard de ce type de catalyseurs^{21,94,142}, correspondant à une solution contenant entre 10 et 20 % pds de TEG. Une fois imprégné et séché, le solide est divisé en trois parties, chacune lavée avec des solutions de lavage respectivement ajustées à pH 4, 7 et 9. Les teneurs avant et après lavage sont représentées Figure IV-13 et sont comparées avec une précédente étude réalisée par Costa *et al.*⁹⁵.

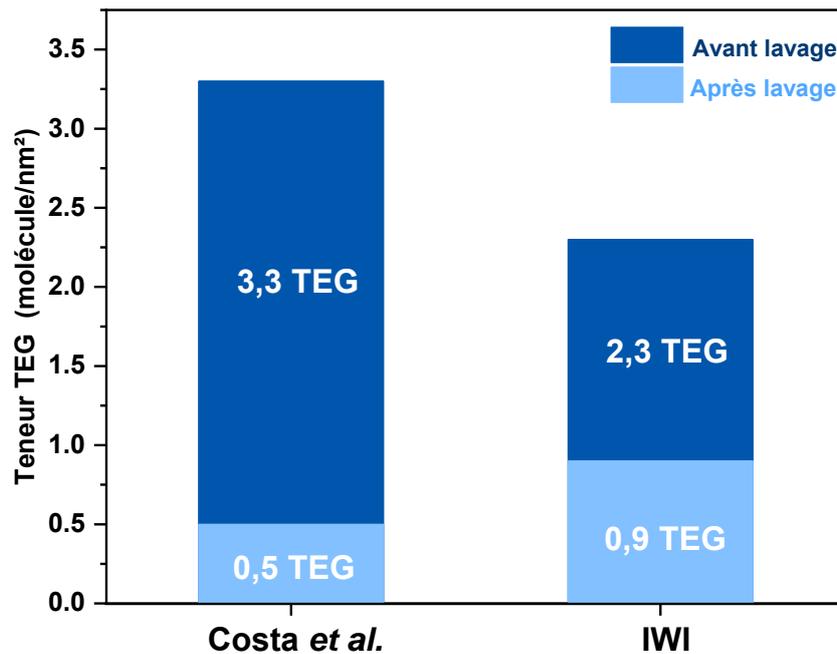


Figure IV-13 : Evolution de la teneur en surface de TEG avant/après lavage après une imprégnation à sec

Une fois le support imprégné à une teneur correspondant à 2,3 molécules TEG/nm² puis séché à 120°C, l'application d'une étape de lavage entraîne la désorption de 60% du TEG imprégné indépendamment du pH de la solution de lavage. Or, le pH influence l'adsorption électrostatique et également l'adsorption par liaison hydrogène car son augmentation diminue la proportion de sites de surface chargés et leur capacité à former ce type de liaison. Cette observation indique que le TEG restant est adsorbé de manière spécifique *via* des liaisons covalentes et modifierait donc la chimie de surface de l'alumine.

La précédente étude réalisée par Costa montre également une grande quantité de TEG désorbé (85%) lors de l'étape de lavage. Cependant, malgré une teneur initiale plus importante dans les travaux de Costa, la teneur résiduelle représente presque la moitié de celle obtenue dans ces travaux de thèse (0,5 TEG/nm² contre 0,9 TEG/nm²). Ceci peut s'expliquer par une procédure de séchage différente. En effet, dans l'étude de Costa l'échantillon est séché à 70°C pendant 6 heures sous pression réduite (50 mbar) alors que le solide de cette étude l'est à 120°C pendant 6 heures sous air. L'étape de séchage apparaît donc comme clé dans la modification de la chimie de surface de l'alumine par le TEG puisqu'elle permet de créer une interaction spécifique entre l'additif et la surface et d'influer sur le nombre de molécules liées en fonction des conditions.

2.2 Etude de l'interaction spécifique TEG-support formée lors du séchage

Le solide utilisé dans la suite de l'étude est un support alumine imprégné et séché à 120 °C (ou 50°C) à une teneur de 0,9 TEG/nm², cette valeur correspondant à la teneur de TEG résiduelle après lavage (donc adsorbé spécifiquement). De manière similaire à l'acide malonique, la nature des espèces adsorbées spécifiquement et leur impact sur la charge de surface peuvent être étudiés respectivement par spectroscopie infrarouge et zétamétrie.

2.2.1 Caractérisation de la modification de la chimie de surface par ATR-IR

Le spectre ATR-IR du TEG en solution aqueuse et les spectres des supports imprégnés avec 0,9 TEG/nm² et séchés respectivement à 50 et 120°C sont comparés Figure IV-14.

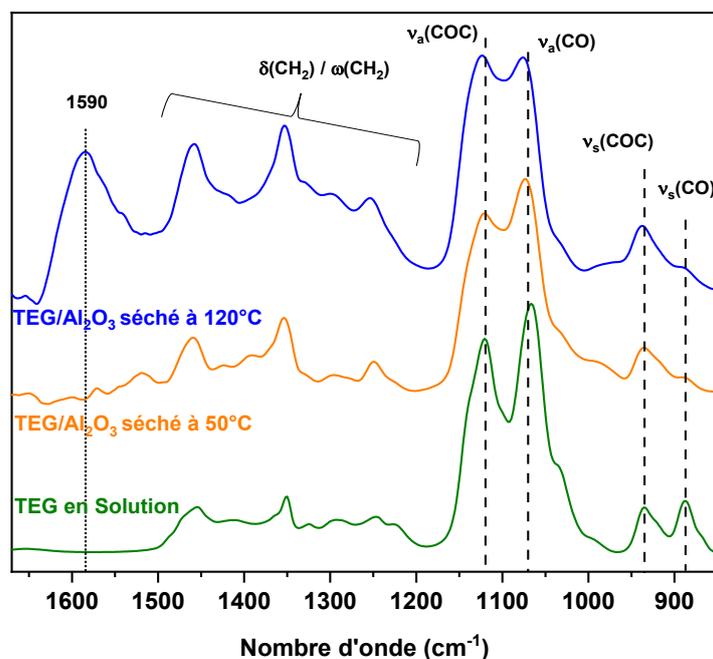


Figure IV-14 : Spectres ATR-IR de la solution de TEG, de l'alumine modifiée par 0,9 molécule/nm² de TEG séché à 50°C, 6h et l'alumine modifiée par 0,9 molécule/nm² de TEG séché à 120°C, 6h

Le spectre du TEG en solution aqueuse possède des bandes caractéristiques dans la région spectrale 850-1500 cm^{-1} . Quatre bandes sont particulièrement définies dans la région 850-1200 cm^{-1} et peuvent être attribuées par paire à des élongations symétriques et antisymétriques de liaisons du TEG. Ainsi, les bandes à 1120 et 935 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux élongations antisymétrique et symétrique des liaisons C-O-C. De la même manière, les bandes à 1065 et 886 cm^{-1} correspondent respectivement aux élongations antisymétrique et symétrique des liaisons C-O. En plus de doublets, un ensemble de bandes peu intenses et mal définies est présent entre 1200 et 1500 cm^{-1} et correspond aux déformations angulaires des différents groupements CH_2 .

Les spectres correspondant aux solides imprégnés possèdent une signature spectrale proche de celle de l'espèce « libre » en solution. En effet, les bandes correspondant aux élongations symétrique et antisymétrique des liaisons COC et CO sont présentes aux mêmes nombres d'onde. L'ensemble des bandes de la région 1200-1500 cm^{-1} est également observé, tout en notant une intensité et une résolution augmentant avec la température de séchage. Cependant, quelques différences existent entre les spectres, plus marquées entre le spectre du solide séché à 120°C et les deux autres, indiquant une modification de la spéciation de surface liée à la température de séchage.

La différence majeure est la présence d'une bande à 1590 cm^{-1} observée lors de l'application d'une température de séchage de 120°C. La formation de cette bande s'accompagne également de la diminution en intensité de la bande antisymétrique de la liaison CO. Attribuée à une liaison Al-O-C dans la littérature⁹⁴, sa présence confirme l'interaction spécifique du TEG avec la surface de l'alumine créée lors du séchage. Cependant, après une étape de séchage à 50°C, cette bande n'apparaît pas sur le spectre, indiquant la nécessité d'éliminer une quantité suffisante de molécules d'eau de surface pour adsorber spécifiquement le TEG. La température de séchage appliqué au support modifié est donc un paramètre clé de la modification de surface par le TEG. Par ailleurs, il a été vérifié par DRIFT operando (Annexe G - Apport de la DRIFT operando pour déterminer la structure de l'espèce adsorbée) que l'espèce présente après un séchage correspond à une molécule de TEG adsorbé spécifiquement, sa dégradation n'intervenant qu'à plus haute température (>150°C).

2.2.2 *Etude par zétamétrie de l'impact sur la charge de surface*

Les mesures du potentiel zéta à différents pH du support et du support modifié au TEG sont comparés dans la Figure IV-15.

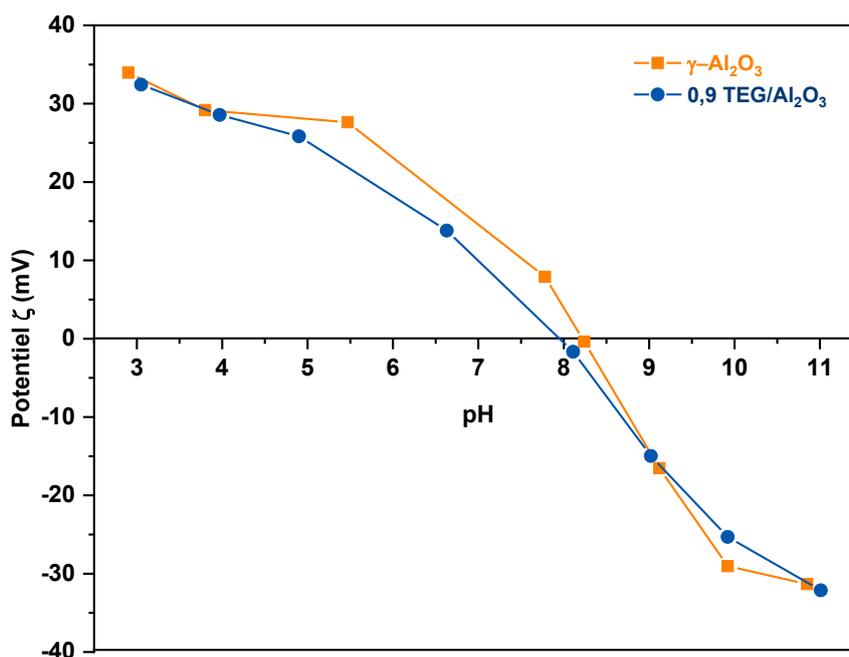


Figure IV-15 : Évolution du potentiel zêta des supports TEG/ Al_2O_3 et Al_2O_3 en fonction du pH (les lignes sont utilisées comme guide pour le lecteur)

La Figure IV-15, illustrant l'évolution du potentiel zêta avec le pH, ne met pas en évidence de différences significatives entre le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et celui modifié au TEG. Aucun impact sur le PIE est observé contrairement aux solides modifiés par le phosphore et l'acide malonique. L'étude précédente sur l'effet du lavage a permis de montrer la présence d'une teneur résiduelle de 0,9 molécule/nm² en interaction forte avec la surface de l'alumine et ce, quel que soit le pH de la solution de lavage. L'adsorption spécifique du TEG à la surface de l'alumine se déroule *via* le groupement glycol⁹⁴ et n'impacte pas le reste de la molécule (spectroscopie IR). Le TEG adsorbé étant neutre, le site de surface impliqué dans son adsorption a un faible impact sur la charge de surface et le PIE et doit donc être un site peu chargé et/ou présent en faibles quantités.

Les analyses réalisées à l'interface solide/liquide montrent l'existence d'une interaction faible entre le TEG et la surface de l'alumine et qu'il est nécessaire, d'appliquer une étape de séchage après imprégnation à une température suffisante afin d'adsorber spécifiquement le TEG. Cette interaction, confirmée par la formation d'une bande infrarouge à 1590 cm⁻¹, ne modifie pas la charge de surface du support. Par conséquent, l'application de la méthodologie employée pour décrire la surface après modification au phosphore et à l'acide malonique ne peut être appliquée. Cependant, l'adsorption spécifique du TEG à une teneur de 0,9 molécule/nm² confirme la modification de la chimie de surface du support.

3. Conclusion

L'approche développée dans le chapitre précédent est utilisée pour décrire la modification de la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par l'acide malonique. A nouveau, la complémentarité entre la caractérisation de l'interface solide/liquide, de la surface des solides séchés et d'une approche calculatoire PHREEQC est nécessaire pour décrire l'adsorption de cette molécule *via* la formation d'un complexe de surface adsorbé par les deux groupements carboxyliques en « side-on » avec liaison ester et/ou en bidentate chélatant. La complexation de surface implique l'ensemble des sites de la face (100) et uniquement les hydroxyles mono-coordinés μ_1 de la face (110). Ces sites et la géométrie des complexes formés entraînent une neutralisation de la charge de surface de l'alumine sur une large gamme de pH (5,5-8) pour un solide imprégné à la teneur de monocouche, 0,9 molécule/nm².

Concernant le TEG, son comportement à la surface du support est différent par rapport aux deux autres agents modificateurs utilisés car son adsorption à l'interface solide/liquide est très faible. Cependant, une interaction spécifique se forme lors de l'application d'un séchage à 120°C après imprégnation à sec permettant d'obtenir une teneur de 0,9 molécule/nm² spécifiquement adsorbée. Cette adsorption ne change pas la charge de surface de l'alumine et ne permet donc pas l'application de la méthodologie développée. En revanche, ce comportement sur la charge de surface permet la préparation d'un troisième type de support modifié.

La description à l'échelle moléculaire de la surface de l'alumine modifiée par l'adsorption d'additif organique est une première étape nécessaire pour l'étude de l'effet de la chimie de surface lors de la future imprégnation de précurseurs métalliques. L'impact de sa modification sur la spéciation de surface et sur la performance catalytique est étudié dans le Chapitre V et le Chapitre VI après ajout de précurseurs de molybdène et/ou de cobalt à l'aide de solutions d'imprégnation de complexité croissante (Mo, CoMo et CoMoP).

**Chapitre V - Impact de la chimie de
surface sur la performance des
catalyseurs d'hydrotraitement
Mo/support et CoMo/support**

Ce chapitre décrit l'impact de la modification de la chimie de surface par une monocouche d'additif (phosphore, acide malonique et TEG) sur l'adsorption et la spéciation du molybdène ainsi que sur la performance de catalyseurs non promus (Mo/support) et promus (CoMo/support). La première partie de ce chapitre évalue l'impact de la modification du support sur le mécanisme d'adsorption de l'heptamolybdate d'ammonium (précurseur usuel de molybdène) à l'aide d'isothermes d'adsorption. Dans la deuxième partie, l'impact de cette modification de la chimie de surface sur la spéciation du molybdène est étudié cette fois-ci sur des catalyseurs préparés par imprégnation à sec à l'aide de solutions monométallique (Mo) et bimétallique (CoMo). Une méthodologie couplant une approche qualitative (spectroscopie Raman) et quantitative (méthode de désorption des catalyseurs imprégnés) est développée pour déterminer la spéciation de surface et les proportions d'espèces en interactions faibles et fortes. Enfin, l'évaluation des performances catalytiques permet de proposer des hypothèses pour expliquer l'impact de la chimie de surface sur l'activité catalytique testée sur l'hydrodésulfuration du 4-méthyledibenzothiophène (4-mDBT).

1. Etude de l'impact de la modification de la chimie de surface sur l'adsorption de l'heptamolybdate d'ammonium à l'équilibre

Dans cette partie, des isothermes d'adsorption à iso-pH et pH variable ont été réalisées afin d'évaluer l'impact de la modification de la chimie de surface du support sur son interaction avec l'heptamolybdate d'ammonium.

1.1 Etude de l'impact de la chimie de surface modifiée sur la quantité de molybdène adsorbée

L'heptamolybdate d'ammonium est un précurseur de molybdène usuellement employé dans la préparation des catalyseurs d'hydrotraitement. Comme observé dans la partie 2.1 du Chapitre I, sa spéciation en solution dépend fortement du pH et de sa concentration. Les isothermes d'adsorption (Figure V-1) sont réalisées à pH=4, pH auquel l'heptamolybdate est prédominant en solution dès les plus faibles concentrations.

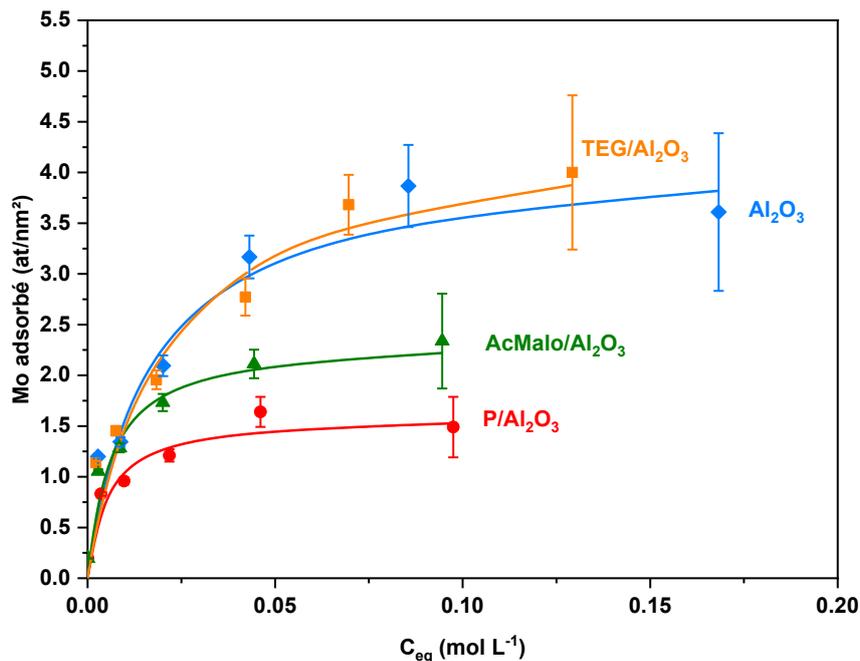


Figure V-1 : Isothermes d'adsorption d'heptamolybdate d'ammonium à la surface de Al_2O_3 , P- Al_2O_3 , AcMalo- Al_2O_3 et TEG- Al_2O_3 . pH=4,0, T=25°C

L'ajustement des isothermes d'adsorption par une isotherme de type S est classiquement utilisé dans la littérature^{18,54,56}, cependant cela concerne des travaux réalisés à des concentrations beaucoup plus faibles ($C_{eq} < 30$ mmol.L⁻¹) que celles utilisées dans cette étude. Ici, seule l'allure générale de l'isotherme sur l'ensemble de la gamme et la quantité de précurseurs adsorbés seront considérées. Pour cela, les

isothermes d'adsorption présentées Figure V-1 ont été ajustées par le modèle de Langmuir à l'aide de la méthode des moindres carrés.

On constate sur cette figure que la forme générale de l'isotherme n'est pas impactée par la modification de la chimie de surface. En revanche, le plateau de l'isotherme se forme à des densités surfaciques en molybdène différentes selon le type d'additif pré-imprégné en surface. D'après l'ajustement de Langmuir réalisé, le support Al_2O_3 non modifié a une capacité d'adsorption de $4,2 \text{ at Mo/nm}^2$, en accord avec les résultats de la littérature^{52,53,56}. Les écarts entre les études peuvent provenir des conditions de réalisation des isothermes d'adsorption (température, force ionique, temps d'imprégnation) et des caractéristiques du support (S_{BET} , V_p). En fonction de l'additif pré-imprégné à la surface, deux comportements sont observés. D'une part, la présence de TEG en surface ne modifie pas la valeur du plateau de l'isotherme ($4,4 \text{ at Mo/nm}^2$). D'autre part, la pré-imprégnation de phosphore ou d'acide malonique à la surface du support diminue la valeur du plateau de l'isotherme à des densités surfaciques de $1,5$ et $2,3 \text{ Mo/nm}^2$ correspondant à des baisses respectives de 60 et 45%.

La pré-imprégnation du support par le TEG ne change pas la quantité de molybdène adsorbé à la surface bien que l'additif reste présent sur le support. En effet, dans le Chapitre IV, nous avons montré que dans les conditions utilisées pour préparer ce support, le TEG est adsorbé de manière spécifique sans impact sur la charge de surface. Cela montre que les sites d'adsorption du TEG sont différents de ceux du précurseur et n'ont donc pas d'impact sur la quantité de molybdène adsorbé.

A l'inverse, la modification du support par le phosphore ou l'acide malonique change la charge de surface et modifie le point isoélectrique du support (Chapitre III et Chapitre IV). La description des complexes formés à la surface du support modifié par ces deux additifs permet d'expliquer la diminution de la quantité de molybdène adsorbé à la surface.

En effet, la modification du support par l'adsorption d'une monocouche de phosphate est réalisée par la formation d'un complexe bi- ou monodentate qui possède une charge négative. Les hydroxyles de surface $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ chargés positivement à pH 4 sont responsables de la formation de ce complexe. Le mécanisme d'adsorption d'anions heptamolybdates est généralement décrit par une interaction électrostatique avec une formation de paires d'ions ou de liaisons hydrogène avec les hydroxyles protonés^{52,54}. Ainsi, pour le support $\text{P-Al}_2\text{O}_3$, l'adsorption est à la fois limitée par la faible densité d'hydroxyles chargés positivement et également par une potentielle répulsion électrostatique entre les anions heptamolybdates et les complexes de surface chargés négativement.

De même, la pré-imprégnation d'une monocouche d'acide malonique est réalisée sur plusieurs sites de surface chargés positivement à pH 4 ainsi que des sites ayant une faible charge négative (Tableau I-3). Leur consommation diminue l'attraction électrostatique et la quantité de paires d'ions formées à la surface. En revanche, les complexes de surface de l'acide malonique sont neutres. Ainsi, contrairement au support P-Al₂O₃, la répulsion électrostatique n'a pas lieu, ce qui explique une teneur d'heptamolybdate adsorbé plus importante en cas de pré-imprégnation d'acide malonique.

La comparaison des isothermes montre un impact important de la chimie de surface sur l'adsorption du précurseur de molybdène. Selon le dopant ou l'additif organique ajouté à la surface de l'alumine, le plateau de l'isotherme se stabilise à une densité surfacique en Mo différente. La quantité de molybdène déposée selon le support suit l'ordre : Al₂O₃ ≈ TEG-Al₂O₃ > AcMalo-Al₂O₃ > P-Al₂O₃.

1.2 Etude de l'effet du pH sur le mécanisme d'adsorption de l'heptamolybdate d'ammonium à l'équilibre

La charge des hydroxyles et celle des complexes de surface formés lors de la pré-imprégnation d'additif semblent être des paramètres clés pour expliquer les différences de quantité de molybdène adsorbé à la surface de l'alumine modifiée même si les mécanismes d'adsorption des différentes espèces (polymolybdate et monomolybdate) ne sont pas encore clairement élucidés. Ainsi, pour étudier plus en détail ces mécanismes d'adsorption, des isothermes ont été réalisées à différents pH (respectivement à pH 5,2 et 7) sur le support P-Al₂O₃ et AcMalo-Al₂O₃ (Figure V-2 et Figure V-3).

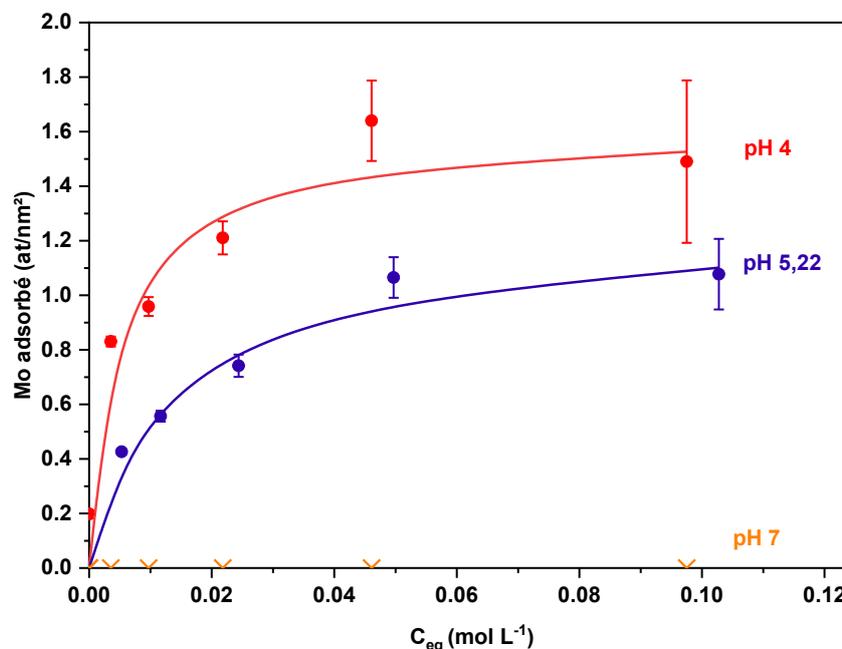


Figure V-2 : Isothermes d'adsorption d'heptamolybdate d'ammonium à la surface de P-Al₂O₃ à pH=4,0 et pH=5,2 et pH=7,0 T=25°C

Le PIE du support pré-imprégné au phosphore se trouve autour de 6,2. La réalisation de l'isotherme à pH=5,2 montre une nette diminution de la quantité de molybdates adsorbés par rapport à celle réalisée à pH=4, de 1,5 at/nm² à 1,2 at/nm². Ceci confirme le rôle prépondérant des interactions électrostatiques dans l'adsorption du molybdène à la surface du support. En effet, plus le pH se rapproche de la valeur du point isoélectrique et plus la densité d'hydroxyles chargés positivement diminue. Cette diminution explique la quantité de précurseur adsorbée plus faible. L'imprégnation en excès d'heptamolybdate d'ammonium à un pH supérieur au PIE (pH 7 > PIE 6,2) ne montre aucune adsorption sur le support modifié au phosphore dans la gamme de concentration des isothermes d'adsorption. A ce pH, il n'y a quasiment plus d'hydroxyles chargés positivement qui peuvent compenser la répulsion induite par les complexes de surface des phosphates chargés négativement empêchant le développement d'autres mécanismes d'adsorption (formation de liaisons covalente ou hydrogène).

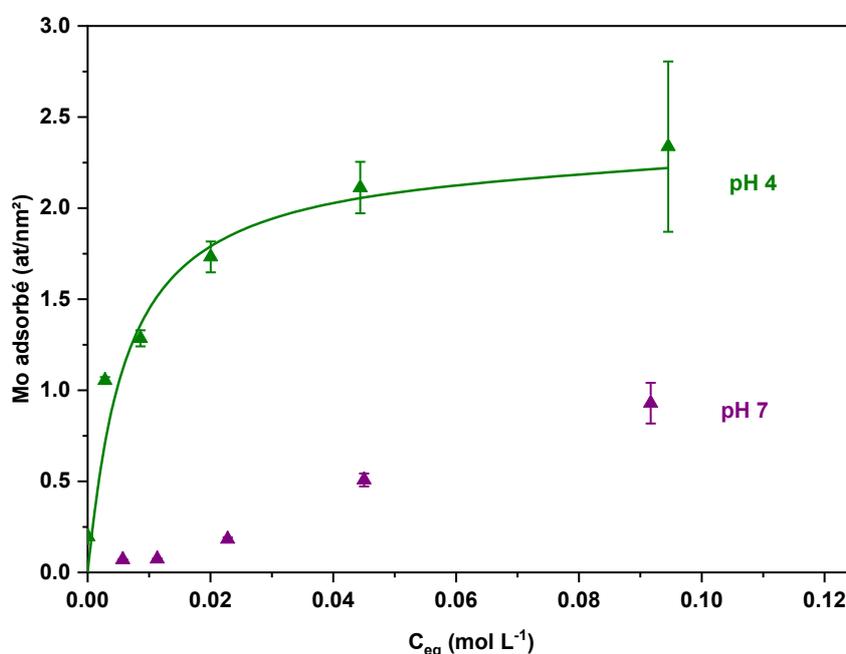


Figure V-3 : Isothermes d'adsorption d'heptamolybdate d'ammonium à la surface de AcMalo₂Al₂O₃
pH=4,0 et pH=7,0, T=25°C

Le support modifié à l'aide d'une monocouche d'acide malonique présente un PIE qui s'étend sur une large gamme de pH allant de 5,5 à 8. La réalisation d'une isotherme d'adsorption à un pH proche du centre de ce plateau de neutralisation, à pH 7, montre que la quantité adsorbée est très faible comparée à celle adsorbée pour un pH < PIE. Il faut noter qu'à ce pH et à ces faibles concentrations, l'espèce majoritaire en solution est le monomolybdate. Cette observation montre que les monomolybdates s'adsorbent préférentiellement de manière électrostatique. La faible quantité détectée peut être due à la formation de liaison covalente avec les hydroxyles neutres comme décrit par Spanos *et al.*⁵⁴ qui est donc un processus minoritaire dans nos conditions d'imprégnation. Pour les plus hautes concentrations,

l'augmentation de la quantité adsorbée illustre un mécanisme différent. A un pH équivalent au PIE du support, les charges de surface se compensent et la formation de paires d'ions est très faible¹⁴³, ainsi l'adsorption des molybdates peut se réaliser par la formation de liaisons hydrogène avec les hydroxyles de surface (ou de l'acide malonique). Ce mode d'adsorption n'a pas été évoqué par Spanos *et al.* dans leurs travaux sur alumine⁵²⁻⁵⁴ mais uniquement sur des travaux concernant le support TiO₂¹⁴⁴. Pour un pH supérieur au PIE, la surface est chargée négativement et inhibe l'adsorption des molybdates.

La réalisation d'isothermes d'adsorption sur les différents supports et à différents pH permet de mettre en évidence les mécanismes d'adsorption des différentes espèces de molybdates à l'interface support/solution. Ainsi, on a pu montrer que les monomolybdates s'adsorbent quasi exclusivement par interactions électrostatiques même à un pH correspondant au PIE du support. Pour les polymolybdates, l'adsorption se déroule aussi *via* interactions électrostatiques mais également par la formation de liaisons hydrogène. Cependant, l'imprégnation à l'équilibre ne prend en compte que les phénomènes d'adsorption ayant lieu à l'interface solide/liquide. Or, lors d'une préparation standard de catalyseur par imprégnation à sec, le dépôt du précurseur métallique peut se dérouler à la fois par adsorption et par précipitation. La partie suivante étudie ces deux phénomènes de sorption.

2. Etude de l'impact de la chimie de surface lors de la préparation standard de catalyseur Mo/support et CoMo/support par imprégnation à sec

La préparation des catalyseurs a été réalisée par imprégnation à sec selon la procédure décrite dans le Chapitre II (partie 2.2). Une partie des catalyseurs a ensuite été désorbé en quantifiant la lixiviation des éléments présents à la surface (Chapitre II, partie 2.2.4). Les teneurs associées aux différents catalyseurs déterminées par FX sont rappelées dans le Tableau V-1 pour la formulation Mo/support et dans le Tableau V-2 pour la formulation CoMo/support, avec la densité surfacique de Mo (at/nm²), le ratio atomique P/Mo lorsque le phosphore est pré-imprégné sur le support et le ratio atomique Co/Mo pour les catalyseurs promus.

Tableau V-1 : Caractérisations FX des teneurs (% m/m) en molybdène et phosphore des catalyseurs Mo/support et d_Mo/support, densité surfacique en molybdène (at/nm²) et rapport atomique P/Mo

Catalyseurs	% Mo (FX)	% P (FX)	Densité Mo (at/nm ²)	P/Mo
Mo/Al ₂ O ₃	7,85	-	2,6	-
Mo/P_Al ₂ O ₃	7,52	1,53	2,6	0,63
Mo/AcMalo_Al ₂ O ₃	7,65	-	2,5	-
Mo/TEG_Al ₂ O ₃	7,88	-	2,6	-
d_Mo/Al ₂ O ₃	5,56	-	1,8	-
d_Mo/P_Al ₂ O ₃	3,08	1,53	1,0	1,54
d_Mo/AcMalo_Al ₂ O ₃	3,35	-	1,4	-
d_Mo/TEG_Al ₂ O ₃	5,13	-	1,6	-

Tableau V-2 : Caractérisations FX des teneurs (% m/m) en molybdène, cobalt et phosphore des catalyseurs CoMo/support et d_CoMo/support, densité surfacique en molybdène (at/nm²) et rapports atomiques Co/Mo et P/Mo

Catalyseurs	% Mo (FX)	% Co (FX)	% P (FX)	Densité Mo (at/nm ²)	Co/Mo	P/Mo
CoMo/Al ₂ O ₃	7,98	1,52	-	2,6	0,3	-
CoMo/P_Al ₂ O ₃	7,44	1,46	1,46	2,6	0,3	0,61
CoMo/AcMalo_Al ₂ O ₃	7,83	1,5	-	2,7	0,3	-
CoMo/TEG_Al ₂ O ₃	7,3	1,37	-	2,4	0,3	-
d_CoMo/Al ₂ O ₃	4,11	0,09	-	1,3	0,04	-
d_CoMo/P_Al ₂ O ₃	1,84	0,16	1,49	0,6	0,14	2,51
d_CoMo/AcMalo_Al ₂ O ₃	3,45	0,07	-	1,1	0,03	-
d_CoMo/TEG_Al ₂ O ₃	4,28	0,17	-	1,3	0,06	-

2.1 Approche qualitative de la spéciation de surface par spectroscopie Raman

2.1.1 Spéciation de surface des catalyseurs non-promus : Mo/support

2.1.1.1 Catalyseurs imprégnés Mo/support

La Figure V-4 montre les spectres représentatifs des espèces présentes à l’intérieur des grains des catalyseurs Mo/supports et le spectre caractéristique de H₆AlMo₆O₂₄³⁻ avec des bandes à 357, 380, 570, 900 et 946 cm⁻¹. On retrouve ces bandes dans les catalyseurs, plus ou moins marquées en fonction des zones sondées et des supports modifiés. En considérant les conditions d’imprégnation (présence de NH₄⁺ et étape de séchage), il est fortement probable que l’espèce H₆AlMo₆O₂₄³⁻ précipite sous la forme du sel

d'Anderson $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ comme déjà montré dans la littérature⁶³. Les clichés insérés dans la Figure V-4 sont des cartographies représentant spatialement $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ par l'évolution de l'aire de la bande à 570 cm^{-1} , sa présence étant plus ou moins prononcée en fonction de l'intensité de la couleur rouge. Il faut noter que pour le support pré-impregné par le TEG, les spectres sont enregistrés en utilisant d'autres conditions que les autres catalyseurs (cf. Chapitre II) afin de limiter les phénomènes importants de fluorescence observés sur ce catalyseur. Ce phénomène entraîne une ondulation de la ligne de base qui, une fois soustraite, peut générer des bandes larges et peu intenses comme celle autour de 700 cm^{-1} (et potentiellement celle à 570 cm^{-1}) qui n'ont pas de réalité chimique. Par conséquent, la cartographie représentant la répartition spatiale de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ n'a pu être effectuée et seul un cliché indiquant des exemples de sa localisation est inséré dans la Figure V-4.

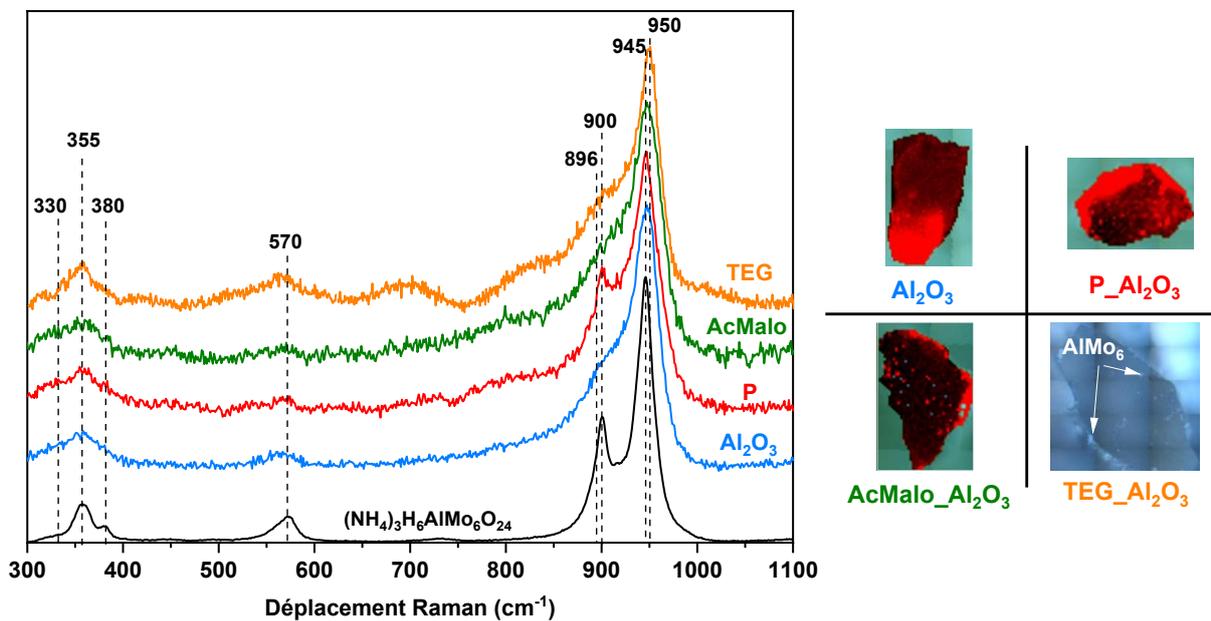


Figure V-4 : Spectres Raman normalisés par rapport à l'intensité maximale de l'intérieur des grains des supports Al_2O_3 , P_ Al_2O_3 , AcMalo_ Al_2O_3 et TEG_ Al_2O_3 imprégnés à sec à une teneur de 8% (m/m) de Mo et spectre Raman de l'espèce $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ provenant du catalyseur Mo/ Al_2O_3 . Les clichés représentent la cartographie de l'intérieur du grain de concassé avec l'évolution spatiale de l'aire de la bande à 570 cm^{-1} selon l'intensité de la couleur rouge (excepté pour Mo/TEG_ Al_2O_3)

La présence de l'espèce $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ met en évidence le phénomène connu de dissolution partielle du support qui peut se produire lors de l'imprégnation à sec⁶³. Bien qu'observé sur l'ensemble des supports, la représentation de sa répartition spatiale (clichés, Figure V-4) montre des différences selon la chimie de surface du support. Pour le support de référence Al_2O_3 , il faut noter que $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ se forme aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur du grain de support. Lorsqu'une monocouche de phosphate est pré-impregnée à la surface, le précipité est formé sur l'ensemble du support à l'extérieur du grain du concassé comme le montre la cartographie, mais également à l'intérieur mélangé avec d'autres espèces molybdéniques. En revanche, lorsque le support est pré-impregné

d'additif organique, $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ est présent quasi exclusivement à l'extérieur des grains de concassé. Son absence à l'intérieur du grain illustre le rôle des additifs organiques qui semblent passiver le support et limiter sa dissolution. Le même comportement n'est pas observé dans le cas du phosphore car celui-ci a dû probablement dissoudre un peu d'alumine dès sa pré-imprégnation.

Concernant les signatures spectrales autres que celle de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$, les spectres Raman présentent des allures similaires quel que soit le support avec une bande principale située entre 947 et 950 cm^{-1} , un épaulement proche de 896 cm^{-1} et des bandes secondaires à 330 et 350 cm^{-1} . La présence d'un épaulement à 896 cm^{-1} couplée à la bande secondaire aux alentours de 330 cm^{-1} atteste de la présence de monomolybdate en interaction électrostatique avec les hydroxyles de surface¹⁴⁵. Il faut noter qu'aucune bande n'est visible à 920 cm^{-1} et illustre l'absence ou la faible proportion de monomolybdates en interaction covalente avec la surface de l'alumine ce qui confirme les résultats obtenus par les isothermes. Les bandes principale et secondaire situées respectivement à 950 cm^{-1} et 355 cm^{-1} sont caractéristiques d'un mélange d'heptamolybdates avec différents degrés de protonation qui peuvent s'adsorber de manière électrostatique ou par formation de liaison hydrogène. Puisque l'on observe la présence de monomolybdate, il est très probable que le mélange se compose principalement d'heptamolybdates monoprotone ($\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$) et déprotoné ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). La présence d'une bande ou épaulement à 947 cm^{-1} s'explique également par la présence, dans le mélange d'espèces, de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ dont le faible signal à 570 cm^{-1} est caractéristique.

Par conséquent, la modification de la chimie de surface ne change pas la nature des espèces présentes à la surface. On retrouve majoritairement un mélange de polymolybdates, de monomolybdates en interaction électrostatique et $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$. La localisation de ces espèces et les différences spectrales illustrent l'hétérogénéité du dépôt à la surface pour la formulation Mo/support. En revanche, la chimie de surface semble modifier les proportions de ces différentes espèces en surface, par exemple avec une formation plus importante de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ à la surface du support P_ Al_2O_3 .

2.1.1.2 *Catalyseurs désorbés d Mo/supports*

Après la désorption (cf. protocole Chapitre II, partie 2.2.4), la spéciation de surface est homogène et identique quel que soit le support du catalyseur comme le montrent les spectres Raman représentatifs de l'ensemble de la surface des catalyseurs désorbés (Figure V-5). La diminution de la quantité de molybdène, à la suite de la désorption, détériore le rapport signal/bruit des spectres mais il est tout de même possible d'identifier les espèces molybdéniques restantes.

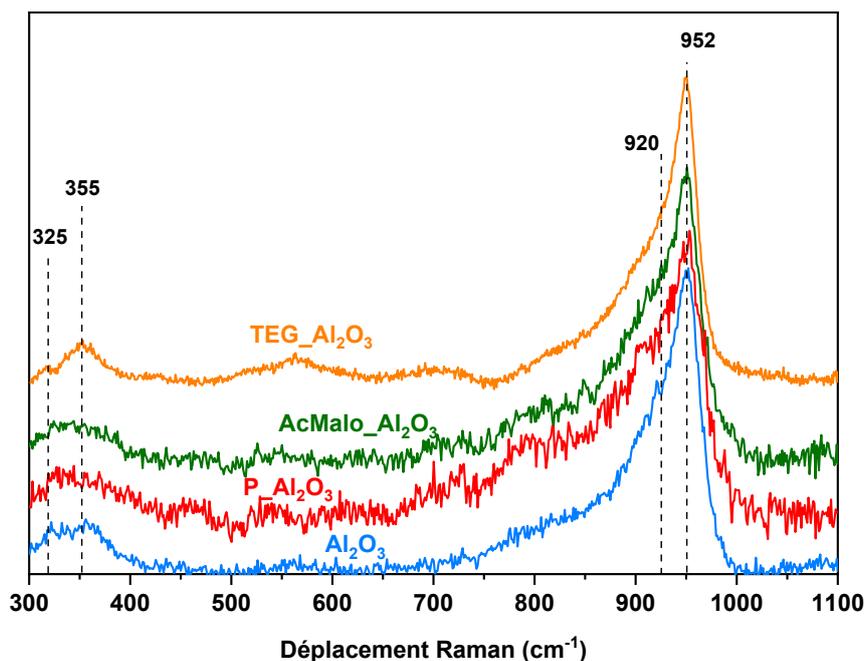


Figure V-5 : Spectres Raman normalisés par rapport à l'intensité maximale des catalyseurs après désorption, d_Mo/support

Le fait marquant est l'absence de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ qui semble montrer sa dissolution totale lors de la circulation de la solution de désorption. La spéciation de surface est donc composée d'un mélange de polymolybdates, probablement $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ d'après la bande majoritaire à 952 cm^{-1} . Leur maintien à la surface montre qu'ils sont en interaction forte avec la surface de l'alumine, vraisemblablement par liaison hydrogène. En effet, le pH de la solution de désorption étant de 6,8, les espèces préalablement adsorbées par interaction électrostatique sont désorbées. L'existence d'une bande secondaire à 325 cm^{-1} marque également la présence de monomolybdates adsorbés de manière covalente. Sa proportion semble très faible étant donné l'épaulement peu marqué aux alentours de 920 cm^{-1} . Ce signal devait être présent dès l'imprégnation mais sa faible proportion ne permettait pas sa visualisation directe sur les spectres Raman des catalyseurs Mo/support.

2.1.2 Spéciation de surface des catalyseurs promus : CoMo/support

2.1.2.1 Catalyseurs imprégnés CoMo/support

Lors de l'imprégnation d'une solution CoMo sur les différents supports, le phénomène de précipitation de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ semble moins marqué et aucune cartographie de l'évolution de la bande à 570 cm^{-1} n'a été réalisée. Néanmoins, les figures présentées dans cette partie contiennent le cliché du grain de catalyseur analysé avec des exemples de localisation de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$. Sur l'ensemble des spectres présentés, la bande à 1046 cm^{-1} est due aux nitrates, contre-ion du précurseur de cobalt utilisé.

2.1.2.1.1 CoMo/Al₂O₃

Deux spectres représentant la spéciation majoritaire des espèces molybdéniques sur le support Al₂O₃ sont représentés Figure V-6.

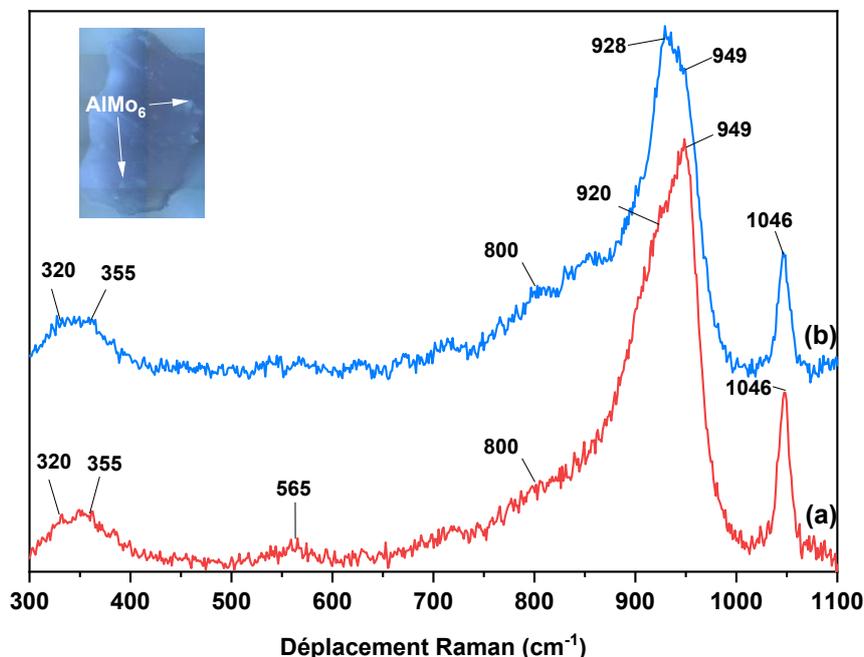


Figure V-6 : Spectres Raman normalisés du catalyseur CoMo/Al₂O₃ enregistrés à deux endroits différents (a) et (b) à l'intérieur du grain du catalyseur

Les deux spectres (a) et (b) possèdent des caractéristiques communes aux espèces molybdéniques avec des bandes principales présentes à 920, 928 et 949 cm⁻¹ et des bandes secondaires à 320 et 355 cm⁻¹. La seule différence entre les deux spectres se situe au niveau de l'intensité des bandes principales. Le spectre (a) possède une bande principale à 949 cm⁻¹ correspondant à un mélange d'heptamolybdate HMo₇O₂₄⁵⁻ et Mo₇O₂₄⁶⁻ et un épaulement à 920 cm⁻¹ caractéristique de monomolybdate adsorbé de manière covalente. Sa présence est confirmée par la présence d'une bande secondaire à 320 cm⁻¹. A noter également qu'en présence de cobalt et de molybdène et en chauffant à 90°C, Kianpour *et al.*¹⁴⁶ ont montré qu'un précipité amorphe de CoMoO₄ pouvait se former avec des bandes Raman très larges¹⁴⁷ autour de 800 et 920 cm⁻¹. Etant donné que le séchage a eu lieu à 120°C, il est difficile d'exclure la présence de cette espèce qui pourrait être confirmée par EXAFS. Le spectre (b) montre une légère différence dans la distribution des espèces en surface. En effet, la bande majoritaire possède un maximum situé à 928 cm⁻¹ et un épaulement marqué à 949 cm⁻¹. Ce changement du maximum de la bande montre une plus grande contribution de l'espèce monomolybdate adsorbée spécifiquement vis-à-vis des polymolybdates HMo₇O₂₄⁵⁻ et Mo₇O₂₄⁶⁻, moins représentés dans le mélange d'espèces à la surface. La présence d'une bande de très faible intensité à 565 cm⁻¹ illustre la formation d'une faible quantité de (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄.

Pour résumer, la spéciation de surface sur le support Al_2O_3 est hétérogène et majoritairement composée d'un mélange de polymolybdates ($\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) et de monomolybdates adsorbés de façon covalente à la surface mais également probablement d'une phase amorphe de CoMoO_4 . Elle sert de référence pour la comparaison avec les catalyseurs préparés sur les supports modifiés.

2.1.2.1.2 $\text{CoMo/P_Al}_2\text{O}_3$

Deux spectres caractéristiques de la spéciation majoritaire du molybdène à la surface du catalyseur $\text{CoMo/P_Al}_2\text{O}_3$ sont représentés dans la Figure V-7.

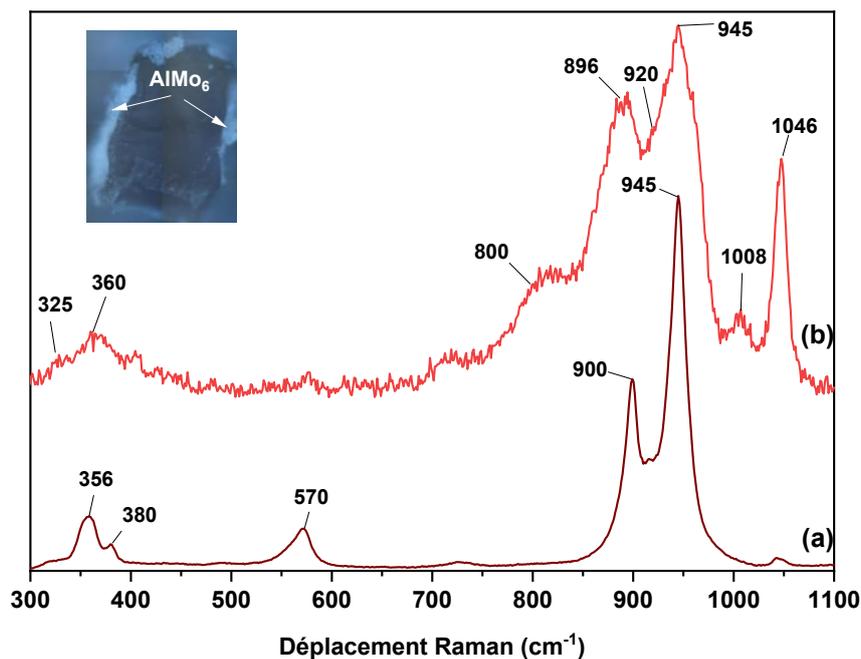


Figure V-7 : Spectres Raman normalisés par rapport à l'intensité maximale du catalyseur $\text{CoMo/P_Al}_2\text{O}_3$, (a) à l'extérieur du grain et (b) à l'intérieur du grain

Le spectre (a) permet de montrer la présence de l'espèce $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ (bandes à 570, 900 et 945 cm^{-1}). Elle semble localisée à l'extérieur du concassé. Le spectre (b) montre la présence d'un mélange de phosphates (1008 cm^{-1}) et d'espèces molybdéniques (945, 896, 325 et 360 cm^{-1}). Ces dernières peuvent être séparées en deux types d'espèces, un mélange de polymolybdates ($\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) caractérisé par la bande principale à 945 cm^{-1} et la bande secondaire à 360 cm^{-1} et des monomolybdates MoO_4^{2-} adsorbés de manière électrostatique à la surface (896 cm^{-1} et 325 cm^{-1}). De même, il est difficile d'exclure la présence du précipité amorphe de CoMoO_4 car les bandes principales sont très larges et on observe une bande à 800 cm^{-1} caractéristique de cette espèce qui semble plus intense que sur le support non modifié.

2.1.2.1.3 CoMo/AcMalo_Al₂O₃

Deux spectres représentant la spéciation majoritaire du molybdène sur le support AcMalo_Al₂O₃ sont représentés dans la Figure V-8.

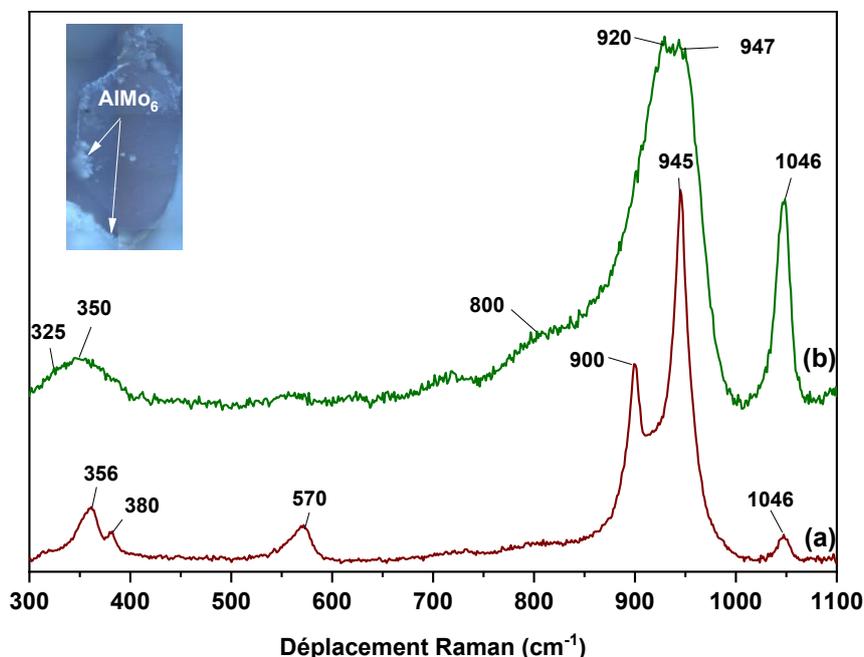


Figure V-8 : Spectres Raman normalisés par rapport à l’intensité maximale du catalyseur CoMo/AcMalo_Al₂O₃, (a) à l’extérieur du grain et (b) à l’intérieur du grain

Le spectre (a) montre à nouveau la présence de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ ($570, 900$ et 945 cm^{-1}) présent uniquement à l’extérieur du grain du catalyseur. Le spectre (b) est différent et illustre l’hétérogénéité de la spéciation de surface. La présence d’une large bande majoritaire autour de 935 cm^{-1} semble provenir de la contribution de deux bandes principales à 920 et 947 cm^{-1} . La première illustre la présence de monomolybdates adsorbés de manière covalente, ce qui est confirmé par l’épaule observé à 325 cm^{-1} . La seconde bande principale à 947 cm^{-1} montre la présence d’un mélange de polymolybdates ($\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). Par ailleurs, la présence de CoMoO_4 , montré par une bande large à 800 cm^{-1} , peut également contribuer au signal situé à 920 cm^{-1} . Il faut noter que l’intensité relative de la bande à 800 cm^{-1} est plus faible que celle observée sur le catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2.1.2.1.4 CoMo/TEG_Al₂O₃

Trois spectres caractéristiques de la spéciation majoritaire du molybdène sur le catalyseur CoMo/TEG_Al₂O₃ sont représentés dans la Figure V-9.

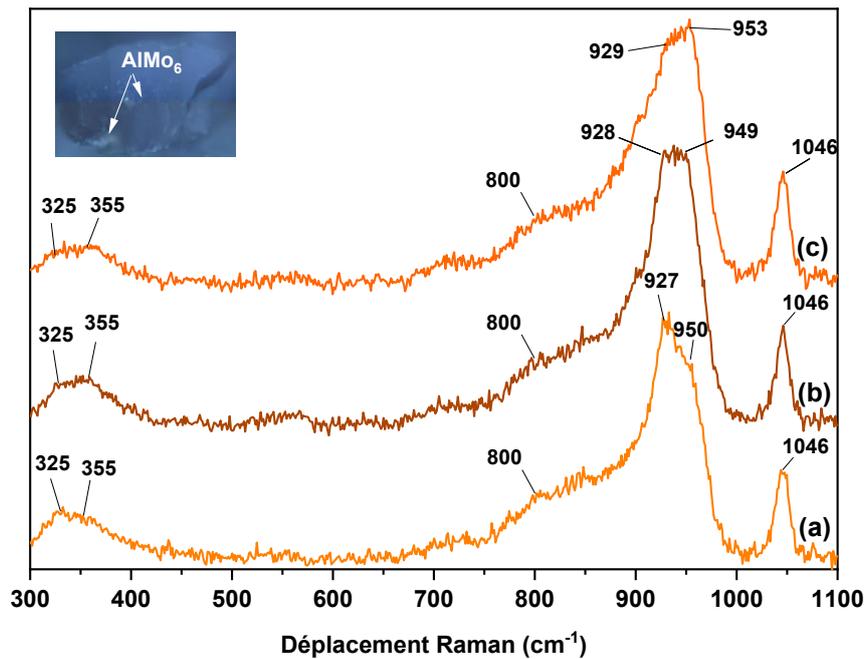


Figure V-9 : Spectres Raman normalisés par rapport à l'intensité maximale du catalyseur CoMo/TEG₂Al₂O₃, enregistrés à trois endroits différents (a), (b) et (c) à l'intérieur du grain du catalyseur

Les spectres (a) (b) et (c) illustrent l'hétérogénéité des espèces molybdéniques à la surface du catalyseur. Chaque spectre présente une large bande principale située entre 927 et 953 cm^{-1} et des bandes secondaires à 325 et 355 cm^{-1} . Pour les trois spectres, la bande à 927 cm^{-1} montre la présence de monomolybdates adsorbés de manière covalente à la surface qui est confirmée par l'épaule à 325 cm^{-1} . Par ailleurs, cette bande peut également être expliquée par la présence de CoMoO_4 qui est soutenue par l'observation d'une bande large autour de 800 cm^{-1} . En fonction du spectre, la bande située entre 949 et 953 cm^{-1} et celle à 355 cm^{-1} correspondent à un mélange de polymolybdates du type $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ étant donnée la présence simultanée de monomolybdate. Par conséquent, les décalages de maximum peuvent être dus à des proportions différentes des formes déprotonées d'heptamolybdates ou également aux liaisons hydrogène responsables de l'adsorption de ces polymolybdates.

2.1.2.2 *Catalyseurs désorbés d' CoMo/supports*

Après la désorption, la spéciation de surface est homogène et identique quel que soit le support du catalyseur (Figure V-10). La différence visible du rapport signal/bruit entre les spectres dépend de la quantité de molybdène restant en surface et est très faible pour le catalyseur $\text{CoMo/P-Al}_2\text{O}_3$, cependant, il est tout de même possible d'identifier les espèces molybdéniques restantes à la surface.

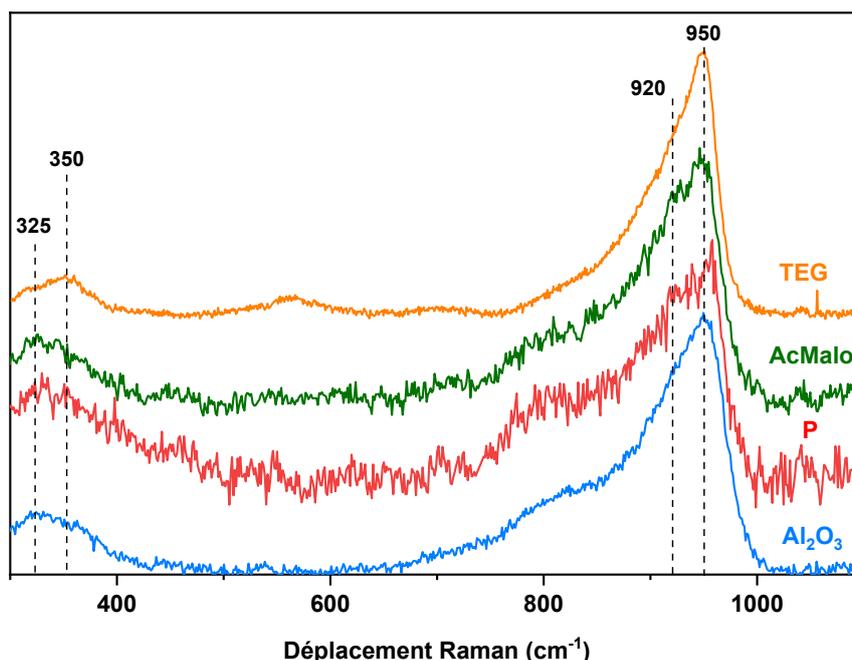


Figure V-10 : Spectres Raman normalisés par rapport à l'intensité maximale des catalyseurs d_CoMo/support

Comme observé sur les catalyseurs d_Mo/support, le fait marquant est l'absence de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ qui semble montrer sa dissolution totale lors de la circulation de la solution de désorption. Sur l'ensemble des supports, les spectres Raman se composent d'une bande principale à 950 cm^{-1} avec un épaulement plus ou moins marqué à 920 cm^{-1} et de bandes secondaires à 325 cm^{-1} et 350 cm^{-1} . Un mélange de polymolybdates adsorbés par liaison hydrogène ($\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) reste donc présent en surface. L'épaulement à 920 cm^{-1} et la bande à 325 cm^{-1} montrent la présence de monomolybdates adsorbés de manière covalente. Nous pouvons remarquer que le signal à 920 cm^{-1} est moins intense après désorption ce qui paraît contradictoire avec le caractère covalent de la liaison. Ce résultat doit probablement s'expliquer par le fait que le précipité de CoMoO_4 se redissout (comme l'HPA d'Anderson d'aluminium) et fait diminuer la contribution du massif et par la même l'intensité à 920 cm^{-1} .

Pour résumer, dans le cas des catalyseurs non promus Mo/support, la spéciation du molybdène est composée d'un mélange de polymolybdates, de monomolybdates en interaction très majoritairement électrostatique ainsi que d'un précipité $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$. La modification de la chimie de surface a un impact marqué sur le phénomène de précipitation. En effet, le précipité est très présent sur le support P/ Al_2O_3 et semble montrer le rôle important du phosphore dans la dissolution du support. A l'inverse, la modification de la chimie de surface par un additif organique semble limiter la dissolution et localise le précipité à l'extérieur des grains de concassé. Sur le reste de la spéciation, les additifs ne semblent pas jouer de rôle important sur la nature des espèces en surface. Lors de la désorption, la dissolution du précipité et des espèces faiblement adsorbées permet de mettre en évidence une faible quantité de

monomolybdates en interaction covalente et montre que les espèces fortement adsorbées sont majoritairement des polymolybdates en interaction covalente ou adsorbés par liaison hydrogène.

Dans le cas des catalyseurs promus CoMo/support, la spéciation du molybdène est également composée d'un mélange de polymolybdates, de monomolybdates en interaction covalente et/ou électrostatique et de précipités de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ mais également de CoMoO_4 amorphe. La modification de la chimie de surface impacte les proportions de ces différentes espèces. Au-delà du mélange de polymolybdates observé sur l'ensemble des supports, la pré-imprégnation de phosphore favorise la formation de monomolybdates en interaction électrostatique en présence de cobalt. A l'inverse pour le support non modifié et ceux modifiés par un additif organique, la spéciation se compose de monomolybdate covalent et de polymolybdates et de CoMoO_4 amorphe. Pour terminer, il convient de noter que les expériences de désorption ont montré la présence d'une spéciation de surface homogène et identique entre tous les supports pour les deux formulations, la seule différence étant une proportion plus importante de monomolybdate covalent sur les supports ayant été imprégnés par une solution CoMo.

Ces résultats montrent que la chimie de surface joue un rôle sur la dissolution du support et sur la proportion des espèces présentes. Pour compléter les informations obtenues par spectroscopie Raman et en savoir plus sur l'impact de cette surface modifiée sur la quantité d'espèces en interaction fortes et faibles, il est nécessaire de quantifier les métaux dans les désorbats.

2.2 Approche quantitative de la spéciation de surface par désorption

La désorption des catalyseurs imprégnés, par suivi des éléments lixiviés, permet de quantifier les espèces molybdéniques présentes à la surface en fonction de leur type d'interaction avec le support. En particulier, la méthodologie développée dans ce travail permettra *via* l'analyse de la quantité d'aluminium désorbé de quantifier spécifiquement la phase $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$, non détectée par Raman sur les catalyseurs désorbés. Enfin, dans le cas des catalyseurs CoMo/support, le cobalt désorbé est également quantifié afin de déterminer son type d'interaction avec les espèces molybdéniques et le support.

2.2.1 Spéciation de surface des catalyseurs non-promus : Mo/support

2.2.1.1 Dissolution du support : quantification de l'aluminium

La Figure V-11 représente la quantité d'aluminium dissous au cours de la désorption.

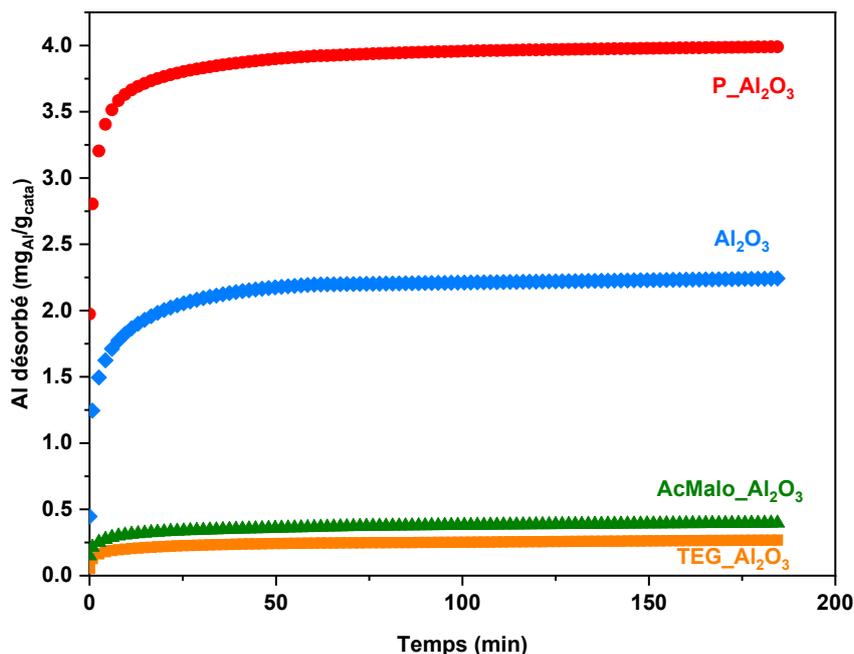


Figure V-11 : Evolution de la quantité d'aluminium désorbé ($\text{mg/g}_{\text{cata}}$) des catalyseurs $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo/P_Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo/AcMalo_Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mo/TEG_Al}_2\text{O}_3$ en fonction du temps de désorption

Au total, $2 \text{ mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{cata}}$ se sont désorbés du catalyseur $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ (Figure V-11). La courbe de désorption du catalyseur de référence présente un comportement intermédiaire en comparaison des catalyseurs imprégnés sur les supports modifiés.

D’un côté, la quantité d’aluminium désorbée est doublée par rapport au solide de référence ($4 \text{ mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{cata}}$) pour le catalyseur $\text{Mo/P_Al}_2\text{O}_3$. Cela confirme la présence, suggérée par spectroscopie Raman, d’une grande proportion de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ sur ce support et que la pré-imprégnation de phosphore favorise sa dissolution.

A l’opposé, pour les supports modifiés par l’acide malonique et par le TEG, les quantités d’aluminium dissous sont moindres par rapport à la référence avec des valeurs respectivement égales à $0,40$ et $0,27 \text{ mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{cata}}$. La pré-imprégnation d’agent organique à la surface permet donc d’inhiber la dissolution du support en le passivant.

Les différences de quantités d’aluminium dissous appuient les observations réalisées par spectroscopie Raman autour de la présence de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$. Par conséquent, on peut envisager la dissolution du sel d’Anderson $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ comme principale source d’aluminium détectée par ICP-OES.

2.2.1.2 Désorption du molybdène

La Figure V-12 représente la quantité de molybdène désorbé des catalyseurs Mo/support.

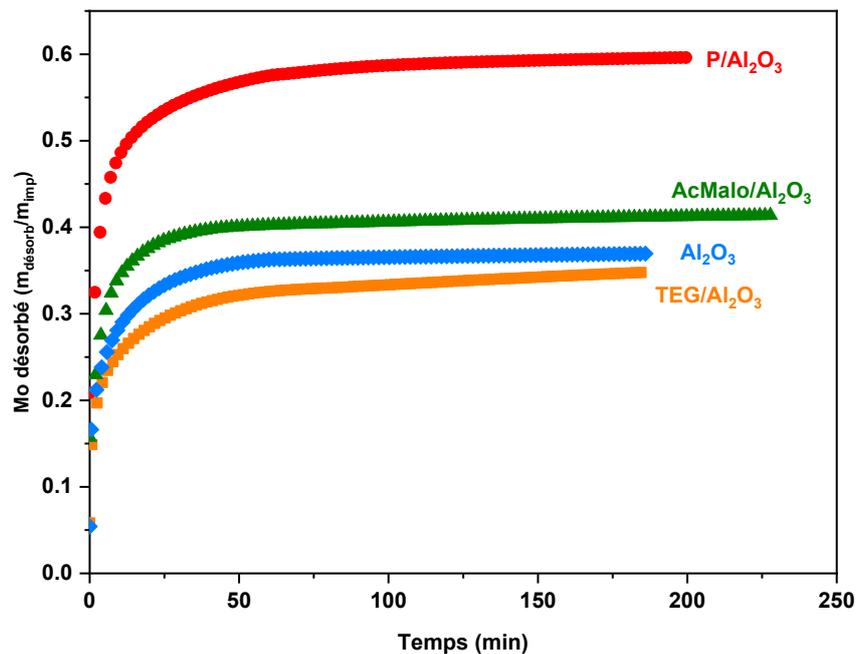


Figure V-12 : Evolution de la quantité de molybdène désorbé ($m_{\text{désorb}}/m_{\text{imp}}$) des catalyseurs Mo/Al₂O₃, Mo/P_Al₂O₃, Mo/AcMalo_Al₂O₃ et Mo/TEG_Al₂O₃ en fonction du temps de désorption

La désorption du solide de référence Mo/Al₂O₃ permet d'éliminer 35% du molybdène préalablement imprégné. Ce molybdène désorbé peut être séparé en deux catégories : le molybdène adsorbé en interaction faible à la surface du support et celui présent au sein du précipité (NH₄)₃(H₆AlMo₆O₂₄). Au final, il reste 65% du molybdène imprégné en interaction forte avec la surface de l'alumine (liaison covalente ou hydrogène).

La modification de la surface du support par le phosphore provoque la désorption d'une quantité de molybdène beaucoup plus élevée (60%). Cette désorption plus importante que dans le cas du catalyseur de référence peut s'expliquer par deux phénomènes : soit par la présence d'une quantité importante de (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ et/ou soit par celle importante de poly- et monomolybdates en interaction électrostatique. Les possibles répulsions électrostatiques entre molybdates et ces complexes de surface peuvent en effet expliquer une quantité plus importante de molybdène présent dans la solution de désorption. Cependant, ce résultat et l'observation d'une dissolution plus importante du support (Figure V-12) appuie principalement le premier phénomène. Au final, 40% du molybdène imprégné reste en interaction forte avec la surface du support.

A l'instar du support P_Al₂O₃, la modification de la chimie de surface par l'acide malonique provoque une désorption plus importante du molybdène (40%) que celle observée sur le catalyseur de référence Mo/Al₂O₃ (30%). Cependant, la présence de (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ sur ce catalyseur est très faible puisque très peu d'aluminium se retrouve en solution lors de la désorption. Par conséquent, la majorité du

molybdène désorbé ne provient pas de la dissolution de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ mais d'espèces faiblement adsorbées à la surface du catalyseur Mo/AcMalo_ Al_2O_3 .

La modification du support par le TEG ne change pas la quantité totale de molybdène désorbé (~35%). En revanche, la quantité d'aluminium désorbé et la caractérisation Raman ont permis de montrer que la spéciation du molybdène n'est pas identique à celle du catalyseur de référence Mo/ Al_2O_3 . La présence de TEG inhibe la dissolution du support et donc la formation de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ en surface, qui, bien qu'observé en Raman se trouve en proportions limitées. Par conséquent, comme pour le catalyseur Mo/AcMalo_ Al_2O_3 , la majorité du molybdène désorbé correspond à des espèces en interaction faible avec la surface. De plus, il faut noter que la cinétique de formation du plateau de désorption semble plus lente pour le catalyseur Mo/TEG_ Al_2O_3 , un phénomène pouvant s'expliquer par une réadsorption des polymolybdates formés après dissolution de la phase $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ et qui est discuté dans la partie suivante.

2.2.1.3 *Evolution du ratio molaire Mo/Al en fonction de temps*

L'évolution du ratio molaire $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ en fonction du temps des catalyseurs Mo/support est comparé au ratio spécifique de l'espèce $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ ($n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}=6$) dans la Figure V-13. Les différentes évolutions comparées au ratio spécifique de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ permettent de discuter le rôle de l'additif pré-imprégné sur les phénomènes de sorption développés lors de l'imprégnation et la désorption.

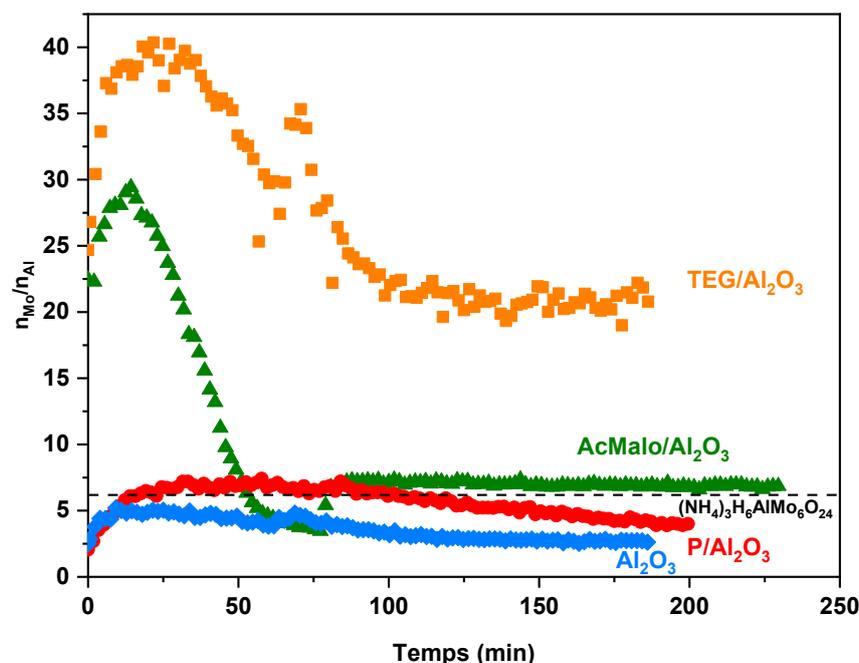


Figure V-13 : Evolution temporelle du ratio molaire $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ lors de la désorption des catalyseurs Mo/ Al_2O_3 , Mo/P_ Al_2O_3 , Mo/AcMalo_ Al_2O_3 et Mo/TEG_ Al_2O_3

Lors de la désorption du catalyseur Mo/Al₂O₃, le ratio $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Al}}$ augmente rapidement en 10 minutes à une valeur proche de 5. Au-delà de ces 10 minutes, une lente décroissance est observée jusqu'à la fin de l'expérience. Ce comportement suggère une décomposition de (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ en cation aluminium (Al³⁺) et en polymolybdates (H_xMo₇O₂₄^{(6-x)-}). Ce ratio $n_{\text{Mo}} < 6n_{\text{Al}}$ indique : soit que tout l'aluminium désorbé n'est pas impliqué dans la phase (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄, soit que des phénomènes de réadsorption se produisent. En effet, la décomposition de l'espèce (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ peut entraîner l'adsorption des polymolybdates formés. Ainsi, des phénomènes de réadsorption de molybdène peuvent avoir lieu, et sont soutenus par la présence de sites d'adsorption due à l'absence d'additif à la surface.

Lors de la désorption de Mo/P_Al₂O₃, un ratio proche de 6 est observé pour toute la première partie de l'expérience, avant de diminuer lentement à cause de la diminution de la quantité de molybdène désorbé. L'obtention d'un ratio proche de 6 confirme la présence majoritaire de l'espèce (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ à la surface du support. De plus, la différence avec le comportement du catalyseur de référence Mo/Al₂O₃ indique que le phénomène de réadsorption de l'heptamolybdate ne se produit pas. Il a en effet été montré lors de la réalisation des isothermes d'adsorption (Partie 1) que les phosphates occupent des sites responsables de l'adsorption des espèces molybdéniques.

Le comportement des catalyseurs préparés avec des supports pré-imprégnés d'additifs organiques est singulièrement différent des deux autres catalyseurs. Le ratio passe par un maximum supérieur à 25 autour des 20-30 premières minutes de l'expérience puis décroît fortement avant de se stabiliser. La croissance jusqu'à ce maximum peut correspondre à la désorption commune de la faible quantité de (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ et des espèces molybdéniques faiblement adsorbées. On ne peut exclure la participation du phénomène de réadsorption observé sur le catalyseur Mo/Al₂O₃, cependant la faible quantité de sel d'Anderson montre que s'il est présent, ce phénomène est minoritaire. La forte décroissance du ratio est associée à la désorption d'une quantité de plus en plus faible de molybdène. Par ailleurs, la cinétique de désorption semble plus rapide sur le catalyseur Mo/AcMalo_Al₂O₃. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la désorption d'espèces de nature différente sur les catalyseurs Mo/AcMalo_Al₂O₃ et Mo/TEG_Al₂O₃. Cependant, la caractérisation spectroscopique identifie des espèces identiques sur les deux supports. Par conséquent, il est possible d'attribuer la différence de cinétique observée à une différence d'interaction entre les espèces molybdéniques désorbées. La cinétique plus lente observée sur le catalyseur Mo/TEG_Al₂O₃ pourrait donc être expliquée par une interaction plus forte des espèces molybdéniques avec le TEG, potentiellement par la modification des liaisons hydrogène formées entre les espèces molybdéniques et le support pré-imprégné de TEG.

2.2.2 Spéciation de surface des catalyseurs promus : CoMo/support

2.2.2.1 Dissolution du support : quantification de l'aluminium

La Figure V-14 représente la quantité d'aluminium dissous au cours de la désorption pour les quatre catalyseurs CoMo/support. Comme pour les catalyseurs non promus, l'unique source d'aluminium considérée est l'HPA d'Anderson $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ provenant de sa dissolution.

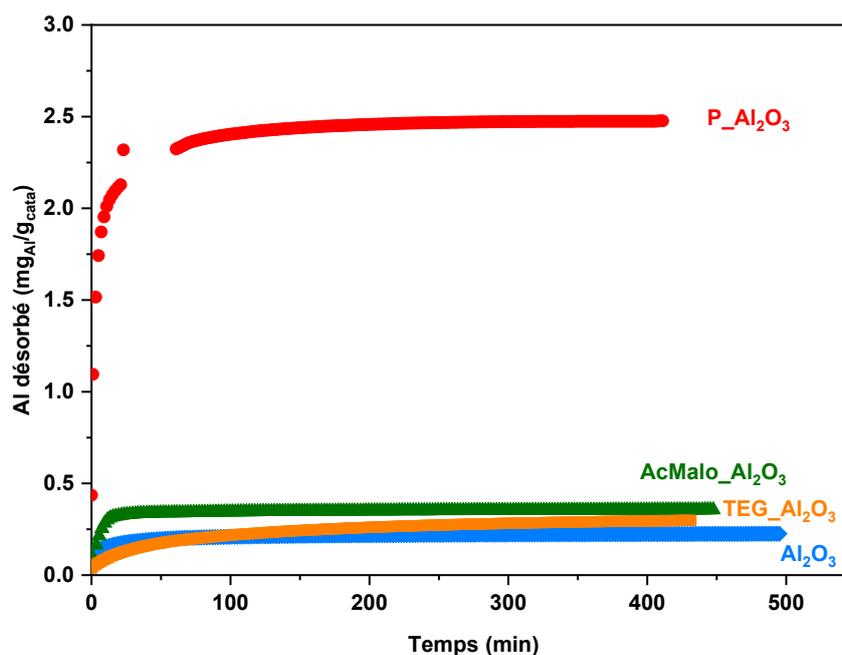


Figure V-14 : Evolution de la quantité d'aluminium désorbé ($\text{mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{cata}}$) des catalyseurs CoMo/support en fonction du temps de désorption

La désorption du catalyseur référence CoMo/ Al_2O_3 quantifie la dissolution du support à $0,22 \text{ mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{cata}}$. Cette valeur, très faible, montre que $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ représente une proportion très faible des espèces molybdéniques présents sur le support et confirme les observations réalisées par spectroscopie Raman. Le nitrate de cobalt présent lors de l'imprégnation limite la dissolution du support et donc la formation de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ à la surface du catalyseur.

La courbe de désorption de l'aluminium du catalyseur CoMo/ $\text{P_Al}_2\text{O}_3$ ($2,4 \text{ mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{support}}$) valide que la présence de phosphore pré-imprégné favorise la dissolution du support. Cette valeur, dix fois plus importante que la dissolution observée lors de la désorption du catalyseur CoMo/ Al_2O_3 , confirme la quantité importante de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ observée par spectroscopie Raman.

A contrario, la présence d'un additif organique ne modifie pas le comportement du support vis-à-vis de la dissolution du support puisque seulement $0,35$ et $0,30 \text{ mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{support}}$ sont respectivement désorbés des catalyseurs CoMo/ $\text{AcMalo_Al}_2\text{O}_3$ et CoMo/ $\text{TEG_Al}_2\text{O}_3$. Cependant, il faut noter que l'allure des

courbes est différente et illustre un changement de la cinétique de désorption. Celle de CoMo/AcMalo_ Al_2O_3 est similaire à la référence avec une désorption rapide dès les premières minutes et une stabilité pour le reste de l'expérience. En revanche pour CoMo/TEG_ Al_2O_3 , la cinétique est plus lente avec une formation de plateau autour de 300 minutes.

2.2.2.2 *Désorption du promoteur*

La Figure V-15 représente la quantité de cobalt relargué au cours de la désorption pour les quatre catalyseurs CoMo/support.

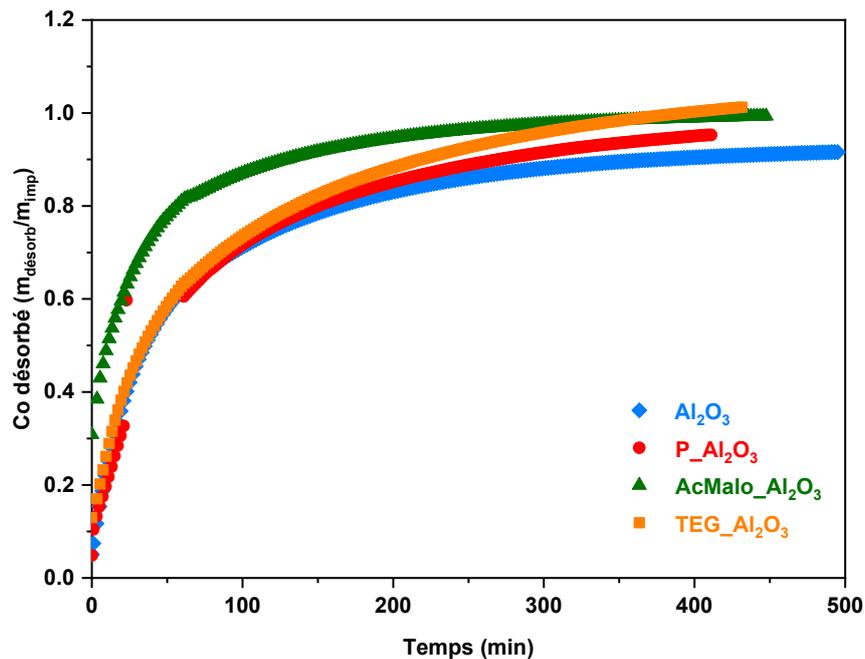


Figure V-15 : Evolution de la quantité de cobalt désorbé ($m_{\text{désorb}}/m_{\text{imp}}$) des catalyseurs CoMo/support en fonction du temps de désorption

Pour l'ensemble des catalyseurs, la quasi-totalité du cobalt est relargué en solution puisque 92 à 100% du cobalt imprégné est désorbé. Ce comportement montre une interaction faible avec le support avec soit un rôle de contre-ion des espèces présentes à la surface et/ou soit une implication dans le précipité amorphe de CoMoO_4 qui se redissout quasi entièrement comme $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ lors de la circulation de la solution de désorption. De même, cela confirme la présence très faible (voire l'absence) de cobalt dans la structure alumine dans les conditions de préparation des catalyseurs.

De plus, nous pouvons noter que même si les quantités de cobalt désorbées sont proches entre les supports, les cinétiques de désorption sont différentes et tout particulièrement pour CoMo/AcMalo_ Al_2O_3 . En effet, alors que pour les catalyseurs CoMo/ Al_2O_3 , CoMo/ $\text{P_Al}_2\text{O}_3$ et CoMo/TEG_ Al_2O_3 , les courbes sont superposées jusqu'à 100 minutes, la cinétique de désorption du cobalt du catalyseur CoMo/AcMalo_ Al_2O_3 est beaucoup plus rapide que les autres catalyseurs. 50% du

cobalt imprégné est désorbé en 10 minutes pour ce catalyseur alors qu’il faut 35 minutes de désorption pour atteindre la même proportion avec les autres catalyseurs. La différence de cinétique montre donc une interaction spécifique, probablement la formation d’un complexe de cobalt par l’acide malonique, qui se désorberait ensuite du support.

2.2.2.3 Désorption du molybdène

La Figure V-16 représente la quantité de molybdène désorbé des catalyseurs imprégnés sur les différents supports.

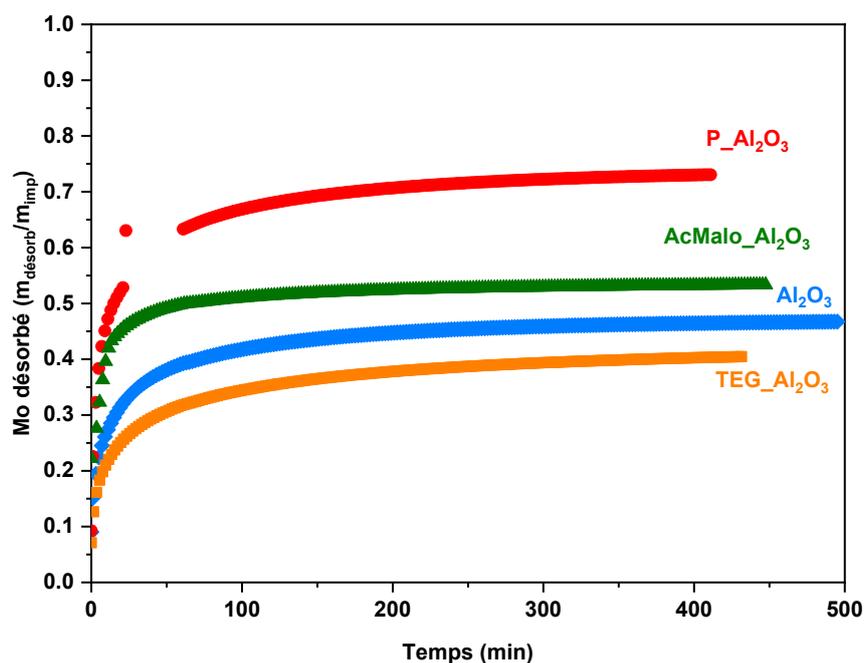


Figure V-16 : Evolution de la quantité de molybdène désorbé ($m_{\text{désorb}}/m_{\text{imp}}$) des catalyseurs CoMo/support en fonction du temps de désorption

La désorption du solide de référence CoMo/Al₂O₃ permet d’éliminer 46% du molybdène. Etant donné la faible quantité d’aluminium désorbée, la majorité du molybdène relargué dans la solution correspond à des espèces en interaction faible avec la surface de l’alumine. Par conséquent, 54% du molybdène imprégné se trouve en interaction forte avec la surface de l’alumine correspondant au monomolybdate en interaction covalente et aux polymolybdates en interaction covalente ou adsorbés par liaison hydrogène (Figure V-10). Entre les courbes de désorption sur chaque support, les cinétiques de désorption semblent proches et seule la hauteur du plateau est différent, contrairement à ce qui a été observé lors de la désorption du promoteur.

La modification de la surface du support par le phosphore provoque la désorption d’une quantité de molybdène beaucoup plus importante (73%). La dissolution de la totalité de la phase (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ explique la majorité du molybdène désorbé. A cela s’ajoute la désorption des monomolybdates en

interaction électrostatique observés par spectroscopie Raman et la dissolution du précipité CoMoO_4 amorphe. Les cinétiques de désorption du molybdène et du cobalt semblent différentes. La cinétique de désorption du molybdène est plus rapide que celle du cobalt et peut s'expliquer par le rôle de contre-ion de cobalt uniquement pour les polymolybdates et monomolybdates et son implication dans la phase CoMoO_4 qui ne sont pas majoritaires vis-à-vis de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$.

La modification de la chimie de surface par l'acide malonique provoque également une désorption plus importante du molybdène (53%) que celle du catalyseur référence $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dans la mesure où la dissolution du support est limitée, la grande majorité du molybdène désorbé provient d'espèces molybdéniques de surface faiblement adsorbées et la dissolution de la phase CoMoO_4 . Néanmoins, les cinétiques de désorption du précurseur de molybdène et de cobalt sont différentes. La cinétique de désorption du molybdène est plus rapide que celle du cobalt. Ce phénomène peut s'expliquer par la désorption rapide des polymolybdates et monomolybdates en interaction électrostatique par rapport au cobalt retenu un peu plus fortement par les espèces molybdéniques chargées négativement et fortement adsorbées à la surface et par la dissolution de CoMoO_4 . Cependant la désorption du cobalt est très rapide par rapport aux autres supports, ce qui appuie l'hypothèse d'une interaction spécifique entre cobalt et acide malonique en surface.

Sur le catalyseur $\text{CoMo}/\text{TEG_Al}_2\text{O}_3$, 40% du molybdène imprégné est désorbé. La quantité de molybdène désorbé est légèrement inférieure à celle provenant du catalyseur de référence $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (46%). La quantité plus faible peut s'expliquer par une formation d'un réseau de liaison hydrogène différent dû à la présence de l'additif en surface. La cinétique de désorption plus rapide dans le cas du molybdène par rapport au cobalt s'explique par la désorption de polymolybdates qui ont pour contre-ion le cobalt et également par la cinétique de dissolution du CoMoO_4 .

2.3 Discussion sur l'impact de la chimie de surface sur la spéciation du molybdène

L'approche quantitative développée dans cette partie a permis de mettre en évidence des différences dans les quantités d'éléments désorbés en fonction de la formulation du catalyseur et de la chimie de surface du support utilisé. Ces informations sont résumées dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Quantité d’aluminium et proportion de molybdène et cobalt désorbés des catalyseurs Mo/support et CoMo/support

	Al (mgAl/g _{cata})	Mo (% désorbé)	Co (% désorbé)
Mo/ Al ₂ O ₃	2,25	37	/
Mo/ P_Al ₂ O ₃	4,00	60	/
Mo/ AcMalo_Al ₂ O ₃	0,40	41	/
Mo/ TEG_Al ₂ O ₃	0,27	35	/
CoMo/ Al ₂ O ₃	0,23	47	92
CoMo/ P_Al ₂ O ₃	2,48	73	95
CoMo/ AcMalo_Al ₂ O ₃	0,36	53	99
CoMo/ TEG_Al ₂ O ₃	0,30	40	100

La caractérisation Raman couplée à la quantification des éléments désorbés permet de séparer les espèces molybdéniques en quatre types et évaluer leurs proportions à la surface des différents catalyseurs. Ainsi, en fonction de la formulation de la solution d’imprégnation, la spéciation de surface comprend un précipité de surface $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$, des espèces faiblement adsorbées (monomolybdates et polymolybdates en interaction électrostatique), des espèces fortement adsorbées (monomolybdate en interaction covalente et polymolybdates avec liaison hydrogène) et potentiellement un second précipité amorphe, CoMoO_4 . On peut calculer la proportion des différentes espèces en se basant sur le fait que l’unique source d’aluminium considérée est $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ provenant de la dissolution de l’alumine. Ceci est également possible pour le catalyseur Mo/Al₂O₃ malgré l’importance du phénomène de réadsorption d’espèces molybdéniques présentes suite à la dissolution du précipité de surface en considérant uniquement deux espèces molybdéniques, les espèces fortement adsorbés et le précipité de surface. La faible quantité de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ limite la réadsorption sur le support TEG_Al₂O₃. Il faut également noter que pour le catalyseur Mo/P_Al₂O₃, en considérant que l’ensemble du molybdène désorbé est impliqué dans la formation du précipité, la quantité d’aluminium désorbé est plus importante que celle théoriquement nécessaire à la formation de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$. Ce résultat, montré par un ratio molaire Mo/Al < 6 à la fin de l’expérience, est dû à une dissolution importante du support lors de la pré-imprégnation du phosphore à la surface de l’alumine. Par conséquent, la totalité de la spéciation de surface correspondant au molybdène désorbé est inclus sous forme de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$. Le Tableau V-4 présente la répartition de ces trois types d’espèces en fonction de la formulation du catalyseur et du support utilisé.

Tableau V-4 : Proportion de molybdène impliqué dans le précipité de surface $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ et les espèces molybdéniques faiblement et fortement adsorbées

	$(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ (%)	Espèces molybdéniques (%)	
		Faiblement adsorbées et dissolution CoMoO_4	Fortement adsorbées
Mo/ Al_2O_3	37		63
Mo/ P_ Al_2O_3	60	~0	40
Mo/ AcMalo_ Al_2O_3	11	25	64
Mo/ TEG_ Al_2O_3	8	27	65
CoMo/ Al_2O_3	6	54	40
CoMo/ P_ Al_2O_3	71	4	25
CoMo/ AcMalo_ Al_2O_3	11	45	44
CoMo/ TEG_ Al_2O_3	6	36	58

Ces deux tableaux vont nous servir de base pour pouvoir discuter les deux principaux paramètres qui influencent la spéciation de surface du précurseur de molybdène, la présence de cobalt dans la solution d'imprégnation et la chimie de surface du support.

2.3.1 Impact de la présence de cobalt dans la solution d'imprégnation

La comparaison entre les deux séries de catalyseurs promus et non-promus permet de mettre en évidence le rôle important du nitrate de cobalt sur la spéciation du Mo. Les principales différences entre Mo/support et CoMo/support correspondent à une proportion plus faible de précipité $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$, une proportion plus importante de monomolybdate en interaction covalente (électrostatique pour le support modifié au phosphore) et la formation de la phase amorphe de CoMoO_4 lorsque le promoteur est présent dans la formulation.

Concernant la formation de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$, plusieurs hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer une diminution de sa présence sur les catalyseurs de formulation CoMo et concernent la disponibilité des réactifs, l'ion aluminium et l'heptamolybdate. Concernant l'aluminium, la présence d'ions Al^{3+} pourrait entraîner la formation d'une phase hydrotalcite avec le cobalt comme cela a déjà été observée à la surface d'alumine¹⁴⁸ et ainsi inhiber la formation de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$. Cependant, la désorption de la quasi-totalité du cobalt associé à une très faible quantité d'aluminium en solution nous permet d'invalider l'hypothèse de la présence de cette phase. La seconde hypothèse concerne le maintien

de monomolybdates en interaction covalente avec la surface, observés sur l'ensemble des supports excepté celui modifié au phosphore. La compensation de la charge de cette espèce par le contre-ion Co^{2+} semble nécessaire à sa formation, ce que ne permet pas les ions NH_4^+ puisque cette espèce n'est pas observée à la surface des catalyseurs Mo/support. En effet, seule une très faible quantité a été observée sur le catalyseur Mo/TEG_ Al_2O_3 où ces contre-ions ammonium sont disponibles. Par conséquent, l'absence de cobalt stabilisateur entraîne la désorption de monomolybdates en interaction covalente qui aurait pour conséquence l'extraction de l'aluminium. Cette dernière hypothèse expliquerait alors la diminution de la quantité d'aluminium désorbé en présence de cobalt. De la même manière cette hypothèse peut s'envisager sous l'angle du deuxième réactif, l'heptamolybdate. En effet, la présence de davantage de monomolybdates en interaction covalente diminue la proportion de polymolybdates et pourrait, en-dessous d'une certaine concentration inhiber la formation de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$.

Deuxièmement, la caractérisation Raman semble mettre en évidence la présence d'une phase amorphe CoMoO_4 après l'étape de séchage à 120°C . Sa présence est observée sur l'ensemble des supports, cependant la disponibilité du cobalt semble pouvoir expliquer les différences de quantités relatives relevées. Premièrement, la quantité de CoMoO_4 sur le support CoMo/AcMalo_ Al_2O_3 semble plus faible que sur les autres supports. Ce phénomène s'explique par l'interaction acide malonique-cobalt mise en évidence lors des expériences de désorption. En effet, une partie du cobalt est en interaction avec l'additif et peut potentiellement le décrocher de la surface du support, libérant ainsi des sites d'adsorption pour les monomolybdates en interaction covalentes maintenus par les contre-ions Co^{2+} . Une fois ces phénomènes développés à l'interface solide/liquide, le cobalt restant peut alors servir à la formation de la phase CoMoO_4 , ce qui en limite donc la proportion. En suivant la même logique, il est possible d'expliquer la quantité relative de CoMoO_4 plus importante observée sur le catalyseur CoMoP/P_ Al_2O_3 . En effet, l'absence de monomolybdate covalent, dû à des répulsions électrostatiques avec les complexes de phosphates en surface et l'occupation de sites d'adsorption par ces derniers, rend disponible une quantité de cobalt plus importante pour former CoMoO_4 .

Finalement, la présence de cobalt modifie la quantité de molybdène restant à la surface après désorption. En effet, la comparaison des pourcentages de molybdène désorbé (Tableau V-3), montre que la présence de cobalt entraîne une désorption plus importante des espèces molybdéniques. Cette augmentation est présente sur l'ensemble des supports et varie de 5 à 13% de molybdène supplémentaire désorbé. Cet effet peut s'expliquer par le rôle des contre-ions Co^{2+} et NH_4^+ (en excès vis-à-vis des nitrates) qui peuvent venir stabiliser les anions molybdates qui sont faiblement adsorbés à la surface ou la formation de CoMoO_4 qui empêche les molybdates d'interagir fortement avec le support. Par ailleurs, le pH d'imprégnation de la solution CoMo est inférieur à celui utilisé lors de l'imprégnation de la solution Mo ($4,8 < 5,2$). Cette légère diminution de pH entraîne une proportion plus importante de polymolybdates en solution et pourrait favoriser un maintien plus important de polymolybdates vis-à-vis des

monomolybdates. Cette observation est corroborée par l'importance de l'électrostatique dans les processus d'adsorption observé au début du chapitre. Enfin, des monomolybdates en interaction covalente sont observés sur tous les supports exceptés celui dopé au phosphore. La formation de ces complexes de surface entraîne la formation d'une charge négative entraînant une répulsion électrostatique qui peut aussi expliquer l'augmentation de la proportion de précurseurs faiblement adsorbés.

2.3.2 *Impact de la modification de la chimie de surface de l'alumine*

Dans le cas du support de référence Al_2O_3 , les catalyseurs possèdent un mélange d'espèces molybdéniques hétérogène : heptamolybdate à différents degrés de protonation, monomolybdate adsorbé de manière électrostatique ou en interaction covalente et précipité de surface $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ et le cas échéant CoMoO_4 . La proportion de ces espèces évolue en fonction de la modification réalisée sur la chimie de surface de l'alumine. Par ailleurs, il est important de noter que pour les deux formulations, le classement des catalyseurs en fonction de la quantité de molybdène non désorbé ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{TEG_Al}_2\text{O}_3 > \text{AcMalo_Al}_2\text{O}_3 > \text{P_Al}_2\text{O}_3$) correspond, de manière attendue au classement des quantités adsorbées déterminé lors de l'étude des isothermes d'adsorption.

Dans le Chapitre III, nous avons vu que la modification par pré-impregnation de phosphore forme des complexes de surface chargés négativement adsorbés sur les sites de surface $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ (110). Cette modification de chimie de surface a des répercussions sur la spéciation de surface pour les deux formulations. En effet, la présence de phosphore favorise la dissolution du support et la formation de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$. Malgré un léger effet du cobalt limitant la dissolution de l'alumine, celle-ci est toujours plus importante en présence de phosphore à la surface, deux fois plus importante pour le catalyseur monométallique et dix fois plus pour le catalyseur bimétallique par rapport aux références sur le support alumine. Pour les deux formulations métalliques (Mo et CoMo), les complexes de phosphates négatifs entraînent des répulsions électrostatiques et/ou occupent des sites de surface, ce qui empêche la formation de liaison covalente avec la surface. Ce phénomène explique la proportion plus faible d'espèces molybdéniques en interaction forte par rapport aux autres catalyseurs et la proportion relativement importante de CoMoO_4 sur le catalyseur promu.

La modification par l'acide malonique ne semble pas intervenir dans la dissolution du support pour le catalyseur CoMo contrairement à ce qui est observé sur le catalyseur non promu Mo. Ce phénomène est illustré par la très faible quantité d'aluminium désorbé pour Mo/AcMalo_ Al_2O_3 (0,40 $\text{mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{support}}$) et CoMo/AcMalo_ Al_2O_3 (0,36 $\text{mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{support}}$) par rapport aux références des deux séries Mo/ Al_2O_3 (2 $\text{mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{support}}$) et CoMo/ Al_2O_3 (0,22 $\text{mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{support}}$). Par conséquent, la proportion de molybdène impliqué dans la phase $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ est très faible (11%). La chimie de surface modifiée par une monocouche d'acide malonique change également les interactions électrostatiques avec les espèces

molybdéniques. En effet, à la surface il y a des complexes neutres d'acide malonique impliquant trois à quatre hydroxyles de surface. À l'instar du phosphore qui occupe des sites de surface et modifie l'électrostatique, la présence de l'acide malonique devrait inhiber la présence de monomolybdate en interaction covalente. Or, cette espèce est observée sur le catalyseur CoMo/AcMalo_Al₂O₃. Sa présence s'explique probablement par une désorption plus ou moins importante de l'additif *via* une interaction spécifique avec le cobalt. Cette interaction additif-promoteur est mise en évidence par une cinétique de désorption du cobalt beaucoup plus rapide sur ce catalyseur. Et comme mentionné dans la partie précédente, l'interaction acide malonique-cobalt permet également de limiter la formation de la phase amorphe CoMoO₄.

A l'inverse des deux autres agents modificateurs, la pré-imprégnation du TEG en surface ne modifie pas les propriétés électrostatiques du support. Pour autant, le TEG reste à la surface et sa présence impacte la spéciation de surface. Comme l'acide malonique, il permet de passiver le support et limiter sa dissolution pour le catalyseur non promu mais ne semble pas l'impacter dans le cadre des catalyseurs promus (Tableau V-3). Au-delà de son impact sur la formation du précipité, le TEG modifie également les proportions des espèces en surface. Sur le Tableau V-4, la présence de TEG à la surface du catalyseur CoMo/TEG_Al₂O₃ oriente la spéciation vers des espèces molybdéniques fortement adsorbées (60% du molybdène imprégné). Sa présence à la surface n'empêche pas la formation de monomolybdate covalent, ce qui montre que les sites occupés par le TEG ne sont pas en concurrence avec les sites d'adsorption du monomolybdate. Par ailleurs, la présence de TEG pourrait également renforcer les liaisons hydrogène présentes entre les espèces molybdéniques et la surface compte tenu du fait que la cinétique de désorption est plus lente sur ce catalyseur.

En conclusion, l'ensemble des trois agents modificateurs possède un rôle singulier et oriente la spéciation de surface vers des espèces molybdéniques plus ou moins fortement adsorbées ou la formation de précipités, (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ et CoMoO₄ (pour les catalyseurs CoMo/support). L'évaluation de ces catalyseurs doit nous permettre de comprendre le rôle de ces espèces et le rôle de la chimie de surface sur la performance catalytique.

3. Etude de l'impact de la chimie de surface sur l'activité catalytique

L'ensemble des catalyseurs imprégnés et désorbés des deux formulations sont testés afin d'évaluer leur performance catalytique sur l'hydrodésulfuration du 4-mDBT. Cette réaction modèle permet de classer les catalyseurs en fonction de leur activité et également d'évaluer l'impact de la chimie de surface sur la sélectivité de la réaction. Il faut cependant noter que la relation avec les espèces de surface

caractérisées n'est pas direct puisqu'une étape de sulfuration vient les transformer préalablement à la réaction.

3.1 Catalyseurs non promus Mo/support

3.1.1 Catalyseurs imprégnés

La Figure V-17 reporte l'évolution des constantes d'activité globale des catalyseurs (normalisées par la quantité molaire de molybdène) en fonction de la température de test. Cette activité globale correspond à la somme des activités des voies HYD, DDS et des produits de craquage (cf. Chapitre II). Seules les deux premières sont prises en compte pour étudier la sélectivité de la réaction.

Tout d'abord, on constate que tous les catalyseurs non promus sont très hydrogénants, indépendamment du support utilisé. En effet, la désulfuration se produit quasi exclusivement par la voie HYD, ce qui est notamment montré par un rapport DDS/HYD inférieur à 0,5 (Tableau V-5) à chaque température. Par ailleurs, nous n'observons pas de différences significatives de ce rapport entre les systèmes catalytiques testés, montrant l'absence d'impact de la chimie de surface sur la sélectivité de la réaction dans ces conditions.

Tableau V-5: Rapport DDS/HYD en fonction de la température de test et du catalyseur Mo/support

		Mo/Al ₂ O ₃	Mo/P_Al ₂ O ₃	Mo/AcMalo_Al ₂ O ₃	Mo/TEG_Al ₂ O ₃
DDS/ HYD	280	0,1	0,1	0,1	0,1
	290	0,2	0,2	0,2	0,2
	300	0,5	0,4	0,4	0,4

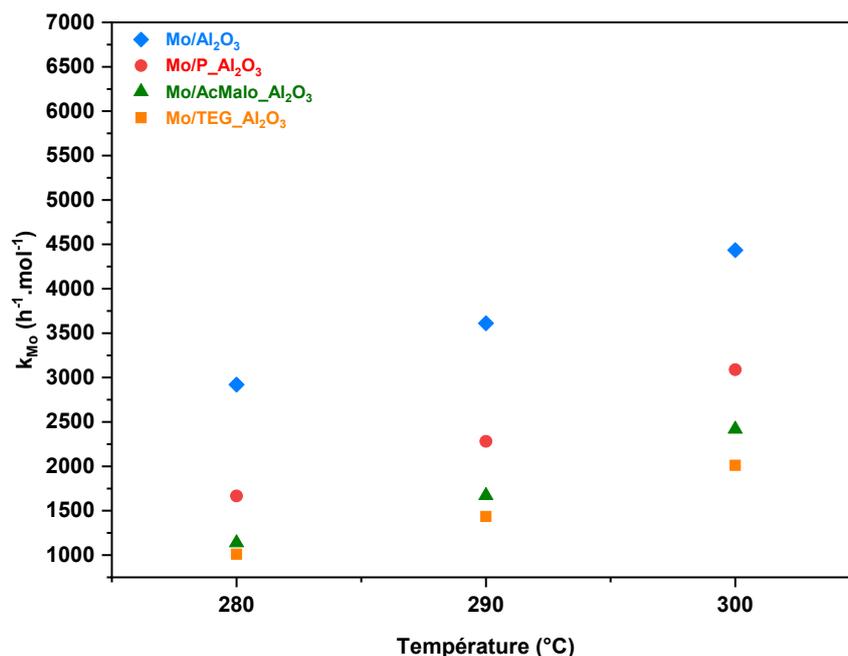


Figure V-17 : Constantes d'activité HDS intrinsèque des catalyseurs Mo/support à 280, 290 et 300°C

Les performances des catalyseurs préparés sur les supports modifiés sont plus faibles que celles de la référence Mo/Al₂O₃ (Figure V-17). La diminution de la performance est d'autant plus marquée lorsqu'un additif organique est présent à la surface. Les résultats présentés précédemment (spectroscopie Raman et méthodologie de désorption des catalyseurs) peuvent expliquer ces différences d'activités.

En effet, pour le catalyseur Mo/P_Al₂O₃, la présence de phosphore diminue d'environ 40% la performance catalytique et n'influence pas les voies de désulfuration. La spectroscopie Raman et les tests de désorption ont montré que la pré-imprégnation de phosphore à la surface du support favorise sa dissolution et entraîne la formation d'une forte quantité de (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ qui est défavorable à l'activité catalytique. Ainsi, la présence d'une proportion de molybdène plus importante dans ces phases explique sa performance catalytique détériorée vis-à-vis de la référence Mo/Al₂O₃.

La présence d'un additif organique en surface, indépendamment de sa nature, diminue également l'activité catalytique d'environ 50% par rapport au catalyseur Mo/Al₂O₃. Plusieurs hypothèses sont envisagées afin d'expliquer cet effet.

La première correspond à la nature de l'additif, étant organique, ce dernier peut favoriser la présence de précurseurs de coke en surface entraînant la désactivation du catalyseur. Cependant, la faible teneur de composés organiques à la surface ne peut expliquer en totalité la désactivation des catalyseurs. D'autre part, la présence des additifs pourrait avoir un impact sur la dispersion du molybdène à la surface du support et impacter son taux de sulfuration. Néanmoins, d'après les analyses XPS réalisées sur les catalyseurs sulfurés non promus (Annexe H - Caractérisation XPS des catalyseurs Mo/support), aucune

différence n'est observée selon la nature de support modifié, ce qui n'a pas permis de confirmer cette hypothèse.

L'évaluation des performances catalytiques met en évidence l'effet délétère de la modification de la chimie de surface pour la préparation de catalyseurs non promus pour la réaction d'HDS du 4-mDBT. Les causes de cet effet négatif diffèrent selon la nature de l'additif. Pour le phosphore, cela semble dû à la formation du précipité $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ en quantités importantes du fait de la dissolution du support. Pour les additifs organiques, passivant le support et limitant la formation du précipité, d'autres raisons peuvent être avancées notamment la présence de coke ou un impact sur la dispersion de la phase active qui nécessiterait des analyses complémentaires, par exemple une caractérisation par STEM HAADF ou la réalisation de réduction en température programmée (TPR).

3.1.2 Catalyseurs désorbés

Les performances des catalyseurs après désorption ont également été mesurées (Figure V-18) afin de mieux comprendre l'impact des espèces désorbées et celui des espèces restantes à la surface sur l'activité catalytique.

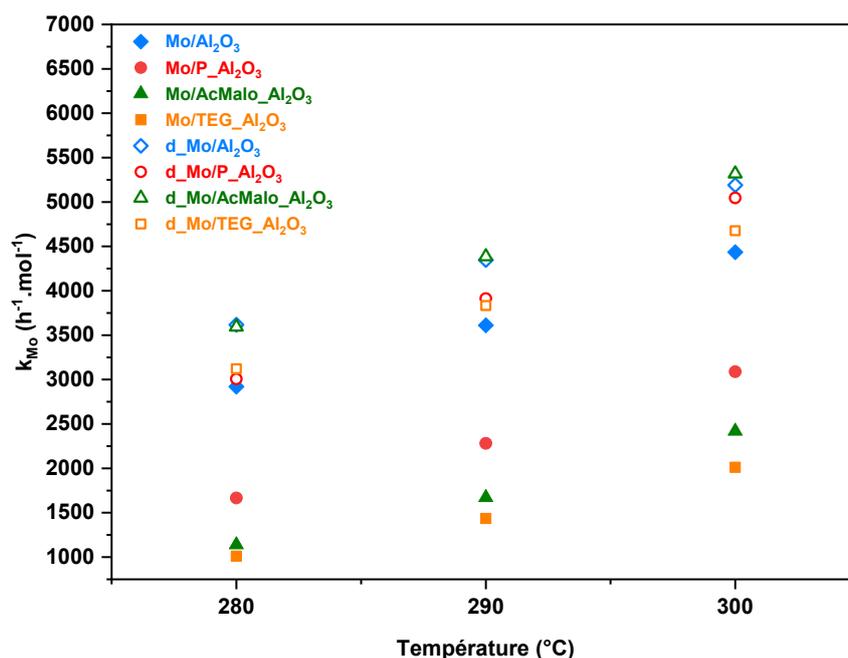


Figure V-18 : Constantes d'activité HDS intrinsèque des catalyseurs d_Mo/support et Mo/support à 280, 290 et 300°C

Pour l'ensemble des catalyseurs, la désorption induit une augmentation de l'activité intrinsèque (activité normalisée par mole de molybdène). Ce résultat confirme l'élimination, lors de la désorption, du molybdène engagé dans des espèces préjudiciables à l'activité catalytique.

Pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et Mo/P-Al₂O₃, la désorption de l'ensemble du (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ de la surface limite la formation de phases peu actives, expliquant la hausse de l'activité intrinsèque.

En revanche, pour les catalyseurs sur les supports modifiés par un agent organique (TEG et acide malonique), ceci ne peut être expliquée par la seule désorption de (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ qui se trouve en faibles proportions. Une hypothèse serait que les espèces molybdéniques faiblement adsorbées présentes à hauteur de 25% (cf. Tableau V-4) soient des précurseurs d'une phase faiblement active (mal dispersée).

Au final, pour l'ensemble des catalyseurs désorbés, la spéciation observée et l'activité catalytique intrinsèque sont proches indiquant le faible impact de la chimie de surface sur la formation de phase active à partir des espèces molybdéniques fortement adsorbées. Ce résultat est par ailleurs appuyé par l'obtention d'une activité catalytique équivalente pour des catalyseurs imprégnés à la même teneur que celle des catalyseurs désorbés (Annexe I - Activités catalytiques des catalyseurs Mo/support imprégnés à la teneur des catalyseurs désorbés). La phase active issue d'espèces molybdéniques fortement adsorbées serait donc la phase principale responsable de l'activité de ces systèmes catalytiques.

L'évaluation des performances catalytiques des catalyseurs d_Mo/support et la comparaison avec leurs équivalents imprégnés confirment l'effet négatif de la phase (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ sur l'activité catalytique. La désorption de cette phase des catalyseurs Mo/Al₂O₃ et Mo/P-Al₂O₃ par dissolution améliore l'activité intrinsèque du molybdène selon la quantité de (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ présent initialement. Par ailleurs, la mesure de l'activité catalytique des catalyseurs imprégnés sur des supports modifiés par un additif organique avant et après désorption suggère le lien entre les espèces molybdéniques de surface faiblement adsorbées et perte d'activité catalytique, une hypothèse pouvant être que ces espèces sont de potentiels précurseurs de phases peu actives, faiblement dispersées (ou mal sulfurées).

3.2 Catalyseurs promus CoMo/support

3.2.1 Catalyseurs imprégnés

La Figure V-19 reporte l'évolution des constantes d'activité globale intrinsèque des catalyseurs CoMo/support (normalisées par la quantité molaire de molybdène) en fonction de la température de test. L'impact de l'effet de la modification du support sur la sélectivité de la réaction est reporté pour la voie HYD et DDS respectivement dans la Figure V-20 et la Figure V-21 et est représenté par le rapport DDS/HYD du Tableau V-6.

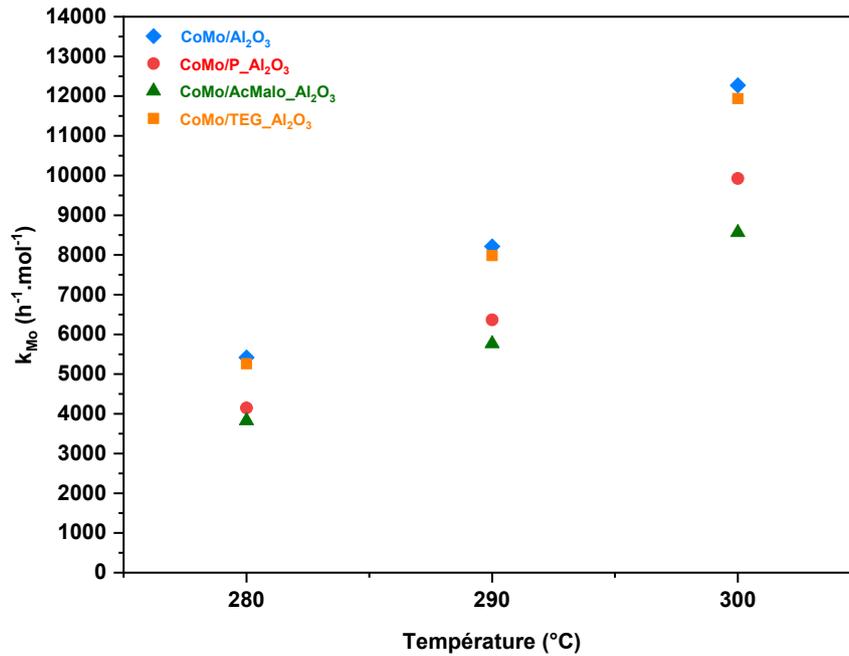


Figure V-19 : Constantes d'activité HDS intrinsèque des catalyseurs CoMo/support à 280, 290 et 300°C

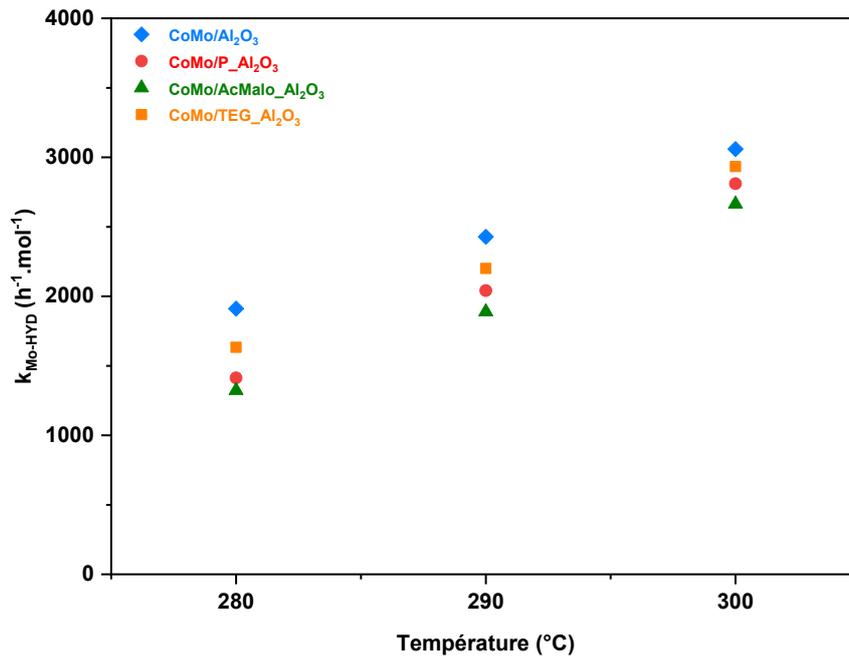


Figure V-20 : Constantes d'activité HDS intrinsèque de la voie HYD des catalyseurs CoMo/support à 280, 290 et 300°C

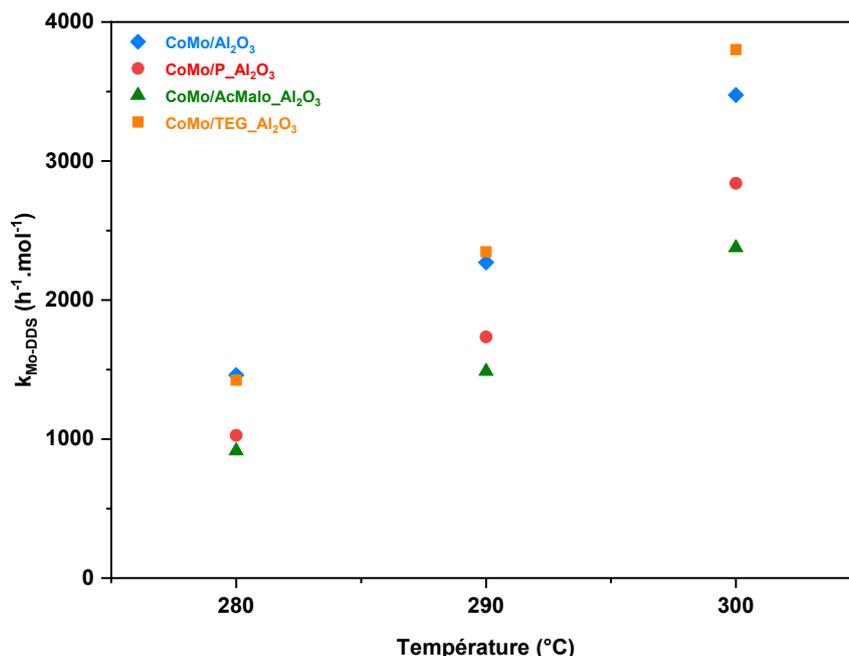


Figure V-21 : Constantes d'activité HDS intrinsèque de la voie DDS des catalyseurs CoMo/support à 280, 290 et 300°C

Tableau V-6 : Rapport DDS/HYD en fonction de la température de test des catalyseurs CoMo/support

		CoMo/Al ₂ O ₃	CoMo/P_Al ₂ O ₃	CoMo/AcMalo_Al ₂ O ₃	CoMo/TEG_Al ₂ O ₃
DDS/ HYD	280	0,76	0,73	0,70	0,88
	290	0,93	0,85	0,78	1,05
	300	1,14	1,01	0,98	1,31

D’après la littérature, le cobalt joue un rôle de promoteur au sein de la phase mixte « CoMoS » et modifie la morphologie de la phase active d’une géométrie triangulaire (exposant des bords M) à hexagonale ou hexagonale tronqué exposant une plus grande proportion de bords S, diminuant ainsi le caractère métallique (hydrogénant) du catalyseur et favorisant la voie DDS. Par conséquent, le catalyseur de référence CoMo/Al₂O₃ possède des voies HDS relativement équilibrées (DDS/HYD proche de 1) dont l’activité augmente avec la température et tend à favoriser la voie DDS par rapport à la voie HYD comme l’illustre l’évolution du rapport DDS/HYD (Tableau V-6) passant de 0,76 (280°C) à 1,14 (300°C).

En termes d'activité HDS globale, la comparaison des catalyseurs imprégnés sur les supports modifiés avec celle du catalyseur de référence, CoMo/Al₂O₃, met en évidence deux comportements distincts. D'une part, les catalyseurs CoMo/P_Al₂O₃ et CoMo/AcMalo_Al₂O₃ montrent une baisse d'activité qui est propre à la nature de l'additif pré-imprégné et d'autre part, le catalyseur CoMo/TEG_Al₂O₃ qui possède une activité similaire à CoMo/Al₂O₃.

Le catalyseur CoMo/P_Al₂O₃ présente une activité intrinsèque plus faible que le catalyseur de référence sur l'ensemble des trois températures. Cette performance est la conséquence d'une diminution de l'activité sur les deux voies de désulfuration HYD et DDS (Figure V-20 et Figure V-21 respectivement). L'étude de la spéciation de surface a montré une quantité majoritaire de (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ à la surface (71% du molybdène imprégné) et la caractérisation Raman a également mis en évidence la présence de CoMoO₄ amorphe. Or, ces précipités contribuent à la formation d'espèces préjudiciables à la performance catalytique.

L'activité globale du catalyseur CoMo/TEG_Al₂O₃ est semblable à celle du catalyseur de référence CoMo/Al₂O₃. Ceci est dû à la compensation de deux phénomènes : l'augmentation de l'activité de la voie DDS (Figure V-21) et la diminution de celle de la voie HYD (Figure V-20). L'amélioration de la voie DDS en présence de TEG peut s'expliquer par une amélioration du taux de promotion de la phase active mais également par la modification de sa morphologie. En effet, l'additif organique modifierait les proportions entre bords M et bords S et pourrait favoriser la promotion des bords S et donc améliorer la voie DDS au détriment de la voie HYD. La diminution de l'activité selon la voie HYD pourrait aussi être reliée à une perte de dispersion comme évoqué avec le catalyseur Mo/TEG_Al₂O₃.

La diminution de l'activité globale observée pour le catalyseur CoMo/AcMalo_Al₂O₃ est due à la diminution de l'activité intrinsèque des deux voies de désulfuration HYD et DDS (Figure V-20 et Figure V-21). Par ailleurs, le ratio DDS/HYD, plus faible que celui de la référence (Tableau V-6) illustre également un changement dans la sélectivité de la réaction due à une diminution de l'activité DDS plus importante que celle observée sur la voie HYD. A nouveau, la présence de l'additif organique pourrait expliquer la diminution de la voie HYD par formation de coke ou diminution de la dispersion de la phase active comme suggéré avec les catalyseurs Mo/AcMalo_Al₂O₃ et CoMo/TEG_Al₂O₃. Par ailleurs, à l'inverse de ce dernier, la diminution de la voie DDS observée pourrait être reliée à l'interaction additif-cobalt mise en évidence par les expériences de désorption. En effet, la ségrégation d'une partie du cobalt par complexation avec l'acide malonique inhiberait son effet promoteur du molybdène et induirait une diminution de l'activité selon la voie DDS. En d'autres termes, il est probable que la complexation du Co par l'acide malonique favorise son isolement sur la surface et induise la formation de phases réfractaires telles que Co₉S₈ au lieu de créer des sites promus mais, à ces faibles teneurs, les analyses XPS ne permettent pas de le confirmer. Ce résultat va à l'encontre de la littérature qui met en évidence un effet bénéfique de l'acide citrique (additif complexant le molybdène) sur l'activité de DDS de

catalyseur CoMo¹⁴⁹. Néanmoins, cette hypothèse doit dépendre de la nature de l'additif, du complexe métallique formé et de sa stabilité en température lors de la sulfuration mais aucune étude n'est disponible sur l'acide malonique.

3.2.2 Catalyseurs désorbés

Les Figure V-22, Figure V-23 et Figure V-24 reportent respectivement l'activité HDS globale, l'activité selon la voie HYD ou la voie DDS de l'ensemble des catalyseurs CoMo désorbés. Le Tableau V-7 reporte le rapport Co/Mo restant à la surface après désorption ainsi que le rapport DDS/HYD.

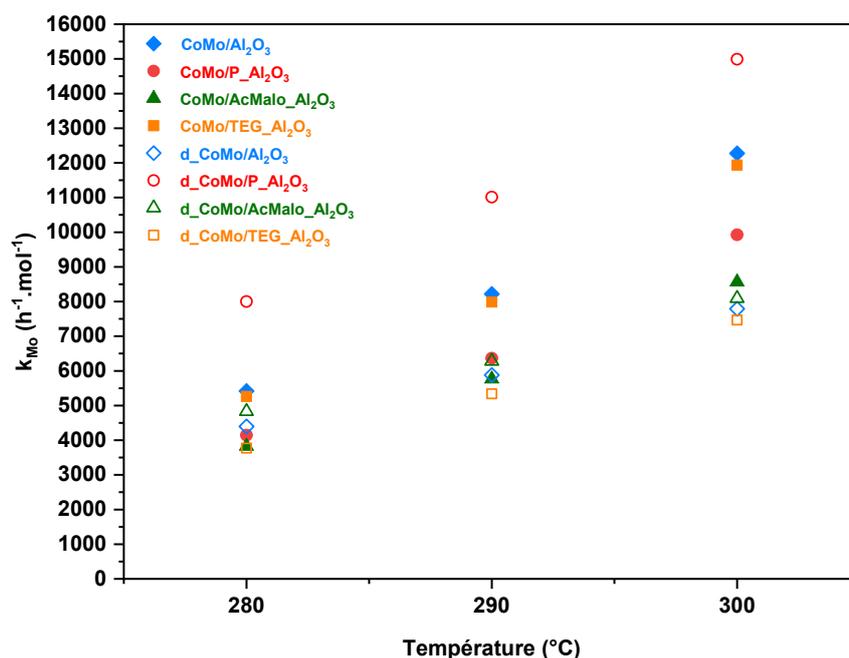


Figure V-22 : Constantes d'activité HDS intrinsèque des catalyseurs CoMo/support et d_CoMo/support à 280, 290 et 300°C

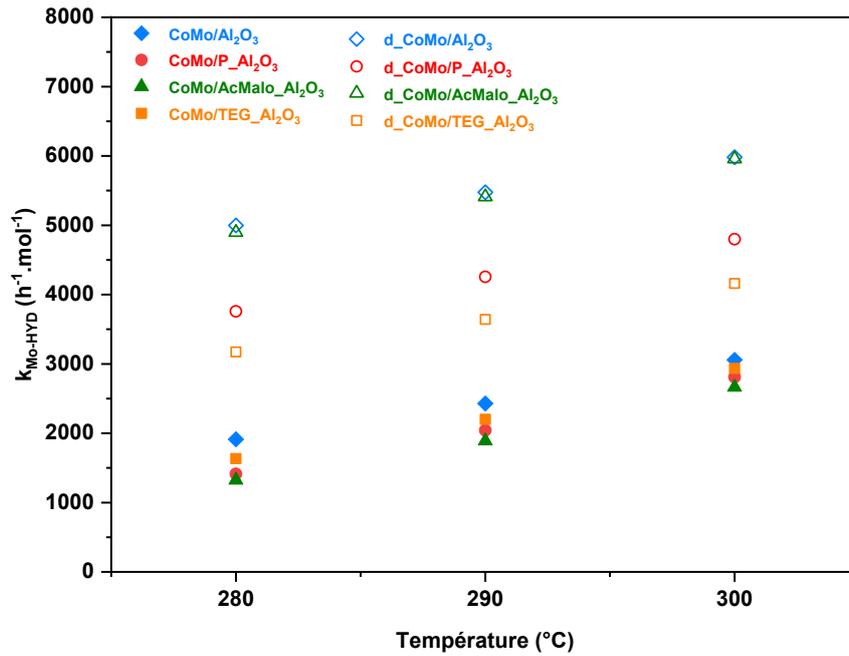


Figure V-23 : Constantes d'activité HDS intrinsèque de la voie HYD des catalyseurs CoMo/support et d_CoMo/support à 280, 290 et 300°C

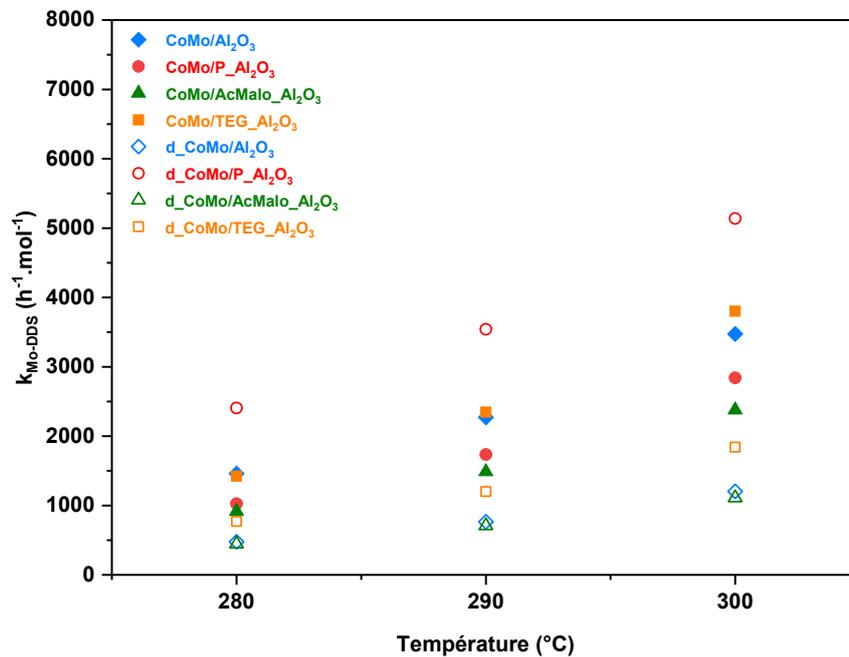


Figure V-24 : Constantes d'activité HDS intrinsèque de la voie DDS des catalyseurs CoMo/support et d_CoMo/support à 280, 290 et 300°C

Tableau V-7 : Rapport DDS/HYD en fonction de la température de test des catalyseur d_CoMo/support et ratio atomique Co/Mo résiduel

		d_CoMo/Al ₂ O ₃	d_CoMo/P_Al ₂ O ₃	d_CoMo/ AcMalo_Al ₂ O ₃	d_CoMo/ TEG_Al ₂ O ₃
Co/Mo		0,04	0,14	0,03	0,06
DDS/ HYD	280	0,10	0,64	0,09	0,24
	290	0,14	0,83	0,13	0,33
	300	0,20	1,07	0,19	0,44

Après désorption, deux évolutions différentes sont observées sur les voies HYD et DDS (Figure V-22) :

- Diminution de la voie DDS et augmentation de la voie HYD (d_CoMo/Al₂O₃, CoMo/AcMalo_Al₂O₃ et d_CoMo/TEG_Al₂O₃)
- Augmentation des deux voies HYD et DDS (d_CoMo/P_Al₂O₃)

Dans le premier cas, la diminution de l’activité DDS s’explique par la désorption de la quasi-totalité du cobalt (rapports Co/Mo résiduels compris entre 0,03 et 0,06). Par conséquent, après désorption, on retrouve le caractère métallique des catalyseurs non promus. Ainsi, comme pour ces derniers, l’augmentation de la voie HYD s’explique par la désorption de précurseurs de phases moins actives : précipité de surface et espèces molybdéniques faiblement adsorbées.

Dans le second cas (d_CoMo/P_Al₂O₃), l’augmentation des deux voies HYD et DDS s’explique par la dissolution de la quantité importante de phases catalytiquement inactives formées à partir de (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ et CoMoO₄ mais également par un rapport Co/Mo résiduel plus grand (Tableau V-7).

3.3 Bilan

La comparaison des activités *via* les voies de désulfuration des catalyseurs promus et non-promus permet d’affiner le rôle des deux paramètres mis en évidence lors de l’étude de la spéciation de surface : la présence de promoteur et la chimie de surface du support. Les constantes d’activité intrinsèque des voies HYD et DDS sont représentées dans la Figure V-25 et la Figure V-26.

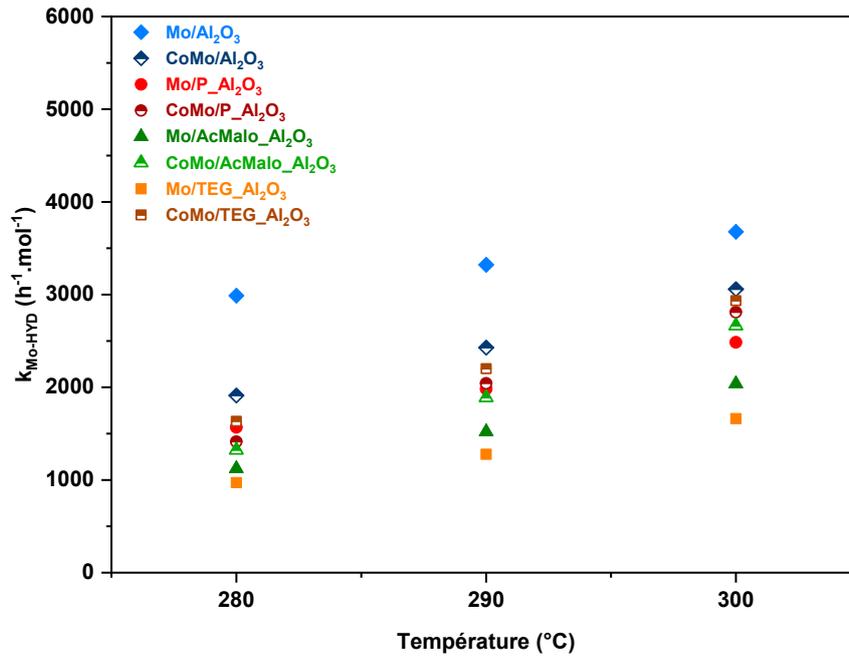


Figure V-25 : Constantes d'activité HDS intrinsèques de la voie HYD des catalyseurs Mo/support et CoMo/support à 280, 290 et 300°C

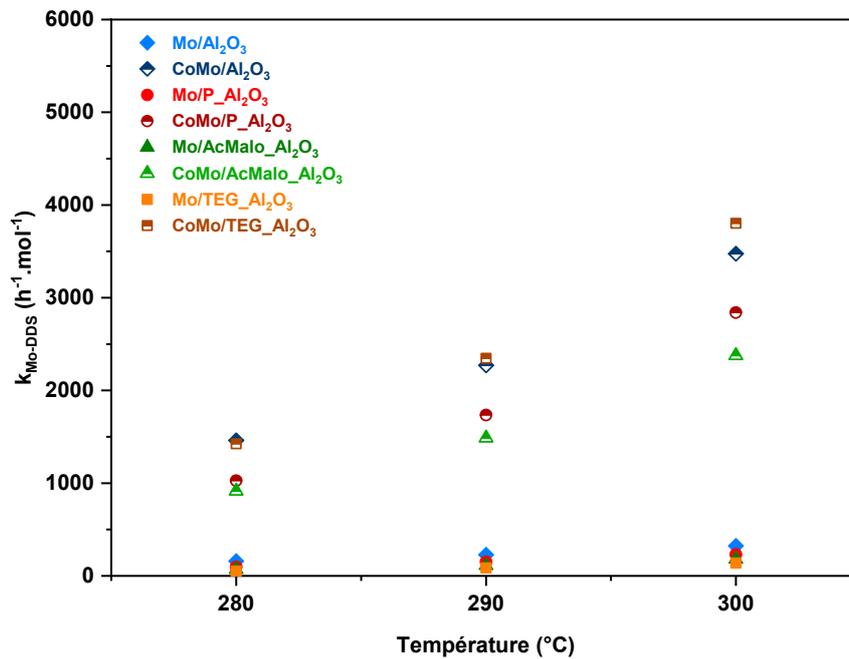


Figure V-26 : Constantes d'activité HDS intrinsèques de la voie DDS des catalyseurs Mo/support et CoMo/support à 280, 290 et 300°C

Pour les deux formulations Mo et CoMo, la présence de phosphore à la surface du support est nuisible à l'activité catalytique. Cette diminution de l'activité est constatée sur les deux voies de désulfuration et s'explique par la formation du précipité $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ en quantités importantes du fait de la dissolution du support et correspond à 60% et 71% du molybdène imprégné respectivement pour les catalyseurs Mo/P- Al_2O_3 et CoMo/P- Al_2O_3 .

Pour les catalyseurs Mo/AcMalo- Al_2O_3 et CoMo/AcMalo- Al_2O_3 , la présence de l'acide malonique est également préjudiciable à la performance catalytique. Au-delà de la possible formation de coke due à la présence de l'additif, cette baisse pourrait s'expliquer par une diminution de la dispersion reliée à la présence d'espèces molybdéniques faiblement adsorbées. Par ailleurs, la présence d'acide malonique à la surface est préjudiciable à l'activité de la voie DDS ce qui serait lié à l'interaction spécifique entre l'additif et le cobalt, mise en évidence par les expériences de désorption, et inhiberait la promotion de la phase active.

La présence de TEG à la surface du support induit une diminution de l'activité de la voie HYD et l'augmentation de la voie DDS (pour le CoMo). Ce comportement pourrait être relié à la modification de la morphologie de la phase active liée à la présence de l'additif organique. En effet, la diminution du rapport bord M/bord S de la phase active pourrait montrer la promotion des bords S et ainsi orienter la sélectivité vers la voie DDS. La désorption des deux types de catalyseurs (Mo et CoMo) a permis d'améliorer l'activité de la voie HYD confirmant le rôle clé des espèces fortement adsorbées sur cette voie de désulfuration.

4. Conclusion

L'étude réalisée sur les systèmes Mo/support et CoMo/support met en lumière l'importance de la chimie de surface sur les processus d'adsorption des métaux et leur performance catalytique. La présence d'un additif en surface change les processus de dépôt du précurseur de molybdène. Ces derniers sont très sensibles aux modifications de charge de surface du support dû à la formation de complexes négatifs (phosphore) ou neutres (acide malonique) qui diminuent la quantité adsorbée lors de la réalisation d'imprégnations en excès. Lors de la préparation standard par imprégnation à sec, la présence d'un additif pré-imprégné à la surface du support et sa nature influencent également le processus de précipitation de surface en favorisant la dissolution du support (phosphore) ou en la limitant par passivation de l'alumine (additifs organiques) faisant ainsi varier la proportion de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ et sa localisation.

La méthodologie développée dans cette étude couplant une approche qualitative par spectroscopie Raman et quantitative par désorption a montré l'impact de la chimie de surface sur la spéciation des

espèces molybdéniques (nature et proportion des espèces). Avant désorption, la nature des espèces est la même sur l'ensemble des catalyseurs Mo/support et CoMo/support, seules leurs proportions varient menant à une hétérogénéité du dépôt. On retrouve le précipité $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$, un mélange d'heptamolybdates à différents degrés de protonation et du monomolybdate MoO_4^{2-} en interaction électrostatique et covalente et une phase amorphe CoMoO_4 présente uniquement sur les catalyseurs contenant le promoteur. L'évaluation des proportions des espèces met en évidence le rôle du cobalt qui limite la dissolution du support et favorise la formation de monomolybdates en interaction covalente en jouant le rôle de contre-ion. Après désorption, la spéciation de surface est homogène et proche sur l'ensemble des supports. Elle est composée d'un mélange de polymolybdates adsorbés de manière covalente ou par formation de liaisons hydrogène et de monomolybdate en interaction covalente. Par ailleurs, cette méthodologie de désorption a également permis de mettre en évidence la formation d'un complexe entre acide malonique et cobalt, désorbant partiellement l'additif organique.

L'évaluation des performances catalytiques renseigne sur l'activité des espèces présentes (ou désorbées) sur la surface. Pour les catalyseurs Mo/support, l'ajout d'un additif pré-imprégné est préjudiciable à l'activité catalytique quelle que soit sa nature (inorganique ou organique). Ceci est dû à la présence de précurseurs de phases faiblement actives telles que $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ ou des espèces molybdéniques faiblement adsorbées. Pour les catalyseurs CoMo/support, les précipités CoMoO_4 et $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ et les espèces faiblement adsorbées ont également un impact négatif sur l'activité catalytique globale. Le détail des activités des voies de désulfuration HYD et DDS permet d'affiner le rôle des additifs organiques pré-imprégnés à la surface du support. L'acide malonique, par complexation avec le cobalt, a un effet délétère sur l'activité catalytique (possible baisse de la promotion du Mo). Par ailleurs, la pré-imprégnation de TEG induit une diminution de la voie HYD au profit de la voie DDS ce qui suggère une modification de la morphologie de la phase active.

Pour l'ensemble des catalyseurs désorbés Mo ou CoMo, la spéciation observée et l'activité catalytique intrinsèque sont proches indiquant le faible impact de la chimie de surface sur la formation de phase active issue des espèces molybdéniques fortement adsorbées. A contrario, la chimie de surface semble jouer un rôle significatif sur la formation de la phase active issue des espèces faiblement adsorbées et sur le phénomène de dissolution et précipitation.

Finalement, deux paramètres influent particulièrement la performance catalytique : les propriétés électrostatiques de surface et la nature de l'additif pré-imprégné. Ces deux paramètres ne peuvent être considérés indépendamment pour améliorer la performance du catalyseur.

Chapitre VI - Impact de la chimie de surface sur la préparation et l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement à base d'hétéropolyanions

L'étude présentée dans cette partie s'intéresse à l'impact de la modification de la chimie de surface sur l'adsorption d'un type de précurseurs de molybdène particulier, les phosphomolybdates. A nouveau, les solides imprégnés avec une monocouche d'agent modificateur sont utilisés comme support pour la préparation des catalyseurs CoMoP/support. Une seconde teneur de TEG en surface (2 molécule/nm²), supérieure à la monocouche est également testée afin d'étudier le rôle du TEG adsorbé non spécifiquement à la surface sur l'imprégnation des phosphomolybdates. La stratégie développée dans le Chapitre V est reprise. La spéciation est étudiée qualitativement par spectroscopie Raman avant et après la désorption tandis que les données quantitatives sont obtenues par l'analyse ICP de désorbats. Enfin, les informations obtenues sont utilisées pour faire le lien entre la modification du support, la spéciation de surface et la performance des catalyseurs évaluées sur l'HDS du 4-mDBT.

1. Préparation standard des catalyseurs CoMoP

Lors de la préparation standard des catalyseurs CoMoP/support, l’ajout d’acide phosphorique dans la solution diminue le pH de la solution d’imprégnation à 2,8. Il faut noter que les précurseurs métalliques utilisés (MoO_3 et $\text{Co}(\text{OH})_2$) permettent d’éviter l’incorporation de contre-ions azotés à la surface. Le ratio atomique Co/Mo est fixé à 0,3 pour correspondre à la teneur optimale décrite dans la littérature^{4,5}. Le ratio P/Mo de 0,22 (dans le cas où il n’y pas de phosphore pré-imprégné à la surface) permet d’obtenir un mélange de polymolybdates et d’HPA de type Dawson et Strandberg (Annexe J - Spectres Raman Solutions CoMoP et TEG). Les teneurs expérimentales déterminées par FX et les ratios obtenus sont rappelés dans le Tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Caractérisation FX de la teneur en molybdène, cobalt et phosphore des catalyseurs CoMoP/supports, densité surfacique du molybdène (at/nm^2) et ratio atomique Co/Mo et P/Mo

Catalyseurs	% Mo (FX)	%Co (FX)	%P (FX)	Densité Mo (at/nm^2)	Co/Mo	P/Mo
CoMoP/ Al_2O_3	6,28	1,15	0,47	2,1	0,30	0,23
CoMoP/P_ Al_2O_3	6,36	1,19	2,00	2,2	0,30	0,97
CoMoP/AcMalo_ Al_2O_3	6,53	1,19	0,51	2,2	0,30	0,24
CoMoP/TEG_ Al_2O_3	6,63	1,19	0,48	2,2	0,29	0,22
CoMoP/2TEG_ Al_2O_3	6,99	1,26	0,52	2,3	0,29	0,23

De la même manière que dans le Chapitre V, une partie de chaque catalyseur est ensuite désorbée dans l’optique de quantifier le molybdène faiblement adsorbé à la surface et la dissolution du support. Les teneurs expérimentales obtenues après désorption sont déterminées par FX et rappelées dans le Tableau VI-2.

Tableau VI-2 : Caractérisation FX de la teneur en molybdène, cobalt et phosphore des catalyseurs d_CoMoP/supports, densité surfacique du molybdène (at/nm^2) et ratio atomique Co/Mo et P/Mo

Catalyseurs	% Mo (FX)	%Co (FX)	%P (FX)	Densité Mo (at/nm^2)	Co/Mo	P/Mo
d_CoMoP/ Al_2O_3	4,03	0,06	0,6	1,3	0,02	0,46
d_CoMoP/P_ Al_2O_3	2,87	0,11	1,86	1,0	0,06	2,01
d_CoMoP/AcMalo_ Al_2O_3	3,78	0,05	0,54	1,2	0,02	0,44
d_CoMoP/TEG_ Al_2O_3	3,63	0,07	0,52	1,1	0,03	0,44
d_CoMoP/2TEG_ Al_2O_3	2,85	0,04	0,48	0,89	0,02	0,52

2. Effet du support sur la spéciation des métaux en surface : approche qualitative par spectroscopie Raman

2.1 Catalyseurs imprégnés

A l'intérieur des grains des catalyseurs CoMoP/support les spectres sont homogènes sur l'ensemble de la zone analysée et le spectre représentatif de la spéciation de chaque catalyseur est présenté sur la Figure VI-1.

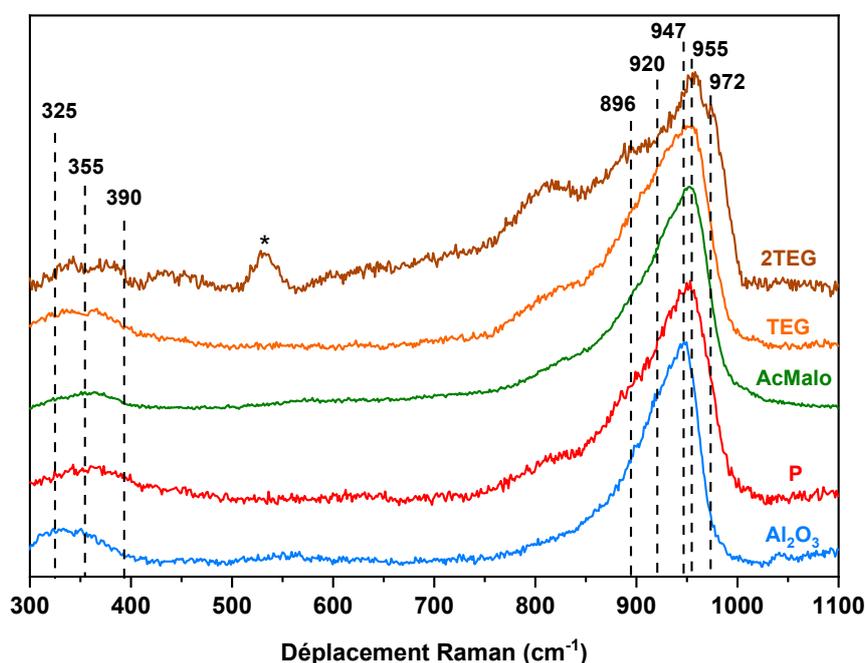


Figure VI-1 : Spectres Raman normalisés par rapport à l'intensité maximale de l'intérieur des grains des supports Al_2O_3 , $\text{P-Al}_2\text{O}_3$, $\text{AcMalo-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TEG-Al}_2\text{O}_3$ imprégnés à sec à une teneur de 6-7% (m/m) de Mo par une solution CoMoP. (*) : contribution du support Al_2O_3

Le spectre du catalyseur de référence CoMoP/ Al_2O_3 possède une bande principale à 947 cm^{-1} , un épaulement à 920 cm^{-1} et des bandes secondaires présentes à 325 et 355 cm^{-1} . La bande principale à 947 cm^{-1} illustre un mélange de polymolybdates, probablement d'heptamolybdate mono- et déprotoné, $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. L'épaulement à 920 cm^{-1} et la présence d'une bande secondaire à 325 cm^{-1} sont caractéristiques du monomolybdate adsorbé de manière covalente. Par ailleurs, on ne peut exclure la présence de CoMoO_4 car un faible signal est observé autour de 800 cm^{-1} . Enfin, il faut noter qu'aucune bande spécifique de phosphomolybdate n'est observée.

Pour le support modifié par le phosphore, le spectre se compose d'une large bande principale située à 955 cm^{-1} avec un épaulement à 896 cm^{-1} et des bandes secondaires à 355 cm^{-1} avec deux épaulements à 325 cm^{-1} et 390 cm^{-1} . Les signaux à 896 cm^{-1} et à 325 cm^{-1} illustrent la présence de monomolybdate en

interaction électrostatique à la surface du support. On ne peut pas exclure la présence de monomolybdate adsorbé de manière covalente, cependant l'intensité de la bande à 920 cm^{-1} semble faible par rapport à la référence et cette espèce n'est donc pas majoritaire à la surface. Cet épaulement pourrait également être expliqué par la formation de CoMoO_4 qui est appuyé par la large bande observée autour de 800 cm^{-1} . L'épaulement vers 390 cm^{-1} peut être caractéristique de l'HPA de Strandberg ($\text{H}_x\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{(5-x)-}$) dont les bandes secondaires sont situées à 370 et 390 cm^{-1} . Sa présence est également appuyée par la bande à 954 cm^{-1} qui peut être liée, outre les polymolybdates, à cet hétéropolyanion.

Le spectre du catalyseur $\text{CoMoP}/\text{AcMalo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ possède des bandes secondaires à 325 et 355 cm^{-1} ainsi qu'une large bande principale à 955 cm^{-1} avec des épaulements à 920 et 896 cm^{-1} . La présence de monomolybdates en interaction électrostatique et covalente à la surface du support est donc confirmée, respectivement par l'épaulement à 896 cm^{-1} et celui à 920 cm^{-1} ainsi que par la bande secondaire à 325 cm^{-1} . La large bande principale montre la présence d'un mélange de polymolybdates. Le maximum étant à un nombre d'onde plus grand que celui observé sur l'alumine, le mélange des espèces $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ semble être dominé par la forme protonée en proportions plus importantes. Par ailleurs, l'intensité relative des bandes secondaires montre une proportion plus importante de polymolybdates dans le mélange (bande 355 cm^{-1}) par rapport aux monomolybdates (325 cm^{-1}). Enfin, la bande principale est plus large que celle observée sur le catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, un phénomène qui peut s'expliquer par la présence d'une faible quantité de phosphomolybdates de type Keggin substitué ou lacunaire dont la bande principale est située autour de 970 cm^{-1} .

Pour une teneur en TEG équivalente à la monocouche, la spéciation générale semble identique à celle du catalyseur $\text{CoMoP}/\text{AcMalo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Seules la largeur de la bande principale, la proportion de CoMoO_4 et l'intensité relative des bandes secondaires semblent différentes indiquant des proportions distinctes des espèces molybdéniques.

La présence de TEG pré-imprégné à une teneur de $2\text{ molécule}/\text{nm}^2$ modifie fortement la spéciation de surface. A cette teneur, les bandes secondaires dans la région $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sont de très faible intensité. Le reste du spectre se compose d'une bande principale à 957 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement marqué à 972 cm^{-1} . Ce dernier est caractéristique de la présence de phosphomolybdate à la surface du support, probablement un Keggin lacunaire ($\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{5-}$) ou substitué ($\text{H}_2\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{39}^{3-}$). Les bandes à 957 cm^{-1} , 896 cm^{-1} et 330 cm^{-1} (de faible intensité) montrent qu'il y a tout de même en surface un mélange d'heptamolybdate (avec une proportion importante de sa forme protonée) et une faible quantité de monomolybdate en interaction électrostatique. Enfin, la présence de TEG « libre » en surface est marquée par la présence d'un signal à 830 cm^{-1} (Annexe J - Spectres Raman Solutions CoMoP et TEG).

2.2 Catalyseurs désorbés

La spéciation de surface après la désorption est également caractérisée par spectroscopie Raman (Figure VI-2). Il faut noter d'une part, que la différence visible du rapport signal sur bruit entre les spectres dépend de la quantité de molybdène restant en surface et d'autre part que dans le cas du support pré-imprégné au TEG, le phénomène de fluorescence important entraîne une déformation de la ligne de base qui, une fois soustraite, peut générer des bandes larges et peu intenses comme celle autour de 700 cm^{-1} qui n'a pas de réalité chimique.

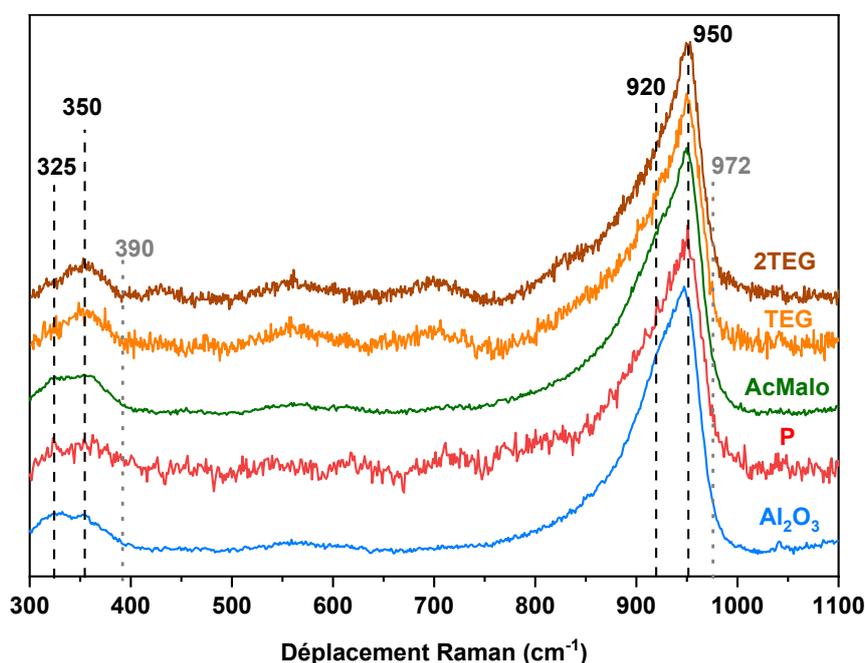


Figure VI-2 : Spectres Raman normalisés par rapport à l'intensité maximale des catalyseurs d_CoMoP/support

Le spectre du catalyseur de référence d_CoMoP/ Al_2O_3 montre une spéciation composée de polymolybdates adsorbés probablement par des liaisons hydrogène caractérisés par les bandes à 948 et 350 cm^{-1} ainsi que des monomolybdates adsorbés de manière covalente à la surface (épaulement à 920 cm^{-1} et bande 325 cm^{-1}). La même spéciation de surface est observée sur le catalyseur d_CoMoP/AcMalo_ Al_2O_3 . Cependant, la bande à 325 cm^{-1} est d'intensité légèrement inférieure à la bande secondaire des polymolybdates, ce qui montre que la proportion relative de monomolybdates adsorbés de manière covalente dans le mélange des espèces molybdéniques en surface est diminuée pour le catalyseur d_CoMoP/AcMalo_ Al_2O_3 .

Pour les catalyseurs d_CoMoP/P_ Al_2O_3 , d_CoMoP/TEG_ Al_2O_3 et d_CoMoP/2TEG_ Al_2O_3 , la spéciation de surface se compose uniquement d'un mélange de polymolybdates plus ou moins protonés,

caractérisé par la bande principale à 950 cm^{-1} et la bande secondaire à 350 cm^{-1} . La très faible intensité des bandes à 920 et 325 cm^{-1} renseigne sur l'absence ou très faible proportion de monomolybdates en interaction covalente avec la surface de ces supports. La disparition de la large bande à 800 cm^{-1} illustre la dissolution de la phase CoMoO_4 lors de la désorption. Par ailleurs, l'absence de signal correspondant aux phosphomolybdates (pointillés gris) montre une interaction faible de ces espèces avec la surface des supports.

Enfin, la désorption révèle un faible signal à 570 cm^{-1} sur les catalyseurs $\text{d_CoMoP/Al}_2\text{O}_3$, $\text{d_CoMoP/AcMalo_Al}_2\text{O}_3$, $\text{d_CoMoP/TEG_Al}_2\text{O}_3$ et $\text{d_CoMoP/2TEG_Al}_2\text{O}_3$. Par ailleurs, on ne peut pas exclure sa présence sur le spectre du catalyseur $\text{d_CoMoP/P_Al}_2\text{O}_3$, cependant le rapport signal sur bruit est trop faible pour confirmer/infirmer son existence. Ce signal correspond à l'espèce $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ en interaction forte avec la surface et qui se forme en faible quantité.

2.3 Discussion

Premièrement, l'imprégnation de phosphomolybdates sur l'ensemble des supports conduit à leur décomposition totale ou partielle à la surface illustrée par une spéciation composée très majoritairement de polymolybdates et monomolybdates. Ce phénomène est caractéristique de l'imprégnation des phosphomolybdates sur un support alumine et se produit soit à cause d'une remontée de pH local déstabilisant les phosphomolybdates et/ou d'une décomposition à la surface favorisée par la forte interaction phosphate-alumine. Par ailleurs, cette forte interaction est confirmée après la désorption où la quasi-totalité du phosphore imprégné reste présent à la surface (Tableau VI-2). Cependant, deux propriétés de support/agent modificateur permettent la présence de phosphomolybdates à la surface. D'une part, la présence d'un additif fortement adsorbé permet de maintenir des phosphomolybdates et ceci de manière plus importante lorsque du phosphore est pré-imprégné en surface. Ce phénomène peut s'expliquer par un équilibre défavorisé de décomposition dû à une interaction phosphate-support plus faible (répulsion électrostatique, occupation de sites d'adsorption). D'autre part, un autre type de phosphomolybdate (Keggin lacunaire ou substitué) est observé sur le support $2\text{TEG_Al}_2\text{O}_3$ où une partie du TEG se trouve sous forme « libre ». En effet, dans les conditions étudiées et d'après l'étude réalisée dans le Chapitre IV, seulement 0,9 molécule de TEG par nm^2 s'adsorbe spécifiquement à la surface de l'alumine. Par conséquent, le reste du TEG se trouve sous forme « libre » à la surface avec une interaction faible avec le support. La présence de ce TEG libre à la surface semble donc favoriser la reformation de phosphomolybdates à la surface comme observé dans de précédents travaux²¹.

Deuxièmement, on observe sur les supports la présence de monomolybdate en interaction covalente et/ou électrostatique avec la surface. Cette présence confirme la décomposition des phosphomolybdates et permet de préciser les effets du support. En effet, pour l'alumine, la forte interaction phosphate-support permet l'adsorption de la totalité du phosphore engagé dans la solution d'imprégnation, à savoir

~0,5 at/nm². Cette valeur est inférieure à celle de la monocouche (1,2 at/nm²). La présence de monomolybdate en interaction covalente à la surface de ce support montre que la formation d'une monocouche de phosphore est nécessaire pour limiter l'interaction molybdène-support. Sur le support P_Al₂O₃, seul du monomolybdate en interaction électrostatique est observé. Cette présence s'explique comme dans le Chapitre V, par la limitation de l'interaction anions-surface due à la présence de complexes de phosphate chargés négativement sur toute la surface. Pour le support TEG_Al₂O₃, l'absence ou très faible présence de monomolybdate en interaction covalente après désorption montre que la présence d'un additif fortement (phosphore et TEG) accroché empêche la formation de cette espèce. Ce phénomène est également renforcé par l'adsorption de phosphore à la surface qui occupe des sites d'adsorption pour les monomolybdates covalents. A l'inverse, on retrouve cette espèce sur le support AcMalo_Al₂O₃. Ce phénomène peut s'expliquer par une disponibilité de sites d'adsorption induite par la formation d'un complexe entre l'acide malonique et le cobalt qui a été mis en évidence dans le Chapitre V.

Enfin, il faut noter la présence d'une très faible quantité de l'espèce H₆AlMo₆O₂₄³⁻ à la surface du support après désorption qui suggère une interaction différente avec la surface de l'alumine par rapport à celle mise en évidence pour le précipité (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ (désorption totale). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la faible proportion de cette espèce à la surface des catalyseurs. De manière analogue aux catalyseurs CoMo, l'imprégnation d'une solution CoMoP pourrait limiter la dissolution du support et donc la formation de H₆AlMo₆O₂₄³⁻. De plus, l'absence d'ion ammonium dans la formulation peut inhiber la précipitation du sel (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ et finalement le pH de la solution étant acide (pH=2,8), il est probable que le pH lors de l'imprégnation soit en dessous du domaine de stabilité de l'espèce H₆AlMo₆O₂₄³⁻.

3. Approche quantitative de la spéciation de surface par désorption

La méthodologie de désorption développée dans le chapitre précédent est employée sur les catalyseurs CoMoP/supports pour quantifier le molybdène et le phosphore présents en interaction faible, la dissolution du support et le mode d'interaction du cobalt.

3.1 Désorption du phosphore

La Figure VI-3 représente la quantité de phosphore dissous au cours de la désorption pour les cinq catalyseurs CoMoP/support. Les différences de quantités désorbées permettent de mettre en évidence la présence et la proportion de phosphomolybdates.

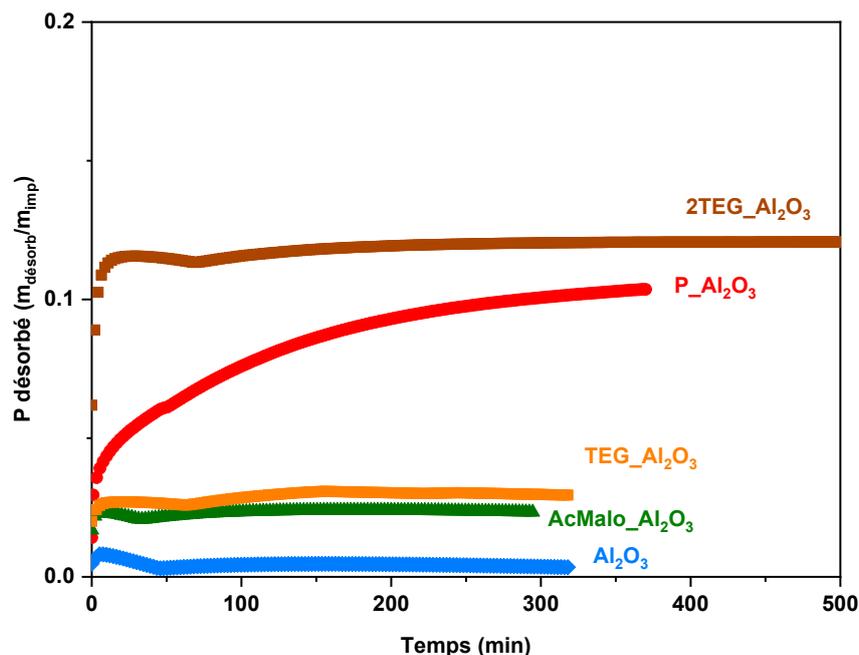


Figure VI-3 : Evolution de la quantité de phosphore désorbé ($m_{\text{désorb}}/m_{\text{imp}}$) des catalyseurs CoMoP/support en fonction du temps de désorption

Trois comportements sont observés lors de la désorption du phosphore de la surface des catalyseurs. Premièrement, pour le catalyseur CoMoP/Al₂O₃, il n’y a pas de désorption de phosphore. L’absence de relargage de phosphore en solution illustre son adsorption spécifique à la surface du support et confirme la décomposition totale des phosphomolybdates observée en Raman. Deuxièmement, les catalyseurs CoMoP/AcMalo_Al₂O₃ et CoMoP/TEG_Al₂O₃ désorbent une petite quantité de phosphore, à hauteur de 2-3% du phosphore imprégné. Cette observation confirme l’hypothèse avancée avec la spectroscopie Raman : la présence d’un organique en monocouche associée à l’adsorption de phosphore provenant d’une partie des phosphomolybdates permet le maintien d’une très faible proportion de ces derniers. Au-delà de la monocouche, la présence de TEG libre sur le catalyseur CoMoP/2TEG_Al₂O₃ change la spéciation et la proportion de phosphore engagé dans des espèces phosphomolybdates augmente à 12%. Il faut noter que la cinétique de désorption du phosphore est très rapide : quelques minutes seulement. Enfin, le dernier comportement observé est celui du catalyseur CoMoP/P_Al₂O₃. La désorption de phosphore de ce catalyseur possède une cinétique plus lente et entraîne la désorption d’environ 10% du phosphore préalablement imprégné (préparation du support et imprégnation de phosphomolybdates). Ce comportement confirme d’une part qu’il y a bien des phosphomolybdates à la surface et la différence de cinétique peut être liée à la nature du phosphomolybdate et/ou à un phénomène de réadsorption des phosphates dû à leur interaction avec la surface.

3.2 Dissolution du support : quantification de l'aluminium

La Figure VI-4 représente la quantité d'aluminium dissous au cours de la désorption pour les cinq catalyseurs CoMoP/support. Les différences de quantités désorbées permettent d'évaluer l'impact de la modification de la chimie de surface du support sur la dissolution du support.

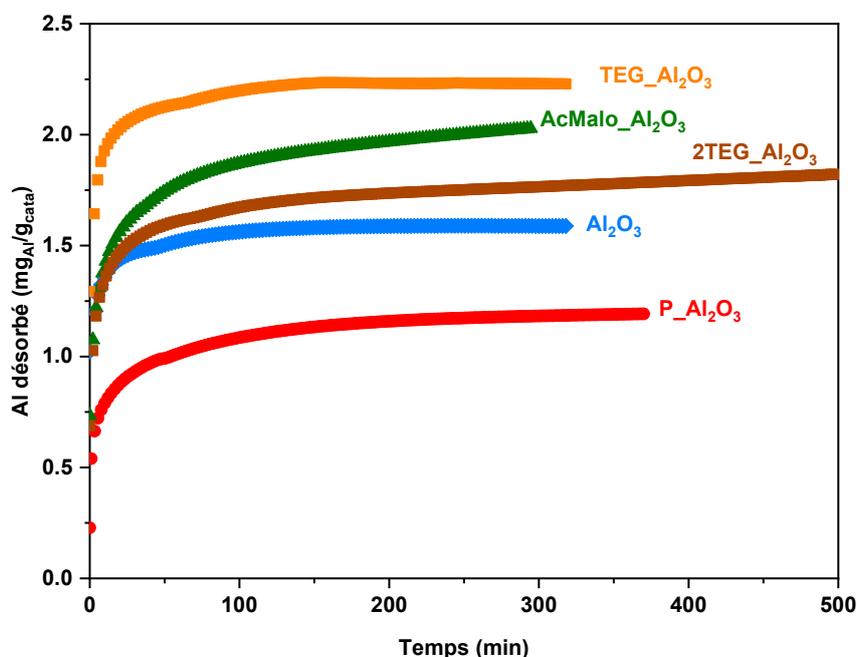


Figure VI-4 : Evolution de la quantité d'aluminium désorbé ($\text{mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{cata}}$) des catalyseurs CoMoP/support en fonction du temps de désorption

Pour l'ensemble des catalyseurs, l'imprégnation d'une solution CoMoP à un pH de 2,8 entraîne la dissolution d'une partie du support alumine. Dans le cas du catalyseur utilisé comme référence, CoMoP/Al₂O₃ la dissolution du support est quantifiée à 1,5 $\text{mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{cata}}$. Cette valeur est plus grande que celle mesurée lors de l'imprégnation de la solution CoMo (0,22 $\text{mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{cata}}$) et peut s'expliquer par un pH d'imprégnation plus bas (2,8 contre 4,8). Cependant, la présence de phosphore à la surface peut également jouer un rôle dans la dissolution du support comme cela a été montré dans le Chapitre V (Mo/P_Al₂O₃ et CoMo/P_Al₂O₃).

Ce comportement est également observé pour les catalyseurs CoMoP/AcMalo_Al₂O₃, CoMoP/TEG_Al₂O₃ et CoMoP/2TEG_Al₂O₃. La comparaison de ces trois catalyseurs contenant un additif organique pré-imprégné à la surface avec le catalyseur de référence montre une dissolution du support accrue. Sur tous ces catalyseurs, 88 à 98% du phosphore imprégné est adsorbé spécifiquement à la surface et favorise donc la dissolution du support. De manière surprenante, la présence de l'additif organique à la surface semble accroître cette désorption. La consommation de certains sites de surface par l'additif organique pourrait orienter l'adsorption des phosphates sur des sites favorisant la

dissolution du support. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la teneur en TEG à la surface de l'alumine limite la dissolution du support. Ce phénomène s'explique par le fait qu'une proportion d'HPA n'est pas décomposée, ce qui limite le nombre d'interaction phosphate-alumine responsable de la dissolution du support.

Pour le support modifié au phosphore, la conservation des HPA limite la dissolution du support (1,2 mg_{Al}/g_{cata}) lorsque l'on compare aux catalyseurs CoMo/P₂O₅/Al₂O₃ (2,4 mg_{Al}/g_{cata}) et Mo/P₂O₅/Al₂O₃ (4 mg_{Al}/g_{cata}) et au catalyseur référence de cette étude CoMoP/Al₂O₃. Cela peut s'expliquer par la présence de NH₄⁺ dans la formulation des catalyseurs Mo/P₂O₅/Al₂O₃ et CoMo/P₂O₅/Al₂O₃ qui favorise la précipitation de (NH₄)₃H₆AlMo₆O₂₄ et par là-même la dissolution du support, ce qui n'est pas observé pour le catalyseur CoMoP/P₂O₅/Al₂O₃. Enfin, il est probable que les phosphates provenant de la décomposition des phosphomolybdates, entraîne la formation d'AlPO₄ comme mentionnée dans le Chapitre III lorsque la valeur de la monocouche est dépassée. Ainsi, une partie de l'aluminium pourrait être engagée dans la formation de cette phase, ce qui expliquerait la diminution de la quantité désorbée vis-à-vis des autres formulations (Mo et CoMo).

3.3 Désorption du promoteur

La Figure VI-5 représente la quantité de cobalt relargué au cours de la désorption pour les cinq catalyseurs CoMoP/support.

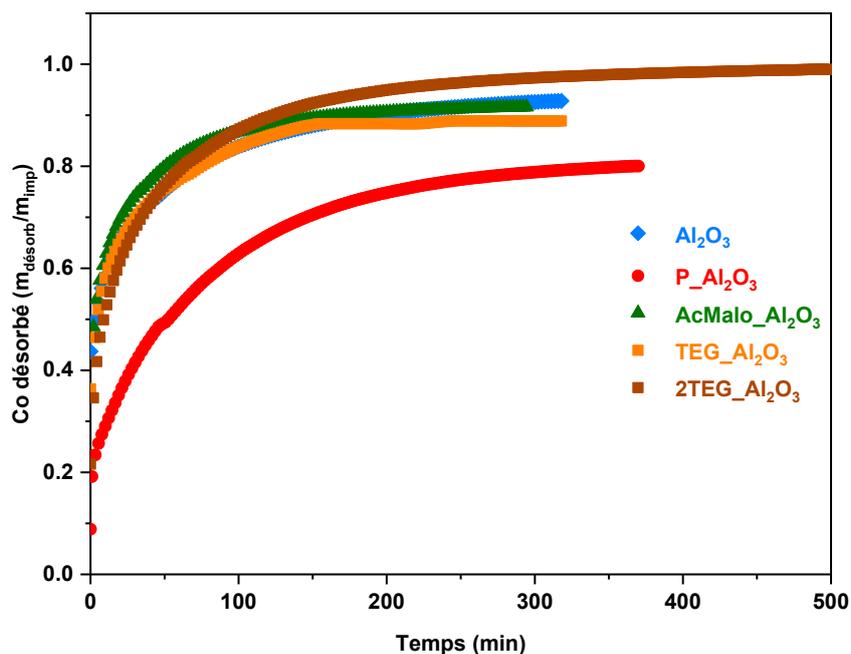


Figure VI-5 : Evolution de la quantité de cobalt désorbé ($m_{\text{désorb}}/m_{\text{imp}}$) des catalyseurs CoMoP/support en fonction du temps de désorption

La désorption des CoMoP/support entraîne un relargage de la quasi-totalité du cobalt imprégné, entre 90 et 97 % (Tableau VI-1 et Tableau VI-2). Il faut noter que le traitement des données de la désorption du catalyseur CoMoP/P₂O₅ selon la procédure décrite dans le Chapitre II donne des résultats éloignés de ceux obtenus par FX, il y a un décalage de 10%. Cependant, cela ne gêne pas l'interprétation qualitative de la cinétique de désorption. La grande proportion de cobalt désorbé sur l'ensemble des catalyseurs illustre son rôle de contre-ion des espèces présentes à la surface (polymolybdates, monomolybdates, des phosphomolybdates) et son incorporation dans la structure de phosphomolybdate.

La cinétique de désorption est la même pour l'ensemble des catalyseurs excepté pour CoMoP/P₂O₅. En effet, le plateau de la courbe de désorption de ce dernier se forme au-delà de 200 minutes alors qu'il est formé en 150-200 minutes pour les autres catalyseurs. Cette cinétique légèrement plus lente rappelle celle observée lors de la désorption de phosphore de ce catalyseur. Il semble y avoir un lien entre la désorption des espèces phosphomolybdates et celle du cobalt, appuyant donc son rôle de contre-ion pour ces espèces et potentiellement pour les complexes de phosphates adsorbés.

3.4 Désorption du molybdène

La Figure VI-6 représente la quantité de molybdène désorbé des catalyseurs imprégnés sur les différents supports.

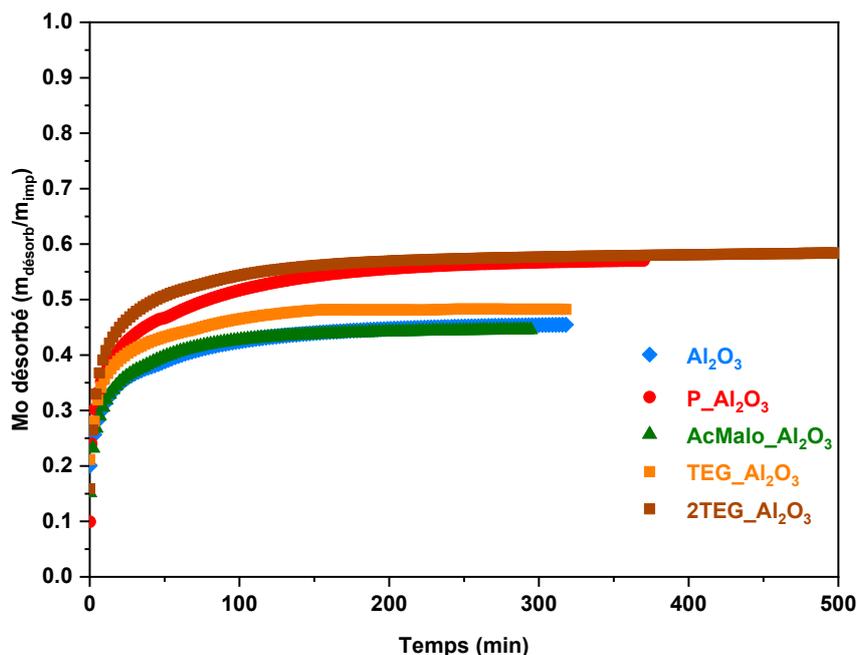


Figure VI-6 : Evolution de la quantité de molybdène désorbé ($m_{\text{désorb}}/m_{\text{imp}}$) des catalyseurs CoMoP/support en fonction du temps de désorption

La désorption du solide de référence CoMoP/ Al_2O_3 permet d'éliminer 45% du molybdène. Il reste par conséquent 55% du molybdène imprégné en interaction forte avec la surface de l'alumine correspondant au monomolybdate en interaction covalente et aux polymolybdates fortement adsorbés, observés en Raman après désorption.

Les catalyseurs CoMoP/AcMalo_ Al_2O_3 et CoMoP/TEG_ Al_2O_3 ont le même comportement que le catalyseur imprégné sur alumine. Leur désorption entraîne la remise en solution d'environ 45% du molybdène imprégné. Les résultats précédents montrent que le TEG est présent sur des sites de surface qui n'entrent pas en compétition avec ceux responsables de l'adsorption des molybdates et des phosphates ce qui explique la proportion de molybdène en interaction covalente identique à celle de la référence. Dans le cas de l'acide malonique, on peut supposer que la désorption partielle de la molécule *via* son interaction spécifique avec le cobalt permet de libérer des sites de surface pour adsorber du molybdène en interaction covalente.

Les catalyseurs CoMoP/P_ Al_2O_3 et CoMoP/2TEG_ Al_2O_3 désorbent une quantité plus importante de molybdène (58%) que le catalyseur référence (45%). Il est possible de relier ce comportement à l'absence de monomolybdate en interaction covalente et à la présence de phosphomolybdate à la surface. En effet, il a été montré en Raman que ces deux catalyseurs possèdent des phosphomolybdates à leur surface. Une différence de cinétique de désorption est en revanche observée entre les deux catalyseurs. A nouveau, la cinétique plus lente de désorption du molybdène du catalyseur CoMoP/P_ Al_2O_3 peut être reliée à celle du phosphore et du cobalt et interprétée par une interaction importante entre les

phosphomolybdates et la surface. Par ailleurs, ce phénomène semble dépendant de la nature de la surface et du type de phosphomolybdate puisque la cinétique est différente pour le catalyseur CoMoP/2TEG₂Al₂O₃.

3.5 Bilan

La caractérisation de la spéciation de surface, qualitativement par spectroscopie Raman et quantitativement par désorption, illustre l'importance de la nature et de la quantité d'additif à la surface pour maintenir des précurseurs phosphomolybdates à la surface du support. La spéciation est divisée en trois catégories, les phosphomolybdates (dont la teneur est calculée à l'aide de la quantité de phosphore désorbé lorsqu'elle est suffisante) et les autres espèces molybdéniques fortement adsorbées (liaisons covalentes et hydrogène), et faiblement adsorbées (liaisons électrostatiques). Il faut noter que les calculs des pourcentages des phosphomolybdates sont basés sur la stœchiométrie des phosphomolybdates majoritaires déterminés par spectroscopie Raman et sur la quantité de phosphore désorbé. Par conséquent, on ne peut exclure une sous-estimation de ces quantités due à une réadsorption des phosphates provenant des phosphomolybdates après décomposition de ces derniers. Les spéciations sur les différents supports sont présentées dans le Tableau VI-3.

Tableau VI-3 : Proportion de molybdène impliqué dans des espèces fortement adsorbés à la surface, faiblement adsorbés à la surface et dans les phosphomolybdates (PMo) : $H_2PMo_{11}O_{39}^{5-}$ / $H_2PCoMo_{11}O_{39}^{5-}$ et $H_xP_2Mo_5O_{23}^{(5-x)-}$

Catalyseur	% Mo adsorbé spécifiquement	%Mo adsorbé faiblement (autre que PMo)	% $H_2PMo_{11}O_{39}^{5-}$ / $H_2PCoMo_{11}O_{39}^{5-}$	% $H_xP_2Mo_5O_{23}^{(5-x)-}$
CoMoP/Al ₂ O ₃	57	43	N.A.	N.A.
CoMoP/P ₂ Al ₂ O ₃	45	30	N.A.	25
CoMoP/AcMalo ₂ Al ₂ O ₃	58	42	N.A.	N.A.
CoMoP/TEG ₂ Al ₂ O ₃	55	45	N.A.	N.A.
CoMoP/2TEG ₂ Al ₂ O ₃	43	36	21	N.A.

L'imprégnation d'une solution CoMoP à la surface des supports modifiés permet de mettre en évidence l'impact de l'additif pré-imprégné sur la conservation des précurseurs phosphomolybdates sur le support. La présence d'un additif en surface ne semble que très légèrement inhiber la réaction de décomposition des phosphomolybdates. En effet, la grande majorité des phosphomolybdates présents en solution se décompose comme cela est montré par la quantité de phosphore restant à la surface après désorption (entre 73 et 100% du phosphore présent dans la solution d'imprégnation). Ce phénomène illustre la grande affinité des phosphates pour la surface d'alumine (modifiée ou non). Néanmoins, cette

décomposition n'est que partielle comme le montrent la proportion d'hétéropolyanions détectés par spectroscopie Raman et l'analyse élémentaire du phosphore (attribué aux HPA mais quantifiable uniquement dans le cas de CoMoP/P_{Al₂O₃} et CoMoP/2TEG_{Al₂O₃}). Ainsi, 25% du molybdène imprégné est maintenu sous la forme d'HPA de Strandberg sur le catalyseur CoMoP/P_{Al₂O₃}, ce qui montre le rôle de la pré-imprégnation de phosphore. De la même manière, 21% du molybdène participe à la formation de l'HPA de Keggin lacunaire ou substitué mettant en évidence l'importance de la teneur de l'additif organique à la surface et le rôle du TEG « libre » qui permet la formation d'HPA en surface.

La présence de phosphore entraîne la dissolution du support, et ce, malgré la présence d'additif organique pré-imprégné. Enfin, il est important de noter que malgré une dissolution de l'alumine sur l'ensemble des supports, seule une très faible quantité de l'espèce $H_6AlMo_6O_{24}^{3-}$ a été caractérisée en Raman. Cette observation soutient alors les deux hypothèses formulées concernant la nécessité de la présence d'ion NH_4^+ dans la solution qui permet la formation de $(NH_4)_3H_6AlMo_6O_{24}$ ou bien un pH d'imprégnation hors du domaine de stabilité de cette espèce.

Enfin, il faut noter que l'interaction spécifique entre l'acide malonique et le cobalt, mise en évidence par la cinétique de désorption de ce dernier, semble toujours présente mais est atténuée lors de la préparation du catalyseur CoMoP/AcMalo_{Al₂O₃} illustrant son rôle de contre-ion de phosphomolybdates et/ou son inclusion dans la structure du Keggin substitué.

En conclusion, l'imprégnation de phosphomolybdates change la spéciation des espèces molybdéniques en surface, met en évidence les forces d'interaction additif-alumine et l'importance de la nature et quantité d'agent modificateur à la surface du support. Le processus majoritaire lors de l'imprégnation est la décomposition des phosphomolybdates et l'adsorption des polymolybdates et phosphates. Cependant, la modification de la chimie de surface du support permet le maintien d'une faible proportion de phosphomolybdates. Cette proportion est quantifiable sur les supports P_{Al₂O₃} et 2TEG_{Al₂O₃} et illustre l'importance de la nature de l'additif en surface et de sa teneur.

4. Etude de l'impact de la chimie de surface sur l'activité catalytique

Afin d'encadrer une conversion de 25% et limiter la génération de produits secondaires, des températures de test à 280, 290 et 300 °C sont utilisées pour les catalyseurs CoMoP/support. Comme dans le Chapitre V, pour tenir compte des différences de teneurs en molybdène les résultats sont présentés sous la forme de constante cinétique k normalisée par cette teneur, k_{M_6} . Les activités globales HDS des catalyseurs CoMoP/support et $d_{CoMoP/support}$ sont présentées dans la Figure VI-7.

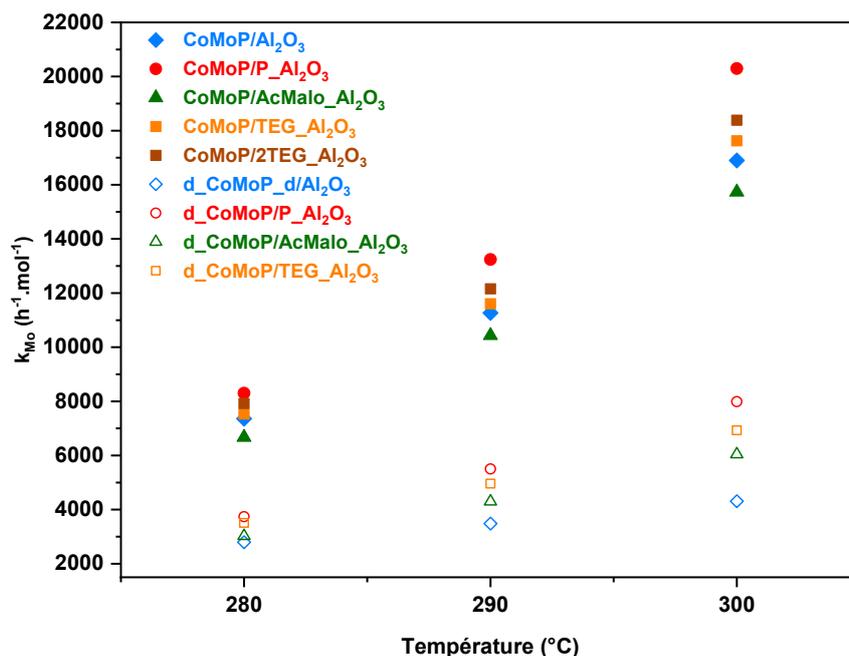


Figure VI-7 : Constantes d'activité HDS intrinsèque des catalyseurs CoMoP/support et d_CoMoP/support

Sur la Figure VI-3, trois comportements différents sont observés vis-à-vis de la référence CoMoP/Al₂O₃. Une activité plus faible que la référence (CoMoP/AcMalo_Al₂O₃), une activité similaire à la référence (CoMoP/TEG_Al₂O₃) et une activité plus importante que la référence (CoMoP/P_Al₂O₃ et CoMoP/2TEG_Al₂O₃). L'effet du support sur ces performances est discuté dans la partie suivante.

4.1 Comparaison des activités des catalyseurs

La discussion autour de l'impact de la modification de la chimie de surface sur l'activité des CoMoP s'appuie sur l'activité de chaque voie de désulfuration HYD et DDS respectivement représentée par la Figure VI-8 et la Figure VI-9 ainsi que leur sélectivité *via* le rapport DDS/HYD (

Tableau VI-4).

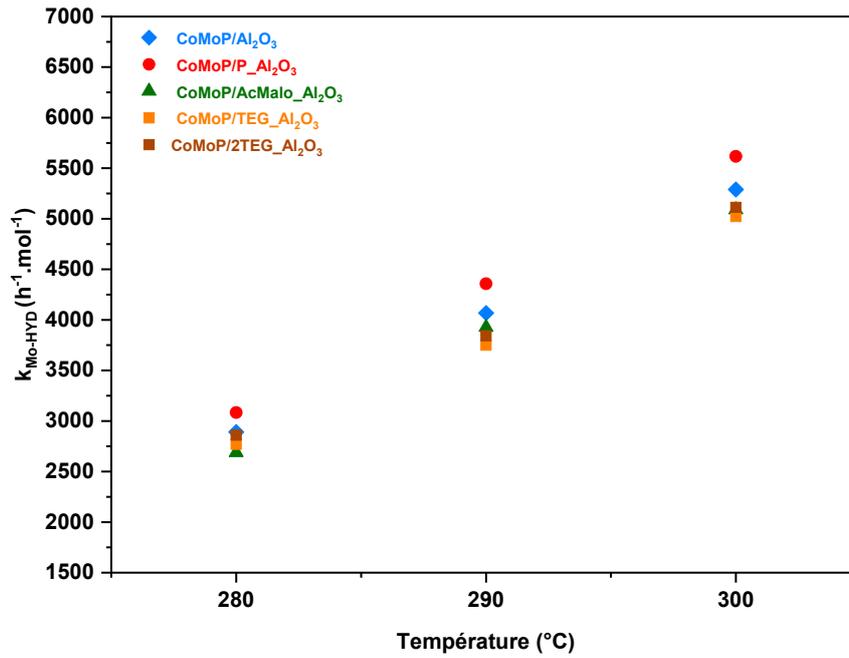


Figure VI-8 : Constantes d'activité HDS intrinsèque de la voie HYD des catalyseurs CoMoP/support à 280, 290 et 300°C

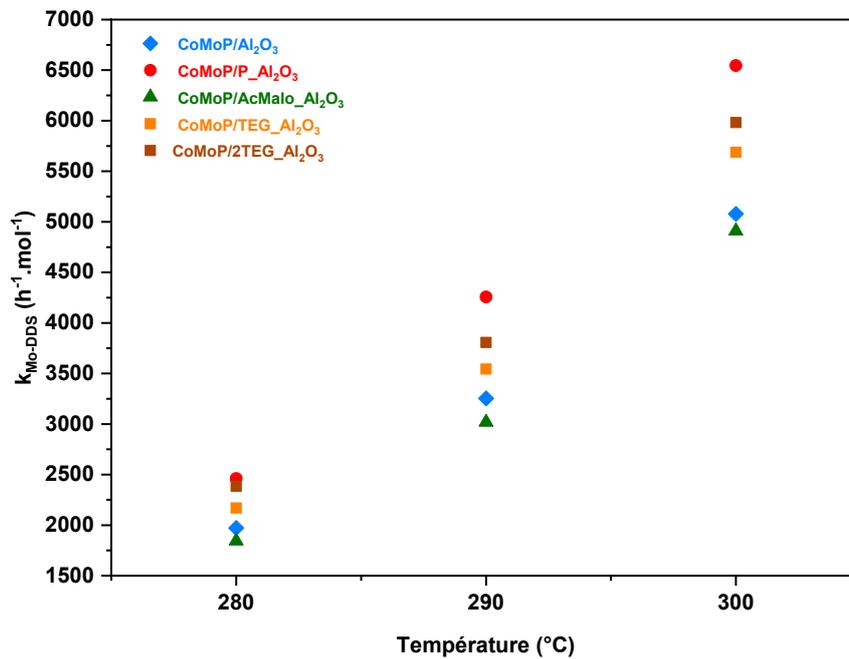


Figure VI-9 : Constantes d'activité HDS intrinsèque de la voie DDS des catalyseurs CoMoP/support à 280, 290 et 300°C

Tableau VI-4 : Rapport DDS/HYD en fonction de la température de test et des catalyseurs CoMoP/Support

CoMoP/		Al ₂ O ₃	P_Al ₂ O ₃	AcMalo_Al ₂ O ₃	TEG_Al ₂ O ₃	2TEG_Al ₂ O ₃
DDS/	280	0,68	0,80	0,69	0,78	0,83
	290	0,80	0,98	0,77	0,95	0,99
HYD	300	0,96	1,17	0,96	1,13	1,17

Pour le catalyseur de référence, les deux voies sont impliquées dans l'activité catalytique globale et s'équilibre avec l'augmentation de la température en favorisant la voie DDS puisque le rapport DDS/HYD passe de 0,68 à 280°C à 0,96 à 300°C. Le classement de performances est différent sur la voie HYD. En effet, sur cette voie, les catalyseurs imprégnés sur les supports modifiés par un agent organique sont moins actifs que la référence, elle-même moins active que le catalyseur CoMoP/P_Al₂O₃. De manière différente sur la voie DDS, les catalyseurs imprégnés sur les supports modifiés par le TEG sont plus actifs que la référence sur alumine, alors que le catalyseur CoMoP/P_Al₂O₃ est le plus actif de la série, le moins actif étant CoMoP/AcMalo_Al₂O₃.

Premièrement, le catalyseur CoMoP/AcMalo_Al₂O₃ est le seul catalyseur possédant une activité globale plus faible que celle de la référence sur l'ensemble des trois températures de tests (Figure VI-7) principalement due à une baisse de la voie DDS. Ceci peut s'expliquer par l'interaction spécifique entre l'acide malonique et le cobalt qui pourrait induire une potentielle diminution du taux de promotion.

Le deuxième comportement observé est celui du catalyseur CoMoP/TEG_Al₂O₃ qui possède une activité globale similaire au catalyseur CoMoP/Al₂O₃, excepté à la plus haute température où l'activité est très légèrement augmentée. Ceci est le résultat d'une baisse d'activité de la voie HYD compensée par l'augmentation de la voie DDS qui pourrait s'expliquer par une modification de la morphologie de la phase active favorisant une proportion plus importante de bords S vis-à-vis des bords M.

Pour le catalyseur CoMoP/2TEG_Al₂O₃ une amélioration de l'activité catalytique globale est observée. Comme pour le catalyseur CoMoP/TEG_Al₂O₃, l'impact est négatif sur la voie HYD et positif sur la voie DDS et peut s'expliquer en partie par un effet de morphologie de la phase active. Par ailleurs, l'étude de la spéciation de surface par spectroscopie Raman a montré que la présence de TEG « libre » (c'est-à-dire en excès) favorise le maintien de phosphomolybdates de type Keggin Lacunaire ou substitué en proportion relativement importante et permet d'accroître l'activité catalytique, en particulier de la voie DDS.

Finalement, les catalyseurs CoMoP/P_{Al₂O₃} et CoMoP/2TEG_{Al₂O₃} sont les plus actifs de la série. Dans les deux cas, l’interaction des précurseurs avec le support est diminuée, ce qui se traduit par un maintien des HPA à la surface. Ceci semble donc clé pour améliorer la performance catalytique, indépendamment de la nature de l’HPA et celle de l’additif pré-imprégné.

4.2 Catalyseurs d_CoMoP /support

La discussion sur l’impact de la modification de la chimie de surface sur l’activité des catalyseurs CoMoP/supports désorbés s’appuie également sur l’activité de chaque voie de désulfuration représentée par la sélectivité de la réaction via le rapport DDS/HYD (Tableau VI-5).

Tableau VI-5 : Rapport DDS/HYD en fonction de la température de test des catalyseurs d_CoMoP/support et ratios atomiques Co/Mo et P/Mo

d_CoMoP		Al ₂ O ₃	P _{Al₂O₃}	AcMalo _{Al₂O₃}	TEG _{Al₂O₃}
Co/Mo		0,02	0,06	0,02	0,03
P/Mo		0,46	2,01	0,44	0,44
DDS/ HYD	280	0,10	0,34	0,11	0,21
	290	0,14	0,43	0,14	0,25
	300	0,19	0,54	0,18	0,29

Par comparaison avec les catalyseurs imprégnés (Figure VI-7), la désorption des espèces faiblement adsorbées à la surface a un effet préjudiciable sur l’activité catalytique de l’ensemble des catalyseurs, indépendamment du support et de sa modification de surface. La désorption de polymolybdates, cobalt et phosphomolybdates lorsqu’ils sont présents illustre donc l’importance de ces espèces faiblement adsorbées dans la formation de la phase active et la performance catalytique. Les faibles différences observées peuvent être dues aux écarts de rapports Co/Mo résiduels et à une spéciation de surface qui peut légèrement varier.

5. Conclusion

L’étude de l’imprégnation d’une solution CoMoP à base de phosphomolybdates sur les différents supports modifiés permet de mieux décrire l’impact de la réactivité de surface sur la spéciation des métaux et l’activité catalytique.

Les précurseurs de type phosphomolybdates se décomposent entièrement à la surface du support non modifié notamment à cause de la forte affinité des phosphates avec la surface de l’alumine qui favorise également sa dissolution.

Lorsqu'une monocouche d'additif est ajoutée pour diminuer la réactivité du support, l'effet reste minime car la spéciation du molybdène est peu modifiée et seule une faible (uniquement quantifiable pour CoMoP/P_{Al₂O₃}) proportion d'HPA de Strandberg et de Keggin lacunaire ou substitué reste présente à la surface. Par ailleurs, seul l'ajout de TEG « libre » (CoMoP/2TEG_{Al₂O₃}), à une teneur supérieure à la monocouche, permet le maintien d'HPA de type Keggin lacunaire ou substitué en quantités plus importantes.

En conséquence, cette modification de chimie de surface a un impact limité sur la performance catalytique. En effet, un faible gain d'activité est observé pour le catalyseur modifié avec une monocouche de TEG alors que l'on obtient même, dans le cas de l'acide malonique, une dégradation de performance probablement due à une complexation avec le cobalt. Seules deux formulations se détachent : le catalyseur modifié par une teneur de 2TEG/nm² et celui modifié par une monocouche de phosphore. Dans le premier cas, le gain d'activité provient de la présence de TEG « libre » qui a pour rôle de maintenir les HPA de type Keggin lacunaire ou substitué au-delà de l'effet de chimie de surface du support. Dans l'autre cas, le CoMoP/P_{Al₂O₃} se démarque des autres formulations par la présence d'HPA de Strandberg.

Tous ces résultats illustrent l'importance de la préservation des hétéropolyanions à la surface du choix de l'additif pré-imprégné et de sa teneur à la surface (avec un intérêt possible pour des teneurs supérieures à la monocouche) pour maximiser la performance catalytique.

Conclusions et Perspectives

Dans ces travaux de thèse, le rôle du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur la préparation et l'activité de catalyseurs (Co)Mo(P) supportés a été étudié. En effet, dans l'objectif d'amélioration des performances des catalyseurs, il est indispensable de comprendre dans quelles mesures le support intervient dans les processus physico-chimiques qui se déroulent lors de l'étape d'imprégnation. Les mécanismes de sorption des précurseurs métalliques (précipitation, adsorption électrostatique, covalente, par liaison hydrogène) définissent la spéciation de surface tout comme l'interaction précurseur-support qui est souvent décrite comme facteur clé de l'activité catalytique, une interaction trop forte ou trop faible limitant cette dernière. Tous ces mécanismes vont ainsi influencer la genèse de la phase active et par là même l'activité catalytique finale. C'est pourquoi, l'objectif de cette thèse est de mieux comprendre le rôle de la chimie de surface du support, sa réactivité, et son impact sur la spéciation des précurseurs métalliques et la performance catalytique.

Afin de répondre à cet objectif, une stratégie qui se décline en trois grandes étapes a été mise en place. La première étape a consisté à modifier le support par une monocouche d'additifs sélectionnés pour leur rôle singulier sur la préparation des catalyseurs ou sur la modification du support, en intégrant une description fine de la structure de la surface modifiée. Dans un second temps, a été étudié l'impact de cette surface modifiée sur la spéciation du molybdène, après imprégnation de solution mono- et bimétalliques (Mo et CoMo), en distinguant les espèces faiblement et fortement adsorbées. Enfin les performances de ces catalyseurs ont été évaluées afin de faire le lien entre activité, spéciation du molybdène et surface modifiée.

Les trois agents modificateurs choisis sont le phosphore et le TEG pour leur rôle connu sur l'activité catalytique et l'acide malonique pour son pouvoir complexant et son impact sur la chimie de surface de l'alumine. La première étape de la modification de surface a consisté à déterminer la teneur correspondant à la monocouche de chaque additif en adaptant la méthodologie à la nature de l'interaction additif-support. Dans un second temps, une approche multi-techniques a été développée utilisant la spectroscopie infrarouge, les mesures de zétamétrie et le logiciel de modélisation PHREEQC v2 pour décrire finement la structure des surfaces modifiées.

Dans le cas du système P/ Al_2O_3 la valeur de la monocouche a été déterminée en faisant varier la teneur surfacique et en caractérisant son impact sur la chimie de surface de l'alumine. L'approche multi-techniques a permis la construction d'un modèle de complexation de surface qui a mis en évidence deux phénomènes successifs lors de l'adsorption du phosphore : la formation d'un complexe jusqu'à une teneur de $1,2 \text{ at/nm}^2$ (valeur de la monocouche) suivie d'une précipitation de surface formant une phase AlPO_4 amorphe. Cette description à l'échelle moléculaire a également permis l'identification des sites responsables de l'adsorption du complexe : $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$ (110).

Dans le cas des systèmes AcMalo/Al₂O₃ et TEG/Al₂O₃ deux approches différentes ont dû être développées en fonction de la nature de l'interaction additif-support. En effet, l'acide malonique s'adsorbe spécifiquement et la valeur correspondante à la monocouche, 0,9 molécule/nm², a été déterminée par des isothermes d'adsorption. Comme dans le cas du phosphore, l'approche multi-techniques couplée à la modélisation a pu être utilisée pour décrire la modification de la chimie de surface par l'acide malonique à l'échelle moléculaire (adsorption par les deux groupements carboxyliques en « side-on » avec liaison ester et/ou en bidentate chélatant sur l'ensemble des sites de la face (100) et uniquement les hydroxyles mono-coordinés μ_1 de la face (110)). Pour le TEG, la méthodologie a dû être adaptée à l'interaction faible qui existe entre le glycol et la surface de l'alumine. L'application d'une étape de séchage et des étapes de lavage successives ont permis de montrer une interaction spécifique du TEG avec la surface de l'alumine possédant une teneur résiduelle de 0,9 molécule/nm² considérée comme la valeur de la monocouche.

L'étape suivante a consisté à caractériser l'impact de cette surface modifiée sur la spéciation du molybdène et établir son lien avec l'activité catalytique. Pour ce faire, une nouvelle méthodologie a été développée couplant une approche qualitative par spectroscopie Raman et quantitative par désorption afin d'identifier les espèces molybdéniques présentes et la nature de leur interaction avec le support. Le lien avec l'activité catalytique est ensuite fait en évaluant les activités des catalyseurs non désorbés et désorbés sur la réaction d'hydrodésulfuration du 4-mDBT. Cette méthodologie s'est déclinée sur trois formulations de catalyseurs : Mo/support, CoMo/support, CoMoP/support. L'objectif de l'augmentation de la complexité de la formulation est d'identifier le rôle de l'additif pré-imprégné sur un modèle simple monométallique (le précurseur de molybdène étant l'heptamolybdate d'ammonium) et pouvoir étudier par la suite son impact lors de l'ajout du promoteur (sous forme de nitrate de cobalt) et sur le type de précurseur de molybdène imprégné, les phosphomolybdates (CoMoP).

Dans le cas de l'adsorption de l'heptamolybdate d'ammonium, la méthodologie a permis de mettre en évidence le rôle des additifs pré-imprégnés sur la spéciation de surface. La présence de **phosphore favorise la dissolution** du support et entraîne la formation d'une grande quantité de (NH₄)₃(H₆AlMo₆O₂₄). Au contraire, les **additifs organiques passivent le support et limitent sa dissolution**. La spectroscopie Raman et la désorption des catalyseurs mettent en évidence une spéciation de surface composé d'un mélange de précipité de surface ((NH₄)₃(H₆AlMo₆O₂₄)), de polymolybdates et de monomolybdates (en faible quantité) adsorbés de manière électrostatique dans des proportions variant en fonction du support. L'évaluation des performances catalytiques montre **un impact néfaste de la modification de la chimie de surface**, d'autant plus marqué pour les additifs organiques. Cela a permis de confirmer l'aspect préjudiciable de (NH₄)₃(H₆AlMo₆O₂₄) et de proposer l'hypothèse selon laquelle les additifs organiques favorisent la formation d'espèces molybdéniques faiblement adsorbées et modifient la dispersion de la phase active.

Concernant les catalyseurs CoMo/support, les résultats obtenus permettent de montrer le rôle primordial du cobalt sur la spéciation de surface. Les impacts du phosphore et des additifs sur la dissolution du support observés dans la partie précédente sont également constatés mais à un degré moindre, le **cobalt limitant la dissolution du support**. De plus l'application de la même méthodologie que précédemment montre que la présence de cobalt permet la stabilisation de monomolybdates à la surface soit en interaction covalente (Al_2O_3 , AcMalo_ Al_2O_3 et TEG_ Al_2O_3) ou en interaction électrostatique (P_ Al_2O_3), espèces qui n'étaient pas observées sur les catalyseurs Mo/support. La méthode de désorption des catalyseurs montre que le cobalt est majoritairement présent sous forme de contre-ion car plus de 90% de la quantité imprégnée est désorbée. Par ailleurs, cette méthodologie a permis de mettre en évidence une **interaction spécifique entre l'acide malonique et le cobalt**. L'évaluation des performances catalytiques met à nouveau évidence le rôle néfaste joué par $(\text{NH}_4)_3(\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24})$ (engageant **70% du molybdène imprégné sur le catalyseur CoMo/P_ Al_2O_3**) et confirme l'interaction spécifique cobalt-acide malonique car la voie DDS est fortement impactée par la présence de l'organique qui inhibe le rôle promoteur d'une partie du cobalt. Enfin, l'étude de la sélectivité de la réaction met en lumière une promotion de la voie DDS qui inhibe légèrement la voie HYD en présence de TEG. Cette observation soutient l'hypothèse d'une **modification de la morphologie de la phase active favorisant la proportion de bords S** due à la présence de l'additif. Enfin, l'évaluation des performances des catalyseurs désorbés a permis de préciser le rôle des **additifs pré-imprégnés** qui impactent seulement la phase active formée à partir des **espèces faiblement adsorbées et de précipité**.

Enfin, dans le cas des formulations CoMoP/support, la méthodologie employée permet premièrement de montrer l'absence de $(\text{NH}_4)_3(\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24})$ à la surface des supports. Cependant, **la dissolution du support** est quant à elle **induite par la présence de phosphore** qui se trouve en interaction forte avec la surface du support provenant de la décomposition des HPA. Pour l'ensemble des supports, la spéciation se compose principalement d'un mélange de polymolybdates, de monomolybdates (en interaction covalente ou électrostatique) et de phosphates puisqu'entre 70 et 100% du phosphore imprégné reste à la surface après désorption. La présence de **phosphomolybdates** est donc très limitée mais elle est non-nulle **sur l'ensemble des supports modifiés et substantielle pour les supports P_ Al_2O_3 et 2TEG_ Al_2O_3 , cette formulation ayant permis d'étudier l'impact du TEG libre sur la spéciation du molybdène**. De plus, cette étude montre l'importance de la nature de l'additif sur le type de phosphomolybdates en surface et sa proportion. En effet, sur le support P_ Al_2O_3 , les phosphomolybdates présents en solution sont faiblement maintenus sous forme d'**HPA de Strandberg (25% du Mo imprégné)** alors que la présence de TEG libre en surface favorise le maintien de phosphomolybdates de type **Keggin lacunaire (21% du Mo imprégné)**. L'évaluation des performances catalytiques permet d'éclaircir le rôle de ces espèces sur l'activité catalytique et la sélectivité de la réaction. Leur présence améliore la performance et favorise la voie DDS par rapport à la voie HYD.

Finalement, cette étude montre que la **diminution de l'interaction précurseur-support** permet le **maintien d'HPA** responsable d'un **gain catalytique** indépendamment de la nature de l'HPA.

Par conséquent, la modification de la chimie de surface est une approche qui semble pertinente pour contrôler la réactivité du support même si elle peut être à double-tranchant, chaque additif utilisé possédant des inconvénients impactant la spéciation de surface (phosphore) et/ou la morphologie de la phase active (TEG) et/ou la performance catalytique (acide malonique). Le Tableau 1 résume les avantages et inconvénients de chaque additif.

Tableau 1 : Avantages et inconvénients de différents additifs sur la chimie de surface et spéciation du précurseurs molybdéniques

Additif	Avantage(s)	Inconvénient(s)
Phosphore	<ul style="list-style-type: none"> - Limite l'interaction avec le support - Favorise le maintien des phosphomolybdates 	<ul style="list-style-type: none"> - Favorise la dissolution du support
Acide Malonique	<ul style="list-style-type: none"> - Limite la dissolution du support - Diminue la force d'interaction métal/support 	<ul style="list-style-type: none"> - Interaction avec le cobalt - Peu/Pas de maintien de phosphomolybdates
Triéthylène Glycol	<ul style="list-style-type: none"> - Limite la dissolution du support - Reformation d'HPA (TEG libre) - Modifie la morphologie de la phase active / change la sélectivité de la réaction d'HDS 	<ul style="list-style-type: none"> - Besoin de TEG libre - Modifie la morphologie de la phase active / change la sélectivité de la réaction d'HDS

Afin d'améliorer les performances des catalyseurs, plusieurs perspectives peuvent être envisagées suite à ce travail notamment autour de la recherche d'une formulation permettant de coupler un maximum d'avantages des additifs pré-imprégnés. Cela permettrait de limiter la dissolution du support et d'orienter la spéciation de surface vers le maintien des espèces HPA précurseurs d'une phase intrinsèquement plus active. Il serait également intéressant de réfléchir à des effets de synergie en combinant des formulations en utilisant par exemple, le TEG et l'acide phosphorique en pré-imprégnation successive afin de limiter la dissolution du support (TEG) et d'orienter la spéciation vers les phosphomolybdates (phosphore).

Le rôle des additifs organiques sur la morphologie de la phase active reste également à préciser puisque l'hypothèse est basée sur la spéciation et les résultats catalytiques, une étude plus développée sur la phase active *via* de la microscopie (MET) ou de l'XPS pour déterminer le taux de promotion sur les CoMo peut être envisagée pour confirmer cet effet. Ce travail pourrait nécessiter d'augmenter les concentrations pour ne pas être en limite de détection (tout particulièrement pour le cobalt en XPS).

Pour terminer, la méthodologie développée dans ce travail de quantification des espèces molybdéniques imprégnées peut être transposable à d'autres systèmes (diffusion dans les sols, préparation de catalyseurs,...) mais surtout à l'étude de catalyseurs imprégnés à plus hautes concentrations. En effet, nous avons fait le choix dans ces travaux d'exacerber les effets du support en imprégnant une faible quantité de molybdène et la plupart des études dans la littérature s'intéressent à des systèmes modèles étudiées à des concentrations faibles. L'étude de concentrations proche de la réalité industrielle pourrait donc se réaliser à l'aide de cette méthodologie.

Références

- (1) European Directive 2003/17/CE 2; <http://europa.eu.int> on 04/29/2005.
- (2) Kasztelan, S.; Toulhoat, H.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. A Geometrical Model of the Active Phase of Hydrotreating Catalysts. *Appl. Catal.* **1984**, *13* (1), 127–159.
- (3) Daage, M.; Chianelli, R. R. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model. *J. Catal.* **1994**, *149* (2), 414–427.
- (4) Ahuja, S. P.; Derrien, M. L.; Le Page, J. F. Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1970**, *9* (3), 272–281.
- (5) Gandubert, A. D.; Krebs, E.; Legens, C.; Costa, D.; Guillaume, D.; Raybaud, P. Optimal Promoter Edge Decoration of CoMoS Catalysts: A Combined Theoretical and Experimental Study. *Catal. Today* **2008**, *130* (1), 149–159.
- (6) Schuit, G. C. A.; Gates, B. C. Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. *AIChE J.* **1973**, *19* (3), 417–438.
- (7) Delmon, B. A New Hypothesis Explaining Synergy between Two Phases in Heterogeneous Catalysis the Case of Hydrodesulfurization Catalysts. *Bull. des Sociétés Chim. Belges* **1979**, *88* (12), 979–987.
- (8) Voorhoeve, R. J. H.; Stuijver, J. C. M. The Mechanism of the Hydrogenation of Cyclohexene and Benzene on Nickel-Tungsten Sulfide Catalysts. *J. Catal.* **1971**, *23* (2), 243–252.
- (9) Topsøe, H.; Clausen, B. S. Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1984**, *26* (3–4), 395–420.
- (10) Wivel, C.; Candia, R.; Clausen, B. S.; Mørup, S.; Topsøe, H. On the Catalytic Significance of a CoMoS Phase in CoMo/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts: Combined in Situ Mössbauer Emission Spectroscopy and Activity Studies. *J. Catal.* **1981**, *68* (2), 453–463.
- (11) Wivel, C.; Candia, R.; Clausen, B. S.; Mørup, S.; Topsøe, H. In Situ Mossbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts : Evidence for and Nature of a Co-Mo-S Phase. *J. Catal.* **1981**, *68*, 453–463.
- (12) Topsøe, N.-Y.; Topsøe, H. Characterization of the Structures and Active Sites in Sulfided CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ Catalysts by NO Chemisorption. *J. Catal.* **1983**, *84*, 386–401.
- (13) Topsøe, H.; Clausen, B.; Massoth, F. E. *Catalysis: Science and Technology - Hydrotreating Catalysis*; Verlag, S.-, Ed.; 1996; Vol. 11.

- (14) Topsøe, H. The Role of Co-Mo-S Type Structures in Hydrotreating Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 322 (SUPPL.), 3–8.
- (15) Wivel, C.; Clausen, B. S.; Candia, R.; Morup, S.; Topsoe, H. Mossbauer Emission Studies of Calcined Co-Mo/Al₂O₃ Catalysts : Catalytic Significance of Co Precursors. *J. Catal.* **1984**, 87, 497–513.
- (16) van Veen, J. A. R.; Gerkema, E.; van der Kraan, A. M.; Hendriks, P. A. J. M.; Beens, H. A 57CO Mössbauer Emission Spectrometric Study of Some Supported CoMo Hydrodesulfurization Catalysts. *J. Catal.* **1992**, 133 (1), 112–123.
- (17) Raybaud, P.; Toulhoat, H. *Catalysis by Transition Metal Sulphides : From Molecular Theory to Industrial Application*, Technip Ed.; Raybaud, P., Toulhoat, H., Eds.; Paris, 2013.
- (18) Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. The Role of the Liquid-Solid Interface in the Preparation of Supported Catalysts. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2006**, 48 (4), 363–444.
- (19) Moreau, J. Rationalisation de l'étape d'imprégnation de Catalyseurs à Base d'hétéropolyanions de Molybdène Supportés Sur Alumine, Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- (20) Bergwerff, J. A. Spatially Resolved Spectroscopy on the Preparation of CoMo/Al₂O₃ Hydrodesulphurization Catalysts; 2007.
- (21) Costa, V.; Marchand, K.; Digne, M.; Geantet, C. New Insights into the Role of Glycol-Based Additives in the Improvement of Hydrotreatment Catalyst Performances. *Catal. Today* **2008**, 130 (1), 69–74.
- (22) Pimerzin, A.; Mozhaev, A.; Varakin, A.; Maslakov, K.; Nikulshin, P. Applied Catalysis B : Environmental Comparison of Citric Acid and Glycol Effects on the State of Active Phase Species and Catalytic Properties of CoPMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts. *Applied Catal. B, Environ.* **2017**, 205, 93–103.
- (23) Portela, L.; Grange, P.; Delmon, B. XPS and NO Adsorption Studies on Alumina-Supported Co-Mo Catalysts Sulfided by Different Procedures. *Journal of Catalysis*. 1995, pp 243–254.
- (24) Parks, G. A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem. Rev.* **1964**, 65 (2), 177–198.
- (25) Van Riemsdijk, W. H.; Bolt, G. H.; Koopal, L. K.; Blaakeer, J. Electrolyte Adsorption on Heterogeneous Surfaces: Adsorption Models. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, 75 (10), 401.
- (26) van Riemsdijk, W. H.; de Wit, J. C. M.; Koopal, L. K.; Bolt, G. H. Metal Ion Adsorption on Heterogeneous Surfaces: Adsorption Models. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 116 (2), 511–522.

- (27) Hiemstra, T.; Wolthers, M. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179* (179), 488–508.
- (28) Helmholtz, H. Der Physik Und Chemie. 1. *Ann. der Phys. und Chemie* **1853**, *165* (2), 353–377.
- (29) Gouy, M. De La Charge Électrique a La Surface d'un Électrolyte. *J. Phys.* **1910**, No. 1, 457–468.
- (30) Chapman, D. L. A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *Philos. Mag. Ser. 6* **1913**, *25* (148), 475–481.
- (31) Brown, G. E.; Henrich, V. E.; Casey, W. H.; Clark, D. L.; Eggleston, C.; Felmy, A.; Goodman, D. W.; Grätzel, M.; Maciel, G.; McCarthy, M. I.; Nealson, K. H.; Sverjensky, D. A.; Toney, M. F.; Zachara, J. M. Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (1), 77–174.
- (32) Stern-Hamburg, O. Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Phys.* **1924**, *30*, 508–516.
- (33) Tian, H.; Wachs, I. E. Molybdena Local Structural Determination in Different Environments : Aqueous Solutions , Bulk Mixed Oxides and Supported MoOx Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (6), 14110–14120.
- (34) Williams, C. C.; Ekerdt, J. G.; Jehng, J. M.; Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E. A Raman and Ultraviolet Diffuse Reflectance Spectroscopic Investigation of Alumina-Supported Molybdenum Oxide. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (22), 8791–8797.
- (35) Bergwerff, J. A.; Jansen, M.; Leliveld, B. (R). G.; Visser, T.; de Jong, K. P.; Weckhuysen, B. M. Influence of the Preparation Method on the Hydrotreating Activity of MoS₂/Al₂O₃ Extrudates: A Raman Microspectroscopy Study on the Genesis of the Active Phase. *J. Catal.* **2006**, *243* (2), 292–302.
- (36) Cruywagen, J. J.; Draaijer, A. G.; Heyns, J. B. B.; Rohwer, E. A. Molybdenum(VI) Equilibria in Different Ionic Media. Formation Constants and Thermodynamic Quantities. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *331* (1), 322–329.
- (37) Davantès, A. Apport de La Spectroscopie Infra-Rouge in Situ à l'étude Des Réactions de Complexation à l'interface Solide/Solution, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- (38) Tytko, K. H.; Baethé, G.; Cruywagen, J. J. Equilibrium Studies of Aqueous Polymolybdate Solutions in 1 M NaCl Medium at 25°C. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (20), 3132–3136.

- (39) Pettersson, L. Multicomponent Polyanions. I. On Yellow and Colorless Molybdophosphates in 3 M Na(ClO₄). A Determination of Formation Constants for Three Colourless Pentamolybdodiphosphates in the pH Range 3-9. *Acta Chemica Scandinavica*. 1971.
- (40) Pettersson, L.; Andersson, I.; Ohman, L. Multicomponent Polyanions. 35.A ³¹P NMR Study of Aqueous Molybdophosphates. *Acta Chem. Scand.* **1985**, *39*, 53–58.
- (41) van Veen, J. a. R.; Hendriks, P. a. J. M.; Romers, E. J. G. M.; Andrea, R. R. Chemistry of Phosphomolybdate Adsorption on Alumina Surfaces. 1. The Molybdate/Alumina System. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (17), 5275–5282.
- (42) Van Veen, J. A. R.; Hendriks, P. A. J. M.; Andréa, R. R.; Romers, E. J. G. M.; Wilson, A. E. Chemistry of Phosphomolybdate Adsorption on Alumina Surfaces. 2. The Molybdate/Phosphated Alumina and Phosphomolybdate/Alumina Systems. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (13), 5282–5285.
- (43) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Use of DFT to Achieve a Rational Understanding of Acid-Basic Properties of γ -Alumina Surfaces. *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.
- (44) Sanz, J. F.; Rabaâ, H.; Poveda, F. M.; Márquez, A. M.; Calzado, C. J. Theoretical Models for γ -Al₂O₃ (110) Surface Hydroxylation: An Ab Initio Embedded Cluster Study. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70* (2), 359–365.
- (45) Peri, J. B. A Model for the Surface of Gamma-Alumina. *J. Phys. Chem. C.* **1965**, *809*, 220–230.
- (46) Knözinger, H.; Ratnasamy, P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catal. Rev.* **1978**, *17* (1), 31–70.
- (47) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces : A DFT Study. *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.
- (48) Krokidis, X.; Raybaud, P.; Gobichon, A. E.; Rebours, B.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (22), 5121–5130.
- (49) Corral Valero, M.; Prelot, B.; Lefèvre, G. MUSIC Speciation of γ -Al₂O₃ at the Solid Liquid Interface: How DFT Calculations Can Help with Amorphous and Poorly Crystalline Materials. *Langmuir* **2019**, *35* (40), 12986–12992.
- (50) Hiemstra, T.; Venema, P.; Van Riemsdijk, W. H. Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)Oxides: The Bond Valence Principle. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *184*, 680–692.

- (51) Bourikas, K.; Kordulis, C.; Vakros, J.; Lycourghiotis, A. Adsorption of Cobalt Species on the Interface, Which Is Developed between Aqueous Solution and Metal Oxides Used for the Preparation of Supported Catalysts: A Critical Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *110* (3), 97–120.
- (52) Spanos, N.; Vordonis, L.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. Molybdenum-Oxo Species Deposited on Alumina by Adsorption: I. Mechanism of the Adsorption. *J. Catal.* **1990**, *124* (1), 301–314.
- (53) Spanos, N.; Vordonis, L.; Kordulis, C.; Koutsoukos, P. G.; Lycourghiotis, A. Molybdenum-Oxo Species Deposited on Alumina by Adsorption. II. Regulation of the Surface Mo(VI) Concentration by Control of the Protonated Surface Hydroxyls. *J. Catal.* **1990**, *124* (2), 315–323.
- (54) Spanos, N.; Lycourghiotis, A. Molybdenum-Oxo Species Deposited on Alumina by Adsorption. III. Advances in the Mechanism of Mo(VI) Deposition. *J. Catal.* **1994**, *147*, 57–71.
- (55) van Veen, J. A. R.; de Wit, H.; Emeis, C. A.; P.A.J.M., H. On the Adsorption of Heptamolybdate Ions on Gamma-Al₂O₃ and TiO₂. *J. Catal.* **1987**, *107*, 579–582.
- (56) El Shafei, G. M. S.; Nabawaya, A. M.; Philip, C. A. Association of Molybdenum Ionic Species with Alumina Surface. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *228* (1), 105–113.
- (57) Bara, C.; Plais, L.; Larmier, K.; Devers, E.; Digne, M.; Lamic-Humblot, A. F.; Pirngruber, G. D.; Carrier, X. Aqueous-Phase Preparation of Model HDS Catalysts on Planar Alumina Substrates: Support Effect on Mo Adsorption and Sulfidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (50), 15915–15928.
- (58) Decanio, E. C.; Edwards, J. C.; Scalzo, T. R.; Storm, D. A.; Bruno, J. W. FT-IR and Solid-State NMR Investigation of Phosphorus Promoted Hydrotreating Catalyst Precursors. *J. Catal.* **1991**, *132* (2), 498–511.
- (59) Gishti, K.; Iannibello, A.; Marengo, S.; Morellilli, G.; Tittarelli, P. On the Role of Phosphate Anion in the MoO₃-Al₂O₃ Based Catalysts. *Appl. Catal.* **1984**, *12* (4), 381–393.
- (60) Catita, L.; Quoineaud, A. A.; Espinat, D.; Pichon, C.; Delpoux, O. Application of Magnetic Resonance Imaging and Raman Imaging to Study the Impact of Phosphorus in Impregnation of Hydrotreatment Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *547*, 164–175.
- (61) Bergwerff, J. A. Spatially Resolved Spectroscopy on the Preparation of CoMo/Al₂O₃ Hydrodesulphurization Catalysts, 2007.
- (62) Lefèvre, G.; Duc, M.; Lepeut, P.; Caplain, R.; Fédoroff, M. Hydration of γ -Alumina in Water and Its Effects on Surface Reactivity. *Langmuir* **2002**, *18* (20), 7530–7537.

- (63) Carrier, X.; Lambert, J. F.; Che, M. Ligand-Promoted Alumina Dissolution in the Preparation of $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts : Evidence for the Formation and Deposition of an Anderson-Type Alumino Heteropolymolybdate. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *7863* (13), 10137–10146.
- (64) Colgan, J. D.; Park, O.; Chomitz, N. Y. Hydrodesulfurization Catalyst and Process for Preparing the Same. 3,287,280, 1966.
- (65) Kerns, B.; Larson, O. Catalytic Hydrodenitrogenation of Petroleum Fractions. 3,446,730, 1969.
- (66) Mennour, A.; Ecolivet, C.; Cornet, D.; Hemidy, J. F.; Lavalley, J. C.; Mariette, L.; Engelhard, P. Characterization by Transmission and Reflectance Vibrational Spectroscopy of Phosphated Alumina. *Mater. Chem. Phys.* **1988**, *19* (4), 301–313.
- (67) Nicosia, D.; Prins, R. The Effect of Phosphate and Glycol on the Sulfidation Mechanism of $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Hydrotreating Catalysts: An in Situ QEXAFS Study. *J. Catal.* **2005**, *231* (2), 259–268.
- (68) Stanislaus, A. Effect of Phosphorus on the Acidity of γ -Alumina and on the Thermal Stability of γ -Alumina Supported Nickel-Molybdenum Hydrotreating Catalysts. *Appl. Catal.* **1988**, *39*, 239–253.
- (69) Magnus, P. J.; Van Veen, J. A. R.; Eijsbouts, S.; De Beer, V. H. J.; Moulijn, J. A. Structure of Phosphorus Containing $\text{CoOMoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. *Appl. Catal.* **1990**, *61* (1), 99–122.
- (70) Del Nero, M.; Galindo, C.; Barillon, R.; Halter, E.; Madé, B. Surface Reactivity of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Mechanisms of Phosphate Sorption: In Situ ATR-FTIR Spectroscopy and ζ Potential Studies. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *342* (2), 437–444.
- (71) Kraus, H. The Effect of Phosphorus on Oxidic $\text{NiMo}(\text{CoMo})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts: A Solid State NMR Investigation. *J. Catal.* **1997**, *170* (1), 20–28.
- (72) Iwamoto, R.; Grimblot, J. Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina-Based Hydrotreating Catalysts. *Adv. Catal.* **1999**, *44* (C), 417–503.
- (73) Atanasova, P.; Halachev, T.; Uchytel, J.; Kraus, M. Effect of Phosphorus on the Surface Concentration of Molybdenum and Nickel in the Oxide Form of Nickel-Molybdenum/Alumina Catalysts and on Their Hydrodesulphurization Activity. *Appl. Catal.* **1988**, *38* (2), 235–240.
- (74) Fltz, C. W.; Rase, H. F. Effects of Phosphorus on Nickel-Molybdenum Hydrodesulfurization/Hydrodenitrogenation Catalysts of Varying Metals Content. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1983**, *22* (1), 40–44.
- (75) Morales, A.; Ramirez de Agudelo, M. M.; Hernandez, F. Adsorption Mechanism of Phosphorus on Alumina. *Appl. Catal.* **1988**, No. 41, 261–271.

- (76) Ferdous, D.; Dalai, A. K.; Adjaye, J. A Series of NiMo/Al₂O₃ Catalysts Containing Boron and Phosphorus: Part I. Synthesis and Characterization. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *260* (2), 137–151.
- (77) Atanasova, P.; López Cordero, R.; Mintchev, L.; Halachev, T.; López Agudo, A. Temperature Programmed Reduction of the Oxide Form of PNiMo/Al₂O₃ Catalysts before and after Water Extraction. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *159* (1–2), 269–289.
- (78) Mickelson, G. A.; Linda, Y. "United States Patent Office" _ 2,547,730. 3,749,664, 1951.
- (79) Lewis, J. M.; Kydd, R. A. Adsorption Mechanism of Phosphoric Acid on γ -Alumina. *J. Catal.* **1991**, *132* (2), 465–471.
- (80) Zheng, T. T.; Sun, Z. X.; Yang, X. F.; Holmgren, A. Sorption of Phosphate onto Mesoporous γ -Alumina Studied with in-Situ ATR-FTIR Spectroscopy. *Chem. Cent. J.* **2012**, *6* (1), 1–11.
- (81) Snoeyink, V.; Jenkins, D. *Water Chemistry*, Wiley.; Wiley, New York, 1980.
- (82) Cordero, R. L.; Gil Llambías, F. J.; Palacios, J. M.; Fierro, J. L. G.; Agudo, A. L. Surface Changes of Alumina Induced by Phosphoric Acid Impregnation. *Appl. Catal.* **1989**, *56* (1), 197–206.
- (83) Baril, J.; Max, J.-J.; Chapados, C. Titrage Infrarouge de l'acide Phosphorique. *Can. J. Chem.* **2000**, *78* (4), 490–507.
- (84) Petrakis, D. E.; Hudson, M. J.; Pomonis, P. J.; Sdoukos, A. T.; Bakas, T. V. Synthesis and Properties of Some Mesoporous Aluminophosphates with Acidic Surface Sites. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5* (11), 1975–1983.
- (85) Halter, E. Spéciation Des Ions Phosphate et Uranyle à l' Interface Corindon Colloïdal/Solution : Étude Expérimentale et Analyses Spectroscopiques in-Situ, Ecole Nationale Supérieure Des Mines de Paris, 2010.
- (86) Mikaml, N.; Sasakl, M.; Kazuakl Hachlya, R. D. Astumlan, Tetsuya, I.; Yasunaga, T. Kinetics of the Adsorption-Desorption of Phosphate on the γ -Al₂O₃ Surface Using the Pressure-Jump Technique. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1454–1458.
- (87) Fredericci, C.; Folgueras-Dominguez, S. Effect of Niobia as an Additive in Phosphate-Bonded Alumina. *Mater. Res. Bull.* **1996**, *31* (2), 235–244.
- (88) Hensen, E. J. M.; De Beer, V. H. J.; Van Veen, J. A. R.; Van Santen, R. A. A Refinement on the Notion of Type I and II (Co)MoS Phases in Hydrotreating Catalysts. *Catal. Letters* **2002**, *84* (1–2), 59–67.

- (89) Hensen, E. J. M.; Kooyman, P. J.; Van der Meer, Y.; Van der Kraan, A. M.; De Beer, V. H. J.; Van Veen, J. A. R.; Van Santen, R. A.; Kooyman, P. J.; Van der Meer, Y.; Van der Kraan, A. M. The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles. *J. Catal.* **2001**, *199* (2), 224–235.
- (90) Klimov, O. V.; Pashigreva, A. V.; Fedotov, M. A.; Kochubey, D. I.; Chesalov, Y. A.; Bukhtiyarova, G. A.; Noskov, A. S. Co-Mo Catalysts for Ultra-Deep HDS of Diesel Fuels Prepared via Synthesis of Bimetallic Surface Compounds. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *322* (1–2), 80–89.
- (91) Kubota, T.; Rinaldi, N.; Okumura, K.; Honma, T.; Hirayama, S.; Okamoto, Y. In Situ XAFS Study of the Sulfidation of Co-Mo/B₂O₃/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared by Using Citric Acid as a Chelating Agent. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *373* (1–2), 214–221.
- (92) Yamaguchi, E.; Uragami, Y.; Yokozuka, H.; Uekusa, K.; Yamagushi, T.; Abe, S.; Kamo, T.; Suzuki, T. EP0601722A1, 1994.
- (93) Uragami, Y.; Yamaguchi, E.; Yokozuka, H.; Uekusa, K. Hydrotreatin Catalyst : Composition, Preparation and Use, 1995.
- (94) Nicosia, D.; Prins, R. The Effect of Glycol on Phosphate-Doped CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts. *J. Catal.* **2005**, *229* (2), 424–438.
- (95) Costa, V. Compréhension Du Rôle Des Additifs Du Type Glycol Sur l'amélioration Des Performances Des Catalyseurs d'hydrotraitement, Université Claude Bernard - Lyon I, 2008.
- (96) Mazoyer-Galliou, P. Rôles d'additifs Organiques Sur Des Catalyseurs d'hydrotraitement, Université Claude Bernard - Lyon 1, 1998.
- (97) Van Dillen, A. J.; Terörde, R. J. A. M.; Lensveld, D. J.; Geus, J. W.; De Jong, K. P. Synthesis of Supported Catalysts by Impregnation and Drying Using Aqueous Chelated Metal Complexes. *J. Catal.* **2003**, *216* (1–2), 257–264.
- (98) Lan, Y.; Li, C.; Mao, J.; Sun, J. Influence of Clay Minerals on the Reduction of Cr⁶⁺ by Citric Acid. *Chemosphere* **2008**, *71* (4), 781–787.
- (99) Hug, S. J.; Laubscher, H. U.; James, B. R. Iron(III) Catalyzed Photochemical Reduction of Chromium(VI) by Oxalate and Citrate in Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (1), 160–170.
- (100) Martell, A. E.; Smith, R. M.; Motekaitis, R. J. Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database. *Natl. Inst. Stand. Technol. Gaithersbg.* **2001**, 2001.

- (101) Dobson, K. D.; McQuillan, A. J. In Situ Infrared Spectroscopic Analysis of the Adsorption of Aromatic Carboxylic Acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and Ta₂O₅ from Aqueous Solutions. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2000**, *56* (3), 557–565.
- (102) Persson, P.; Axe, K. Adsorption of Oxalate and Malonate at the Water-Goethite Interface : Molecular Surface Speciation from IR Spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69* (3), 541–552.
- (103) Lenhart, J. J.; Bargar, R. J.; Davis, A. J. Spectroscopic Evidence for Ternary Surface Complexes in the Lead (II)-Malonic Acid-Hematite System. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *234* (2), 448–452.
- (104) Patel, M. A.; Kar, A. S.; Raut, V. V.; Tomar, B. S. Probing and Understanding Interaction of Eu (III) with γ -Alumina in Presence of Malonic Acid. *J. Environ. Sci.* **2021**, *100*, 181–192.
- (105) Tunius, M.; Sköld, R. Adsorption on γ -Aluminium Oxide from a Multicomponent Aqueous Solution. Effect of Cosolvent, Concentration, Temperature, PH and Substrate Surface Porosity. *Colloids and Surfaces* **1990**, *46* (2), 297–325.
- (106) Saravanan, L.; Subramanian, S. Surface Chemical Studies on the Competitive Adsorption of Poly(Ethylene Glycol) and Ammonium Poly(Methacrylate) onto Alumina. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284* (2), 363–377.
- (107) Mazoyer, P.; Geantet, C.; Diehl, F.; Loridant, S.; Lacroix, M. Role of Chelating Agent on the Oxidic State of Hydrotreating Catalysts. *Catal. Today* **2008**, *130* (1), 75–79.
- (108) Gutiérrez-Alejandre, A.; Lurrabaquio-Rosas, G.; Ramírez, J.; Busca, G. Applied Catalysis B : Environmental On the Role of Triethylene Glycol in the Preparation of Highly Active Ni-Mo/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts : A Spectroscopic Study. *Appl. Catal. B, Environ.* **2015**, *166–167*, 560–567.
- (109) Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 6th ed.; Wiley, 2009.
- (110) Larkin, P. IR and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation; Elsevier, 2011; Vol. 53.
- (111) Atkins, P. W.; Paula, J. D. *Chimie Physique*; De Boeck Université, 2004.

- (112) Mayordomo, N.; Foerstendorf, H.; Lützenkirchen, J.; Heim, K.; Weiss, S.; Alonso, U.; Missana, T.; Schmeide, K.; Jordan, N. Selenium(IV) Sorption Onto γ -Al₂O₃: A Consistent Description of the Surface Speciation by Spectroscopy and Thermodynamic Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52* (2), 581–588.
- (113) Hiemstra, T.; Yong, H.; Riemsdijk, W. H. Van. Interfacial Charging Phenomena of Aluminum (Hydr) Oxides. *Langmuir* **1999**, *15*, 5942–5955.
- (114) Lützenkirchen, J. Comparison of 1-PK and 2-PK Versions of Surface Complexation Theory by the Goodness of Fit in Describing Surface Charge Data of (Hydr)Oxides. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (20), 3149–3154.
- (115) Ma, X.; Sakanishi, K.; Mochida, I. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 218–222.
- (116) Ma, X.; Sakanishi, K.; Mochida, I. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35* (8), 2487–2494.
- (117) Whitehurst, D. D.; Isoda, T.; Mochida, I. Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. *Adv. Catal.* **1998**, *42*, 345.
- (118) De Saint Laumer, J. Y.; Leocata, S.; Tissot, E.; Baroux, L.; Kampf, D. M.; Merle, P.; Boschung, A.; Seyfried, M.; Chaintreau, A. Prediction of Response Factors for Gas Chromatography with Flame Ionization Detection: Algorithm Improvement, Extension to Silylated Compounds, and Application to the Quantification of Metabolites. *J. Sep. Sci.* **2015**, *38* (18), 3209–3217.
- (119) Cachet, T.; Brevard, H.; Chaintreau, A.; Demyttenaere, J.; French, L.; Gassenmeier, K.; Joulain, D.; Koenig, T.; Leijts, H.; Liddle, P.; Loesing, G.; Marchant, M.; Merle, P. H.; Saito, K.; Schippa, C.; Sekiya, F.; Smith, T. IOFI Recommended Practice for the Use of Predicted Relative-Response Factors for the Rapid Quantification of Volatile Flavouring Compounds by GC-FID. *Flavour Fragr. J.* **2016**, *31* (3), 191–194.
- (120) Harvey, O. R.; Rhue, R. D. Kinetics and Energetics of Phosphate Sorption in a Multi-Component Al(III)-Fe(III) Hydr(Oxide) Sorbent System. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *322* (2), 384–393.
- (121) van Eck, E. R. H.; Kentgens, A. P. M.; Kraus, H.; Prins, R. A Solid State Double Resonance NMR Investigation of Phosphorus-Impregnated γ -Al₂O₃. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16080–16086.

- (122) Li, W.; Feng, X.; Yan, Y.; Sparks, D. L.; Phillips, B. L. Solid-State NMR Spectroscopic Study of Phosphate Sorption Mechanisms on Aluminum (Hydr)Oxides. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 8308–8315.
- (123) Chakrabarti, A.; Wachs, I. E. Molecular Structure-Reactivity Relationships for Olefin Metathesis by Al₂O₃ - Supported Surface MoO_x Sites. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 949–959.
- (124) Peri, J. B. Surface Chemistry of AlPO₄-A Mixed Oxide of Al and P. *Discuss. Faraday SOC* **1971**, *52*, 56–65.
- (125) Kniep, R. Orthophosphates in the Ternary System Al₂O₃-P₂O₅-H₂O. *Angew. Chemie* **1986**, *25*, 525–534.
- (126) Marek Kosmulski. Surface Charging and Points of Zero Charge (Surfactant Science); CRC Press, 2009.
- (127) Parkhurst, D. L.; Appelo, C. A. J. User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. *Water Resour. Investig.* **1999**, No. USGS.
- (128) Beaufils, J.; Laue-langevin, I. Détermination, Par Diffraction Differentielle de Neutrons, Des Faces Cristallines Exposées Par Des Supports de Catalyseurs En Poudre. *J. Chim. Phys.* **1981**, *78* (4), 347–352.
- (129) van Veen, R. J. A.; Jonkers, G.; Hesselink, W. H. Interaction of Transition-Metal Acetylacetonates with γ -Al₂O₃, Surfaces. *J. Chem. SOC., Faraday Trans. I* **1989**, *85* (2), 389413.
- (130) Lefèvre, G.; Duc, M.; Fédoroff, M. Effect of Solubility on the Determination of the Protonable Surface Site Density of Oxyhydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *269* (2), 274–282.
- (131) Hug, S. J.; Bahnemann, D. Infrared Spectra of Oxalate , Malonate and Succinate Adsorbed on the Aqueous Surface of Rutile , Anatase and Lepidocrocite Measured with *in situ* ATR-FTIR. **2006**, *150*, 208–219.
- (132) Goldberg, S. Inconsistency in the Triple Layer Model Description of Ionic Strength Dependent Boron Adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *285* (2), 509–517.
- (133) Karaman, M. E.; Antelmi, D. A.; Pashley, R. M. The Production of Stable Hydrophobic Surfaces by the Adsorption of Hydrocarbon and Fluorocarbon Carboxylic Acids onto Alumina Substrates. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *182*, 285–298.

- (134) Roy, T.; Wisser, D.; Rivallan, M.; Valero, M. C.; Corre, T.; Delpoux, O.; Pirngruber, G. D.; Lefèvre, G. Phosphate Adsorption on γ -Alumina: A Surface Complex Model Based on Surface Characterization and Zeta Potential Measurements. *J. Phys. Chem. C* **2021**.
- (135) Spanos, N.; Slavov, S.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. Mechanism of Deposition of the CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Ions on the γ -Alumina Surface. *Langmuir* **1994**, *10* (9), 3134–3147.
- (136) Mansour, C.; Lefèvre, G.; Pavageau, E. M.; Catalette, H.; Fédoroff, M.; Zanna, S. Journal of Colloid and Interface Science Sorption of Sulfate Ions onto Magnetite. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331* (1), 77–82.
- (137) Lenhart, J. J.; Bargar, J. R.; Davis, J. A. Spectroscopic Evidence for Ternary Surface Complexes in the Lead(II)-Malonic Acid-Hematite System. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *234* (2), 448–452.
- (138) Lefèvre, G.; Preočanin, T.; Lützenkirchen, J. Attenuated Total Reflection - Infrared Spectroscopy Applied to the Study of Mineral - Aqueous Electrolyte Solution Interfaces: A General Overview and a Case Study. In *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*; Theophanides, T., Ed.; Infrared Spectroscopy, Intech, 2012; Vol. 1, pp 97–122.
- (139) Duckworth, O. W.; Martin, S. T. Surface Complexation and Dissolution of Hematite by C1-C6 Dicarboxylic Acids at pH5.0. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65* (23), 4289–4301.
- (140) Mao, Y.; Fung, B. M. A Study of the Adsorption of Acrylic Acid and Maleic Acid from Aqueous Solutions onto Alumina. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *221* (191), 216–221.
- (141) Lützenkirchen, J.; Boily, J. F.; Lövgren, L.; Sjöberg, S. Limitations of the Potentiometric Titration Technique in Determining the Proton Active Site Density of Goethite Surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66* (19), 3389–3396.
- (142) Jansen, M. A.; van Houtert, F. W.; Ado, T.; Kamo, T.; Nishimoto, N. Process for Activating a Hydrotreating Catalyst. U.S. Patent 7,956,000 B2, 2007.
- (143) Fukushi, K.; Aoyama, K.; Yang, C.; Kitadai, N.; Nakashima, S. Surface Complexation Modeling for Sulfate Adsorption on Ferrihydrite Consistent with in Situ Infrared Spectroscopic Observations. *Appl. Geochemistry* **2013**, *36*, 92–103.
- (144) Bourikas, K.; Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W. H. Adsorption of Molybdate Monomers and Polymers on Titania with a Multisite Approach. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2393–2403.
- (145) Lee, E. L.; Wachs, I. E. In Situ Spectroscopic Investigation of the Molecular and Electronic Structures of SiO_2 Supported Surface Metal Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (39), 14410–14425.

- (146) Kianpour, G.; Salavati-Niasari, M.; Emadi, H. Precipitation Synthesis and Characterization of Cobalt Molybdates Nanostructures. *Superlattices Microstruct.* **2013**, *58*, 120–129.
- (147) Xiao, L.; Liang, Y.; Li, Z.; Wu, S.; Zhu, S.; Luo, S.; Chang, C.; Cui, Z. Amorphous CoMoO₄ with Nanoporous Structures for Electrochemical Ammonia Synthesis under Ambient Conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (51), 19072–19083.
- (148) d’Espinose de la Caillerie, J. B.; Kermarec, M.; Clause, O. Impregnation of γ -Alumina with Ni(II) or Co(II) Ions at Neutral PH: Hydrotalcite-Type Coprecipitate Formation and Characterization. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (46), 11471–11481.
- (149) Chen, J.; Mi, J.; Li, K.; Wang, X.; Dominguez Garcia, E.; Cao, Y.; Jiang, L.; Oliviero, L.; Maugé, F. Role of Citric Acid in Preparing Highly Active CoMo/Al₂O₃ Catalyst: From Aqueous Impregnation Solution to Active Site Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (48), 14172–14181.
- (150) Rouessac, F.; Rouessac, A.; Cruché, D. *Analyse Chimique : Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes : Cours et Exercices Corrigés*, 6th ed.; Dunod: Paris, 2004; Vol. 6.
- (151) Barbillat, J.; Bougeard, D.; Buntinx, G.; Delhay, M.; Dhamelincourt, P.; Fillaux, F. Spectrométrie Raman. *Tech. l’Ingénieur* **2021**, *865*, 1–30.
- (152) Datka, J.; Sarbak, Z.; Eischens, R. P. Infrared Study of Coke on Alumina and Zeolite. *J. Catal.* **1994**, *145*, 544–550.

Annexes

Annexe A - Spectroscopie Infrarouge : Principes et Théorie

Rappels Théoriques^{109-111,150}

Absorption infrarouge

Les bandes d'absorption du moyen infrarouge sont issues de l'interaction entre la composante électronique du rayonnement électromagnétique et les dipôles électriques oscillants des liaisons non symétriques entre deux atomes distincts. Les bandes caractérisent les vibrations des liaisons constituant les molécules sondées. Cependant, deux critères doivent être respectés pour qu'une vibration soit « active » en IR :

- Les fréquences, de l'onde et de vibration de la liaison, doivent satisfaire à la relation de Planck-Einstein (conditions de résonance):

$$\Delta E_{\text{vib}} = h\nu \text{ (équation A.1)}$$

Où ΔE_{vib} (J) est la différence d'énergie entre deux états vibrationnels quantiques, h la constante de Planck (J.s) et ν (Hz) la fréquence de l'onde électromagnétique.

- La vibration considérée produise une modification de la distribution des charges électriques entraînant une variation du moment dipolaire électrique de la molécule (règle de sélection).

Dans le cas d'une absence de dipôle permanent ou induit (liaisons non polaires, molécules diatomiques homonucléaires), il n'y a pas de couplage donc pas d'absorption d'énergie. Les molécules ou liaisons sont dites « transparentes » ou inactives dans le moyen infrarouge.

Modèle de l'oscillateur harmonique

Le modèle simple utilisé pour comprendre le principe de la vibration d'une liaison est celui de l'oscillateur harmonique. La Figure A - 1 présente le schéma d'une molécule diatomique formée par deux masses m_1 et m_2 pouvant glisser sans frottement sur un plan et reliées par un ressort figurant la liaison.

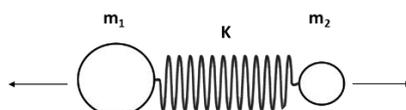


Figure A - 1 : Représentation schématique d'une molécule diatomique

Si les deux masses sont écartées d'une distance x_0 par rapport à la distance d'équilibre puis relâchées, le système va se mettre à osciller avec une fréquence de vibration dépendant de la constante de raideur du ressort K (N.m^{-1}) et des masses en présence données par la loi de Hooke :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (\text{équation A.2})$$

Avec μ (kg) correspondant à la masse réduite du système :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (\text{équation A.3})$$

Dans le domaine du moyen infrarouge, il est d'usage d'exprimer les fréquences ν sous forme de nombres d'ondes σ (cm^{-1}), reliés par la formule :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{équation A.4})$$

Où c correspond à la vitesse de la lumière (cm s^{-1}) et λ (cm) à la longueur d'onde.

Ainsi le nombre d'onde σ (cm^{-1}) pour la vibration d'une liaison d'un système diatomique devient :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (\text{équation A.5})$$

Modes de vibrations

Une molécule composée de N atomes est définie par $3N$ coordonnées, appelées degrés de liberté. En retirant les 3 mouvements de rotation et les 3 mouvements de translation de la molécule, le reste correspond aux mouvements de vibration internes de la molécule, soit $3N-6$. Dans le cas d'une molécule linéaire, il y a $3N-5$ degrés de liberté interne car elle a seulement 2 degrés de liberté de rotation. D'une manière générale, un mode normal est un mouvement indépendant et synchrone d'atomes ou d'un groupe d'atomes qui peut être excité sans entraîner l'excitation d'un autre mode normal¹¹¹. Les modes de vibrations les plus connus sont les vibrations d'élongations (symétrique et asymétrique) et de déformations angulaires (Figure A - 2).

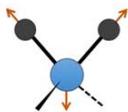
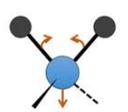
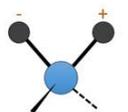
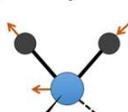
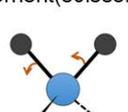
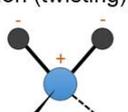
	Elongations	Déformations Angulaires	
		Dans le plan	Hors du plan
Symétrique	 Elongation symétrique	 Cisaillement(scissoring)	 Torsion (twisting)
Asymétrique	 Elongation asymétrique	 Balancement (rocking)	 Hochement (wagging)

Figure A - 2 : Modes normaux de vibration caractéristiques d'élongation et de déformation, symétrique et asymétrique dans le plan et hors du plan

Il existe deux grands types de vibration : les vibrations d'élongation (stretching) notées ν , et les vibrations de déformation. Trois types de déformation peuvent être distingués :

- Les déformations angulaires dans le plan et hors du plan, notées respectivement δ et γ
- Les mouvements de torsion (twisting), notés δ_t ou τ
- Les balancements dans le plan (rocking) et hors du plan (wagging), notées respectivement δ_r et δ_w

La notion de vibrations asymétriques et symétriques qui traduit respectivement une modification ou non de la symétrie de la molécule est également considérée.

Spectromètre FTIR

Le principe d'un spectromètre FTIR est basé sur l'utilisation de l'interféromètre de Michelson illustré Figure A - 3. Le rayonnement issu de la source infrarouge vient frapper la séparatrice semi-transparente à l'IR (KBr) qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile qui introduit une différence de trajet variable δ . Ces faisceaux sont ensuite recombinaison sur la séparatrice. Lors de la recombinaison, la différence de phase créée entraîne une interférence, constructive ou destructive selon la différence des longueurs de trajet. Le faisceau recombinaison traverse ensuite l'échantillon avant d'aller vers le détecteur qui reçoit l'intensité lumineuse globale. Le signal en sortie du détecteur est traduit sous forme d'un interférogramme :

$$I = F(\delta) \text{ (équation A.6)}$$

Cet interférogramme est composé de milliers de points (fonction de la position du miroir mobile) qui possèdent une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source. Ces données sont ensuite traitées mathématiquement par une transformée de Fourier pour obtenir la représentation classique du spectre.

Pour obtenir un spectre d'un échantillon, deux spectres des intensités transmises sont enregistrés : l'un sans échantillon, que l'on appelle *background* (fond d'absorption), qui correspond au « blanc » ou « zéro » du signal, et l'autre avec échantillon. Le spectre de l'échantillon sera obtenu par comparaison des deux spectres précédents en % de T (transmittance) ou en absorbance :

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \text{ (équation A.7)}$$

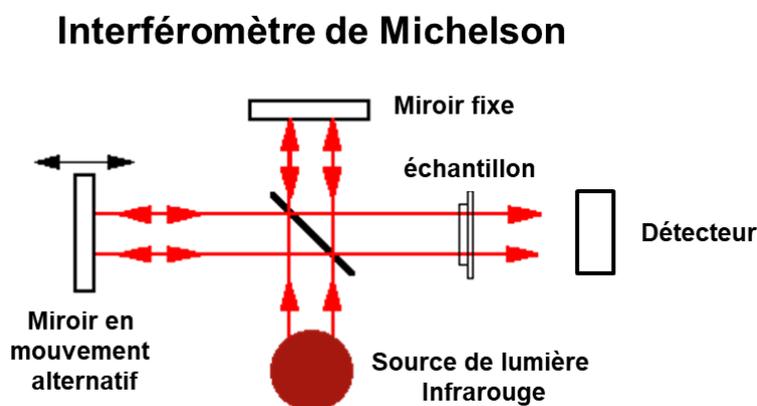


Figure A - 3 : Schéma simplifié d'un interféromètre de Michelson

Plusieurs appareillages utilisent cet interféromètre, c'est le cas des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse : l'ATR-FTIR, le FTIR et la DRIFT.

Annexe B - Caractérisation de l'hydrodynamique de la colonne de désorption

L'objectif des expériences réalisées sans colonne (Figure B - 1), avec une colonne remplie de SiC (inerte) (Figure B - 2) et celle remplie d'alumine (Figure B - 3) est de caractériser l'écoulement au sein de la colonne pour s'assurer d'un effet piston.

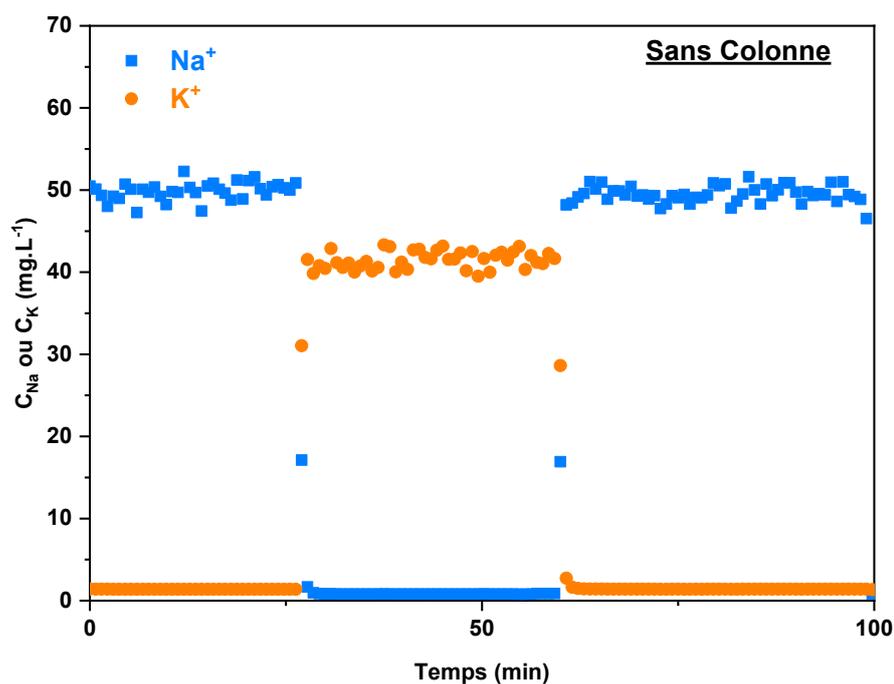


Figure B - 1 : Courbes de « perçage » des ions Na^+ et K^+ suite à leur circulation dans le montage de désorption – sans colonne

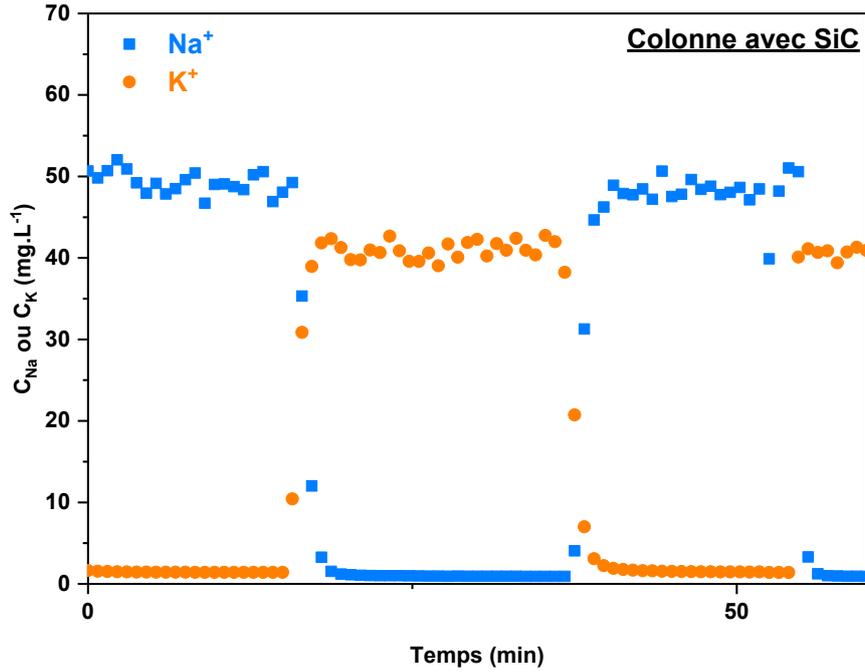


Figure B - 2 : Courbes de perçage des ions Na^+ et K^+ suite à leur circulation dans le montage de désorption – avec une colonne remplie de SiC

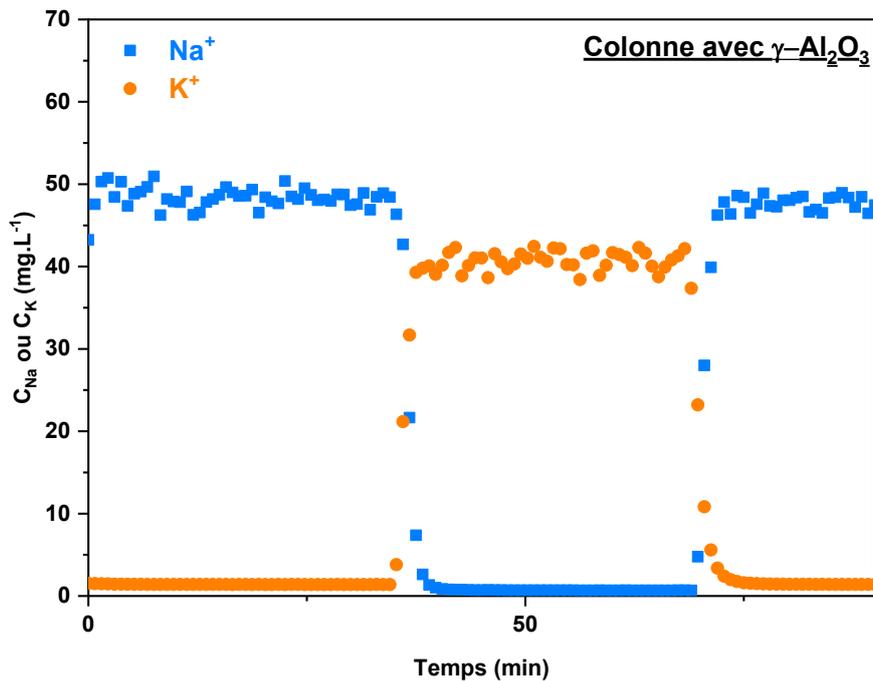


Figure B - 3 : Courbes de perçage des ions Na^+ et K^+ suite à leur circulation dans le montage de désorption – avec une colonne remplie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Seul un léger phénomène de dispersion est observé lors de l'ajout de la colonne dans le circuit. Les courbes de perçage présentées dans la Figure B-2 et la Figure B-3 montrent un profil identique et un écoulement de type piston dans la colonne avec le SiC et avec le support.

Annexe C - Principe de l'analyse ICP-OES

Principe

La technique d'ICP-OES est basée sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. Elle permet l'obtention de limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Le plasma est ici créé à partir d'un gaz plasmagène, souvent l'argon qui se comporte comme un réservoir d'énergie pour dissocier, atomiser puis exciter et ioniser les atomes. Les propriétés d'un plasma produit par couplage inductif sont liées au choix du gaz plasmagène. Les gaz rares sont monoatomiques, émettent un spectre simple constitué uniquement de raies atomiques et ne se combinent pas de façon stable avec les autres éléments. L'argon, avec une énergie de 15,76 eV présente un bon compromis entre son coût et ses propriétés. Les mécanismes présents dans le plasma sont décrits sur le Tableau C - 1.

Tableau C - 1 : Mécanismes présents dans le plasma d'argon en ICP-OES

Rôle des électrons	
$M + e^-$	$\longrightarrow M^* + e^-$
$M^+ + e^-$	$\longrightarrow M^*$
$M + e^-$	$\longrightarrow M^+ + e^- + e^-$
$M^+ + e^-$	$\longrightarrow M^{*+} + e^-$
Rôle des ions argon	
$Ar^+ + M$	$\longrightarrow Ar + M^{*+} + \Delta E (\Delta E < 2 \text{ eV})$
Rôle des atomes excités	
Ar^*	$\longrightarrow Ar^m + h\nu$
$Ar^m + M$	$\longrightarrow Ar + M^* + e(+\Delta E)$

Dans un ICP, le plasma est généré dans une torche située à l'intérieur de l'inducteur. Le rôle de la torche est de permettre la formation d'un plasma stable, de l'isoler de la spire pour éviter un arc et de permettre l'introduction de l'échantillon. Deux modes d'observation de l'émission spectrale des analytes sont possibles : le mode radial, c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe du plasma et axial, c'est-à-dire le long de cet axe. Le principe fondamental du système d'introduction consiste à injecter l'échantillon sous forme d'un aérosol liquide directement au cœur du plasma via l'injecteur. Dans la plupart des cas, l'échantillon, sous forme liquide, est transformé en aérosol par un nébuliseur. Celui-ci introduit l'aérosol dans une chambre de nébulisation dont le rôle est de filtrer les gouttelettes de taille supérieures à 10 µm. La désexcitation des espèces présentes dans le plasma conduit à une émission de photons caractéristiques de l'échantillon. Un spectre en intensité en fonction de la longueur d'onde est ainsi obtenu permettant l'utilisation de la loi de Beer-Lambert (équation C.1) et la quantification des éléments.

$$A = \log(I_0/I) = k.l.c \quad (\text{équation C.1})$$

Avec :

k coefficient d'absorption, constant et caractéristique des espèces absorbantes

l la longueur du trajet lumineux intercepté par le milieu absorbant (la flamme)

c la concentration des atomes absorbants dans la flamme

Description de l'appareillage

L'appareil se compose de cinq grandes parties illustrées sur la Figure C - 1 :

- Le système d'introduction des échantillons : échantillon, pompe péristaltique, nébuliseur, circuit d'argon, et chambre de nébulisation
- La source d'excitation : torche plasma, bobine d'induction reliée au générateur de radiofréquences et du nébuliseur
- L'optique : système dispersif des rayonnements (réseau)
- Le détecteur : photomultiplicateur (PM) et détecteur CCD avec système de refroidissement
- Le contrôle du fonctionnement et l'exploitation des données analytiques par ordinateur

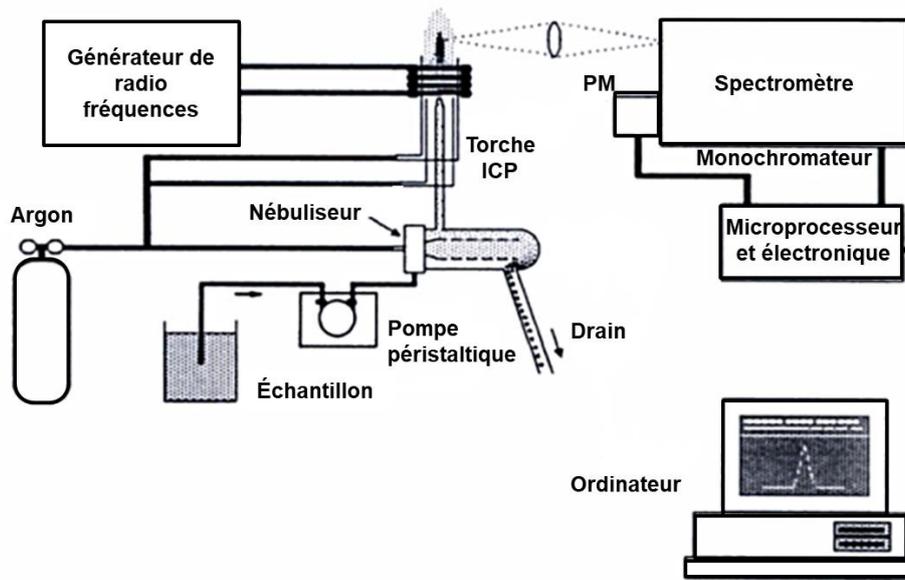


Figure C - 1 : Schéma d'un spectromètre d'émission plasma

Annexe D - Spectroscopie Raman : Principes et Théorie

Rappels théoriques

La spectroscopie Raman permet de mesurer l'énergie de vibration de liaisons des molécules. De manière analogue à la spectrométrie infrarouge qui mesure la variation du moment dipolaire d'une molécule, la spectroscopie Raman mesure une variation de polarisabilité. Cette dernière exprime l'aptitude du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit sous l'effet du champ électrique¹⁵¹.

Lorsque la fréquence ν_0 de l'onde électromagnétique est beaucoup plus élevée que celle des modes de vibration (de l'ordre du visible), la diffusion est le processus majoritaire. Il est alors possible de distinguer deux types de processus diffusifs : la diffusion élastique et la diffusion inélastique.

- La diffusion élastique se produit lorsque le système retrouve le même état énergétique qu'avant excitation par émission de photons de même énergie que ceux composant le rayonnement incident. Il n'y a pas d'échange d'énergie, c'est la diffusion Rayleigh. (Figure D - 1 (a))
- La diffusion inélastique correspond au phénomène similaire, à la différence que la molécule ne retourne pas à l'état fondamental mais au premier niveau vibrationnel excité de fréquence ν_1 . Le système a donc gagné une quantité d'énergie égale à $h\nu_1$ et la lumière diffusée possède une fréquence de $\nu_0 - \nu_1$, c'est le phénomène Raman Stokes (Figure D - 1 (b)). Cette diffusion inélastique survient pour environ un photon de diffusion sur 10 000 000. Enfin, plus rarement, le phénomène inverse peut avoir lieu. Un photon interagit alors avec un système étant déjà au premier niveau vibrationnel excité. Ce photon d'énergie $h\nu_0$ excite alors le système avant qu'il ne revienne dans l'état fondamental en émettant un photon d'énergie égale $h\nu_0 + h\nu_1$. Ce dernier possède alors une fréquence plus élevée égale à $\nu_0 + \nu_1$, c'est le phénomène de diffusion Raman anti-stokes (Figure D - 1 (c)).

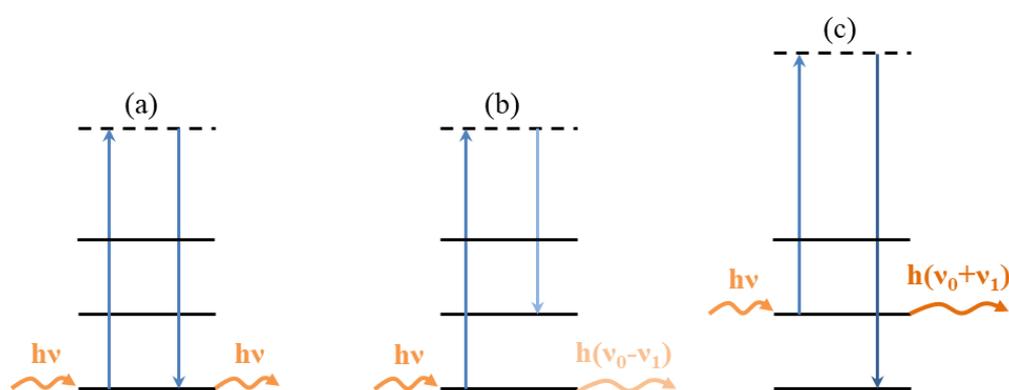


Figure D - 1 : Evolution des niveaux d'énergie dans le cadre de la diffusion (a) Rayleigh, (b) Raman Stokes et (c) anti-Stokes

Appareillage

Un spectromètre est composé de différents éléments permettant l'acquisition (Figure D - 2) :

- Une source laser, laquelle est focalisée sur l'échantillon à analyser à l'aide d'une optique adaptée (objectif de microscope par exemple)
- Une optique de collection de la lumière diffusée
- Un système d'analyse spectrale (spectromètre) avec un filtre holographique ou diélectrique permettant de rejeter la raie Rayleigh et un réseau de diffraction servant à disperser les photons
- Un détecteur CCD
- Une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales

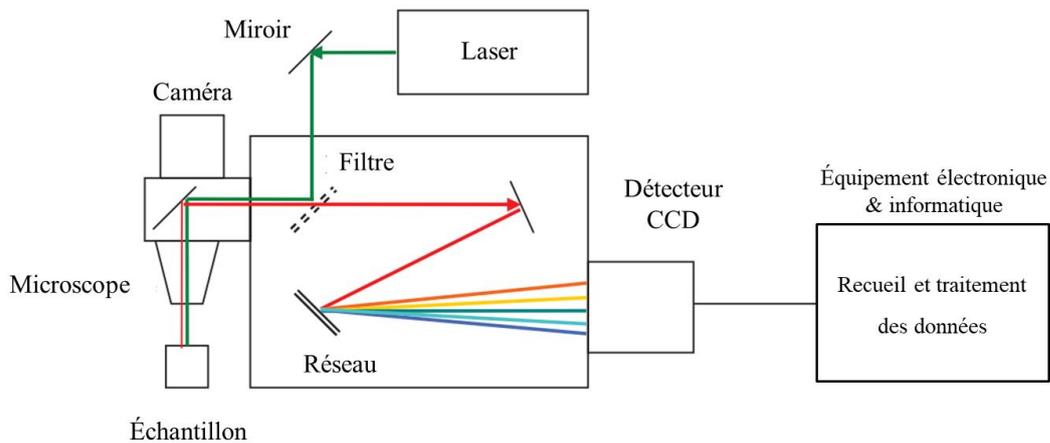


Figure D - 2 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman

Annexe E - Spectres FTIR des solides alumine imprégnée par différentes teneurs de phosphore activés à température ambiante

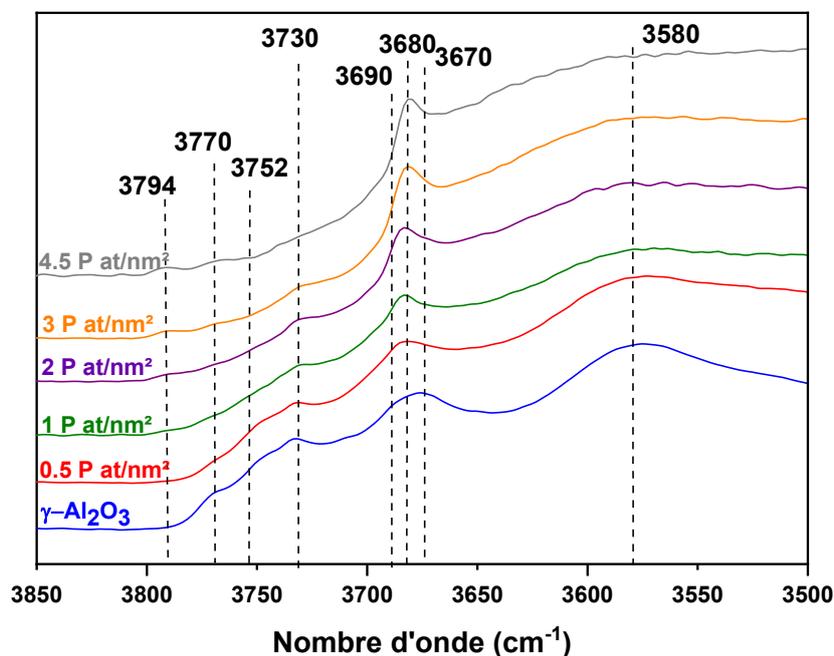


Figure E - 1 : Spectres FTIR en transmission des échantillons de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avant et après sorption du phosphate après activation à température ambiante sous vide (10^{-5} mbar), région des hydroxyles

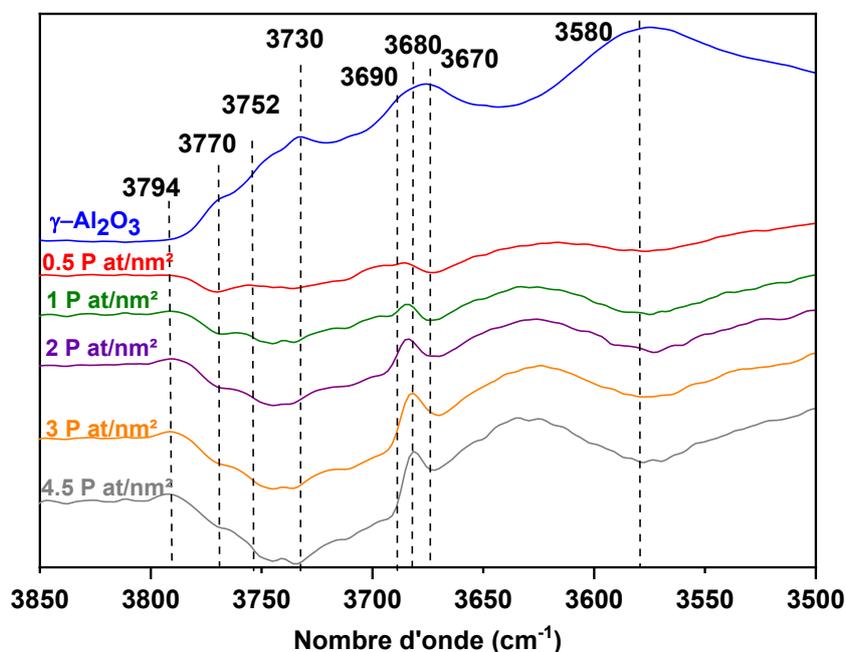


Figure E - 2 : Spectres de différence FTIR en transmission entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et l'alumine phosphatée à différentes teneurs en phosphore (de 0,5 à 4,5 at/nm²) après activation à température ambiante sous vide (10^{-5} mbar), région des hydroxyles

Annexe F - Caractérisation DRX du solide 4,5 at P/nm²

Le diffractogramme a été effectué à l'aide d'un spectromètre PANalytical X'pert Pro équipé d'un goniomètre theta-theta utilisant un tube de cuivre ($\lambda = 0,154$ nm). Le domaine d'analyse correspond à 2θ compris entre 5 à 72° avec un pas de 0,033° et un temps de comptage de 500 secondes par pas.

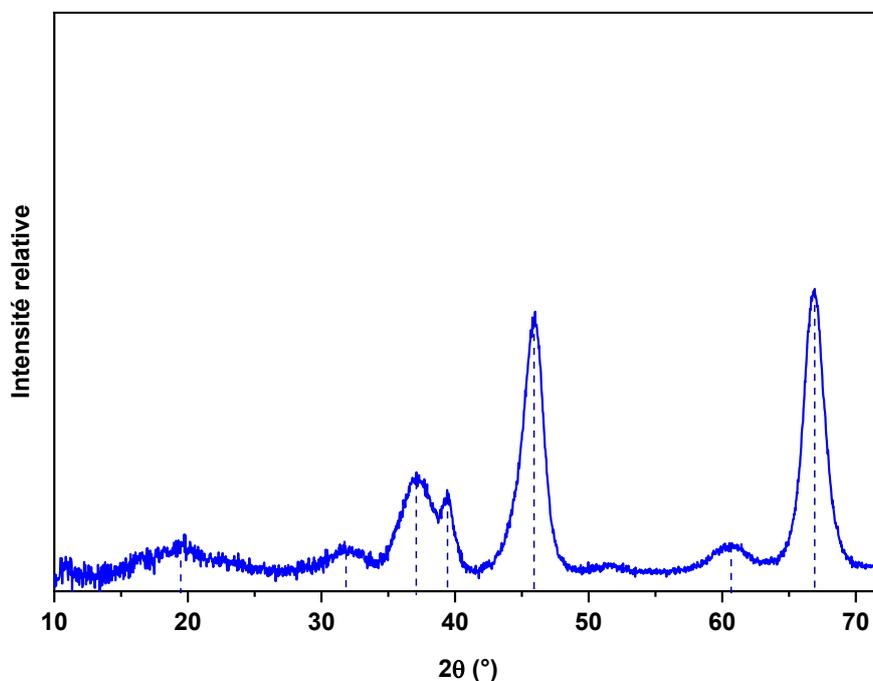


Figure F - 1 : Diffractogramme des rayons X de l'alumine imprégnée à une teneur de 4,5 atP/nm². Les pics de diffraction représentés en pointillés correspondent aux positions de référence de γ - Al_2O_3 (base ICDD fichier PDF 010-0425)

La Figure F - 1 montre uniquement un signal correspondant à de l'alumine gamme cubique.

Annexe G - Apport de la DRIFT operando pour déterminer la structure de l'espèce adsorbée

Expérimental

Les mesures de DRIFT ont été effectuées sur un spectromètre Brüker sous atmosphère d'argon. Cet appareil est équipé d'un détecteur MCT pour l'enregistrement des spectres de la surface et d'un détecteur DTGS pour ceux de la phase gaz. Pour chaque mesure, 64 scans ont été collectés avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1}

Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le montage DRIFT-operando présente l'avantage de caractériser à la fois la surface du catalyseur (en réflexion diffuse) mais également les effluents de sortie (par spectrométrie IR classique). Il est utilisé pour déterminer la structure de l'espèce adsorbée spécifiquement à la surface du solide imprégné à une teneur de $0,9\text{ molécule TEG/nm}^2$ et séché à 120°C et permet également de suivre son évolution avec la température. Une rampe de 5°C/min jusqu'à 450°C suivie d'un palier de 2 heures à cette température sont appliqués au solide. Les spectres obtenus sont représentés Figure G - 1.

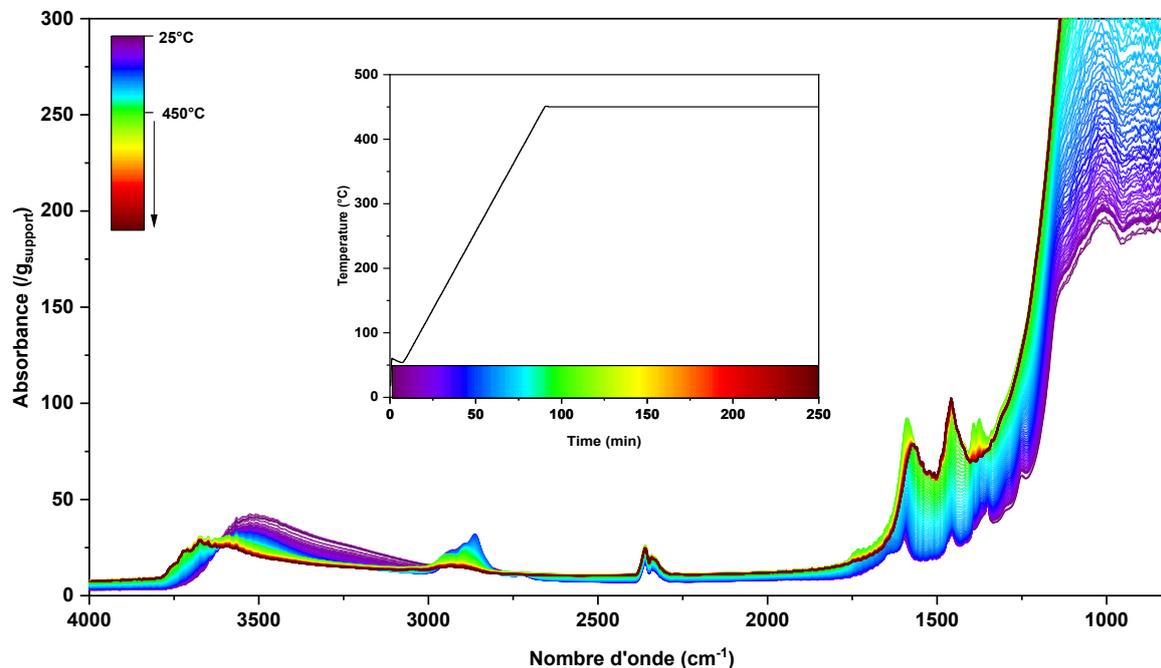


Figure G - 1 : Spectres DRIFT de la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifiée par $0,9\text{ TEG/nm}^2$ de 25 à 450°C et lors d'un palier de 2h à 450°C . Le profil de température est présenté dans l'insert du graphe.

Les spectres présentés dans la Figure G - 1 montrent une évolution importante des bandes infrarouge avec l'augmentation de la température et plus particulièrement dans les régions 1250-1750 cm^{-1} et 2750-3000 cm^{-1} qui présentent beaucoup de variabilité et semblent donc particulièrement adaptées pour identifier et suivre l'évolution de ces espèces avec la température. Les bandes spectrales présentes dans ces régions sont présentées dans la Figure G - 2. Il faut noter que les bandes les plus intenses correspondant au TEG en surface situées à 1120 et 1065 cm^{-1} ne peuvent être observées compte tenu du signal intense en dessous de 1250 cm^{-1} dû à la contribution du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

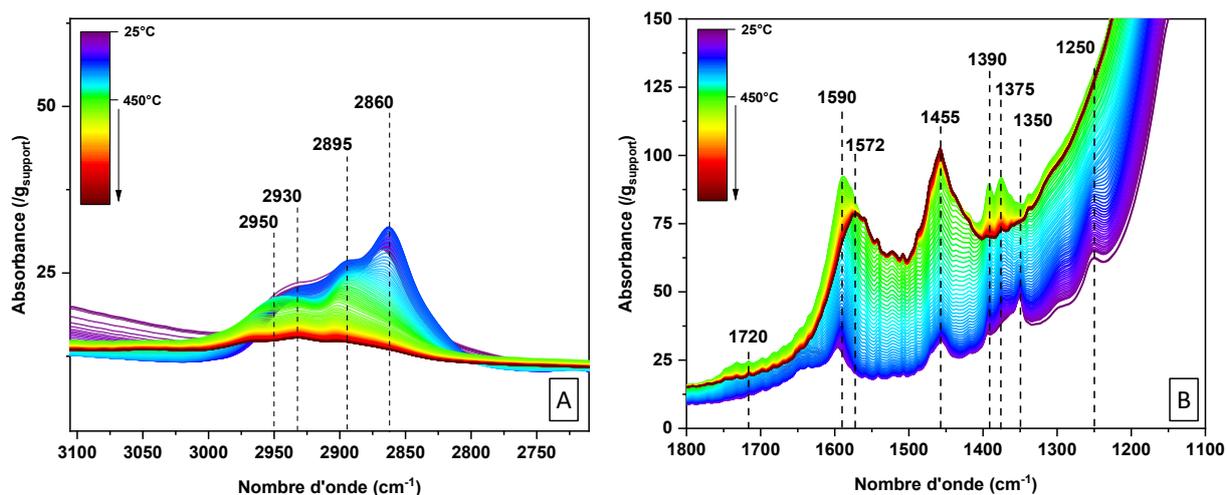


Figure G - 2 : (A) Région 2700-3100 cm^{-1} des spectres DRIFT de la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifiée par 0,9 TEG/ nm^2 (B) Région 1100-1800 cm^{-1} des spectres DRIFT de la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifiée par 0,9 TEG/ nm^2

L'évolution des bandes dans la région 2800-3000 cm^{-1} (Figure G - 2.A) correspondent aux vibrations C-H. Les bandes associées aux liaisons C-H du TEG se situent à 2860 et 2930 cm^{-1} et sont respectivement attribuées à l'élongation symétrique et asymétrique $\nu(-\text{CH}_2-)$. Elles sont présentes sur le spectre du solide avant traitement thermique et se décalent respectivement à 2895 et 2950 cm^{-1} lors de la rampe en température à 450°C. Ces dernières sont attribuées à l'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H d'un groupement méthyle indiquant sa présence au sein d'une espèce de surface. Ces bandes tendent à complètement disparaître lors de l'application du palier à 450°C, laissant supposer la dégradation de ces espèces en surface.

La Figure G - 2.B présente l'évolution des bandes dans la région 1200-1800 cm^{-1} . A température ambiante, plusieurs bandes peuvent être attribuées à l'espèce TEG adsorbée spécifiquement en surface. Comme précédemment évoqué, la bande à 1590 cm^{-1} est attribuée à la liaison Al-O-C et les bandes à 1250, 1350 et 1450 cm^{-1} sont respectivement attribuées à l'élongation de la liaison $\nu(\text{C-O-C})$ et aux déformations angulaires $\omega(-\text{O-CH}_2-)$ et $\delta(-\text{CH}_2-)$. Cependant, lors de la montée en température, ces bandes disparaissent laissant place à deux autres bandes à 1375 et 1390 cm^{-1} attribuées aux déformations

angulaire¹⁵² d'un groupement $-CH_3$ et qui disparaissent lors de l'application du palier à 450°C. De la même manière, une bande à 1720 cm^{-1} attribuée à l'élongation $\nu(C=O)$ est également formée pendant la rampe de température et disparaît avant l'atteinte du palier à 450°C. Deux bandes à 1455 cm^{-1} et 1570 cm^{-1} sont présentes à la fin du palier à 450°C et sont caractéristiques de la formation de coke à la surface de l'alumine¹⁵².

Afin de mieux comprendre le processus de dégradation, nous allons maintenant étudier les effluents caractérisés par spectroscopie infrarouge de la phase gaz (Figure G - 3).

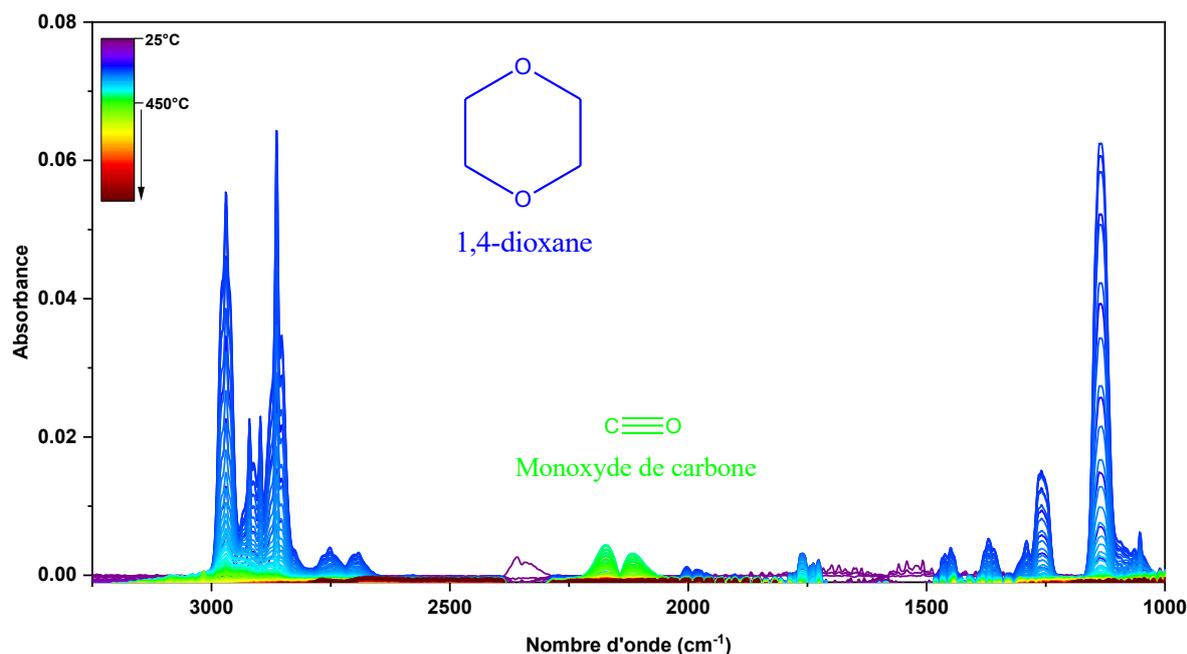


Figure G - 3 : Spectres FTIR de la phase gaz associée à la caractérisation DRIFT de $\gamma-Al_2O_3$ modifiée par 0,9 TEG/nm² de 25 à 450 °C et lors d'un palier de 2h à 450°C

La caractérisation infrarouge de la phase gaz permet de mettre en évidence deux émissions de composés. Le premier composé émis aux alentours de 150°C est caractérisé par deux doublets à 2970-2860 et 2920-2912 cm^{-1} et des bandes à 1447, 1370, 1290, 1260 et 1134 cm^{-1} qui sont toutes caractéristiques de l'espèce 1,4-dioxane. La seconde émission se produit avant le palier, vers 370°C. Les bandes à 2175 et 2115 cm^{-1} sont caractéristiques de l'émission de monoxyde de carbone CO. Lorsque la température de 450°C est atteinte, il n'y a plus de dégagement gazeux observé malgré une évolution des spectres caractérisant la surface du support modifié.

L'évolution des bandes infrarouge des composés à la surface indique une dégradation du TEG. L'émission successive de dioxane et monoxyde de carbone semble indiquer plusieurs étapes dans la dégradation du TEG et la présence d'espèces intermédiaires avant formation de coke résiduel à la surface. Pour confirmer la présence de ces étapes de dégradation, les profils d'évolution de l'aire de toutes les bandes, ou de leur intensité dans le cas de bandes trop proches, ont été tracés en fonction du

temps et du profil de température pour les espèces en surface . De ce tracé, il ressort trois familles de bandes infrarouge ayant des comportements différents et regroupés dans le Tableau G - 1. Chaque famille est associée à une espèce : soit le TEG, soit une espèce à identifier notée B ou C. Les profils des bandes ont été retraités pour limiter les écarts dus à la ligne de base. Le profil d'évolution d'une seule bande par espèce ainsi que ceux du CO et du 1,4-dioxane sont représentés Figure G - 4.

Tableau G - 1 : Attribution des bandes observées sur les spectres DRIFT. L'aire des bandes écrites en couleur sont utilisées pour réaliser la Figure G-4.

	TEG	Espèce B	Espèce C
Signal Infrarouge (cm^{-1})	1250	1374	
	1350	1394	1455
	1590	1570	1570
		1720	
	2860	2700	2930
	2930	2895	2965

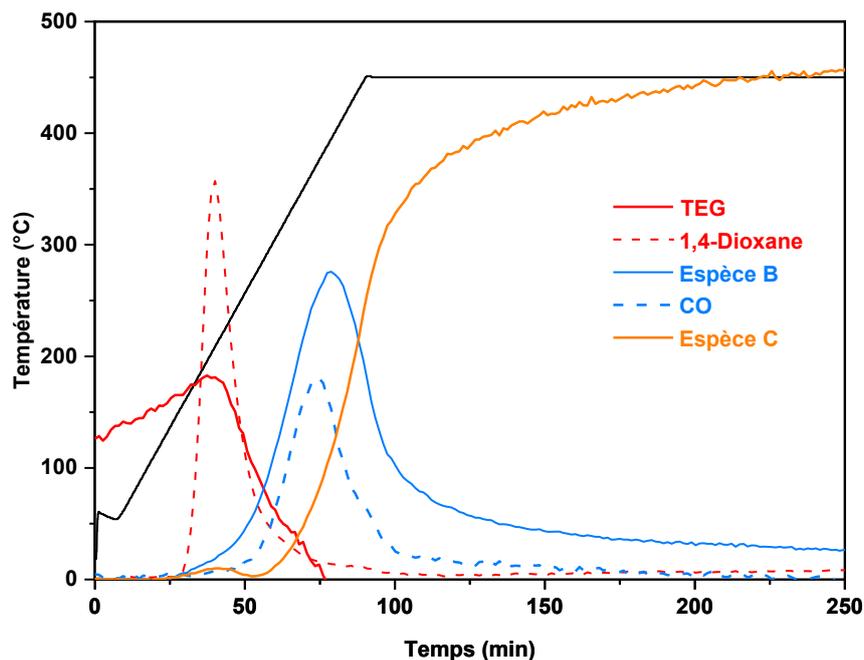


Figure G - 4 : Evolution des profils normalisés de l'aire des bandes IR attribuées dans le Tableau G - 1 ainsi que ceux du CO et du 1,4-dioxane en fonction du temps et de la température

Le profil du TEG confirme sa dégradation à la surface, la faible augmentation du profil pendant les premières minutes peut provenir de TEG libre résiduel s'adsorbant spécifiquement ou de problèmes de ligne de base résiduels. La première étape de cette dégradation commence à 150°C et se termine autour de 250°C, s'accompagne d'un dégagement de dioxane sur un laps de temps court et induit la formation

de l'espèce B. Enfin, entre 250 et 440°C, l'espèce B se transforme en espèce C et entraîne le dégagement gazeux de CO. L'espèce B est donc une espèce intermédiaire dans le processus de dégradation qui se déroule par deux étapes successives comme le présente la Figure G - 5. La proposition du mécanisme présentée dans la partie suivante suggère des structures probables pour la spéciation de surface en fonction de la température.

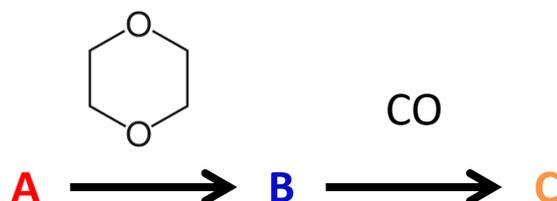


Figure G - 5 : Hypothèse de schéma réactionnel de dégradation thermique du TEG à la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Proposition d'un mécanisme de décomposition du TEG et d'identification de l'espèce adsorbée

En associant les différentes attributions des bandes observées à la surface et leur évolution en fonction du profil de température, il est possible de proposer un mécanisme de dégradation (Figure G - 6). L'adsorption spécifique du TEG se réalise via la réaction entre son groupement glycol et un hydroxyle de surface de l'alumine à une température supérieure à 100°C à pression atmosphérique. Autour de 150°C, le TEG adsorbé spécifiquement commence à se cycliser et émet du dioxane pour former une espèce intermédiaire capable de dégager du monoxyde de carbone dès 250°C.

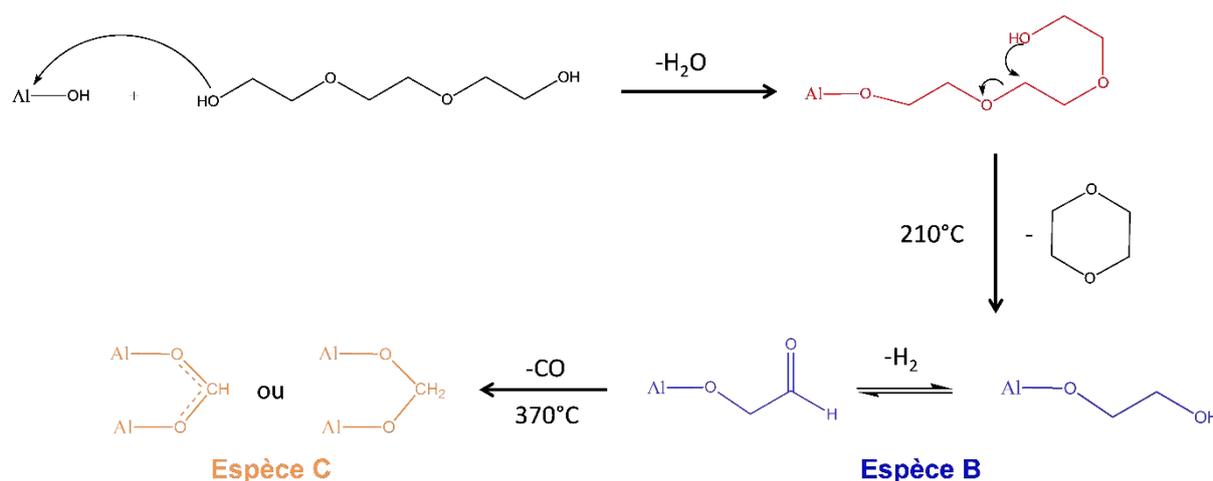


Figure G - 6 : Proposition d'un mécanisme de dégradation thermique du TEG à la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Annexe H - Caractérisation XPS des catalyseurs Mo/support

Conditions de sulfuration (Test T475)

La charge utilisée pour sulfurer les catalyseurs est composée de 5,9% (m/m) en DMDS soit 4% (m/m) en S, 20% m/m de toluène et 74,1% (m/m) de cyclohexane.

L'étape de sulfuration se déroule en phase gaz, dans un réacteur lit fixe traversé à une pression de 60bar. Elle commence à une température de 70°C jusqu'à 350°C, avec une rampe de température de 2°C/min, une VVH= 4h⁻¹ et un rapport H₂/HC= 450NL/L. Un palier de 60 minutes est effectué à 350°C. Les conditions sont résumées dans le Tableau H - 1.

Tableau H - 1 : Conditions opératoires de la sulfuration

Pression (bar)	60
VVH (débit de charge/volume de catalyseur/h)	4
Rapport H ₂ /HC (NL/L)	450
Température initiale (°C)	70
Température finale (°C)	350
Rampe (°C/min.)	2
Temps du palier de la sulfuration (min.)	60

Caractérisation XPS

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est une technique spectroscopique quantitative qui mesure la composition élémentaire, l'état chimique et/ou l'état électronique des éléments qui existent à la surface d'un échantillon. Les spectres XPS sont obtenus en irradiant un matériau avec un faisceau de rayons X tout en mesurant simultanément l'énergie cinétique et le nombre d'électrons qui s'échappent de la surface (profondeur maximale d'environ 10 nm) de l'échantillon analysé.

Les spectres ont été enregistrés en utilisant un spectromètre XPS KratosTM Axis Supra équipé d'un monochromateur en aluminium (rayons X K α , 1.486.6 eV) et d'un analyseur hémisphérique. Les analyses ont été réalisées à température ambiante dans des conditions d'ultra-vide (pression inférieure à 10⁻⁹ torr). La puissance d'excitation est de 15kVx10mA et l'énergie de passage de 20 eV. Le pas d'acquisition était de 0,10 eV pour les éléments analysés. Pour chaque échantillon, le résultat final est la moyenne de trois acquisitions. Les énergies de liaison ont été calibrées en utilisant le niveau C1s du carbone de contamination à 284,60 eV.

*Analyse quantitative globale***Tableau H - 2 : Concentration atomique des différents éléments présents à la surface des échantillons Mo/support et ratio Mo/Al**

	Mo/Al ₂ O ₃	Mo/P_Al ₂ O ₃	Mo/AcMalo_Al ₂ O ₃	Mo/TEG_Al ₂ O ₃
Al 2p	32,5	32,1	32,3	32,6
C 1s	16,1	14,7	17,1	16,3
Mo 3d	1,87	1,66	1,60	1,92
O 1s	46,7	47,9	46,6	46,3
P 2p	-	1,14	-	-
S 2p	2,88	2,50	2,46	2,93
Mo/Al (%)	5,76	5,16	4,96	5,89

Les ratios Mo/Al observés en surface par XPS (Tableau H - 2) sont relativement proches pour les 4 catalyseurs.

Analyse des formes chimiques du molybdène

Le Tableau H - 3 ci-dessous représente les résultats de décomposition des spectres du molybdène. Les données expriment le % relatif d'atomes de Mo répartis selon le degré d'oxydation du métal, généralement attribué à une espèce oxyde (% Mo⁶⁺ Ox.), oxysulfure (% Mo⁵⁺) et sulfure (% Mo⁴⁺ Sulf).

Tableau H - 3 : Proportion relative d'atomes de Mo répartis selon le degré d'oxydation du métal (%) sur les catalyseurs Mo/support

	% Mo ⁶⁺ Ox.	% Mo ⁵⁺	% Mo ⁴⁺ Sulf
Mo/Al ₂ O ₃	9	10	80
Mo/P_Al ₂ O ₃	12	11	77
Mo/AcMalo_Al ₂ O ₃	11	11	78
Mo/TEG_Al ₂ O ₃	10	10	80

Les taux de sulfuration du molybdène sont compris autour de 77-80% . Ces catalyseurs sont donc bien sulfurés avec des profils très comparables.

$$\text{Avec : Taux de sulfuration du molybdène [\%]} = \frac{\text{Concentration de MoS}_2}{\text{Concentration totale de Mo}} \times 100$$

Annexe I - Activités catalytiques des catalyseurs Mo/support imprégnés à la teneur des catalyseurs désorbés

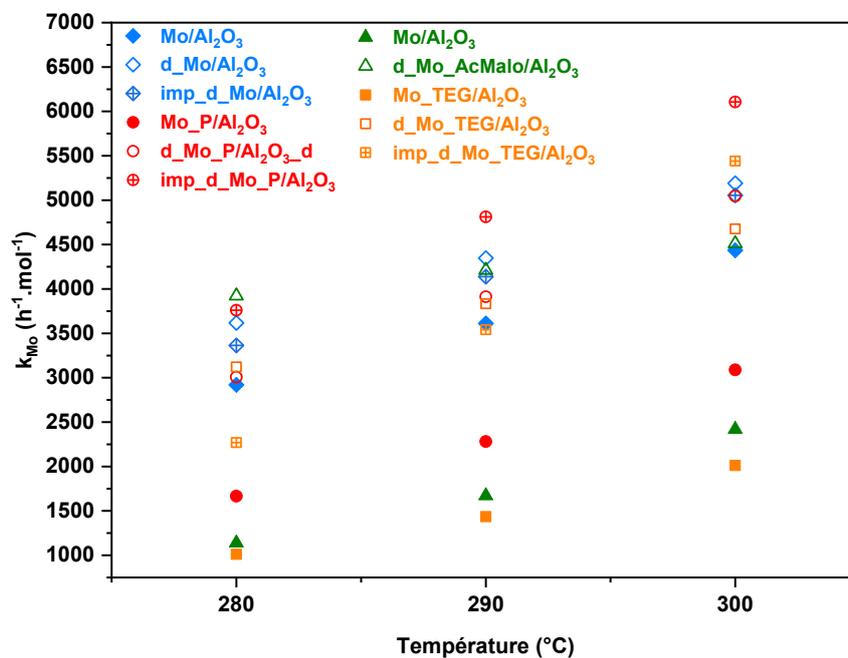


Figure I - 1 : Constantes d'activité HDS intrinsèque des catalyseurs imprégnés Mo/support, désorbés d_Mo/support et imprégné à une teneur équivalente des catalyseurs désorbés imp_d_Mo /support à 280, 290 et 300°C

Annexe J - Spectres Raman Solutions CoMoP et TEG

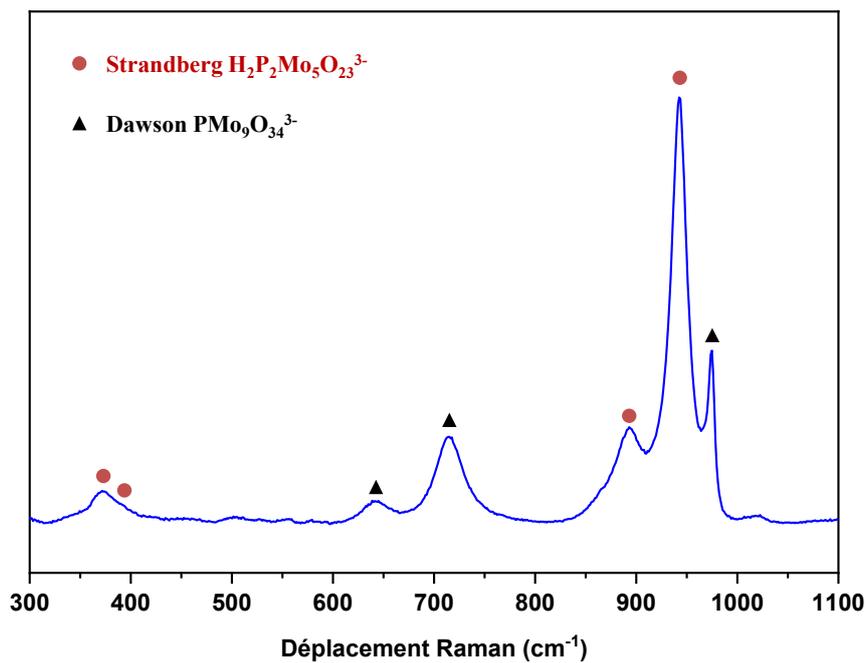


Figure J - 1 : Spectre Raman de la solution d'imprégnation des catalyseurs CoMoP/support

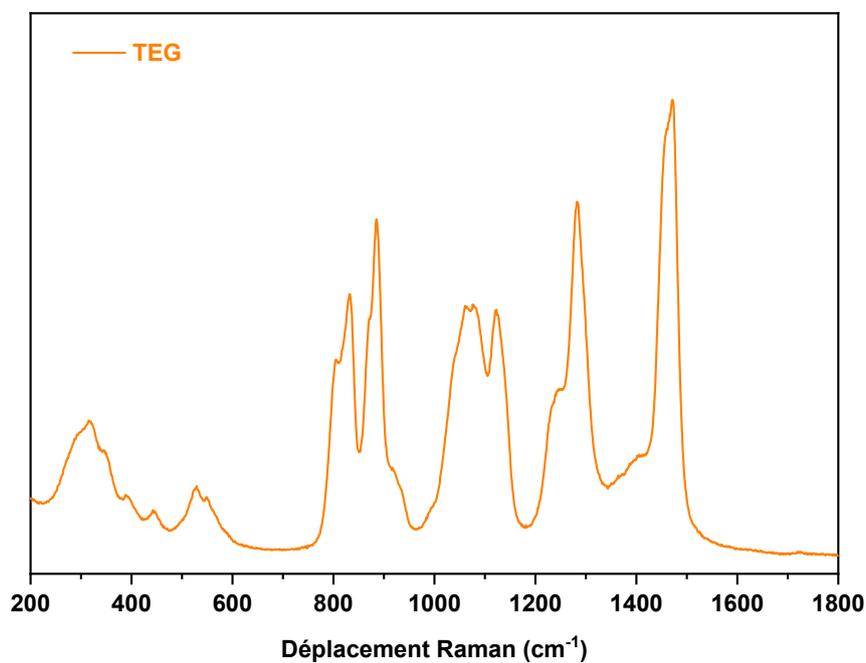


Figure J - 2 : Spectre Raman du triéthylène glycol (TEG)

Productions Scientifiques

- **Publications**

T. Roy, M. C. Valero, T. Corre, O. Delpoux, G.D. Pirngruber, G. Lefèvre “Malonate complexes at γ -alumina surface determined by a multi-technique characterization approach and a surface complex model.” *Colloids and Surfaces A*. **2021**. (En révision)

A. Hühn, D. Wisser, M. C. Valero, T. Roy, M. Rivallan, L. Catita, A. Lesage, C. Michel, P. Raybaud “Structural Characterization of Phosphate Species Adsorbed on γ -Alumina by Combining DNP Surface Enhanced NMR Spectroscopy and DFT Calculations.” *ACS Catalysis*. **2021**.

T. Roy, D. Wisser, M. Rivallan, M. C. Valero, T. Corre, O. Delpoux, G.D. Pirngruber, G. Lefèvre “Phosphate Adsorption on γ - Alumina: A Surface Complex Model Based on Surface Characterization and Zeta Potential Measurements.” *J. Phys. Chem. C*. **2021**.

- **Communication orale en congrès scientifiques**

T. Roy, T. Corre, O. Delpoux, G.D. Pirngruber, G. Lefèvre “Modification of catalyst supports : phosphate and malonic acid adsorption on γ -Al₂O₃”, Groupe d’Etude en Catalyse (GECAT), En ligne, France, **2021**.

- **Communications par Poster scientifique en congrès**

T. Roy, T. Corre, O. Delpoux, G.D. Pirngruber, G. Lefèvre “Modification of catalyst supports : phosphate and malonic acid adsorption on γ -Al₂O₃”, The Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference, En ligne, Pays-Bas, **2021**.

T. Roy, G. Lefèvre, T. Corre, O. Delpoux, G.D. Pirngruber, “Impact de la modification du support de catalyseur d’hydrotraitement, γ -Al₂O₃, sur ses propriétés de surface et d’adsorption du molybdène”, Journée de l’Association Française de l’Adsorption (AFA), Marne-la-Vallée, France, **2020**.

- **Autres**

T. Roy, G. Lefèvre, T. Corre, O. Delpoux, G.D. Pirngruber, “Modification of catalyst supports : phosphate and malonic acid adsorption on γ -Al₂O₃”, Journée de l’école doctorale ED388, Paris, France, **2021**. (Présentation Orale)

T. Roy, G. Lefèvre, T. Corre, O. Delpoux, G.D. Pirngruber, “Role of the support during the impregnation step of hydrotreating catalysts preparation”, Journée de l’école doctorale ED388, Paris, France, **2020**. (Poster)

RÉSUMÉ

Ces travaux de recherche s'intéressent à la préparation des catalyseurs d'hydrotraitement qui sont largement utilisés dans les procédés de conversion du pétrole en carburant. Ces catalyseurs sont constitués d'une phase métallique sulfurée (généralement à base de Mo et Co) supportée sur un support poreux inorganique, communément l'alumine-gamma. Plus particulièrement, ces travaux ont pour objectif de décrire le rôle que joue la chimie de surface du support dans les processus physico-chimiques mis en jeu lors de l'étape d'imprégnation. En effet, cette étape est déterminante pour l'activité catalytique puisqu'à ce stade sont fixées la dispersion initiale des précurseurs métalliques, leur structure chimique et leur interaction avec le support. A cette fin, la chimie de surface du support a été modifiée par ajout d'une monocouche d'un additif inorganique (phosphore) ou organique (acide malonique et triéthylène glycol). Une approche multi-techniques, couplant caractérisations expérimentales (spectroscopie infrarouge et mesure de zétamétrie) et modélisation (PHREEQC), a été développée dans le cas du phosphore et de l'acide malonique afin de déterminer les sites de surface impliqués et les modes d'interaction (nature de liaison et denticité).

Ensuite, l'impact de surface modifiées sur les interactions précurseurs-support ont été étudiées en imprégnant des solutions de complexité croissante (Mo, CoMo et CoMoP). Pour ce faire, une approche qualitative (spectroscopie Raman) et quantitative (désorption des catalyseurs) a été développée et les activités des catalyseurs ont été évaluées sur la réaction modèle d'hydrodésulfuration du 4-méthylthiobenzothiophène (4-mDBT).

Les résultats obtenus montrent que les additifs pré-imprégnés jouent un rôle principalement sur la dissolution du support et sur l'interaction avec les espèces molybdéniques faiblement adsorbées. La chimie de surface impacte majoritairement la proportion des espèces molybdéniques de surface plus que leur nature. Par ailleurs, la formation d'un complexe entre acide malonique et cobalt a été mise en évidence. La préparation des catalyseurs CoMoP/support avec la voie utilisant des hétéropolyanions (phosphomolybdates) montre l'importance de la nature de l'additif et de sa teneur pour le maintien de ces précurseurs.

L'évaluation des performances catalytiques confirme l'interaction cobalt-acide malonique qui inhibe le rôle du promoteur et semble mettre en évidence un effet du TEG sur la morphologie de la phase active (ratio bords M/bords S diminué). Au final, le seul gain catalytique observé concerne les supports modifiés où les hétéropolyanions sont conservés montrant leur rôle majeur sur l'activité.

MOTS CLÉS

Chimie – Matériau – Catalyse Hétérogène – Interface Solide-Liquide

ABSTRACT

This research work focuses on the preparation of hydrotreating catalysts which are widely used in refinery to produce cleaner fuels. These catalysts consist of a sulfided metal phase (usually based on Mo and Co) supported on an inorganic porous support, commonly gamma-alumina. More particularly, the aim of this work is to describe the role played by the surface chemistry of the support in the physico-chemical processes involved during the impregnation step. Indeed, this step is decisive for the catalytic activity since the initial dispersion of the metallic precursors, their chemical structure and their interaction with the support are fixed at this stage.

For this purpose, the surface chemistry of the support was modified by a monolayer of an inorganic (phosphorus) or organic (malonic acid and triethylene glycol) additive. A multi-technique approach, combining experimental characterizations (infrared spectroscopy and zetametry measurements) and modeling (PHREEQC), was developed in the case of phosphorus and malonic acid in order to determine their modes of interaction (nature of binding and denticity) and the surface sites involved.

Then, the impact of modified surfaces on the precursor-support interactions were studied by impregnating solutions of increasing complexity (Mo, CoMo and CoMoP). For this purpose, a qualitative (Raman spectroscopy) and quantitative (desorption of the catalysts) approach was developed and the activities of the catalysts were evaluated on the hydrodesulfurization of 4-methylthiobenzothiophene (4-mDBT), a model reaction.

The results obtained show that the major role played by the pre-impregnated additives occurs on the dissolution of the support and on the interaction with the weakly adsorbed molybdenum species. The surface chemistry impacts mainly the proportion of molybdenum species on the surface more than their nature. Moreover, the complexation of cobalt by the malonic acid has been highlighted. The preparation of CoMoP/support catalysts using heteropolyanions (phosphomolybdates) shows the importance of the nature of the additive and its content to maintain these precursors.

The evaluation of the catalytic performances confirms the cobalt-malonic acid interaction which inhibits the role of the promoter and seems to highlight a morphology effect on the active phase (ratio M edge/S edge decreased) when the TEG is pre-impregnated. In the end, a catalytic gain is only obtained for the modified supports where the heteropolyanions are preserved showing their major role on the activity.

KEYWORDS

Chemistry – Material - Heterogeneous Catalysis - Solid-Liquid Interface