Numéro d'ordre : 40311

Université de Lille1

U.F.R. de Chimie

École doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THÈSE

présentée par

Deana SOOGUND

Soutenue le

8 juillet 2010

en vue de l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lille1

mention : molécules et matière condensée

(arrêté du 7 août 2006)

Nouveaux catalyseurs à base de vanadium pour l'hydrodémétallation des résidus

JURY

M. Daniel BIANCHI, Professeur, Université Claude Bernard Lyon1	**Président**
Melle Sylvette BRUNET, Chargée de Recherche C.N.R.S., LACCO, Poitiers	**Rapporteur**
M. Pavel AFANASIEV, Chargé de Recherche C.N.R.S., IRCELYON	**Rapporteur**
M. Antoine DAUDIN, Ingénieur de Recherche, IFP-Lyon	**Responsable IFP**
M. Bertrand GUICHARD, Ingénieur de Recherche, IFP-Lyon	**Responsable IFP**
Mme Carole LAMONIER, Professeur, Université de Lille1	**Co-directeur de thèse**
M. Edmond PAYEN, Professeur, ENSCLille	**Directeur de thèse**

A ma mère,

A mon père ;

En témoignage de ma reconnaissance

We live on an island surrounded by a sea of ignorance.

As our island of knowledge grows, so does the shore of our ignorance

- John Archibald WHEELER -

A mon sens, écrire et communiquer,

c'est être capable de faire croire n'importe quoi à n'importe qui.

- Jean-Marie Gustave Le Clézio -

Remerciements

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit a été réalisé à l'IFP-Lyon en collaboration avec l'UCCS (Unité de Catalyse et Chimie du Solide), située à l'Université de Lille1.

Je souhaite tout d'abord remercier Messieurs Pierre BECCAT et Gil MABILON, respectivement directeur de la Division Catalyse et Séparation et chef du département Catalyse Hétérogène lors de mon arrivée à l'IFP, qui m'ont donné l'opportunité de réaliser ces travaux de recherche à l'IFP.

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude à Monsieur Denis GUILLAUME, directeur de la Division Catalyse et Séparation, et Monsieur Fabrice BERTONCINI, chef du département Catalyse par les Sulfures, qui ont assuré successivement le suivi de mon travail ainsi que pour leurs qualités d'écoute et d'encouragement.

L'encadrement scientifique a été conjointement assuré par Messieurs Antoine DAUDIN et Bertrand GUICHARD, Ingénieurs de Recherche à l'IFP. Je veux leur exprimer ma profonde gratitude pour leur continuelle disponibilité dans le suivi de ces travaux de recherche ainsi que pour les nombreuses discussions ou autres suggestions, conseils, critiques et encouragements qu'ils m'ont prodigués. Leur complémentarité m'a apporté tous les éléments auxquels un doctorant peut s'attendre pour mener à bien ses travaux et s'épanouir scientifiquement.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Edmond PAYEN, Professeur à l'ENSCL, pour avoir assuré la direction scientifique de ce travail. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour m'avoir fait bénéficier de son expérience en matière de spectroscopie et pour avoir été disponible malgré son emploi du temps très chargé et ses soucis de santé.

La direction scientifique de ce travail de recherche a également été assurée par Madame Carole LAMONIER, Professeur à l'université de Lille1, à qui je souhaite exprimer ma profonde gratitude. Ce sont non seulement ses compétences scientifiques que je voudrais souligner, mais aussi sa disponibilité permanente avec nos nombreuses séances de réflexion ou encore son constant optimisme qui permet d'aborder les problèmes avec sérénité. Je me souviendrai aussi longtemps des longues discussions que nous avons eues ensemble autour d'un café.

Je remercie très respectueusement Mademoiselle Sylvette BRUNET, Chargée de Recherche au LACCO, et Monsieur Pavel AFANASIEV, Chargé de Recherche à l'IRCE-Lyon, qui m'ont fait l'honneur de juger ce manuscrit ainsi que Monsieur Daniel BIANCHI, Professeur à l'Université Claude Bernard à Lyon, pour avoir bien voulu participer à mon jury de thèse.

Ce travail de recherche n'aurait pu être une réussite sans de nombreuses collaborations et je voudrais remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai été amenée à travailler :

Monsieur Georges FERNANDES, technicien à l'IFP, pour son accueil dans le bureau A15, d'une part, et pour les tests catalytiques et autres solutions aux problèmes techniques, d'autre part.

La Division Physique et Analyses de l'IFP.

Mademoiselle Christelle LEGENS, Ingénieur de Recherche à l'IFP, et Monsieur Philippe LECOUR, technicien à l'IFP, pour la caractérisation XPS et les bons moments partagés.

Toute l'équipe de l'IR et de la RMN, pour leur contribution ainsi que pour les quelques « gâteaux » partagés : Anne-Agathe Quoineaud, Ingénieur de Recherche à l'IFP, et l'équipe technique avec Laurent Lemaître, Mathieu VIDALIE, Emmanuelle SORBIER et Emmanuel SOYER.

Monsieur Loïc SORBIER, Ingénieur de Recherche à l'IFP, et toute l'équipe technique pour l'ensemble du travail réalisé en Microscopie.

Monsieur Manuel CORRAL VALERO Ingénieur de Recherche à l'IFP, pour les journées passées à Hambourg avec les analyses EXAFS et pour les nombreuses réflexions sur la localisation du vanadium.

Monsieur Daniel ANDRY, verrier à l'IFP, grâce à qui les cellules de sulfuration trouvaient toute leur utilité.

Monsieur Pascal BLANCHARD, Maître de Conférences à l'université de Lille1, pour les longues discussions sur la phase sulfure et Martine TRENTESAUX, assistante-ingénieur à l'UCCS, pour son aide avec la spectroscopie Raman.

Monsieur Pavel AFANASIEV, Chargé de Recherche à l'IRCE-Lyon, pour sa disponibilité et l'ensemble des travaux fournis en TPR.

Monsieur Hervé VEZIN, Directeur de Recherche au LASIR, pour le travail expérimental impliquant la RPE.

C'est avec le sourire quasi-quotidien que je suis venue travailler pendant ces trois années grâce à la bonne ambiance générale que j'ai trouvée que ce soit dans les laboratoires ou autour d'un thé ou un café. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux personnes que j'ai côtoyées pendant ces trois années lors de discussions scientifiques, dans les bureaux (merci de m'avoir supportée en A7 Séb !), lors des repas ou encore lors des sorties « thésards ». Merci pour votre soutien, votre amitié, …. Pour les nostalgiques des petits financiers, je vous rappelle l'adresse internet pour pouvoir vous régaler à la pause café en pensant à moi : http://www.maisondubiscuit.fr/

Pour finir, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes parents et proches, sans qui je ne serais pas celle que je suis aujourd'hui, et à Christophe pour m'avoir supporté et encouragé pendant ces trois années.

Glossaire

API	American Petroleum Institute
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Spectroscopie d'énergie dispersive aux rayons X
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FX	Fluorescence X
HPA	Hétéropolyanion
$HDAsC_7$	Hydrodéasphaltage
HDCCR	Réduction de Carbone de ConRadson par hydrogénation
HDM	Hydrodémétallation
HDN	Hydrodéazotation
HDNi	Hydrodénickélation
HDS	Hydrodésulfuration
HDV	Hydrodévanadatation
HSC	Hydrogénation à soufre constant
HYD	Hydrogénation
ISOM	Isomérisation
MET	Microscopie électronique en transmission
RA	Résidu atmosphérique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance paramagnétique électronique
RSV	Résidu sous vide
SAX	Spectroscopie d'absorption des rayons X
TPR	Réduction en température programmée
XPS	Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X

Catalyseur	Notation	
MoV + acide phosphorique + eau oxygénée (Odyakov)	« MoPVEO-Odyakov »	
(Ni)MoV + acide phosphorique + eau oxygénée	« (Ni)MoPVEO »	
(Ni)MoV + eau oxygénée	« (Ni)MoVEO »	
(Ni)MoV + acide phosphorique + acide oxalique	« (Ni)MoPVAO »	
(Ni)MoV + acide oxalique	« (Ni)MoVAO »	

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 5

I.1 Introduction 9

I.2 Généralités sur l'hydrotraitement 9

I.2.1 Catalyseurs d'hydrotraitement 10

I.2.2 Hydrotraitement des résidus 12

I.2.2.a Origines et natures des métaux présents dans les résidus 13

I.2.2.b Procédés industriels appliqués aux résidus 16

I.2.2.c Mécanisme de conversion des asphaltènes 18

I.2.2.d Les catalyseurs d'hydrodémétallation (HDM) 20

I.3 Influence des métaux de la charge sur l'activité catalytique 22

I.3.1 Origine de la désactivation des catalyseurs par les métaux 23

I.3.2 Dépôt de vanadium à la surface des catalyseurs 24

I.3.2.a Caractérisation de catalyseurs usés 24

I.3.2.b Impact du dépôt de V sur l'activité catalytique des catalyseurs d'hydrodémétallation/d'hydrodésulfuration 26

I.4 Synthèse de nouveaux catalyseurs d'HDM à base de vanadium 29

I.4.1 Chimie du vanadium 29

I.4.2 La sulfurabilité du vanadium 31

I.4.3 Hétéropolyanions (HPA) à base de Mo et V 32

I.4.3.a Généralités 32

I.4.3.b Méthodes de synthèses d'hétéropolyanions (HPA) 36

I.5 Conclusions et objectifs de la thèse 44

I.5.1 Synthèse de la littérature sur le dépôt métallique 44

I.5.2 Objectifs 44

I.6 Références Bibliographique 46

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 53

II.1 Introduction 57

II.2 Méthodes de synthèse des solutions d'imprégnation 57

II.2.1 Synthèses directes de solutions d'imprégnation à partir d'HPA de type Keggin 57

II.2.2 Autres voies de synthèses de solutions d'imprégnation à partir d'oxydes de molybdène et de vanadium 59

II.2.3 Synthèses de sels hétéropolyanioniques de type Lindqvist 60

II.2.4 Synthèses de sels hétéropolyanioniques pour la préparation de nouvelles solutions d'imprégnation 61
II.2.5 Synthèses de précurseurs oxydes à base de molybdène, vanadium et nickel 62
II.2.5.a Synthèse de solutions d'imprégnation associant l'hétéropolyanion de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ et le nickel 62
II.2.5.b Synthèses de solutions d'imprégnation préparées avec l'acide oxalique associant le molybdène, le vanadium et le nickel 62
II.2.5.c Imprégnation des précurseurs pré-sulfurés 62
II.3 Préparation des précurseurs oxydes 63
II.4 Activation des catalyseurs en ex-situ 64
II.5 Les méthodes de caractérisations 65
II.5.1 Les analyses élémentaires 65
II.5.1.aFluorescence des rayons X 65
II.5.1.bAnalyse C, H, N et S par combustion 66
II.5.2 Les caractérisations physico-chimiques 67
II.5.2.a Microsonde de Castaing 67
II.5.2.b Diffraction des rayons X 68
II.5.2.c Microscopie électronique en transmission (MET) – EDX (Energy dispersive X-ray analysis) 68
II.5.2.d Réduction en température programmée (TPR) 69
II.5.3 Les méthodes spectroscopiques 70
II.5.3.a Spectroscopie Raman 70
II.5.3.b Spectroscopie UV-Visible 70
II.5.3.c Résonance magnétique nucléaire (RMN) 71
II.5.3.d Résonance paramagnétique électronique (RPE) 71
II.5.3.e Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 72
II.5.3.f Adsorption de CO suivi par spectroscopie Infrarouge 78
II.5.3.g Spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) 81
II.6 Évaluations des performances catalytiques 85
II.6.1 Tests d'hydrogénation à soufre constant (HSC) 85
II.6.2 Tests catalytiques sur charge réelle résidu sous vide (RSV) 87
II.7 Étude de la sulfurabilité des précurseurs oxydes à base de vanadium 90
II.7.1 Étude par modélisation moléculaire ab initio de la stabilité des phases sulfures de vanadium 90
II.7.2 Influence de la température de sulfuration sur les catalyseurs supportés avec du vanadium 91
II.7.3 Bilan sur la sulfuration du vanadium 94
II.8 Conclusions 95
II.9 Références bibliographiques 96

CHAPITRE III : SYNTHESES DES PRECURSEURS OXYDES A BASE DE MOLYBDENE, VANADIUM ET NICKEL 99

III.1 Introduction 103

III.2 Les précurseurs oxydes à base de molybdène et de vanadium 104

III.2.1 Études des précurseurs oxydes obtenus par synthèse directe de solutions hétéropolyanioniques de type Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ 105

III.2.1.a Les précurseurs oxydes obtenus à partir de synthèse d'HPA de Keggin substitué issue de la littérature 105

III.2.1.b Synthèse des précurseurs oxydes avec des HPA de Keggin substitués préparés dans l'eau oxygénée aux rapports V/Mo = 1/11, 3/9 et 1 112

III.2.1.c Études des précurseurs oxydes obtenus par synthèse de solutions préparées par la voie acide oxalique 120

III.2.1.d Bilan sur les synthèses de précurseurs oxydes à base de molybdène et de vanadium en présence de phosphore 129

III.2.2 Études des précurseurs oxydes obtenus par des synthèses alternatives de solutions hétéropolyanioniques 130

III.2.2.aLes précurseurs oxydes obtenus par synthèse d'HPA de type Lindqvist 131

III.2.2.bLes précurseurs oxydes obtenus par synthèses d'HPA par la voie eau oxygénée 134

III.2.2.c Études des précurseurs oxydes obtenus par synthèse de solutions préparées par la voie acide oxalique 139

III.2.2.d Bilan sur les voies alternatives de synthèses de précurseurs oxydes à base de molybdène et de vanadium (sans phosphore) 145

III.3 Influence de l'ajout de nickel dans la préparation des oxydes à base de molybdène et de vanadium 146

III.3.1 Influence du nickel sur la voie de synthèse « eau oxygénée » 146

III.3.1.a Les solutions d'imprégnation « NiMo(P)VEO » 146

III.3.1.b Les solides « NiMo(P)VEO » après séchage 150

III.3.1.c Les précurseurs oxydes « NiMo(P)VEO » après calcination 150

III.3.1.d Conclusions sur les synthèses « NiMoPVEO » 153

III.3.2 Influence du nickel sur la voie de synthèse « acide oxalique » 154

III.3.2.a Les solutions d'imprégnation « NiMo(P)VAO » 154

III.3.2.b Les solides « NiMo(P)VAO » après séchage obtenus après une sulfuration intermédiaire des catalyseurs « Mo(P)VAO » 155

III.3.2.c Les précurseurs oxydes « NiMo(P)VAO » après calcination 156

III.3.2.d Conclusions sur les synthèses « NiMo(P)VAO » 161

III.3.3 Bilan sur les synthèses de précurseurs oxydes « NiMo(P)V » 161

III.4 Conclusions 163

III.5 Références bibliographiques 166

CHAPITRE IV : LA PHASE ACTIVE A BASE DE MOLYBDENE, VANADIUM ET NICKEL 169

IV.1 Introduction 173

IV.2 Diffraction des rayons X 174

IV.2.1 La phase sulfure « Mo(P)V » 174

IV.2.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 175

IV.2.3 Conclusion de l'étude DRX 176

IV.3 Réduction en température programmée (TPR) 177

IV.3.1 La phase sulfure « Mo(P)V » 177

IV.3.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 179

IV.3.3 Conclusions 180

IV.4 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 181

IV.4.1 La phase « Mo(P)V » 181

IV.4.1.a Taux de sulfuration global : comparaison analyse XPS et analyse élémentaire 181

IV.4.1.b Degré d'oxydation et environnements de Mo et du V 182

IV.4.1.c Analyses quantitatives de surface 183

IV.4.2 La phase « NiMo(P)V » 187

IV.4.2.a Taux de sulfuration global : Comparaison analyse XPS et analyse élémentaire 187

IV.4.2.b Degré d'oxydation et environnement de Mo, V et Ni 188

IV.4.2.c Analyses quantitatives de surface 189

IV.4.3 Conclusions 193

IV.5 Microscopie électronique en transmission (MET) - EDX (Energy dispersive X-ray analysis) 194

IV.5.1 La phase sulfure « Mo(P)V 194

IV.5.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 196

IV.5.3 Conclusions 200

IV.6 Spectroscopie d'adsorption des rayons X (SAX) 200

IV.6.1 La phase sulfure « Mo(P)V » 201

IV.6.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 204

IV.6.3 Conclusions 208

IV.7 Adsorption du CO suivie par spectroscopie Infrarouge 208

IV.7.1 La phase sulfure « Mo(P)V » 209

IV.7.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 210

IV.7.3 Conclusions 211

IV.8 Évaluation des propriétés acides en isomérisation du cyclohexane 212

IV.8.1 La phase sulfure « Mo(P)V 212

IV.8.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 214

IV.8.3 Conclusion 215

IV.9 Bilan de la nature des phases sulfures « Mo(P)V » et « NiMo(P)V » 216
IV.10 Influence du précurseur séché « Mo(P)V » sur la sulfuration 218
IV.10.1 Diffraction des rayons X (DRX) 218
IV.10.2 Réduction en température programmée (TPR) 219
IV.10.3 Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X 220
IV.10.3.a Degré d'oxydation et environnement du Mo et V 220
IV.10.3.b Analyses quantitatives de surface 221
IV.10.4 Microscopie électronique en transmission (MET) 223
IV.10.5 Spectroscopie d'adsorption des rayons X (SAX) 224
IV.10.6 Évaluation des propriétés acides 226
IV.10.7 Bilan de la caractérisation de la phase active obtenue à partir de solides séchés 227
IV.11 Conclusions 229
IV.12 Références bibliographiques 231

CHAPITRE V : LES PROPRIETES CATALYTIQUES DES CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE, VANADIUM ET NICKEL 233

V.1 Introduction 237
V.2 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « Mo(P)V » calcinés/sulfurés 238
V.2.1 Influence du vanadium sur les propriétés hydrogénantes intrinsèques 238
V.2.1.a Résultats d'hydrogénation du toluène sur catalyseurs Mo(P)V 239
V.2.1.b Origine des performances catalytiques en hydrogénation (« Mo(P)V ») 242
V.2.1.c Conclusions sur les activités hydrogénantes des catalyseurs « Mo(P)V » 246
V.2.2 Influence du vanadium sur l'hydrotraitement d'un résidu sous vide de type Safaniya 247
V.2.2.a Résultats catalytiques des catalyseurs Mo(P)V sur charge réelle 247
V.2.2.b Origine des performances catalytiques sur charges réelles (« Mo(P)V ») 251
V.2.2.c Conclusions sur les activités charge réelle des catalyseurs « Mo(P)V » 255
V.3 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « NiMo(P)V » 257
V.3.1 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « NiMo(P)V » calcinés/sulfurés 258
V.3.1.a Activités hydrogénantes des catalyseurs « NiMo(P)V » 258
V.3.1.b Origine de l'activité hydrogénante des catalyseurs « NiMo(P)V » 260
V.3.1.c Conclusions sur les activités hydrogénantes des catalyseurs « NiMo(P)V » 261
V.3.2 Étude des propriétés catalytiques des catalyseurs « NiMo(P)V » via l'hydrotraitement d'un résidu sous vide 262
V.3.2.a Activités HDT des catalyseurs « NiMo(P)V » 263

V.3.2.b Origine des performances en hydrotraitement des résidus des catalyseurs « NiMo(P)V » *265*
*V.3.2.c Conclusions sur l'hydrotraitement des résidus à l'aide de catalyseurs « NiMo(P)V »*267
V.4 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « Mo(P)V » obtenus après sulfuration des solides séchés 269
V.4.1 Influence de la calcination sur les propriétés hydrogénantes des catalyseurs « Mo(P)V » 269
V.4.1.a Activité hydrogénante des catalyseurs « Mo(P)V » séchés sulfurés *270*
V.4.1.b Discussion sur l'influence de la calcination sur les propriétés hydrogénantes *271*
V.4.1.c Conclusions sur l'influence de la calcination sur les propriétés hydrogénantes *272*
V.4.2 Étude de l'influence de la calcination des catalyseurs « Mo(P)V » via l'hydrotraitement d'un résidu sous vide 272
V.4.2.a Activités HDT des catalyseurs « Mo(P)V » séchés sulfurés *272*
V.4.2.b Discussions sur l'effet de la calcination sur une charge de type résidu *273*
V.4.2.c Conclusions sur l'effet de la calcination sur l'hydrotraitement d'un résidu *275*
V.5 Conclusions 276
V.6 Références bibliographiques 278

CONCLUSIONS GENERALES 281

ANNEXES 289
A1 : Schéma d'une raffinerie 293
A2 : Spectres RPE des solutions « Mo(P)VAO » 293
A3 : Synthèses de sels hétéropolyanioniques de type Keggin réduits 296
A4 : Spectres Raman des catalyseurs de référence 297
A5 : Analyse par DRX des précurseurs oxydes 300
A6 : Analyse élémentaire par fluorescence X 301
A7 : Étude par modélisation moléculaire ab initio de la stabilité des phases sulfures de vanadium 302
A8 : Caractérisation de la phase sulfure du catalyseur de référence « V/Al_2O_3 » 307
A9 : Catalyseur de référence V massique : caractérisation par XPS 310
A10 : Analyse élémentaire par CHNS sur les catalyseurs usés, issus des tests catalytiques sur le RSV de type Safaniya 311

INTRODUCTION GÉNÉRALE

En 2006, la consommation mondiale en pétrole brut et combustibles liquides était de 85 millions de barils/jour et ce chiffre devrait passer à 107 millions de barils/jour en 2030 [1]. L'importance du marché pétrolier et l'épuisement des réserves mondiales en pétrole léger (degré API supérieur à 31,1°) conduit à l'extraction des pétroles de plus en plus lourds. En 2006, la production mondiale de pétrole non conventionnel s'élevait à 3,1 millions de barils par jour et en 2030, cette production devrait atteindre 13,4 millions de barils par jour, ce qui compte pour plus de 12 % de la production totale pétrole dans le monde. Aujourd'hui les coupes lourdes du pétrole (degré API [2] oscillant entre 22,3° et 10°) et les coupes extra lourdes (degré API inférieur à 10°) représentent 15 % et 25 % respectivement de la réserve mondiale actuelle alors que les coupes conventionnelles ne représentent plus que 30 % [3]. Dans un contexte de demande croissante en produits pétroliers associée à une forte hausse du prix du pétrole, des solutions alternatives aux raffinages conventionnels doivent être trouvées.

Des procédés permettant de maximiser la production des coupes légères à partir des coupes lourdes existent déjà. Ces procédés sont de deux types : les procédés sans hydrogène tels que le craquage catalytique (FCC) ou les procédés d'hydrotraitement. Ces procédés permettent également de répondre aux normes environnementales par l'élimination des éléments indésirables tels que le soufre (hydrodésulfuration – HDS), l'azote (hydrodéazotation – HDN), l'oxygène (hydrodéoxygénation – HDO) et les métaux (hydrodémétallation – HDM). Les raffineurs devant satisfaire à des contraintes environnementales de plus en plus sévères, ces procédés se multiplient. De plus, les bruts plus lourds et plus riches en soufre et en métaux devant faire l'objet d'un traitement plus élaboré, les pétroliers se trouvent confrontés aux phénomènes de désactivation et de « consommation » des catalyseurs.

Devant ces contraintes, les raffineurs ont deux solutions pour respecter ces nouvelles normes :

- √ utiliser des procédés d'hydrotraitement innovants avec des catalyseurs ayant une plus longue durée de vie ou
- √ améliorer les performances de leurs procédés catalytiques par la modification des catalyseurs existants, notamment en développant de nouvelles phases actives.

Parmi les procédés existants, l'hydrodémétallation (HDM) est un procédé clé visant à éliminer les métaux, majoritairement le nickel et le vanadium, présents en quantités notables dans les charges de type résidus, et dans une moindre mesure, le fer et le titane. Les métaux, présents dans la charge, sont des poisons pour les catalyseurs utilisés lors de craquage catalytique, le procédé suivant l'hydrométallation, car une partie des métaux (Ni et V notamment) se dépose sur la surface du

[1] Rapport EIA : International Energy Outlook 2009, *Chapter 2: Liquid Fuels*
[2] API : American Petroleum Institute ; www.api.org
[3] Schlumberger ™, www.heavyoilinfo.com

catalyseur entraînant un blocage des sites actifs. On pourra également parler de catalyseurs d'hydroconversion des résidus qui permettent d'une part, l'extraction des métaux (HDM), mais aussi la conversion des asphaltènes, afin de transformer les résidus atmosphériques ou sous vide, en charges acceptables et la conversion d'une partie de la charge en distillats.

Les catalyseurs actuellement employés dans le domaine de l'hydrodémétallation sont de type « NiMo » supporté sur une alumine spécialement étudiée pour ce type de charge. Une partie des métaux présents dans la charge, se déposent alors à la surface du catalyseur. Les études effectuées sur des catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement usés ont conclu à la présence de sulfures de nickel et de vanadium. Par ailleurs, il a été montré que le vanadium déposé à la surface a un effet bénéfique sur l'activité en HDM de ces catalyseurs. Cependant le rôle exact du vanadium dans les réactions d'hydrodémétallation n'est pas clairement établi. En effet certaines études suggèrent que le vanadium remplacerait le nickel en tant que promoteur de la phase active constituée de cristallites de disulfure de Mo promues par le Ni alors que d'autres études proposent que les sulfures de vanadium puissent avoir une activité intrinsèque.

Cette thèse s'inscrit donc dans le domaine de l'hydrodémétallation avec pour objectif l'étude de l'influence du vanadium sur l'activité catalytique, la présence de vanadium pouvant ainsi conduire à l'obtention de nouvelles phases sulfures potentiellement plus actives dans les réactions d'HDM des résidus. La voie choisie pour mener cette étude est la préparation de catalyseurs modèles à partir de nouvelles solutions d'imprégnation permettant de favoriser l'interaction Mo-V et la dispersion de la phase active. Différentes voies de synthèse ont été envisagées :

i) à partir d'hétéropolyanions combinant au sein d'une même structure ces deux éléments,

ii) à partir de la dissolution directe des oxydes de molybdène et de vanadium.

Dans cette étude nous examinerons en particulier l'influence des différentes étapes de la préparation des catalyseurs sur les propriétés catalytiques en suivant d'une part la formation des précurseurs oxydes et en étudiant d'autre part la phase active obtenue.

Le Chapitre I est une synthèse de la littérature se rapportant à l'hydrotraitement des résidus avec une description des charges et des procédés mis en œuvre industriellement. D'autre part, les différentes voies d'introduction du vanadium, pour la préparation de catalyseurs modèles, au travers d'hétéropolyanions (HPA) associant le molybdène et le vanadium, sont résumées dans ce chapitre.

L'ensemble des méthodes expérimentales utilisées pour la préparation des catalyseurs modèles ainsi que les techniques de caractérisation associées sont regroupées dans le Chapitre II. Les tests catalytiques mis en ouvre pour évaluer les performances des catalyseurs sont également décrits.

Le Chapitre III rassemble les résultats obtenus lors de la préparation des précurseurs oxydes. Tout d'abord les résultats de caractérisation des espèces présentes en solution sont présentés. L'évolution de ces entités après imprégnation aux étapes de séchage et de calcination a ensuite été suivie. Les catalyseurs étudiés associent d'une part le molybdène et le vanadium et d'autre part le nickel, le molybdène et le vanadium.

La genèse de la phase active est détaillée dans le chapitre IV. Ce chapitre est consacré à l'identification des espèces de surfaces ainsi qu'à la détermination de leur nature. Les catalyseurs « Mo(P)V » sont caractérisés dans un premier temps, puis ce sont les catalyseurs « NiMo(P)V » qui sont examinés. Dans une dernière partie, l'influence de l'étape de calcination sur la sulfuration est aussi examinée.

Le chapitre V rassemble les résultats de tests catalytiques sur molécule modèle ou sur charge réelle de type résidu sous vide (RSV) dans le but de mettre en évidence l'intérêt catalytique des catalyseurs contenant du molybdène et du vanadium. Les propriétés catalytiques des solides préparés durant ce travail de thèse sont comparées à celles de catalyseurs de référence « MoP » et « NiMoP » généralement utilisés sur les charges de type résidu.

La conclusion générale permettra de dresser le bilan sur les travaux effectués durant ce travail de thèse et de proposer des perspectives.

CHAPITRE I :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction 9

I.2 Généralités sur l'hydrotraitement 9

I.2.1 Catalyseurs d'hydrotraitement 10

I.2.2 Hydrotraitement des résidus 12

I.2.2.a Origines et natures des métaux présents dans les résidus 13

I.2.2.b Procédés industriels appliqués aux résidus 16

I.2.2.c Mécanisme de conversion des asphaltènes 18

I.2.2.d Les catalyseurs d'hydrodémétallation (HDM) 20

I.3 Influence des métaux de la charge sur l'activité catalytique 22

I.3.1 Origine de la désactivation des catalyseurs par les métaux 23

I.3.2 Dépôt de vanadium à la surface des catalyseurs 24

I.3.2.a Caractérisation de catalyseurs usés 24

I.3.2.b Impact du dépôt de V sur l'activité catalytique des catalyseurs d'hydrodémétallation/d'hydrodésulfuration 26

I.4 Synthèse de nouveaux catalyseurs d'HDM à base de vanadium 29

I.4.1 Chimie du vanadium 29

I.4.2 La sulfurabilité du vanadium 31

I.4.3 Hétéropolyanions (HPA) à base de Mo et V 32

I.4.3.a Généralités 32

I.4.3.a.i Structure de Keggin 33

I.4.3.a.ii Structure de Keggin réduite 33

I.4.3.a.iii Structure de Keggin lacunaires 34

I.4.3.a.iv Structure de Keggin mixte ou substituée 35

I.4.3.a.v Structure de Lindqvist 36

I.4.3.b Méthodes de synthèses d'hétéropolyanions (HPA) 36

I.4.3.b.i Hétéropolyanions «MoPV» de type Keggin 37

I.4.3.b.ii Hétéropolyanions de Keggin en solution : diagramme de spéciation 39

I.4.3.b.iii Synthèses d'hétéropolyanions «MoV» 40

I.4.3.b.iv Hétéropolyanions «MoV» de type Lindqvist 42

I.4.3.b.v Bilan sur les synthèses d'hétéropolyanions (HPA) 42

I.5 Conclusions et objectifs de la thèse 44

I.5.1 Synthèse de la littérature sur le dépôt métallique 44

I.5.2 Objectifs 44

I.6 Références Bibliographique 46

I.1 Introduction

L'objet de cette étude bibliographique est centré sur l'étude des nouvelles phases actives pour l'hydrotraitement des fractions lourdes des coupes pétrolières. Nous nous consacrerons dans un premier temps à l'hydrotraitement des résidus et ses généralités. La synthèse des résultats existants concernant l'influence des dépôts métalliques (nickel et vanadium) sur l'activité catalytique des catalyseurs servira de base pour la suite du travail sur la mise au point de nouvelles phases actives pour l'HDT de résidus. Enfin, une attention particulière sera portée aux solutions de synthèse de nouvelles phases actives à base de molybdène et de vanadium et notamment sur les préparations à partir de solutions à base d'hétéropolyanions.

I.2 Généralités sur l'hydrotraitement

Le brut pétrolier extrait, qui est un mélange complexe de nombreux constituants hydrocarbonés, doit d'abord être traité avant d'être utilisé. Il subit différentes étapes de séparation, transformation et traitement qui conduisent à la production de carburants et de bases pour la pétrochimie. Le schéma d'une raffinerie est présenté en Annexe A1. Ces procédés, regroupant notamment les unités de distillation et d'élimination d'hétéroéléments (S, métaux…) par hydrotraitement, constituent le raffinage du pétrole brut et permettent de produire différentes coupes pétrolières (gaz, essence, kérosène, gazole, résidu atmosphérique et sous vide) répondant aux normes environnementales.

L'hydrotraitement catalytique a été développé dans les années 30 à partir de procédés de craquage et d'hydrogénation. Les procédés d'hydrotraitement ont pour objectifs de valoriser les coupes pétrolières, légères ou lourdes, et d'améliorer la qualité des carburants tout en respectant les spécifications environnementales en vigueur, de plus en plus sévères. L'hydrotraitement regroupe les étapes d'hydrogénation des molécules insaturées et d'hydrogénolyse des composés soufrés (hydrodésulfuration), azotés (hydrodéazotation) et des composés contenant des métaux (hydrodémétallation), permettant d'éliminer les impuretés présentes dans les charges pétrolières. Les conditions opératoires sont, typiquement, pour les coupes légères, une pression comprise entre 20 à 60 Bar et une température comprise entre 200 à 350°C, et pour les coupes les plus lourdes, une pression comprise entre 150 et 200 Bar et une température de 400°C (pour des procédés en lit fixe). Ces réactions ont lieu en présence d'un catalyseur solide dont les caractéristiques physico-chimiques, c'est-à-dire la porosité du support et la nature des phases actives utilisées, dépendent de la charge à traiter et de la réaction que l'on cherche sélectivement à réaliser.

I.2.1 Catalyseurs d'hydrotraitement

Les catalyseurs industriels d'hydrotraitement sont des sulfures de métaux de transition du groupe VIB (généralement Mo ou W) promus par un élément du groupe VIIIB (préférentiellement Ni ou Co) déposés sur un support de grande surface spécifique (100 < SBET < 300 m²/g) tel que l'alumine-γ (ou encore les alumines δ et θ) [1]. Le catalyseur oxyde est obtenu après imprégnation à sec d'une solution contenant les précurseurs de la phase active. Le volume de solution est égal au volume poreux du support alumine. L'étape de maturation permet ensuite une diffusion des précurseurs de la solution dans l'ensemble des pores du support. Elle est habituellement réalisée sous atmosphère humide. Les solides obtenus sont ensuite séchés afin d'éliminer les solvants puis calcinés pour décomposer les sels afin d'obtenir la phase d'oxyde métallique.

La phase active est finalement obtenue par sulfuration en milieu réducteur de la phase oxyde, à base de molybdène [2,3].La procédure d'activation ainsi que la nature de l'agent sulfurant ont une influence importante sur la structure et la morphologie des catalyseurs d'hydrotraitement et donc sur leur activité [4]. Au laboratoire tout comme dans le milieu industriel, la sulfuration peut-être réalisée de manière ex-situ [5] ou encore in-situ. La sulfuration au laboratoire se fait généralement en phase gaz par un mélange H_2S/ H_2 alors que la sulfuration industrielle est quant à elle couramment effectuée en phase liquide par les composés soufrés contenus dans la charge sans dopage de celle-ci [6] ou encore avec dopage de la charge par des agents organosoufrés, par exemple, du diméthyldisulfure [7].

Dans le cas des catalyseurs non-promus, la phase active présente une structure lamellaire de feuillets hexagonaux de sulfure de molybdène (MoS_2) liés entre eux par des liaisons de Van der Waals. Chaque particule de MoS_2 est composée d'une couche d'atomes de molybdène intercalée entre deux couches d'atomes de soufre. Le molybdène est situé au centre d'un prisme trigonal formé par les anions sulfures. Les particules ont une taille moyenne comprise entre 20 et 40 Å (sur alumine) et présentent un empilement de 1 à 5 feuillets [8,9] mais ces caractéristiques dépendent des conditions de sulfuration [10].

La localisation du promoteur dans le cas de ces catalyseurs promus a donné lieu à des développements de nombreux modèles afin d'expliquer la particularité du site promu [11-18]. L'intercalation du promoteur entre les feuillets de MoS_2 est proposée très tôt par Voorhoeve et Stuiver [11,19]. D'autre part Kasztelan et al [14] ont, très tôt, proposé un modèle de la phase active qui serait constitué de nanocristallites de sulfure de molybdène (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les feuillets ont une forme hexagonale et, en présence du promoteur, la structure est modifiée. Le promoteur s'incorporerait dans les lacunes en soufre ou CUS (Coordinatively Unsaturated Sites) créées autour des atomes de molybdène et se mettrait «en décoration» des feuillets.

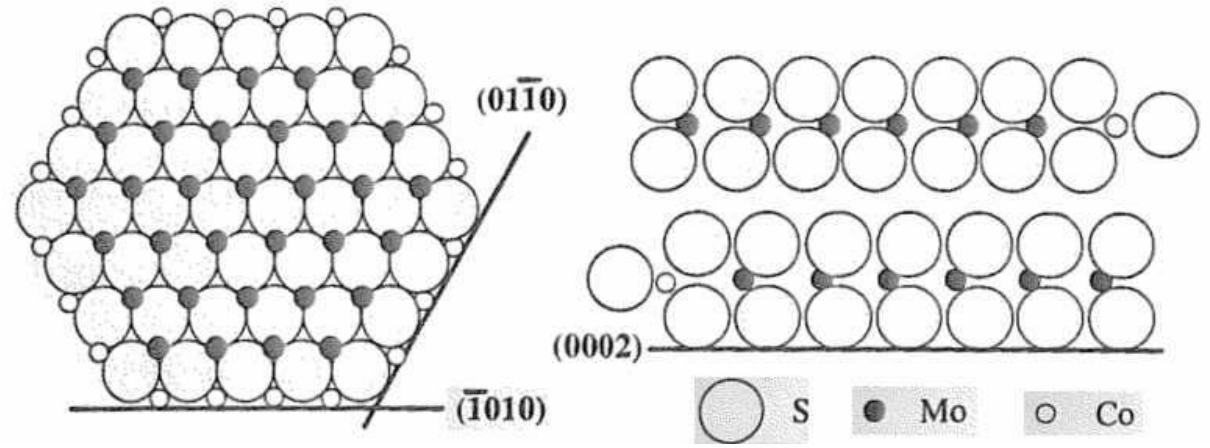


Figure I.2-1: Modèle géométrique des feuillets de MoS_2 promus par le cobalt par Kasztelan [14]

De nombreuses années plus tard, Da Silva [8] a montré que les particules présentent deux types de bords, les bords soufrés (notés bord-S) et les bords métalliques (notés bord-Mo), comme représenté sur la Figure I.2-2, et dont les stabilités respectives dictent la morphologie des particules. Le modèle de la phase mixte «CoMoS» développé par Topsøe [20] (Figure I.2-2), où le cobalt (ou le nickel) est «en décoration» des feuillets de MoS_2, est généralement préféré pour expliquer l'effet promoteur du cobalt (ou du nickel) sur l'activité catalytique de MoS_2. Lors de la sulfuration, ce sont les atomes de Co (ou de nickel) situés dans les sites octaédriques de la surface de l'alumine qui migrent sur les bords des cristallites de MoS_2 [21], créant ainsi des sites mixtes «CoMoS» jusqu'à dix fois plus actifs que les sites non promus [22], dont le nombre augmente avec la teneur en promoteur jusqu'à un optimum d'activité obtenu pour un rapport promoteur/(promoteur + molybdène) compris entre 0,23 et 0,33.

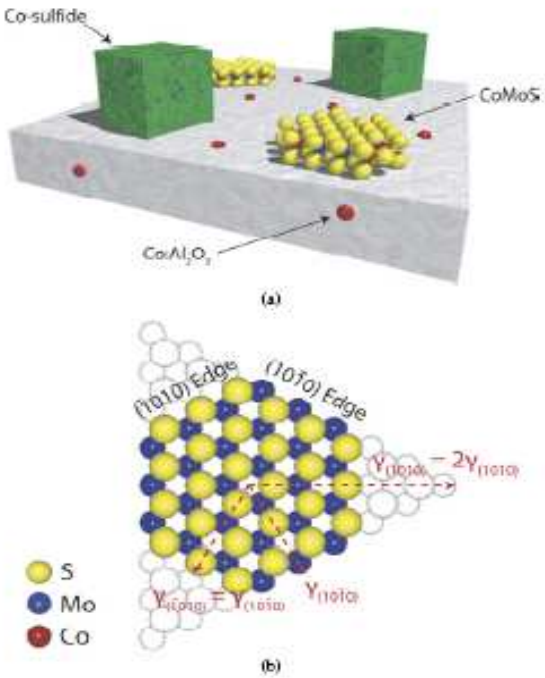


Figure I.2-2 : Modèle récapitulatif des différentes phases présentes dans un catalyseur« CoMoS » (a) modèle « MoS_2 » dans le plan (0001) (b) selon Topsøe et al [23]

Bien que la nature même des sites actifs soit encore discutée, il est bien établi que l'activité se développe au niveau des lacunes en soufre (CUS) [14]. Ces sites, déficitaires en électrons (sites acides de Lewis), interagissent avec des composés donneurs d'électrons. Compte tenu de leur déficience en électrons, ces lacunes sont alors capables d'adsorber des molécules donneuses d'électrons comme les composés soufrés, azotés et les hydrocarbures aromatiques. Ces molécules ainsi adsorbées peuvent subir des réactions d'hydrogénation par addition d'hydrogène «activé» sous forme d'hydrures ($MoH^{-\delta}$) et de protons ($SH^{+\delta}$) et/ou d'hydrogénolyse (via des mécanismes d'élimination de type E_2 [24]). Ces espèces sont issues de la dissociation hétérolytique de l'hydrogène moléculaire sur des paires de sites Mo et soufre S [25,26]. Ces réactions peuvent, notamment, conduire à l'augmentation du rapport H/C des produits. D'autre part, Prins et al [27] ont montré à partir du thiophène que l'atome de soufre de la molécule à désulfurer jouait un rôle prépondérant vis à vis de ces mécanismes. En effet, la formation d'une liaison métal-soufre, entre l'atome de molybdène et l'atome de soufre de la molécule à désulfurer, implique une interaction électronique. Dans la lignée de ces travaux, Toulhoat et Raybaud [28,29] ont montré que la rétrodonation d'électrons d du métal vers l'orbitale anti-liante (π^*) du thiophène affaiblit une liaison C-S du cycle thiophénique et aboutit à sa rupture. L'apport de densité électronique du promoteur vers le métal promu, permet d'expliquer l'origine électronique de la promotion.

L'hydrogénation constitue dans certains cas l'étape préliminaire à l'hydrogénolyse des liaisons C-N, C-S, N-métal qui conduit ensuite à l'élimination des impuretés telles que N, S ou Ni et V (voie hydrogénante). Elle contribue aussi à limiter les réactions de craquage secondaires et de polycondensation des radicaux (ce qui permet de diminuer le taux de coke formé). Les réactions d'hydrogénation sont donc indispensables pour les réactions d'HDM et HDN, elles favorisent les réactions d'HDS et d'ouverture de cycles et permettent de contrôler la sélectivité des réactions de craquage.

I.2.2 Hydrotraitement des résidus

Le pétrole brut est d'abord traité dans une unité de distillation atmosphérique qui le sépare en différentes coupes. Ces coupes sont classées selon leurs points d'ébullition [30] : gaz, essences légère et lourde, gazole et résidu atmosphérique (RA), comme reportées sur le Schéma I.2-1. Le RA peut être traité dans une deuxième colonne de distillation sous-vide pour donner une coupe distillat sous vide (DSV, coupe 520 °C^-) et une coupe résidu sous vide (RSV, 520 °C^+). Les charges susceptibles d'être traitées dans les unités d'hydrotraitement et d'hydroconversion sont le résidu atmosphérique (RA), le distillat sous vide (DSV) ou «Vacuum gasoil» (VGO), le résidu sous vide (RSV) et le résidu sous vide désasphalté aussi appelé le «Deasphalted Oil» (DAO).

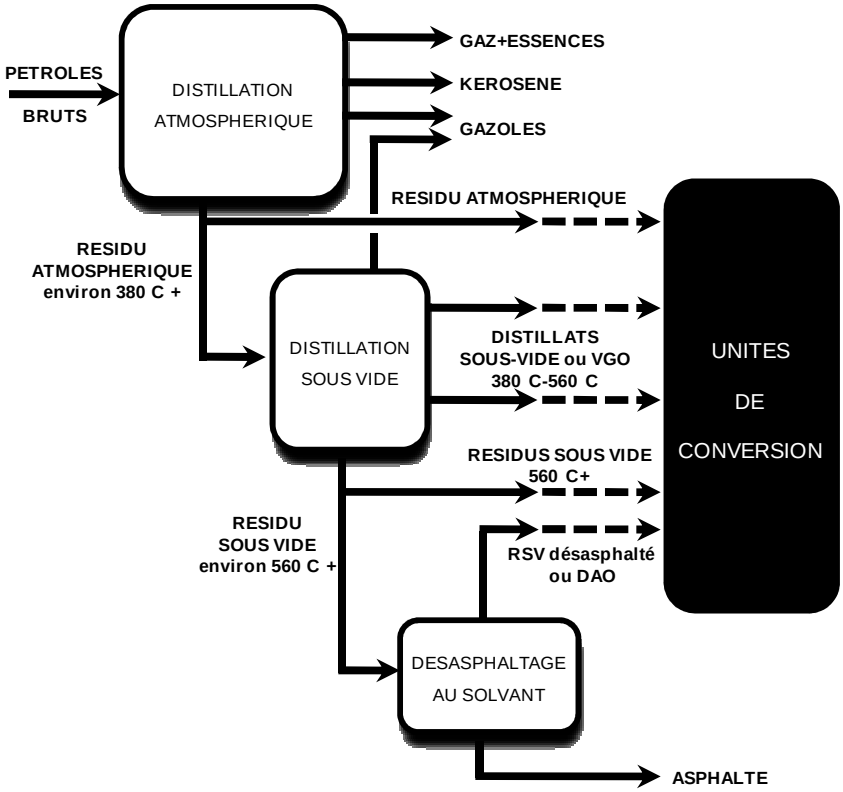


Schéma I.2-1 : Schéma simplifié sur l'origine des principales coupes lourdes en raffinerie [30]

I.2.2.a Origines et natures des métaux présents dans les résidus

Les résidus issus de la distillation des bruts sont des fractions pétrolières lourdes de haut point d'ébullition (>350 °C), enrichies en métaux et en composés de haut poids moléculaire tels que les résines et les asphaltènes [31]. Tissot et Welte [32] ont établi qu'une fraction importante des métaux détectés dans le pétrole, tels que le vanadium et le nickel, est complexée dans des structures organométalliques de type porphyrines (Figure I.2-3) : étioporphyrine (EtioP), déoxophyloérithroétioporphyrine (DPEP) ou rhodoporphyrine (RhodoP) entre autres. Des composés métalloporphyriniques sont présents dans les résines ainsi que dans les asphaltènes. La présence de métalloporphyrine dans des matériaux fossiles a été découverte par Treibs dès 1936 [33,34].

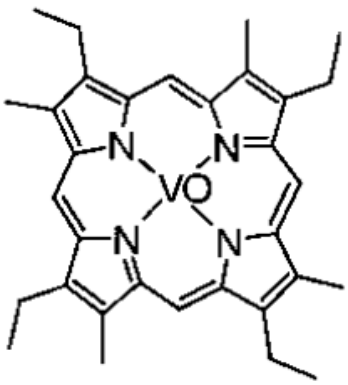


Figure I.2-3 : Structure de l'étioporphyrine de vanadyle VO-EP [35]

Les teneurs respectives en nickel et en vanadium peuvent atteindre 100 et 1200 ppm pour les bruts très chargés. Dans les charges pétrolières, ces métaux existent sous différentes formes mais principalement sous celles de composés organométalliques de type porphyrine associés aux asphaltènes. Les métaux présents dans les coupes lourdes peuvent être séparés en deux fractions différentes : les asphaltènes et les résines. Les molécules constituant les résidus sont difficiles à caractériser par leur taille moléculaire mais elles peuvent être classées selon des critères de polarité. On peut alors distinguer quatre familles de polarité croissante:

- Les saturés : famille apolaire composée d'hydrocarbures saturés de type normal et iso paraffines ainsi que des cycles naphténiques.

- Les aromatiques : famille formée de molécules contenant jusque 5 ou 6 cycles aromatiques (condensés ou non) et pouvant être alkylés. Une partie des composés aromatiques soufrés est également contenue dans cette famille. Aucun métal ou hétéroéléments autres que le soufre (N, O) n'est par contre présent.

- Les résines : cette famille affiche une polarité intermédiaire entre celle des aromatiques et des asphaltènes. Elle contient des structures aromatiques (polycondensées ou non), dont le nombre de cycles est supérieur à 6, ainsi qu'une grande partie des métaux (Ni, V) et des hétéroatomes (S, N, O).

- Les asphaltènes : ils constituent la fraction la plus polaire d'un produit pétrolier. Ils sont par définition insolubles dans une normale paraffine n-Cx (avec $3<x<12$) mais solubles dans le toluène. Si l'anti solvant n-heptane est utilisé, on parlera alors d'asphaltènes nC_7.

La constitution des charges dépend aussi de leur origine géographique, comme présentée ci-dessous sur le Tableau I.2-1. Les bruts diffèrent selon l'origine de la matière organique et les conditions de vieillissement. Les résidus contiennent des molécules complexes et hétérogènes de part leurs différences de tailles, de polarité et de structure. Ils sont constitués d'hétéroéléments O, N, S, Ni et V dont les teneurs varient selon l'origine de la charge. L'homogénéité du mélange total est assurée par des interactions polaires entre les asphaltènes et les résines, comme reportés sur la Figure I.2-4.

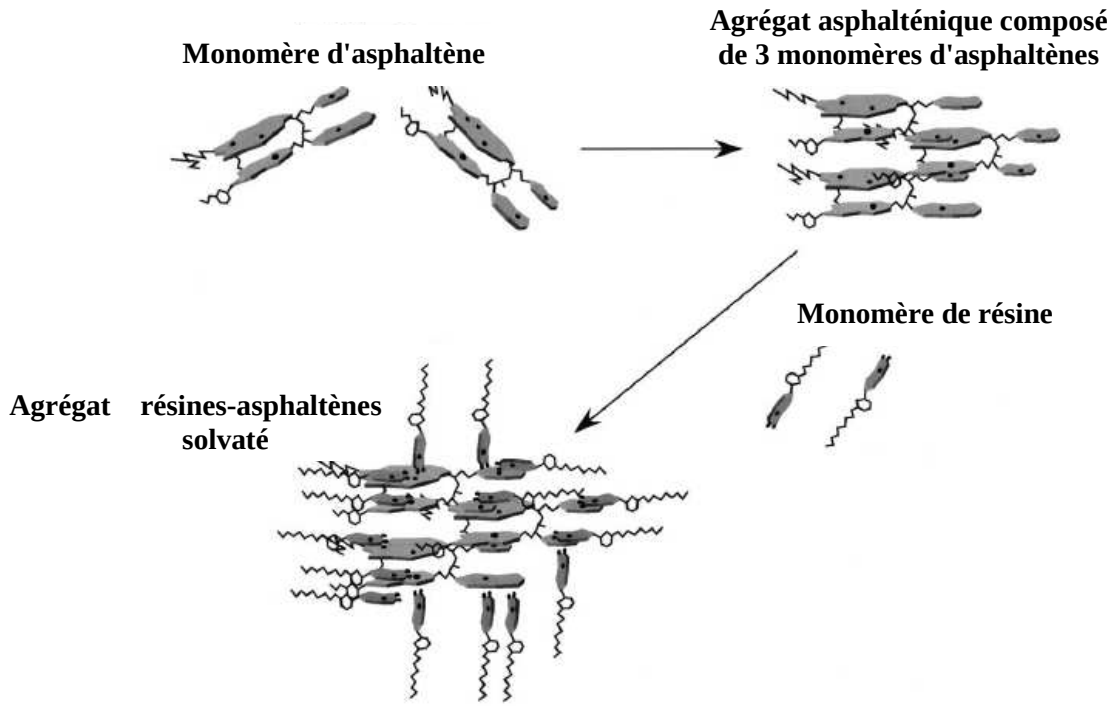


Figure I.2-4 : Illustration du modèle "archipel" de différents types d'asphaltènes [36]

Un critère de qualité essentiel est la teneur en soufre qui peut varier de 0,04% à 6% pour les bruts les plus riches en soufre. A partir du tableau présenté ci-dessus, nous pouvons constater que la plupart des bruts, excepté les bruts de La Mer du Nord, ont une forte teneur en soufre (> 0,4 % poids en soufre) en particulier ceux de l'Amérique du Nord.

Afin de comprendre l'environnement chimique des métalloporphyrines, il est indispensable d'étudier les caractéristiques de ces composés. Une porphyrine est un hétérocycle constitué de quatre sous-unités de type pyrrole jointes sur les carbones «alpha» par quatre ponts méthine. Les métalloporphyrines sont des dérivés des porphyrines dans lesquelles l'atome métallique remplace les deux hydrogènes centraux du ligand. Leur stabilité est fonction de la position de l'atome métallique central par rapport au plan de la molécule : le nickel se trouve dans le plan et le vanadium (sous forme d'un groupement vanadyle VO^{2+}) est placé au-dessus. L'élimination des métaux contenus dans les métalloporphyrines est obtenue par une première hydrogénation d'une double liaison de la macromolécule puis décomposition de la molécule de porphyrine [37,38].

Tableau I.2-1: Compositions et propriétés physiques de charges lourdes [31]

Pétrole brut	Densité (°API)	Ni+V (ppm poids)	S (% poids)	C résidu (% poids)	Rendement des résidus (% volume de brut) pour les résidus atmosphériques, 350°C+	Rendement des résidus (% volume de brut) pour les résidus sous vides, 565°C+
Mer du Nord, Ekofisk	20,9	6	0,4	4,3	25,2	13,2
Arabe, Safaniya	13,0	125	4,3	12,8	53,8	23,2
Iran	-	197	2,6	9,9	46,7	-
Kuwait	15,0	475	4,1	11,0	45,9	21,8
Alaska du nord	14,9	71	1,8	9,2	51,5	21,4
Canada Athabasca	5,8	374	5,4	15,3	85,3	51,4
Canada, Cold Lake	6,8	333	5,0	15,1	83,7	44,8
Californie, Hondo	7,5	489	5,8	12,0	67,2	44,3
Mexique, Maya	7,9	620	4,7	15,3	56,4	31,2
Venuzuela, Bachaquero	9,4	509	3,0	14,1	70,2	38,0

I.2.2.b Procédés industriels appliqués aux résidus

Il existe deux types de technologies utilisées pour l'hydrotraitement des résidus : la technologie à lit mobile (circulant ou bouillonnant) et la technologie à lit fixe. La première qui permet de travailler à haute température (410 à 440 °C) sans formation prohibitive de coke offre la possibilité de traiter des charges plus lourdes (résidus sous vide fortement chargés en métaux) avec un objectif de conversion de la fraction résidu sous vide (du 565 °C^+ en 565 °C^-) pouvant aller de 40 à 80 % (on parle alors de procédés d'hydroconversion des résidus). La seconde technologie en lit fixe, qui est opérée à plus basse température (entre 370 et 400 °C), traite des charges résidus plus légères (résidus atmosphériques (RA), résidus sous vide «conventionnels» seuls ou en mélange avec du RA) sans objectif de conversion, mais permet de réaliser un hydrotraitement poussé de la charge sans perte de rendement, conduisant à la production de fuels lourds ou de charge pour le RFCC (craquage catalytique des résidus). Les niveaux de température de mise en œuvre en lit fixe impliquent que la

conversion de la fraction résidu sous vide (essentiellement d'origine thermique) ne varie que de 10 à 20 % (entre 370 et 400 °C). Cette thèse s'inscrit dans le contexte de l'hydrotraitement des résidus par le procédé en lit fixe.

Dans les unités d'hydrotraitement des résidus, on utilise généralement une combinaison de deux catalyseurs (ou plus) placés en série dans les réacteurs [39]. Ces différents types de catalyseurs ont des rôles spécifiques qui les rendent complémentaires :

- la première famille consiste en des catalyseurs à diamètres de pore plutôt ouverts et assure essentiellement le craquage et l'hydrogénation des asphaltènes C_7 et l'hydrodémétallation (HDM) de la charge afin de protéger les catalyseurs d'HDS. Ces catalyseurs, typiquement de formulation NiMo, fonctionnent à des températures comprises entre 370 et 400°C. Dans les procédés à lit fixe, les catalyseurs sont souvent précédés d'un lit de garde qui permet de retenir les impuretés de la charge, telles que le fer;
- une deuxième famille est constituée d'un ou de plusieurs catalyseurs ayant des pores plus refermés. Ils sont généralement de type CoMo et sont utilisés pour les réactions de raffinage profond : hydrodésulfuration (HDS), hydrodéazotation (HDN) et hydrogénation des promoteurs de Carbone ConRadson (HDCCR) ;
- et entre ces deux familles, il est également possible de trouver des catalyseurs intermédiaires (HDM/HDS) permettant de finir la démétallation et de commencer l'hydroraffinage.

La Figure I.2-5 présente un schéma récapitulatif du procédé HYVAHL développé par l'IFP et licencié par la société Axens. Ce procédé présente en outre la particularité d'un système de réacteurs d'HDM permutables qui permet de mieux contrôler les pertes de charge liées au dépôt d'impuretés solides et à l'accumulation de coke dans cette section ainsi que de mieux protéger les catalyseurs d'HDS en aval (la teneur en contaminant en sortie de la section HDM demeurant faible et constante). En effet, lorsque la perte de charge et/ou l'activité du premier réacteur devient rédhibitoire, celui-ci peut être déconnecté et la charge passe alors directement dans le second réacteur pendant que le lit catalytique du premier réacteur est renouvelé avec du catalyseur frais. Il en est de même ensuite pour le second réacteur lorsque celui-ci subi à son tour les même problèmes.

Les unités d'hydrotraitement en lit fixe sont aujourd'hui opérées sur des cycles de 11 mois mais elles ne permettent pas de produire des fuels à ultra basse teneur en soufre pendant la totalité du cycle. Il est donc nécessaire d'améliorer les catalyseurs pour maximiser les durées de cycle à basse teneur en soufre dans les unités d'hydrotraitement de résidus en lit fixe. Ceci est d'autant plus vrai que cela permettrait d'anticiper d'éventuelles modifications sur la législation en vigueur concernant les teneurs en soufre des fuels lourds. La suite de la bibliographie sera consacrée à une présentation des

principales caractéristiques des catalyseurs d'HDM. Puis, nous nous intéresserons à la désactivation des catalyseurs et aux dépôts de métaux lors des réactions d'hydrotraitement.

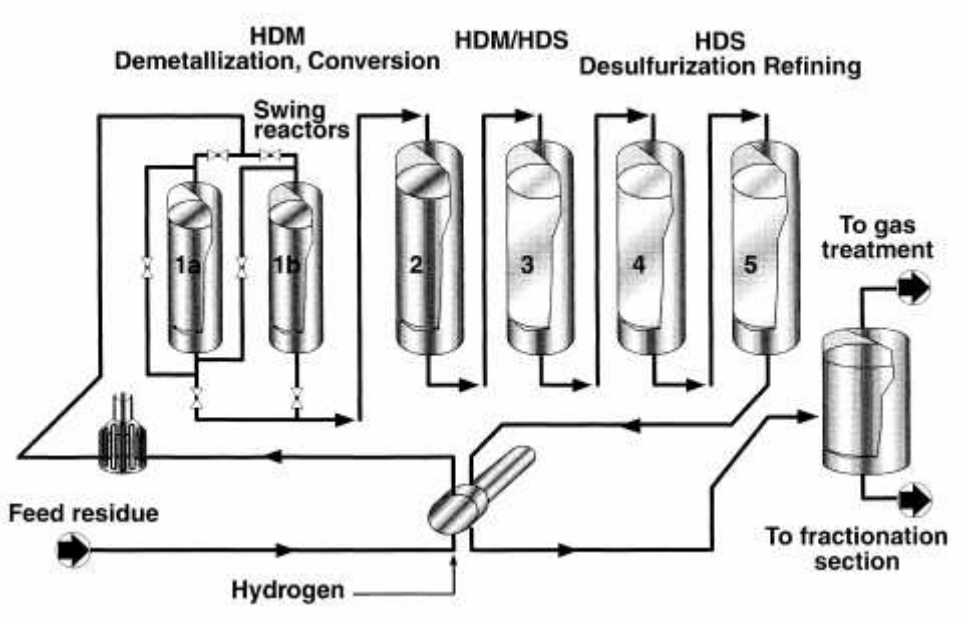


Figure I.2-5 : Procédé d'hydrotraitement en lit fixe – IFP, HYVAHL [40]

I.2.2.c Mécanisme de conversion des asphaltènes

La compréhension des réactions d'hydrodémétallation passe par la connaissance des mécanismes de transformation des asphaltènes. Dans les conditions d'hydroconversion (T > 410 °C, 40 à 80 % de conversion), la conversion des asphaltènes et des résines se fait principalement par la voie thermique, donnant lieu à des radicaux libres. Les radicaux formés continuent à participer aux réactions de conversion en initiant leur propre craquage, en activant les substrats voisins, en réagissant entre eux pour donner des asphaltènes de poids moléculaire plus élevé comme illustrés dans le schéma ci-dessous :

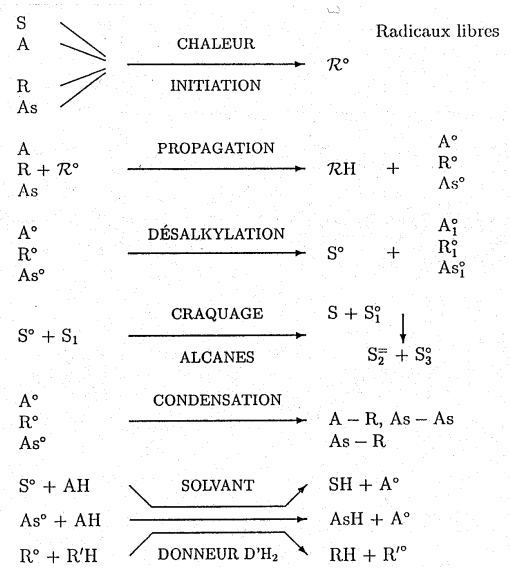


Figure I.2-6 : Mécanisme des réactions possibles lors de l'hydroconversion des résidus [41]

Janssens et al [42] ont proposé par la suite un mécanisme d'hydrodémétallation des porphyrines engageant des étapes successives d'hydrogénation, d'ouverture de cycle puis d'élimination des métaux et de désagrégation de ces molécules (Figure I.2-7).

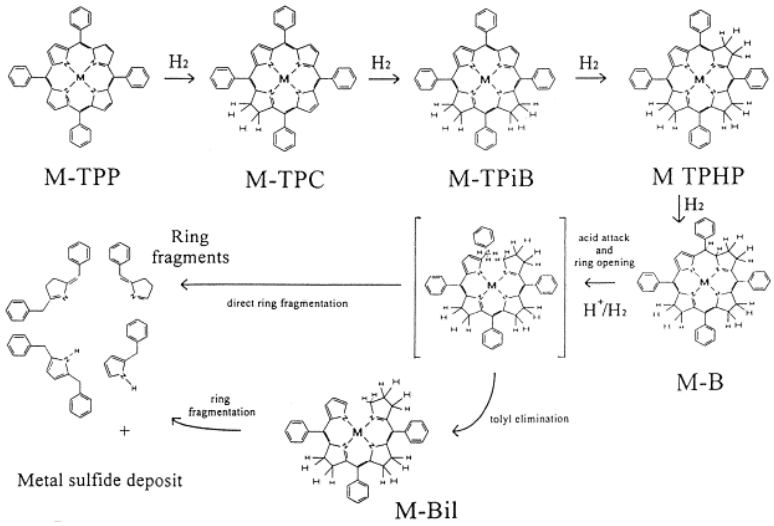


Figure I.2-7 : Mécanisme de la réaction d'HDM du vanadyl-tétraphenylporphyrine (M-TPP) sous conditions industrielles [42]

D'autre part, Merdrignac et al [43] ont montré qu'une conversion plus élevée des asphaltènes en condition d'hydroconversion quand on augmente le temps de contact se traduit par une diminution du poids moléculaire moyen des asphaltènes. Cette évolution de la structure des asphaltènes est attribuée aux réactions de déalkylation. Après désagrégation, les asphaltènes sont convertis en résines à travers les voies d'hydrogénolyse et d'hydrogénation, comme reportés par Marques [44] dans son modèle cinétique (Figure I.2-8). Afin de favoriser ces réactions, les catalyseurs doivent avoir des fonctions très hydrogénantes. Malgré des conditions de haute conversion (jusqu'à 85%), il est noté que les

phénomènes de condensation des aromatiques ne se produisent pas. Ceci n'est pas expliqué mais l'utilisation d'un catalyseur suffisamment hydrogénant pourrait permettre d'hydrogéner les radicaux issus des réactions de déalkylation avant qu'ils ne se recondensent [45].

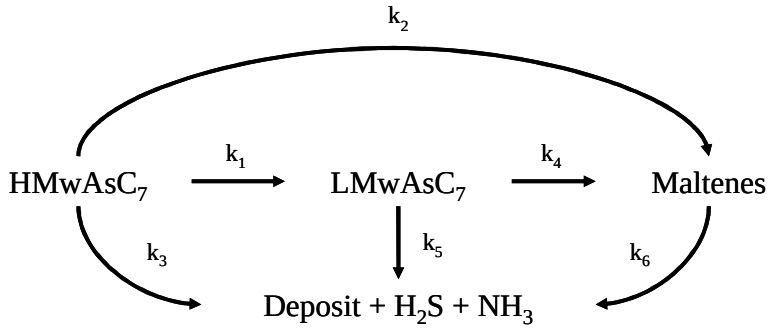


Figure I.2-8 : Modèle cinétique de conversion des asphaltènes [44]

I.2.2.d Les catalyseurs d'hydrodémétallation (HDM)

Les catalyseurs d'HDM sont nécessaires pour éliminer les métaux présents dans la charge. Ils peuvent se présenter sous différentes formes et tailles : extrudés cylindriques, multilobes ou billes. La phase active est dispersée sur un support de relativement faible surface spécifique (≈ 150 - 200 $m^2.g^{-1}$) présentant des propriétés texturales adaptées au traitement des huiles lourdes [46] avec les caractéristiques suivantes :

- Un volume poreux élevé afin que le catalyseur ait une grande capacité à capter le vanadium ou le nickel sans se désactiver.
- Une surface élevée dans le volume mésoporeux (Φ des pores = 100-500 Å) pour développer la surface active.
- Une macroporosité (Φ > 500 Å) pour faciliter l'accès des asphaltènes à la surface active.
- La mésoporosité doit être centrée sur une population de pores permettant de maximiser la surface active accessible aux asphaltènes.

Une porosité relativement ouverte (macroporosité) est nécessaire pour la diffusion des asphaltènes en minimisant les limitations diffusionnelles intragranulaires. Néanmoins, une porosité trop importante induit une faible surface spécifique et ainsi une dispersion dégradée de la phase active [47]. Outre la problématique liée aux propriétés mécaniques, il s'agit donc d'un compromis entre diamètre de pores et surface spécifique. La forte rétention en métaux que procure la présence de cette macroporosité permet aussi de prolonger la vie du catalyseur avant sa mort (conversion thermique uniquement). Plumail [48] a montré que la surface active conduisant au maximum d'activité HDA (hydrodéaromatisation) et

$HDAsC_7$ (hydrodéasphalténisation) et HDV (hydrodévanadatation) est obtenue pour un diamètre de pores compris entre 100 et 200 Å (Figure I.2-9).

Dans le cas des catalyseurs d'HDM, le support peut présenter deux types de distribution poreuse : la distribution bimodale et la distribution multimodale (Figure I.2-10). La distribution bimodale est caractérisée par la présence de deux familles de pores bien distinctes alors que la distribution multimodale est caractérisée par un continuum de pores entre les macropores et les mésopores. Les catalyseurs à porosité bimodale sont généralement plus actifs (plus de surface active) que ceux à porosité multimodale, mais présentent une moins bonne capacité de rétention en métaux malgré des volumes poreux comparables. Ces différences de rétention sont liées essentiellement à des différences de texture. La capacité de rétention en métaux des catalyseurs bimodaux n'excédent pas 60 à 80% poids Ni+V par rapport à la masse de catalyseur neuf contre des taux de rétention supérieurs à 100% pour les catalyseurs multimodaux.

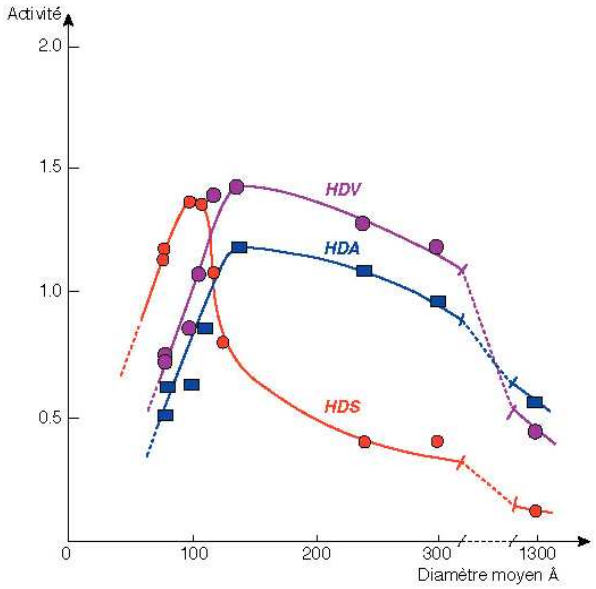


Figure I.2-9 : Effet du diamètre poreux moyen sur l'activité catalytique [48]

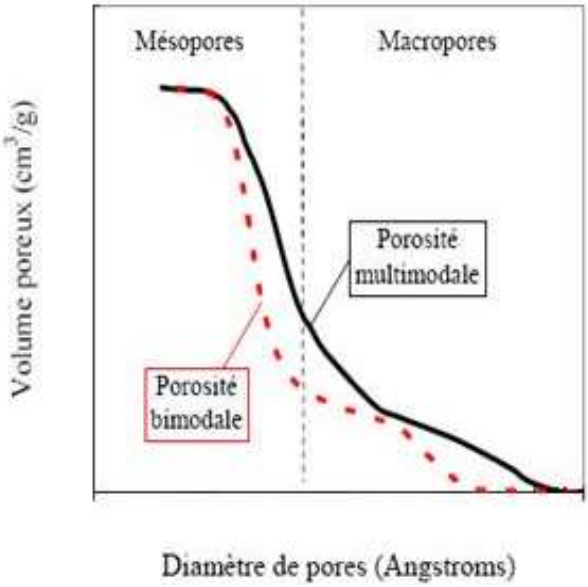


Figure I.2-10 : Distribution poreuse (par porosité au Hg) des catalyseurs d'HDM [40]

La répartition multimodale est caractérisée par une structure constituée d'une variété d'agglomérats juxtaposés et le diamètre moyen des mésopores se situe entre 100 et 1000 Å. La structure du réseau de macropores résulte de l'espace libre entre les agglomérats juxtaposés. Cette structure permet un dépôt homogène de métaux évitant ainsi les phénomènes de colmatage à l'entrée des pores. Ce type de support est caractérisé par une structure poreuse dite en « bogue de châtaigne » (Figure I.2-11) et elle est obtenue avec des agglomérats d'alumine préparés par déshydratation rapide de l'hydrargillite en autoclave [49]. Par ailleurs, les supports bimodaux peuvent être préparés par comalaxage d'une charge

d'alumine avec un liant qui peut être un gel d'alumine ou par extrusion à partir d'un gel d'alumine de type boehmite [50].

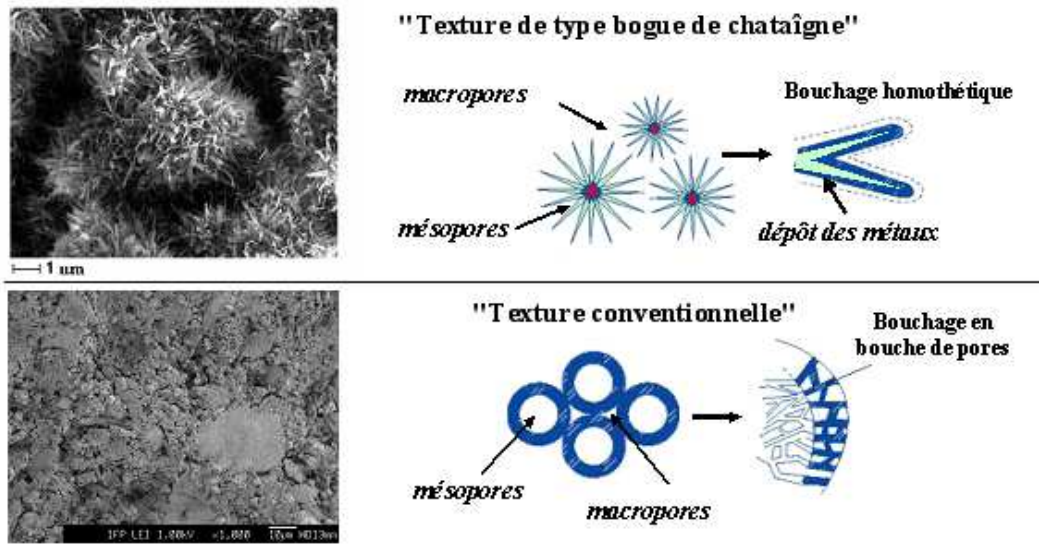


Figure I.2-11 : Différentes textures de catalyseurs HDM caractérisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et conséquences sur le colmatage - Repris et adapté de Toulhoat et al [51]

Pour les catalyseurs d'hydrotraitement de résidus, une bonne dispersion de la phase active initiale sur les catalyseurs supportés est essentielle pour avoir un nombre important de points d'ancrage afin de maximiser la rétention en métaux. La dispersion des métaux de la phase active se produit lors de la sulfuration d'un précurseur oxyde. Ce contrôle de la dispersion peut être réalisé lors de la genèse des précurseurs oxydes de la phase sulfure. La préparation du précurseur oxyde est donc une étape importante de la synthèse de ces catalyseurs, c'est la raison pour laquelle de nombreux auteurs se sont intéressés à la genèse des précurseurs oxydes [52-54]. Enfin, la phase active est ajustée en terme de formulation (NiMoS, CoMoS, NiCoMoS, MoS_2, ...) et de teneur en fonction des performances recherchées. Les formulations de type "NiMoS" sont généralement préférées pour maximiser l'activité hydrogénante initiale des catalyseurs d'HDM.

I.3 Influence des métaux de la charge sur l'activité catalytique

La durée de vie d'un catalyseur d'HDM ou d'HDS dépend non seulement des conditions opératoires utilisées mais aussi de la qualité des charges traitées. Dans ce paragraphe, nous exposerons les résultats de la littérature sur la nature et l'origine des dépôts métalliques ainsi que leurs effets sur l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement.

I.3.1 Origine de la désactivation des catalyseurs par les métaux

La désactivation d'un catalyseur est due principalement au dépôt de métaux et de coke à sa surface. De nombreuses études ont été effectuées sur les différents facteurs responsables de cette « désactivation » afin de développer des catalyseurs ayant une durée de vie plus longue [55-56-57]. Ces dépôts entraînent progressivement un blocage des sites actifs du catalyseur.

Dans un réacteur industriel, la masse globale du lit catalytique peut augmenter d'environ 100 à 150 % de son poids en raison du dépôt de métaux à la surface des catalyseurs [58]. De nombreuses études sur le processus de désactivation en hydroconversion des résidus dû aux dépôts de métaux ont été menées en utilisant des poisons tels que des composés à base de vanadium, de nickel ou en mélange. Tamm et al [59] proposent deux voies de désactivation des catalyseurs, toutes deux étant liées aux dépôts de métaux lors de l'hydrodémétallation des résidus : l'empoisonnement des sites actifs et l'obstruction de la porosité par accroissement des dépôts au cours du temps. Les quantités de vanadium et de nickel présentes dans les charges dépendent de l'origine du brut et peuvent varier de quelques ppm à quelques centaines de ppm (Tableau I.2-1). La caractérisation des catalyseurs usés par spectroscopie d'adsorption des rayons X [60,61], résonance paramagnétique électronique (RPE) [62] et spectroscopie Raman [63] a permis d'identifier la présence de porphyrines métalliques conduisant à des dépôts de métaux à la surface du catalyseur.

La désactivation du catalyseur par des dépôts métalliques a lieu simultanément à la désactivation due au dépôt de coke. La désactivation par le coke est prépondérante à haute température mais elle peut être minimisée en utilisant un support avec une acidité de surface contrôlée [26] et par l'utilisation d'une phase active initiale fortement hydrogénante. De nombreuses études ont été menées sur les causes de la désactivation des catalyseurs avec des interprétations très différentes.

Gualda et Kasztelan [64] montrent que les dépôts de carbone et de métaux contribuent, tous les deux, à la désactivation du catalyseur. Cependant, la désactivation due au dépôt de métaux serait prédominante en début de cycle. La présence d'une petite quantité de vanadium dans les pores pourrait avoir un effet inhibiteur beaucoup plus fort qu'une grande quantité de carbone.

Par contre, Furimsky et al [65] suggèrent un dépôt croissant de métaux presque linéaire avec le temps accompagné d'un dépôt rapide du coke durant les premières étapes du procédé jusqu'à atteindre un état stable. D'après ces auteurs, le dépôt de coke serait donc la cause initiale du blocage des sites actifs comme l'ont montré Marafi et Stanislaus [66]. Cependant, le taux de dépôt des métaux et du coke dépend de l'origine de la charge et il a tendance à augmenter avec des charges très lourdes (Tableau I.2-1).

Lors des dépôts de métaux, les cristallites de MoS_2 promues sont les points d'ancrage sur lesquels vont se déposer les métaux provenant de la charge. Si ce dépôt est rédhibitoire pour l'activité des catalyseurs d'HDS de résidus (Figure I.3-1), il fait partie intégrante du processus de captation des métaux sur les catalyseurs d'hydrodémétallation. La phase active est progressivement recouverte de métaux et ce dépôt donne lieu à la formation de phases à base de sulfure de nickel et vanadium supportées sur la phase sulfure initiale. Cette nouvelle phase demeure relativement active en hydrogénolyse et en hydrogénation pour assurer une démétallation jusqu'à la capacité maximale en rétention en métaux du support tout en évitant un cokage excessif [26].

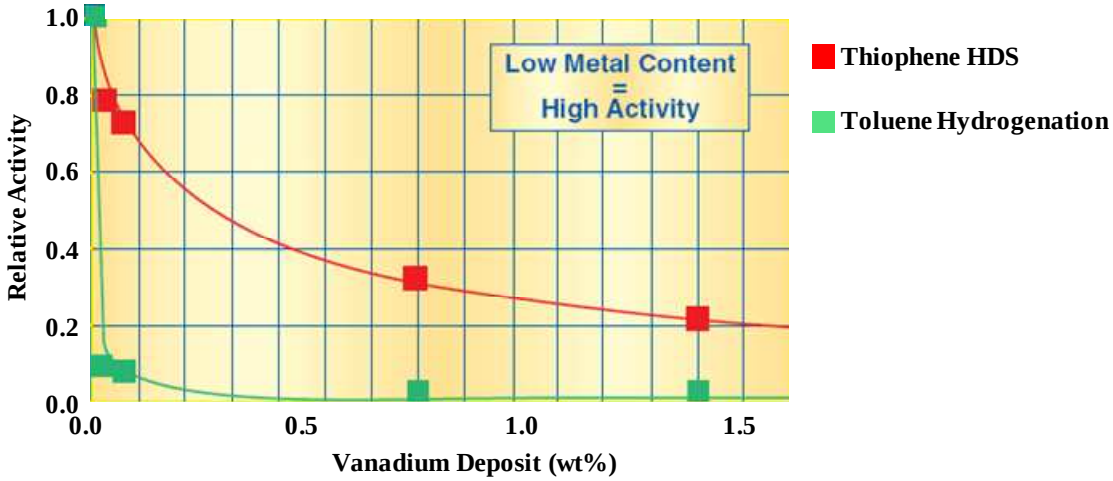


Figure I.3-1 : Performances sur molécules modèles en fonction de la quantité de vanadium déposée sur un catalyseur de type $NiMo/Al_2O_3$ lors de tests sur résidus atmosphériques [67]

I.3.2 Dépôt de vanadium à la surface des catalyseurs

Les études sur la caractérisation et le rôle catalytique des dépôts de sulfure de vanadium et de nickel sont nombreuses et les résultats et interprétations diffèrent selon les auteurs. Ainsi l'activité en hydrogénolyse et en hydrogénation, sur un catalyseur usé, a été reliée soit à la présence d'une phase sulfure à base de vanadium ou de nickel [68] ou soit à l'action promotrice du vanadium sur le sulfure de molybdène [69]. La mise en évidence du dépôt des métaux, plus particulièrement le vanadium, ainsi que l'activité intrinsèque de ces métaux seront présentés dans la suite.

I.3.2.a Caractérisation de catalyseurs usés

Une première étude bibliographique, restreinte aux catalyseurs usés provenant d'unités industrielles, a été effectuée afin d'identifier les différentes formes chimiques du vanadium à la surface d'un catalyseur usé.

Silbernagel [70] a caractérisé le dépôt de vanadium sur des catalyseurs « $CoMo/Al_2O_3$ » usés après hydroconversion sur charge réelle (T = 350°C et PH_2 = 26-167 Bar), à l'aide des techniques spectroscopiques RMN et de RPE. Trois espèces différentes de vanadium déposées sur le catalyseur usé ont été identifiées :

- Une espèce VO^{2+} dans un environnement sulfure et non porphyrinique pour des pétroles bruts à faibles teneurs en V. Cette espèce VO^{2+} est différente de l'espèce présente dans le pétrole brut.
- Une forme de vanadium diamagnétique, sulfure ou oxysulfure, qui peut aussi être décrite comme étant une phase « amorphe ».
- Une phase sulfure de stœchiométrie proche de V_2S_3 pour des pétroles bruts à teneurs élevées en vanadium.

Mocaer et al [71] qui ont réalisé une analyse RPE sur des catalyseurs « $NiMo/Al_2O_3$ », après hydrotraitement sur charge réelle sur un micropilote, ont aussi mis en évidence, comme Sibernagel [70], un vanadium V^{+IV} non porphyrinique formé au cours d'une phase intermédiaire de la réaction. Une espèce VO^{2+} de type porphyrinique en très faible quantité à la surface du catalyseur et un sulfure de vanadium V_xS_y pouvant être une espèce pseudo stœchiométrique V_5S_8 ont également été mises en évidence. La caractérisation a montré que la phase V_5S_8 présentait une répartition peu homogène en surface et se présentait sous forme de cristallites.

Fleisch et al [72] ont mis en évidence, par XPS, une phase sulfure de type V_3S_4 sur des catalyseurs de démétallation usés, utilisés sur une charge de type résidu sous vide. Takeuchi et al [73] ont observé par DRX, sur des catalyseurs d'HDS cette même phase. En utilisant des molécules modèles de type métalloporphyrine, Ware et Wei [74] ont également montré que le nickel et le vanadium inclus dans ces structures se déposaient sous forme de sulfures de vanadium, V_3S_4, et de nickel, Ni_3S_2.

Plus récemment, Marafi et Stanislaus [56] ont effectué une étude sur des catalyseurs d'HDM de type « $NiMo/Al_2O_„$ » qui ont été régénérés avant d'être mélangés avec de la boehmite et peptisés avec de l'acide nitrique. Les métaux présents (V, Mo et Ni) dans le catalyseur usé sont distribués sur le support alumine lors du malaxage. Ces auteurs ont suggéré la présence de nouvelles phases actives avec différentes combinaisons des métaux V, Ni et Mo.

Des phases sulfures différentes ont été identifiées selon les études. Les interprétations des phénomènes intervenants sont soumises à discussion car, souvent, les différences observées peuvent être attribuées à l'origine des charges et aux conditions opératoires (Tableau I.2-1).

Plus récemment, Callejas et al [38] ont caractérisé, par XPS et DRX (diffraction des rayons X), le dépôt de métaux sur un catalyseur d'HDM commercial de type « $NiMo/Al_2O_3$ », provenant d'unité

industrielle ayant traité une charge résidu de type Maya (Tableau I.2-1). Ils ont observé que le Ni et le V se matérialisent sous forme de phases cristallines de type $V_{5,45}S_8$, $V_{2,14}Fe_{0,75}S_4$ et V_2NiS_4.

L'étude bibliographique faite sur les catalyseurs usés du type « $Ni(Co)Mo/Al_2O_3$ » montre que la nature exacte des espèces à base de vanadium présentes à la surface du support n'est pas encore bien identifiée et que les interprétations restent soumises à discussion, cependant la présence ou la formation des entités VO^{2+} et V_xS_y est généralement revendiquée.

I.3.2.b Impact du dépôt de V sur l'activité catalytique des catalyseurs d'hydrodémétallation/d'hydrodésulfuration

De nombreuses hypothèses ont été émises depuis le début des années 1980 sur le rôle que pouvait avoir le vanadium, provenant de la charge, sur l'activité catalytique. Plumail [48] a montré que le support Al_2O_3 seul pouvait acquérir une certaine activité catalytique en HDM lors des dépôts de métaux, V et Ni, au cours de l'hydrotraitement d'un résidu Vénézuélien (Boscan) lorsque le temps de contact augmentait. Une forte conversion des asphaltènes avait aussi été observée lors de ces réactions. Il en a conclu que les sulfures de vanadium ou de nickel déposés lors des réactions d'hydrotraitement pouvaient eux-mêmes induire une activité non négligeable en hydrodémétallation.

Un peu plus tôt, Sie [75] avait suggéré que les métaux, Ni et V, déposés sous forme de sulfure pouvaient agir en tant que catalyseurs d'hydrodémétallation. Smith et Wei [76] ont aussi émis l'hypothèse que les dépôts de métaux, mis en évidence sur des catalyseurs « $CoMo/Al_2O_3$ » utilisés en HDT des résidus, pouvaient induire la formation d'une nouvelle phase, présentant une certaine activité catalytique en HDM.

Sasaki et al [77] ont rapporté une étude comparative faite sur les catalyseurs « NiV/Al_2O_3 » et « $CoMo/Al_2O_3$ » qui montre que le catalyseur « NiV/Al_2O_3 » peut avoir une activité comparable à un « $CoMo/Al_2O_3$ » pour la démétallation des résidus. Le nickel et le vanadium étant apportés par la charge, cela suggère que les métaux de la charge peuvent contribuer à l'activité catalytique.

Plusieurs autres études ont montré que le vanadium seul ou en interaction avec le nickel ou le molybdène est très efficace pour l'HDM. Ainsi, Janssens et al ainsi que Takahashi et al [78-80] proposent d'utiliser des catalyseurs à base de vanadium, même s'ils présentent de faibles activités catalytiques, afin d'éviter les limitations diffusionnelles et d'optimiser la rétention de métaux, qui sont des facteurs clé des réactions d'hydrodémétallation.

Dejonghe et al [81] ont rapporté une étude réalisée sur les performances de catalyseurs en hydrogénation du toluène ainsi qu'en hydrodémétallation à l'aide d'une charge composée d'octaéthylporphyrine de vanadyle. Les catalyseurs étudiés sont le support alumine seul ainsi que des

solides à base de MoS_2 non-promus et promus par du nickel déposé sur alumine. L'analyse des catalyseurs après les tests catalytiques a été effectuée en XPS. Des cristallites de $VS_{1,1}$ sont observées à la surface du support seul. Ces cristallites ne semblent pas très actives en hydrogénation du toluène et ces résultats diffèrent de ceux obtenus par Guillard et al [69] qui ont observé de plus fortes activités après dépôt de vanadium. Cette différence peut être due à la présence de deux phases sulfures distinctes, $VS_{1,1}$ et V_2S_3, dans le second cas. Dejonghe et al [81] suggèrent ainsi que le nickel se trouvant en décoration dans la phase «NiMoS» est progressivement remplacé par le vanadium déposé. Le vanadium peut donc réagir avec les bords vacants du MoS_2 et conduire à un effet promoteur en hydrogénation mais l'effet de ce dernier serait plus faible que celui du nickel.

Hubaut et al [82,83] ont également étudié la décomposition des espèces octaéthyleporphyrines de vanadyle conduisant au dépôt de vanadium sur le support alumine seul, afin d'obtenir des espèces vanadium sous forme sulfure, VS_x, et oxyde, VO_y. Dans le cas des catalyseurs usés MoS_2 et Ni-MoS_2 supportés, les espèces porphyrines de vanadyle sont absentes des effluents et donc totalement décomposées à la surface du catalyseur sous forme de sulfures de vanadium. L'activité de ces catalyseurs, vieillis par de l'octaéthylporphyrine de vanadyle, a été mesurée en hydrogénation du toluène et les catalyseurs ont été caractérisés par résonance paramagnétique électronique (RPE) et par microscopie électronique en transmission (MET). Différents comportements ont été observés selon les catalyseurs usés MoS_2 ou «NiMoS». L'activité des catalyseurs non promus augmente quand la teneur en vanadium déposé augmente et l'effet inverse est observé pour des catalyseurs Ni-MoS_2. Ces auteurs suggèrent que cette augmentation de l'activité de MoS_2 pourrait être due à des cristallites de type VxSy, très peu actifs, ou à une phase mixte «VMoS» dans laquelle il existe une synergie vanadium-molybdène. Dans le cas des catalyseurs Ni-MoS_2, l'effet inhibiteur du vanadium est proposé car le vanadium n'agit pas comme copromoteur de la phase active. Le vanadium se dépose sur le support et bloque l'accès du nickel à la phase active. Une autre interprétation serait que la phase mixte «VMoS», si sa présence est confirmée, soit moins active qu'une phase mixte «NiMoS».

Ledoux et al [84] rapportent un travail similaire portant sur l'identification de phases de vanadium par dépôt de porphyrine de vanadyle sur un catalyseur supporté « NiMo » sous sa forme oxyde. Les étapes de calcination et de sulfuration ont été suivies par spectroscopie RPE et RMN du solide. La caractérisation de ces catalyseurs a révélée la présence d'atomes de vanadium entre les feuillets de MoS_2. Le vanadium se trouverait sous forme de structures de type V_5S_8 non stœchiométrique ou $V_{1/4}VS_2$. Ces auteurs suggèrent que le vanadium n'entre pas en compétition avec le nickel lors des réactions d'HDS et que le sulfure de vanadium contribue fortement à la désactivation des catalyseurs.

Ledoux et Hantzer [85] ont mené une étude sur la désactivation des catalyseurs d'hydrotraitement à l'aide de solutions de porphyrine de vanadyle et de nickel imprégnées sur un catalyseur NiMo présulfuré. Ces auteurs ont montré un effet bénéfique du nickel sur l'activité catalytique en HDS et cet

effet a été attribué à l'association du nickel avec la phase active du catalyseur. Une activité HDS relativement faible, 30 fois moins, a été observée dans le cas des catalyseurs contenant du vanadium. Ledoux et Hantzer suggèrent aussi que l'association du vanadium avec la phase active pourrait, d'une part, avoir un effet bénéfique, à faible teneur, sur l'activité catalytique en tant que copromoteur avec le nickel et pourrait, d'autre part, avoir un effet inhibiteur pour des teneurs plus importantes. Ils proposent donc la présence d'une phase mixte « VMo_4S_8 » qui pourrait se former, à forte teneur en vanadium, bloquant ainsi l'accès du nickel à la phase active.

Mitchell et Valero [86] se sont intéressés à l'effet des composés à base de porphyrines de vanadium sur l'hydrodésulfuration du thiophène avec des catalyseurs « $CoMo/Al_2O_3$ » et « Mo/Al_2O_3 ». Les composés porphyriniques étaient mis dans la charge avec le thiophène. Ils ont observé un effet promoteur du vanadium, provenant de la décomposition de l'étioporphyrine de vanadyle (VO-EP) (Figure I.2-3) sur les catalyseurs CoMo et Mo, à de faibles teneurs en V (0,1-0,2 % en poids).

Certains auteurs se sont intéressés aux catalyseurs de sulfure de vanadium massiques. Guillard et al [69,87] ont étudié la préparation des sulfures de vanadium non supportés pour la catalyse d'hydrotraitement. Les sulfures de vanadium présentent une bonne activité catalytique en hydrogénation de différentes molécules modèles, telles que le toluène, le biphényle, le naphtalène et le cyclohexène ainsi qu'en hydrodésulfuration du thiophène et du benzothiophène. Ces auteurs ont conclu que les V_xS_y (V_2S_3 et V_5S_8) ont des propriétés catalytiques supérieures à d'autres chalcogénures tels que les Ni_xS_y ou Co_xS_y pour des réactions d'hydrogénation et de désulfuration. Betancourt et al [88] ont aussi observé une meilleure activité en hydrogénation du toluène avec des sulfures de vanadium non-supportés. Dans le cas du composé NiVS, rapport atomique Ni/(Ni+V) = 0,25, ils ont observé une activité en hydrogénation deux fois plus élevée que pour les sulfures de nickel. Cette activité en hydrogénation du toluène laisse supposer **l'existence d'une synergie entre le nickel et le vanadium** car des catalyseurs Ni/Al_2O_3 et V/Al_2O_3 présentent de faibles activité en hydrogénation du toluène.

En résumé, l'effet positif du vanadium a été revendiqué sur l'activité des catalyseurs d'HDM et d'HDS au travers de phase sulfure de vanadium d'une part et au travers d'un faible effet de promotion du vanadium sur la phase active MoS_2, d'autre part.

I.4 Synthèse de nouveaux catalyseurs d'HDM à base de vanadium

Certaines études ayant évoquées la possibilité d'une interaction MoV pour former un sulfure mixte d'activité catalytique intéressante, il est apparu intéressant de chercher à préparer de tels sulfures à partir de nouveaux catalyseurs modèles. La voie privilégiée pour cela étant l'imprégnation de solutions à base d'hétéropolyanions (HPA), favorisant l'interaction Mo-V en les plaçant dans une même entité moléculaire [89], la suite de l'étude bibliographique sera consacrée à leur obtention. Dans cette partie, nous nous centrerons d'abord sur le vanadium et sa sulfurabilité avant de poursuivre avec les synthèses d'HPA à base de Mo-V décrites dans la littérature.

I.4.1 Chimie du vanadium

Le vanadium se présente sous de nombreuses formes chimiques lorsqu'il est mis en solution. Afin de mieux comprendre la chimie du vanadium, une étude sur les différentes structures du vanadium en solution a été effectuée d'après les données de la littérature [90,91].

Le vanadium présente la configuration électronique $[Ar]3d^3 4s^2$ et peut être rencontré sous tous les nombres d'oxydation allant de +2 à +5.

A l'état solide, le vanadium V^{+V} peut être dans un environnement tétraédrique $(VO_4)^{3-}$, pentaédrique $(VO_5)^{5-}$ ou octaédrique $(VO_6)^{7-}$ et a tendance à former des isopolyanions. V^{+IV} est également stable et peut être représenté par un cation isolé sous une forme pseudo octaédrique. V^{+II} et V^{+III} sont beaucoup moins stables et sont présents uniquement dans des conditions réductrices [92].

En milieu aqueux, le vanadium est présent avec les degrés d'oxydation V^{+V} et V^{+IV}. La formation de ces différentes espèces dépend du pH de la solution ainsi que de la concentration en vanadium. La chimie en solution aqueuse met en jeu des réactions d'hydrolyse-condensation de cations minéraux dissous dans l'eau. Les variations de pH peuvent entraîner des réactions de condensation qui conduisent à la formation d'un réseau solide. Les réactions de condensation nécessitent la présence de liaisons V-OH ce qui fait qu'un réseau d'oxyde de vanadium ne peut pas être obtenu dans des conditions de pH extrêmes (acide <2 ou basique >12).

Dans le domaine intermédiaire de pH, on obtient toute une famille de polyvanadates présentant des structures en chaînes (métavanadates) ou en clusters (décavanadates). A température ambiante, on observe toujours une relation étroite entre la structure du précurseur en solution et celle de la phase solide qui précipite. Ceci n'est plus le cas lorsque l'on élève la température. L'existence des décavanadates autour de pH 7 se fait au travers l'hydrolyse de V^{+V}, conduisant donc à la formation des

monomères ou des polymères en solution comme illustré dans le diagramme de spéciation ci-dessous (Figure I.4-1). V^{+IV}, sous forme de VO^{2+}, est un cation très stable et dans l'eau on le retrouve sous forme de $[VO(H_2O)_5^{2+}]$. Ce dernier peut s'hydrolyser pour donner des espèces dimères, même dans des solutions très diluées ($\approx 10^{-3}$ M).

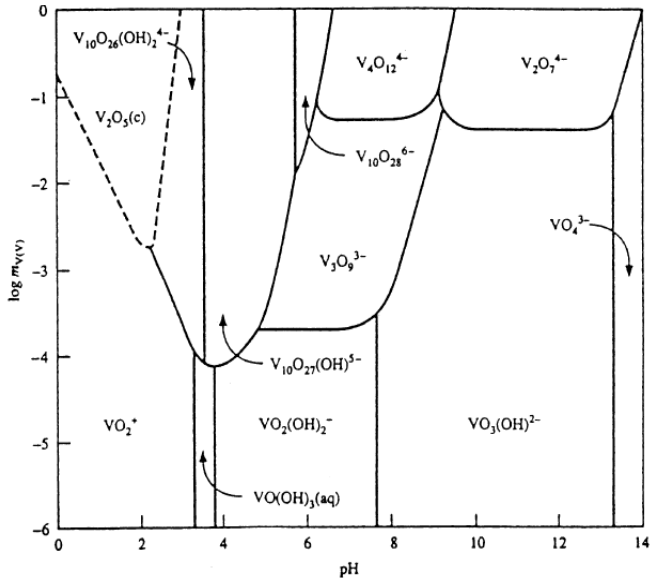


Figure I.4-1: Diagramme de spéciation du vanadium(V) en fonction du pH et du potentiel chimique dans une solution ionique à 1M et à 25°C [90,93]

L'oxyde V_2O_5 est très peu soluble dans l'eau et donne une solution, à caractère colloïdale de couleur jaune pâle. Il peut être dissout dans la soude pour donner une solution incolore qui contient des espèces vanadates. Dans des solutions à base d'acides forts tels que l'acide sulfurique, l'ion pervanadyl, VO_2^+, est formé. V_2O_5 étant un oxyde amphotère, il peut être dissout dans un acide non-oxydant ou dans un acide carboxylique tel que l'acide oxalique pour donner l'ion VO^{2+}, qui dans l'eau forme l'espèce $[VO(H_2O)_5^{2+}]$ (solution de couleur bleue). En milieu alcalin, VO^{2+} se transforme en $V_4O_9^{2-}$ ou en VO_4^{4-} à pH très basique. V_2O_3 se forme lors de la réduction de V_2O_5 par l'hydrogène ou le monoxyde carbone. L'oxyde V_2O_5 se dissout dans des acides aqueux pour donner des solutions contenant l'ion V^{3+}, qui est un excellent agent réducteur.

Hermann [94] a rapporté quatre méthodes « classiques » de préparation d'une solution de V_2O_5 pour une concentration de 23,4 g de V_2O_5 par litre de solution préparée :

- La méthode de Biltz qui consiste à traiter NH_4VO_3 avec l'acide chlorhydrique. Environ 200 g de NH_4VO_3 peut être utilisé d'un coup et le rendement obtenu, en comparant, avec la théorie est entre 39,0 à 47,8 %.
- La méthode de Müller consiste à verser du V_2O_5 fondu dans l'eau. Environ 11,0 g de cette solution peut être récupérée en suspension dans 1 L d'eau.
- La méthode d'Ostermann consiste à ajouter du V_2O_5 dans une solution de H_2O_2 à 3 %.

– La dernière consiste à laisser du V_2O_5 commercial dans l'eau pendant longtemps, tout en évaporant l'eau plusieurs fois et en séparant les grosses particules dans une centrifugeuse.

I.4.2 La sulfurabilité du vanadium

Des travaux de la littérature [80,95,96] montrent qu'il est difficile de sulfurer le vanadium. Silbernagel [70] et Mocaer et al [71] ont caractérisé, à titre comparatif, des échantillons d'alumine imprégnés à partir de solutions de NH_4VO_3 ou de $VOSO_4$, puis sulfurés. Ils ont montré par spectroscopies RMN et RPE la présence de vanadium sous différentes formes à la surface du catalyseur. Silbernagel [70] a identifié deux espèces différentes de vanadium déposées : une forme diamagnétique à faible teneur en V (≈ 5%) et une phase sulfure de stœchiométrie proche de V_2S_3 à teneur supérieure en V (≈10%). Mocaer et al [71] ont mis en évidence des ions VO_2^+ à faible teneur en vanadium (≈ 5%) et des ions V^{+4} sous forme oxyde, VO^{2+}, à teneur élevée en vanadium. A partir de cette méthode de préparation, les auteurs ne retrouvent cependant pas un sulfure de vanadium V_xS_y, ce qui suggère que le vanadium est difficile à sulfurer aux températures de sulfuration auxquelles sont généralement sulfurés les catalyseurs d'hydrotraitement (400°C).

Une étude a cependant montré que le vanadium était complètement sulfuré à 1000°C, sous un mélange gazeux de 3 mol. % d'H_2S et 25 mol. % d'H_2, pour donner un sulfure de vanadium de type V_2S_3 [96,80]. Bonné et al. [96] proposent ainsi un mécanisme de sulfuration de V_2O_5 passant par une réduction de V_2O_5 en V_2O_3 qui est ensuite complètement sulfuré pour donner du V_2S_3 (Figure I.4-2) à 1000°C.

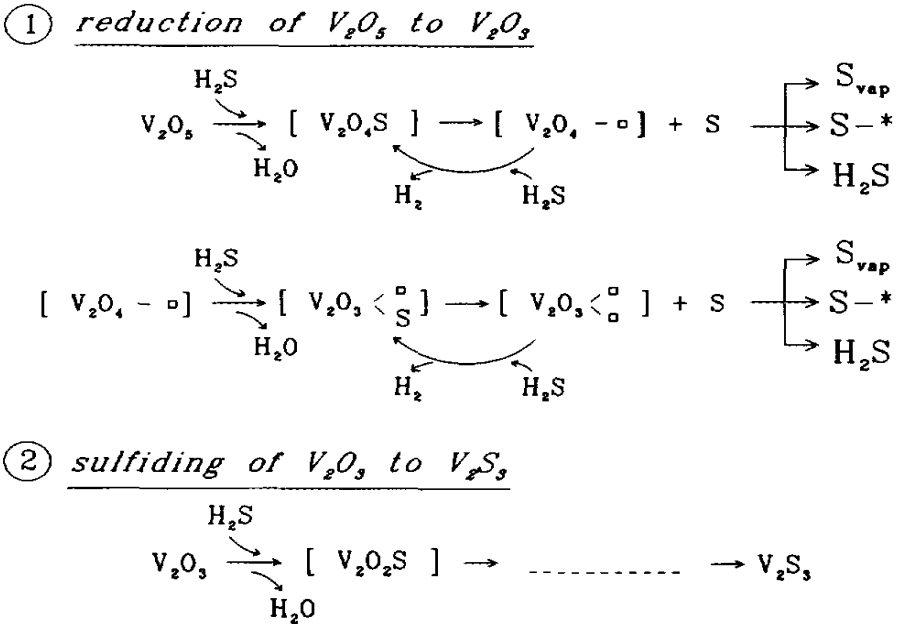


Figure I.4-2: Mécanisme de sulfuration proposé par Bonné et al. [96]

Lors de ce travail de thèse sur des catalyseurs avec du molybdène et du vanadium, la sulfuration du molybdène devra également être examinée. La sulfuration du molybdène se dégradant, pour les

températures supérieures à 400°C comme l'ont montrées de nombreuses études dans la littérature [97-100], la température de sulfuration des solides préparés dans le cadre de cette thèse ne sera pas supérieure à 400°C. Prada et al. [99] ont utilisé différentes techniques (ISS, chimisorption d'O_2 et de NO) pour suivre la sulfuration d'un catalyseur « $CoMo/Al_2O_3$ » entre 400°C et 800°C et ont ainsi observé une baisse d'activité catalytique provoquée par un frittage des particules de MoS_2 avec l'augmentation de la température. De plus, la sulfuration s'est avérée incomplète en raison de la formation de MoO_2. Les travaux de la littérature permettent ainsi de définir une température limite, de 400°C, au-delà de laquelle les conséquences sur le frittage du molybdène ne pourront être négligées. Dans ce sens une étude a été consacrée à la sulfuration du vanadium afin de définir un protocole de sulfuration adéquat pour sulfurer le mieux possible la phase active à base de molybdène et vanadium sur les catalyseurs préparés dans le cadre de cette thèse.

I.4.3 Hétéropolyanions (HPA) à base de Mo et V

Il existe de nombreuses applications en catalyse qui mettent en jeu les propriétés acido-basiques et d'oxydoréduction des hétéropolyanions. Dans la suite de ce rapport, nous nous sommes intéressés aux synthèses d'HPA à partir de molybdène et de vanadium rapportées dans la littérature. La littérature concernant la préparation de ces catalyseurs est très abondante pour la catalyse d'oxydation [101--103]. Celle-ci est en revanche beaucoup moins étendue pour la catalyse d'hydrotraitement.

I.4.3.a Généralités

De nombreux éléments, tels que le vanadium, le molybdène ou le tungstène sous forme d'oxoanions, peuvent se condenser en solution afin de former des isopolyanions. Un exemple d'obtention [104] est le suivant :

$$10[VO_4]^{3-} + 25H^+ \rightarrow [V_{10}O_{28}H]^{5-} + 12H_2O$$

Un hétéropolyanion peut aussi se former lors de l'ajout d'un hétéroatome, tel que le phosphore entraînant une polycondensation :

$$[HPO_4]^{2-} + 39H^+ + 14[VO_4]^{3-} \rightarrow [H_4PV_{14}O_{42}]^{5-} + 18H_2O$$

Pope et Müller [104] ont proposé les appellations de « cluster métal-oxygène » ou de polyoxométallates car certaines espèces sans hétéroatome possèdent la structure moléculaire de certains hétéropolyanions et réciproquement. De nombreuses structures de polyoxométallates sont connues à ce jour et elles sont décrites comme un assemblage de polyèdres ayant en commun un ou plusieurs ligands oxo. Les hétéropolyanions les plus utilisés possèdent une structure de type Keggin, α-$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (Figure I.4-3). Cette structure a été résolue par Keggin en 1933 à l'aide de la diffraction

des rayons X sur poudre [105]. Mais il existe d'autres structures de type Anderson [117], Lindqvist [106] ou Dawson [107] entre autres.

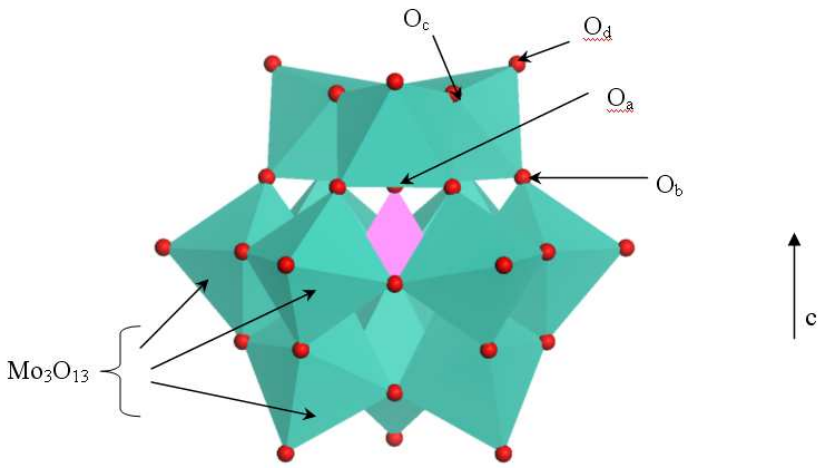


Figure I.4-3 : Structure de l'isomère α de l'HPA de Keggin $H_3PMo_{12}O_{40}$ (les tétraèdres PO_4 sont en rose, les octaèdres MoO_6 en vert et les atomes d'oxygène sont représentés par des sphères rouges).

I.4.3.a.i Structure de Keggin

La structure de l'hétéropolyanion de type Keggin (Figure I.4-3 au-dessus), α-$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ est de symétrie T_d et est constituée d'un tétraèdre régulier $[XO_4]$, entouré de 12 octaèdres $[MO_6]$ de symétrie C_s. Les octaèdres sont assemblés par trois mettant en commun les arêtes pour former des groupes $[M_3O_{16}]$, reliés entre eux par des sommets. L'isomère de type α–Keggin est le plus commun mais il existe aussi des isomères de type β et γ. La réduction de l'anion de type α peut conduire à une isomérisation spontanée pour donner un anion de type β qui a de meilleures propriétés oxydantes. L'isomère β s'obtient formellement par rotation de π/3 d'un des groupes $[M_3O_{16}]$ autour de son axe C_3. Ceci conduit structuralement à la mise en commun d'une arête entre un octaèdre d'un groupe et les sommets des octaèdres des groupes adjacents. La formation de l'isomère de type γ à partir de l'isomère β se fait par une rotation supplémentaire de π/3 autour d'un axe C_3 d'un second groupement conduisant à la mise en commun d'une arête entre les octaèdres $[MO_6]$. Ceci n'est pas très favorable à la stabilité de l'anion.

I.4.3.a.ii Structure de Keggin réduite

De telles structures sont observées avec des anions vanadophosphate ou arsenate, $[(X)V_{14}O_{42}]^{9-}$. Ces anions ont une structure de type α–Keggin à laquelle sont attachés 2 groupes $[VO^{3+}]$ comme présenté sur la Figure I.4-4. D'autres exemples de structure « couverte » sont l'anion $[V_{15}O_{42}]^{9-}$ ou des anions partiellement réduits tels que l'anion « mono-couvert » $[PMo_5V_7O_{40}(VO)]^{7-}$ [108] ou la structure en chaîne de l'anion $[\{(V^VO_4)Mo^{VI}_8V^{IV}_4O_{36}(V^{IV}O)_2\}_n]^{7n-}$ [109].

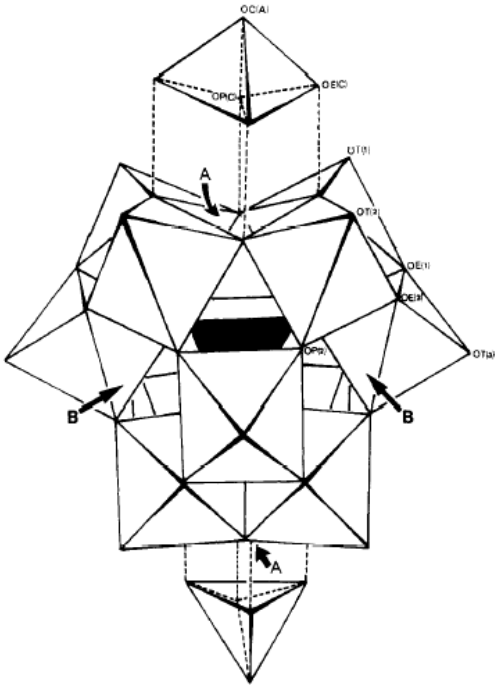


Figure I.4-4 : Hétéropolyanion de Keggin « couvert », $[PV_{14}O_{42}]^{9-}$ [110]

I.4.3.a.iii Structure de Keggin lacunaires

Une structure dérivée est la structure de Keggin dite « lacunaire » ou à « structure ouverte » (Figure I.4-5). Elle correspond à la structure de Keggin dans laquelle un ou plusieurs sites occupés préalablement par le molybdène ou le vanadium sont rendus vacants. Les hétéropolyanions sont obtenus par extraction d'un ou trois atomes métalliques d'un même groupement ou de groupements Mo_3O_{13} différents. Ces composés lacunaires peuvent être synthétisés directement à partir d'une composition stœchiométrique des réactifs dans un milieu d'acidité approprié, ou à partir d'hétéropolyanions saturés par dégradation partielle en milieu alcalin. Selon le pH du milieu, on obtient des hétéropolyanions mono ou plurivacants et des passages d'une forme à l'autre deviennent possibles.

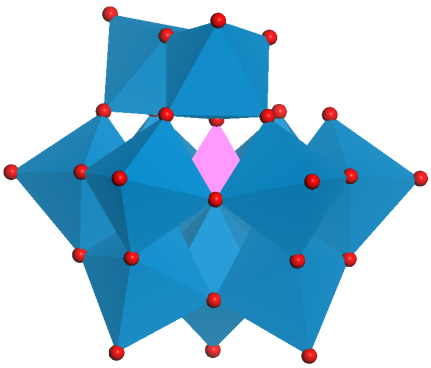


Figure I.4-5 : Hétéropolyanion de Keggin « lacunaire »

I.4.3.a.iv Structure de Keggin mixte ou substituée

Les structures substituées de Keggin sont des composés dans lesquels un ou plusieurs atomes métalliques (dans notre cas, Mo) sont remplacés par des atomes de nature différente (dans notre cas, V). Cette substitution est possible si les éléments ont des tailles similaires ($r_{covalence}$ (Mo)=1.4 Å et $r_{covalence}$ (V)=1.3 Å) et des degrés d'oxydation voisins. Dans notre cas, les atomes de molybdène sont au degré d'oxydation +VI, et ceux de vanadium au degré +V. A chaque substitution par un atome de vanadium, la charge de la molécule diminue donc d'une unité. A l'état solide, cette charge négative de l'hétéropolyanion de Keggin doit être compensée par un contre-ion supplémentaire (H^+ ou Na^+, par exemple). D'après la littérature [127] il est possible de remplacer jusqu'à 6 des 12 atomes de molybdène sans détruire la structure de Keggin. Ainsi, la structure de Keggin substituée peut être décrite par : $PV_xMo_{12-x}O_{40}^{(3+x)-}$, avec 0 < x < 6. La structure de l'HPA $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ (x = 1) est représentée sur la Figure I.4-6.

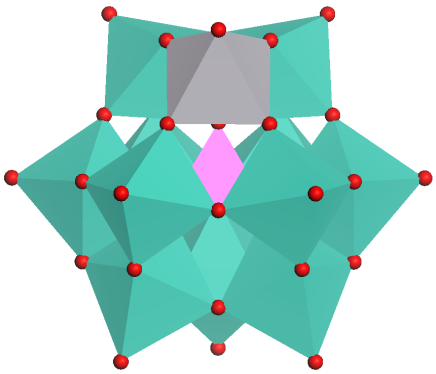


Figure I.4-6 : Structure de HPA_1, obtenue par la substitution d'un atome de Mo(VI) par un atome de V(V) dans la structure de Keggin (l'octaèdre VO_6 est en grisé).

L'incorporation de plus d'un type d'atome ou la substitution de un ou de plusieurs atomes dans une structure de Keggin peut donner lieu à des isomères de « position ». Les différents isomères pouvant alors se former en fonction du degré de substitution sont présentés dans le Tableau I.4-1 [111].

Tableau I.4-1 : Nombre d'isomères de « position » possibles pour l'anion $[XM_xM'_{12-x}O_{40}]^{n-}$

x	Type α	Type β
1	1	3
2	5	14
3	13	43
4	27	90
5	38	142
6	48	166

Des études de spéciation par RMN ont permis d'identifier l'existence des 5 isomères de type α-$[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$. Deux autres isomères supposés de type β ont aussi été identifiés en faible quantité [112]. Plusieurs isomères de l'anion $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$ ont été identifiés dans des solutions de rapport Mo/V = 3/8 [113,114].

I.4.3.a.v Structure de Lindqvist

Cette structure (Figure I.4-7) a été identifiée pour la première fois, en 1953, par Lindqvist dans le polyanion $Nb_6O_{19}^{8-}$ [106]. Dans l'anion $Mo_6O_{19}^{2-}$, les 'M' sont disposés suivant les 6 sommets d'un octaèdre ; chaque 'M' est lui-même au centre d'un octaèdre. Le polyèdre $[MoO_6]$ n'est pas un octaèdre parfait et cette déformation est due à une répulsion électrostatique des atomes métalliques fortement chargés tels que le molybdène et le tungstène avec une charge de +6.

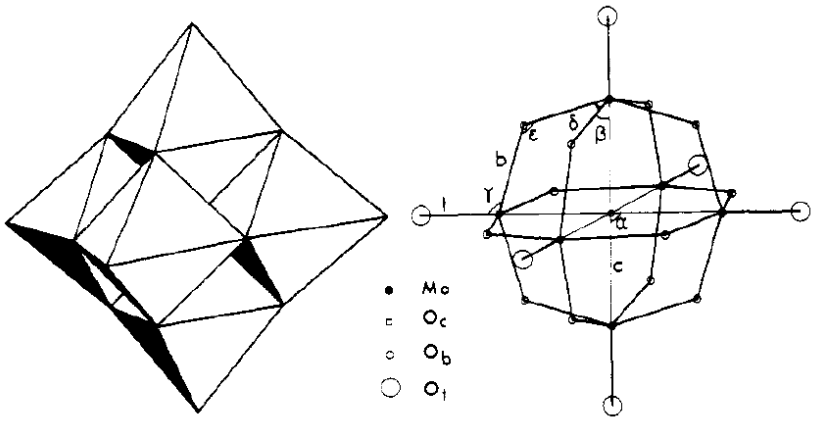


Figure I.4-7 : Hétéropolyanion de Lindqvist $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ [115]

Quand on remplace un ou plusieurs atomes M dans un anion de type Lindqvist; un hexamétallate mixte, $[M'_xM_{6-x}O_{19}]^{n-}$, est formé. Différents isomères peuvent se former selon leur degré de substitution :

- x = 1 → un seul isomère de symétrie C_{4v} ;
- x = 2 → deux isomères selon les deux atomes M' par rapport à l'atome d'oxygène central : en position cis, isomère de symétrie C_{2v}, et en position trans, isomère de symétrie D4h.;
- x = 3 → deux isomères selon que les trois atomes M sont en position faciale, isomère de symétrie C_{3v}, ou en position méridienne, isomère de symétrie C_{2v}.

La stabilité des espèces $M'_xM_{6-x}O_{19}$ dépend très fortement du pH ainsi que du rapport M/ M'.

I.4.3.b Méthodes de synthèses d'hétéropolyanions (HPA)

Dans la suite de ce rapport, l'ensemble des synthèses des composés à base de molybdène et de vanadium reportées dans la littérature est présenté. La première partie est consacrée aux synthèses des HPA de type Keggin. Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés aux synthèses des

composés de type «MoV», sous forme solide présents dans la littérature. Enfin, dans la dernière partie, nous retrouvons les synthèses des HPA de type Lindqvist.

I.4.3.b.i Hétéropolyanions «MoPV» de type Keggin

Une étude bibliographique exhaustive a permis de regrouper les synthèses d'hétéropolyanions de type Keggin. Griboval et al [52,119] ont étudié le dépôt direct d'hétéropolycomposés (HPC) du type $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ et l'espèce réduite $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ sur alumine. Ils montrent que l'espèce réduite se conserve sur le support alors que $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ se dissocie. Ils montrent également, qu'à forte teneur en molybdène, les catalyseurs préparés à partir d'HPA sont plus actifs que leurs homologues préparés à partir de précurseurs conventionnels (heptamolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt). D'autre part, la structure de Keggin permet d'introduire le molybdène et le vanadium dans une même structure et donc de favoriser les interactions entre ces deux éléments. Ce paragraphe résume les synthèses d'hétéropolyanions en milieu aqueux ainsi que les synthèses directes d'hétéropolycomposés à base de molybdène et de vanadium.

Odyakov [127] propose un protocole où les atomes de molybdène de l'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) peuvent être substitués par du vanadium, par échange ionique en solution. Dans ce cas, la structure de Keggin est conservée quel que soit le rapport V/Mo [116]. Ainsi les hétéropolyanions $H_4PVMo_{11}O_{40}$, $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ et $H_9PV_6Mo_6O_{40}$ ont été utilisés comme précurseurs pour la préparation de solutions d'imprégnation [127]. Le protocole qui sera ensuite nommé Odyakov met en jeu l'équation suivante :

$$H_3PO_{4\ (aq)} + (12-x)MoO_3 + 0{,}1x\,H_6V_{10}O_{28} + 0{,}2x\,H_2O \rightarrow H_{(3+x)}PMo_{(12-x)}V_xO_{40\ (aq)}$$

Lors de cette synthèse la difficulté majeure est la dissolution de V_2O_5, qui est extrêmement lente. Par exemple pour l'HPA $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$, la dissolution de V_2O_5 dans H_2O_2 se fait, à température ambiante, en 20 jours. Afin de pallier au problème de la dissolution très lente de V_2O_5 dans l'eau, la dissolution est effectuée dans l'eau oxygénée, ce qui permet en plus d'envisager la synthèse des HPA aux rapports V/Mo élevés.

La nature des HPA présents en solution dépend du pH et de la concentration des différents éléments [117]. Les HPA à structure de Keggin sont stables à pH acide : l'acide phosphomolybdique est stable jusqu'à pH 2. A des pH plus élevés, il y a dégradation du polyanion en ion $HPMo_{11}O_{39}^{6-}$, stable dans un domaine de pH compris entre 3 et 5 [118]. Il est également rapporté l'échelle de stabilité de l'hétéropolyanion selon la nature des atomes métalliques : Mo > V.

Il faut aussi être prudent lors des synthèses d'HPA avec des rapports V/Mo élevés car dans ce cas la charge négative de l'anion augmente et la stabilité du polyoxométallate diminue. En solution, les

anions de Keggin hautement nucléophiles peuvent être stabilisés par protonation ou par capture d'un groupe électrophile tel que VO^{3+}. Il n'existe pas beaucoup de composés de ce type dont la structure a été résolue. Les isopolyanions de vanadium sont relativement instables par rapport aux isopolyanions de type Keggin tels que ceux du molybdène. Ces isopolyanions ont une charge négative très importante qui empêche la formation des anions de Keggin de V(V). Pour les hétéropolymétallates de V(V) avec du Mo(VI), le nombre de charges négatives du polyanion est diminué.

Tsigdinos [119-122] a été le premier à proposer l'acidification d'une solution de sels alcalins Cette technique consiste à acidifier une solution contenant Na_2HPO_4, $NaVO_3$ et Na_2MoO_4 avec une solution d'acide sulfurique. La réaction est présentée ci-dessous. Cette synthèse est utilisée pour les hétéropolyanions avec des rapports V/Mo inférieurs ou égaux à 4. L'inconvénient de cette synthèse est la présence d'un contre ion alcalin, Na^+, les contre-ions alcalins étant connus pour être des poisons pour les catalyseurs d'HDS et de FCC [123].

$$Na_2HPO_{4\ (aq)} + (12-x)\,Na_2MoO_{4\ (aq)} + x\,NaVO_{3\ (aq)} \rightarrow \{Na_yH_{(3+x-y)}PMo_{(12-x)}V_xO_{40}\}_{(aq)} + (12-x)\,H_2O + Na_zH_{(2-z)}SO_{4\ (aq)}$$

Courtin [122] présente également la préparation de ces composés par acidification des sels alcalins. De manière générale, il propose la préparation des HPA de Keggin en solution aqueuse et en milieu acide concentré par l'ajout de vanadate de sodium à une solution d'acide phosphomolybdique. Khenkin et al [124] reprennent ensuite cette étude en 2006 et proposent de maintenir le rapport V/Mo = 2/11 afin de favoriser la formation de l'HPA $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$, $32H_2O$.et donc d'empêcher la formation d'un mélange d'hétéropolyanions tels que $H_4PVMo_{11}O_{40}$, $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ et $H_6PV_3Mo_9O_{40}$.

Selon Grate [125-130], la synthèse d'un HPA de type «$H_3PMo_{11}VO_{40}$» pourrait être réalisée par réaction de l'oxyde de molybdène et du vanadate de sodium ou du V_2O_5 en présence de l'acide phosphorique. Dans ce cas, l'acide phosphorique joue le rôle d'acidifiant et fournit du phosphore au milieu réactionnel. Les avantages de V_2O_5 par rapport à $NaVO_3$ sont le coût moins élevé et la plus grande pureté, d'une part et il permet aussi, d'autre part, d'éviter de déposer du sodium sur le catalyseur car le sodium est connu pour être néfaste en HDT [123]. La réaction mise en jeu selon ce protocole est la suivante :

$$H_3PO_{4\ (aq)} + (12-x)MoO_3 + xNaVO_{3\ (aq)} \rightarrow Na_yH_3PMo_{12}V_xO_{40\ (aq)}$$

$$H_3PO_{4\ (aq)} + (12-x)MoO_3 + \frac{1}{2}x\,V_2O_5 + \frac{1}{2}x\,H_2O \rightarrow H_{(3+x)}PMo_{(12-x)}V_xO_{40\ (aq)}$$

Hu et al [131] synthétisent des hétéropolycomposés de type «$[HPMo_5V_7O_{40}(VO)]^{6-}$» en faisant réagir l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) avec NH_4VO_3 en présence de KH_2PO_4. Les composés obtenus peuvent cristalliser à température ambiante ou être précipités à l'aide d'un sel de bromure de tétrabutyl ammonium, Bu_4NBr. La structure de ces HPA a été résolue et ils ont aussi été caractérisés en spectroscopie IR.

I.4.3.b.ii Hétéropolyanions de Keggin en solution : diagramme de spéciation

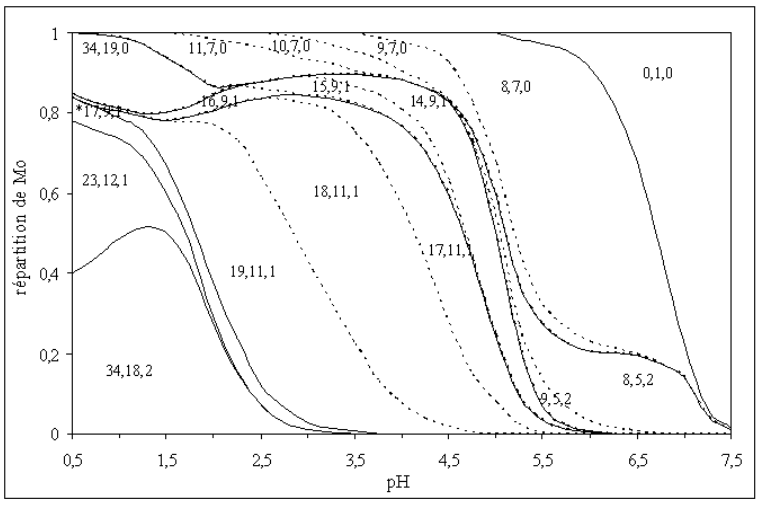
Dans une solution aqueuse contenant du phosphore, du molybdène et du vanadium dissous, la nature des espèces stables varie avec la valeur du pH et les concentrations des différents éléments. Plusieurs études ont été menées dans le but de caractériser les espèces présentes dans une solution Mo/P/V en fonction du pH [132,133,113]

I.4.3.b.ii.a Diagramme de spéciation de P/Mo en solution

Pour une solution au rapport P/ Mo = 1/12, plusieurs espèces sont stables pour un pH compris entre 0,5 et 7,5 (Figure I.4-8). Les espèces sont décrites par trois chiffres (p,q,r) correspondant au bilan suivant :

$$pH^+ + qMoO_4^{2-} + rHPO_4^{2-} \Leftrightarrow (H^+)_p (MoO_4^{2-})_q (HPO_4^{2-})_r$$

L'anion de Keggin $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ est stable pour des pH acides, inférieurs à 1,5. Toutefois cette espèce ne représente que 40 % du molybdène et est en équilibre avec $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ (40 %). Lorsque le pH augmente l'anion de Keggin est progressivement détruit. Il est remplacé successivement par des hétéropolyanions de Keggin lacunaire $PMo_{11}O_{39}^{7-}$ et $PMo_9O_{34}^{9-}$ (2 < pH < 5), puis par $Mo_7O_{24}^{6-}$ et $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ (5 < pH < 7) et enfin par le monomère MoO_4^{2-} (pH > 7).



notation (p,q,r)	formule
34,18,2	$Mo_{18}P_2O_{62}^{6-}$
23,12,1	$Mo_{12}PO_{40}^{3-}$
*17,9,1	$Mo_9PO_{31}(H_2O)_3^{3-}$
19,11,1	$H_2Mo_{11}PO_{39}^{5-}$
18,11,1	$HMo_{11}PO_{39}^{6-}$
17,11,1	$Mo_{11}PO_{39}^{7-}$
16,9,1	$H_2PMo_9O_{34}^{7-}$
15,9,1	$HPMo_9O_{34}^{8-}$
14,9,1	$PMo_9O_{34}^{9-}$
34,19,0	
9,5,2	$HMo_5P_2O_{23}^{5-}$
8,5,2	$Mo_5P_2O_{23}^{6-}$
11,7,0	$H_3Mo_7O_{24}^{3-}$
10,7,0	$H_2Mo_7O_{24}^{4-}$
9,7,0	$HMo_7O_{24}^{5-}$
8,7,0	$Mo_7O_{24}^{6-}$
0,1,0	MoO_4^{2-}

Figure I.4-8 : Diagramme de spéciation du molybdène pour des solutions de ratio Mo/P=12 et de concentration [P]=0,02 mol.L^{-1}, pour des pH compris entre 0,5 et 7,5 [133]

I.4.3.b.ii.bDiagramme de spéciation de Mo/V/P en solution

Pour une solution de concentration [P] = 0,02 mol/L et pour des ratios P/Mo = 1/11 et V/Mo = 1/11 (Figure I.4-9), l'hétéropolyanion de Keggin monosubstitué $PVMo_{11}O_{40}^{2-}$ est l'espèce majoritaire pour les pH les plus acides (plus de 80 % jusqu'à pH = 2,5). Lorsque le pH augmente, cette espèce est détruite pour donner successivement des hétéropolyanions de Keggin lacunaires $PMo_{11}O_{39}^{7-}$ et $PMo_9O_{34}^{9-}$ (3 < pH < 4), l'hétéropolyanion de Keggin disubstitué $PV_2Mo_{10}O_{40}^{5-}$ (4 < pH < 6,5) et enfin $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ et le monomère MoO_4^{2-} (pH > 6,5).

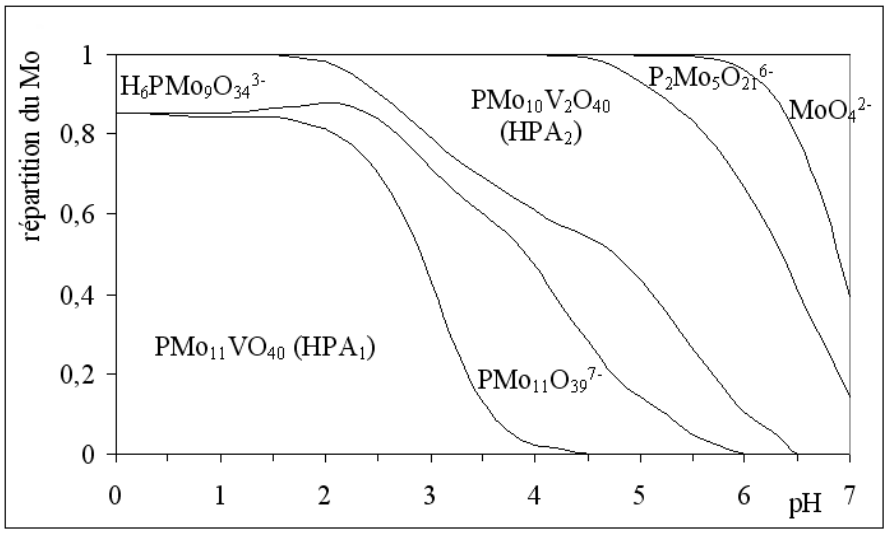


Figure I.4-9 : Diagramme de spéciation du Mo pour d'une solution de concentration [P]=0.02 mol.L^{-1} et pour des ratios Mo/P=11 et Mo/V=1 .[113]

En conclusion, la chimie en solution des solutions P/V/Mo est complexe : pour des concentrations données, la solution est constituée d'un mélange d'espèces dont la nature va évoluer avec le pH. Ces phénomènes seront à prendre en compte lors de l'imprégnation du catalyseur.

I.4.3.b.iii Synthèses d'hétéropolyanions «MoV»

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés aux synthèses d'hétéropolyanions sous forme massique car ces hétéropolyanions présentent des rapports Mo/V relativement élevés qui pourraient être intéressants. En outre, les HPA sont relativement solubles et conservent leur structure en solution suffisamment concentrée. Le Tableau I.4-2 rassemble les différentes entités préparées depuis les années 80.

Tableau I.4-2 : les Hétéropolyanions à base de « MoV »

Hétéropolyanion	Référence	Type d'HPA
$Na_6Mo_6V_2O_{26}$, $16H_2O$	[136]	Non renseigné
$K_7Mo_8V_5O_{40}$, $8H_2O$	[137]	
$K_8Mo_4V_8O_{36}$, $12H_2O$	[134]	
$[\{(V^VO_4)Mo^{VI}{}_8V^{IV}{}_4O_{36}(V^{IV}O)^2\}_n]^{7n-}$	[139]	Keggin réduit
$Na_3[VMo_{12}O_{40}]$, $19H_2O$	[140]	Keggin
$(n\text{-}Bu_4N)_3VMo_{12}O_{40}$	[141]	
$(n\text{-}Bu_4N)_4V(VMo_{11})O_{40}$	[141]	Keggin substitué
$(n\text{-}Bu_4N)_4HV(V_2Mo_{10})O_{40}$	[141]	
$(n\text{-}Bu_4N)_4H_2V(V_3Mo_9)O_{40}$	[141]	

Björnberg [134,135-137] a proposé des synthèses d'hétéropolyanions à partir de molybdène et vanadium à des rapports variables. La structure de certains de ces composés a été résolue. La préparation de ces composés se fait, en milieu aqueux acidifié par HCl, à partir de MoO_3 ou de Na_2MoO_4 pour l'apport du molybdène et à partir de V_2O_5 pour l'apport du vanadium. Les cristaux sont instables dans l'air. La structure de l'anion formé, $[Mo_6V_2O_{26}]^{6-}$, a été résolue [136]. Dans le cas de l'entité de type «$Mo_8V_5O_{40}$», la résolution structurale des cristaux nous indique la formation de l'anion $[Mo_8V_5O_{40}]^{7-}$ dont les groupes VO_5 sont similaires à ceux de l'anion $[Mo_4V_8O_{36}]^{8-}$ [134]. Pour le «$Mo_4V_8O_{36}$», la synthèse se fait en deux parties. L'anion $(V_2Mo_{10})V^{IV}O_{40}{}^{6-}$, lié dans un réseau 3D par les ions K^+ et les molécules d'eau, est d'abord préparé. Ce composé est similaire au composé $K_7W_8V_5O_{40}$, 12 H_2O dont la structure a été résolue par Nishikawa et al [138]. Les cristaux sont instables dans l'air et la structure de l'anion formé a été vérifiée par Björnberg [135].

Plus récemment, nous retrouvons dans la littérature des synthèses de composés de type «MoV» plus complexes avec la présence de vanadium IV et V dans une même structure. Müller et al [139] ont préparé le composé $Na_{0,5}K_{6,5}[\{(V^VO_4)Mo^{VI}{}_8V^{IV}{}_4O_{36}(V^{IV}O)_2\}]$, $12,5H_2O$ en milieu aqueux en faisant réagir à chaud $VOCl_2$, Na_2MoO_4, $2H_2O$ et KCl dans de l'eau non dégazée (pH = 6,2). Des cristaux bleus violets sont obtenus dans la solution à 45 °C et ils se décomposent rapidement en présence d'air pour donner une solution jaune. La résolution structurale de ce composé nous montre la présence d'un grand nombre de chaînes construites à partir de l'unité $(V^VO_4)Mo^{VI}{}_8V^{IV}{}_4O_{36}(V^{IV}O)_2$, structure trans-vanadium de type **Keggin réduite**.

Himeno et al [140,141] ont proposé de nombreuses synthèses de complexes molybdovanadates(V) de type **Keggin et Keggin substitué** (Tableau I.4-2), préparés en milieu organique acidifié soit par du HCl à 2,0M ($V(V_xMo_{12-x})$) soit par de l'acide sulfurique à chaud ($V^VO_4V^{IV}Mo_{11}O_{36}]^{5-}$). Les rapports V/Mo ont été variés pour les préparations des différents composés. La synthèse des sels de (n-

$Bu_4N)_3VMo_{12}O_{40}$ se fait selon une composition atomique Mo/V = 12/1 et se prépare à température ambiante. Un précipité jaune est formé et ce dernier est récupéré par filtration avant d'être lavé avec de l'eau et de l'éthanol et est laissé à sécher à l'air. Le sel peut être purifié par recristallisation avec l'acétonitrile. La préparation des entités $[V(VMo_{11})O_{40}]^{4-}$, $[HV(V_2Mo_{10})O_{40}]^{4-}$, $[H_2V(V_3Mo_9)O_{40}]^{4-}$ et $[H_2V(V_3Mo_9)O_{40}]^{4-}$ se fait selon le même protocole et il n'y a que les rapports atomiques V/Mo qui varient.

Zhang et al [97] ont repris cette étude pour préparer le composé $Na_3[VMo_{12}O_{40}]$, $19H_2O$. Des cristaux marron sont obtenus à l'issue de cette synthèse. Ce complexe a une structure de type α-Keggin avec un atome V^V au centre de l'anion $[VMo_{12}O_{40}]^{3-}$. Ils ont approfondi l'étude en préparant des dérivés de ce complexe par substitution du molybdène, $[V(V_xMo_{12-x})O_{40}]^{(3+x)-}$ où x = 1-3. La résolution structurale du complexe $Na_3[VMo_{12}O_{40}]$, $19H_2O$ a été réalisée par Zhang et al [142].

Les HPA préparés par Himeno et al présentent un contre-ion organique, le *n*-Bu_4N^+. Ce contre-ion d'hétéropolyanions mixtes molybdovanadate(V) est relativement soluble dans des solvants polaires aprotiques, tels que l'acétonitrile ou l'acétone, mais il est insoluble dans l'eau ou l'éthanol.

I.4.3.b.iv Hétéropolyanions «MoV» de type Lindqvist

Les espèces de type Lindqvist présentent un rapport V/Mo (=1/5) intéressant qui permet d'élargir la gamme des rapports V/Mo explorés, mais dans la littérature il existe peu de synthèses de celles-ci. Filowitz et al [143] sont les premiers à proposer, en 1979, une synthèse des hétéropolyanions de type Lindqvist « $[VMo_5O_{19}]^{3-}$ ». L'hétéropolycomposé serait obtenu en milieu organique par réaction de V_2O_5, dissout dans le méthanol avec α-$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_4Mo_8O_{26}$ dissout dans l'acétonitrile (CH_3CN). L'anion $[VMo_5O_{19}]^{3-}$ est précipité dans les solutions non aqueuses à l'aide du bromure de tétrabutyl ammonium (Bu_4N^+).

Himeno et al [140,141] ont repris cette étude et proposent une autre voie d'accès à l'HPA de type $[VMo_5O_{19}]^{3-}$ par réaction de NH_4VO_3 dissout dans la soude avec une solution de Na_2MoO_4 en présence d'eau. Le milieu aqueux est acidifié par HCl et le pH de cette solution est ramené à 3,2. Le composé obtenu est isolé à l'aide de Bu_4N^+. Le précipité est lavé avec l'eau puis l'éthanol et est séché à 40°C. Le sel peut être purifié par recristallisation dans l'acétonitrile.

I.4.3.b.v Bilan sur les synthèses d'hétéropolyanions (HPA)

Différentes méthodes de synthèses proposées dans la littérature, ont été rassemblées dans cette partie. Dans la littérature, nous retrouvons de nombreuses synthèses d'HPA sous forme de sels en milieux divers organique ou alcalin. Dans le cadre de notre étude, nous cherchons à obtenir des

hétéropolyanions « Mo(P)V » pour la préparation des catalyseurs d'hydrotraitement des résidus. Ces hétéropolyanions peuvent être obtenus sous forme acide (contre-ions H^+) mais peuvent aussi présenter des contre-cations.

La dégradation des ions tels que NO_3^-, NH_4^+, Bu_4N^+ conduit à des émissions de NO_x au cours de l'étape de calcination des catalyseurs, ce qui est à limiter au niveau industriel compte tenu des normes environnementales. D'autre part, Na^+ ou K^+ sont néfastes aux catalyseurs d'hydrotraitement. Il faut donc une étape supplémentaire de lavage pour éliminer ces derniers. Durant le lavage, il peut aussi avoir une modification de la structure de l'hétéropolyanion et donc perte d'intérêt de la préparation. Pour préparer des catalyseurs suffisamment chargés en métaux, la solubilité des solides à base d'HPA revêt également un caractère important.

Les hétéropolyanions de Keggin substitués phosphore-molybdène-vanadium sont des précurseurs potentiellement intéressants. Ils peuvent être récupérés en solution dans un milieu alcalin [126-130]. Le protocole d'Odyakov [127], permettant de s'affranchir de la présence de contre-ions alcalins et l'obtention des HPA directement en solution, sera privilégié dans ce travail de thèse. Le protocole de Courtin [122] pourrait être intéressant s'il présente un gain de temps par rapport à la synthèse d'Odyakov qui peut être longue en raison de la très lente dissolution de V_2O_5 dans l'eau oxygénée et une dissolution difficile de MoO_3 dans le mélange réactionnel. Les synthèses d'HPA sous forme de sels métalliques pourraient être envisagées dans un deuxième temps. Pour la mise en solution de ces composés, il faudra trouver un solvant adapté et un échange de contre-ions devra aussi être envisagé pour les composés ayant des contre-ions alcalins.

Les synthèses d'hétéropolyanions de Keggin ou de Keggin substitués « MoV » reportées dans cette étude présentent aussi un potentiel pour la préparation des catalyseurs molybdène-vanadium. La mise en solution des sels obtenus doit cependant se faire à l'aide de solvants adaptés afin de ne pas modifier la structure de l'HPA en solution. Les contre-ions alcalins, Na^+ ou K^+, étant des poisons pour les catalyseurs et n'étant pas non plus éliminable par calcination, nous nous intéresserons, plus particulièrement, au protocole de synthèse de Himeno et al. [141] qui présente des contre-ions $(n\text{-}Bu_4N)^{3+}$, éliminables pas calcination. Ce mode opératoire intéressant présente en plus l'avantage de conduire à l'obtention de l'HPA désiré dans un temps de préparation relativement réduit. Néanmoins, la structure de l'HPA obtenue, lors de la mise en solution des cristaux, devra être vérifiée.

Enfin, la synthèse d'hétéropolyanions de type Lindqvist est prometteuse pour obtenir le molybdène et le vanadium dans une même structure moléculaire, favorisant ainsi l'interaction Mo-V souhaitée. Le temps de préparation de cette espèce semble relativement court par rapport aux synthèses des HPA de type « PMoV ». D'après les travaux de la littérature, le composé obtenu est stable et sa mise en solution peut se faire dans l'acétonitrile. Il pourra donc être synthétisé en vue d'être imprégné sur un

support alumine. Cet HPA présente aussi un rapport atomique V/Mo = 1/5, intermédiaire entre les rapports V/Mo = 1/11 et 3/9 des préparations précédentes.

I.5 Conclusions et objectifs de la thèse

I.5.1 Synthèse de la littérature sur le dépôt métallique

Dans un premier temps, l'étude bibliographique a permis de rappeler le contexte du sujet afin d'établir un bref rappel sur les catalyseurs d'hydrotraitement et l'hydroconversion des résidus. Les synthèses d'hétéropolyanions, décrites dans la littérature depuis la fin des années 1960, ont aussi été résumées dans ce chapitre.

Les études effectuées sur les catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement usés ont conclu à la présence de sulfures de nickel et de vanadium à la surface des catalyseurs usés. Selon certaines études, il s'avère que le vanadium aurait un effet bénéfique, qui reste toutefois faible, sur l'activité HDM par rapport aux catalyseurs commerciaux d'hydrodémétallation (CoMo, NiMo, supportés sur l'Al_2O_3-γ). Certains auteurs proposent même d'utiliser des catalyseurs à base de vanadium car cela permettrait, en plus, d'optimiser la rétention de métaux. L'effet bénéfique du vanadium est attribué selon certaines études au replacement du nickel par le vanadium, qui agirait alors en tant que promoteur de la phase active MoS_2. Sa localisation dans la phase active en tant que phase «(Ni)VMoS» et la compréhension de son effet seront donc des paramètres importants durant notre étude. Le rôle exact du vanadium dans les réactions d'hydrodémétallation reste cependant encore à préciser.

Deux grandes questions émergent à l'issue de cette étude bibliographique :

- Rôle promoteur du vanadium et son interaction avec le molybdène ?
- Activité intrinsèque du sulfure de vanadium ?

I.5.2 Objectifs

La voie envisagée pour la préparation de nouveaux catalyseurs d'HDM est l'utilisation de solutions contenant des hétéropolyanions, permettant de favoriser l'interaction molybdène-vanadium. En effet, il a été montré dans la littérature que les catalyseurs « CoMo », préparés à partir d'HPA, donnaient lieu à des activités plus élevées que ceux préparés par des préparations classiques. Les différentes méthodes de synthèse d'HPA rapportées dans cette étude ont permis de mettre en évidence les méthodes les plus adaptées pour la synthèse de catalyseurs modèles à base de vanadium. Cette étude devrait permettre la compréhension du rôle du vanadium sur l'activité catalytique. Nous nous appuierons plus particulièrement sur des techniques d'analyses telles que l'XPS (spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X), la RPE (résonance paramagnétique électronique), la MET (microscopie

électronique en transmission), la RTP (réduction en température programmée) et la SAX (spectroscopie d'absorption des rayons X), adaptées à la caractérisation des phases sulfures.

Les objectifs de ce travail de thèse seront donc :

① de synthétiser de nouveaux catalyseurs à base de Mo-V (Ni) et identifier les espèces formées en solution, puis déposée à la surface du support à chaque étape de la préparation.

② d'identifier, si elle existe, une nouvelle phase sulfure (Ni)VMo active pour l'hydrotraitement des résidus.

③ et de comparer l'influence du vanadium imprégné sur le catalyseur à celui du vanadium déposé pendant le processus d'hydrodémétallation.

I.6 Références Bibliographique

[1] Le Page J.F., « Catalyse de contact », Ed. Technip, (1978), 447

[2] Grimblot J., Catal. Today, 41 (1998) 111

[3] Payen E., Kasztelan S., Houssenbay S., Szymanski R., Grimblot J., J. Phys.Chem., 93 (1989) 6501

[4] Texier S., Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, (2004)

[5] Toulhoat H., Berrebi G., US Patent 4719195 (1988)

[6] Ternan M., Whalley M.F., J; Chem. Eng., 54 (1976) 642

[7] Bryson C., Christman B., Oil & Gas J., 85 (1987) 35

[8] Payen E., Hubaut R., Kasztelan S., J. Catal., 147 (1994) 123

[9] Da Silva P., Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1998)

[10] Echard M., Thèse de Doctorat, Université de Caen, (2001)

[11] Voorhoeve R.J.H., J. Catal., 23 (1971) 236

[12] Delmon B., Proceedings of the 3rd Internation Conference on Chemistry and uses of molybdenum, Barry H.F. and Mitchell P.C.M., (1979) 73

[13] Delmon B., Froment G.F., Cat. Rev. – Sci. Eng., 38 (1996) 69

[14] Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P., Appl. Catal., 13 (1984) 127

[15] Lauritsen J.V., Kibsgaard J., Olesen G.H., Moses P.G., Hinnemann B., Helveg S., Nørskovb J.K., Clausenc B.S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F., J. Catal., 87 (1984) 497

[16] Topsøe N.Y., Topsøe H., J. Catal., 84 (1983) 386

[17] Candia R., Villadsen J., Topsøe N.Y., Mørup S., Topsøe H., Bull. Soc. Chim. Belg., 93 (1984) 753

[18] Topsøe H., Candia R., Topsøe N.Y., Bull. Soc. Chim. Belg., 93 (1984) 783

[19] Voorhoeve R.J.H., Stuiver J.C.M., J. Catal., 23 (1971) 243

[20] Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E., Hydrotreating Cataylsis, Science and technology, Springer-Verlag, Berlin, 11 (1996)

[21] Wivel C., Candia R., Clausen B.S., Mørup S., Topsøe H., J. Catal., 249 (2007) 220

[22] Gandubert A., Thèse de Doctorat, Université de Lille1, (2006)

[23] Lauritsen J.V., Kibsgaard J., Olesen G.H., Moses P.G., Hinnemann B., Helveg S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F., J. Catal., 249 (2007) 220

[24] Bataille F., Lemberton J.L., Michaud P., Perot G., Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Breysse M., Kasztelan S., J. Catal., 191 (2000) 409

[25] Kasztelan S. et Guillaume D., Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994) 203

[26] Rana M.S., Srinivas B.N., Maity S.K., Murali Dhar G., Prasada Rao T.S.R., J. Catal., 195 (2000) 31

[27] Prins R., De Beer V.H.J., Somorjai G.A., Catal. Rev. - Sci. Eng., 31 - 1 et 2- (1989) 1

[28] Toulhoat H., Raybaud P., Kasztelan S., Kresseb G., Hafner J., Catal. Today, 50 (1999) 629

[29] Toulhoat H., Raybaud P., J. Catal., 216 (2003) 63

[30] Formation Brut, Raffinage et Produits Pétroliers, ENSPM, (2007)

[31] Rana M.S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I., Fuel, 86 (2007) 1216

[32] Tissot B.P. et Welte D.H., Petroleum Formation and Occurrence. (2nd Edition ed.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany (1984)

[33] Treibs, A. Justus Liebig's Ann. Chem,. 509 (1934)103

[34] Treibs, A. Justus Liebig's Ann. Chem,. 510 (1934) 42

[35] Long F.X. et Gevert B.S., J. Catal., 200 (2001) 91

[36] Spiecker P.M., Gawrys K.L., Trail C.B., Kilpatrick P.K., Colloids Surf., A, 220 (2003) 9.

[37] Mocaer B., Grimblot J., Des Courieres T., Bousquet J., Bonnelle J.P., Actes du Colloque Franco Vénézuélien, IFP, Rueil-Malmaison (1985)

[38] Callejas M.A., Martinez M.T., Fierro J.L.G., Rial C., JiménezMateos J.M., Gómez-García F.J., Appl. Catal., A : Gen., 220 (2001) 93

[39] Kressmann S., Morel F., Harlé V., Kasztelan S. Catalysis Today, 43 (1998) 203-215

[40] Kressmann S., Guillaume D., Roy-Auberger M; Plain C., 14th Annual Saudi-Japanese Symposium: Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemicals, Annual Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemicals Symposium Papers, Dhahran, SAU. King Fahd University of Petroleum and Minerals, Research Institute, (2004) 38-60

[41] Le Page J.F., Chatila S.G., Davidson M., Raffinage et conversion des produits lourds du pétrole, Technip, (1990)

[42] Janssens J.P., de Deugd R.M., van Langeveld A.D., Sie S.T., Moulijn J.A., 111 (1997) 283

[43] Merdrignac I., Quoineaud A.-A., Gauthier T., Energy & Fuels, 20 (2006) 2028

[44] Marques J., Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, (2008)

[45] Marchal C., Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, (2010

[46] Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E., Catal. Today, 109 (2005) 3

[47] Cooper,B.H., Donnis,B.B.L. & Moyse,B., Oil Gas J., 84 (1986), 39

[48] Plumail J.C., Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, (1983)

[49] Toulhoat H., Jacquin Y., Dupin T., US Patent N°4,552,650

[50] Johnson D.R., US Patent N°5,089,463

[51] Toulhoat H., Plumail J.C., Martino C., Jacquin Y., New hydrodemetallisation (HDM) catalysts design and performance for demetallisation and conversion, I.F.P., Procatalyse Corp.-Rhône, P.O.U.L., and A.S.V.A.H.L., (1985)

[52] Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L., Stud. Surf. Sci. Catal., 106 (1997) 181

[53] Martin C., Lamonier C., Fournier M., Mentré O., Harlé V., Guillaume D., Payen E., Chem. Mater., 17 (2005) 4438

[54] van de Water L.G., Bergwerff J.A., Leliveld B.R.G., Weckhuysen B.M., de Jong K.P., J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 14513

[55] Furimsky E., Massoth F.E., Catal. Today, 52 (1999) 381

[56] Marafi M., Stanislaus A., Appl. Catal. B : Env., 71 (2006) 199

[57] Gualda G., Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1990)

[58] Quann R.J., Ware R.A., Hung C.W., Wei J., Adv. Chem. Eng., 14 (1988) 94

[59] Tamm P.W., Harnsberger H.F., Bridge A.G., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 20 (1981) 262

[60] Loos M., Ascone I., Friant P., Ruiz-Lopez M.F., Goulon J., Barbe J.M., Seglet N., Guilard R., Faure D., Des Courières T., Catal. Today, 7 (1990) 497

[61] Loos M., Ascone I., Friant P., Ruiz-Lopez M.F., Goulon J., Guillard C., Lacroix M., Breysse M., Faure D., Des Courières T., Catal. Today, 7 (1990) 515

[62] Mitchell P.C.H., Scott C.E., Catal. Today, 7 (1990) 467

[63] Knözinger H., Cordischi D., Vielhaber B., Catal. Today, 7 (1990) 447

[64] Gualda G., Kasztelan S., J. Catal., 161 (1996) 319

[65] Furimsky E., Massoth F.E., Catal. Today, 17 (1993) 537

[66] Marafi M., Stanislaus A., App. Catal. A : Gen., 159 (1997) 259

[67] Kressmann S., Harle V., Kasztelan S., Tromeur P., Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 44 (1999) 822

[68] Toulhoat H., Szymanski R., Plumail J.C., Catal. Today, 7 (1990) 531

[69] Guillard C., Lacroix M., Vrinat M., Breysse M., Mocaer B., Grimblot J., Des Courrières T., Faure D., Catal. Today, 7 (1990) 587

[70] Silbernagel B.G., J. Catal., 56 (1979) 315

[71] Mocaer B., Grimblot J., Des Courieres T., Bousquet J., Bonnelle J.P., Actes du Colloque Franco Vénézuélien, IFP, Rueil-Malmaison (1985)

[72] Fleisch T.H., Meyers B.L., Hall J.B., Otit G.L., J. Catal., 86 (1984) 147

[73] Takeuchi C., Asaoka S., Nakata S., Shiroto Y., Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 30 (1985) 96

[74] Ware R. A. and Wei J., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 30 (1985) 62

[75] Sie S.T., Stud. Surf. Sci. Catal., 6 (1980) 545

[76] Smith J.B., Wei J., J. Catal., 132 (1991) 1

[77] Sasaki Y., Ojima Y., Kondo T., Ukegawa K., Matsumara A., Sakabe T., J. Jpn. Pet. Inst., 25 (1982) 27

[78] Takahashi T., Higashi H., Kai T., Catal. Today, 104 (2005) 76

[79] Takeuchi C., Asaoka S., Nakata S., Shiroto Y., Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. , 30 (1983) 96

[80] Janssens J.P., van Langeveld A.D., Moulijn J.A., Appl. Catal.A : Gen., 179 (1999) 229

[81] Dejonghe S., Hubaut R., Grimblot J., Bonnelle J.P., Des Courieres, Faure D., Catal. Today, 7 (1990) 569

[82] Hubaut R., Aïssi C.F., Dejonghe S., Grimblot J., J. Chem. Phys., 88 (1991) 1741

[83] Hubaut R., Appl. Catal. A : Gen., 322 (2007) 121

[84] Ledoux M.J., Michaux O., Hantzer S., Panissod P., Petit P., Andre J.J., Callot H.J., J. Catal., 106 (1987) 525

[85] Ledoux M.J., Hantzer S., Catal. Today, 7 (1990) 479

[86] Mitchell P.C.H., Valero J.A., React. Kinet. Catal. Lett., 20 (1982) 219

[87] Guillard C., Thèse de Docotrat, (1989), Université Claude Bernard – Lyon1

[88] Betancourt P., Rives A., Scott C.E., Hubaut R., Catal. Today, 57 (2000) 201

[89] Maitra A.M., Cant N.W., Trimm D.L., Appl. Catal., 48 (1989) 187

[90] Weckhuysen B.M., Keller D.E., Catal. Today, 78 (2003) 25

[91] Wachs I.E., Chen Y., Jehng J.M., Briand L.E., Tanaka T., Catal. Today, 78 (2003) 13

[92] Cotton F.A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, A comprehensive text, 4th edition, Wiley, New York (1980)

[93] Kepert D.L., The early transition elements, Academic Press, London (1972)

[94] Hermann G., Kolloidchemische Beihefte, 19 (1924) 213

[95] Zdražil M., Catal. Today, 3 (1988) 269

[96] Bonné R.L.C., van Langeveld A. D., Moulijn J. A., J. Catal, 154 (1995) 115

[97] Alstrup I., Chorkendorff I., Candia R., Clausen B.S., Topsoe H., J. Catal., 77 (1982) 397

[98] Walendziewski J., Appl. Catal., 52 (1989) 181

[99] Prada Silvy R., Delannay F., Grange P., Delmon B., Polyhedron, 5 (1986)195

[100] Gandubert A., Thèse de Doctorat, Université de Lille1, (2006)

[101] Neumann R., Lissel M., J. Org. Chem., 54 (1989) 5607

[102] Neumann R., Levin M., J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 7278

[103] Kozhevnikov I.V., Catal. Rev. Sci. Eng., 37 (1995) 311

[104] Pope M.T., Müller A., Polyoxometallate Chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. England, 30 (1991)

[105] Keggin J.F., Nature, 131 (1933) 908

[106] Lindqvist I., Arkiv. Kemi, 5 (1953) 247

[107] Busca G., J. Raman Spectr., 33 (2002) 348

[108] Hu C.J., Duan C.Y., Liu Y.J., Lu C.S., Ren X.M., Meng Q.J., Polyhedron, 20 (2001) 2117

[109] Müller A., Koop M., Schiffels P., Bögge H., Chem. Commun., (1997) 1715

[110] Kato R., Kobayashi A., Sasaki Y., Inorg. Chem., 21 (1982) 240

[111] Pope M.T., Heteropoly and isopolyoxometalates, Springer-Verlag,Berlin (1983)

[112] Petterson L., Andersson I., Grate J.H., Selling A, Inog. Chem., 33 (1994) 982

[113] Selling A., Anderson I., Grate J.H., Petterson L., Eur. J. Org. Chem., (2000) 1509

[114] Onoda T., Otake M., Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Process for preparing heteropolyacids, US Patent n 4,146,574, (1979)

[115] Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., Fouassier M., Inorg. Chem., 21 (1982) 30

[116] Heraud T., Rapport de stage IFP, (2006)

[117] Martin C., Thèse de Doctorat, USTL (2003)

[118] Tsigdinos G. A., Top. Curr. Chem., Springer-Verlag, Berlin, 76 (1978).

[119] Griboval A., Thèse de Doctorat, USTL (1998)

[120] Rocchiccioli-Deltcheff C., FournierM., Franck R., Thouvenot R., Inorg. Chem., 22 (1983) 207.

[121] Tsigdinos A.G., Hallada C.J., Inorg. Chem, 7 (1968) 437

[122] Courtin P., Thèse de doctorat, Université de Paris VI (1968)

[123] Kovach S.M., Castle L.J., Bennett J.V., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17 (1978) 62

[124] Khenkin A.M., Carl P., Baute D., Raitsimring A.M., Astashskin A.V., Shimon L.J.W., Goldfarb D., Neumann R., Inorg. Chim. Acta, 359 (2006) 3072

[125] Grate J.H., J. Mol. Catal. A : Chem., 114 (1996) 93

[126] Grate, J.H., Hamm D.R., (1998) US Patent n 5,792,721

[127] Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I., Kinet. Katal., 36 (1995) 795

[128] Ressler T., Timpe O., Girsdies F., Wienold J., Neisius T., J. Catal., 231 (2005) 279

[129] Pöppl A., Manikandan P., Köhler K., Maas P., Strauch P., Böttcher R., Goldfarb D., J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 4577

[130] Mestl G. et al, Appl. Catal.A : General, 210 (2001) 13

[131] Hu C.J., Duan C.Y., Liu Y.J., Lu C.S., Ren X.M., Meng Q.J., Polyhedron, 20 (2001) 2117

[132] Dieterle M., PhD., (2001), Technischen Universität Berlin

[133] Pettersson L., Anderson I., Öhman L.-O., Inorg. Chem., 25 (1986) 4726.

[134] Björnberg A., Britt H., Acta Cristallogr., Series B, B36 (1980) 1018

[135] Björnberg A., Acta Cristallogr., Series B, B35 (1979) 1989

[136] Björnberg A., Acta Cristallogr., Series B, B35 (1979) 1995

[137] Björnberg A., Acta Cristallogr., Series B, B36 (1980) 1530

[138] Nishikawa K., Kobayashi A., Sasaki Y., Bull. Chem. Soc. Jpn, 48 (1975) 3152

[139] Müller A., Koop M., Schiffels P., Bögge H., Chem. Comms, (1997) 1715

[140] Himeno S., Saito A., Inorg. Chim. Acta, 171 (1990) 135

[141] Himeno S., Saito A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991) 21

[142] Zhang S.W., Huang G.Q., Wei Y.G., Shao C., Tang Y.Q., Acta Cristallogr., Series C, C49 (1993) 1446

[143] Filowitz M., Ho R.K.C., Klemperer W.G., Shum G., Inorg. Chem, 18 (1979) 93

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1 Introduction 57

II.2 Méthodes de synthèse des solutions d'imprégnation 57

II.2.1 Synthèses directes de solutions d'imprégnation à partir d'HPA de type Keggin 57

II.2.2 Autres voies de synthèses de solutions d'imprégnation à partir d'oxydes de molybdène et de vanadium 59

II.2.3 Synthèses de sels hétéropolyanioniques de type Lindqvist 60

II.2.4 Synthèses de sels hétéropolyanioniques pour la préparation de nouvelles solutions d'imprégnation 61

II.2.5 Synthèses de précurseurs oxydes à base de molybdène, vanadium et nickel 62

II.2.5.a Synthèse de solutions d'imprégnation associant l'hétéropolyanion de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ et le nickel 62

II.2.5.b Synthèses de solutions d'imprégnation préparées avec l'acide oxalique associant le molybdène, le vanadium et le nickel 62

II.2.5.c Imprégnation des précurseurs pré-sulfurés 62

II.3 Préparation des précurseurs oxydes 63

II.4 Activation des catalyseurs en ex-situ 64

II.5 Les méthodes de caractérisations 65

II.5.1 Les analyses élémentaires 65

II.5.1.aFluorescence des rayons X 65

II.5.1.bAnalyse C, H, N et S par combustion 66

II.5.2 Les caractérisations physico-chimiques 67

II.5.2.a Microsonde de Castaing 67

II.5.2.b Diffraction des rayons X 68

II.5.2.c Microscopie électronique en transmission (MET) – EDX (Energy dispersive X-ray analysis) 68

II.5.2.d Réduction en température programmée (TPR) 69

II.5.3 Les méthodes spectroscopiques 70

II.5.3.a Spectroscopie Raman 70

II.5.3.b Spectroscopie UV-Visible 70

II.5.3.c Résonance magnétique nucléaire (RMN) 71

II.5.3.d Résonance paramagnétique électronique (RPE) 71

II.5.3.e Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 72

II.5.3.f Adsorption de CO suivi par spectroscopie Infrarouge 78

II.5.3.g Spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) 81

II.6 Évaluations des performances catalytiques 85

II.6.1 Tests d'hydrogénation à soufre constant (HSC) 85
II.6.2 Tests catalytiques sur charge réelle résidu sous vide (RSV) 87
II.7 Étude de la sulfurabilité des précurseurs oxydes à base de vanadium 90
II.7.1 Étude par modélisation moléculaire ab initio de la stabilité des phases sulfures de vanadium 90
II.7.2 Influence de la température de sulfuration sur les catalyseurs supportés avec du vanadium 91
II.7.3 Bilan sur la sulfuration du vanadium 94
II.8 Conclusions 95
II.9 Références bibliographiques 96

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, différentes voies de synthèse des solutions d'imprégnation, provenant de la littérature ou développées dans le cadre de ce travail seront tout d'abord décrites (paragraphe II.2) pour la préparation de catalyseurs modèles à base de molybdène et de vanadium. Les différentes étapes de la genèse de la phase active (paragraphe II.3) ainsi que l'activation (paragraphe II.4) seront successivement présentées. La teneur finale en molybdène des catalyseurs préparés sera fixée à 6% en poids de Mo, soit 9% en poids de MoO_3 en accord avec la teneur généralement rencontrée sur les catalyseurs conventionnels d'HDM.

Pour une meilleure compréhension des processus chimiques mis en jeu, la synthèse des catalyseurs a été suivie méthodiquement à chacune des étapes de la préparation (synthèse de la solution, séchage, calcination et sulfuration) par différentes techniques de caractérisation détaillées dans le paragraphe II.5. L'analyse globale des phases cristallines sera effectuée par diffraction des rayons X et complétée par une analyse par spectroscopie Raman. La mise à contribution des spectroscopies de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) nous renseignera plus précisément sur l'environnement local des éléments analysés tels que le vanadium ou le phosphore. L'analyse EXAFS complétera ces informations pour tenter de mieux décrire l'environnement local du vanadium, du nickel et du molybdène.

Les propriétés catalytiques seront évaluées par deux types de tests décrits dans le paragraphe II.6 : un test modèle d'hydrogénation du toluène à soufre constant (HSC) et un test sur une charge réelle (résidu sous vide, Safaniya) où seront suivis les taux de conversion des métaux (HDM), la conversion des asphaltènes ($HDAsC_7$), l'HDS ainsi que l'HDN.

II.2 Méthodes de synthèse des solutions d'imprégnation

De nombreuses synthèses partant de sels de molybdène ou de vanadium sont reportées dans la littérature et ont été rappelées dans le Chapitre I. Afin d'éviter des contre-ions qui peuvent être gênant pour la formulation catalytique [1], des synthèses sans contre-ions alcalins en partant d'oxydes de molybdène et de vanadium ont été choisies.

II.2.1 Synthèses directes de solutions d'imprégnation à partir d'HPA de type Keggin

Le protocole de synthèse décrit par Odyakov et al. [2] permet de préparer des HPA de type Keggin substitués. L'HPA obtenu en solution aqueuse pourra alors être imprégné directement, moyennant un

ajustement de la concentration de la solution pour atteindre la teneur cible en molybdène sur le catalyseur. Les réactions mises en jeu lors de la synthèse sont les suivantes :

$$5V_2O_5 + \frac{3}{2}H_2O_2 \longrightarrow H_6V_{10}O_{28} \qquad \text{(Equation II-1)}$$

$$H_3PO_{4\ (aq)} + (12-x)MoO_3 \rightarrow \frac{(12-x)}{12}H_3PMo_{12}O_{40\ (aq)} + \left(1-\left(\frac{12-x}{12}\right)\right)H_3PO_{4\ (aq)} \qquad \text{(Equation II-2)}$$

$$\frac{12-x}{12}H_3PMo_{12}O_{40} + 0{,}1x\,H_6V_{10}O_{28} + \left(1-\left(\frac{12-x}{12}\right)\right)H_3PO_4 \rightarrow H_{(3+x)}PMo_{(12-x)}V_xO_{40\ (aq)} \qquad \text{(Equation II-3)}$$

V_2O_5 est dissout au préalable dans H_2O_2 dans un bain de glace (réaction très exothermique) et MoO_3 est dissout dans un mélange eau/acide phosphorique sous agitation et chauffage à reflux à 90°C. Après dissolution complète des deux oxydes, on ajoute graduellement la solution contenant du vanadium dans la solution contenant le molybdène. Le mélange réactionnel obtenu est laissé sous chauffage à reflux pendant environ deux heures. La solution obtenue présente une coloration rouge avec une teinte orangée.

Le Tableau II.2-1 regroupe l'ensemble des hétéropolyanions préparés selon la synthèse d'Odyakov :

Tableau II.2-1 : Composition des différents HPA préparés

Rapport atomique V/Mo souhaitée	HPA attendu	Rapport atomique MoO_3/P	Rapport molaire V_2O_5/H_2O_2
1/11	$PMo_{11}VO_{40}^{4-}$	1/11	1/18
3/9	$PMo_9V_3O_{40}^{6-}$	1/9	1/18

La dissolution complète de l'oxyde de vanadium dans l'eau oxygénée pour la synthèse au rapport à V/Mo = 1 n'a cependant pas pu être réalisée.

Connaissant le rapport V/Mo souhaité et la teneur en MoO_3 visée sur le catalyseur final, les autres paramètres, et notamment la concentration de la solution d'imprégnation, sont déduits comme présentés dans le Tableau II.2-2.

Tableau II.2-2 : Exemple de détermination des teneurs en Mo, V et P nécessaires pour obtenir 30g de catalyseur à 9% masse en MoO_3, à partir du précurseur $PMo_9V_3O_{40}^{6-}$.

$PMo_9V_3O_{40}^{6-}$			
Teneur en MoO_3 (%poids) : g/g catalyseur	9	Masse de catalyseur souhaitée (g)	30
Teneur en Mo (%poids) : $g/g_{catalyseur}$	6	Volume de reprise en eau par le support (cm^3/g)	1,09
Teneur en P_2O_5 (%poids) : $g/g_{catalyseur}$	0,49	Masse de support nécessaire (g) = masse de catalyseur souhaitée – masse d'oxydes présents dans le catalyseur	26,47
Teneur en V_2O_5 (%poids) : $g/g_{catalyseur}$	1,92	Volume de solution d'imprégnation (cm^3) = masse de support nécessaire * VRE	28,9
Concentration de la solution (mole/L)			0,8
Masse de MoO_3 nécessaire (g)			2,7
Masse de P_2O_5 nécessaire (g)			0,15
Masse de H_3PO_4 nécessaire (g)			0,20
Masse de V_2O_5 nécessaire (g)			0,57
Masse de H_2O_2 nécessaire (g)			7,02

II.2.2 Autres voies de synthèses de solutions d'imprégnation à partir d'oxydes de molybdène et de vanadium

Afin d'éviter la présence de contre-ions, les premières solutions d'imprégnations ont été préparées à partir des oxydes MoO_3 et V_2O_5. Les solutions ont été réalisées pour trois rapports atomiques V/Mo= 1/11, 3/9 (ou 1/3) et 1, correspondants à la stœchiométrie de l'hétéropolyanion de Keggin $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}$ attendu en présence de P. Pour la solubilisation des solides, différents agents ont été employés tels que l'eau oxygénée, l'acide oxalique, l'acide citrique ou encore l'acide phosphorique. Le rapport molybdène/ eau oxygénée ciblé, lors de ses synthèses, est de 1/6 alors que précédemment pour les synthèses Odyakov, ce rapport est de 1/3. Le développement de ces protocoles de synthèses a pour but de s'affranchir de la présence de contre-ions alcalins [1], qui sont néfastes pour les catalyseurs d'HDT, ainsi que d'identifier de nouveaux hétéropolyanions en solutions, à l'aide de diverses techniques de caractérisation.

Le Tableau II.2-3 regroupe l'ensemble des préparations testées selon les différents rapports atomiques souhaités :

Tableau II.2-3 : Composition des différentes solutions d'imprégnation et modes opératoires de synthèse

Rapport atomique V/Mo souhaité	Essais de dissolution	Rapport molaire MoO_3/X	Modes opératoires
1/11, 3/9 et 6/6	H_3PO_4	1/11, 1/9 et 1/6	MoO_3 est dissout au préalable dans H_3PO_4 sous chauffage à reflux à 90 °C. Après dissolution complète, V_2O_5 est ajouté.
1/11, 3/9 et 6/6	Acide oxalique	2,3*	MoO_3 est dissout au préalable dans l'acide oxalique à chaud (130 °C) et sous agitation. Après dissolution complète, V_2O_5 est ajouté.
1/11, 3/9 et 6/6	Acide oxalique + H_3PO_4	2,3* 1/11, 1/9 et 1/6	MoO_3 est dissout au préalable dans l'acide oxalique à chaud (130 °C) et sous agitation. Après dissolution complète, H_3PO_4 et V_2O_5 sont ajoutés.
4/8	Acide citrique	1	MoO_3 est dissout au préalable dans l'acide citrique sous chauffage à reflux à 90 °C. Après dissolution complète, V_2O_5 est ajouté.
1/11, 3/9 et 6/6	H_2O_2	1/6	MoO_3 est dissout au préalable dans H_2O_2 pendant la nuit. Le lendemain, après dissolution complète, V_2O_5 est ajouté. La préparation se fait dans un bain de glace car c'est une réaction fortement exothermique.
1/11, 3/9 et 6/6	H_2O_2 + H_3PO_4	1/6 1/11, 1/9, 1/6	MoO_3 est dissout au préalable dans H_2O_2 pendant la nuit. Le lendemain après dissolution complète, H_3PO_4 et V_2O_5 sont ajoutés. La préparation se fait dans un bain de glace car c'est une réaction fortement exothermique.

X : H_3PO_4, acides oxalique et citrique, H_2O_2

* : valeur correspondant au rapport maximum de MoO_3/acide oxalique nécessaire pour dissoudre le molybdène.

II.2.3 Synthèses de sels hétéropolyanioniques de type Lindqvist

Un sel de tétrabutyl ammonium d'un HPA de type Lindqvist ($VMo_5O_{19}^{3-}$) a été préparé selon le protocole de Himeno issu de la littérature [3]. Les espèces de type Lindqvist présentent un rapport V/Mo (= 1/5) intermédiaire entre V/Mo = 1/11 et 3/9 (HPA de Keggin substitué). L'HPA de type $[VMo_5O_{19}]^{3-}$ est obtenu par réaction de NH_4VO_3 dissout dans la soude avec une solution de Na_2MoO_4 en présence d'eau. Le pH de cette solution est ramené par ajout d'HCl à 3,2. L'hétéropolycomposé est

isolé en milieu organique à l'aide de Bu_4N^+. Le précipité obtenu, de couleur jaune or, est lavé avec l'eau puis l'éthanol et est séché à 40°C. Le sel peut être purifié par recristallisation dans l'acétonitrile. L'objectif est ensuite de préparer des solutions d'imprégnation par solubilisation de ce sel. La mise en solution de ces entités peut se faire dans des solvants aprotiques en raison de la présence du contre-ion $n\text{-}Bu_4N^+$. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé l'acétonitrile pour la mise en solution de ces hétéropolyanions.

II.2.4 Synthèses de sels hétéropolyanioniques pour la préparation de nouvelles solutions d'imprégnation

Des préparations de nouveaux complexes molybdovanadates(V) avec un contre-ion organique ont aussi été effectuées selon des protocoles développés par Himeno [4]. Les précurseurs utilisés pour ces différentes synthèses sont rassemblés dans le Tableau II.2-4. Ces préparations sont réalisées à température ambiante.

Tableau II.2-4 : Précurseurs mis en jeu lors des synthèses d'hétéropolyanions sous forme de sels

Hétéropolyanion souhaité	Précurseurs
$(n\text{-}Bu_4N)_3VMo_{12}O_{40}$ HPA de Keggin [4]	– 0,3 g de NH_4VO_3 dissout dans 26 mL d'HCl concentré – 6,1g de Na_2MoO_4 dissout dans 170 mL d'H_2O – 300 mL d'acétonitrile – 5 g de $n\text{-}Bu_4NBr$
$(n\text{-}Bu_4N)_4V(VMo_{11})O_{40}$ HPA de Keggin substitué [4]	– 1,17 g de NH_4VO_3 dissout dans 125 mL d'HCl – 6,05g de Na_2MoO_4 dissout dans 75 mL d'H_2O – 300 mL d'acétonitrile – 10 g de $n\text{-}Bu_4NBr$
$(n\text{-}Bu_4N)_4HV(V_2Mo_{10})O_{40}$ HPA de Keggin substitué [4]	– 2,05 g de NH_4VO_3 dissout dans 100 mL d'HCl – 6,05g de Na_2MoO_4 dissout dans 100 mL d'H_2O – 300 mL d'acétonitrile – 10 g de $n\text{-}Bu_4NBr$
$(n\text{-}Bu_4N)_4H_2V(V_3Mo_9)O_{40}$ HPA de Keggin substitué [4]	– 2,98 g de NH_4VO_3 dissout dans 100 mL d'HCl – 6,05g de Na_2MoO_4 dissout dans 100 mL d'H_2O – 300 mL d'acétonitrile – 10 g de $n\text{-}Bu_4NBr$

Les sels de molybdène et de vanadium sont d'abord dissous séparément dans l'eau et dans une solution d'acide chlorhydrique respectivement. Ces solutions sont ensuite mélangées avant d'ajouter l'acétonitrile. La solution obtenue est laissée sous agitation pendant 1 heure. Le sel de bromure de tétrabutyl ammonium est ensuite ajouté afin d'extraire l'hétéropolyanion formé. Le précipité est lavé avec de l'eau puis de l'éthanol et finalement est séché à l'air. Le sel est ensuite purifié par

recristallisation avec l'acétonitrile. La mise en solution de ces entités est réalisée avec l'acétonitrile, comme pour l'HPA Lindqvist évoqué précédemment, en raison de la présence du contre-ion *n*-Bu_4N^+.

II.2.5 Synthèses de précurseurs oxydes à base de molybdène, vanadium et nickel

La synthèse de solutions d'imprégnation a ensuite été étendue aux systèmes contenant du nickel dont l'intérêt est de promouvoir la réaction d'HDS et de renforcer le pouvoir hydrogénant des catalyseurs. Pour cela, le nickel a été ajouté dans les synthèses développées durant cette thèse via les voies « eau oxygénée » et « acide oxalique », avec et sans phosphore. La quantité de nickel est à chaque fois ajustée afin d'obtenir un rapport atomique cible de Ni/Mo=0,5.

II.2.5.a Synthèse de solutions d'imprégnation associant l'hétéropolyanion de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ et le nickel

Les solutions «Mo(P)V-eau oxygénée» ayant des rapports V/Mo = 1/11, 3/9 et 1 sont préalablement préparées selon le protocole expérimental décrit avant (II.2.2). Comme précédemment, la préparation se fait aussi dans un bain de glace car c'est une réaction fortement exothermique. Le nickel est ensuite introduit sous forme d'hydroxycarbonate, selon le rapport Ni/Mo = 0,5, dans ces solutions. Cependant, il s'est avérée difficile de dissoudre le nickel dans les solutions « Mo(P)V » et dans la suite de ce travail seuls les catalyseurs « NiMo(P)V » aux rapports V/Mo = 1/11 et 3/9 sont étudiés.

II.2.5.b Synthèses de solutions d'imprégnation préparées avec l'acide oxalique associant le molybdène, le vanadium et le nickel

Parallèlement, des préparations de solutions « NiMo(P)VAO » ont été réalisées avec et sans acide phosphorique afin de favoriser l'interaction des précurseurs métalliques à déposer sur les catalyseurs. Lors de l'ajout du précurseur nickel dans la solution, la formation instantanée d'un précipité a été observée quel que soit le précurseur nickel utilisé ($Ni(NO_3)_2$, $Ni(OH)_2$ et $Ni(CO_3)_2(OH)_6$). Afin de pallier à ces problèmes de formation instantanée de précipité, une nouvelle voie de préparation a été retenue (II.2.5.c.).

II.2.5.c Imprégnation des précurseurs pré-sulfurés

Un protocole de double imprégnation a été mis en place à partir de préparations de catalyseurs « $CoMo/Al_2O_3$ » tirées de la littérature [5,6]. Le nickel sous forme de nitrate hexahydrate ($Ni(NO_3)_2$, $6H_2O$) et selon le rapport Ni/Mo = 0,5 est ajouté sur les catalyseurs «Mo(P)V-acide oxalique» après une sulfuration standard (P_{atm}, 350°C, 2h, 15 % H_2S/H_2). Après imprégnation en solution aqueuse du

nickel au volume poreux, le catalyseur est à nouveau maturé, séché, calciné selon le protocole décrit dans la partie suivante afin d'obtenir le précurseur oxyde.

II.3 Préparation des précurseurs oxydes

Les précurseurs oxydes des catalyseurs sont préparés à température ambiante par **imprégnation à sec** d'un support par une solution des sels des éléments à déposer. La méthode consiste à mouiller le support avec un volume de solution égal au volume de reprise en eau (VRE), évitant ainsi d'avoir de grands volumes de solvants à éliminer. **Les catalyseurs modèles sont préparés à une teneur en molybdène constante de 9% en poids de MoO_3.** Le support utilisé est une alumine δ qui se présente sous forme de billes. Le Schéma II.3-1 présente les étapes suivies pour la préparation d'un catalyseur.

La **maturation** a pour but de permettre la pénétration de la solution dans l'ensemble des pores du support pour que se fixent à sa surface les espèces présentes en solution. Elle est réalisée sous atmosphère humide, à température ambiante, pendant une nuit.

Les solides obtenus sont ensuite **séchés** à l'étuve, pendant environ 7 heures, afin d'éliminer les solvants puis **calcinés pendant 2 heures sous flux d'air** pour décomposer les sels afin d'obtenir le précurseur oxyde.

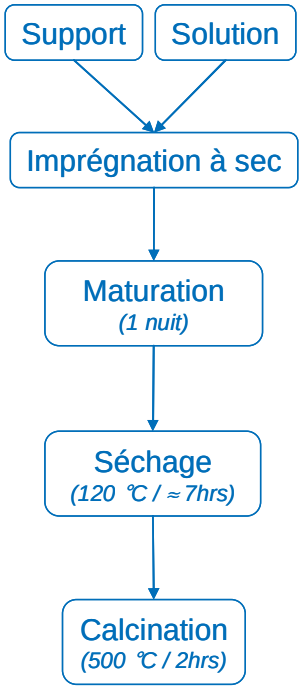


Schéma II.3-1: Schéma de préparation du précurseur oxyde

La masse de support et le volume d'imprégnation sont calculés en fonction de la teneur en poids de MoO_3 voulue et du volume poreux du support comme décrit dans le Tableau II.2-2.

II.4 Activation des catalyseurs en ex-situ

Les précurseurs oxydes sont **sulfurés pour générer les phases actives.** L'activation est réalisée à 350°C pendant 2h sous un flux 15% mol. H_2S/H_2. Des essais de sulfuration à 400°C ont été effectués de manière à sulfurer le mieux possible la phase active sur ces catalyseurs, le vanadium présentant des taux de sulfuration relativement faible [7]. Le taux de sulfuration des catalyseurs a été suivi par analyse élémentaire (CHNS) et XPS (Paragraphe II.5.3.b et II.5.3.e).

Les précurseurs oxydes ont été sulfurés *ex-situ* sur un montage de sulfuration composé d'un réacteur en quartz connecté à plusieurs alimentations en gaz (H_2, H_2S, N_2, Ar) et d'un système de pompage sous-vide primaire (Schéma II.4-1). Après sulfuration, la cellule de sulfuration en quartz munie d'un fritté peut être isolée grâce aux robinets en téflon et permet également de récupérer l'échantillon scellé dans un réservoir en verre après sulfuration. La température au cœur de la cellule est contrôlée grâce à un thermocouple qui est introduit dans le puits thermométrique de la cellule.

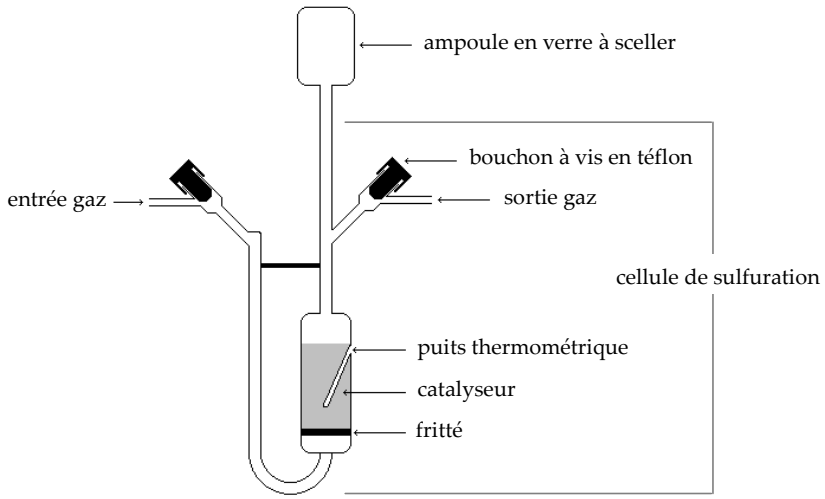


Schéma II.4-1 : Schéma du montage expérimental pour la sulfuration ex-situ à pression atmosphérique

Les billes préalablement pesées (2 g pour les caractérisations)sont introduites dans la cellule de sulfuration. Le réacteur est ensuite installé dans le four avant d'être connecté à la ligne de gaz de manière à obtenir un balayage ascendant de gaz. La sortie gaz du réacteur est connectée à un tuyau d'évent. Les débits de gaz fixés par rapport à la masse de catalyseur à sulfurer (2 $NL/h/g_{catalyseur}$) sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques Brooks. Après la mise sous flux de la cellule de sulfuration, la température est augmentée avec une rampe de 5°C/min jusqu'à la température de sulfuration puis maintenue pendant 2 heures au palier. Pendant la descente contrôlée de la température

(20°C/min), le flux de gaz sulfurant est arrêté à 250°C et le réacteur est balayé par de l'argon afin de purger le système et d'éliminer le soufre en excès présent dans le réacteur. Après refroidissement, le flux de gaz est arrêté puis la cellule connectée au système de pompage est mise sous vide. L'échantillon est ensuite récupéré dans le récepteur en verre qui est scellé sous une flamme de chalumeau afin d'isoler l'échantillon à l'abri de l'air, ce qui permet d'éviter toute réoxydation de la phase sulfure.

II.5 Les méthodes de caractérisations

Des analyses physico-chimiques ont été effectuées aux différentes étapes de la préparation du catalyseur sur la solution d'imprégnation, le catalyseur séché, calciné puis sulfuré. L'identification des espèces formées a été recherchée en combinant diverses techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie Raman, l'UV-Visible, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Résonance Paramagnétique Nucléaire (RPE) ou l'analyse de la surface par spectroscopie des photoélectrons induits par Rayons X (XPS).

L'analyse élémentaire a été déterminée par fluorescence X pour vérifier l'écart entre les teneurs en molybdène, phosphore et vanadium et les teneurs cibles. L'analyse par microsonde de Castaing a été réalisée dans le but d'obtenir la répartition de ces métaux au sein des grains de catalyseur. La présence ou l'absence de phase cristalline a été recherchée par diffraction des Rayons X. De plus, une analyse EXAFS (spectroscopie d'absorption de rayons X) a été réalisée au seuil du molybdène, vanadium et du nickel. Les propriétés acides de surface de la phase sulfure ont également été caractérisées par adsorption de CO à basse température (77 K) suivi par spectroscopie IR. La morphologie des feuillets a été suivie par microscopie électronique. L'ensemble de ces techniques sera décrit dans la suite de ce chapitre.

II.5.1 Les analyses élémentaires

II.5.1.a Fluorescence des rayons X

La fluorescence des rayons X est une technique d'analyse élémentaire globale basée sur une excitation à l'aide d'un tube à rayons X. L'analyse des rayonnements secondaires caractéristiques émis par l'échantillon excité permet de déterminer sa composition : l'énergie des rayonnements caractéristiques renseigne sur la nature des éléments contenus dans l'échantillon ; l'intensité mesurée, pour une énergie donnée, est reliée à la concentration massique de l'élément concerné. Cette caractérisation a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X dispersif en longueur d'onde équipé d'un tube en Rhodium.

Les catalyseurs de la série « Mo(P)V/Al_2O_3 » à rapport atomique V/Mo variable, V/Mo = 3/9 et 1, ont été analysés par fluorescence des rayons X afin de contrôler la teneur des différents éléments, molybdène, vanadium, phosphore et nickel, déposés sur l'alumine lors de l'imprégnation. Au rapport V/Mo = 1/11, les teneurs en molybdène uniquement ont été analysées car les teneurs en phosphore et vanadium sont trop faibles pour avoir des résultats répétables lors de l'analyse. Les teneurs expérimentales des catalyseurs calcinés sont données en % poids et corrigées de la perte au feu (PAF) à partir des teneurs bruts déterminées par l'analyse FX comme reporté dans l'équation ci-dessous.

$$\text{Teneur}_{\text{expérimentale}} = \frac{\text{teneur}_{\text{FX}}}{1 - \left(\frac{\text{PAF}}{100}\right)} \qquad \text{(Équation II-4)}$$

II.5.1.b Analyse C, H, N et S par combustion

L'analyse CHNS permet de quantifier rapidement les teneurs élémentaires en carbone, hydrogène, azote, et soufre présents sur les catalyseurs et elle a été effectuée sur un CE Instruments^{TM} EA1110 CHNS. Le protocole expérimental est le suivant. Une masse précise de catalyseur comprise entre 1 et 3 mg est pesée et introduite dans une nacelle en étain qui est ensuite placée dans le passeur automatique. L'échantillon est alors brûlé à 1000°C. Puis les gaz de combustion sont oxydés en passant sur un oxyde de tungstène avant d'être réduit par du cuivre. Les gaz formés (N_2, CO_2, H_2O et SO_2) sont alors séparés sur une colonne chromatographique et analysés au moyen d'un détecteur TCD (basé sur la différence de conductimétrie des composés).

Avant chaque mesure, deux échantillons fortement soufrés sont passés. Ceci permet de saturer la colonne de soufre, ce qui évite de sous-estimer la teneur en soufre des échantillons analysés. Puis un blanc est effectué avec une nacelle vide. Un essai est effectué avec une substance de référence, le 2,-bis-(5-tertbutyl-benzoxazol-2-yl)-thiophène (BBOT) qui contient 72,5% de carbone, 6,1% d'hydrogène, 6,5% d'azote, 7,4% d'oxygène et 7,4% de soufre. Chaque échantillon est ensuite analysé à deux reprises et la marge d'erreur absolue sur la teneur massique est d'environ 5 % pour un solide.

Les données brutes obtenues sont fournies en % pds. Le taux de sulfuration global du catalyseur peut être déterminé à partir de la teneur en métaux (V, Mo, Ni mesurés en FX) et en supposant les sulfures correspondants VS, MoS_2 et NiS selon l'équation présentée ci-dessous.

$$\tau_{\text{sulfuration}} = \frac{\%S}{M_S \times \left(\frac{\%_V}{M_V} + 2\frac{\%_{Mo}}{M_{Mo}}\right)} \qquad \text{(Equation II-5)}$$

$$\text{ou } \tau_{\text{sulfuration}} = \frac{\%S}{M_S \times \left(\frac{\%_V}{M_V} + 2\frac{\%_{Mo}}{M_{Mo}} + \frac{\%_{Ni}}{M_{Ni}} \right)} \qquad \text{(Equation II-6)}$$

Cette analyse a été effectuée sur des catalyseurs fraîchement sulfurés ainsi que sur des catalyseurs usés afin de déterminer les teneurs en soufre ainsi que les teneurs en carbone pour les catalyseurs usés (Equation II-7).

$$\frac{H}{C} = \frac{(\%H_{usé} - \%H_{neuf})}{(\%C_{usé} - \%C_{neuf})} * \frac{M_C}{M_H} \qquad \text{(Equation II-7)}$$

Avant toute analyse, le catalyseur usé est lavé dans un dispositif de type Soxhlet. Le catalyseur est lavé avec environ 80 mL de toluène porté à reflux à 250°C durant 7 heures. Le lavage est prolongé jusqu'à observation de gouttes de solvant translucides ce qui peut conduire à la réalisation de plusieurs cycles de lavage pour un échantillon en fonction de la quantité de coke mou (hydrocarbure résiduel) à éliminer. Le catalyseur est ensuite placé dans une étude à vide primaire (environ 50 mbar) à 150°C durant 3 heures. L'échantillon peut alors être analysé.

II.5.2 Les caractérisations physico-chimiques

II.5.2.a Microsonde de Castaing

L'analyse des catalyseurs par microsonde de Castaing à l'aide d'un appareil de type CAMECA SX100 nous a permis de connaître la répartition macroscopique des éléments sondés au sein des extrudés de catalyseur. L'extrudé est sondé sur tout son diamètre avec un pas d'analyse de 50 µm. Pour chaque catalyseur, six billes sont analysées et les concentrations des différents oxydes ainsi que leur coefficient de répartition R sont calculés en faisant la moyenne des valeurs obtenues pour les six billes analysés. La valeur du coefficient de répartition est directement liée au profil de répartition de l'élément sondé au sein des extrudés d'alumine support :

- un coefficient de répartition égal à 1 correspond à une répartition homogène de l'élément sur toute l'épaisseur de l'extrudé,
- un coefficient inférieur à 1 signifie que l'élément est réparti en cuvette c'est-à-dire qu'il est plus concentré sur les bords de l'extrudé qu'au centre,
- un coefficient supérieur à 1 correspond à une répartition en dôme de l'élément au sein de l'extrudé c'est-à-dire à une plus forte concentration de l'élément sondé au centre de l'extrudé que sur les bords.

II.5.2.b Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de distinguer les différentes phases cristallines présentes sur les catalyseurs supportés. Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro en configuration Bragg-Brentano avec un tube de rayons X à anticathode de Cu ($\lambda K_{\alpha 1}$ = 1,5406 Å). On trouve également, dans cet appareil, des fentes de divergences programmables, un monochromateur secondaire à cristal de graphite ainsi qu'un compteur proportionnel (compteur à ionisation de gaz, scellé) ou un détecteur X'Celerator. Le seul traitement subi par les diagrammes a été l'élimination de la contribution $K_{\alpha 2}$. Les échantillons sur poudre ont été préparés par tassement sous forme de pastille de 1 cm de diamètre et 0,2 cm d'épaisseur. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes :

- pour le compteur proportionnel : la plage est de 2 à 72°2 θ, le pas de 0,05°2 θ et le temps de comptage se fait par pas de 5 secondes.
- pour le détecteur X4Celerator : la plage est de 5 à 72°2 θ, le pas de 0,05°2 θ et le temps de comptage se fait par pas de 200 secondes.

II.5.2.c Microscopie électronique en transmission (MET) – EDX (Energy dispersive X-ray analysis)

Les feuillets de MoS_2 peuvent être visualisés par microscopie électronique en transmission avec un microscope FEI Tecnai FEG et un autre microscope JEM 2100F. Deux types de fonctionnement sont possibles. Le premier est le mode imagerie. Un comptage statistique de la longueur et l'empilement des feuillets est réalisé sur environ 300 feuillets. La technique ne permet de visualiser que les feuillets orientés parallèlement au faisceau. Le second est le mode analyse. Il s'agit de l'identification des métaux présents sur le catalyseur. Les électrons engendrent une ionisation des niveaux de cœur qui peuvent être quantifiés pour un dosage des éléments. La détection peut être effectuée au moyen d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX). La tension d'accélération des électrons utilisée est de 200 kV. Un faisceau large est utilisé en imagerie (la micro probe 4).

En analyse, un faisceau fin (la nano probe 8) qui permet de focaliser le faisceau sur une zone de 1 nm est utilisé. Le porte échantillon est alors incliné de 7° de manière à l'orienter vers le détecteur EDS. Les éléments de classification allant du carbone à l'uranium peuvent être analysés en EDS (l'incertitude est de 10 à 20% en relatif).

Les échantillons sont préparés en trois phases. Dans la première étape le catalyseur est broyé. Puis il est dispersé dans l'éthanol dans un bain à ultrasons avant d'être déposé sur une grille en cuivre. L'échantillon est ensuite introduit dans le microscope au point optimal de focus de la lentille objectif. Le vide est fait dans la chambre d'analyse ($8{,}2.10^{-7}$ Torr). Puis après réglage du diaphragme,

alignement du faisceau, et correction de l'astigmatisme de l'objectif, un focus est réalisé sur la zone d'intérêt.

II.5.2.d Réduction en température programmée (TPR)

L'ensemble des expériences de réduction en température programmée a été effectué à l'IRCELyon en collaboration avec Dr Pavel Afanasiev. La réduction en température programmée permet d'évaluer la réductibilité par l'hydrogène d'un sulfure. Les propriétés de réductibilité dépendent de la nature du catalyseur, de la dispersion du solide et/ou des interactions de la phase active avec le support. Environ 150 mg de solide est placé dans le réacteur (Schéma II.5-1) sous un flux réducteur (H_2 pur) puis la température de l'échantillon est progressivement augmentée avec une rampe de 5°C par minute jusque 1050°C. La quantité d'H_2S produite est mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse VG Prolab de Thermo Electron. Le signal en provenance du détecteur est stocké par un intégrateur puis les données sont transférées sur ordinateur. Après analyse, une courbe de l'évolution de la quantité d'H_2S produit, rapporté à la masse du solide et à la quantité de H_2 introduits respectivement, en fonction de la température est tracée. L'aire sous le spectre devrait correspondre à la quantité de soufre éliminée mais comme l'erreur sur analyse est relativement élevée dans le cas de l'utilisation d'un spectromètre de masse, seule une analyse qualitative sera effectuée avec les pics de production d'H_2S.

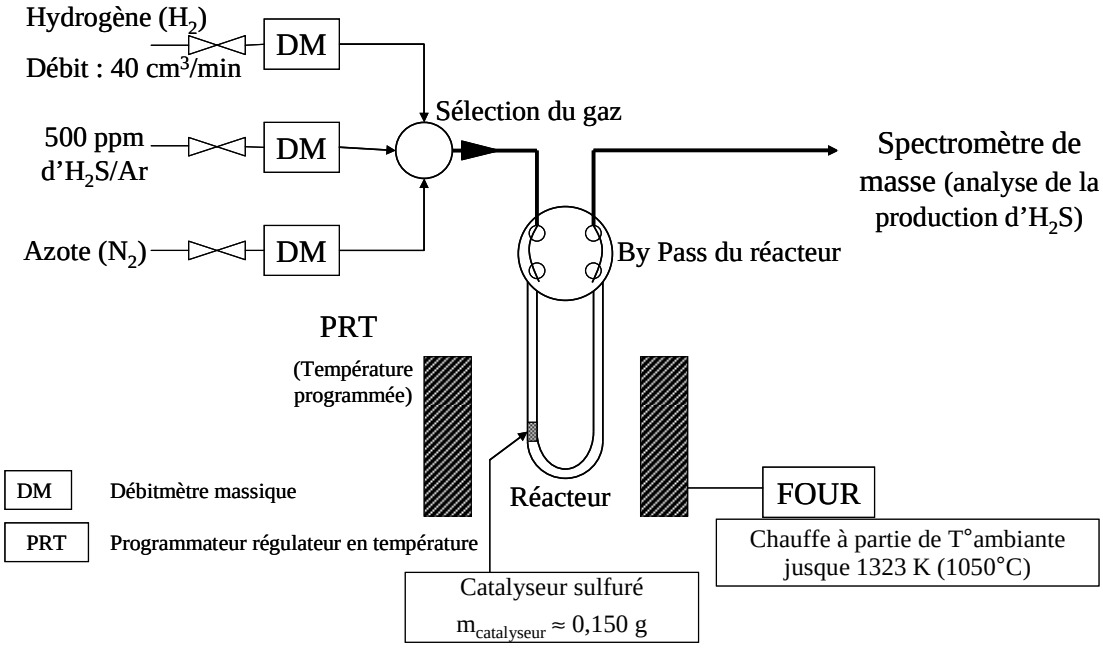


Schéma II.5-1 : Dispositif de mesure des réductions en température programmée

II.5.3 Les méthodes spectroscopiques

II.5.3.a Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse structurale permettant d'obtenir, comme la spectrométrie infrarouge, les fréquences de vibration caractéristiques d'un échantillon. Elle permet par exemple d'identifier les espèces moléculaires dissoutes en solution ou les espèces moléculaires à l'état solide (massique ou supporté sur oxyde). De manière générale, l'identification de structure est effectuée par comparaison avec des spectres de produits de référence.

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation de l'échantillon. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il émet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier, très majoritaire, correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. Le spectre obtenu pour un échantillon peut notamment permettre de mettre en évidence les principales fonctions chimiques et les fréquences caractéristiques des HPA de structures connues (Keggin, Lindqvist, etc).

Les spectres ont été enregistrés avec une microsonde Raman Infinity (Jobin – Yvon), dans la zone spectrale 100 à 1 200 cm^{-1}. Les longueurs d'ondes excitatrices sont les raies à 532,16 cm^{-1} et 632,81 cm^{-1} de lasers Nd^{3+}-YAG et He-Ne respectivement. La sonde est équipée d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Un laser est focalisé sur la zone à étudier à l'aide d'un microscope. Plusieurs essais ont permis d'optimiser les paramètres d'analyse. Un objectif de grossissement 100 est utilisé. La taille de la zone ainsi observée est typiquement de 1 µm. L'échantillon est soumis à une puissance comprise entre 0,04 et 0,4 mW. Au-delà, l'échantillon se dégrade par échauffement, ce qui se traduit par une évolution de la nature des espèces et donc de son spectre Raman.

II.5.3.b Spectroscopie UV-Visible

L'adsorption du spectre UV-visible permet de caractériser les espèces présentes en solution. Un spectre d'absorption se traduit par le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde : $A = f(\lambda)$. Quand l'échantillon est en solution, de larges bandes d'absorption, peu nombreuses, sont généralement obtenues. Une variation d'énergie des molécules ou des atomes apparaît sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique. Cette variation d'énergie est la résultante de plusieurs composantes, comme reportée dans l'équation ci-dessous :

$$E_{totale} = E_{électronique} + E_{vibration} + E_{rotation} \qquad \text{(Equation II-8)}$$

Quand le rayonnement apporte une énergie E = hν un électron de valence passe dans un niveau excité et le rayonnement incident est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé.

Les spectres ont été enregistrés entre 190 et 800 nm sur un spectromètre UV-Visible, modèle Lambda 650 de chez Perkin Elmer équipé d'une sphère d'intégration de 150 mm. L'optique est constituée d'un double monochromateur à réseaux holographiques et de deux sources préalignées, tungstène et deutérium. La précision photométrique est de ± 0,003 Å en UV-Visible et la répétitivité en longueurs d'ondes (déviation standard) ± 0,06 nm en UV-Visible. Les spectres ont été enregistrés avec une vitesse de balayage en longueur d'onde de 240 nm/mn. Cet appareil est conçu pour respecter la loi de Beer Lambert jusqu'à une absorbance égale à 6.

II.5.3.c Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique qui permet de sonder l'environnement électronique d'un noyau dont le spin est non nul et donc applicable au ^{51}V et ^{31}P. Les déplacements chimiques mesurés en RMN sont caractéristiques d'un environnement local autour d'un noyau et seront donc spécifiques d'un type de structure.

Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique (son moment magnétique nucléaire) peut prendre différentes orientations. A ces différentes orientations, correspondent différents niveaux d'énergie : l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur, et l'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire. La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence ν telle que ΔE = hν. Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

Les mesures RMN des noyaux ^{51}V et ^{31}P ont été réalisées sur un spectromètre Avance300 Brucker, avec des sondes de bandes larges BBO 10 mm et BBO 5 mm zgrad. Le déplacement chimique est calibré avec une solution de nitrate de $NaVO_3$ pour le ^{51}V et une solution d'acide phosphorique pour le ^{31}P. Les spectres ont été réalisés en phase liquide, en présence d'un solvant deutéré. Le déplacement chimique obtenu sur les spectres enregistrés est caractéristique de l'environnement de l'atome.

Les déplacements chimiques de plusieurs hétéropolyanions « MoPV » ont été reportés dans la littérature (Tableau II.5-1) [8,9,10].

Tableau II.5-1: Attribution des différents pics en RMN ^{31}P et ^{51}V pour différentes espèces [8]

^{31}P		
Espèces		δ (ppm)
$PMo_{12}O_{40}$		-3,2 (vs)
$PVMo_{11}O_{40}$		-3,54 (vs)
$PV_2Mo_{10}O_{40}$	β-4,11 & β-4,10	-3,433 (w)
	β-4,11 & β-4,10	-3,508 (vw)
	α-1,6 & α-1,11	-3,596 (s)
	α-1,2 & α-1,5	-3,627 (s)
	α-1,4	-3,65 (m)
$H_6PMo_9O_{34}^{3-}$		-0,93 (w)
$H_2PO_4^-$		0,17 (vw)

^{51}V		
Espèces		δ (ppm)
$PVMo_{11}O_{40}$		-533,6 (m)
$PV_2Mo_{10}O_{40}$	β-4,11	-534,68 (w)
	α-1,6 & α-1,11	-534,46 (vs)
	α-1,5	-533,76 (s)
	α-1,2	-531,83 (w)
	α-1,4	-515,74 (m)

Il est important de noter qu'en solution, les déplacements chimiques caractérisant les différentes espèces présentes peuvent dépendre de la valeur du pH, notamment si ces espèces présentent des propriétés acido-basiques. C'est le cas de nombreux hétéropolyanions.

II.5.3.d Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La RPE s'applique à l'étude des atomes ou molécules ayant un ou plusieurs électrons non appariés. Elle permet d'avoir des informations sur les interactions des moments électroniques avec le champ magnétique appliqué (« effet Zeeman ») et sur les interactions des moments électroniques avec les moments magnétiques voisins (« constante hyperfine »). Les solutions ainsi que les solides ont été caractérisées par RPE car le V^{4+} est paramagnétique, ce qui rend l'acquisition d'un signal impossible en RMN.

Le spectromètre utilisé lors de notre étude est un spectromètre Bruker, ELEXSYS 580-FT et les spectres sont obtenus en CW X-band (ondes continues, à bande X). Le rayonnement électromagnétique, de fréquence fixée (en général 9,5 GHz) est produit par un générateur de type diode Gunn. L'absorption de l'énergie électromagnétique se fait à la fréquence de résonance quand $\Delta E = h\nu$. L'intensité du rayonnement peut être ajustée grâce à un atténuateur placé après le générateur, ce dernier étant véhiculé par un guide d'onde jusqu'à une cavité résonante. L'échantillon à étudier est placé dans un tube en quartz. L'ensemble, placé dans la cavité, est soumis au champ magnétique B_0 et absorbe une partie de l'énergie de la radiation incidente. L'énergie non absorbée retourne au détecteur et le signal est ensuite amplifié puis envoyé à un enregistreur. Le spectre obtenu est la courbe dérivée du signal d'absorption.

II.5.3.e Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'XPS est une technique d'analyse de surface, basée sur la mesure de l'énergie cinétique du photoélectron émis dû à l'interaction entre un faisceau de rayons X d'énergie connue et la surface de

l'échantillon à analyser. Elle permet de déterminer et de quantifier les différents environnements chimiques d'un atome présent. Les analyses de surface ont été réalisées avec un spectromètre XPS axis Ultra-Kratos, sur des échantillons broyés.

Dans le cas des catalyseurs sulfurés, la préparation s'effectue en boîte à gants sous atmosphère contrôlée en O_2 et H_2O (<15 ppm) afin d'éviter toute réoxydation de la phase active. L'échantillon est introduit dans une première chambre où il est soumis à un vide de l'ordre de 10^{-7} Torr puis transféré dans la chambre d'analyse dans laquelle le vide est plus poussé (~10^{-9} Torr). L'échantillon est alors soumis à un flux de rayons X et les photoélectrons émis sont collectés vers un analyseur hémisphérique avant d'être séparés en énergie puis comptabilisés par le détecteur. Les catalyseurs étant des matériaux isolants, un neutraliseur de charges est utilisé pour compenser la création de charges positives à la surface de l'échantillon, afin d'éviter des décalages et des déformations de spectres. Dans notre cas, nous analysons une surface de 700 * 300 µm.

Le traitement des spectres des composés analysés a pour but de définir les espèces chimiques présentes à leur surface. Cette exploitation des résultats consiste à modéliser les photopics par des fonctions mathématiques afin d'avoir accès de façon précise à la position en énergie de liaison, la largeur à mi-hauteur, l'aire et l'écart entre les différentes contributions des photopics. L'ensemble du spectre XPS a été décomposé en utilisant le logiciel Vision2. L'enregistrement des photopics de l'aluminium, le molybdène, le vanadium, le soufre, le carbone, l'oxygène, le phosphore et le nickel pour les catalyseurs promus a été effectué. Les spectres ont été calibrés en se référant à la position du carbone C 1s de contamination à 284,6 eV. La calibration en largeur à mi-hauteur a été faite sur la largeur du photopic de l'aluminium Al 2p. Les enveloppes spectrales ainsi obtenues ont été décomposées après soustraction d'un fond de type Shirley ou linéaire en appliquant une forme de pic de type Gaussien (30%)-Lorentzien (70%). Les niveaux plus particulièrement analysés sont le Mo 3d, S 2s, S 2p, Ni 2p et V 2p. L'ensemble des énergies de liaison des différents éléments est comparé à celles de la littérature [11].

La méthodologie de décomposition établie par Gandubert et al. [12,13] pour la décomposition des catalyseurs de type « CoMoP » a été appliquée à la présente étude sur les catalyseurs à base de molybdène et vanadium. La décomposition du signal du molybdène 3d effectuée a mise en évidence des contributions provenant de trois états d'oxydation différents (IV, V, VI). Par ailleurs les études [1216] ont montré que la sulfuration de Mo(VI) en Mo(IV) passait par un état de transition correspondant à des espèces Mo(V) attribuées à des entités oxysulfures : ces oxysulfures sont formés en proportion croissante au fur et à mesure de la sulfuration du Mo(VI) jusque 200°C puis, au-delà de 200°C, ils sont réduits en $Mo^{(IV)}S_2$. Le signal des électrons S 2s est contenu dans l'enveloppe globale du niveau Mo 3d. Le pic S 2s est modélisé mais n'est pas pris en compte dans la quantification du soufre (Tableau II.5-2). S 2s est déterminé à partir du niveau S 2p isolé. Si 2 composantes S 2p sont

identifiées, il faudra par conséquent introduire 2 composantes S 2s. Un exemple des décompositions réalisées sur le photopic du molybdène est reporté sur la Figure II.5-1.

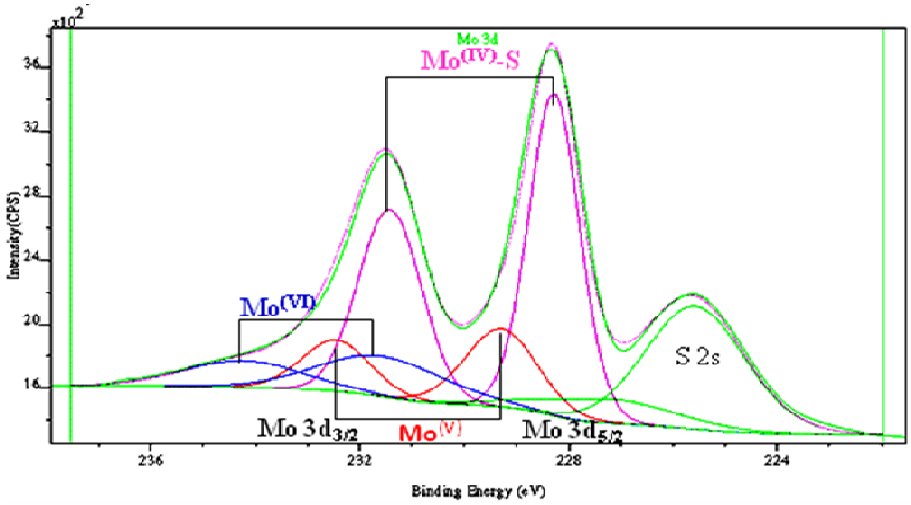


Figure II.5-1 : Décomposition du photopic Mo 3d pour le catalyseur « NiMoPVAO » à V/Mo = 1 sulfuré à 350°C.

Pour la décomposition du spectre du S 2p, deux états chimiques du soufre ont été identifiés, sulfure et oxysulfure. Les contraintes en énergie de liaison, intensité et largeur à mi-hauteur caractéristiques des deux états ont été déterminées préalablement sur des échantillons de catalyseurs sulfurés de référence : Mo(P)/Al_2O_3 [12,13], V(P)/Al_2O_3 et un sulfure de vanadium massique synthétisé d'après le protocole de Jacobson [17].

Enfin pour les catalyseurs promus, la méthodologie de décomposition décrite par Guichard et al. [18] pour les catalyseurs « NiMoP » a été utilisée. Les signaux des photopics Ni 2p ($2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$) ont été décomposés (Figure II.5-2) à partir des contributions du Ni-sulfuré, du nickel sous forme sulfure dans une phase mixte de type «NiMoS» (du nickel en décoration des feuillets de MoS_2) et du Ni^{2+} sous forme oxyde en forte interaction avec le support alumine.

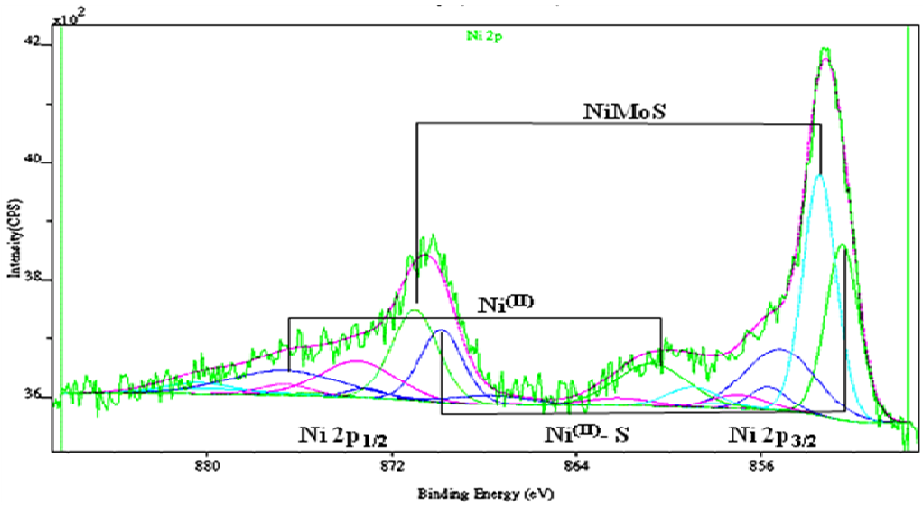


Figure II.5-2 : Décomposition du photopic Ni 2p pour le catalyseur « NiMoPVAO » à V/Mo = 1 sulfuré à 350°C.

Une étude sur l'identification des phases sulfure de vanadium susceptible de se former sur un catalyseur supporté à base de vanadium a également été effectuée. Sur la Figure II.5-3, la décomposition de la région V 2p est reportée pour le catalyseur « NiMoPVAO » à V/Mo = 1, comme précédemment pour la décomposition du photopic du molybdène.

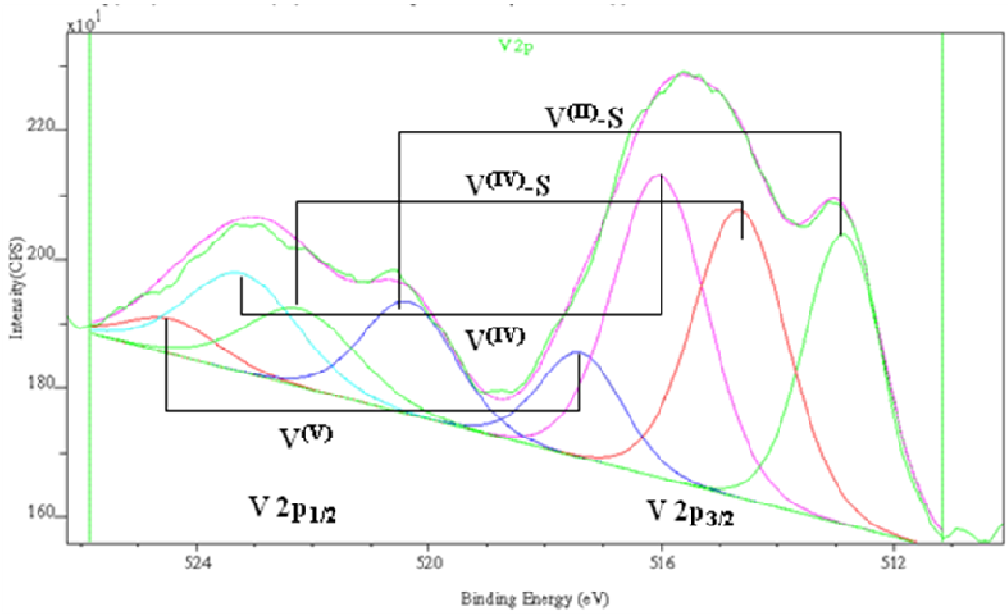


Figure II.5-3 : Décomposition du photopic V 2p pour le catalyseur « NiMoPVAO » à V/Mo = 1 après une sulfuration à 350°C.

Sur la Figure II.5-3, nous observons les enveloppes spectrales correspondant à la région V $2p_{3/2}$ et V $2p_{1/2}$. Sur chacun des photopics, quatre contributions sont mises en évidence provenant de trois degrés d'oxydation différents : $V^{(II)}$-sulfuré, $V^{(IV)}$-sulfuré, $V^{(IV)}$ et $V^{(V)}$ dans un milieu oxyde, conformément aux travaux de la littérature [19,20] qui indiquent que les énergies de liaison du vanadium à différent degré d'oxydation se trouvent dans une gamme allant de 512 eV à 517 eV pour le photopic V $2p_{3/2}$. Les énergies de liaison ont été déterminées par rapport à celles observées sur des échantillons de référence (Annexe A8 et A9). Les phases vanadium sous forme oxyde présentent des énergies de liaison entre 516 et 518 eV, ce qui est également en accord avec les travaux de Müller et al. [,] qui montrent que l'énergie de liaison du vanadium dans un environnement oxyde se trouve entre 516,2 eV et 517.4 eV. Deux formes chimiques pour le vanadium dans un environnement sulfure ont aussi été identifiées entre 512 eV et 515 eV : V^{2+}-S, et V^{4+}-S. Ces phases pourraient être sous des structures de type VS et VS_2. Cependant comme l'ont montré Wakihara et al. [22], il est difficile de pouvoir identifier précisément une phase V_xS_y, même en contrôlant la température et la pression partielle en soufre. Il semblerait donc qu'il existe très certainement un continuum de phases V_xS_y entre VS et VS_2.

Les contraintes en énergie de liaison, intensité et largeur à mi-hauteur des contributions mises en jeu dans cette étude sont résumées dans le Tableau II.5-2.

Tableau II.5-2 : Caractéristiques des pics de chaque élément observés en XPS.

Phases	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (FWHM)
Al 2p	74,4 ± 0,1	1,56
MoS_2 $3d_{5/2}$	228,3 ± 0,1	1,13
Mo^{6+} $3d_{5/2}$	231,6 ± 0,1	2,78
Mo^{5+} $3d_{5/2}$	229,3 ± 0,1	1,60
S 2s	227,2 ± 0,1	2,90
V^{5+} $2p_{3/2}$	517,3 ± 0,1	1,66
V^{4+} $2p_{3/2}$	516,0 ± 0,1	1,89
V^{4+} sulfuré $2p_{3/2}$	514,6 ± 0,1	1,75
V^{2+} sulfuré $2p_{3/2}$	512,8 ± 0,1	1,53
Ni^{2+} $2p_{3/2}$	859,0 ± 0,1	2,66
Ni^{2+}-sulfuré $2p_{3/2}$	852,5 ± 0,1	1,67
NiMoS $2p_{3/2}$	853,5 ± 0,1	1,66
S-Métal $2p_{3/2}$	161,2 ± 0,2	1,16
S-O-Métal $2p_{3/2}$	162,6 ± 0,1	1,34

A partir des airs sous le pic (I) des signaux XPS obtenus pour chacun des éléments analysés pour un échantillon donné, il est possible de quantifier la concentration atomique (X_i) de l'élément «i» (Mo, Al, S, V, P, C, O, Ni) selon l'équation ci-dessous :

$$X_i = \frac{\frac{I_i}{S_i}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{I_i}{S_i}} \times 100 \qquad \text{(Equation II-9)}$$

où S_i est le facteur de sensibilité fourni par le constructeur.

En tenant compte des intensités de chaque contribution (l'aire sous le pic de décomposition attribué à la forme chimique étudiée), les concentrations relatives ont été évaluées à la surface des catalyseurs pour les espèces suivantes : le molybdène en environnement oxyde $Mo^{(VI)}$ et $Mo^{(V)}$ et le sulfure de molybdène MoS_2, le vanadium en environnement oxyde $V^{(IV)}$ et $V^{(V)}$, le vanadium en milieu sulfure $V^{(II)}$ et $V^{(IV)}$, le nickel dans la phase sulfure NiMoS et $Ni^{(II)}$ et le nickel en environnement oxyde $Ni^{(II)}$.

Les concentrations relatives (%) sont estimées avec une erreur relative maximale de ± 15 % et sont la moyenne des analyses effectuées sur deux prises d'essai.

La concentration atomique des différentes phases peut être déduite en multipliant la concentration relative de la forme chimique considérée par la concentration élémentaire de l'atome, comme indiqué pour le MoS_2 selon l'Equation II-10. Ce calcul peut être effectué aussi pour d'autres formes chimiques selon le même principe.

$$\text{Concentration en } MoS_2 \text{ (\% atom.)} = \frac{\text{Concentratrion relative en } MoS_2 \times \text{Concentration totale de Mo}}{100} \quad \text{(Equation II-10)}$$

Le taux de sulfuration global ou encore celui du molybdène ou du vanadium sont accessibles à partir des concentrations relatives des espèces observées comme défini par les équations suivantes :

$$\tau_{sulf}\,\text{global}(\%) = \frac{\text{Concentratrion atom. S}}{\text{Concentration atom. V} + 2 * \text{Concentration atom. Mo}} \times 100 \quad \text{(Equation II-11)}$$

$$\tau_{sulf}\,\text{global}(\%) = \frac{\text{Concentratrion atom. S}}{\text{Concentration atom. Ni} + \text{Concentration atom. V} + 2 * \text{Concentration atom. Mo}} \times 100 \quad \text{(Equation II-12)}$$

(en faisant l'hypothèse que le vanadium est sous la forme « VS » et le nickel sous la forme « NiS »)

$$\tau_{sulf}\,\text{Mo}(\%) = \frac{\text{Concentration en } MoS_2}{\text{Concentration totale de Mo}} \times 100 \quad \text{(Equation II-13)}$$

$$\tau_{sulf}\,\text{V}\ (\%) = \frac{\text{Concentration en } V_xS_y}{\text{Concentration totale de V}} \times 100 \quad \text{(Equation II-14)}$$

Le rapport atomique S/Mo est ensuite calculé à partir de la quantification des contributions soufre selon l'équation ci-dessous :

$$\frac{S}{Mo} = \frac{\text{Concentration atomique en } S_{(MoS_2)}}{\text{Concentration atomique en } Mo_{(MoS_2)}} \qquad \text{(Equation II-15)}$$

Pour les catalyseurs promus, le rapport S/Mo se calcule selon l'équation suivante :

$$\frac{S}{Mo} = \frac{\text{Concentrat ion atomique en } S_{(NiMoS)} - \text{Concentrat ion atomique en Ni sulfure } (Ni_x S_y)}{\text{Concentrat ion atomique en } Mo_{(MoS_2)}}$$

(Equation II-16)

Le taux de promotion correspondant à la proportion relative de l'élément promoteur (nickel) se trouvant en décoration du molybdène est déduit de l'équation suivante :

$$\text{Taux de promotion Ni}(\%) = \frac{\text{Concentration atomique en Ni}_{(NiMoS)}}{\text{Concentration totale de Ni}} \times 100 \quad \text{(Equation II-17)}$$

II.5.3.f Adsorption de CO suivi par spectroscopie Infrarouge

L'adsorption de monoxyde de carbone suivie par spectroscopie infrarouge est un outil précieux pour caractériser la nature et le nombre de sites de surface des catalyseurs d'hydrotraitement. En effet, le CO interagit à la température de l'azote liquide avec les sites coordinativement insaturés (CUS) de la phase sulfure et donne lieu à un signal différent suivant la nature du site d'adsorption (site promus ou non promus) [23]. De plus, lorsqu'il est adsorbé à basse température (température de l'azote liquide), le CO interagit aussi avec les CUS Al^{3+} (acidité de Lewis) et avec les groupements hydroxyles du support (acidité de Bronsted) [24]. Les catalyseurs « (Ni)Mo(P)V » à V/Mo = 3/9 ont été caractérisés afin d'identifier les phases présentes (promues ou non promues) sur les échantillons avant et après sulfuration. La distinction de la nature des différents sites superficiels est effectuée progressivement par introduction de doses croissantes de CO qui interagissent avec les sites de la phase sulfure puis les sites acides de Lewis et enfin les sites de Bronsted. L'évaluation de leur nombre respectif par l'intégration des signaux en fait une analyse qualitative et semi-quantitative, les coefficients d'extinction molaire ε pour ces nouvelles formulations n'étant pas connus.

Le catalyseur à caractériser est broyé dans un mortier puis pressé sous forme d'une pastille autosupportée de 2,01 cm^2. La masse de la pastille autosupportée est mesurée avant l'analyse IR, elle est de l'ordre de 30 mg afin que le faisceau infrarouge ne soit pas totalement absorbé par l'échantillon et que la quantité d'énergie reçue par le détecteur soit suffisante. Le porte échantillon placé en position haute permet d'effectuer les traitements thermiques (activation, sulfuration et de nettoyage) et en

position basse permet d'effectuer l'adsorption de CO suivie par spectroscopie IR à basse température. Le Schéma II.5-2 représente la cellule IR, le volume étalon et la connexion au système de pompage (primaire et secondaire). Le spectromètre Vertex 701 est équipé d'un détecteur MCT. Chaque spectre est obtenu après 120 balayages avec une résolution de 4 cm^{-1}.

Les paramètres de sulfuration ont été fixés de façon à se rapprocher de ceux choisis pour l'activation des catalyseurs étudiés en tests catalytiques (§II.4). L'activation *in situ* de l'échantillon est effectuée dans la cellule selon 3 étapes :

- Séchage : élimination de l'eau présente à la surface du catalyseur par traitement thermique sous vide secondaire
- Sulfuration sous H_2S/H_2 à une température de 350°C (5°C/min) pendant 2 heures sous flux (200 mL/h)
- Nettoyage : évacuation de l'H_2S physisorbé en appliquant un vide secondaire à 150°C pendant 1h30

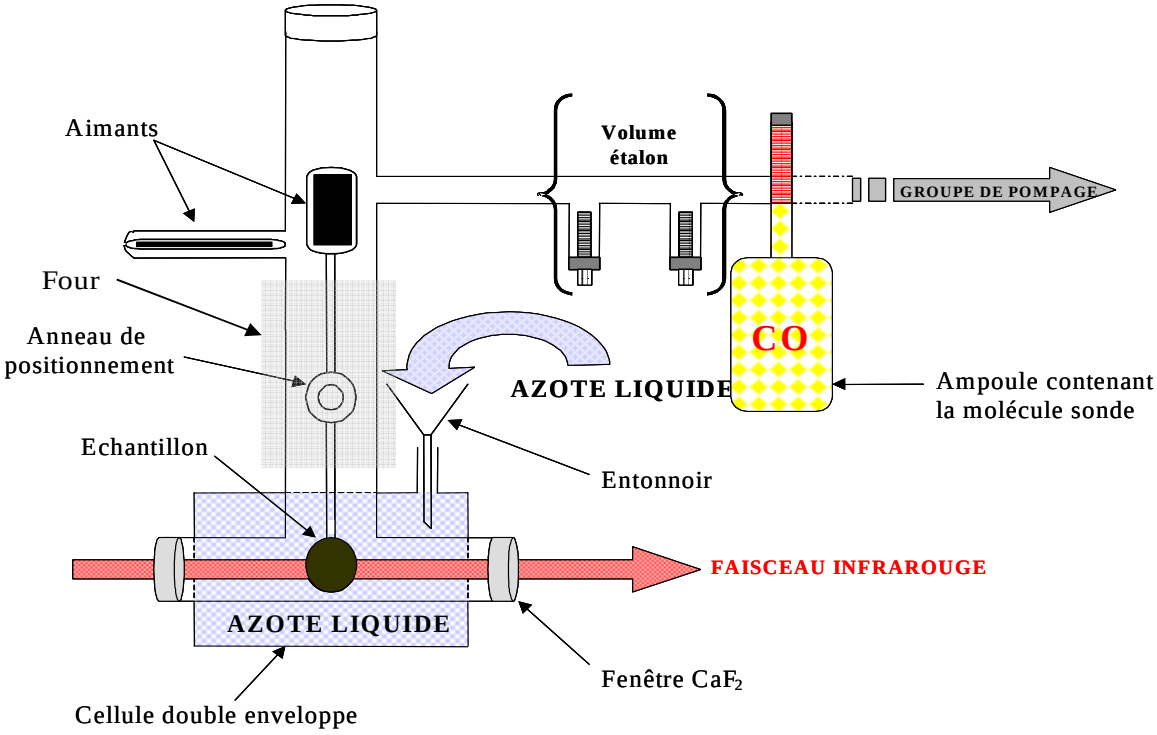


Schéma II.5-2: Schéma de la cellule permettant la sulfuration et l'adsorption de CO suivie par infrarouge

L'ajout de quantités croissantes de CO est suivi à l'aide d'un volume étalon et du contrôle de la pression de CO. Avec l'hypothèse des gaz parfaits, la quantité de CO introduite dans la cellule est obtenue par l'équation :

$$n_{CO\ introduit} = (P_{CO}\ V_{étalon})/(RT) \qquad \text{(Equation II-18)}$$

Dans le cas des catalyseurs sulfurés, le domaine spectral de 4000 à 3300 cm^{-1} correspondant à la zone des groupements hydroxyles ne peut pas être interprété car l'absorption du signal est quasi-totale par l'échantillon. Il est difficile d'obtenir des informations sur la nature des sites OH présents à la surface du support après sulfuration, qu'ils soient basiques, neutres ou acides.

Les bandes observées dans le domaine spectral 2300-1900 cm^{-1} par exemple pour un catalyseur $NiMo/Al_2O_3$ (Figure II.5-4) correspondent à l'interaction du CO avec les sites acides de Lewis (2186 cm^{-1}), avec les hydroxyles (2156 cm^{-1}) ainsi qu'avec les métaux sulfurés que l'on peut décomposer ainsi : (i) les sites mixtes NiMoS à 2123 cm^{-1} ; (ii) les sites non promus de MoS_2 sur les bords Molybdène à 2103 cm^{-1} et sur les bords sulfures à 2071 cm^{-1}, (iii) les sites NiS à 2114 cm^{-1}; (iv) des espèces sulfures promues NiMoS ou oxysulfures vers 2061 cm^{-1}.

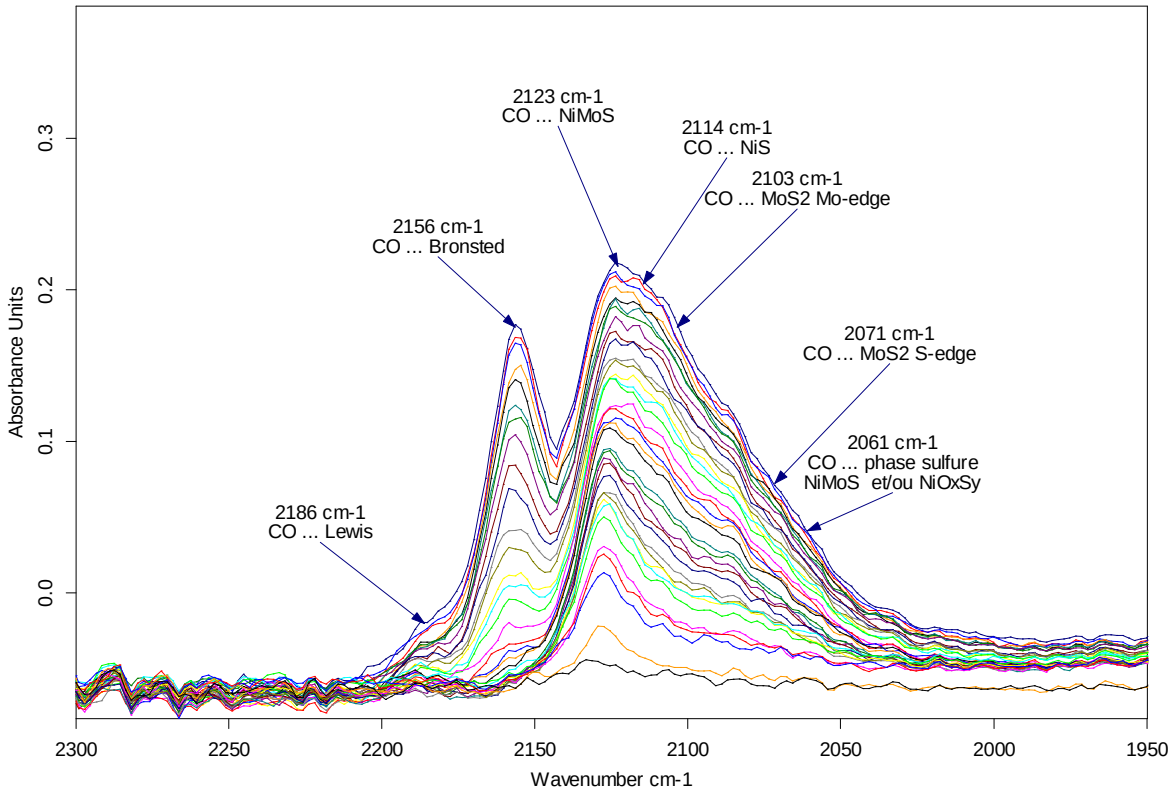


Figure II.5-4: Exemple de spectres IR du CO adsorbé sur $NiMoP/Al_2O_3$ à 77 K

II.5.3.g Spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX)

L'analyse EXAFS (Extended X-ray absorption Fine Structure Spectroscopy) apportent une information sur la structure locale des atomes : la nature, le nombre et la distance des voisins autour des atomes absorbeurs de rayons X. Les seuils énergétiques d'absorption intéressants dans le cadre de l'étude de nos catalyseurs sont les seuils K du molybdène, du nickel et du vanadium. La précision sur le nombre de voisins est relativement faible puisqu'elle est de l'ordre de ± 0,5. Cependant la distance des voisins est obtenue avec une grande précision (± 0,05 Å).

Les expériences EXAFS ont été réalisées sur la ligne de lumière X1 aux seuils K du Mo et du Ni à l'aide du rayonnement synchrotron fourni par le HASYLAB à Hambourg. La mesure du seuil K du vanadium a été effectuée sur la ligne de lumières E4 fourni par le même synchrotron qui est optimisée pour les éléments ayant une énergie inférieure à 7000 eV pour lesquels il est nécessaire de travailler sous vide.

L'enregistrement du spectre XAS effectué en transmission a été réalisé sur des précurseurs oxydes et sur des catalyseurs sulfurés ex-situ. La mise en forme des catalyseurs sulfurés pour l'analyse s'effectue en sac à gants : les billes sont broyées puis compactés sous forme de pastille à l'aide de la cellulose. La pastille est ensuite placée sur un porte échantillon et totalement recouverte de scotch kapton de manière à limiter autant que possible la réoxydation de l'échantillon sulfuré. L'épaisseur de la pastille, et donc la quantité de poudre, a été ajustés de façon à obtenir des sauts d'absorption d'intensité suffisante pour un bon rapport signal sur bruit : entre 0,8 et 1,2 pour le molybdène, entre 0,4 et 0,9 pour le nickel et pour le vanadium. Les échantillons non sensibles à l'air ont été préparés selon le même mode opératoire mais en dehors du sac à gants.

Les spectres XAS au seuil K du Mo ont été enregistrés en mode transmission avec les cristaux Si(311) du monochromateur, en utilisant trois chambres d'ionisation de gaz comme détecteur. Une calibration en énergie a été effectuée grâce à l'utilisation d'une feuille de molybdène métallique de 20µm placé sur le trajet du faisceau des rayons X derrière l'échantillon. Pour la calibration, l'énergie du point d'inflexion du spectre de cette feuille de molybdène a été placée à exactement 20000 eV.

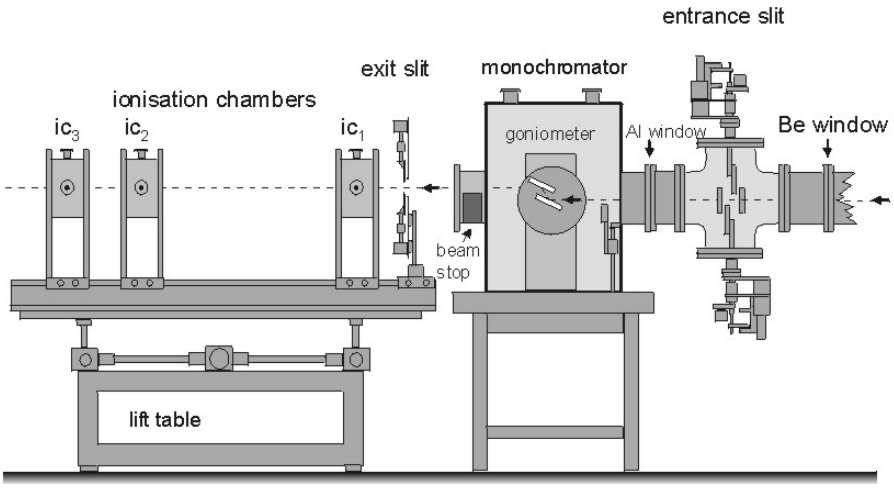


Schéma II.5-3 : Schéma de la ligne X1 du synchrotron à Hambourg

Pour les analyses au seuil K du nickel (8333 eV), nous avons utilisé les cristaux de Si(111) du monochromateur. La calibration a été réalisée à l'aide d'une feuille de nickel métallique de 5 µm d'épaisseur. Au seuil K du vanadium (5465 eV), nous avons également utilisé les cristaux Si(111) du monochromateur sur la ligne E4. La calibration a été réalisée à l'aide d'une feuille de vanadium métallique de 5µm d'épaisseur.

Les chambres d'ionisation de gaz placées devant l'échantillon, entre celui-ci et la référence et après la référence étaient remplies avec du krypton, aux seuils K du Mo et du Ni, à des pressions déterminées en utilisant la loi de Beer-Lambert à l'aide du logiciel XAFSmass de manière à éviter la saturation du signal dans une des chambres ou encore un signal trop faible (Schéma II.5-3). Dans ce dernier cas, nous avons modifié le gain de l'amplificateur pour améliorer le signal. Les valeurs des pressions sont reportées dans le Tableau II.5-3. Le krypton étant un gaz lourd et ainsi plus absorbant que les autres gaz disponibles, a été choisi pour obtenir un saut d'énergie modéré (en dessous de la saturation des détecteurs). Au seuil K du V (E > 7000 eV), l'argon qui est un gaz plus léger a été privilégié.

Tableau II.5-3 : Pressions appliquées dans les chambres d'ionisations en fonction du seuil d'analyse.

Élément	Gaz	Chambre 1	Chambre 2	Chambre 3
Molybdène	Krypton	200 mbar	650 mbar	1 bar
Nickel	Krypton	150 mbar	500 mbar	1 bar
Vanadium	Argon	200 mbar	300 mbar	1 bar

Des spectres de XAS ont été enregistrés dans une gamme d'énergie de 150 eV en dessous et de 1000 eV au-delà du seuil K des atomes excités et à des pas constants de 2 eV dans la région EXAFS. La fonction du background a été calculée et enlevée des données expérimentales pour calculer la

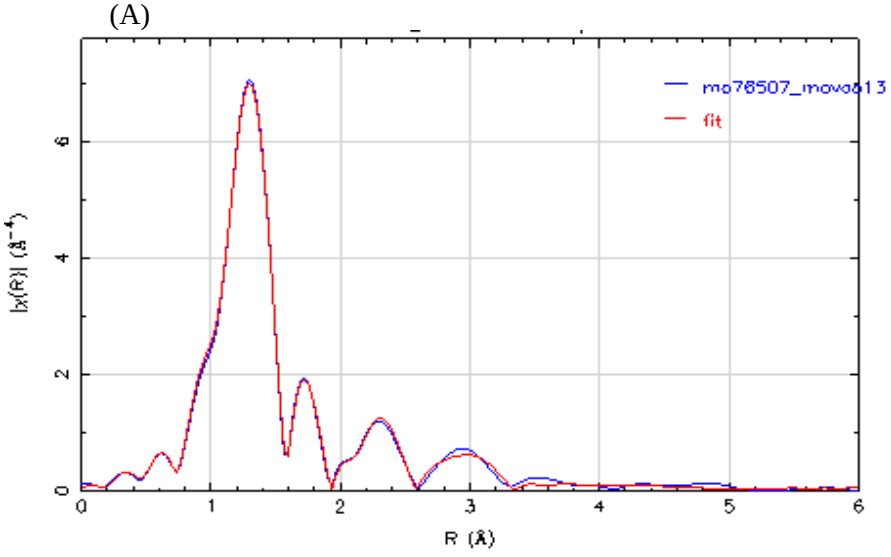
fonction EXAFS à l'aide du logiciel Athena. La transformée de Fourier a été réalisée dans une fenêtre délimitée par les fonctions de Hanning et les données affinées par rapport aux références calculées à partir du logiciel de simulation FEFF6 (Tableau II.5-4) et l'interface fournie par le logiciel Artemis. Ce procédé d'extraction de données a été optimisé pour chaque seuil d'absorption.

Tableau II.5-4: Paramètres utilisées pour la transformée de Fourier de la fonction EXAFS

	Mo	Ni	V
Zone comprise pour k (Å)	[2, 13]	[2, 11]	[2,5, 11]
Paramètre d'amortissement	2,5	2,5	2,5
Facteur de pondération	3	3	3

Le nombre de voisins, leur nature et la distance des voisins sont obtenus après un affinement des spectres dans l'espace de la transformée de Fourier. L'affinement du spectre EXAFS s'est fait avec le logiciel Ifeffit et l'interface Artemis. Les paramètres d'extraction cités précédemment ont été repris. L'affinement de la transformée de Fourier extrait d'un spectre EXAFS au seuil K du molybdène est reporté, à titre d'exemple, sur la Figure II.5-5 pour un précurseur oxyde et un catalyseur sulfure.

(A)



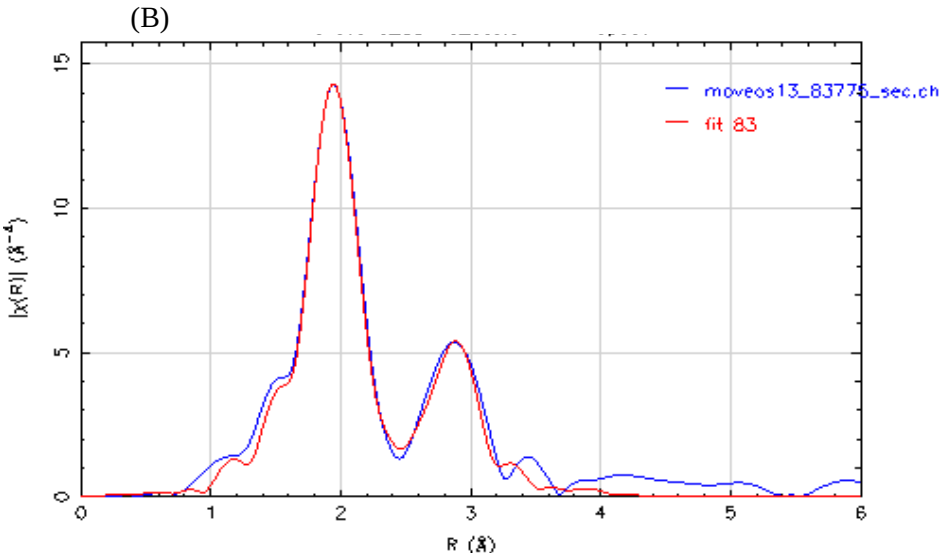


Figure II.5-5 : Transformée de Fourier expérimentale et simulé d'un spectre EXAFS au seuil K du molybdène pour un précurseur oxyde (A) et pour un catalyseur sulfuré (B).

Enfin, les résultats des affinements sont présentés dans des tableaux dans lesquels on trouve pour chaque couche, un nombre de coordination, la distance de liaison entre l'atome absorbeur et ces proches voisins, le facteur de Debye-Waller (σ^2) traduisant le désordre thermique et statistique de la couche de coordination et le résidu (R), qui correspond à la moyenne des carrés des écarts entre la simulation et l'expérimental. L'ajustement du signal EXAFS est effectué à partir de chemins FEFF calculés avec un agrégat de $AlVMoO_7$, suggéré sur la base d'observation en DRX pour la phase oxyde et pour la phase sulfure, d'un agrégat de MoS_2 [12,25,26]. Sur cette même phase sulfure une contribution du vanadium a été simulée à la troisième sphère de coordination.

La première information obtenue lors de l'interprétation d'un spectre EXAFS concerne le nombre de voisins et leur nature chimique. Par exemple au seuil K du molybdène sur un précurseur oxyde, les principaux voisins du molybdène sont le molybdène et l'oxygène. A l'état sulfure, logiquement, le soufre est aussi présent. La présence de vanadium dans le proche environnement du molybdène a également été simulée afin de détecter une éventuelle interaction entre ces deux éléments aux états oxyde et sulfure. A l'état sulfure, dans un feuillet étendu à l'infini, le nombre de proche voisin molybdène-molybdène tend vers 6, mais en raison du désordre par rapport à la structure MoS_2 idéale, et de la taille finie du feuillet, la valeur observée est généralement inférieure [27]. La taille du feuillet influence ainsi la valeur du nombre de voisin Mo-Mo, mais n'est pas le seul paramètre, ce qui rend toute estimation de la taille des feuillets à partir du nombre de voisin approximative. Dans la suite de ces travaux, ce paramètre sera regardé, mais son interprétation devra être prudente.

II.6 Évaluations des performances catalytiques

Les performances des catalyseurs d'hydrotraitement supportés ont été évaluées, dans un premier temps sur molécules modèles, par le biais du test d'hydrogénation du toluène ainsi qu'en isomérisation du cyclohexane et dans un deuxième temps sur une charge réelle de type RSV, à l'aide d'un test catalytique en réacteur de type autoclave [28].

II.6.1 Tests d'hydrogénation à soufre constant (HSC)

Les performances des catalyseurs d'hydrotraitement supportés ont été évaluées par le biais du test d'hydrogénation du toluène (test HSC) sur une unité de type « microcat ». Ce test permet d'évaluer l'activité isomérisante des catalyseurs via la conversion du cyclohexane. L'unité comprend 4 microréacteurs lit fixe traversés en régime continu par les réactifs. Les tests sont réalisés sur une prise d'essai de 4 cm^3 de catalyseur (granulométrie comprise entre 300 µm et 1000 µm) et dilué dans 4 cm^3 de SiC.

Le catalyseur est testé sous pression avec une charge contenant 5,9 % poids de diméthyldisulfure (DMDS), 20 % poids de toluène et 74,1 % poids de cyclohexane soit une teneur en soufre de 4 % poids. La charge utilisée pour la sulfuration étant la même que celle utilisée lors du test proprement dit, ce test est appelé test d'hydrogénation à soufre constant (HSC). Les conditions opératoires pour le test sont reprises dans le Tableau II.6-1.

Tableau II.6-1 : Conditions expérimentales du test HSC

P_{test} (bar)	60
T_{test} (°C)	350
Rampe de montée (°C/min)	2
H_2/HC (NL/L)	450
VVH en sulfuration (h^{-1})	4
VVH en test (h^{-1})	1
Débit H_2 (NL/h)	1,8
Débit HC en test (cm^3/h)	4
Volume de catalyseurs (cm^3)	4

Le schéma réactionnel simplifié de l'hydrogénation du toluène dans le cyclohexane est présenté sur le Schéma II.6-1. Le toluène peut être hydrogéné en méthylcyclohexane et ce produit peut ensuite s'isomériser en divers produits comme l'éthylcyclopentane ou le diméthylcyclopentane. Le

cyclohexane lui même peut se transformer en méthylcyclopentane par isomérisation. Les effluents du test catalytique, collectés toutes les deux heures, durant douze heures sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Le calcul d'activité est effectué en sommant la teneur de tous les produits issus d'une étape d'isomérisation pour l'activité isomérisante, et tous les produits issus d'une étape d'hydrogénation pour l'activité hydrogénante. Les valeurs obtenues permettent une estimation simple des activités relatives des catalyseurs.

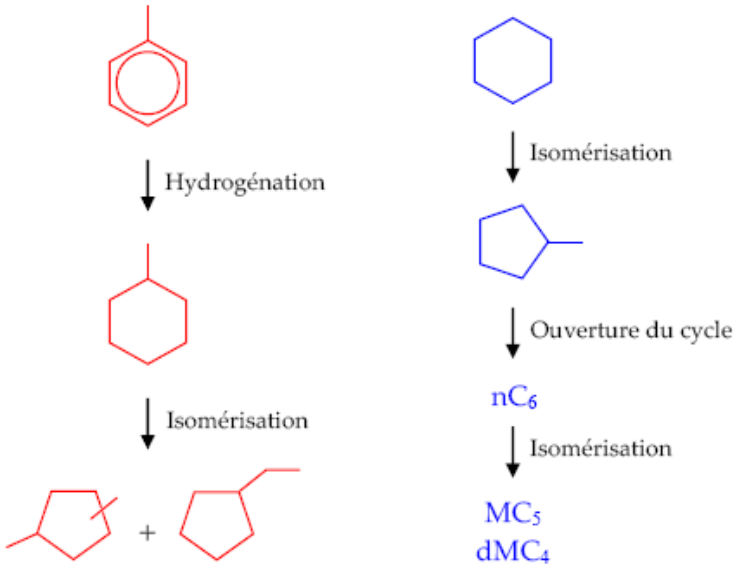


Schéma II.6-1 : Schéma réactionnel de l'hydrogénation du toluène (en rouge) et de l'isomérisation du cyclohexane (en bleu)

L'activité catalytique est calculée à partir de la conversion du toluène (Equation II-20) et de la conversion du cyclohexane (Equation II-21) respectivement selon les formules suivantes :

$$\text{conversion HYD (\%)} = \frac{\sum_{\text{produits du toluène}} x_i}{x_{\text{Toluène}} + \sum_{\text{produits du toluène}} x_i} \qquad \text{(Equation II-19)}$$

$$\text{conversion ISOM (\%)} = \frac{\sum_{\text{produits du cyclohexane}} x_i}{x_{\text{cyclohexane}} + \sum_{\text{produits du cyclohexane}} x_i} \qquad \text{(Equation II-20)}$$

Une étude interne antérieure effectuée à l'IFP a permis de déterminer que les réactions sont d'ordre 1. Les calculs peuvent donc être réalisés à partir d'une cinétique d'ordre 1. Ceci permet de s'affranchir de l'erreur imputable à de légères variations de VVH. Le calcul de l'activité se fait selon l'équation suivante :

$$\text{Activité volumique}\,(h^{-1}) = k_{\text{HYD Toluène}} = VVH \times \text{Ln}\left(\frac{1}{1-\text{conversion HYD}}\right)$$

(Equation II-21)

$$\text{Activité par mole de métaux}\ (h^{-1}.\text{mole de Mo} + V^{-1}) = \frac{\text{Activité volumique}}{DRT \times \text{volume de catalyseur} \times (\frac{\%Mo}{M_{Mo}} + \frac{\%V}{M_V})}$$

(Equation II-22)

DRT = Densité de Remplissage Tassé (Il s'agit d'une densité grossière du catalyseur). Ainsi la masse de catalyseur est obtenue en multipliant la DRT par le volume de catalyseur.

% Mo et % V = teneurs massiques déterminées par FX

Le même bilan peut être établi avec les produits d'isomérisation du cyclohexane pour déterminer les activités par volume de catalyseur ou encore par mole de métaux.

II.6.2 Tests catalytiques sur charge réelle résidu sous vide (RSV)

Les performances des catalyseurs d'hydrotraitement supportés ont été ensuite évaluées sur charge réelle de type RSV, à l'aide d'un test catalytique en réacteur de type autoclave décrit sur le Schéma II.6-2 et composé des éléments suivants :

- un réacteur type autoclave régulé en température (volume interne de 0,3 L, agitation max de 2000 tours/min)
- un agitateur magnétique (hélice à 2 pales)
- un panier annulaire fixe perforé
- un réservoir d'hydrogène de 1L (permettant de suivre la consommation d'hydrogène)
- un système de refroidissement avec vortex d'air (pour arrêter très rapidement la réaction)

L'agitateur se place au centre du panier annulaire rempli de catalyseur, évitant ainsi tout risque d'attrition des grains de catalyseurs. L'admission de l'hydrogène se fait à partir du réservoir préalablement rempli à une pression supérieure à 100 Bar. Un régulateur de pression *Brooks* fixe la pression de travail dans le réacteur.

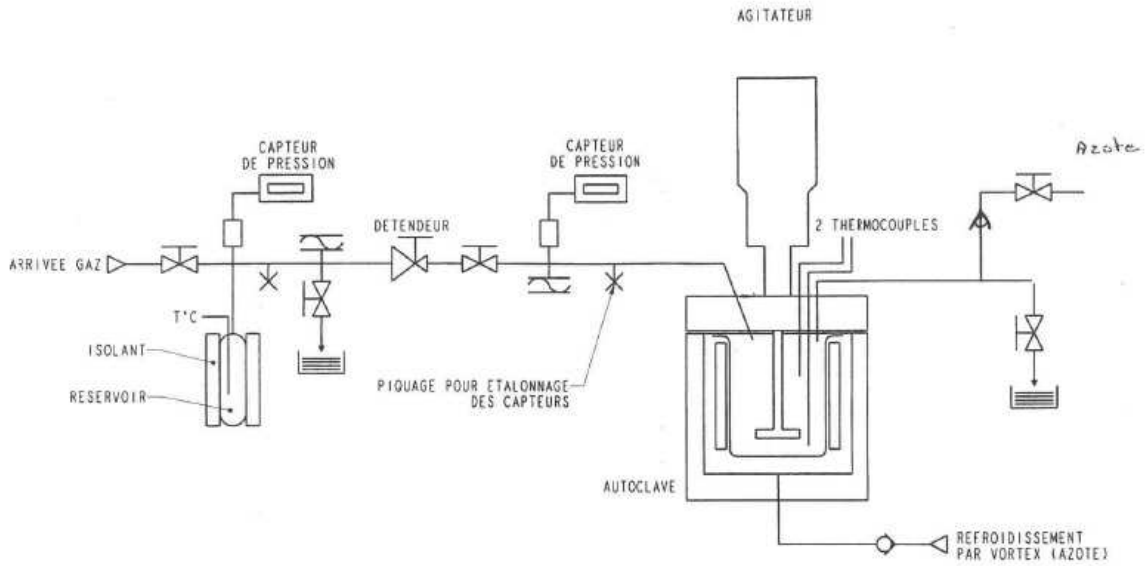


Schéma II.6-2 : Schéma de l'unité T83

La charge de référence est un résidu sous vide Safaniya dont les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau II.6-2 ci-dessous :

Tableau II.6-2 : Caractéristiques du RSV Safaniya

Ni (ppm)	48
V (ppm)	161
Métaux (Σ(Ni+V)) (ppm)	209
N (ppm)	3665
S (%poids)	5
AsC_7 (%poids)	19
CCR (%poids)	24
Densité à 15°C	1,03
Viscosité à 100°C (cSt)	1678
Viscosité à 125°C (cSt)	407

Les billes du catalyseur présulfuré sont préalablement pesées à une masse équivalente de 15 cm^3 de catalyseur, déterminée par rapport à la densité de remplissage tassé du catalyseur à tester. Les catalyseurs ont été sulfurés ex-situ, à 350°C, sous un débit de 2 L/h/g de catalyseur par un mélange H_2/H_2S (15% H_2S) pendant 2h. Ces valeurs permettent d'assurer un excès de soufre (32 moles H_2S/mole de Mo par heure) lors de la sulfuration. La montée en température est effectuée à 5°C/min. Après la sulfuration, le catalyseur est mis sous argon puis transféré dans le panier annulaire. Ce dernier est ensuite immergé rapidement dans la charge RSV maintenu à 100 °C et contenu dans le réacteur. Le réacteur est ensuite fermé avant l'introduction d'hydrogène. Un test pression à 100 Bar est réalisé

préalablement à la phase de montée en température. Le réacteur est ensuite dépressurisé à 40 Bar. La montée en température peut alors être lancée. A partir de 200°C, le réacteur est mis sous agitation. Le réglage des paramètres de régulation permet d'atteindre la température désirée (370°C) et d'ajuster la pression autogène à 95 Bar (pression à laquelle se déroulent tous les tests), de façon reproductible en 30 minutes. La procédure d'arrêt consiste à couper le chauffage lorsque le temps de réaction est atteint. Un vortex d'air permet de refroidir le réacteur à 150 °C en environ 5 minutes. Le déchargement du réacteur s'effectue à 100°C (pour que les effluents soient liquides). Les effluents sont ensuite analysés (par fluorescence X pour la détermination du S, Ni et V, et par la norme T60-115 pour déterminer la teneur en asphaltènes).

L'activité catalytique est calculée à partir de la conversion de chaque élément (HDS, HDNi, HDV, HDM, $HDAsC_7$, HDCCR) :

$$\text{Taux HDX (\%)} = \frac{\%_{\text{charge}} - \%_{\text{produit}}}{\%_{\text{charge}}} \qquad \text{(Equation II-23)}$$

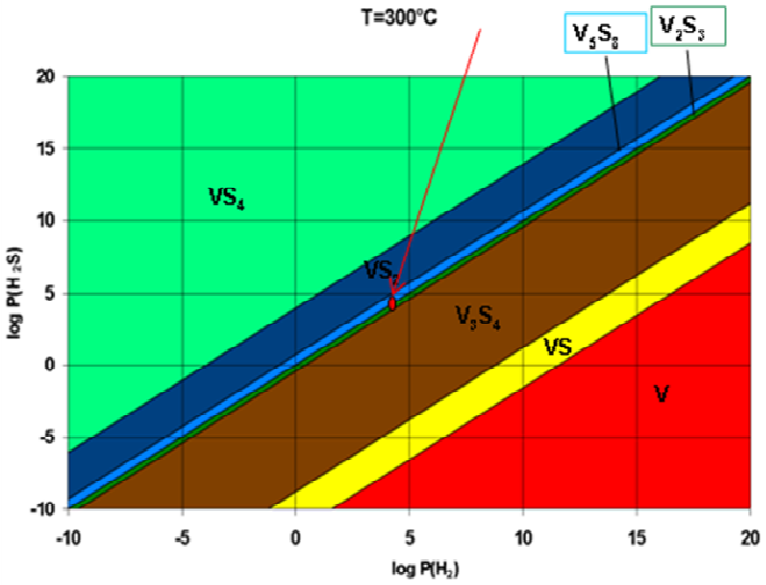
II.7 Étude de la sulfurabilité des précurseurs oxydes à base de vanadium

Cette thèse portant sur le rôle de systèmes catalytiques à base de molybdène et de vanadium sur l'hydrotraitement des résidus, cela présuppose que dans les conditions de tests, le plein potentiel des métaux déposés est accessible, c'est-à-dire qu'ils sont convenablement sulfurés. Nous nous sommes donc intéressés aux conditions de sulfuration et notamment à l'influence de la température de sulfuration sur la nature des phases présentes à la surface des catalyseurs de référence à base de vanadium. La stabilité thermodynamique des espèces vanadium sous forme sulfure dans nos conditions de sulfuration a d'abord été examinée. Dans un second temps, c'est l'effet de la température de la sulfuration sur l'hydrotraitement d'une charge réelle qui a été évaluée. Les phases sulfures obtenues aux différentes températures ont aussi été caractérisées afin de déterminer la température de sulfuration adéquate.

II.7.1 Étude par modélisation moléculaire ab initio de la stabilité des phases sulfures de vanadium

Afin de venir en appui aux techniques de caractérisations conventionnelles (XPS et DRX), utilisées pour la détermination des espèces, un diagramme de stabilité thermodynamique des différentes phases vanadium pouvant coexister a été déterminé par modélisation moléculaire (DFT), aux températures de 300°C et 400°C, en fonction de la pression partielle d'H_2S et d'H_2 (Annexe A7) [29]. Les diagrammes de phase sont reportés sur la Figure II.7-1.

(A)



(B)

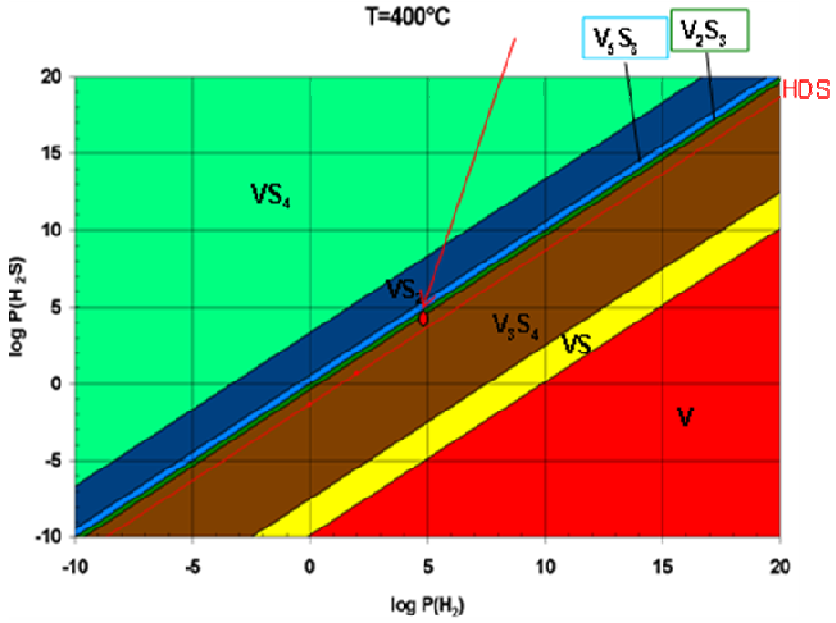


Figure II.7-1 : Diagramme de phase du vanadium en milieu sulfo-réducteur en fonction des pressions en H_2 et H_2S pour des températures de 300°C (A) et 400°C (B).

Sur ces diagrammes Figure II.7-1, nous trouvons des phases de type VS_4, V_5S_8, V_2S_3 et V_3S_4 non-identifiées lors des analyses XPS. A titre comparatif sur le diagramme à T = 400°C, une droite correspondant au rapport de pression dans les conditions d'HDS a été positionnée : elle se situe dans la zone d'équilibre de la phase V_3S_4. Dans nos conditions de sulfuration (rapport 15% H_2S /H_2 85 % à pression atmosphérique), indiquées à l'aide de la flèche rouge sur les diagrammes de phase, nous trouvons la coexistence de plusieurs phases en équilibre entre elles (VS_2, V_5S_8, V_2S_3 et V_3S_4). Toutefois, il semble y avoir une continuité dans l'énergie des phases appartenant au domaine V_3S_4 – VS_2 ce qui explique l'hétérogénéité des espèces vraisemblablement mises en évidence en XPS pour identifier une phase unique dans nos conditions de sulfuration.

II.7.2 Influence de la température de sulfuration sur les catalyseurs supportés avec du vanadium

L'étude de la sulfurabilité du vanadium a été réalisée à l'aide d'un test catalytique sur une charge réelle de type résidu sous-vide. Le but était d'évaluer les performances d'un catalyseur de type « Mo(P)V » à forte teneur en vanadium selon la température à laquelle il est sulfuré. Le protocole de test est détaillé dans au paragraphe II.6.2. C'est le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1 qui a été utilisé pour cette étude. Il a été sulfuré, préalablement au test, à 350°C et 400°C selon le protocole décrit précédemment (§II.4.). Les résultats de conversions en HDV sont reportés sur la Figure II.7-2.

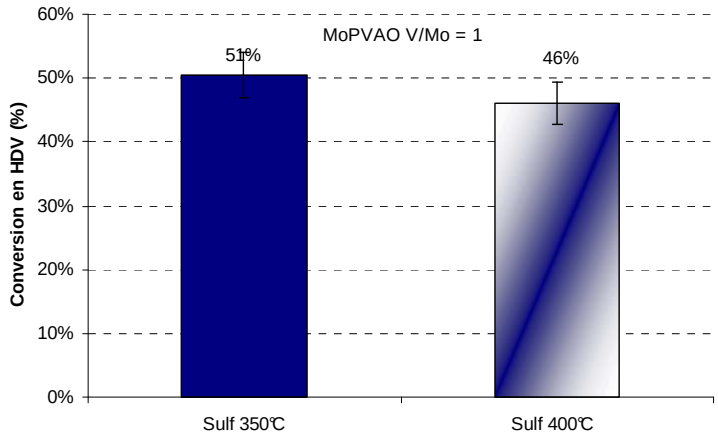


Figure II.7-2 : Évolution de la conversion en HDV du catalyseur « MoPVAO » en fonction de la température de sulfuration

Les taux d'HDV mesurés (Figure II.7-2) sur les catalyseurs « MoPVAO » à V/Mo = 1, sulfurés à 350°C et 400°C, sont proches. La température de sulfuration ne semble donc pas influer sur les conversions en HDM et l'optimum de température pour la sulfuration pourrait être à 350°C. Cependant dans la suite de cette étude, nous allons cependant vérifier qu'entre 250 et 400°C, il n'existe pas de différence significative entre les phases formées.

Les précurseurs oxydes « MoPVAO » à V/Mo = 1 ont été sulfurés par un mélange H_2S/H_2 à 15 % mol. en H_2S, sous pression atmosphérique, à température variable de 250 °C à 400 °C. La teneur en soufre évaluée par l'analyse élémentaire est reportée sur la Figure II.7-3.

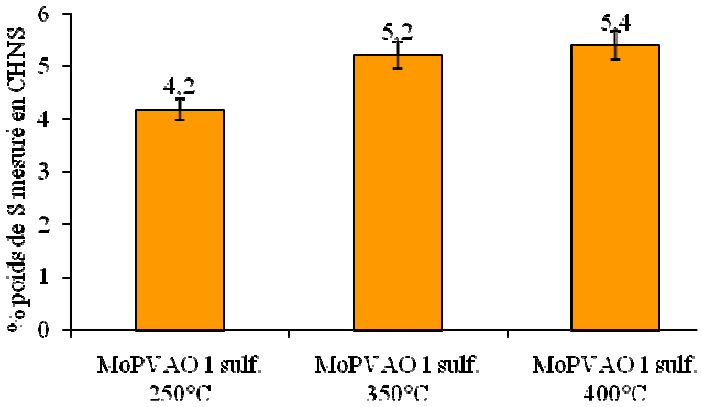


Figure II.7-3 : Analyse élémentaire d'un catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1 à 250°C, 350°C et 400°C.

Les teneurs mesurées révèlent une augmentation de la teneur en soufre quand la température de sulfuration passe de 250°C à 350°C (de 4,2 à 5,2) alors que de 350°C à 400°C, la teneur en soufre

globale évolue peu. Aux vus des faibles écarts observés pour les teneurs en soufre entre 350°C et 450°C, il est donc confirmé que l'augmentation de température de 350 à 400°C ne présente pas d'intérêt pour la sulfurabilité et ainsi l'activité catalytique du système catalytique.

Les sulfurations du molybdène et du vanadium à 350°C et 400°C ont également été examinées en XPS sur les catalyseurs « Mo(P)VAO ». Les taux de sulfuration, calculés selon l'équation II.5-9 avec les concentrations relatives des phases vanadium déterminées en XPS, sont reportés sur le Tableau II.7-1. Il est à noter que toutes les quantifications font objet d'une erreur relative de ± 15 %.

Une amélioration de la sulfuration du molybdène et du vanadium est observée lorsque la température de sulfuration passe de 350°C et 400°C. Le molybdène atteint des taux de sulfuration généralement observés sur des catalyseurs usuels d'hydrotraitement tels que le « CoMoP » [12]. L'amélioration de la sulfuration du vanadium est également en accord avec les travaux de la littérature qui montrent qu'un catalyseur « V/Al_2O_3 » n'est que partiellement sulfuré à 350°C et que la sulfuration s'améliore progressivement à partir de 400°C [30]. Cependant, la meilleure sulfuration du molybdène et du vanadium ne semble pas avoir d'influence sur le taux d'HDV (Figure II.7-2).

Les rapports de surface (Al/Mo) et (Al/V), calculés à partir des résultats XPS, sont aussi rassemblés dans le Tableau II.7-1. Ces rapports variant peu avec la température de sulfuration, ce qui suggère que la dispersion des métaux est proche pour les deux solides.

Tableau II.7-1 : Taux de sulfuration évalué par XPS pour le molybdène et le vanadium

Catalyseur	« MoPVAO »	« MoVAO »
$\tau_{sulf.}$ Mo à 350°C	66	69
$\tau_{sulf.}$ Mo à 400°C	80	77
$\tau_{sulf.}$ V à 350°C	55	57
$\tau_{sulf.}$ V à 400°C	68	69
Al/Mo à 350°C	10,7	9,4
Al/Mo à 400°C	9,2	8,8
Al/V à 350°C	83	92
Al/V à 400°C	82	85

II.7.3 Bilan sur la sulfuration du vanadium

La sulfurabilité du vanadium introduit a été examinée dans ce paragraphe. Des diagrammes de stabilité de phases dans nos conditions de sulfuration ont confirmé la complexité de la caractérisation des phases sulfures de vanadium pouvant se former sur les catalyseurs à base de vanadium.

L'influence de la température de sulfuration sur les catalyseurs de type « Mo(P)V », plus précisément le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1, a d'abord été examiné à l'aide d'un test catalytique sur une charge résidu sous vide de type Safaniya. Il a été observé que la conversion en HDV n'augmentait pas avec la température de sulfuration (350°C à 400°C). Ce résultat suggère que la phase active obtenue subit peu d'influence de la température de sulfuration et cela a été confirmé par l'analyse élémentaire. La teneur en soufre globale du catalyseur n'a subit aucune variation avec l'augmentation de la température de sulfuration sur des catalyseurs « Mo(P)V ». Cependant, la spectroscopie des photoélectrons induits par les rayons X a permis de déterminer une amélioration de la sulfuration du vanadium à 400°C sur les deux types de catalyseurs. Néanmoins la conversion en hydrodémétallation du vanadium d'un résidu sous vide n'ayant pas été améliorée après une sulfuration à 400°C, dans la suite de ce travail la température de sulfuration utilisée sera de 350°C.

II.8 Conclusions

Les différentes séries de catalyseurs étudiées ainsi que les techniques retenues pour caractériser les échantillons sont résumées dans le Tableau II.8-1. L'analyse Raman a été réalisée pour tous les précurseurs oxydes, quel que soit le rapport V/Mo. Pour les autres analyses, seuls les précurseurs oxydes à V/Mo = 3/9 et 1 sont considérés.

Tableau II.8-1 : Techniques de caractérisation utilisées

Étapes de préparations	Famille de catalyseurs	Rapport atomiques V/Mo	Techniques expérimentales
Solutions	MoPVEO-Odyakov (HPA Keggin)	V/Mo = 1/11 et 3/9	Raman, RMN ^{31}P et ^{51}V, UV-visible
	Mo(P)VEO	V/Mo = 1/11, 3/9 et 1	Raman, RMN ^{31}P et ^{51}V, UV-visible et RPE (« AO »)
	Mo(P)VAO		
	MoV (HPA Lindqvist)	V/Mo = 1/5	Raman
	NiMo(P)VEO	V/Mo = 1/11 et 3/9	Raman, RMN ^{31}P et ^{51}V
	NiMo(P)VAO	V/Mo = 1/11, 3/9 et 1	Raman
Solides après séchage	Tous les solides imprégnés	Rapport ci-dessus	Raman
Précurseur oxyde	MoPV-Odyakov (HPA Keggin)	V/Mo = 3/9	Raman*, DRX, µsonde de Castaing, EXAFS
	Mo(P)VEO	V/Mo = 3/9 et 1	
	Mo(P)VAO		
	MoV (HPA Lindqvist)	V/Mo = 1/5	Raman*, DRX, µsonde de Castaing
	NiMo(P)VEO	V/Mo = 3/9	Raman*, DRX, µsonde de Castaing, EXAFS
	NiMo(P)VAO	V/Mo = 3/9 et 1	
Phase sulfure	MoPV-Odyakov (HPA Keggin)	V/Mo = 3/9	DRX, TPR, MET, XPS, EXAFS, IR (adsorption de CO), propriété acide (test sur charge modèle : isomérisation)
	Mo(P)VEO	V/Mo = 3/9 et 1	
	Mo(P)VAO		
	NiMo(P)VEO	V/Mo = 3/9	
	NiMo(P)VAO	V/Mo = 3/9 et 1	

II.9 Références bibliographiques

[1] Kovach S.M., Castle L.J., Bennett J.V., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17 (1978) 62

[2] Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I., Kinet. Katal., 36 (1995) 795

[3] Himeno S., Saito A., Inorg. Chim. Acta, 171 (1990) 135

[4] Himeno S., Saito A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991) 21

[5] Okamoto Y., Ishihara S., Kawano M., Satoh M.; Kubota T., J. Catal., 217 (2003) 12

[6] Roukoss C., Laurenti D., Devers E., Marchand K., Massin L., Vrinat M., C.R. Chimie, 12 (2009) 683

[7] Zdražil M., Catal. Today, 3 (1988) 269

[8] Selling A., Anderson I., Grate J. H., Pettersson L., Inorg. Chem., 33 (1994) 982.

[9] Lapina O.B., Shubin A.A., Khabibulin D.F., Terskikh V.V., Bodart P.R., Lamoureux J.-P., Catal. Today, 78 (2003) 91

[10] Ganapathy S., Fournier M., Paul J.F., Delevoye L., Guelton M., Amoureux J.P., J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 7821

[11] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, PerkinElmer Corporation (Physical Electronics), G.E. Muilenberg editions, (1979)

[12] Gandubert A.D., Thèse de Doctorat, (2006), Université de Lille1

[13] Gandubert A.D., Krebs E., Legens C., Costa D., Guillaume D., Raybaud P., Catalysis Today, 2008, 130, 149-159

[14] Da Silva P., Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, (1998)

[15] Nagai M., Fukiage T., Kurata S., Catal. Tod., 106 (2005) 101

[16] Weber Th., Muijsers J.C., van Wolput J.H.M.C., Verhagen C.P.J., Niemanstsverdriet J.W., J. Phys. Chem., 100 (1996) 14144

[17] Jacobson A.J. and Rich S.M., J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and technology, 127 n°4 (1980) 779

[18] Guichard B., Roy-Auberger M., Devers E., Pichon C., Legens C., Appl. Catal. A. : Gen., 367 (2009) 9

[19] Wang C.-M., Tsai T.-C., Wang I., J. Catal, 262 (2009) 206

[20] Eberhardt M.A., Proctor A., Houalla M., Hercules D.M., J. Catal., 160 (1996) 27

[21] Muller J.F., Magar J.M., Cagniant D., Mouchot J.M., Grimblot J., Bonnelle J.-P., J. Organomet. Chem., 205 (1981) 329

[22] Wakihara M., Uchida T., Taniguchi M., Metallurgical Transactions B, 9B (1978) 29

[23] Bachelier J., Tilliette M.J., Cornac M., Duchet J.C., Lavalley J.C., Cornet D., Bull. Soc. Chim. Belg., 93 (1984) 743

[24] M.I. Zaki, H. Knözinger, Mater. Chem. Phys., 17 (1987) 201

[25] Plazenet G., Thèse de Doctorat, Université de Lille1, (2001)

[26] Guichard B., Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, (2001)

[27] Shido T., Prins R., J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 8426

[28] Marques J., Thèse de doctorat, Université de Poitiers, (2008)

[29] LeMeur R. avec Raybaud P., Travaux internes IFP, (2008)

[30] Janssens J.-P., van Langeveld A. D., Moulijn J. A., Appl. Catal. A.: Gen., 179 (1999) 229

CHAPITRE III :

SYNTHESES DES PRECURSEURS

OXYDES A BASE DE MOLYBDENE,

VANADIUM ET NICKEL

III SYNTHESES DES PRECURSEURS OXYDES A BASE DE MOLYBDENE, VANADIUM ET NICKEL

III.1 Introduction 103

III.2 Les précurseurs oxydes à base de molybdène et de vanadium 104

III.2.1 Études des précurseurs oxydes obtenus par synthèse directe de solutions hétéropolyanioniques de type Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ 105

III.2.1.a Les précurseurs oxydes obtenus à partir de synthèse d'HPA de Keggin substitué issue de la littérature 105

III.2.1.a.i Les solutions d'imprégnation « MoPVEO-Odyakov » 105

III.2.1.a.ii Les solides « MoPVEO-Odyakov » après séchage 108

III.2.1.a.iii Les précurseurs oxydes « MoPVEO-Odyakov » après calcination 110

III.2.1.a.iv Conclusion intermédiaire sur les synthèses « MoPVEO-Odyakov » 112

III.2.1.b Synthèse des précurseurs oxydes avec des HPA de Keggin substitués préparés dans l'eau oxygénée aux rapports V/Mo = 1/11, 3/9 et 1 112

III.2.1.b.i Les solutions d'imprégnation « MoPVEO » 113

III.2.1.b.ii Les solides « MoPVEO » après séchage 116

III.2.1.b.iii Les précurseurs oxydes « MoPVEO » après calcination 117

III.2.1.b.iv Conclusion intermédiaire sur les synthèses « MoPVEO » 119

III.2.1.c Études des précurseurs oxydes obtenus par synthèse de solutions préparées par la voie acide oxalique 120

III.2.1.c.i Les solutions d'imprégnation « MoPVAO » 120

III.2.1.c.ii Les solides « MoPVAO » après séchage 125

III.2.1.c.iii Les précurseurs oxydes « MoPVAO » après calcination 126

III.2.1.c.iv Conclusion intermédiaire sur les synthèses « MoPVAO » 128

III.2.1.d Bilan sur les synthèses de précurseurs oxydes à base de molybdène et de vanadium en présence de phosphore 129

III.2.2 Études des précurseurs oxydes obtenus par des synthèses alternatives de solutions hétéropolyanioniques 130

III.2.2.aLes précurseurs oxydes obtenus par synthèse d'HPA de type Lindqvist 131

III.2.2.a.i La solution d'imprégnation « MoV-Lindqvist » 131

III.2.2.a.ii Caractérisation des précurseurs oxydes « MoV-Lindqvist » 132

III.2.2.a.iii Conclusion intermédiaire sur les synthèses de type « MoV-Lindqvist » 133

III.2.2.bLes précurseurs oxydes obtenus par synthèses d'HPA par la voie eau oxygénée 134

III.2.2.b.i Les solutions d'imprégnation « MoVEO » 134

III.2.2.b.ii Les solides « MoVEO » après séchage 136

III.2.2.b.iii Les précurseurs oxydes « MoVEO » après calcination 137

III.2.2.b.iv Conclusion intermédiaire sur les synthèses « MoVEO » 139

III.2.2.c Études des précurseurs oxydes obtenus par synthèse de solutions préparées par la voie acide oxalique *139*

III.2.2.c.i Les solutions d'imprégnation « MoVAO » *139*

III.2.2.c.ii Les solides « MoVAO » après séchage *141*

III.2.2.c.iii Les précurseurs oxydes « MoVAO » après calcination *142*

III.2.2.c.iv Conclusion intermédiaire sur les synthèses « MoVAO » *144*

III.2.2.d Bilan sur les voies alternatives de synthèses de précurseurs oxydes à base de molybdène et de vanadium (sans phosphore) *145*

III.3 Influence de l'ajout de nickel dans la préparation des oxydes à base de molybdène et de vanadium 146

III.3.1 Influence du nickel sur la voie de synthèse « eau oxygénée » 146

III.3.1.a Les solutions d'imprégnation « NiMo(P)VEO » *146*

III.3.1.b Les solides « NiMo(P)VEO » après séchage *150*

III.3.1.c Les précurseurs oxydes « NiMo(P)VEO » après calcination *150*

III.3.1.d Conclusions sur les synthèses « NiMoPVEO » *153*

III.3.2 Influence du nickel sur la voie de synthèse « acide oxalique » 154

III.3.2.a Les solutions d'imprégnation « NiMo(P)VAO » *154*

III.3.2.b Les solides « NiMo(P)VAO » après séchage obtenus après une sulfuration intermédiaire des catalyseurs « Mo(P)VAO » *155*

III.3.2.c Les précurseurs oxydes « NiMo(P)VAO » après calcination *156*

III.3.2.d Conclusions sur les synthèses « NiMo(P)VAO » *161*

III.3.3 Bilan sur les synthèses de précurseurs oxydes « NiMo(P)V » 161

III.4 Conclusions 163

III.5 Références bibliographiques 166

III.1 Introduction

D'une manière générale, les catalyseurs d'hydrotraitement de résidus sont constitués de sulfures de molybdène supportés sur une alumine et promus par le nickel. Ces catalyseurs sont obtenus via la sulfuration des précurseurs oxydes correspondants. Pour mieux appréhender l'étude des espèces sulfurées formées lorsqu'on introduit du vanadium sur les catalyseurs d'hydrotraitement, il convient de caractériser de façon de pousser les systèmes obtenus avant sulfuration. Ce chapitre est ainsi consacré à l'étude des précurseurs oxydes et notamment à l'identification et l'évolution des espèces formées aux différentes étapes de leur préparation (en solution, après imprégnation et séchage, ou encore après calcination).

Les HPA apparaissent intéressants pour la préparation des catalyseurs d'hydrotraitement des résidus puisque, comme reporté dans la littérature, il serait possible de favoriser la dispersion des précurseurs métalliques et éventuellement de favoriser l'interaction molybdène-vanadium en les plaçant dans une même entité. Par ailleurs, ils sont relativement solubles, conservent leur structure en solution, et ont un rapport atomique V/Mo bien défini. Les méthodes de synthèses choisies sont décrites au Chapitre 2. Ces protocoles sont, soit été tirés de la littérature, soit mis au point spécifiquement dans le cadre de la thèse. Pour l'ensemble des synthèses, les concentrations en molybdène des solutions correspondent à celles nécessaires pour la préparation de précurseurs oxydes de teneur 6 % poids en molybdène, par imprégnation au volume poreux du support.

Tout d'abord la première partie décrira les résultats obtenus pour les préparations conduisant aux systèmes catalytiques à base de molybdène et de vanadium (V-Mo). Cette étude sera ensuite étendue, dans une seconde partie, aux systèmes contenant en plus du nickel dont l'intérêt est de promouvoir la réaction d'HDS et de renforcer le pouvoir hydrogénant. Pour chaque méthode de synthèse, l'environnement des métaux (vanadium, molybdène et éventuellement nickel) est décrit en s'appuyant sur les techniques de caractérisation telles que le Raman, l'UV-visible, l'XPS, l'EXAFS la RMN ou la RPE dans certains cas. La caractérisation des espèces a été réalisée aux diverses étapes de préparation : de la solution d'imprégnation aux précurseurs oxydes calcinés en passant par l'état séché intermédiaire. Nous avons cherché à obtenir des informations :

1) sur la dispersion des métaux après imprégnation afin de mieux la contrôler,
2) sur les effets éventuels de synergie.

Nous aborderons d'abord les précurseurs oxydes préparés à partir d'une solution d'imprégnation à base d'hétéropolyanions de type Keggin substitué dont le protocole opératoire est issue dans la littérature (Chapitre I, §I.3.2.b.i.). Nous présenterons la mise au point de cette méthode de préparation des solutions, à base d'eau oxygénée, et le développement d'autres préparations de solutions

hétéropolyanioniques, obtenues par un autre solvant. D'autres méthodes de préparation seront ensuite décrites en utilisant des HPA de type Anderson ou encore Lindqvist. Les caractérisations aux différentes étapes de la préparation permettront de mieux comprendre l'influence du mode d'introduction du vanadium et de pouvoir contrôler/optimiser la préparation des catalyseurs à base de molybdène et de vanadium.

III.2 Les précurseurs oxydes à base de molybdène et de vanadium

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la synthèse de précurseurs oxydes permettant d'obtenir le molybdène et le vanadium dans une même structure. Ce type de synthèse débute par la formation d'hétéropolyanions lors de la préparation de la solution d'imprégnation. Elle peut permettre alors l'interaction à l'état solide entre le molybdène et le vanadium, que nous espérons conserver à l'état sulfure, après activation des précurseurs. Les catalyseurs d'hydrotraitement conventionnels contiennent en plus un promoteur de la phase sulfure (MoS_2) qui est généralement le nickel ou le cobalt. Pour cette première étude, nous avons choisi ici de ne pas introduire de promoteur afin de disposer de systèmes catalytiques modèles à base uniquement de molybdène et de vanadium et lorsque cela est nécessaire pour la synthèse d'HPA, de phosphore.

Dans un premier temps, un retour sur l'étude bibliographique réalisée permet de sélectionner un premier type d'entités hétéropolyanioniques pour atteindre cet objectif : l'hétéropolyacide de type Keggin substitué $H_yPMo_{12-x}V_xO_{40}$. Ainsi dans l'hypothèse où une structure « VMoS » pourrait se former, l'utilisation de ce type d'hétéropolyacide apparaît comme une méthode de choix. Des modifications du protocole de synthèse de ces HPA ont été envisagées, en modifiant les proportions d'eau oxygénée engagées, l'ordre d'introduction des précurseurs en solution ou en remplaçant l'eau oxygénée par l'acide oxalique. Le but est d'identifier de nouvelles voies de préparation permettant de balayer une plus large gamme de rapport V/Mo.

Dans un second temps, des préparations sans phosphore ont aussi été étudiées. Dans celle-ci l'hétéropolyanion de Keggin substitué, $PMo_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$, ne peut être formé. D'autres types d'hétéropolyanions sont alors attendus : Lindqvist (par une voie de synthèse dédiée) ou Anderson de vanadium (par analogie avec les hétéropolyanions de type Anderson de cobalt [1,2]). Une étude sur la préparation des solutions d'imprégnation à partir d'hétéropolycomposés de type Keggin réduits [3] a également été réalisée dans le cadre de cette thèse. Pour cette dernière méthode, les résultats obtenus ne seront pas présentés dans ce chapitre mais sont indiqués succinctement en Annexe A3.

III.2.1 Études des précurseurs oxydes obtenus par synthèse directe de solutions hétéropolyanioniques de type Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$

Cette étude porte sur la préparation des solutions d'imprégnation contenant des HPA de Keggin substitués $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ et les précurseurs oxydes qui en découlent**.** Différentes synthèses ont été réalisées pour trois rapports atomiques V/Mo= 1/11, 3/9 et 1, supposés correspondre à la formation des hétéropolyanions de Keggin $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$, $PMo_9V_3O_{40}^{6-}$ et $PMo_6V_6O_{40}^{9-}$ respectivement.

Les entités formées en solutions et leurs évolutions après imprégnation ont été caractérisées afin de décrire l'état (environnement chimique et dispersion) dans lequel le molybdène et le vanadium se trouvent tout au long de la préparation des précurseurs oxydes.

III.2.1.a Les précurseurs oxydes obtenus à partir de synthèse d'HPA de Keggin substitué issue de la littérature

Les synthèses de solutions ont été réalisées selon le protocole décrit dans le chapitre II (*cf* § II.2.1.), lui-même extrait des travaux d'Odyakov et al. [4]. Le vanadium (sous forme de V_2O_5) étant difficile à dissoudre à forte concentration, une solution limpide à rapport V/Mo de 1 le plus élevé n'a pu être obtenue lors de cette synthèse. Ces synthèses avec l'eau oxygénée seront notées «MoPVEO-Odyakov» dans la suite.

III.2.1.a.i Les solutions d'imprégnation « MoPVEO-Odyakov »

En premier lieu, il convient de déterminer les espèces en solution obtenues avec le protocole d'Odyakov [4]. Les solutions obtenues, à V/Mo = 1/11 et 3/9, ont une coloration rouge orangée et présentent, à température ambiante, un pH égal à 2,2 quel que soit le rapport V/Mo. L'identification des espèces formées en solution a été réalisée à l'aide des techniques spectroscopiques Raman et RMN (^{51}V et ^{31}P).

Les spectres Raman obtenus pour les solutions de rapports atomiques V/Mo égaux à 1/11 et 3/9, sont reportés sur la Figure III.2-1. On constate que les deux spectres Raman présentent des raies identiques quel que soit le rapport atomique V/Mo. Ces raies sont caractéristiques d'une structure de Keggin $PMo_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ comme rapporté dans la littérature par Mestl. et al. [5] (Tableau III.2-1).

La raie intense à 990 cm^{-1} et son épaulement à 970 cm^{-1} correspondent notamment au mode d'élongation terminale Mo=O_t (O_t étant un atome d'oxygène terminal de la structure de Keggin). On observe également une raie large à 616 cm^{-1}, provenant d'une vibration Mo-O-Mo, et deux raies à 888 cm^{-1} et 257 cm^{-1} correspondant respectivement à des modes de déformation Mo-O_b-Mo (oxygène ponté) et Mo-O-Mo.

Sur la Figure III.2-1, nous observons également que le spectre de la solution V/Mo = 3/9 semble présenter une raie principale plus large. Cela pourrait refléter la présence de plusieurs HPA de nature proche. Il pourrait s'agir d'HPA de Keggin présentant des degrés de substitution en vanadium différents. En effet, en modifiant le rapport des espèces V/Mo il est théoriquement possible d'obtenir diverses familles d'HPA de stœchiométrie variable en Mo et V comme l'ont montré Odyakov et al. [4]. A ce stade, il n'est cependant pas possible de prouver qu'il s'agit de l'HPA $PMo_9V_3O_{40}^{6-}$ ou d'un autre HPA de Keggin substitué car la spectroscopie Raman permet d'obtenir une signature spectrale de la structure de type Keggin substitué $PMo_{12-x}V_xO_{40}$ sans, pour autant, pouvoir différencier les différents degrés de substitution possibles du molybdène par le vanadium.

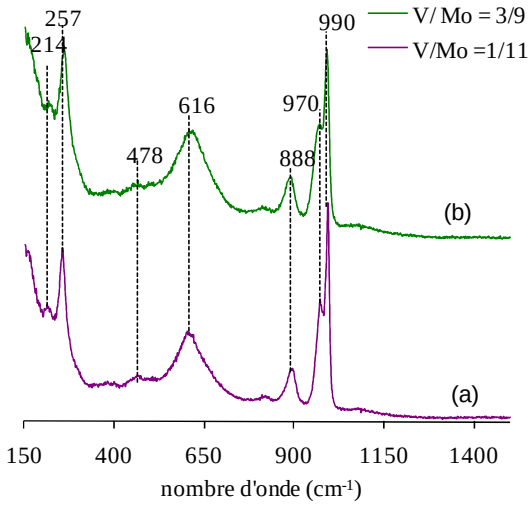


Figure III.2-1 : Spectres Raman des solutions préparées selon le protocole d'Odyakov [4] : V/Mo = 1/11 (a) et V/Mo = 3/9 (b)

Tableau III.2-1 : Attribution des raies Raman correspondant aux HPA de type Keggin substitué $PMo_{12-x}V_xO_{40}$ [5]

Nombre d'onde (cm^{-1})	Type de vibration
990	$Mo=O_t$
970	$Mo=O_t$
888	$Mo-O_b-Mo$
616	Mo-O-Mo
478	Mo-O-Mo
257	Mo-O-Mo

$_b$: oxygène ponté dans Mo_3O_{16}

Dans les HPA de Keggin substitués, le molybdène se présente sous forme de Mo^{6+} et le vanadium sous forme de V^{5+}. Ces espèces peuvent être aisément identifiées par la spectroscopie UV-visible. Les espèces Mo^{6+} et V^{5+} en solution révèlent généralement des bandes caractéristiques aux environs de 210 nm et 310 nm respectivement [6-8]. Le spectre obtenu pour la solution à V/Mo = 1/11 (Figure III.2-2) permet de confirmer la présence de molybdène au degré d'oxydation VI et du vanadium au degré d'oxydation V, comme attendu dans l'HPA de Keggin substitué.

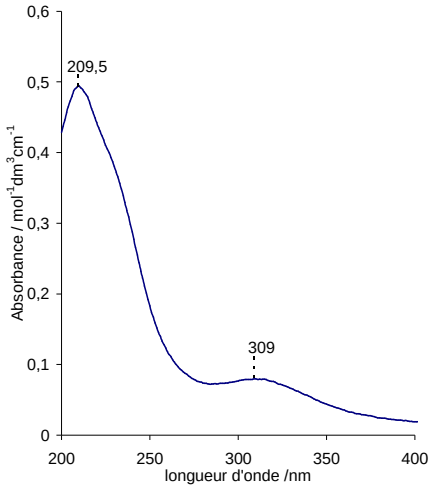


Figure III.2-2 : Spectre UV-Visible de la solution à V/Mo= 1/11 ($PMo_{12-x}V_xO_{40}$ où x = 1)

Pour approfondir l'identification des espèces formées en solution, la caractérisation des solutions a été complétée par des analyses en spectroscopie RMN ^{51}V et ^{31}P. Les spectres en RMN ^{51}V et ^{31}P obtenus pour la solution à V/Mo = 1/11 sont présentés sur la Figure III.2-3.

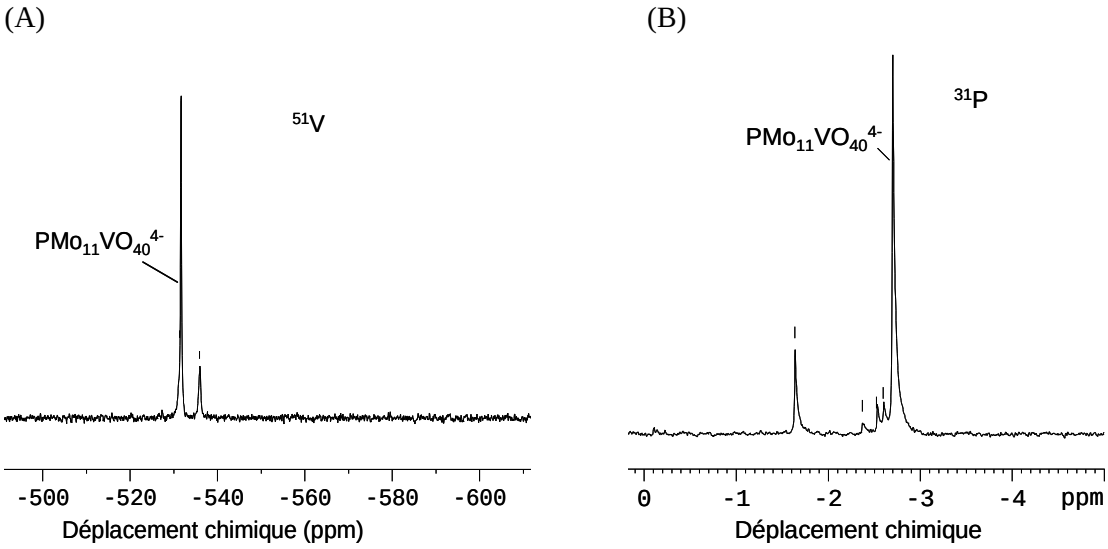


Figure III.2-3 : Spectres RMN du ^{51}V (A) et du ^{31}P (B) de la solution à V/Mo = 1/11

En RMN du ^{51}V, un pic principal fin et intense à –531,7 ppm est observé et en RMN du ^{31}P un pic principal fin et intense est observé à –2,7 ppm. Ces déplacements chimiques correspondent à l'HPA de Keggin substitué $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ [4]. Néanmoins ces déplacements chimiques sont plus faibles que ceux obtenus par Petterson et al. [9] : -533,6 ppm en ^{51}V et -3,7 ppm en RMN ^{31}P, pour ce même HPA. Ces auteurs ont montré qu'une variation du déplacement chimique vers de plus hauts déplacements chimiques peut être induite par une modification du pH de la solution car les entités hétéropolyanioniques sont soumises à une protonation pour des pH proches de 2. Pour rappel, dans notre cas, le pH des solutions d'imprégnation à température ambiante est de 2,2. Le pH des solutions

ainsi que la modification des déplacements chimiques observés sont donc en accord avec l'étude de Petterson et al. [9]. Les signaux secondaires observés sur les spectres obtenus en RMN ^{51}V et ^{31}P peuvent être attribués à la formation de l'HPA $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$ en solution, en faible quantité [9]. L'hétéropolyanion $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ a été utilisé comme étalon interne pour attribuer les déplacements chimiques en RMN du ^{51}V et du ^{31}P dans la suite de cette étude (rapports atomiques V/Mo > 1/11).

Le spectre ^{51}V RMN pour V/Mo = 3/9 (Figure III.2-4) est en accord avec les données de la littérature [4,9] qui ont montré la présence de différents hétéropolyanions et de leurs isomères quand le degré de substitution du molybdène augmentait. Sur le spectre de la solution V/Mo = 3/9, trois groupes de signaux peuvent ainsi être observés. Ces signaux sont attribuables à trois familles d'HPA : $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ (-531,8 ppm), $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$ (-535,1 ppm) et ses deux isomères (-527,5 et -537,6 ppm) et $PMo_9V_3O_{40}^{6-}$ et ses isomères (de -540 à -545 ppm). Là encore l'effet du pH proposé par Petterson et al. [9] sur les déplacements chimiques est observé (l'HPA $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ est ainsi mis en évidence pour un déplacement chimique de 531,8 identique à celui observé ci-avant). De la même manière le spectre RMN ^{31}P (non présenté ici) a confirmé la présence de différents types de HPA de Keggin substitués $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ avec leurs isomères en équilibre dans la solution d'imprégnation à V/Mo = 3/9.

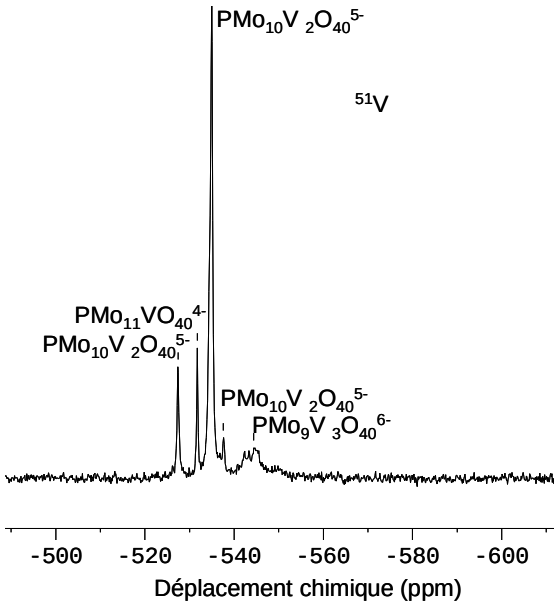


Figure III.2-4 : Spectres RMN du ^{51}V des solutions à V/Mo = 3/9.

III.2.1.a.ii Les solides « MoPVEO-Odyakov » après séchage

Un support alumine a été imprégné au volume poreux par les solutions contenant des HPA de Keggin substitués (Chapitre II, §II.3.). Les solides obtenus après séchage ont d'abord été analysés par spectroscopie Raman. Les spectres correspondants sont reportés sur la Figure III.2-5.

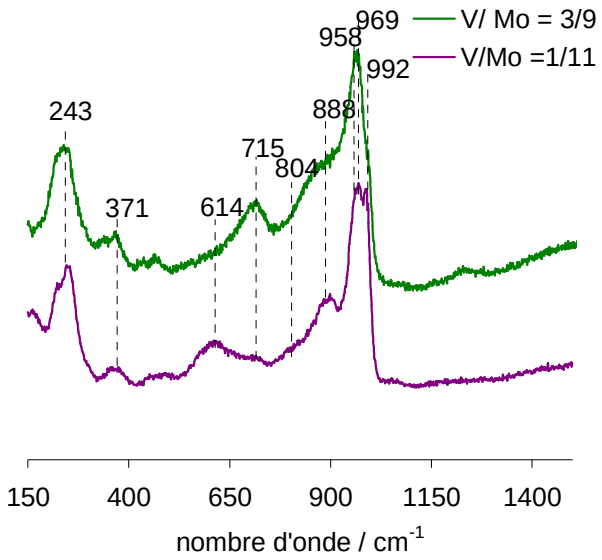


Figure III.2-5 : Spectres Raman des précurseurs oxydes à V/Mo = 1/11 et 3/9 après séchage

Le spectre pour V/Mo = 1/11 présente, comme pour les solutions imprégnées, des raies à 992 cm^{-1}, 969 cm^{-1}, 888 cm^{-1} et 615 cm^{-1} qui sont donc attribuables à l'HPA de Keggin substitué $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ [5]. Pour le solide à V/Mo = 3/9, nous observons, en plus, des raies principales à 959 cm^{-1}, à 969 cm^{-1} et 715 cm^{-1} associées aux raies à basse fréquence à 371 cm^{-1} et à 243 cm^{-1}. L'apparition de ces nouvelles bandes peut être reliée par référence à la littérature à la formation d'hétéropolyanions de Keggin lacunaires tels que $PX_{11}O_{39}$ ou PX_9O_{34}, où X peut être Mo ou V [5].

Il semblerait que pour des teneurs en vanadium supérieures à 1/11, les HPA de Keggin substitués identifiés en solution (Figure III.2-4) soient partiellement détruits après imprégnation. Dans notre cas la présence des entités $PMo_{11}O_{39}$ ou PMo_9O_{34} sur le support peut être liée au changement de pH de la solution d'imprégnation au cours sa diffusion dans le réseau poreux du support, en raison de l'effet tampon de l'alumine [12]. D'après les diagrammes de spéciation (Figure I.4-9) [25], l'augmentation du pH favorise en effet la formation de structures de Keggin lacunaire $PX_{11}O_{39}$ ou PX_9O_{34}, qui deviennent majoritaires pour des pH supérieurs à 3. Leur formation s'explique donc par la non-stabilité sur le support des HPA de Keggin substitués, formés en solution, à V/Mo = 3/9. Nous pouvons penser que l'HPA de Keggin monosubstitué est le plus stable que les HPA de Keggin polysubstitués qui sont en partie détruits à l'imprégnation pour former des espèces lacunaires, stables, sur le support.

Finalement, sur le solide à V/Mo = 1/11, l'HPA de Keggin substitué $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ est conservé après imprégnation et donc le molybdène et le vanadium sont conservés dans la même structure initiale sur le solide séché. A plus forte teneur en vanadium à l'état séché, le solide n'apparaît pas homogène. Une nouvelle entité lacunaire est formée sur le support aux côtés des HPA de Keggin substitués $PMo_{(12-x)}V_XO_{40}^{(3+x)-}$.

III.2.1.a.iii Les précurseurs oxydes « MoPVEO-Odyakov » après calcination

L'analyse par microsonde de Castaing a été réalisée sur le précurseur oxyde calciné à forte teneur en vanadium (V/Mo = 3/9) car il s'agit du précurseur pour lequel la probabilité de présenter une forte hétérogénéité du vanadium est la plus grande. Les profils obtenus (Figure III.2-6) révèlent une répartition relativement homogène des métaux à l'intérieur de la bille de support après calcination. L'utilisation de solutions d'imprégnation à base d'hétéropolyanions de type « $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ » permet l'obtention de solides pour lesquels la répartition en volume des éléments présents est relativement homogène à l'état calciné.

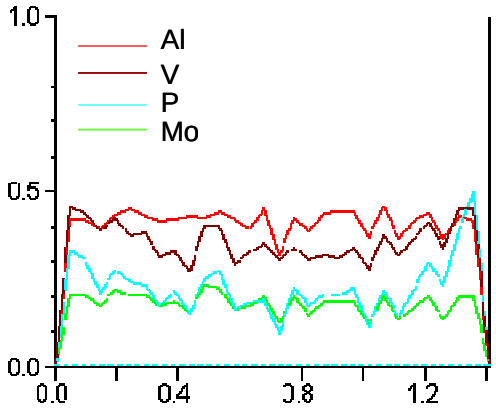


Figure III.2-6 : Profil semi-quantitatif à pas fixe pour le précurseur oxyde à V/Mo = 3/9

Les spectres Raman enregistrés pour les solides obtenus après l'étape de calcination sont reportés sur la Figure III.2-7. Pour le solide à V/Mo = 1/11, nous n'observons plus les raies principales (990 cm^{-1} et 970 cm^{-1}) correspondant à l'HPA de Keggin substitué identifié après séchage. Nous pouvons ainsi conclure que cet HPA, comme attendu, est détruit pendant la calcination. Nous observons une raie principale dissymétrique à 963 cm^{-1} avec un épaulement à 863 cm^{-1} pour les deux précurseurs oxydes. Ces deux raies peuvent être attribuées respectivement à la formation de phases polymolybdate [11] et polyvanadate bien dispersées, la phase polyvanadate étant d'autant plus présente à forte teneur en vanadium (V/Mo = 3/9). Une phase polyvanadate présente en effet une raie principale et large autour de 870 cm^{-1} comme l'ont montré Payen et al. [10]. La même raie a été observée sur des catalyseurs de référence, préparés dans le cadre de cette thèse, en Annexe A4. La spectroscopie Raman permet de plus d'exclure la présence d'espèces cristallines telles que MoO_3 ou V_2O_5. Ce résultat complète l'observation faite par ailleurs à partir de la diffraction des rayons X qui ne montre pas la présence de phases cristallines.

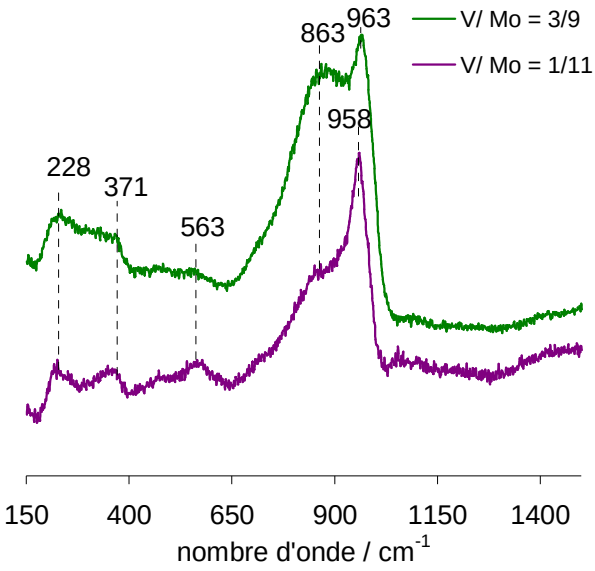


Figure III.2-7 : Spectres Raman des précurseurs oxydes à V/Mo = 1/11 et 3/9 après calcination

Des analyses complémentaires par spectroscopie d'absorption X au seuil K du molybdène ont été effectuées afin d'identifier les éléments se trouvant dans l'environnement proche du molybdène. Cette analyse a été réalisée sur le précurseur oxyde à V/Mo = 3/9 uniquement car la quantité de vanadium est trop faible sur le précurseur à V/Mo à 1/11 pour que son influence sur le molybdène puisse être mise en évidence par absorption.

Le signal EXAFS expérimental est présenté sur la Figure III.2-8. Le spectre présente deux contributions majoritaires. Les deux premières contributions, à 0,130 nm et 0,170 nm, sont dues aux atomes des deux premières sphères de coordination du molybdène et correspondent à un atome de molybdène entouré d'atomes oxygène voisins, ce qui est la phase polymolybdate dans notre cas. La troisième contribution pourrait être liée à la présence d'atomes de vanadium dans la troisième sphère de coordination du molybdène, mais l'intensité est trop faible pour pouvoir déterminer sa présence dans l'environnement du molybdène. Les résultats d'affinement ne sont pas présentés ici car l'affinement s'est avéré impossible à réaliser en raison probablement de l'hétérogénéité de la phase polymolybdate présente.

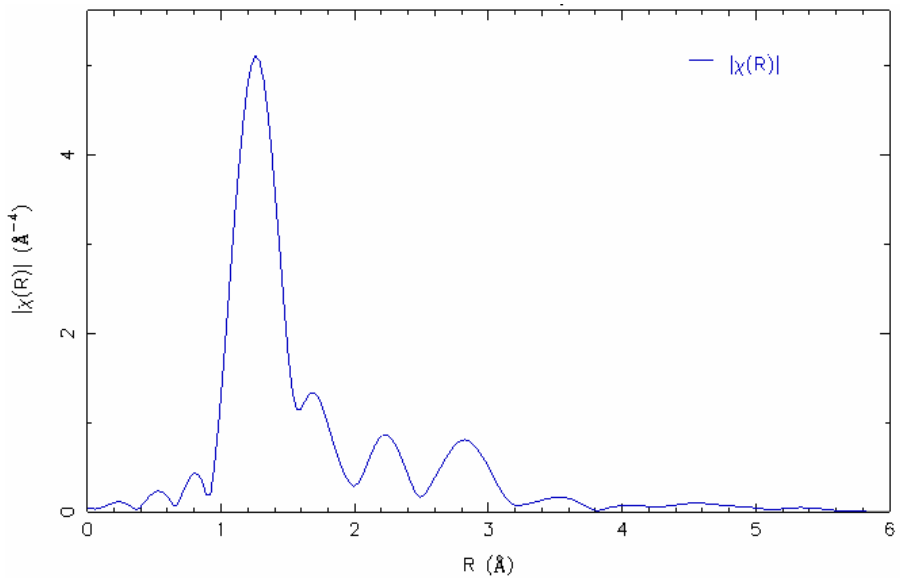


Figure III.2-8 : Transformées de Fourier du signal EXAFS expérimental pour le précurseur oxyde à V/Mo = 3/9 après calcination

III.2.1.a.iv Conclusion intermédiaire sur les synthèses « MoPVEO-Odyakov »

Les précurseurs oxydes préparés à partir de solutions hétéropolyanioniques (protocole Odyakov [4]) ont été étudiés aux différentes étapes de leur préparation. La solution à forte teneur en métaux (V/Mo = 1) n'a pu être synthétisée en raison de la faible solubilité du V_2O_5 par cette méthode.

A faible teneur en vanadium (V/Mo = 11), l'HPA de Keggin monosubstitué ($PMo_{11}VO_{40}^{4-}$) a été identifié en solution. Cet HPA est préservé après imprégnation et séchage.

A teneur supérieure en vanadium (V/Mo = 3/9), la solution contient un mélange d'HPA de Keggin substitué, $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}$ en équilibre où l'HPA $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$ est l'espèce majoritaire. Après imprégnation, les HPA de Keggin substitués sont détruits, au moins en partie, et pourraient conduire à la formation de HPA de Keggin lacunaire ($PX_{11}O_{39}$ ou PX_9O_{34} où X = Mo ou V).

Après calcination, quelle que soit la teneur en vanadium, les hétéropolyanions de Keggin (substitués et lacunaires) sont détruits et la présence de phases polymolybdate et/ ou polyvanadate a été mise en évidence sur les deux précurseurs oxydes (V/Mo = 1/11 et 3/9). Il n'y a pas d'espèce cristalline formée et les métaux semblent bien dispersés.

III.2.1.b Synthèse des précurseurs oxydes avec des HPA de Keggin substitués préparés dans l'eau oxygénée aux rapports V/Mo = 1/11, 3/9 et 1

Le protocole Odyakov [4] ne permettant pas l'obtention de solution d'imprégnation avec un rapport V/Mo=1, une modification de cette voie de synthèse a été développée dans le but d'obtenir un précurseur oxyde à forte teneur en vanadium (V/Mo = 1). Dans le cadre de ces préparations, le rapport molaire molybdène sur eau oxygénée a été fixé à 1/6 alors que dans le cas du protocole Odyakov,

précédemment, il était à 1/3. Ce rapport correspond à la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour la dissolution du molybdène à température ambiante d'après la littérature [1]. L'eau oxygénée totale utilisée pour cette synthèse a également pour but de permettre la dissolution du vanadium à forte teneur. Les protocoles de synthèses sont détaillés dans le chapitre II (*cf* §II.2.2.). Afin de déterminer l'impact de la modification du mode opératoire de préparation des solutions sur les espèces formées, les autres solutions aux rapports V/Mo inférieurs ont également été préparées. Les rapports V/Mo ciblés sont donc les mêmes que précédemment : V/Mo = 1/11, 3/9 et 1. Les synthèses avec l'eau oxygénée seront notées «MoPVEO» dans la suite.

III.2.1.b.i Les solutions d'imprégnation « MoPVEO »

La synthèse des solutions « Mo(P)VEO » est donc réalisée aux trois rapports V/Mo. Toutefois la solution à V/Mo = 1 est très peu stable car nous observons une précipitation de V_2O_5 dans la solution au bout d'une heure. Cette solution est donc utilisée très rapidement pour l'imprégnation. Des solutions présentant une coloration rouge, comme celle déjà observée sur les solutions « MoPVEO-Odyakov », sont obtenues. Par contre, les solutions présentent cette fois-ci un pH très acide vers 1,1 (contre 2,2 précédemment) à température ambiante. Ce pH faible peut être lié à la présence de plus d'eau oxygénée lors de ces synthèses. L'identification des espèces formées en solution a été réalisée à l'aide des techniques spectroscopiques Raman et RMN (^{51}V et ^{31}P) comme lors de l'étude précédente, permettant ainsi de comparer les deux modes des synthèses.

Les solutions synthétisées dans l'eau oxygénée, «Mo**P**VEO», ont été analysées par spectroscopie Raman et les spectres sont présentés sur la Figure III.2-9.

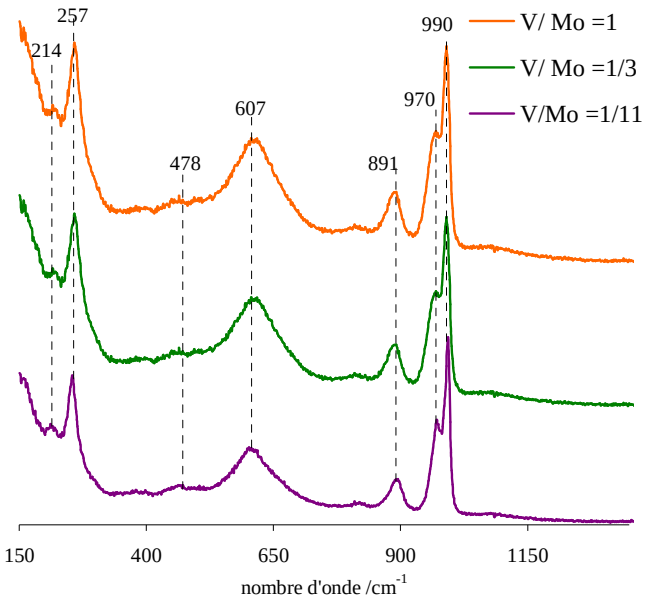


*Figure III.2-9 : Spectres Raman des solutions « Mo**P**VEO » à rapports V/Mo= 1/11, 3/9 et 1.*

Les spectres Raman présentent des raies principales[♣] identiques quels que soient les rapports V/Mo. Ces raies correspondent à l'hétéropolyanion de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$, déjà identifié lors de la synthèse « Mo**P**VEO-Odyakov » (Figure III.2-1). Comme observé via le protocole Odyakov, pour les rapports V/Mo>1/11, les raies principales (à 990 cm^{-1} et à 970 cm^{-1}) semblent s'élargir, ce qui suggère la présence de plusieurs espèces. L'analyse UV-Visible (spectres non reportés ici) a permis de confirmer que les éléments molybdène et vanadium sont présents au degré d'oxydation Mo^{VI+} et V^{V+} respectivement, comme attendu dans la structure de l'hétéropolyanion de Keggin substitué [6,7].

Comme pour les synthèses réalisées à partir du protocole d'Odyakov [4], les solutions sont analysées par spectroscopie RMN sur les noyaux ^{51}V et ^{31}P. Les analyses RMN ont confirmé la formation de l'HPA $[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$ pour le rapport V/Mo=1/11 avec des déplacements chimiques correspondant à -531,5 ppm (noyau ^{51}V) et à -2.7 ppm (^{31}P) (Figure III.2-10). Les déplacements chimiques observées à cette teneur sont proches à ceux identifiés pour la solution « Mo**P**VEO-Odyakov » à V/Mo = 1/11. L'effet du pH proposé par Petterson et al. [9] sur les déplacements chimiques est une nouvelle fois observé pour cette solution.

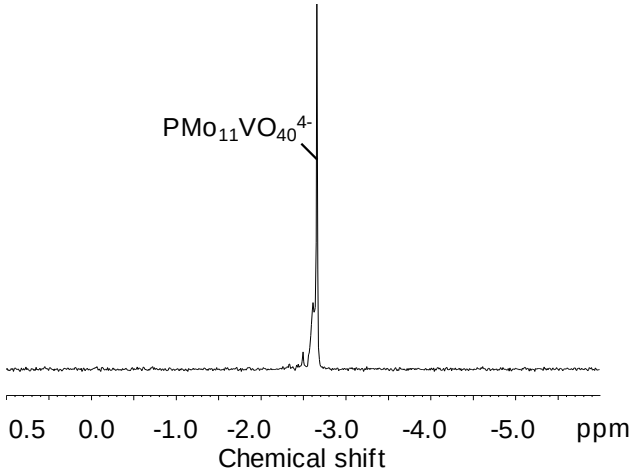


*Figure III.2-10: Spectre RMN ^{31}P de la solution « Mo**P**VEO » à V/Mo = 1/11*

Les Figure III.2-11 présentent les spectres du noyau ^{51}V obtenus pour les solutions à V/Mo= 3/9 et 1. Les résultats RMN sont en accord avec les données de la littérature [4,9] qui révèlent la présence d'un mélange d'hétéropolyanions et de leurs isomères quand deux atomes de molybdène ou plus sont substitués par du vanadium. Sur le spectre de la solution V/Mo = 3/9 (Figure III.2-11A), différents groupes de signaux, pouvant être attribués à trois familles d'HPA, apparaissent : $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ (-531,8 ppm), $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$ (-534,9) et ses isomères (-527,3 et -537,5 ppm) et $PMo_9V_3O_{40}^{6-}$ et ses isomères (de -540 à -550 ppm). Ces déplacements chimiques sont proches de ceux déjà observés dans la solution

♣ Raies Raman correspondant à l'HPA de Keggin substitué : 990 cm^{-1} avec un épaulement à 970 cm^{-1}, 888 cm^{-1}, 616 cm^{-1}, 478 cm^{-1} et 257cm^{-1}.

« Mo**P**VEO-Odyakov » à V/Mo = 3/9 (Figure III.2-4) pour les trois familles d'HPA, $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$, $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$ et $PMo_9V_3O_{40}^{6-}$. Quelques différences apparaissent néanmoins : l'intensité relative du massif correspondant à l'HPA $PMo_9V_3O_{40}^{3-}$ apparaît plus élevée ici et les signaux semblent également plus larges. Enfin les proportions entre les différents HPA semblent différentes de celles observées auparavant (moins de $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$).

Le spectre obtenu pour V/Mo = 1 (Figure III.2-11B) n'est pas bien défini et présente de nombreux signaux qui peuvent être attribués à différents hétéropolyanions et à leurs isomères tout comme pour V/Mo = 3/9. L'espèce $PMo_8V_4O_{40}^{7-}$, non observée dans les autres synthèses pourrait être formée et l'espèce $PMo_9V_3O_{40}^{3-}$pourrait être présente en proportion plus importante que ce qui était observé aux rapports V/Mo inférieurs.

Enfin de la même manière les spectres RMN ^{31}P (non présentés ici) ont confirmé la présence de différents types de HPA de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ avec leurs isomères en équilibre dans les solutions d'imprégnation à forte teneur en vanadium (V/Mo = 3/9 et 1).

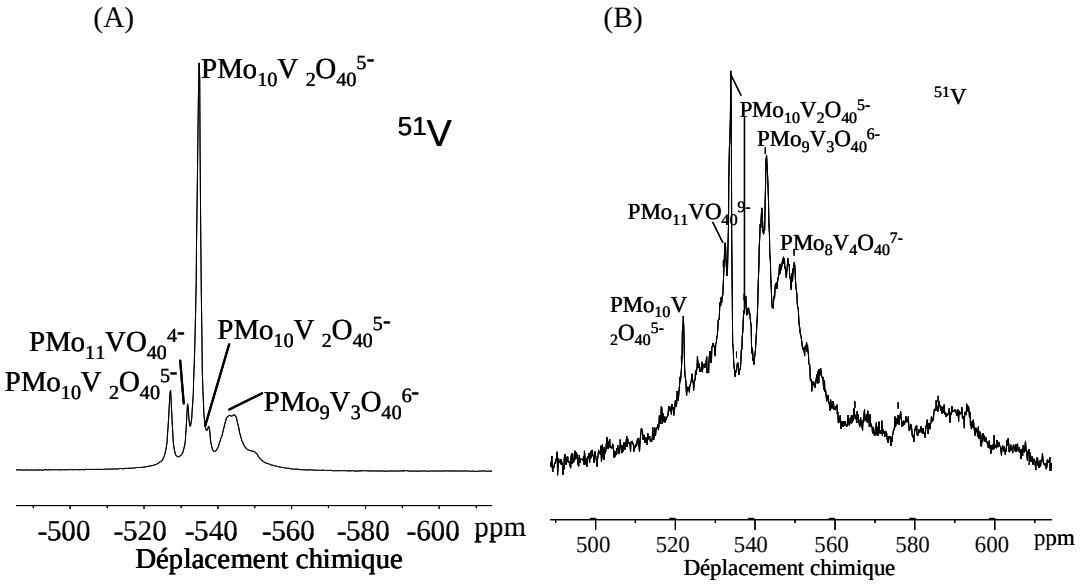


*Figure III.2-11: Spectre RMN ^{51}V de la solution « Mo**P**VEO » à V/Mo=3/9 (A) et à V/Mo = 1 (B)*

Les résultats obtenus par RMN révèlent un équilibre entre différents HPA de Keggin substitués dans les solutions aux rapports V/Mo égaux à 3/9 et 1. Quel que soit le rapport V/Mo et quel que soit le type de synthèse, le protocole Odyakov [4] ou le protocole développé dans le cadre de cette thèse, nous avons mis en évidence la formation de structure hétéropolyanionique de type $PMo_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$, dans lequel le molybdène et le vanadium sont en interaction.

III.2.1.b.ii Les solides « MoPVEO » après séchage

Les solides « MoPVEO », préparées selon le protocole développé au laboratoire, ont été préparés par la méthode d'imprégnation à sec sur le support Al_2O_3. La Figure III.2-12 présente les spectres Raman obtenus sur les solides « Mo**P**VEO » après l'étape de séchage.

Le spectre Raman du solide à V/Mo = 1/11 présente une large raie principale à 950 cm^{-1}, attribuée à une phase isopolymolybdate bien dispersée par Kasztelan et al. [11]. Cette même raie à 950 cm^{-1} accompagné de raies à plus faible nombre d'onde à 587 cm^{-1} et 360 cm^{-1} a plus tard été attribuée à une espèce hétéropolyanionique d'Anderson de type $[AlMo_6O_{24}H_6]^{3-}$ (noté $AlMo_6$) [12]. L'HPA de Keggin substitué n'est donc pas conservé pour un rapport V/Mo==1/11 contrairement à ce qui était observé avec le protocole Odyakov.

La phase $AlMo_6$ se forme par dissolution de l'alumine dans la solution d'imprégnation, ce qui pourrait conduire par précipitation à la formation éventuelle d'un sel de $AlMo_6$ très stable, par exemple sous forme de sel d'aluminium [13]. La formation de l'HPA d'Anderson pourrait être favorisée ici par l'acidité plus importante de la solution, « Mo**P**VEO » imprégnée (pH ≈ 1,10 au lieu de ≈ 2,20 pour « MoPVEO-Odyakov », qui favoriserait la dissolution de l'alumine pour conduire à l'espèce stable « $AlMo_6$ ».

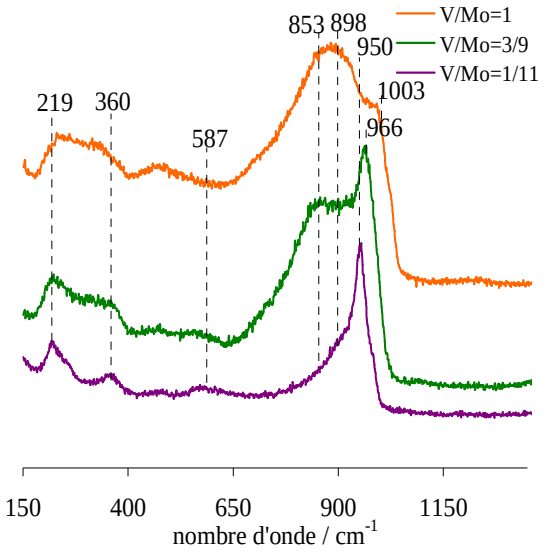


*Figure III.2-12 : Spectres Raman des solides « Mo**P**VEO » après séchage à rapports V/Mo variables.*

Au rapport V/Mo = 3/9, la raie principale devient très large avec un maximum à 966 cm^{-1} et un épaulement à 853 cm^{-1} et apparaît beaucoup moins bien définie que pour le solide à V/Mo = 3/9 préparé selon le protocole Odyakov. Une explication pour cela peut être la formation simultanée d'entités $AlMo_6$, d'espèces lacunaires ou encore d'entités vanadates. A plus forte teneur en vanadium V/Mo = 1, la raie principale s'élargit encore et le maximum se déplace vers 898 cm^{-1}. Par référence à la

littérature, cette raie large est attribuée à des entités vanadates [10]. Elle est également observée sur des précurseurs oxydes de référence « VPEO/Al_2O_3 » (Annexe A4) préparés pour cette étude, ce qui confirme l'attribution faite. Des entités polymolybdates sont très certainement également présentes à la surface de ces solides mais leur présence est masquée par la présence des espèces vanadates. Il est à noter qu'aucune raie correspondant à MoO_3 ou V_2O_5 n'a été observée.

En résumé, sur les synthèses par voie eau oxygénée développées dans le cadre de cette thèse, nous pouvons conclure que les HPAs de Keggin substitués, identifiés en solution, sont détruits après séchage quel que soit le rapport atomique V/Mo.

III.2.1.b.iii Les précurseurs oxydes « MoPVEO » après calcination

L'analyse par microsonde de Castaing (Figure III.2-13), réalisée après calcination uniquement sur les précurseurs oxydes calcinés à forte teneur en vanadium (V/Mo = 3/9 et 1), a révélé cependant une répartition relativement homogène des différents éléments à la surface du support, laissant supposer que dans le solide de plus faible teneur en vanadium (V/Mo = 1/11), le molybdène et le vanadium sont également répartis de façon homogène. La présence d'hétéropolyanions Anderson $AlMo_6$ permet donc d'obtenir une bonne dispersion, tout comme en présence d'hétéropolyanions de Keggin substitués.

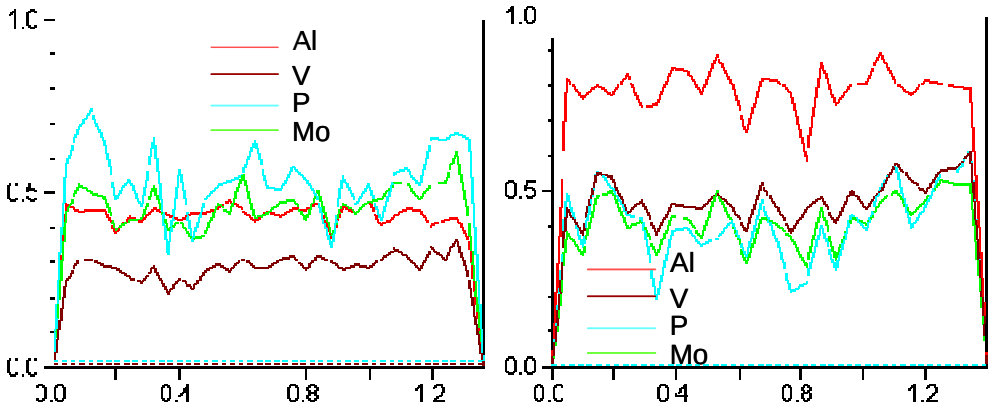


*Figure III.2-13 : Profil semi-quantitatif à pas fixe pour les précurseurs oxydes : « Mo**P**VEO » à V/Mo = 3/9 (à gauche) et à V/Mo = 1(à droite).*

Les précurseurs oxydes après calcination ont été caractérisés par spectroscopie Raman (Figure III.2-14). Nous observons sur les spectres obtenus des raies relativement larges quelle que soit la teneur en vanadium. Les spectres Raman aux trois rapports V/Mo présentent une raie principale à 954 cm-1 avec un épaulement à 871 cm-1 pouvant être attribuées à une phase polymolybdate [11,13] et/ ou à une phase polyvanadate [10] bien dispersée, comme en témoigne la largeur de la raie principale qui augmente avec la teneur en vanadium.

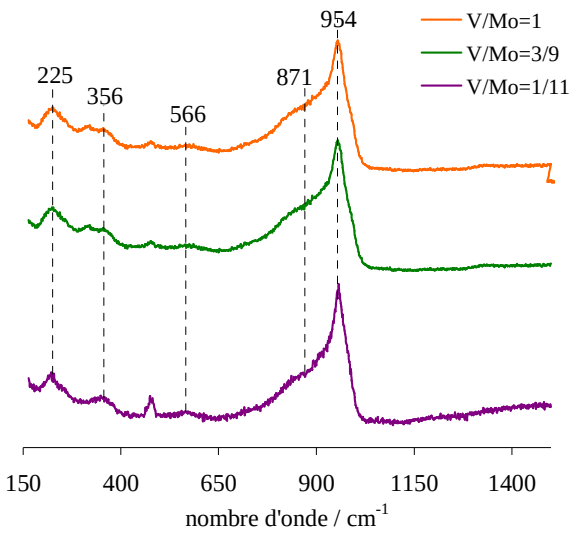


*Figure III.2-14 : Spectres Raman des solides « Mo**P**VEO » après calcination aux rapports V/Mo=1/11, V/Mo=3/9 et V/Mo=11*

La large raie vers 870 cm^{-1}, initialement majoritaire sur le solide séché à V/Mo = 1, et correspondant à des entités vanadates, ne l'est plus sur le solide calciné où la phase polymolybdate semble prédominante. Via la synthèse par voie « eau oxygénée », nous observons pour tous les rapports V/Mo, comme sur les solides « MoPVEO-Odyakov », une phase oxyde relativement bien dispersée.

Par ailleurs sur le précurseur oxyde à V/Mo = 1, l'analyse par diffraction des rayons X a mise en évidence une phase cristalline de type $AlVMoO_7$ (Annexe A5). Toutefois, nous n'avons pas observé de raie fine et intense vers 230 cm^{-1} accompagnée d'une raie vers 761 cm^{-1} pouvant correspondre à cette phase cristalline sur les grains analysés par spectroscopie Raman [14]. Cette phase n'est probablement présente que sur certaines zones discrètes de la bille non analysées par spectroscopie Raman.

L'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du molybdène a été réalisée dans le but d'obtenir une identification plus fine de la structure des espèces de surface. La transformée de Fourier des spectres EXAFS est reportée sur la Figure III.2-15.

Comme pour le précurseur oxyde « MoPVEO-Odyakov », deux contributions majoritaires sont mises en évidence : la première, dans les deux premières sphères de coordination à 0,130 nm et 0,175 nm, correspondant à des atomes voisins oxygène et la deuxième, dans la troisième sphère de coordination à 0,230 nm, pouvant correspondre à des atomes vanadium voisins. Les signaux expérimentaux ayant été impossible à affiner de manière satisfaisante pour les premiers voisins, les résultats ne sont pas présentés ici.

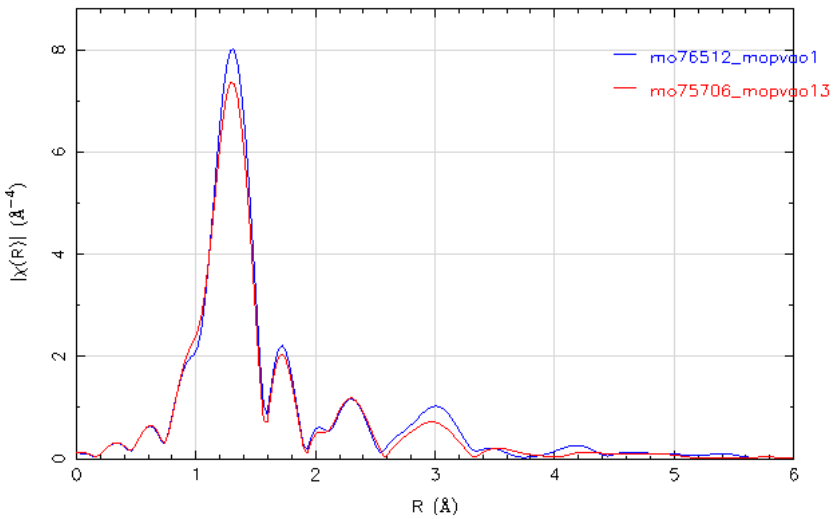


*Figure III.2-15 : Transformées de Fourier du signal EXAFS expérimental pour les précurseurs oxydes « Mo**P**VEO » à V/Mo = 3/9 et 1 après calcination*

III.2.1.b.iv Conclusion intermédiaire sur les synthèses « MoPVEO »

Le protocole de synthèse des solutions d'imprégnation « MoPVEO » a été développé afin d'obtenir le précurseur oxyde à forte teneur en vanadium (V/Mo = 1) qui n'avait pu être préparé selon le protocole Odyakov (*cf §III.2.1.a.*). Les précurseurs oxydes à faible teneur en vanadium (V/Mo = 1/11, 3/9) ont également été préparés dans le but de suivre l'impact du protocole indépendamment de l'effet de teneur en vanadium, par comparaison des précurseurs oxydes obtenus suivant les deux protocoles, à iso-rapport V/Mo.

En solution aux rapports supérieurs à V/Mo = 1/11, différents HPA de type Keggin substitué en équilibre ont été observés. Ces mêmes HPA avaient déjà été observés pour les solutions préparées selon le protocole d'Odyakov [4]. Cependant les proportions sont différentes de celles observées avec le protocole Odyakov, ce qui pourrait s'expliquer par la différence de pH des solutions engendrées par la présence de plus d'eau oxygénée dans ces synthèses. Le mode de synthèse des solutions a donc un impact, mais faible, sur les espèces formées et leurs stabilités.

De plus, les hétéropolyanions de Keggin substitué, $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$, n'ont pas été conservés après imprégnation même à faible teneur en vanadium et un hétéropolyanion de type Anderson d'aluminium a été observé sur ces solides. La destruction de l'HPA de Keggin substitué a conduit à l'HPA Anderson d'aluminium qui est plus stable. Il a été suggéré que la formation de l'HPA d'Anderson pourrait provenir de l'acidité plus importante de la solution. Par ailleurs, à forte teneur en vanadium des entités vanadates ont été mises en évidence.

Après calcination, la présence de phases polymolybdate et/ ou polyvanadate bien dispersées, quel que soit le rapport V/Mo, a été mise en évidence par spectroscopie Raman. Une phase cristalline de type $AlVMoO_7$ a été identifiée par DRX au rapport V/Mo = 1. Cette espèce suggère ne interaction entre le molybdène et le vanadium qui pourrait être positive pour l'activité, mais l'espèce cristalline peut aussi être réfractaire à la sulfuration ce qui conduirait à un déficit d'activité.

III.2.1.c Études des précurseurs oxydes obtenus par synthèse de solutions préparées par la voie acide oxalique

L'eau oxygénée ne permettant pas de dissoudre facilement dans une même solution le molybdène et le vanadium, une nouvelle étude a été développée afin de réaliser la même synthèse mais dans l'acide oxalique. L'acide oxalique a été choisi pour ses propriétés complexantes et solubilisantes. Les préparations ont été réalisées en présence de phosphore dans le but d'obtenir comme précédemment l'HPA de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ et ensuite de le maintenir sur les solides après imprégnation. Les rapports atomiques V/Mo ciblés sont les mêmes que précédemment : 1/11, 3/9 et 1. Les synthèses avec l'acide oxalique seront notées «MoPVAO» dans la suite.

III.2.1.c.i Les solutions d'imprégnation « MoPVAO »

Trois solutions d'imprégnation ont été préparées dans l'acide oxalique avec des rapports V/Mo variables, comme présentée dans le chapitre 2 (*cf. §II.2.2.*). Les solutions obtenues sont de couleur bleu verte[*] et présentent un pH très acide, vers 0,40 à température ambiante. Pour comparaison aux solutions obtenues par la voie « eau oxygénée » qui présentent des pH compris entre 1 et 2. La couleur des solutions laisse supposer une réduction du vanadium(V) au vanadium(IV) (§I.4.1.). La caractérisation par spectroscopie Raman a été réalisée et les spectres Raman sont reportés sur la Figure III.2-16.

Quelle que soit la solution, les spectres Raman des solutions présentent des raies principales similaires mais qui ne correspondent pas aux raies observées pour des hétéropolyanions de type Keggin substituée[*]. Les raies principales à 950 cm^{-1} avec un épaulement à 910 cm^{-1} sont aussi observées sur les spectres d'une solution de référence « MoP-acide oxalique » (Annexe A4) de cette étude. Les principales raies à 950 cm^{-1}, 914 cm^{-1}, 540 cm^{-1} et 389 cm^{-1} sont donc attribuées à un complexe oxalate $[Mo_xO_yOxalate_z]$ reporté dans la littérature pour un pH < 3,2 [15]. Il a par ailleurs aussi été observé des raies principales identiques pour les solutions de référence sans phosphore (Annexe A4). Le phosphore ajouté est ici libre en solution sous forme d'acide phosphorique.

[4] Les solutions préparées par la voie eau oxygénée présentent une couleur rouge.
[*] Raies Raman correspondant à l'HPA de Keggin substitué : 990 cm^{-1} avec un épaulement à 970 cm^{-1}, 888 cm^{-1}, 616 cm^{-1}, 478 cm^{-1} et 257cm^{-1}.

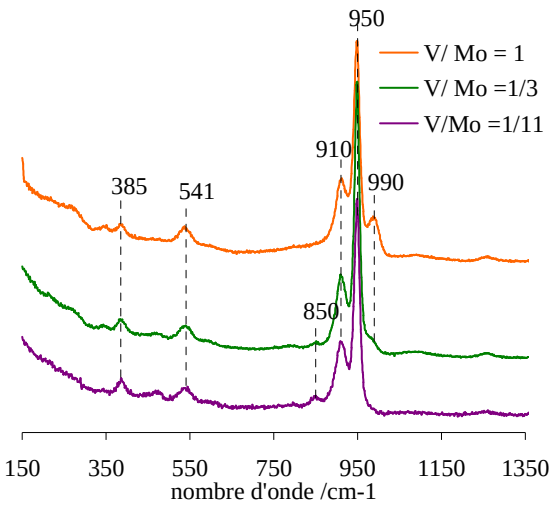


*Figure III.2-16: Spectres Raman de la solution « Mo**P**VAO » aux rapports atomiques V/Mo = 1/11, 3/9 et 1*

Enfin, les spectres de référence « V(P)-acide oxalique » présentent en Raman une large raie principale autour de 982 cm^{-1}. Cette raie étant large, la raie à 990 cm^{-1}, apparaissant à forte teneur en vanadium (V/Mo = 3/9 et 1), peut être attribuée à des entités vanadates complexées.

Au regard des analyses réalisées par spectroscopie Raman, nous pouvons conclure que les espèces formées ne sont pas sous forme d'une structure hétéropolyanionique de Keggin substitué, $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$, observée précédemment pour les solutions préparées par la voie «eau oxygénée». La formation du complexe molybdooxalate pourrait être à l'origine de la non-formation de l'hétéropolyanion de Keggin substitué.

Par ailleurs, des analyses ont été effectuées en UV-Visible sur les solutions afin de vérifier sous quelle forme se trouvaient le molybdène et le vanadium dans cette solution. Les spectres obtenus pour les solutions aux trois rapports V/Mo sont reportés sur la Figure III.2-17.

Pour les solutions d'imprégnation « MoPVAO », les longueurs d'onde observées à 612 nm et 785 nm, sont caractéristiques des espèces vanadyles, VO^{2+} [7,16]. Elles n'étaient pas observées dans les solutions « eau oxygénée ». Le signal correspondant est d'autant plus intense que la teneur en vanadium est élevée, ce qui permet de conclure qu'une proportion assez importante de VO^{2+} (soit V^{+IV}) est formée au rapport V/Mo=1. D'autre part, la comparaison des spectres aux trois teneurs indique, qu'à forte teneur en vanadium, la bande à 613 nm s'élargit. Cet élargissement est attribué par Knöbl et al [7] à un transfert de charge ligand-métal entre le V et le Mo, correspondant à la création d'une liaison pontée de type Mo-O-V [17]. Aux rapports V/Mo inférieurs à 1, nous observons un déplacement de la bande à 612 nm vers de plus basses longueurs d'onde (≈ 585 nm). Dans ce cas, une interaction via un atome d'oxygène entre le molybdène et le vanadium semble également exister [7].

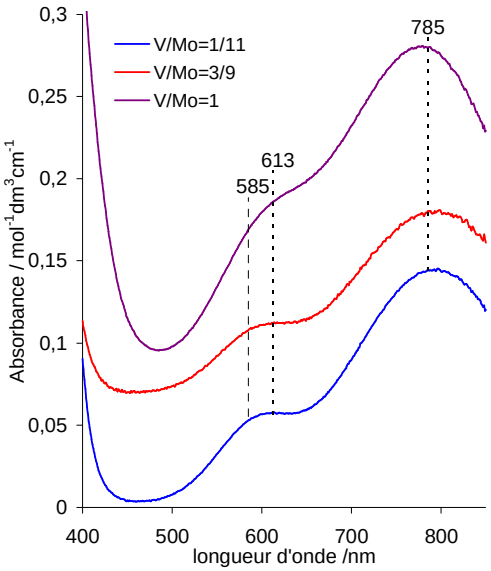


*Figure III.2-17 : Spectres UV-Visible des solutions « Mo**P**VAO »*

Pour les longueurs d'onde entre 200 nm et 400 nm, non reporté ici, une bande vers 206 nm apparaît. La présence de cette bande indique la présence de molybdène sous forme Mo^{+VI}. Pour mémoire, dans les HPA de Keggin substitués obtenus par la voie « eau oxygénée », le molybdène se présente sous forme de Mo^{6+} et le vanadium sous forme de V^{5+} et les bandes UV-visible étant observées respectivement à 210 et 309 nm. La bande à 310 nm, correspondant à du vanadium sous forme de V^{+V} n'est cependant pas observée dans les solutions à base d'acide oxalique et pourrait s'expliquer par la plus faible valeur du coefficient d'extinction molaire pour le V^{+V}, $1{,}3x10^4$ $L.mole^{-1}.cm^{-1}$ [18]. Pour le Mo^{+VI}, le coefficient d'extinction molaire est beaucoup plus élevé, $6x10^4$ $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ [19].

Afin d'avoir une identification plus précise des espèces formées, ces solutions ont aussi été caractérisées par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique). En effet, le V^{+IV} étant paramagnétique, il est impossible d'avoir un signal en RMN. Les spectres RPE de toutes les solutions sont présentés en Annexe A2. Dans un premier temps, il a été vérifié que le molybdène se présentait sous forme de Mo^{+VI} et n'était pas réduit à Mo^{+V}, auquel cas les spectres RPE révèleraient un signal large de quelques gauss et centré autour de g ~ 2.

Les tenseurs g et A déterminés par simulation des spectres expérimentaux ont été réunis sur le diagramme g// en fonction de A// de la Figure III.2-18, ce qui permet d'identifier la nature des ligands [17].

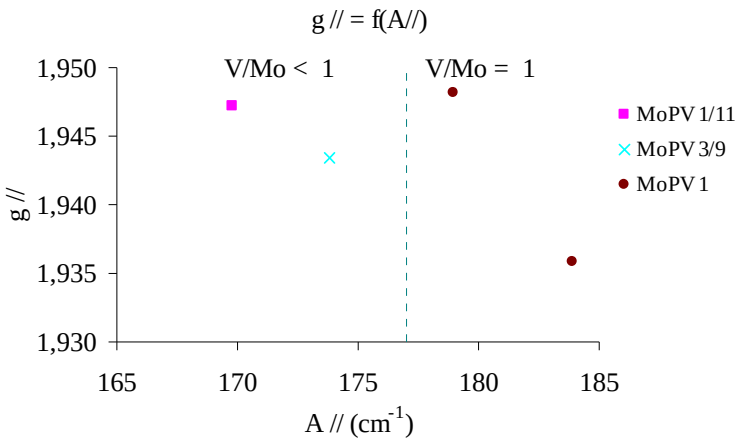


*Figure III.2-18 : Diagramme de g // en fonction de A // pour les solutions « Mo**P**VAO » à teneurs croissantes en vanadium*

La Figure III.2-19, issue de la littérature, est présentée à titre comparatif pour permettre l'identification de l'environnement des ligands du $V^{(IV)}$ en solutions. La composante parallèle hyperfine du tenseur est exprimée en cm^{-1}. On voit nettement des zones précises de couples (g//, A//) permettant d'identifier les jeux de ligands particuliers connus (grandes ellipses sur le diagramme). Les V^{+IV} dans les oxydes sont à priori bien séparés de la famille des VO^{2+} (trait pointillé rouge). La zone en rouge correspond aux paramètres qui nous intéressent sur la Figure III.2-19. Comparativement aux données de la littérature, le vanadium en solution peut donc être présent sous trois formes différentes : $VO(H_2O)_5^{2+}$, VO^{2+} entouré de 4 O issus de molécules organiques ou sous forme de VO^{2+} entourés de 4 O issus d'oxydes [20].

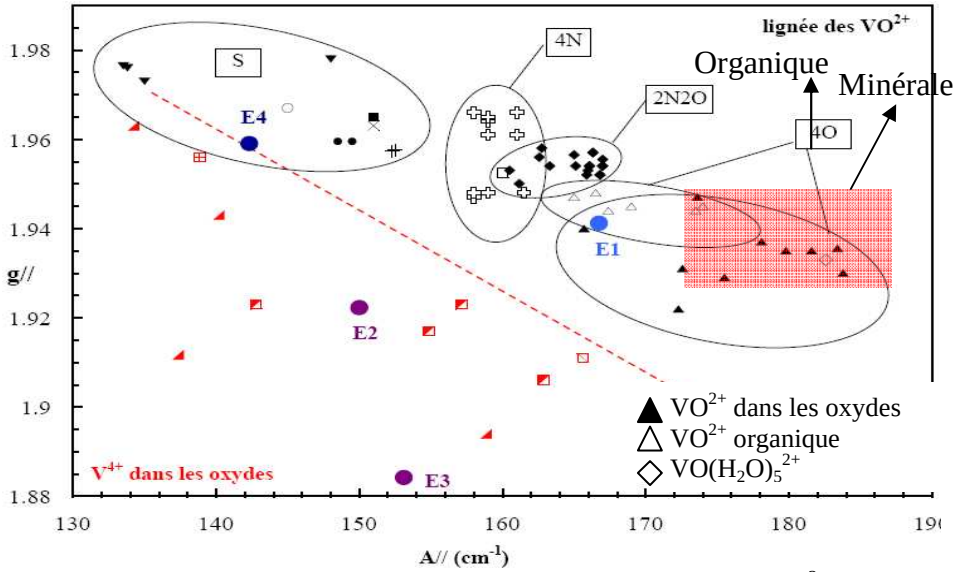


Figure III.2-19 : Diagramme de g// en fonction de A// pour les complexes de VO^{2+} organiques : (4S,▼) ; (2N2S,◯) ; (3NS,■) ; (2O2S,x) ; (2NOS,+) ; (NO2S,●) ; (3NO, □) ; (2N2O, ◆) ; (4N, croix) ; (4O,△); $VO(H2O)_5^{2+}$, ◇ ; VO^{2+} dans les oxydes, ▲ ; des V^{4+} dans les oxydes, ◢ ;des V^{4+} dans le rutile, des V(IV) dans l'anatase, et des V(IV) dans la kaolinite.

Dans le cas des solutions, aux rapports V/Mo inférieur à 1, préparées, une seule espèce $V^{(IV)}$ sous la forme de vanadyles VO^{2+} [7,20] entourés de 4 O dans leur plan carré, est identifiée. Dans le cas de la solution à V/Mo = 1, deux espèces, comme indiqué par l'existence de 2 signaux distincts à 16 transitions qui se superposent sur les spectres RPE (Annexe A2) sont mises en évidence. Il est impossible de déterminer si ces deux espèces font partie de la même entité oxyde. Cependant, elles se trouvent, toutes deux, dans une structure pyramidale à base carrée sous la forme de vanadyles. Knobl et al [7] attribuent les tenseurs g // ≈ 1,93 et A // ≈ 200 gauss (180,8 cm^{-1}), qui sont aussi mises en évidence lors de l'étude de la solution à V/Mo = 1, à des ions vanadyles isolés dans un oxyde pour les hétéropolycomposés à base de Mo et de W qu'il a générés [20]. Par analogie, la présence de ces vanadyles isolés pourraient été considérés lors des synthèses de solutions d'imprégnation à base de molybdène et vanadium.

Lors de cette étude par RPE, nous nous sommes aussi intéressés à la quantification du vanadium sous forme V^{+IV} dans les solutions d'imprégnation. Les spectres RPE et les spectres simulés sont reportés en Annexe A2. Pour ce faire, une solution de référence à base de sulfate de vanadyle, $VO(SO_4)$, à 0.05 M, dans laquelle le vanadium est considéré présent uniquement sous forme de V^{+IV}, est utilisée. Sur le tableau ci-dessous, est reportée la teneur en vanadium sous forme de V^{+IV} dans les solutions d'imprégnation « MoPV ». Les solutions aux rapports V/Mo = 3/9 et 1 uniquement ont été analysées car ce sont celles qui ont les plus forte teneurs en vanadium.

*Tableau III.2-2 : Quantification de V^{4+} par RPE dans les solutions d'imprégnation « Mo**P**VAO » à V/Mo = 3/9 et 1*

Solutions	[V^{+IV}] dans les solutions « MoPV » (M)	% V^{+IV} présent en solutions
Référence $VO(SO_4)$ à 0,05 M	-	100
V/Mo = 3/9	$4,6\times10^{-3}$	10,85
V/Mo = 1	$5,4\times10^{-3}$	9,15

Les résultats de quantification montrent la présence d'environ 10 % de vanadium sous forme de V^{4+} dans les solutions d'imprégnations « MoPVAO » quelle que soit la teneur en vanadium. Il semblerait donc que le vanadium se trouve majoritairement sous forme V^{+V} même si aucune bande correspondant à V^{+V} n'a été observée en UV-visible et que le coefficient d'extinction molaire pour le vanadium sous forme V^{+IV} ($1,2x10^4$) n'est que deux fois plus élevé que pour le V^{+V} ($2,8x10^4$ $L.mole^{-1}.cm^{-1}$ [21]). La présence de V^{4+} s'explique par le caractère réducteur de l'acide oxalique. Le molybdène n'est pas réduit et il se trouve uniquement sous forme Mo^{VI+} complexée.

III.2.1.c.ii Les solides « MoPVAO » après séchage

Les solides après séchage ont été préparés par imprégnation des solutions au volume poreux selon le mode opératoire détaille dans le Chapitre II (§II.3.). Les spectres Raman des solides « MoPVAO », aux trois rapports V/Mo après séchage sont reportés sur les Figure III.2-20.

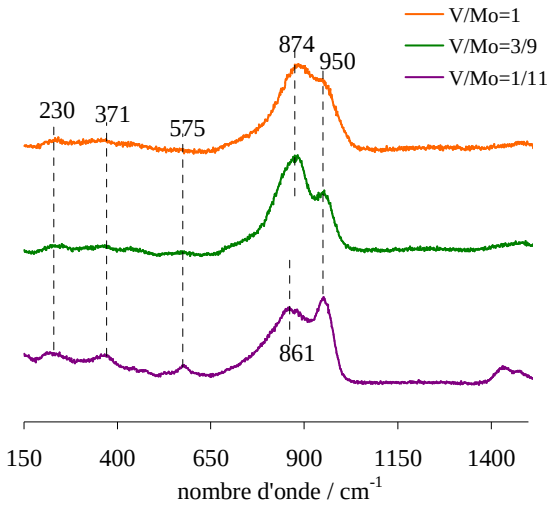


*Figure III.2-20 : Spectres Raman des solides « Mo**P**VAO » après séchage à V/Mo variable*

Quel que soit le rapport atomique V/Mo, les spectres Raman sont relativement proches. Au rapport V/Mo = 1/11, une raie principale à 950 cm^{-1} accompagnée de raies à plus bas nombres d'onde (575 cm^{-1} et 371 cm^{-1}) correspond à l'HPA Anderson d'aluminium ($AlMo_6$). Une raie à 861 cm^{-1} est aussi observée sur le solide à V/Mo = 1/11 et elle est attribuée à la présence d'entités vanadates par référence à la littérature [10]. Cette raie principale est aussi observée sur un solide de référence « VP-acide oxalique/Al_2O_3 » préparé pour cette étude (Annexe A4).

A plus forte teneur en vanadium (3/9 et 1), la raie principale est à 874 cm^{-1} alors que la raie à 950 cm^{-1} apparaît comme un épaulement, ce qui suggère la présence d'un mélange d'entités hétéropolyanioniques d'Anderson d'aluminium et d'entités vanadates, avec une proportion d'entités vanadates supérieure à celle observée au rapport 1/11. La présence d'entités $AlMo_6$ peut être expliquée, comme pour les solutions préparées dans l'eau oxygénée, par l'acidité plus importante des solutions « MoPVAO » de pH égal à 0,4, qui favoriserait une dissolution de l'alumine pour conduire à une espèce stable qui est l'HPA d'Anderson d'aluminium [12]. Cette phase a déjà été identifiée sur les solides préparés par la voie « eau oxygénée ».

III.2.1.c.iii Les précurseurs oxydes « MoPVAO » après calcination

L'analyse par microsonde de Castaing a été réalisée uniquement sur les précurseur oxydes calcinés à forte teneur en métaux (V/Mo = 3/9 et 1). Cette méthode de préparation, comme le montre l'analyse des échantillons à V/Mo = 3/9 et 1, permet d'obtenir des précurseurs oxydes relativement homogènes.

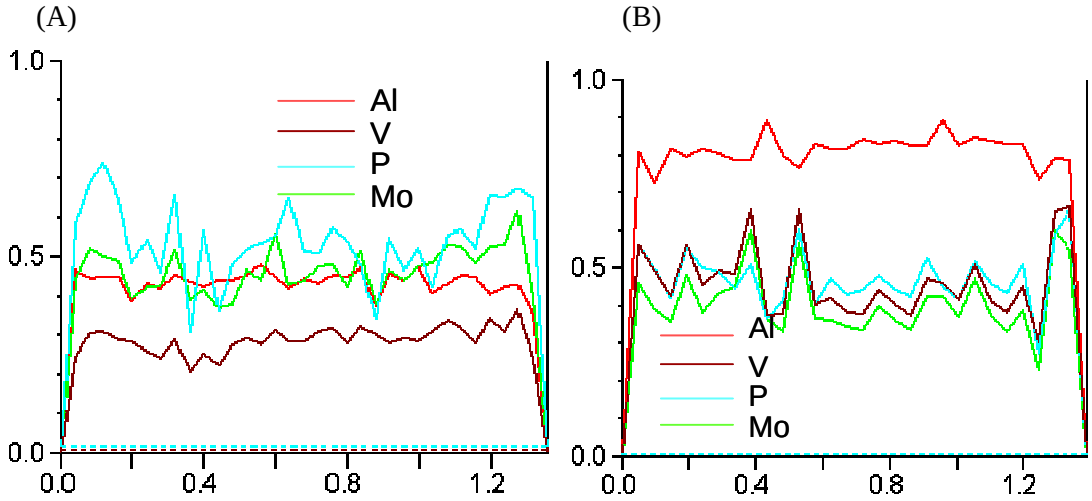


*Figure III.2-21 : Profil semi-quantitatif à pas fixe pour les précurseurs oxydes « Mo**P**VAO » à V/Mo = 3/9 (A) et à V/Mo = 1 (B).*

Les précurseurs oxydes ont ensuite été analysés par spectroscopie Raman dans le but de suivre l'évolution des entités présentes à la surface des solides après calcination. Les spectres correspondant aux rapports atomiques V/Mo = 1/11, 3/9 et 1 sont présentés sur les Figure III.2-22.

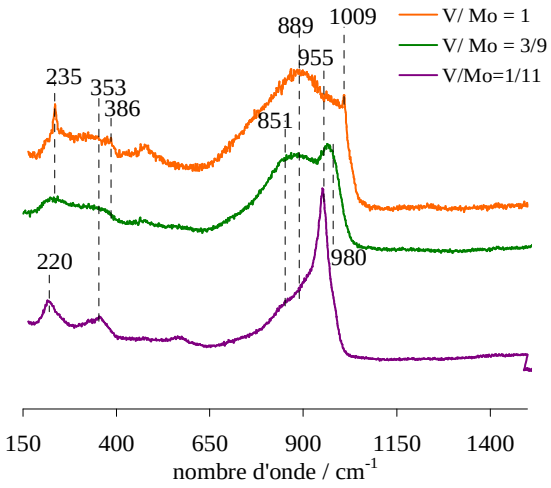


*Figure III.2-22 : Spectres Raman des solides « Mo**P**VAO » après calcination à rapports V/Mo variables.*

Après calcination au rapport V/Mo=1/11, une raie principale située vers 955 cm^{-1} est observée. Cette phase correspond à une phase polymolybdate [11,13] bien dispersée, qui s'apparente à celle observée par les autres voies de synthèse dans l'eau oxygénée.

A plus forte teneur en vanadium, des bandes très larges et dissymétriques sont mises en évidence. Sur le précurseur oxyde à V/Mo = 3/9 la raie principale à 889 cm^{-1} avec un épaulement vers 950 cm^{-1} est une nouvelle fois attribuée à un mélange d'espèces qui peut être des phases polymolybdate [11] et polyvanadate [10].

A V/Mo = 1, la large raie principale à 889 cm^{-1} est attribuée aux entités vanadates [10]. Cependant l'épaulement à 1009 cm^{-1} ainsi que la raie fine à 235 cm^{-1} pourraient traduire la présence d'une phase cristalline. Khatib et al [14] suggèrent qu'une raie intense en Raman à 231 cm^{-1} peut provenir de la présence d'une phase $AlVMoO_7$ alors que la raie à 1009 cm^{-1} provient d'une phase $Al_2(MoO_4)_3$. Ces phases ne sont cependant pas été identifiées en DRX, ce qui tend à indiquer qu'elles se sont donc présentes qu'en faibles quantités. A forte teneur en vanadium, la présence d'entités polymolybdates n'est pas à exclure car le signal Raman correspondant à ces entités peut être masqué par la présence d'espèces vanadates potentiellement plus sensibles à la spectroscopie Raman.

L'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du molybdène a été réalisée dans le but d'obtenir une identification plus fine de l'environnement du molybdène. La Figure III.2-23 présente la transformée de Fourier du signal EXAFS expérimental pour les précurseurs oxydes aux rapports atomiques V/Mo = 3/9 et 1, le précurseur oxyde au rapport V/Mo = 1/11 n'ayant pas été analysé pour des raisons de sensibilité de la technique aux faibles teneurs.

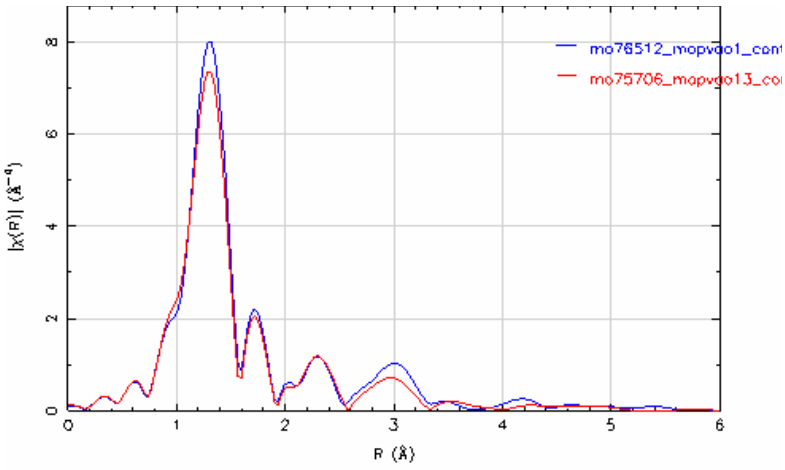


*Figure III.2-23 : Transformées de Fourier du signal EXAFS expérimental des précurseurs oxydes « Mo**P**VAO » à V/Mo= 3/9 et à V/Mo = 1.*

Deux contributions majoritaires sont à nouveau mises en évidence. La première, à 0,130 nm et à 0,170 nm, correspond aux voisins oxygène du molybdène et la deuxième, à 0,230 nm, pourrait être attribuée aux voisins vanadiums du molybdène.

L'affinement du signal EXAFS à partir des données cristallographiques a mis en évidence des contributions Mo-O à 0,175 nm. Une contribution Mo-V, à 0,282 nm, via une liaison de type Mo-O-V

a également été identifiée sur les deux échantillons. Le nombre de voisins et les distances déterminés par affinement du signal EXAFS sont rassemblés dans le Tableau III.2-3.

Les signaux expérimentaux n'ont pu être affinés de manière satisfaisante pour les premiers voisins oxygène dont le nombre théorique est de 6. Par conséquent, la quantification du nombre de voisins vanadiums s'est également avérée difficile. Il convient d'être prudent dans l'interprétation de ces résultats car le nombre de coordination de la sphère Mo-V est très faible (< 0,2) et, dans certains cas, le facteur de Debye-Weller (rendant compte du désordre thermique et structural dans l'échantillon) est élevé (supérieur à 0,003).

La contribution des espèces vanadium à une distance de 0,283 nm indique une proximité entre les espèces molybdène et vanadium sous forme de « Mo-O-V », qui n'avait pu être mise en évidence par les caractérisations précédentes. L'augmentation de la teneur en vanadium ne semble pas influencer la distance calculée des liaisons Mo-O et Mo-V ou encore le nombre de voisins déterminés.

Tableau III.2-3 : Affinement du signal EXAFS au seuil K du Mo

Précurseur oxyde	Rapport V/Mo		Mo-O	Mo-V	R-factor
MoPVAO	3/9	Distance R (nm)	0,175	0,283	
		N de voisins	2,2 ± 0,5	0,3 ± 0,002	0,001
		σ^2 (nm²)	0,003	0,006	
MoPVAO	1	Distance R (nm)	0,175	0,282	
		N de voisins	2,1 ± 0,5	0,3 ± 0,003	0,001
		σ^2 (nm²)	0,002	0,007	

III.2.1.c.iv Conclusion intermédiaire sur les synthèses « MoPVAO »

La synthèse des précurseurs oxydes en utilisant l'acide oxalique comme solvant lors de la préparation des solutions d'imprégnation avait pour objectif le développement d'une nouvelle méthode de synthèse de précurseurs catalytiques dans lesquels le molybdène et le vanadium seraient bien dispersés et éventuellement dans une même entité, ce qui favoriserait la synergie entre les deux éléments. Pour cela, les teneurs en métaux utilisées en solution ont été choisies en proportions stœchiométriques vis-à-vis de l'hétéropolyanion de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$. Néanmoins cette étude a montré que l'HPA de Keggin substitué ne se formait pas. L'effet réducteur de l'acide oxalique en solution a été mis en avant avec la réduction d'environ 10 % du vanadium en V^{+IV} alors que le molybdène restait sous forme de Mo^{+VI}.

Après imprégnation, une hétérogénéité a été observée avec la présence d'un mélange d'espèces vanadates et d'espèces polymolybdates sur tous les précurseurs, imprégnés et séchés, et sur les mêmes solides calcinés. Au rapport V/Mo = 1 la présence de phases cristallines de type $AlVMoO_7$ et $Al_2(MoO_4)_3$ a été montrée, néanmoins ces phases n'ont pas été identifiées en DRX. La présence d'$AlVMoO_7$ est caractéristique d'une interaction vanadium-molybdène, mais l'entité étant cristalline, elle n'est pas nécessairement favorable d'un point de vue catalytique. L'analyse EXAFS a révélé la présence de vanadium dans le proche environnement du molybdène en accord avec la phase $AlVMoO_7$. L'interaction molybdène-vanadium serait d'ailleurs aussi observée pour un rapport V/Mo plus faible (3/9).

En conséquence, les précurseurs oxydes préparés par la voie « acide oxalique » semblent bien dispersés et démontrent une interaction molybdène-vanadium néanmoins à forte teneur en vanadium la dispersion se dégraderait.

III.2.1.d Bilan sur les synthèses de précurseurs oxydes à base de molybdène et de vanadium en présence de phosphore

Dans une première phase de cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'hétéropolyanions de type Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ en introduisant dans une même solution le molybdène, le vanadium et le phosphore, en proportions stœchiométriques correspondant aux HPA de Keggin à V/Mo=1/11, 3/9 et 6/6. Pour cela deux solvants ont été utilisés : l'eau oxygénée et l'acide oxalique.

Les HPA de Keggin $PMo_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ sont formés en solution uniquement via la voie eau oxygénée. Dans l'eau oxygénée, plusieurs hétéropolyanions de Keggin substitués ont effectivement été obtenus. A faible teneur en vanadium, seul l'HPA de Keggin monosubstitué $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ est obtenu. A plus forte teneur en vanadium, un mélange d'HPA de Keggin substitué et leurs isomères se forment en solution.

Par ailleurs après imprégnation, l'HPA $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ est conservé à l'étape de séchage uniquement pour le solide à V/Mo = 1/11 préparé selon le protocole Odyakov tiré de la littérature, ce qui indique la forte stabilité de cet HPA. A plus forte teneur en vanadium et quelle que soit la voie de synthèse, les HPA de Keggin substitués apparaissent moins bien conservés. Des HPA de Keggin lacunaires et d'Anderson d'aluminium sont formés respectivement pour la synthèse Odyakov et la synthèse développée dans le cadre de cette thèse. La formation de ces espèces pourrait être liée à la plus faible stabilité des HPA de Keggin substitués, $PMo_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ pour lesquels x est supérieur à 1. La formation de l'HPA Anderson d'aluminium est à relier à la forte acidité des solutions (pH compris

entre 1 et 2) qui génère des ions Al^{3+} lors de l'imprégnation, conduisant à la formation d'entités $AlMo_6$. A forte teneur en vanadium (V/Mo = 1), des phases cristallines de type $AlVMoO_7$ et $Al_2(MoO_4)_3$ ont été identifiées sur les précurseurs oxydes.

Pour les synthèses « acide oxalique », l'HPA de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ n'est pas formé en solution. La présence de l'acide oxalique qui présente des propriétés complexantes et les analyses réalisées permettent d'expliquer la non formation des HPA de Keggin substitués en solution par la stabilité plus importante de complexes oxalo-vanadates ou oxalo-molybdéniques. Enfin, le caractère réducteur de l'acide oxalique est confirmé pour le vanadium qui se trouve sous forme de V^{+IV} et V^{+V} (majoritaire) alors que le molybdène n'a pas subi de réduction.

Après imprégnation, un mélange d'espèces vanadates et d'entités hétéropolyanioniques $AlMo_6$ a été observé quelle que soit la teneur en vanadium. Une fois encore, la formation de l'$AlMo_6$ est liée au pH très acide (0,4) des solutions d'imprégnation qui favorisent une dissolution du support pour conduire à la formation de l'HPA Anderson d'aluminium.

Après calcination, une relativement bonne dispersion est observée pour les précurseurs oxydes à faible teneur en vanadium uniquement (V/Mo = 1/11) quelle que soit la voie de synthèse. Les entités vanadates sont fortement présentes en surface aux cotés d'une phase polymolybdate. La formation de phases cristallines de type $AlVMoO_7$ et de $Al_2(MoO_4)_3$ a aussi été mise en évidence au rapport V/Mo = 1. Enfin, il semble résulter des synthèses réalisées, une proximité du vanadium et du molybdène, ce qui constitue la particularité des précurseurs oxydes obtenus par la voie acide oxalique.

III.2.2 Études des précurseurs oxydes obtenus par des synthèses alternatives de solutions hétéropolyanioniques

L'objectif de la thèse étant l'obtention de précurseurs oxyde à base de molybdène et vanadium bien dispersés et la stratégie pour y parvenir étant l'utilisation d'HPA, des synthèses alternatives pour imprégner d'autres HPA alliant le molybdène et le vanadium dans une même entité que ceux décrits ci-avant (Keggin substitué) ont été mises en œuvre.

Les protocoles utilisés sont adaptés de la littérature existante et ne font pas intervenir le phosphore, ce qui exclu aussi l'obtention de tout type de Keggin ainsi que des HPA de Strandberg ($P_2Mo_5O_{23}^{6-}$). Nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse de l'HPA de Lindqvist, $VMo_5O_{19}^{3-}$, avant de nous tourner vers les voies de préparation dans « l'eau oxygénée » et dans « l'acide oxalique » sans phosphore pour lesquelles un HPA d'Anderson pourrait être obtenu, par analogie avec les synthèses connues de catalyseurs de type « CoMo » [1].

Lors de cette étude, les voies de synthèses sans phosphore seront également comparées à celles avec phosphore afin de définir l'intérêt de l'utilisation du phosphore pour les synthèses de précurseurs oxydes contenant le molybdène et le vanadium.

III.2.2.a Les précurseurs oxydes obtenus par synthèse d'HPA de type Lindqvist

La solution d'imprégnation contenant l'hétéropolyanion de Lindqvist, $VMo_5O_{19}^{3-}$, a été préparée selon le protocole d'Himeno issu de la littérature [22] décrit dans le chapitre II (*cf* § II.2.3.). L'hétéropolyanion de Lindqvist est d'abord obtenu sous forme de sel de tétrabutyl ammonium, *n*-$(Bu_4N)_3$. Ce sel est ensuite dissout pour réaliser son imprégnation sur un support. Les entités formées en solutions et leurs évolutions après imprégnation ont été caractérisées. Cet HPA présente un rapport atomique V/Mo = 1/5, intermédiaire entre les rapports V/Mo = 1/11 et 3/9 des préparations précédentes. Cette voie de synthèse sera notée «MoV-Lindqvist» dans la suite.

III.2.2.a.i La solution d'imprégnation « MoV-Lindqvist »

Après synthèse, un sel du tétrabutyl ammonium de l'hétéropolyanion de Lindqvist [3,22] (*n*-$(Bu_4N)_3VMo_5O_{19}$) de couleur jaune est obtenu et est caractérisé par spectroscopie Raman. Sur la Figure III.2-24 (A), le spectre Raman a mis en évidence les raies principales correspondant à l'hétéropolyanion de type Lindqvist par référence à la littérature [23].

La mise en solution de l'HPA de Lindqvist ne peut être effectuée dans des solvants aprotiques en raison de la présence du contre-ion *n*-Bu_4N^+, Le solvant choisi pour cela est l'acétonitrile. La solution obtenue est de couleur jaune et présente un pH de 3,2 à température ambiante. La caractérisation de la solution d'imprégnation a été effectuée par spectroscopie Raman et le spectre Raman est reporté sur la Figure III.2-24 (B). Le spectre présente des raies principales correspondant à l'acétonitrile, signalés par « ✧ » à 380 cm^{-1} et 920 cm^{-1}, ainsi que des raies principales, déjà observées sur le sel hétéropolyanionique, pouvant être attribuées à l'HPA de Lindqvist [23]. Au regard de ces résultats, la conservation de l'HPA de Lindqvist est donc conservé lors de sa mise en solution.

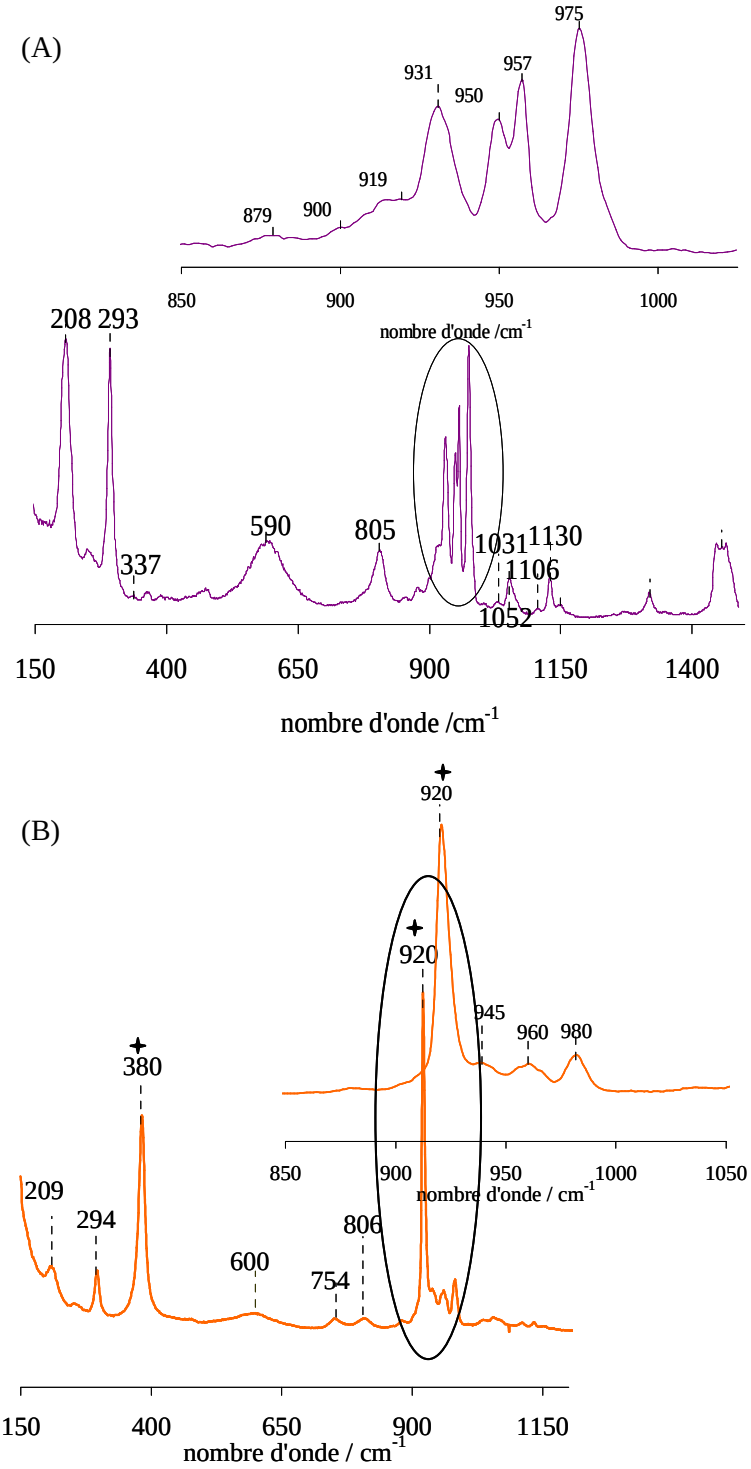


Figure III.2-24 : Spectres Raman du sel n-$(Bu_4N)_3VMo_5O_{19}$ (haut) et de la solution obtenue après dissolution de n-$(Bu_4N)_3VMo_5O_{19}$ dans l'acétonitrile (bas).

III.2.2.a.ii Caractérisation des précurseurs oxydes « MoV-Lindqvist »

La solution d'imprégnation contenant l'HPA de Lindqvist a ensuite été imprégnée sur un support alumine au volume poreux et l'évolution des espèces de surface après imprégnation a été suivie par

spectroscopie Raman. Les spectres sont reportés dans la Figure III.2-25. Après séchage, l'HPA Anderson d'aluminium $AlMo_6O_{24}H_6^{3-}$ [∞] (noté $AlMo_6$) bien dispersé, est identifiée. La structure de l'hétéropolyanion de type Lindqvist semble donc être détruite après imprégnation et cette destruction peut être expliquée par la dissolution du support alumine lors de l'imprégnation [12], la formation de l'HPA « $AlMo_6$ » plus stable. Ce phénomène a déjà été évoqué lors des synthèses de solides « MoPVEO » et « MoPVAO » (§III.2.1.b.ii et §III.2.1.c.ii).

Après calcination, la raie principale à 950 cm^{-1} met en évidence une phase polymolybdate bien dispersée. L'élargissement de la raie principale et la présence d'un épaulement autour de 850 cm^{-1} suggère la présence d'entités vanadates. Aucune phase cristalline n'a par ailleurs été identifiée. Enfin l'analyse par microsonde de Castaing (non présentée) rend compte d'une répartition homogène des métaux à la surface du précurseur oxyde.

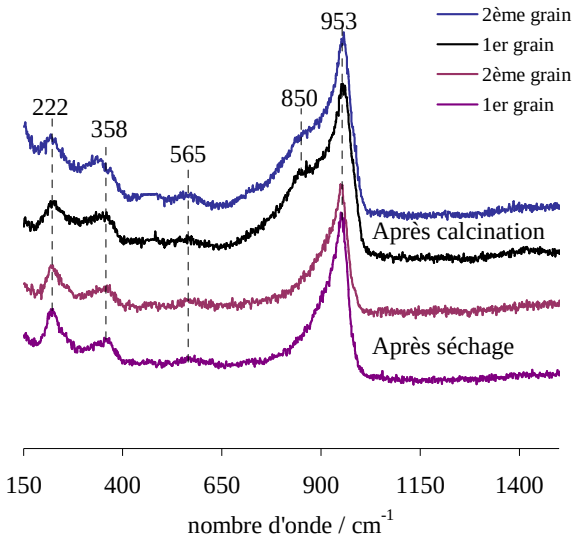


Figure III.2-25 : Spectres Raman des solides obtenus à partir de l'HPA de Lindqvist après les étapes de séchage et de calcination.

III.2.2.a.iii Conclusion intermédiaire sur les synthèses de type « MoV-Lindqvist »

Pour cette voie de synthèse, l'HPA de Lindqvist, dans lequel le molybdène et le vanadium sont dans une même structure, identifié en solution n'a pas été conservé après imprégnation. Cependant, cette voie de synthèse a donné lieu à la formation d'une phase bien dispersée sur le précurseur oxyde.

[∞] Raies Raman principales correspondent à l'HPA Anderson d'aluminium : 950 cm^{-1}, 565 cm^{-1} et 360 cm^{-1}.

III.2.2.b Les précurseurs oxydes obtenus par synthèses d'HPA par la voie eau oxygénée

La synthèse d'hétéropolyanions de type « Mo-V » via la voie « eau oxygénée » a été adaptée des synthèses de l'HPA Anderson, $Co_2Mo_{10}O_{38}H_4^{6-}$ [1,2] connue, qui est préparée dans l'eau oxygénée. Le rapport molaire (molybdène/eau oxygénée) a été fixé à 6 pour toutes les préparations et les rapports V/Mo ciblés sont les même que précédemment : V/Mo = 1/11, 3/9 et 1. Les synthèses avec l'eau oxygénée seront notées «MoVEO» dans la suite.

III.2.2.b.i Les solutions d'imprégnation « MoVEO »

Les solutions, préparées par dissolution de l'oxyde de molybdène et de l'oxyde de vanadium en présence d'eau oxygénée, présentent une couleur rouge. Cette même couleur est observée sur les synthèses « eau oxygénée » avec phosphore. Le pH des solutions à température ambiante est de 1,30 (1,10 pour les solutions avec phosphore). Les solutions synthétisées dans l'eau oxygénée ont été analysées par spectroscopie Raman et les spectres sont présentés sur la Figure III.2-26.

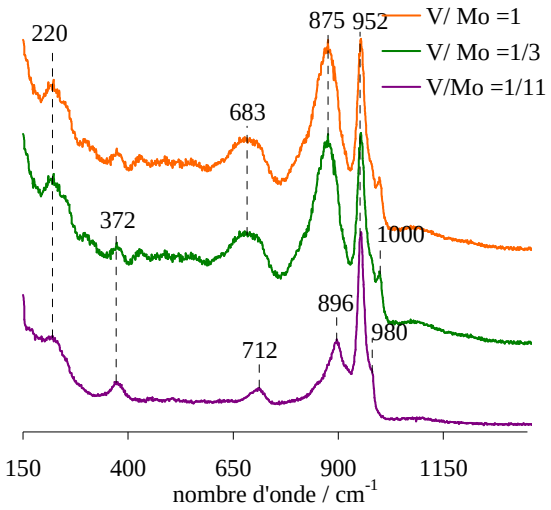


Figure III.2-26 : Spectres Raman des solutions d'imprégnation « MoVEO » à rapports V/Mo variables.

A V/Mo=1/11, une raie principale vers 952 cm^{-1} avec un épaulement à 896 cm^{-1} est observée. La raie principale à 952 cm^{-1} ne correspond ni à un complexe peroxomolybdate ni à un complexe peroxovanadate (comparaison effectuée avec des spectres de référence – Annexe A4) et elle n'a donc pu être attribuée tout comme la raie à 896 cm^{-1}. Un autre épaulement est visible à 980 cm^{-1} et cette raie peut être attribuée soit à des entités peroxo molybdate ou encore à des peroxo vanadates car elle est présente sur les spectres de référence « Mo-eau oxygénée » et « V-eau-oxygénée ». Des travaux de la littérature ont également montré que la raie à 980 cm^{-1} pourrait être attribuée à l'espèce peroxovanadate $[VO(O_2)(H_2O)_x]^+$ [24].

Au rapport V/Mo supérieur à 1/11, la raie principale à 952 cm^{-1} reste présente et une raie à 875 cm^{-1} apparaît. Cette raie correspond à la présence de H_2O_2 libre en solution par référence à la littérature [25] et à des spectres de référence réalisés pour cette étude. La raie à 896 cm^{-1} est peut être masquée par l'eau oxygénée pour les solutions à rapport V/Mo supérieur. Un épaulement à 1000 cm^{-1} est aussi observé et il semble provenir de l'augmentation de la teneur en vanadium dans la solution. Cette même raie apparaît sur les spectres de référence « V-eau oxygénée », ce qui évoque un complexe peroxovanadate en accord avec Campbell et al. [24] qui suggèrent que la raie à 980 cm^{-1}, identifiée pour la solution à V/Mo = 1/11, se déplace vers des nombre d'onde plus élevé, selon le degré d'hydratation de l'entité $[VO(O_2)(H_2O)_x]^+$.

L'analyse UV-Visible a permis de montrer que les éléments molybdène et vanadium sont présents sous leur forme V^{+V} et Mo^{+VI} [6-8], comme identifiés précédemment pour les synthèses par la voie « eau oxygénée » en présence de phosphore.

Afin d'avoir une identification plus précise des espèces présentes en solution, celles-ci ont été analysées par spectroscopie RMN du noyau ^{51}V. La Figure III.2-27 présente le spectre obtenu pour la solution à V/Mo=1/11. L'attribution de ces déplacements chimiques a été effectuée par référence à des données de la littérature obtenues sur des solutions préparées à partir d'autres précurseurs, $NaVO_3$ et Na_2MoO_4.

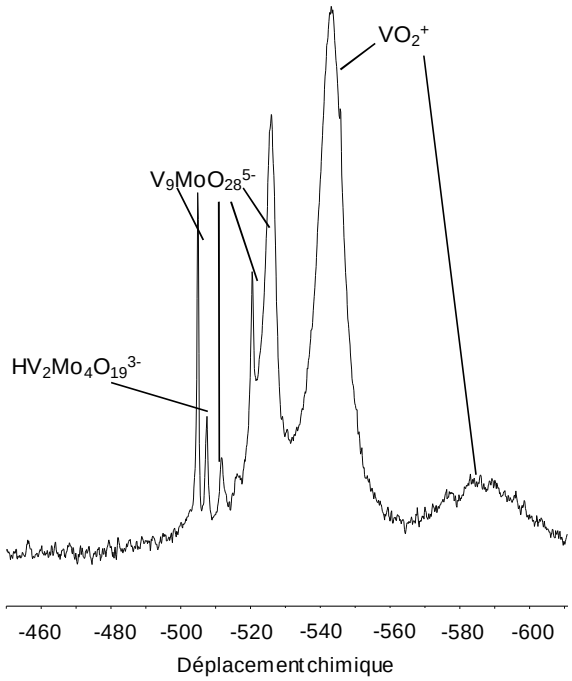


Figure III.2-27 : Spectre RMN en ^{51}V de la solution « MoVEO » à V/Mo=1/11.

Un mélange d'espèces [26] est mis en évidence la solution à V/Mo=1/11, sans phosphore. C'est l'espèce VO_2^+ (δ = -543,5 ; -585,8 ppm) qui est majoritaire dans cette solution mais nous retrouvons

dans une moindre mesure des entités mixtes molybdène-vanadium : $[HV_2Mo_4O_{19}]3-$ (δ = -507,9) et $[V_9MoO_{28}]^{5-}$ (δ = -504,5 ; 512,1, -520,1 ; -526,1 ppm). Un mélange d'espèces est également observé pour les solutions aux rapports V/Mo > 1/11 mais l'attribution précise des entités formées a été rendue impossible en raison d'un nombre important de pics dans une gamme de déplacements chimiques très proches. A partir de cette voie de synthèse, nous pouvons conclure à la présence d'un mélange d'espèces dès V/Mo = 1/11. Cependant le vanadium se trouve majoritairement sous forme d'espèce pervanadyle VO_2^+.

III.2.2.b.ii Les solides « MoVEO » après séchage

Les solutions obtenues ont été imprégnées à sec sur un support alumine et les espèces formées ont été caractérisées par spectroscopie Raman. La Figure III.2-28 présente les spectres Raman obtenus sur les solides après l'étape de séchage.

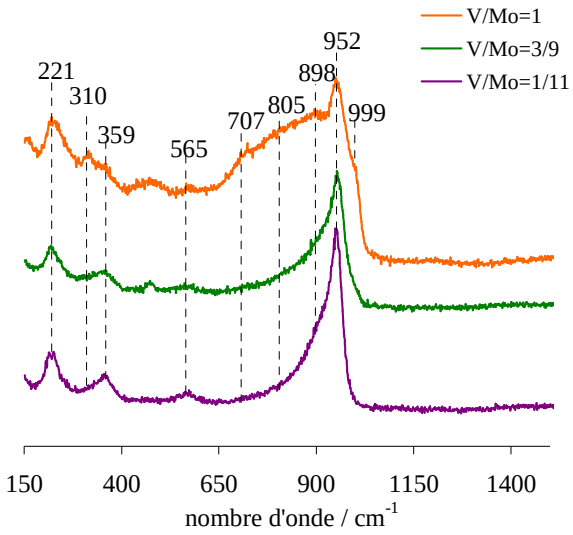


Figure III.2-28 : Spectres Raman des solides « MoVEO » après séchage aux rapports V/Mo=1/11, V/Mo=3/9 et V/Mo=1

Les différents spectres Raman pour « MoVEO » sont similaires, sauf à forte teneur en vanadium, V/Mo=1. La raie principale à 952 cm^{-1}, accompagnée de raies moins intenses à 565 cm^{-1} et à 359 cm^{-1}, suggère la formation d'une phase hétéropolyanionique $AlMo_6$ [12] bien dispersée, également identifiée sur les solides à faible teneur en vanadium préparés par la voie « eau oxygénée » (développée dans le cadre de cette thèse) en présence de phosphore.

A V/Mo = 1, le spectre Raman présente également les raies correspondant à la phase $AlMo_6$. Néanmoins la raie principale à 952 cm^{-1} est large et des épaulements à 898 cm^{-1} et 999 cm^{-1} sont observés. Ces épaulements peuvent être attribués à la formation d'entités vanadates par référence à la littérature [10]. Ces mêmes raies sont aussi observées sur des spectres de référence obtenus sur les solides V-eau oxygénée/Al_2O_3.

III.2.2.b.iii Les précurseurs oxydes « MoVEO » après calcination

Les profils des solides obtenus par l'analyse de microsonde de Castaing, réalisés uniquement sur les précurseurs oxydes calcinés à forte teneur en vanadium, sont reportés sur la Figure III.2-29. Cette analyse a révélé une répartition homogène après calcination.

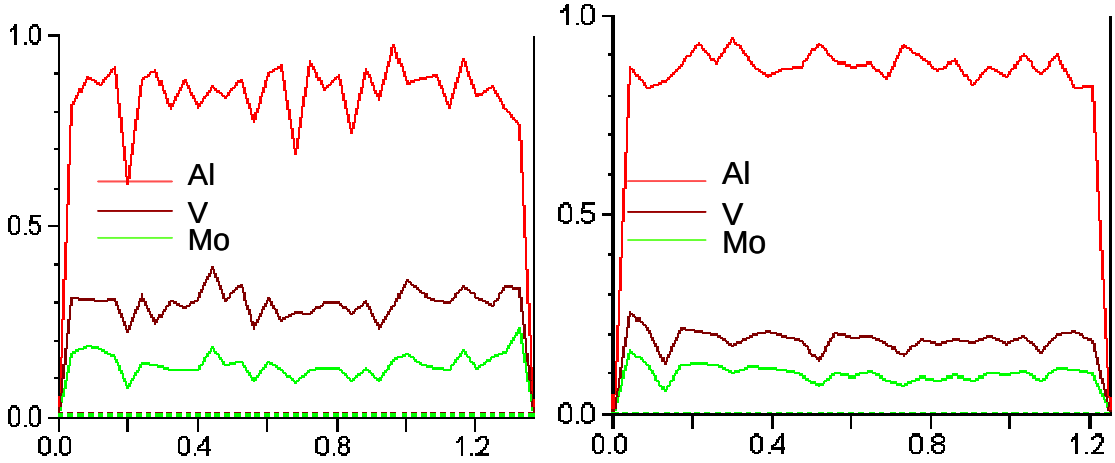


Figure III.2-29 : Profil semi-quantitatif à pas fixe pour les précurseurs oxydes « MoVEO » à V/Mo = 3/9 (à gauche) et V/Mo = 1 (à droite).

Les précurseurs oxydes « MoVEO » après calcination ont également été caractérisés par spectroscopie Raman (Figure III.2-30).

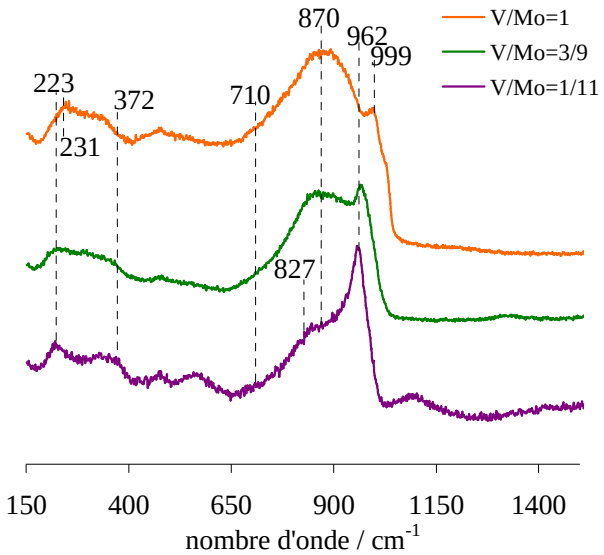


Figure III.2-30 : Spectres Raman des solides « MoVEO » après calcination aux rapports V/Mo variables.

Nous observons après calcination des raies principales très larges et dissymétriques. Les spectres à V/Mo = 1/11 et 3/9 présentent une raie principale vers 962 cm^{-1} pouvant être attribuée à une phase

polymolybdate bien dispersée [11,13]. La raie principale à 870 cm^{-1}, par référence à la littérature [10] et à des spectres de référence, correspond à la présence d'entités vanadates Les raies principales observées sur ces spectres sont beaucoup plus larges que celles observées sur les précurseurs oxydes « Mo**P**VEO », ce qui suggère la présence d'un mélange d'espèces, polymolybdate et/ ou polyvanadate, à la surface de ces catalyseurs. Sur les grains correspondants à l'échantillon à V/Mo=1, une raie supplémentaire 999 cm^{-1} est observée. Elle est attribuée, par référence à la littérature [14], à la présence d'une phase cristalline de type $Al_2(MoO_4)_3$. Cependant cette phase n'a pas été identifiée en DRX qui a par ailleurs mis en évidence la présence d'une phase de type $AlVMoO_7$. La phase $AlVMoO_7$ présente une raie principale fine et intense à 231 cm^{-1} [14] et sur la figure ci-dessus, nous observons ce type de raie, peu intense, pour l'échantillon à V/Mo = 1.

La spectroscopie d'adsorption des rayons X au seuil K du molybdène a été réalisée dans le but d'obtenir des informations sur l'environnement local du molybdène. La transformée de Fourier des spectres EXAFS, des échantillons V/Mo = 3/9 et 1, présente deux contributions majoritaires, correspondant aux proches voisins oxygène dans les deux premières sphères de coordination, et pouvant correspondre aux proches voisins vanadiums dans la troisième sphère de coordination du molybdène. Le nombre de voisins et les distances évaluées après affinement des spectres sont reportés dans le Tableau III.2-4. La résolution structurale n'a pas été possible pour le précurseur oxyde à V/Mo = 3/9.

Tableau III.2-4 : Affinement du signal EXAFS au seuil K du molybdène.

Précurseur oxyde	Rapport V/Mo		Mo-O	Mo-V	R
MoVEO	1	Distance R (nm)	1,75	2,85	0,002
		N de voisins	2,04 ± 0,5	0,36 ± 0,003	
		σ^2 (nm^2)	0,002	0,007	

L'affinement du spectre EXAFS pour un rapport V/Mo=1 révèle une première contribution Mo-O à 0,175 nm et une seconde correspondant à Mo-V à 0,220 nm. Cependant le nombre de proches voisins évalué reste faible et est du même ordre de grandeur que sur les catalyseurs « Mo**P**VAO » (Tableau III.2-3), ce qui suggère la présence de structure molybdénique proche sur ces deux familles de catalyseurs. Il convient toutefois d'être prudent sur les résultats de quantification car le nombre de coordination de la sphère Mo-V ainsi le facteur de Debye-Weller est très faible. Le résultat important tiré de cette analyse est la proximité du vanadium au molybdène.

III.2.2.b.iv Conclusion intermédiaire sur les synthèses « MoVEO »

Dans cette partie, nous avons développé des synthèses dans l'eau oxygénée en éliminant le phosphore de la solution. Les proportions entre vanadium et molybdène restent cependant identiques à celles utilisées préalablement pour l'obtention de Keggin substitués. Les analyses RMN ^{51}V semblent indiquer l'insertion du molybdène et du vanadium dans une même structure dès le rapport V/Mo=1/11. Cependant le vanadium se trouve majoritairement sous forme de pervanadyle, VO_2^+.

Après imprégnation et séchage, l'HPA Anderson d'aluminium est formé en raison du pH acide des solutions imprégnées. Puis, lors de la calcination, l'HPA d'Anderson d'aluminium laisse place à un mélange d'espèces polymolybdate et polyvanadate. Néanmoins à rapport élevé, des phases cristallines de type $AlVMoO_7$ et $Al_2(MoO_4)_3$ ont également été mises en évidence.

III.2.2.c Études des précurseurs oxydes obtenus par synthèse de solutions préparées par la voie acide oxalique

Lors des synthèses avec phosphore, il a été montré que l'acide oxalique constituait un solvant de choix pour le maintient d'une interaction jusqu'à l'état calciné. Par conséquent, il est apparu nécessaire de déterminer si ce résultat se confirme pour une synthèse excluant l'utilisation du phosphore. A partir de ces synthèses, nous espérons examiner l'intérêt du phosphore sur la dispersion de la phase oxyde. Les rapports atomiques V/Mo ciblés sont toujours les mêmes : V/Mo = 1/11, 3/9 et 1 par analogie avec les travaux réalisés sur les autres voies. Les synthèses avec l'acide oxalique seront notées «MoVAO» dans la suite.

III.2.2.c.i Les solutions d'imprégnation « MoVAO »

Les solutions préparées ont une couleur bleu verte et présentent un pH de 0,40 à température ambiante. Les mêmes caractéristiques avaient été observées sur les solutions « acide oxalique » préparées en présence de phosphore.

Les spectres Raman sont reportés sur la Figure III.2-31. Ils présentent des raies principales similaires quel que soit le rapport atomique V/Mo. La présence ou l'absence de phosphore ne semble pas influer sur les spectres Raman car les spectres présentent des raies identiques (Figure III.2-16). Les principales raies à 950 cm^{-1}, 914 cm^{-1}, 540 cm^{-1} et 389 cm^{-1} sont attribuées, comme précédemment, par comparaison avec des spectres de références et par référence à la littérature à un complexe oxalate [$Mo_xO_yOxalate_z$], observé dans la littérature à pH inférieur à 3,2 [15]. A forte teneur en vanadium, une raie à 990 cm^{-1} apparaît et elle peut être attribuée à des entités vanadates complexées.

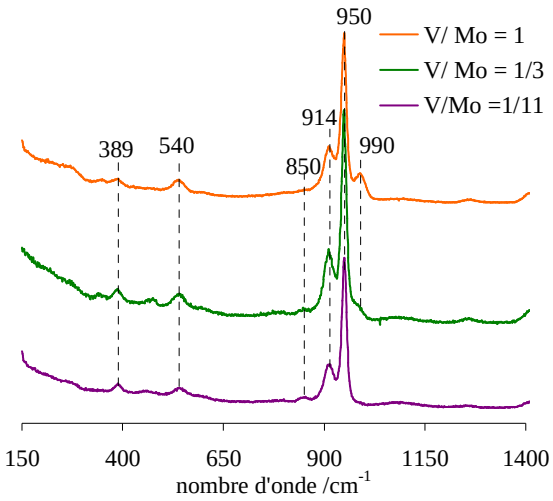


Figure III.2-31: Spectres Raman de la solution « MoVAO » à des rapports V/Mo variables.

Par ailleurs, les analyses effectuées en UV-Visible sur ces mêmes solutions (spectres non présentés), ont mises en évidence des bandes à 585 nm et 785 nm caractéristiques des espèces vanadyles [7,16]. Le vanadium se trouve donc sous la forme V^{+IV}, comme pour les synthèses sans phosphore. La quantification des solutions « MoPVAO » par RPE avait révélé la présence d'une faible quantité de vanadium sous forme de V^{+IV}. Au regard des résultats obtenus en Raman et en UV-visible, cette quantification pourrait être transposée aux solutions « MoVAO ». Nous pouvons donc suggérer la présence de vanadium sous forme de V^{IV+} et de V^{V+} (majoritaire) dans les solutions « MoVAO ».

Dans les faibles longueurs d'onde, une bande à 209 nm, correspondant au molybdène sous forme Mo^{VI+}, est également observée. Ces mêmes longueurs d'onde avaient été identifiées sur les solutions « MoPVAO » (Figure III.2-17). La présence d'une liaison pontée Mo-O-V [17] peut également être suggérée ici car la bande à 585 nm, à forte teneur en vanadium, s'élargit comme précédemment.

Comme pour les solutions « MoPVAO », les solutions « MoVAO » ont aussi été caractérisées par RPE en onde continue des $^{51}VO^{2+}$ (S=1/2, I=7/2). En effet, le V^{4+} étant paramagnétique, il est impossible d'avoir un signal en RMN. Les spectres RPE des solutions aux trois rapports V/Mo sont présentés en Annexe A2. Les tenseurs déterminés par simulation des spectres expérimentaux sont réunis sur la Figure III.2-32. L'absence d'un signal large, centré autour de g ~ 2, n'a été observé sur les spectres RPE des solutions « MoVAO » confirme que le molybdène n'a pas été réduit et qu'il est resté sous la forme de Mo^{VI+}.

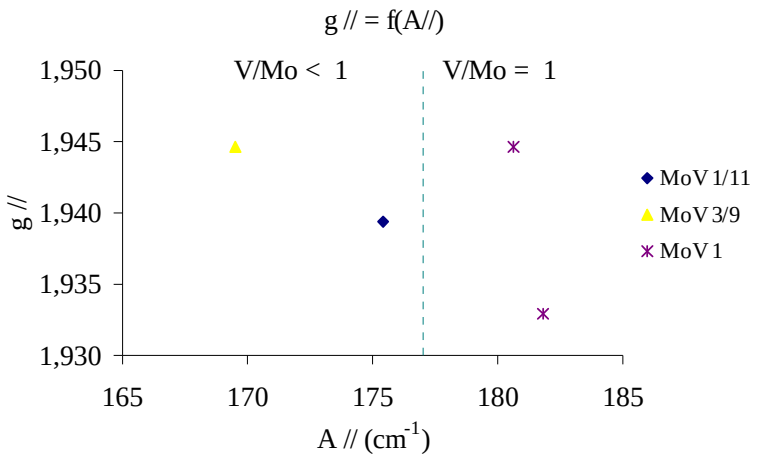


Figure III.2-32 : Diagramme de g // en fonction de A // pour les solutions « MoVAO » à teneurs croissantes en vanadium

A faible rapport vanadium sur molybdène (< 1), nous avons identifié par référence à la littérature (Figure III.2-19) une même espèce V^{IV+} sous forme d'espèces vanadyles [7,20], VO^{2+} entourés de 4 O en solution. Comme lors des synthèses équivalentes avec phosphore, à forte teneur en vanadium (V/Mo = 1), une seconde espèce (matérialisée par la présence de deux signaux distincts à 16 transitions qui se superposent, sur les spectres RPE) a été mise en évidence mais il n'a pas été possible d'identifier précisément les espèces.

III.2.2.c.iiLes solides « MoVAO » après séchage

Les solutions d'imprégnation « MoVAO » ainsi préparées ont ensuite été imprégnées à sec sur le support alumine. Les spectres Raman des solides « MoVAO » après imprégnation et séchage, aux rapports V/Mo= 1/11, 3/9 et 1, sont reportés sur la Figure III.2-33.

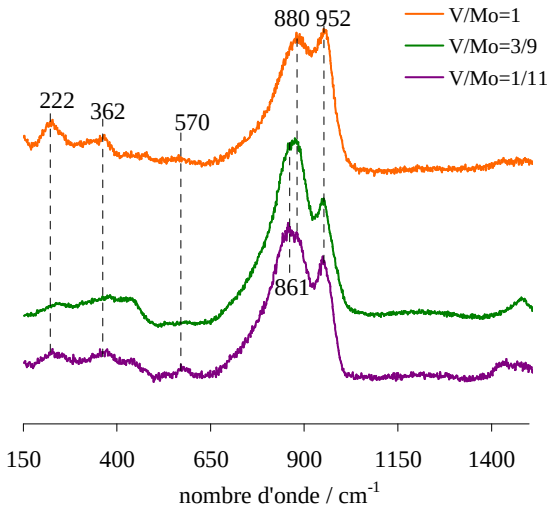


Figure III.2-33 : Spectres Raman des solides « MoVAO » après séchage à V/Mo variable

Après séchage, une raie large et dissymétrique composée d'une raie principale à 880 cm^{-1} et d'un épaulement vers 950 cm^{-1}, est formée quels que soient les solides analysés. Ces raies avaient déjà été identifiées sur les solides « MoPVAO » après séchage (Figure III.2-20). Les raies vers 950 cm^{-1}, 570 cm^{-1} et 360 cm^{-1} sont caractéristiques de l'espèce hétéropolyanion d'Anderson, AlMo6 [12] dont la formation peut être liée à la forte acidité (pH proche de 0,4) des solutions d'imprégnation qui favorise la dissolution du support alumine pour conduire à l'espèce stable, $AlMo_6$ [12]. La formation des entités $AlMo_6$ avait déjà été observée au même stade de la préparation pour les solides « Mo(P)VEO » et « MoPVAO ». Enfin, la raie principale vers 880 cm^{-1} pourrait une nouvelle fois être attribuée à des entités polyvanadates, déjà observée par Payen et al. [10] ainsi que sur des solides de référence « V-acide oxalique/Al_2O_3 » (Annexe A4).

III.2.2.c.iii Les précurseurs oxydes « MoVAO » après calcination

L'analyse par microsonde de Castaing a été réalisée uniquement sur les précurseur oxydes calcinés à forte teneur en métaux (V/Mo = 3/9 et 1). Le profil des solides sont reportés sur la Figure III.2-34. Cette analyse a révélé une répartition homogène des précurseurs métalliques après calcination sur les deux échantillons.

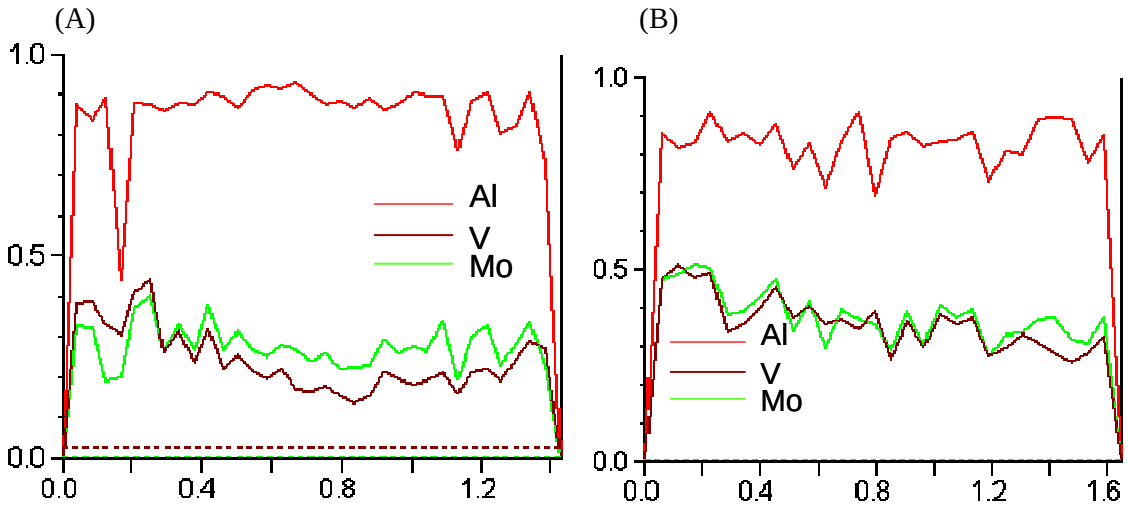


Figure III.2-34 : Profil semi-quantitatif à pas fixe pour les précurseurs oxydes « MoVAO » à V/Mo =3/9 (A) et V/Mo =1 (B).

Après calcination, les précurseurs oxydes « MoVAO » ont été analysés par spectroscopie Raman et les spectres correspondant aux rapports atomiques V/Mo = 1/11, 3/9 et 1 sont reportés sur la Figure III.2-35.

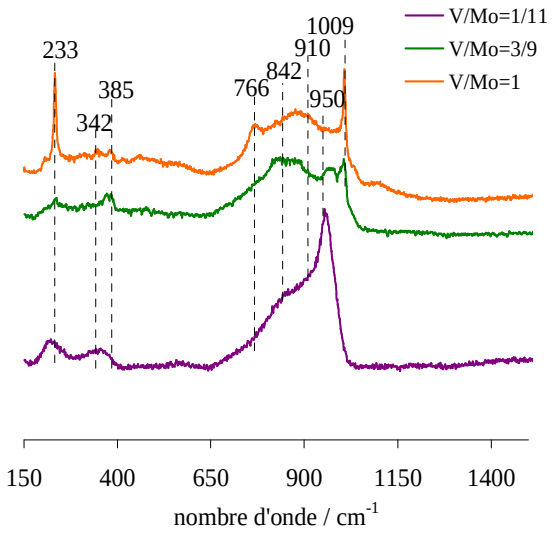


Figure III.2-35 : Spectres des solides « MoVAO » après calcination à V/Mo variable

Au rapport V/Mo=1/11, la raie principale vers 950 cm^{-1} correspond à une phase polymolybdate [11,13] relativement bien dispersée. Cette bonne dispersion avait également été mise en évidence pour le précurseur oxyde « MoPVAO » à la même teneur.

A plus forte teneur, nous observons des bandes très larges et dissymétriques avec notamment une raie principales située vers 842 cm^{-1}. Cette large raie est une nouvelle fois attribuée à des entités ployvanadates [10]. Les raies fines et intenses à 233 cm^{-1} et 1009 cm^{-1} observées sur le précurseur oxyde V/Mo = 1 correspondent respectivement aux phases cristallines $AlVMoO_7$ et $Al_2(MoO_4)_3$ [14] qui avaient déjà été mises en évidence pour la synthèse correspondante avec phosphore à V/Mo=1 (Figure III.2-22). La phase $AlVMoO_7$ a aussi été identifiée par DRX, ce qui suggère d'une part une interaction importante entre le molybdène et le vanadium, mais aussi une dispersion dégradée au rapport V/Mo=1.

La caractérisation des espèces présentes à l'état oxyde s'est poursuivie à l'aide de la spectroscopie d'adsorption des rayons X au seuil K du molybdène. Comme précédemment (Figure III.2-23), les contributions observées dans les deux premières sphères de coordination du molybdène sont le Mo-O. La présence d'une contribution Mo-V est suggérée dans la troisième sphère de coordination. Ce sont les mêmes contributions qui avaient été identifiés sur les catalyseurs « MoPVAO » précédemment.

L'affinement du signal EXAFS, réalisé uniquement à V/Mo = 3/9 à partir des données cristallographiques, a mis en évidence des pics correspondant aux contributions Mo-O à 0,175 nm ainsi qu'à une contribution Mo-V à 0,284 nm. L'interaction Mo-V suggéré a bien été confirmée sur ces catalyseurs. Il n'a pas été possible d'effectuer la résolution structurale sur l'oxyde à V/Mo = 1. Cela pourrait être dû à la présence d'une phase polymolybdate très désorganisée à l'état oxyde comme cela a été montré par spectroscopie Raman ou via la mise en évidence de phases cristallines sur ce solide par DRX. Le nombre de voisins et les distances mis en évidence par affinement sont reportés dans le Tableau III.2-5.

Tableau III.2-5 : Affinement du signal EXAFS au seuil K du Mo

Précurseur oxyde	Rapport V/Mo		Mo-O	Mo-V	R
MoVAO	3/9	Distance R (nm)	0,175	0,284	0,002
		N de voisins	2,2 ± 0,5	0,3 ± 0,004	
		σ^2 (nm^2)	0,003	0,006	

Le nombre de voisins molybdène et vanadium quantifiés, reste faible. Ce sont les mêmes valeurs qui ont déjà été déterminés pour les catalyseurs « MoPVAO » (Tableau III.2-3), ce qui suggère une dispersion similaire que ce soit en présence ou en absence de phosphore.

III.2.2.c.iv Conclusion intermédiaire sur les synthèses « MoVAO »

La voie de synthèse avec « l'acide oxalique », sans phosphore, avait pour objectif initial l'obtention du molybdène et du vanadium dans une même structure de type hétéropolyanionique, donnant lieu à des solides dont les phases métalliques sont bien dispersés à l'état oxyde.

L'interaction molybdène-vanadium n'a cependant pas pu être mise en évidence dans les solutions d'imprégnation en raison de la formation de complexe oxalo-molybdates et/ou oxalo-vanadates. Le pouvoir réducteur de l'acide oxalique a à nouveau été observé lors de ces synthèses, via l'observation d'une espèce V^{IV+}. Globalement, les solutions obtenues révèlent les mêmes espèces que dans les solutions correspondantes avec phosphore, ce qui confirme que le phosphore ne joue pas ou peu sur les entités formées en présence d'acide oxalique.

Après imprégnation, un mélange d'espèces est observé à la surface des trois solides à V/Mo = 1/11, 3/9 et 1 : des entités vanadates et des entités hétéropolyanioniques Anderson d'aluminium. La formation de l'HPA $AlMo_6$ a été reliée à la forte acidité des solutions d'imprégnation, permettant une dissolution du support alumine pour conduire vers la formation d'espèces stables. Rien n'indique donc que le molybdène et le vanadium puisse présenter une interaction après imprégnation et séchage.

Après calcination des précurseurs, un mélange d'espèces, polymolybdate et polyvanadate, est présent sur les catalyseurs calcinés avec, pour les solides à forte teneur en vanadium, des phases cristallines de type $AlVMoO_7$ et $Al_2(MoO_4)_3$ indiquant une mauvaise dispersion des métaux imprégnés. Cependant, une proximité entre vanadium et le molybdène, mise en évidence par EXAFS, semble résulter des synthèses réalisées, ce qui semble provenir de la voie se synthèse utilisées, en effet, les synthèses « MoPVAO » avaient déjà permis de déceler une interaction entre le molybdène et le vanadium.

III.2.2.d Bilan sur les voies alternatives de synthèses de précurseurs oxydes à base de molybdène et de vanadium (sans phosphore)

Après avoir mis en évidence la possibilité de synthétiser des HPA de type Keggin substitués PVxMo12-x et suite aux difficultés rencontrées pour les préserver lors de leur imprégnation, la seconde partie de cette consistait à étudier les possibilités de synthèse hétéropolyanioniques en l'absence de phosphore. Nous nous sommes ainsi basés sur des protocoles de la littérature pour synthétiser un HPA de Lindqvist dont la particularité est le rapport V/Mo=1/5. Puis dans un second temps, nous nous sommes inspirés des synthèses de type CoMo pour obtenir et imprégner des HPA de type Anderson (via les voies « eau oxygénée » et « acide oxalique »).

Un sel de tétrabutyl ammonium de l'HPA de Lindqvist $VMo_5O_{19}^{3-}$, permettant d'obtenir le molybdène et le vanadium sous une même structure, a été préparé. Cet HPA, qui était conservé en solution après dissolution, est détruit pendant l'imprégnation pour conduire à la formation d'une espèce stable, l'HPA Anderson d'aluminium, $AlMo_6$. Après calcination, des phases polymolybdate et polyvanadate bien dispersées sont observées. Aucune preuve de l'existence d'une interaction molybdène-vanadium n'a pu être apportée ici.

Des préparations de solutions d'imprégnation ont été réalisées dans « l'eau oxygénée » et dans « l'acide oxalique ». Dans « l'eau oxygénée », des entités molybdo-vanadates sont formées en solutions alors que dans « l'acide oxalique » la proximité molybdène –vanadium n'a pas été mise en évidence, en raison de la prédominance des complexes oxalo-molybdiques et/ou oxalo-vanadates.

Après imprégnation et séchage, la formation de l'HPA $AlMo_6$ a été mise en évidence sur les solides quelle que soit la voie de préparation, « eau oxygénée » ou « acide oxalique ». Ces entités sont accompagnées d'entités vanadates observées principalement sur les solides à forte teneur en vanadium. La formation de l'HPA $AlMo_6$ est reliée au faible pH des solutions d'imprégnation (de 0,4 avec l'acide oxalique et de 1,3 avec l'eau oxygénée) qui favoriserait le phénomène de dissolution du support pour enfin conduire à la formation d'une espèce stable $AlMo_6$.

Après calcination des précurseurs, une phase hétérogène de polymolybdate et polyvanadate est mise en évidence. La dispersion des précurseurs est ainsi relativement bonne pour des rapports V/Mo inférieurs ou égaux à 1/3. Au-delà du rapport V/Mo = 3/9, les précurseurs oxydes, révèlent des phases cristallines de type $AlVMoO_7$ et $Al_2(MoO_4)_3$ qui traduisent une mauvaise dispersion des métaux. Néanmoins, une interaction molybdène-vanadium, semble exister sur les précurseurs oxydes « eau oxygénée » et « acide oxalique » synthétisés. Cette interaction avait également été observée sur les précurseurs oxydes préparés à partir de solutions d'imprégnation phosphorées en présence d'acide oxalique.

De manière générale, l'absence de phosphore ne modifie pas la nature des espèces présentes sur le support durant l'élaboration des précurseurs oxydes en présence d'acide oxalique.

III.3 Influence de l'ajout de nickel dans la préparation des oxydes à base de molybdène et de vanadium

Dans le cadre de cette thèse, après avoir évalué différents modes opératoires d'introduction du molybdène et du vanadium en solution et leur imprégnation sur un support, le nickel a été introduit dans le précurseur oxyde à bade de molybdène et de vanadium. L'intérêt du nickel est de promouvoir la réaction d'HDS.

Pour cela, le nickel a été ajouté dans les synthèses développées via les voies « eau oxygénée » et « acide oxalique », avec phosphore et sans phosphore. Les rapports ciblés pour V/Mo sont une nouvelle fois 1/11, 3/9 et 1. Le rapport Ni/Mo visé est de 0,5 (rapport généralement utilisé dans les catalyseurs d'HDT).

Dans la suite, seront présentées dans un premier temps les caractéristiques des solutions et catalyseurs obtenus via des synthèses dans l'eau oxygénée avec une comparaison avec les solutions précédemment décrites sans nickel. Dans un second temps, les solutions et catalyseurs préparés à partir de synthèses « acide oxalique » seront comparées avec les précédentes préparations réalisées sans nickel.

III.3.1 Influence du nickel sur la voie de synthèse « eau oxygénée »

Les solutions «Mo(P)V», avec et sans phosphore, sont préparées préalablement à l'introduction du nickel comme reporté dans le Chapitre II (*cf* §II.2.5.a.). Le précurseur utilisé pour le nickel est l'hydroxycarbonate de nickel. Ces synthèses n'ont été réalisées qu'aux rapports V/Mo = 1/11 et 3/9 car au rapport 1, nous n'avons pas réussi à dissoudre le nickel ni dans les solutions avec phosphore ni dans celles sans phosphore.

III.3.1.a Les solutions d'imprégnation « NiMo(P)VEO »

Les solutions obtenues, avec ou sans phosphore, sont de couleur marron et présente un pH à température ambiante autour de 2,60 contre un pH autour de 0,4 pour les solutions sans nickel Le pH est plus élevé que celui des solutions sans nickel, en accord avec la libération d'espèces carbonates en solution réagissant avec les protons du milieu.

Les solutions ont d'abord été caractérisées par spectroscopie Raman et les spectres Raman des solutions sont reportés sur la Figure III.3-1.

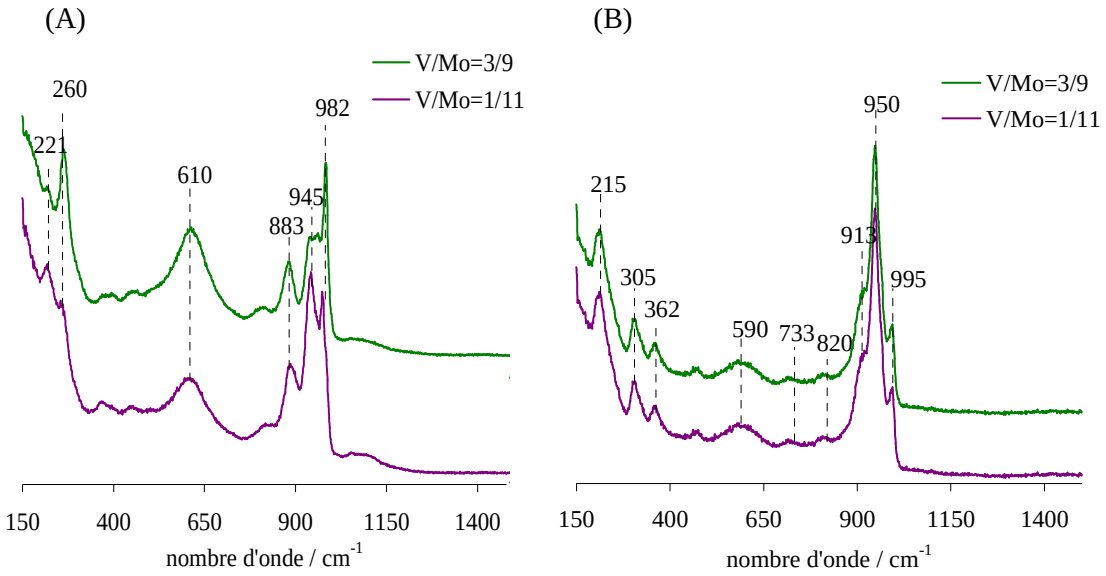


*Figure III.3-1 : Spectres Raman des solutions « NiMoV**P**EO » (A) et « NiMoVEO » (B)*

Pour les solutions «NiMoPVEO», les spectres Raman révèlent des raies pouvant correspondre à la présence des HPA de Keggin [*], $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}$. Cependant elles apparaissent déplacées vers des plus bas nombre d'onde, 982 cm^{-1} (Figure III.2-9A). Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer le déplacement des raies principales vers les bas nombre d'onde :

- l'incorporation du nickel en contre-ion de l'HPA de Keggin substitué,
- la substitution partielle du molybdène pour former un autre HPA de type Keggin substitué, $Ni_yMo_{(11-x-y)}PV_xO_{40}$. L'augmentation du pH des solutions d'imprégnation à base de nickel est, en effet, favorable à la formation d'un HPA de Keggin lacunaire et il est connu que le nickel puisse s'insérer dans les cavités laissés libres par le molybdène ou le tungstène, comme l'ont montré Ben Tayeb et al. dans le cas des HPA $PW_{11}NiO_{40}H^{6-}$ [27].

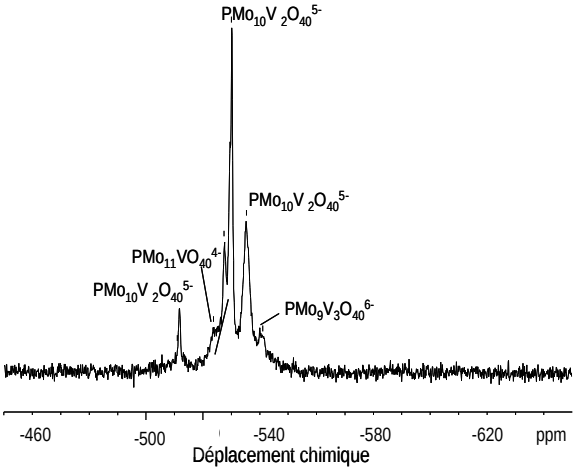
La caractérisation Raman des solutions sans phosphore, «NiMoVEO», a généré des spectres identiques à ceux obtenus sans nickel « MoVEO » (Figure III.2-26). La seule différence observée est l'absence de la bande correspondant à la présence d'eau oxygénée (875 cm^{-1}) libre en solution, indiquant la consommation totale de l'eau oxygénée. La présence d'entités nickel pourrait accélérer la décomposition de H_2O_2. Comme précédemment, la présence de complexes peroxonickelate, peroxomolybdate ou encore peroxovanadate peut être envisagée.

Une analyse complémentaire par RMN des noyaux ^{51}V a été réalisée afin d'affiner, en particulier, la localisation du nickel. Le spectre RMN ^{51}V de la solution « NiMoPVEO » à V/Mo = 3/9 ainsi que le

[*] Raies Raman correspondant à l'HPA de Keggin substitué : 990 cm^{-1} avec un épaulement à 970 cm^{-1}, 888 cm^{-1}, 616 cm^{-1}, 478 cm^{-1} et 257cm^{-1}.

spectre comparatif de la solution « MoPVEO » au même rapport sont reportés sur la Figure III.3-2 et le spectre RMN ^{51}V de la solution « MoPVEO » à V/Mo = 3/9 est reporté à titre comparatif.

(A) Avec nickel.



(B) Sans nickel

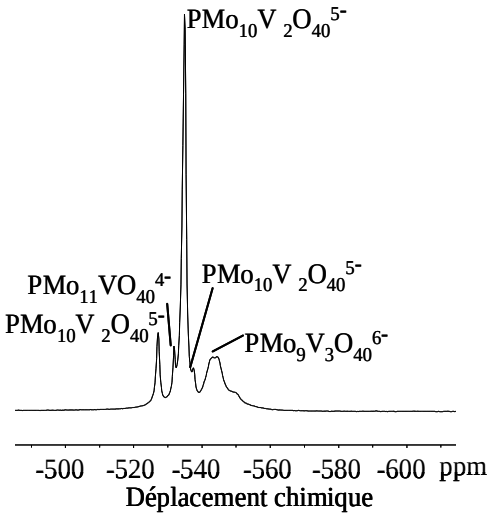


*Figure III.3-2 : Spectres RMN ^{51}V de la solution « NiMo**P**VEO » à V/Mo = 3/9 (A) et de la solution « MoPVEO » à V/Mo = 3/9 (B)*

Sur le spectre de la solution « NiMoPVEO » à V/Mo = 3/9, un léger déplacement des pics vers les faibles déplacements chimiques est observé, par rapport aux solutions sans nickel, est observé. Ce déplacement n'étant pas suffisamment important pour traduire la présence de nickel (qui est paramagnétique) dans la structure, le nickel est donc positionné en contre-ion de l'HPA de Keggin substitué [28]. Seul un fort déplacement des signaux observés en RMN, donnant lieu à un changement de fenêtre spectrale, nous aurait permis de conclure à une possible substitution du molybdène par le nickel. Le spectre RMN obtenu pour la solution à plus faible teneur en vanadium (non reporté ici) n'a pas, non plus, de déplacement significatif des signaux par rapport aux spectres de référence sans nickel.

Ainsi, nous pouvons conclure que dans la solution à V/Mo = 1/11, le nickel se met également en contre-ion de l'HPA de Keggin substitué.

Une analyse RMN a également été réalisée pour les solutions sans phosphore « NiMoVEO » mais les spectres obtenus présentent un rapport signal sur bruit assez faible qui en rend l'exploitation plus difficile. Sur la Figure III.3-3, est reporté le spectre du ^{51}V obtenu pour la solution à V/Mo = 1/11. Nous retrouvons à titre comparatif le spectre « MoVEO » à V/Mo = 1/11.

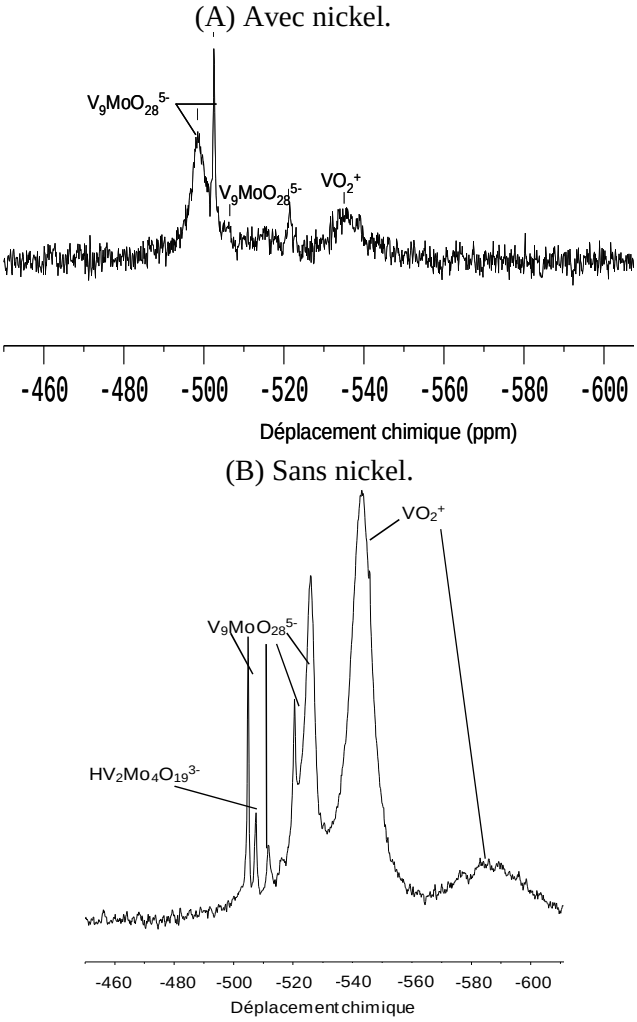


Figure III.3-3 : Spectres RMN ^{51}V de la solution « NiMoVEO » sans phosphore à V/Mo = 1/11 (A) et de la solution « MoVEO » à V/Mo = 1/11 (B)

Sur le spectre de la solution « NiMoVEO » à V/Mo = 1/11, une fois de plus, un mélange d'espèces est identifié avec une espèce mixte molybdène vanadium et l'espèce VO_2^+. Un léger déplacement (≈ 10 ppm) des signaux est aussi observé. Dans ce sens, nous pouvons suggérer que le nickel se trouve également en contre-ion des entités molybdo-vanadates identifiés dans la solution sans nickel.

III.3.1.b Les solides « NiMo(P)VEO » après séchage

Les solides «NiMo(P)VEO» obtenus après séchage aux rapports V/Mo = 1/11 et 3/9 et Ni/Mo = 0,5 ont été caractérisés par spectroscopie Raman et les spectres sont reportés sur la Figure III.3-4. Après imprégnation, l'HPA de Keggin identifié dans les solutions «NiMoPVEO», est détruit. C'est hétéropolyanion de type Anderson d'aluminium♠, $AlMo_6$, déjà observé sur les solides sans nickel, qui est formé (Figure III.2-12 et Figure III.2-28). Cette entité a également été identifiée pour le catalyseur «NiMoVEO». Une explication pour la formation de cet HPA est qu'il est plus stable qu'un HPA de Keggin substitué. L'effet du pH peut aussi être évoqué ici car le pH des solutions est autour de 2,6 pour les solutions avec nickel. Le pH acide de la solution pourrait aussi favoriser une attaque de l'alumine pour conduire à l'espèce stable « $AlMo_6$ »

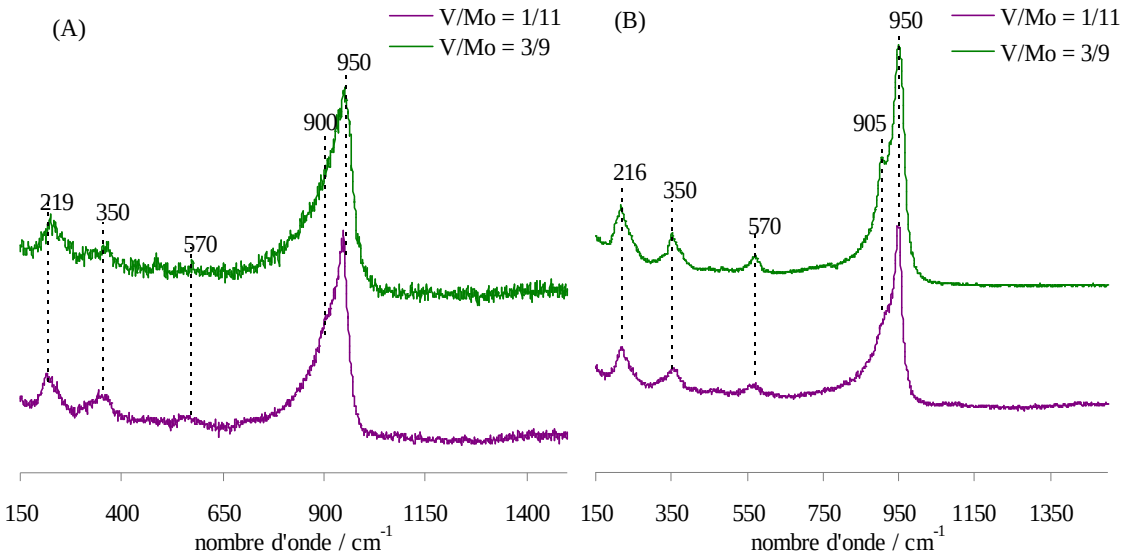


*Figure III.3-4 : Spectres Raman des solides après séchage « NiMo**P**VEO » (A) et « NiMoVEO » (B) aux rapports V/Mo = 1/11 et 3/9.*

III.3.1.c Les précurseurs oxydes « NiMo(P)VEO » après calcination

Une répartition homogène des métaux, molybdène, nickel et vanadium, ainsi que du phosphore a été révélée lors de l'analyse par microsonde de Castaing réalisée uniquement sur les précurseurs oxydes à forte teneur en vanadium calcinés (Figure III.3-5).

♠ Raies Raman principales correspondent à l'HPA Anderson d'aluminium : 950 cm^{-1}, 565 cm^{-1} et 360 cm^{-1}.

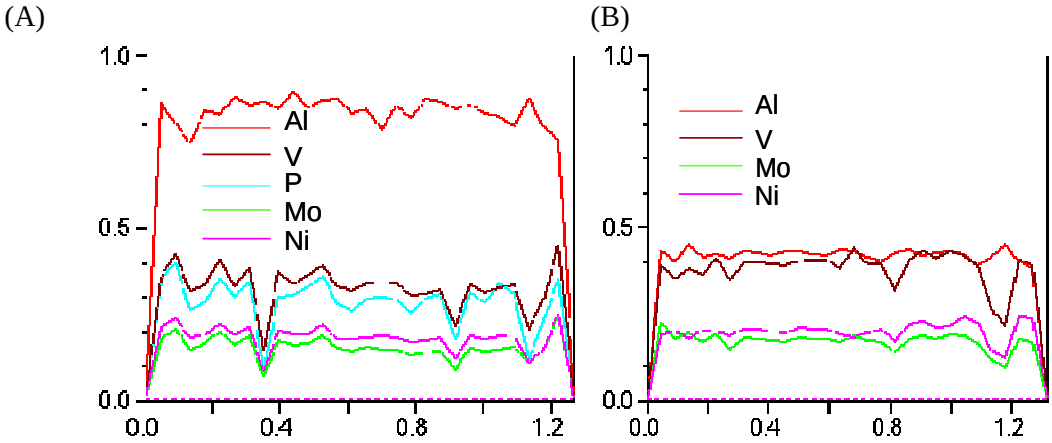


*Figure III.3-5 : Profil semi-quantitatif à pas fixe pour les précurseurs oxydes à V/Mo = 3/9 : « NiMo**P**VEO » (A) et « NiMoVEO » (B).*

L'absence de phase cristalline a été vérifiée par DRX. Les diffractogrammes pour les solides avec et sans phosphore aux rapports V/Mo = 1/11 et 3/9 sont reportés sur la Figure III.3-6. Outre les raies caractéristiques du support alumine, une faible présence de la phase $NiMoO_4$ a été identifiée, notamment sur les précurseurs oxydes à forte teneur en vanadium (V/Mo = 3/9).

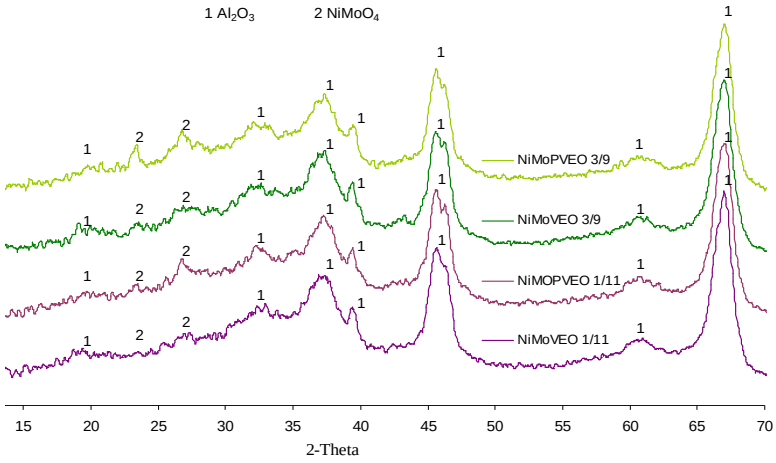


*Figure III.3-6 : Diffractogrammes correspondant aux précurseurs oxydes « NiMo**P**VEO » et « NiMoVEO » aux rapports V/Mo 1/11 et 3/9*

Les précurseurs oxydes obtenus après calcination ont été caractérisés par spectroscopie Raman et les spectres sont présentés sur la Figure III.3-7. Des raies caractéristiques de phases polymolybdates sont observées quels que soient les précurseurs oxydes analysés, avec ou sans phosphore. Cependant un épaulement dont l'intensité augmente avec la teneur en vanadium est aussi observé vers 900 cm^{-1}. La largeur de la raie principale augmente aussi avec la teneur en vanadium, ce qui suggère également la présence d'entités vanadates. Il est à noter que les spectres Raman obtenus pour les systèmes promus sont identiques à ceux obtenus pour les systèmes non promus précédemment (Figure III.2-14 et Figure III.2-30).

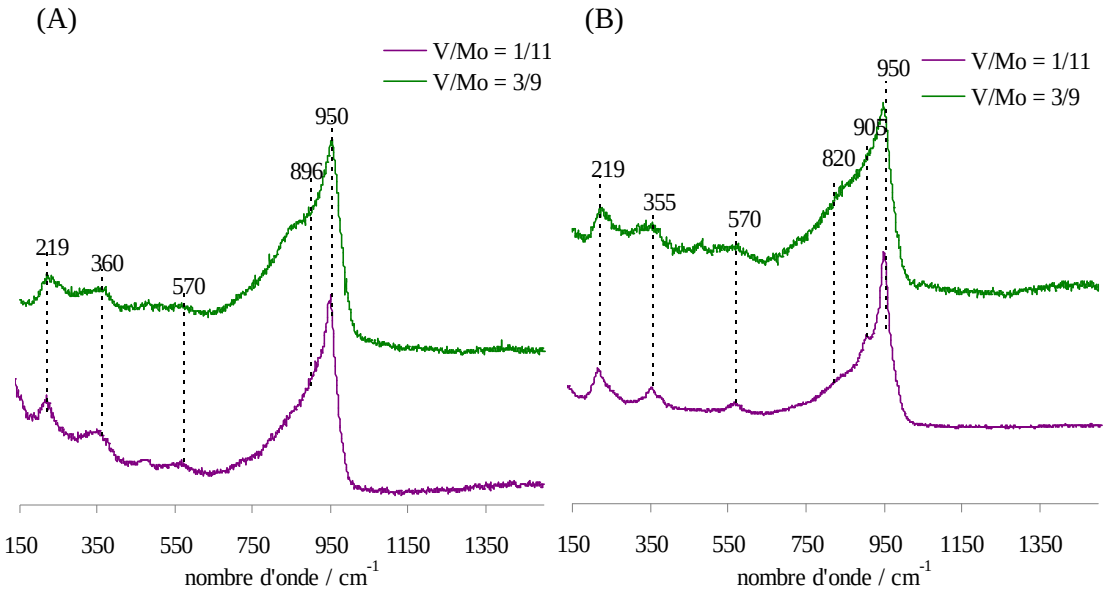


*Figure III.3-7 : Spectres Raman des précurseurs oxydes « NiMo**P**VEO » (A) et « NiMoVEO » (B) aux rapports V/Mo 1/11 et 3/9.*

En spectroscopie Raman, les raies fines et intenses à 913 cm^{-1} et 962 cm^{-1}, caractéristiques d'une phase cristalline b-$NiMoO_4$ [29] ne sont pas mises en évidence, bien que cette phase ait été mise en évidence par DRX. Il semblerait que ces précurseurs oxydes présentent des espèces de surface hétérogènes.

Une analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X a enfin été réalisée aux seuils K du molybdène et du nickel. Cependant, il n'a pas été possible de réaliser une résolution structurale sur les solides au seuil K du nickel. La transformée de Fourier des précurseurs oxydes à V/Mo = 3/9 au seuil K du molybdène est présentée sur la Figure III.3-8.

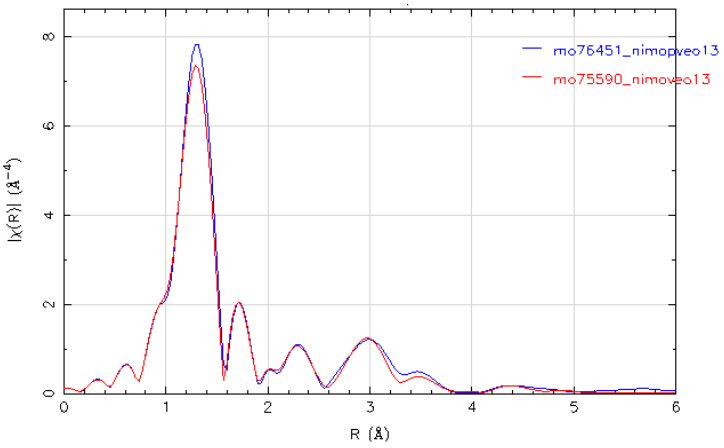


*Figure III.3-8 : Transformées de Fourier du signal EXAFS expérimental au seuil K du molybdène des précurseurs oxydes « NiMo**P**VEO » et « NiMoVEO » à V/Mo = 3/9.*

Sur les spectres reportés ci-dessus, deux contributions majoritaires sont observées, à 0,130 nm et 0,170 nm, et elles correspondent à un atome de molybdène entouré d'atomes d'oxygène voisins. La

deuxième contribution, à 0,230 nm, pourrait être liée soit à la présence d'atomes de vanadium, soit à la présence d'atomes de nickel dans la troisième sphère de coordination du molybdène.

L'affinement du signal EXAFS a permis de déterminer le nombre de voisins oxygène dans les premières sphères de coordination. Toutefois la résolution structurale n'a pas permis d'identifier une contribution Mo-Ni. C'est la présence d'une contribution Mo-V qui a été décelée à 0,285 nm, dans la troisième sphère de coordination. Cette contribution avait déjà été mise en évidence sur le précurseur oxyde « MoVEO » à V/Mo =1. Les distances et le nombre de voisins déterminés par affinement sont présentés dans le Tableau III.3-1. Le nombre de voisins, molybdène et vanadium, déterminé correspond au nombre de voisins déjà évalué en absence de nickel (Tableau III.2-4), ce qui suggère que la dispersion n'est pas dégradée avec l'introduction du nickel.

Tableau III.3-1 : Affinement du signal EXAFS au seuil K du Mo

Précurseur oxyde	Rapport V/Mo		Mo-O	Mo-V	R
NiMoPVEO	3/9	Distance R (nm)	0,175	0,283	0,002
		N de voisins	2,3 ± 0,5	0,3 ± 0,003	
		σ^2 (nm²)	0,002	0,005	
NiMoVEO	3/9	Distance R (nm)	0,175	0,285	0,003
		N de voisins	2,3 ± 0,5	0,3 ± 0,003	
		σ^2 (nm²)	0,003	0,005	

III.3.1.d Conclusions sur les synthèses « NiMoPVEO »

Le nickel a été introduit dans les solutions « Mo(P)VEO », qui présentent des HPA à base de molybdène et vanadium pour préparer des HPA trimétalliques (Mo, V, Ni) et les imprégner pour l'obtention de précurseurs catalytiques trimétalliques.

En solution, les caractérisations ont révélé que le nickel se trouvait toujours en contre-ion, soit des HPA de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ pour les solutions « NiMoPVEO », ou soit en contre-ion des entités molybdo-vanadates, identifiées par RMN, pour les solutions sans phosphore « NiMoVEO ». Lors de cette synthèse, il n'a pas été possible de préparer les précurseurs oxydes à forte teneur en vanadium, V/Mo = 1, le nickel n'y étant plus soluble.

Après imprégnation, les entités identifiées en solution ne sont pas conservées. La formation d'une phase hétéropolyanionique Anderson d'aluminium a été mise en évidence sur les solides préparés selon les deux voies de préparation quel que soit le rapport vanadium sur molybdène.

Enfin lors de la calcination, quelle que soit la teneur en vanadium, les entités hétéropolyanioniques, présentes après séchage, sont détruites. Des phases polymolybdate et polyvanadate relativement bien dispersées sont formées. Néanmoins les précurseurs calcinés ont révélé l'apparition d'une phase cristalline $NiMoO_4$. Le molybdène et le vanadium sont cependant présents à proximité l'un de l'autre dans une faible mesure, comme cela a été observé par ailleurs pour la synthèse « MoVEO ».

III.3.2 Influence du nickel sur la voie de synthèse « acide oxalique »

L'introduction du nickel a été étendue aux préparations des solutions d'imprégnation par la voie « acide oxalique ». Les solutions contenant le molybdène et le vanadium, en présence et absence du phosphore, ont d'abord été synthétisées selon le protocole décrit dans le chapitre II (*cf* §II.2.5.b.). Ces synthèses ont été réalisées aux trois rapports V/Mo ciblés : 1/11, 3/9 et 1. L'intérêt de cette préparation porte sur l'obtention de catalyseurs promus au nickel par la voie « acide oxalique », cette voie ayant permis, en l'absence de nickel d'obtenir une proximité à l'état oxyde entre le molybdène et le vanadium. De plus, cette voie présente à priori, pour intérêt l'obtention des précurseurs oxydes à forte teneur à vanadium, impossible à obtenir par la voie « eau oxygénée ».

III.3.2.a Les solutions d'imprégnation « NiMo(P)VAO »

Lors des préparations de solutions d'imprégnation de type « NiMo(P)VAO », la formation instantanée d'un précipité a été observée quel que soit le précurseur nickel utilisé ($Ni(NO_3)_2$, $Ni(OH)_2$ et $Ni(CO_3)_2(OH)_6$). Dès lors que le précurseur nickel est ajouté à une solution d'acide oxalique ou encore à des solutions de type « Mo(P)VAO », un précipité se forme. Cependant lors de la préparation de solutions d'imprégnation « Mo(P)VAO », nous n'observions pas de formation de précipité. Sur la Figure III.3-9, nous retrouvons le spectre du précipité, obtenu avec le nitrate de nickel. A titre comparatif, des spectres des solutions suivantes sont aussi reportés : l'acide oxalique seul, l'oxyde de molybdène en solution dans l'acide oxalique avec et sans phosphore, et l'oxyde de vanadium dissout dans un mélange acide phosphorique/acide oxalique.

Le spectre du précipité présente des raies principales correspondant à celles des solutions molybdène, avec ou sans phosphore, dans « l'acide oxalique ». A des nombres d'onde plus élevés, des raies pouvant correspondre à des complexes vanado-oxalate sont observées. Le complexe oxalate de nickel présente des raies principales suivantes en Raman : 920 cm^{-1}, 591cm^{-1}, 540 cm^{-1}, 353 cm^{-1}, 312 cm^{-1}, 289 cm^{-1} et 238 cm^{-1} [30]. Les raies signalées par un icône triangulaire correspondent donc à un oxalate de nickel. Ce complexe est donc formé et pourrait être à l'origine du précipité formé. Ce solide présentant une très faible solubilité dans l'eau ($3{,}9811\times10^{-8}$ g/L d'H_2O), l'introduction du nickel dans les synthèses « acide oxalique » n'a donc pas pu se faire via les méthodes conventionnelles

(imprégnation d'une solution des métaux) et une stratégie a donc été élaborée pour obtenir les précurseurs considérés.

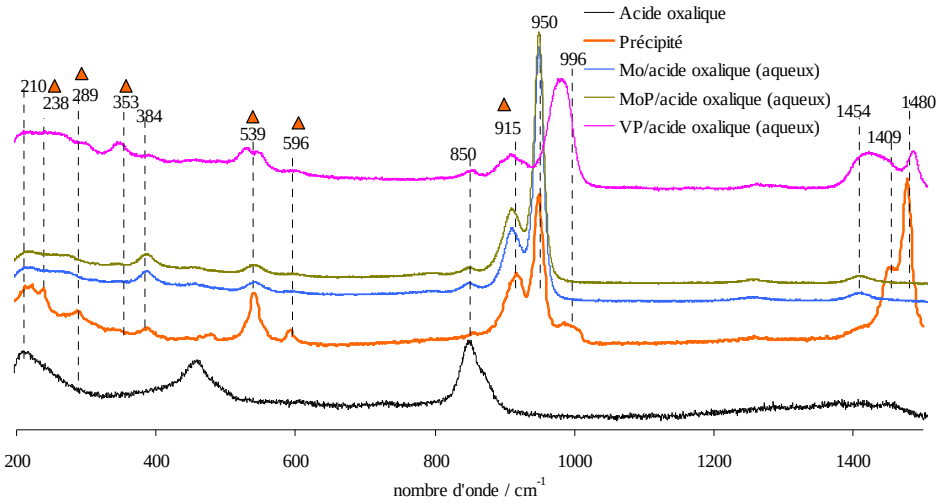


Figure III.3-9 : Spectres Raman du précipité et de solutions de références

III.3.2.b Les solides « NiMo(P)VAO » après séchage obtenus après une sulfuration intermédiaire des catalyseurs « Mo(P)VAO »

Afin de pallier les problèmes de formation instantanée de l'oxalate de nickel, un protocole de double imprégnation, issu de la littérature [31,32], a été choisi. Une solution de nitrate de nickel (Ni/Mo = 0,5) est imprégnée sur les catalyseurs «Mo(P)V-acide oxalique» sulfurés au préalable selon les conditions présentées dans le Chapitre II (*cf* §II.2.5.c.). L'étude sur la sulfuration des précurseurs oxydes sera reprise et présentée dans le Chapitre 4. Le solide imprégné est ensuite à nouveau laissé à maturé, puis séché et enfin calciné pour conduire à l'obtention du précurseur oxyde.

Les catalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie Raman après imprégnation du nickel, l'étape de séchage, et les spectres obtenus sont reportés sur la Figure III.3-10.

Pour les catalyseurs à faible teneur en métaux (V/Mo = 1/11 et 3/9), nous observons des raies intenses au bas nombre d'onde. La raie principale à 410 cm^{-1} avec un épaulement à 378 cm^{-1} correspond à la phase MoS_2 [33].Au rapport V/Mo=1, cette raie n'est cependant plus présente. Au contraire, une raie principale vers 880 cm^{-1} avec un épaulement apparaît à forte teneur en vanadium. Cette raie est même observée dès V/Mo = 3/9 pour les précurseurs oxydes «NiMoVAO».Cette raie, déjà identifiée sur les précurseurs oxydes non-promus, est attribuée à des entités vanadates [10]. Sur le précurseur oxyde « NiMoPVAO » à V/Mo = 1, apparaît une raie à 985 cm^{-1}, très intense et fine, qui correspond certainement à une phase cristalline.

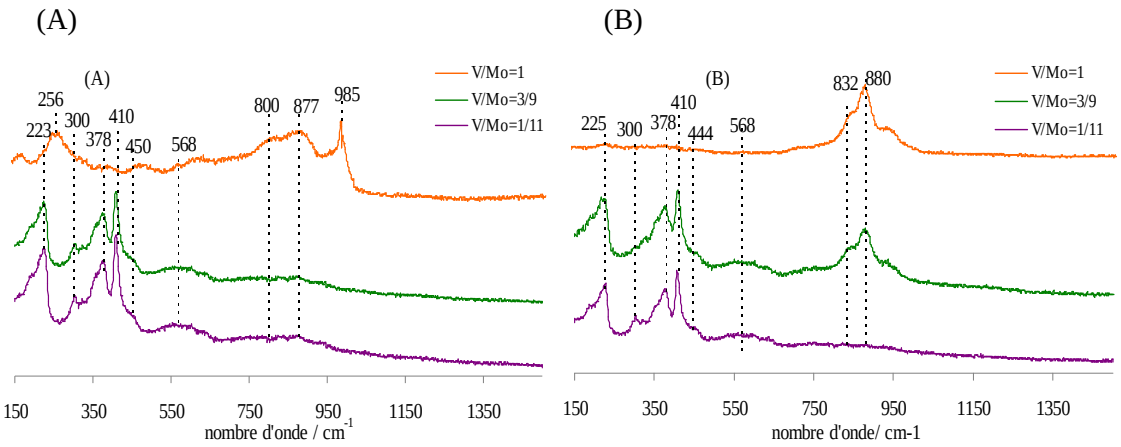


Figure III.3-10 : Spectres Raman des solides « NiMoPVAO » (A) et « NiMoVAO » (B) à V/Mo variable après séchage

La disparition d'une phase MoS_2 au rapport V/Mo = 1 pourrait être due à la forte teneur en vanadium présente sur les solides. Il est à noter que la bande intense à 1050 cm^{-1} caractéristique des espèces nitrates est absente de tous les spectres. Il semblerait que les espèces nitrates soient donc réduites [34]. Des travaux de la littérature montrent que la réduction catalytiques des NOx, plus particulièrement les nitrites, peut se faire en présence de polyoxometallates à base de vanadium [35]. Les deux espèces présentes ici et susceptibles de réduire des entités nitrates, dans notre cas, sont le vanadium sous forme de VO_2 (V^{IV+}) et le molybdène sous forme de MoS_2 (Mo^{IV+}).

III.3.2.c Les précurseurs oxydes « NiMo(P)VAO » après calcination

Les profils des échantillons « NiMo(P)VAO » analysés par microsonde de Castaing ont révélé une répartition relativement homogène sur les précurseurs oxydes à forte teneur en vanadium (V/Mo = 3/9 et 1) après calcination, comme nous pouvons le voir sur la Figure III.3-11.

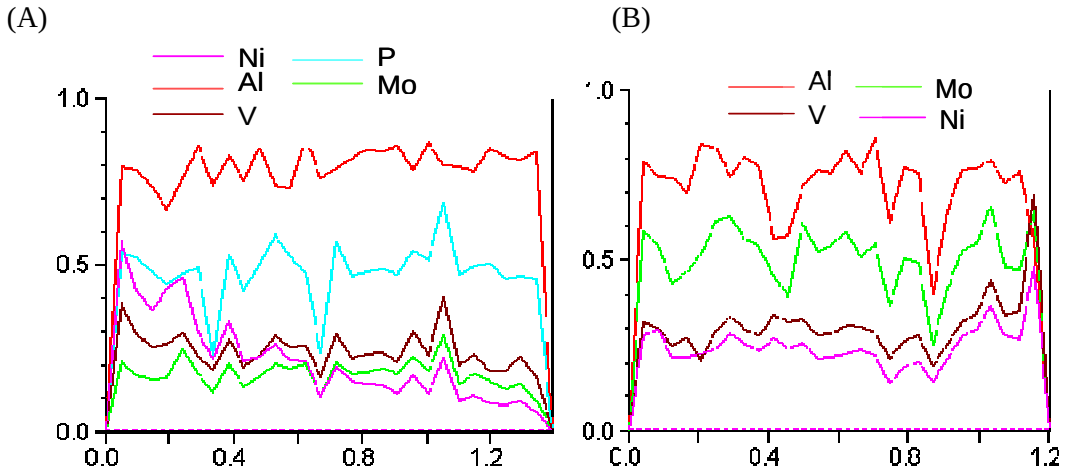


*Figure III.3-11 : Profil semi-quantitatif à pas fixe pour les précurseurs oxydes à V/Mo = 1 : « NiMo**P**VAO » (A) et « NiMoVAO » (B).*

Afin d'identifier la présence d'éventuelles phases cristallines, les catalyseurs après calcination ont également été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont reportés sur la Figure III.3-12.

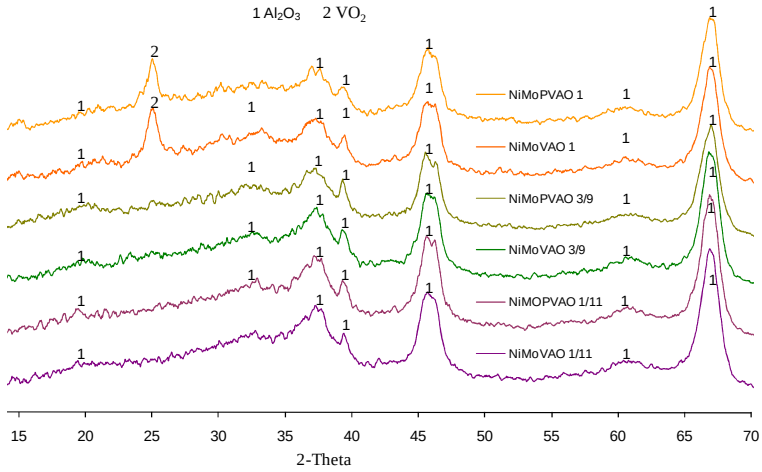


*Figure III.3-12 : Diffractogrammes correspondant aux catalyseurs « NiMo**P**VAO » et « NiMoVAO » aux rapports V/Mo = 1/11,3/9 et 1 après calcination.*

Pour les précurseurs oxydes aux rapports V/Mo = 1/11 et 3/9, aucune autre phase que celle du support Al_2O_3 n'a été identifiée. Dans le cas des oxydes à V/Mo=1, la DRX a également révélée la présence d'une phase de type VO_2.

L'évolution des espèces après calcination a été analysée par spectroscopie Raman et les spectres sont reportés sur la Figure III.3-13.

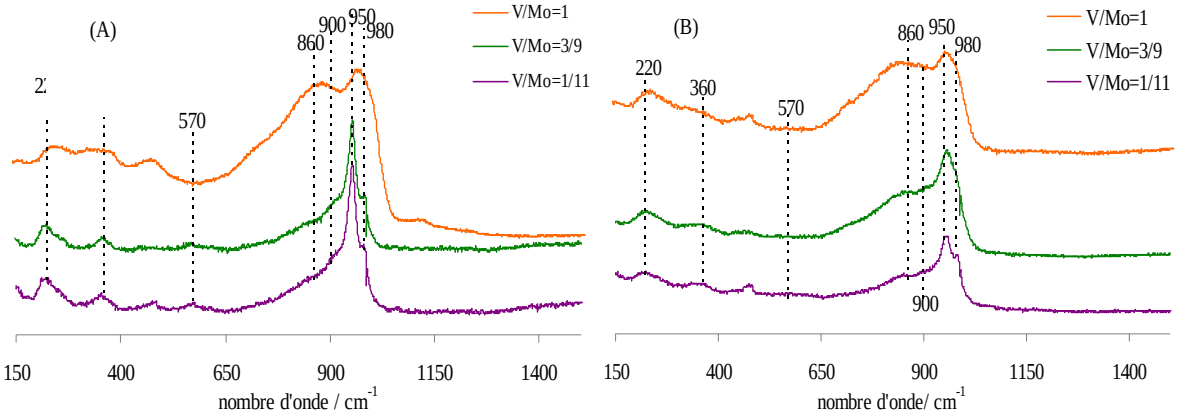


*Figure III.3-13 : Spectres Raman des catalyseurs promus « NiMo**P**VAO » (A) et « NiMoVAO » (B) à rapports V/Mo variables après calcination*

Après calcination, comme attendu, la phase MoS_2, encore présente après séchage (Figure III.3-10), est détruite et laisse place à une phase oxyde. Aux rapports V/Mo = 1/11 et 3/9 pour les solides « NiMoPVAO » (Figure III.3-10A), la raie principale à 950 cm^{-1} associée aux raies à bas nombre d'onde (570 cm^{-1} et 360 cm^{-1}) correspond à une phase polymolybdate. Ces mêmes raies sont également

observées pour les précurseurs oxydes « NiMoVAO » (Figure III.3-10B) mais néanmoins les raies sont plus larges avec un épaulement à 860 cm^{-1} correspondant à la présence d'entités vanadates [10].

A forte teneur en vanadium, des raies très larges et dissymétriques sont observées, avec ou sans phosphore. Ces raies, déjà identifiées sur les précurseurs oxydes non-promus, sont attribuées à des entités vanadates [10]. Une partie du vanadium se trouvant en surface pourrait se présenter sous forme d'une phase cristalline de type VO_2, mise en évidence par ailleurs en DRX (Figure III.2-1). Au regard des résultats obtenus lors de la caractérisation des précurseurs oxydes par spectroscopie Raman et en DRX, il semblerait que le rapport V/Mo = 3/9 constitue la limite acceptable pour obtenir une bonne dispersion des métaux à la surface des catalyseurs.

La détermination des espèces a été affinée à l'aide de la spectroscopie d'adsorption des rayons X. Ces analyses ont été réalisées au seuil K du molybdène et au seuil K du nickel. La transformée de Fourier des précurseurs oxydes « NiMo(P)VAO » au seuil K du molybdène est présentée sur la Figure III.3-14.

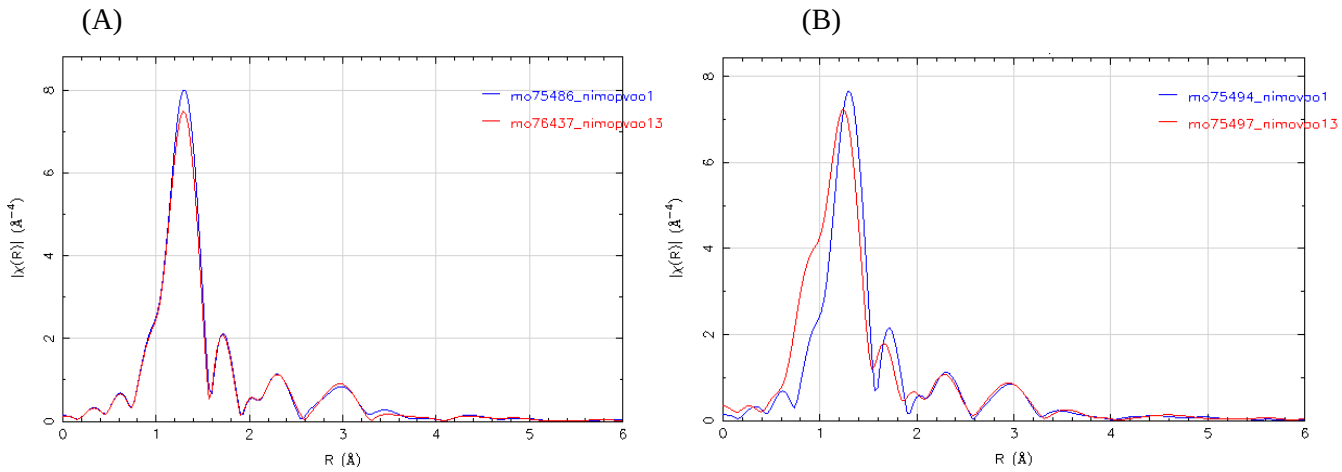


*Figure III.3-14 : Transformées de Fourier du signal EXAFS expérimental des précurseurs oxydes « NiMo**P**VAO » (A) et « NiMoVAO » (B) à V/Mo = 3/9 et 1 au seuil K du molybdène.*

Sur les spectres reportés sur la Figure III.3-14, les deux contributions majoritaires, observées à 0,130 nm et 0, 175 nm, correspondent à un atome de molybdène entouré d'atomes oxygène voisins dans les deux premières sphères de coordination. La troisième contribution, à 0,230 nm, pourrait être liée soit à la présence d'atomes de vanadium, soit à la présence d'atomes nickel dans la troisième sphère de coordination du molybdène.

Une contribution Mo-O à 0,175 nm a été mise en évidence lors de l'affinement du signal EXAFS réalisée à partir de données cristallographiques (§II.5.3.g.). Les distances déterminées sont identiques à celles des précurseurs oxydes non-promus (Tableau III.2-3 et Tableau III.2-5), excepté pour le catalyseur « NiMoVAO » au rapport V/Mo = 3/9. Aucune contribution de type Mo-O-Ni n'a été mise en évidence, mais une interaction Mo-V, déjà révélée sur les précurseurs oxydes « NiMo(P)VEO », a

été identifiée autour de 0,284 nm. Les distances et le nombre de voisins sont présentés dans le Tableau III.3-2.

Tableau III.3-2 : Affinement du signal EXAFS au seuil K du molybdène.

Précurseur oxyde	Rapport V/Mo		Mo-O	Mo-V	R-factor
NiMoPVAO	3/9	Distance R (nm)	0,175	0,284	0,001
		N de voisins	2,3 ± 0,5	0,3 ± 0,002	
		σ^2 (nm²)	0,003	0,005	
NiMoVAO	3/9	Distance R (nm)	0,172	0,283	0,001
		N de voisins	3,1 ± 0,5	0,4 ± 0,002	
		σ^2 (nm²)	0,004	0,005	
NiMoPVAO	1	Distance R (nm)	0,175	0,283	0,001
		N de voisins	2,4 ± 0,5	0,3 ± 0,003	
		σ^2 (nm²)	0,003	0,005	
NiMoVAO	1	Distance R (nm)	0,175	0,284	0,002
		N de voisins	2,5 ± 0,5	0,3 ± 0,002	
		σ^2 (nm²)	0,004	0,005	

Le nombre de voisins déterminé est également différent sur le « NiMoVAO » à V/Mo = 3/9 alors que les autres précurseurs oxydes ne semblent pas influencés par l'ajout du nickel car ces mêmes valeurs avaient aussi été reportées pour les précurseurs oxydes non-promus (Tableau III.2-3 et Tableau III.2-5). Il ne semble donc pas y avoir de compétition entre le nickel et le vanadium. Tout comme dans le cas des précurseurs oxydes non-promus, la présence du phosphore n'exerce pas non plus d'influence sur le nombre de voisins. Le facteur de Debye-Weller, σ^2, étant élevé, nous pouvons supposer la présence d'une phase très peu organisée. Le nombre de voisins, molybdène et vanadium, étant plus élevé pour le « NiMoVAO » à V/Mo = 3/9, suggère une amélioration de la dispersion. Cependant le facteur de Debye-Weller étant très faible, ces résultats sont à considérer avec prudence.

La caractérisation au seuil K du nickel a été réalisée dans le but de déterminer si le vanadium se trouvait en interaction avec le nickel dans l'état oxyde. Des travaux mettent en effet en évidence des phases sulfure de type NiVS, relativement stables, notamment dans le cadre de l'hydrocraquage. La transformée de Fourier des précurseurs oxydes « NiMo(P)VAO » au seuil K du nickel est présentée sur la Figure III.3-15.

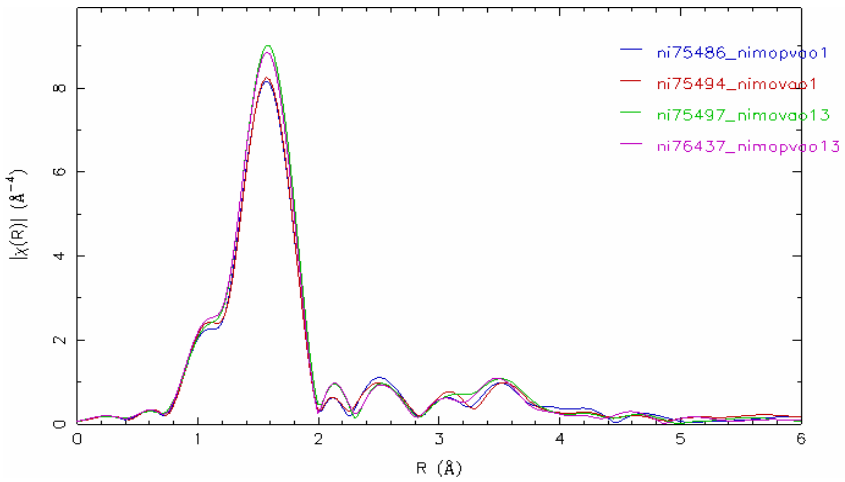


*Figure III.3-15 : Transformées de Fourier du signal EXAFS expérimental des précurseurs oxydes « NiMo**P**VAO » et « NiMoVAO » à V/Mo = 3/9 et 1 au seuil K du nickel.*

L'affinement de la transformée de Fourier (Tableau III.3-3), effectuée à l'aide de données cristallographiques, a révélé la présence de nickel sous forme oxyde. Cependant, à plus grandes distances, la résolution structurale s'est avérée impossible, ce qui n'a donc pas permis de savoir si le vanadium est présent dans le proche environnement du nickel.

Tableau III.3-3 : Affinement du signal EXAFS au seuil K du Ni

Précurseur oxyde	Rapport V/Mo		Ni-O	R
NiMoPVAO	3/9	Distance R (nm)	0,204	0,0003
		N de voisins	4,2 ± 0,5	
		σ² (nm²)	0,005	
NiMoVAO	3/9	Distance R (nm)	0,204	0,0004
		N de voisins	4,2 ± 0,5	
		σ² (nm²)	0,005	
NiMoPVAO	1	Distance R (nm)	0,203	0,0004
		N de voisins	3,6 ± 0,5	
		σ² (nm²)	0,004	
NiMoVAO	1	Distance R (nm)	0,204	0,0004
		N de voisins	3,6 ± 0,5	
		σ² (nm²)	0,004	

III.3.2.d Conclusions sur les synthèses « NiMo(P)VAO »

Après avoir mis en évidence l'intérêt de l'acide oxalique pour améliorer la dispersion des métaux et l'interaction entre le molybdène et le vanadium, les synthèses par cette voie ont été complétée en incorporant le nickel dans les solutions d'imprégnation. L'objectif était d'obtenir une dispersion améliorée des métaux nickel, vanadium, et molybdène afin d'obtenir de nouvelles phases actives trimétalliques.

Le nickel a d'abord été introduit dans des solutions d'imprégnation « Mo(P)VAO » préalablement préparées. Cependant la formation rapide d'un précipité nickelo-oxalate a été observée et il a donc été nécessaire de mettre en œuvre une seconde voie d'introduction du nickel. Cette seconde voie a consisté à imprégner une solution contenant le nickel sur les catalyseurs « Mo(P)VAO » préalablement sulfurés.

Après imprégnation et séchage, le molybdène reste présent dans une phase MoS_2 pour des teneurs en vanadium inférieures à 1, avec ou sans phosphore. Au rapport 1, la phase MoS_2 est réduite et des phases polymolybdates sont générées, mais des phases cristallines semblent détectées.

La calcination réalisée sur les précurseurs a ensuite engendré la transformation du MoS_2 résiduel en phases polymolybdates. En parallèle, des espèces polyvanadates bien dispersées ont aussi été mises en évidence. En plus de ces phases, sur les précurseurs calcinés au rapport V/Mo = 1, des entités vanadates, déjà observées sur les solides non-promus, ont été observées. Ces entités pourraient être VO_2.

La présence de vanadium dans le proche environnement du molybdène a enfin été identifiée sur les précurseurs oxydes promus, comme en l'absence de nickel. Enfin, le nickel ne semble pas ou peu interagir après imprégnation, séchage et calcination avec le vanadium.

III.3.3 Bilan sur les synthèses de précurseurs oxydes « NiMo(P)V »

Après avoir réalisées des synthèses d'HPA à base de molybdène et de vanadium dans un premier temps, l'objectif de la seconde partie de ce travail était l'incorporation du nickel dans la structure des hétéropolyanions ou bien en contre ions afin de générer une dispersion optimale des trois éléments pour l'obtention de nouvelles phases actives. Pour cela, nous nous sommes focalisés sur les l'incorporation de nickel dans les solutions d'imprégnation de type « Mo(P)VEO » ou « Mo(P)VAO » préalablement synthétisées et caractérisées.

Pour les voies « eau oxygénée », nous avons montré que le nickel se place en contre ion des HPA de Keggin substitué dans les solutions avec phosphore d'une part et en contre-ion des entités vanadomolybdéniques présentes dans les solutions sans phosphore d'autre part. La solution à forte teneur en vanadium (V/Mo=1) n'a cependant pas pu être préparée durant ce travail car la dissolution du nickel dans les solutions « Mo(P)VEO » à V/Mo = 1 s'est avérée difficile.

Après imprégnation, les espèces présentes en solution sont détruites et laissent place à une phase hétéropolyanionique de type Anderson d'aluminium ($AlMo_6$). La formation de cet HPA, également observée lors des synthèses de solides non-promus par la voie « eau oxygénée », est expliquée par extraction d'un aluminium du support.

Enfin, la calcination a engendré la formation de phases polymolybdates et polyvanadates bien dispersées que ce soit en présence ou en absence de phosphore. Ni, la présence de phosphore, ni celle du nickel ne semblent donc modifier la dispersion des métaux à l'état oxyde.

L'ajout de nickel pourrait cependant influencer l'interaction molybdène-vanadium, mise en évidence ici, mais qui n'avait pas pu être décelée en l'absence de nickel.

Les synthèses « acide oxalique » ont été réalisées selon un protocole de double imprégnation, via le catalyseur « Mo(P)VAO » préalablement sulfuré [31,32], car lors de l'introduction du nickel en solution, un précipité était observé. Après imprégnation et séchage, une phase MoS_2 a été mise en évidence pour les solides à faibles teneurs en vanadium. A plus forte teneur, le molybdène semble se présenter sous la forme de polymolybdates bien que l'apparition de phases cristallines et d'entités vanadates perturbe notre interprétation.

Après calcination, pour des rapports V/Mo inférieurs à 1, la phase MoS_2 résiduelle est détruite et des phases polyvanadates et polymolybdates présentant une bonne dispersion ont été observées. A plus forte teneur en vanadium (V/Mo=1), les entités vanadates préalablement observées sur le solide séché sont conservées et pourraient être de type VO_2.

Nous pouvons, à partir des méthodes de synthèses choisies, préparer des solides bien dispersés en molybdène, vanadium et nickel, par des rapports V/Mo = 1/11 et 3/9 avec un rapport Ni/Mo fixé à 0,5. Lorsque le rapport V/Mo atteint 1, ces solides sont moins bien dispersés et une phase cristalline telle que VO_2 est même mise en évidence après calcination. Cependant, même si les solutions initiales n'ont pas recélé la formation d'espèces hétéropolyanoniques, une interaction entre le molybdène et le vanadium a été révélée quel que soit le type de préparation.

III.4 Conclusions

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est d'étudier le rôle du vanadium sur les catalyseurs d'hydrotraitement des résidus. Pour cela, la stratégie mise en place consiste à introduire le vanadium sur le catalyseur via des structures à base d'hétéropolyanions qui sont connues pour favoriser le dispersion des métaux et pour permettre une meilleure synergie entre les métaux qui constituent ensuite la phase active. Ce chapitre a été consacré à l'élaboration de précurseurs oxydes à base de molybdène et vanadium dans un premier temps, puis le nickel a été introduit dans les systèmes afin de favoriser les performances HDS.

Ce chapitre comprend trois parties ; la première s'intéresse aux HPA de Keggin substitués, $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$, obtenus en présence de phosphore. Cette synthèse a été réalisée dans l'eau oxygénée selon un protocole tiré de la littérature et selon un deuxième protocole développé dans le cadre de cette thèse. Une autre synthèse a été réalisée en présence d'acide oxalique, connu pour ses propriétés complexantes, de manière à faciliter la solubilisation des oxydes a été utilisé.

L'HPA de Keggin substitué a été obtenu uniquement en présence d'eau oxygénée, la stabilité des complexes oxaliques empêchant probablement la formation de l'HPA dans l'acide oxalique. Cependant les HPA de Keggin substitués ne sont pas stables après imprégnation. A cela plusieurs motifs ont été avancés dont l'acidité des solutions d'imprégnation qui conduisent à la formation de l'HPA Anderson d'aluminium plus stable. D'autre part, il ressort que seul l'HPA de Keggin faiblement substitué (V/Mo=1/11) est conservé, ce qui démontrerait une plus grande stabilité de cet HPA par rapport aux autres HPA plus fortement substitués. Ces derniers semblent susceptibles de se dégrader en HPA de Keggin lacunaires.

A l'état oxyde, les entités molybdène et vanadium ne présentent pas de bonne dispersion, des phases cristallines sont également présentes sur les précurseurs oxydes à forte teneur en vanadium (V/Mo = 1). Néanmoins la proximité du vanadium au molybdène a pu être mise en évidence.

La deuxième partie de cette étude a été consacrée à l'élaboration d'autres voies de synthèse permettant d'obtenir des HPA mettant en jeu le molybdène et le vanadium mais sans phosphore cette fois-ci. Un HPA de Lindqvist, $VMo_5O_{19}^{3-}$, a été synthétisé à partir d'un protocole tiré de la littérature. Cependant cet HPA n'a pas été conservé après imprégnation même si une phase oxyde (polymolybdate et polyvanadate) bien dispersée a été caractérisée.

La dissolution de MoO_3 et de V_2O_5, sans présence de phosphore, avec l'eau oxygénée et l'acide oxalique comme solvants, n'a pas conduit à la formation la formation d'HPA en solution. Après imprégnation, des HPA Anderson d'aluminium ont à nouveau été mis en évidence. Sur la phase oxyde une forte hétérogénéité a été observée avec la présence des phases polymolybdates et polyvanadates

ainsi que des phases cristallines aux rapports V/Mo élevés. L'interaction molybdène-vanadium a également à nouveau été mise en évidence ici.

Enfin la troisième partie de ce chapitre portait sur l'introduction du nickel dans les solutions préalablement étudiées « Mo(P)VAO » ou « Mo(P)VEO ». Dans l'eau oxygénée, les HPA de Keggin substitués sont conservés et le nickel se place en contre-ion de ces derniers. Leur imprégnation conduit à la destruction des HPA et à la formation d'entité d'Anderson $AlMo_6$, puis à la formation d'espèces polymolybdates toutefois bien dispersées.

En présence d'acide oxalique un précipité d'oxalate de nickel s'est formé. Pour cette voie de préparation, le nickel a donc été introduit en post imprégnation d'un catalyseur sulfuré « Mo(P)VAO ». Après imprégnation et sur la phase oxyde, un mélange d'espèces polymolybdate et polyvanadate a été observée. A forte teneur en vanadium (V/Mo = 1), une phase cristalline est également observée. La dispersion des entités molybdène et vanadium à l'état oxyde semble donc se dégrader à teneur croissante en vanadium, tout comme pour les précurseurs oxydes sans nickel.

Pour l'ensemble des préparations réalisées, avec et sans nickel, l'obtention de précurseurs bien dispersés, au moins pour des rapports V/Mo inférieurs à 1, et la proximité du molybdène et du vanadium dans certains cas permet d'espérer une synergie des métaux molybdène et vanadium dans le catalyseur.

Le Tableau III.4-1 résume les principales conclusions issues des techniques pour la caractérisation des espèces en solution et leurs évolutions à l'état oxyde. Ces données seront une base pour le suivi de la sulfuration.

Tableau III.4-1 : Bilan sur la caractérisation physico-chimique des différentes espèces formées à chaque étape de préparation des précurseurs oxydes.

Précurseur	Rapport V/Mo	Solutions d'imprégnation	Après séchage	Après calcination
MoPVEO Odyakov	1/11 et 3/9	Mélange d'HPA de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ à V/Mo > 1/11.	HPA $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ à V/Mo = 1/11. Keggin lacunaires à V/Mo = 3/9.	Polymolybdate/ polyvanadate.
MoPVEO	1/11, 3/9 et 1	Mélange d'HPA de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ à V/Mo > 1/11.	HPA $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$ détruit. Entités $AlMo_6$.	Polymolybdate/ polyvanadate. Phases cristallines $AlVMoO_7$ à V/Mo supérieur.
MoPVAO	1/11, 3/9 et 1	Complexe molybdo oxalate et vanadyles oxalate avec V^{5+}.	Entités vanadates et $AlMo_6$.	Polymolybdate/ polyvanadate. Phases cristallines

				$AlVMoO_7$ et $Al_2(MoO_4)_3$ à V/Mo supérieur. **Interaction Mo-V à V/Mo = 3/9 et 1.**
MoV Lindqvist	1/11, 3/9 et 1	HPA de Lindqvist $VMo_5O_{19}^{3-}$ préservé.	HPA Lindqvist détruit. $AlMo_6$.formé.	Polymolybdate/ polyvanadate.
MoVEO	1/11, 3/9 et 1	Mélange d'entités vanadomolybdéniques et d'entités VO_2^+ (majoritaire).	Entités $AlMo_6$.	Polymolybdate/ polyvanadate. Phases $AlVMoO_7$ et $Al_2(MoO_4)_3$ à V/Mo supérieur. **Interaction Mo-V à V/Mo = 1**
MoVAO	1/11, 3/9 et 1	Complexe molybdo oxalate et vanadyles oxalate avec V^{5+}.	Entités vanadates et $AlMo_6$.	Polymolybdate/ polyvanadate. Phases cristallines $AlVMoO_7$ et $Al_2(MoO_4)_3$ à V/Mo supérieur. **Interaction Mo-V à V/Mo = 3/9**
NiMoPVEO	1/11 et 3/9	Ni^{2+} en contre ion d'HPA Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$	Entités $AlMo_6$.	Polymolybdate/ polyvanadate.
NiMoVEO	1/11 et 3/9	Ni^{2+} en contre-ion des entités « Mo-V ». Faible présence de VO_2^+.	Entités $AlMo_6$.	Phases polymolybdate/ polyvanadate.
NiMoPVAO	1/11, 3/9 et 1	-	Entités vanadates à V/ Mo supérieurs.	Polymolybdate/ polyvanadate. Phase cristalline VO_2 à V/Mo = 1.
NiMoVAO	1/11, 3/9 et 1	-	Entités vanadates à V/ Mo supérieurs.	Polymolybdate/ polyvanadate. Phase cristalline VO_2 à V/Mo = 1.

III.5 Références bibliographiques

[1] Martin C., Thèse de Doctorat, (2003) Université de Lille 1

[2] Harlé V., Martin C., Payen. E., Lamonier C., Blanchard P., Brevet N°. EP 2007-290854

[3] Himeno S., Saito A., Inorg. Chimi. Acta, 171 (2000) 135.

[4] Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I., Kinet. Katal., 36 (1995) 795

[5] Mestl G. et al, Appl. Catal.A : Gen., 210 (2001) 13

[6] Argyle M.D., Chen K., Resini C., Krebs C., Bell A.T., Iglesias E., J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 2345

[7] Knobl S., Zenkovets G.A.,Kryukova G.N., Maksimovskaya R.I., Larina T.V., Vasenin N.T., Anufrienko V.F., Niemeyer D., Schlögl R., Phys. Chem. Chem. Phys., 5 (2003) 534

[8] Himeno S., Osakai T., Saito A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991) 21

[9] Pettersson L., Andersson I., Selling A., Grate J.H., Inorg Chem., 33 (1994) 982

[10] Le Coustumer L.R., Taouk B., Le Meur M., Payen E., Guelton M., Grimblot J., J Phys. Chem., 92 (1988) 1230

[11] Kasztelan S., GrimblotJ., Bonnelle J.P., Payen E., Touhouat H., Jacquin Y., Appl. Catal., 7 (1983) 112

[12] Le Bihan L., Blanchard P., Fournier M., Grimblot J., Payen E., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (1998) 937

[13] Vakros J., Bourikas K., Kordulis C., Lycourghiotis A., J. Phys Chem., 107 (2003) 1804

[14] Khatib S.J., Guil-López R., Peña M.A., Fierro J.L.G., Bañares M.A., Catal. Tod., 118 (2006) 353

[15] Dieterle M., PhD, Technischen Universität Berlin, (2001)

[16] Ballhausen J., Grey B.H., Inorg. Chem, 1 (1962) 111

[17] David L., Craciun C., Rusu M., Cozar O., Ilea P., Rusu D., Polyhedron, 19 (2000) 1917

[18] Neesha S., Desai M. N., Menon S. K., Arawal Y. K., Talanta, 38 (1991) 649

[19] Hoshi S., Konuma K., Sugawara K., Uto M., Akatsuka K., Talanta, 44 (1997) 1473

[20] Skrzypczak-Bonduelle A., Thèse de Doctorat, Paris VI, (2005)

[21] Spinolacosta A. C., Teixeira L.S.G., Jaeger H.V., Ferreira S.L.C., Mikrochim. Acta, 130 (1998) 41

[22] Himeno S., Saito A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (2001) 21.

[23] Buckley R.I., Clark R.J.H., Coord. Chem. Rev., 65 (1985) 167

[24] Campbell N.J., Dengel A.C., Griffith W.P., Polyhedron, 8 (1989) 1379

[25] Arab M., Bougeard D., Aubry J.M., Marko J., Paul J.F., Payen E., J. Raman Spectrosc., 33 (2002) 390

[26] Maksimovskaya R.I., Chumachenko N.N., Polyhedron, 6 (1987) 1813

[27] Ben Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bertoncini F., Bonduelle A., C. R. Chimie 12 (2009) 692

[28] Ben Tayeb K., Lamonier C., Fournier M., Payen E., Bertoncini F., Bonduelle A., Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 53 (2009) 9

[29] Plazenet G., Thèse de Doctorat, (2001), Université de Lille 1.

[30] Bickley R.I., Edwards H.G.M., Rose S.J., J. Mol. Struct., 243 (1991) 341

[31] Okamoto Y., Ishihara S., Kawano M., Satoh M.; Kubota T., J. Catal., 217 (2003) 12

[32] Roukoss C., Laurenti D., Devers E., Marchand K., Massin L., Vrinat M., C.R. Chimie, 12 (2009) 683

[33] Payen E., Kasztelan S., Houssenbay S., Szymanski R., J. Phys. Chem., 93 (1989) 6501

[34] Pradeau D., Hamon M., Talanta, 36 (1989) 383

[35] Keita B., Mbomekalle I.-M., Nadjo L., de Oliveira P., Ranjbari A., Contant R., C.R. Chimie, 8 (2005) 1057

CHAPITRE IV :

LA PHASE ACTIVE A BASE DE MOLYBDENE, VANADIUM ET NICKEL

IV LA PHASE ACTIVE A BASE DE MOLYBDENE, VANADIUM ET NICKEL

IV.1 Introduction 173

IV.2 Diffraction des rayons X 174

IV.2.1 La phase sulfure « Mo(P)V » 174

IV.2.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 175

IV.2.3 Conclusion de l'étude DRX 176

IV.3 Réduction en température programmée (TPR) 177

IV.3.1 La phase sulfure « Mo(P)V » 177

IV.3.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 179

IV.3.3 Conclusions 180

IV.4 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 181

IV.4.1 La phase « Mo(P)V » 181

IV.4.1.a Taux de sulfuration global : comparaison analyse XPS et analyse élémentaire 181

IV.4.1.b Degré d'oxydation et environnements de Mo et du V 182

IV.4.1.b.i Le molybdène 182

IV.4.1.b.ii Le vanadium 182

IV.4.1.c Analyses quantitatives de surface 183

IV.4.1.c.i Rapport atomiques de surface : influence du vanadium 183

IV.4.1.c.ii Décompositions des spectres XPS du molybdène 185

IV.4.1.c.iii Décompositions des spectres XPS du vanadium 186

IV.4.2 La phase « NiMo(P)V » 187

IV.4.2.a Taux de sulfuration global : Comparaison analyse XPS et analyse élémentaire 187

IV.4.2.b Degré d'oxydation et environnement de Mo, V et Ni 188

IV.4.2.c Analyses quantitatives de surface 189

IV.4.2.c.i Rapports atomiques de surface : influence du vanadium 189

IV.4.2.c.ii Décompositions des spectres XPS du molybdène 191

IV.4.2.c.iii Décompositions des spectres XPS du vanadium 191

IV.4.2.c.iv Décompositions des spectres XPS du nickel 192

IV.4.3 Conclusions 193

IV.5 Microscopie électronique en transmission (MET) - EDX (Energy dispersive X-ray analysis) 194

IV.5.1 La phase sulfure « Mo(P)V 194

IV.5.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 196

IV.5.2.a Estimation du taux de recouvrement de MoS_2 à partir d'un modèle de feuillet et de données MET et XPS 197

IV.5.3 Conclusions 200

IV.6 Spectroscopie d'adsorption des rayons X (SAX) 200
IV.6.1 La phase sulfure « Mo(P)V » 201
IV.6.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 204
IV.6.3 Conclusions 208
IV.7 Adsorption du CO suivie par spectroscopie Infrarouge 208
IV.7.1 La phase sulfure « Mo(P)V » 209
IV.7.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 210
IV.7.3 Conclusions 211
IV.8 Évaluation des propriétés acides en isomérisation du cyclohexane 212
IV.8.1 La phase sulfure « Mo(P)V 212
IV.8.2 La phase sulfure « NiMo(P)V » 214
IV.8.3 Conclusion 215
IV.9 Bilan de la nature des phases sulfures « Mo(P)V » et « NiMo(P)V » 216
IV.10 Influence du précurseur séché « Mo(P)V » sur la sulfuration 218
IV.10.1 Diffraction des rayons X (DRX) 218
IV.10.2 Réduction en température programmée (TPR) 219
IV.10.3 Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X 220
IV.10.3.a Degré d'oxydation et environnement du Mo et V 220
IV.10.3.b Analyses quantitatives de surface 221
IV.10.3.b.i Rapports atomiques de surface : influence du vanadium 221
IV.10.3.b.ii Compositions des spectres XPS du Mo et V 221
IV.10.4 Microscopie électronique en transmission (MET) 223
IV.10.5 Spectroscopie d'adsorption des rayons X (SAX) 224
IV.10.6 Évaluation des propriétés acides 226
IV.10.7 Bilan de la caractérisation de la phase active obtenue à partir de solides séchés 227
IV.11 Conclusions 229
IV.12 Références bibliographiques 231

IV.1 Introduction

Les catalyseurs d'hydrotraitement de résidus sont généralement constitués de sulfure de molybdène promus par le nickel plutôt que par le cobalt. Ce choix est, en fait, lié aux propriétés catalytiques désirées : l'hydrodémétallation et/ou l'hydrogénation, cette dernière permettant au catalyseur d'être ainsi plus résistant au dépôt de coke et à la désactivation. Le Chapitre III a été consacré à la synthèse des précurseurs oxydes associant le molybdène et le vanadium, d'une part, et associant le nickel, le molybdène et le vanadium, d'autre part. Les caractérisations réalisées sur les précurseurs oxydes ont mis en évidence des phases polymolybdate et polyvanadate bien dispersées pour les rapports V/Mo inférieurs à 1 alors que pour les rapports V/Mo supérieurs, des phases cristallines ont été identifiées. De plus, une proximité du vanadium au molybdène a été mise en évidence à l'état oxyde, plus particulièrement pour les catalyseurs préparés par la voie « eau oxygénée ». Cette proximité pourrait conduire à une éventuelle interaction molybdène-vanadium après activation.

Dans le chapitre IV, nous aborderons l'activation des précurseurs oxydes et donc la nature et la quantité de phases sulfures présentes à la surface des catalyseurs. Deux paramètres seront particulièrement suivis dans cette partie. Le premier est la dispersion de la phase active. Plus particulièrement le comportement des entités cristallines (présentes à l'état oxyde) sera examiné lors de la sulfuration. Le deuxième paramètre est l'éventuelle interaction entre le molybdène et le vanadium qui pourrait être à la base de la formation d'une nouvelle phase mixte par analogie avec les systèmes conventionnels « NiMo » ou « CoMo ». Notre objectif est d'identifier au mieux l'environnement du vanadium en présence du sulfure de molybdène d'une part et en présence du sulfure de molybdène promu par le nickel d'autre part.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la caractérisation de la phase active des catalyseurs non-promus de type « Mo(P)V ». La caractérisation de la phase active des catalyseurs promus de type « NiMo(P)V » sera présentée dans un deuxième temps. Enfin, la genèse des phases actives sur des solides sulfurés, sans calcination intermédiaire, sera rapportée. Ces échantillons permettront de comparer l'influence, sur la phase active, de l'étape de séchage ou de calcination des solides. Tous les catalyseurs préparés pour cette étude ont été sulfurés à 350°C sous un flux gazeux de 15 % mol. de H_2S dans H_2 (§II.2.2.). Il est à noter que pour des raisons de sensibilité des techniques utilisées, les caractérisations de la phase active ont été réalisées sur les catalyseurs présentant les plus fortes teneurs en vanadium (V/Mo = 3/9 et 1). Ce sont, de plus, ceux qui sont susceptibles d'avoir de l'influence sur la nature de la phase MoS_2. En revanche, les propriétés acides ont été évaluées sur l'ensemble des catalyseurs.

De manière à caractériser au mieux les échantillons choisis pour cette étude, de nombreuses techniques ont été mises à contribution, notamment la diffraction par rayons X (DRX), la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) et la réduction en température programmée (TPR) qui permettent la caractérisation structurale. L'environnement local est également étudié par les techniques spectroscopiques des photoélectrons induits par rayons X (XPS) et d'adsorption des rayons X (SAX). L'EXAFS permet de plus, comme la microscopie électronique par transmission (MET) d'estimer une taille des particules moyenne de MoS_2. L'isomérisation du cyclohexane permet d'évaluer l'acidité des catalyseurs.

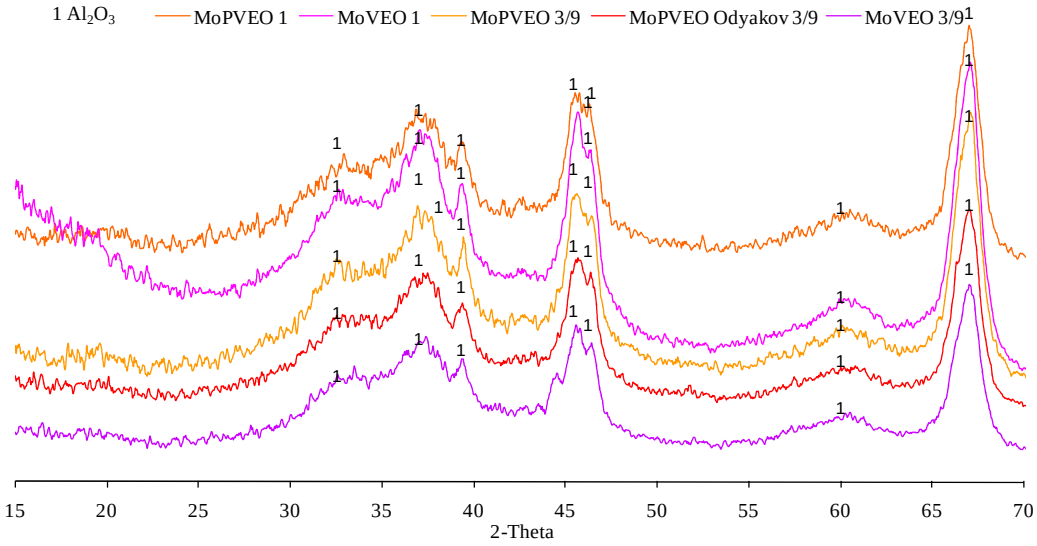
IV.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X des catalyseurs « Mo(P)V » et « NiMo(P)V » à V/Mo = 3/9 et 1 a été réalisée afin d'identifier d'éventuelles cristallines. Pour rappel, la DRX avait mis en évidence, à l'état oxyde, des phases cristallines de type $Al_2(MoO_4)_3$ et $AlVMoO_7$ sur les solides « Mo(P)V » et une phase cristalline de type VO_2 sur les solides « NiMo(P)VAO ». Pour l'étude de la phase active, les catalyseurs sont préalablement sulfurés à 350°C pendant deux heures selon le protocole de sulfuration décrit dans le Chapitre II (§II.4.).

IV.2.1 La phase sulfure « Mo(P)V »

Les diffractogrammes des catalyseurs « Mo(P)V » sont reportés sur la Figure IV.2-1.

(A)



(B)

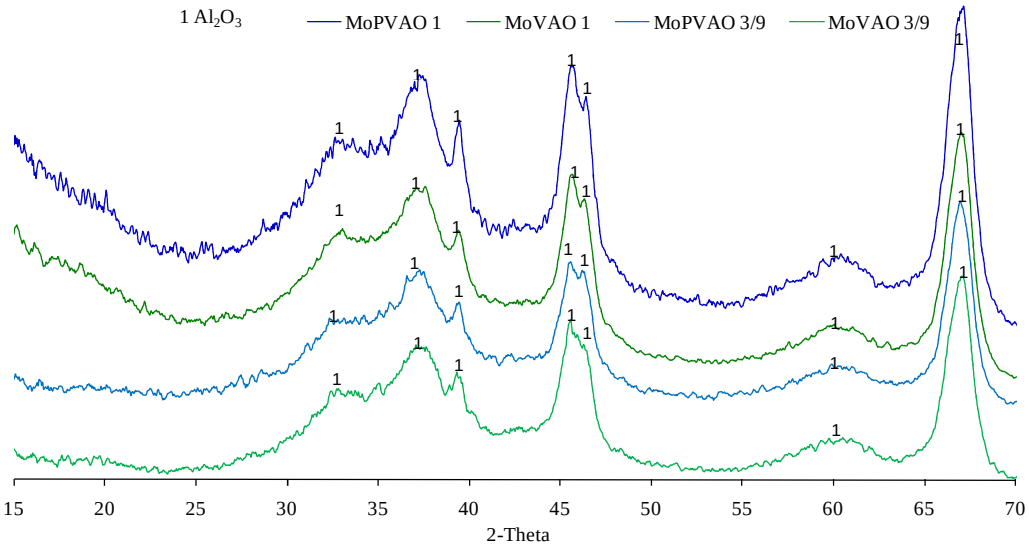


Figure IV.2-1 : Diffractogrammes correspondant aux catalyseurs « eau-oxygénée » (A) et « acide oxalique » (B) aux rapports V/Mo = 3/9 et 1 après sulfuration.

Après sulfuration aucune phase cristalline autre que celle du support alumine n'a été décelée par diffraction des rayons X, pour les catalyseurs « Mo(P)VEO » (Figure IV.2-1A), « Mo(P)VAO » (Figure IV.2-1B) ou encore le catalyseur « MoPVEO-Odyakov » (Figure IV.2-1A) préparé selon un protocole issu de la littérature [1].

Les phases cristallines mises en évidence à l'état oxyde semblent avoir été sulfurés, suggérant une bonne dispersion de la phase active. Cependant, la sensibilité de la DRX n'est peut-être pas suffisante pour exclure la présence de phases cristallines en quantité faible.

IV.2.2 La phase sulfure « NiMo(P)V »

L'analyse par diffraction des rayons X a aussi été réalisée pour les catalyseurs trimétalliques « NiMo(P)V ». Les diffractogrammes sont reportés sur la Figure IV.2-2A pour les catalyseurs « NiMo(P)VEO » et sur la Figure IV.2-2B pour les catalyseurs « NiMo(P)VAO ».

Pour les catalyseurs « NiMo(P)VEO » et « NiMo(P)VAO » à V/Mo = 3/9, la diffraction des rayons X ne révèle pas de phase cristalline, outre celle du support.

Au rapport V/Mo = 1 pour les catalyseurs « NiMo(P)VAO (Figure IV.2-2B), une phase cristalline de type VO_2 a été identifiée. Cette phase avait déjà été observée en DRX sur les précurseurs oxydes à la même teneur (Chapitre III Figure III.3-12). Il semblerait donc que ce soit une phase réfractaire à la sulfuration.

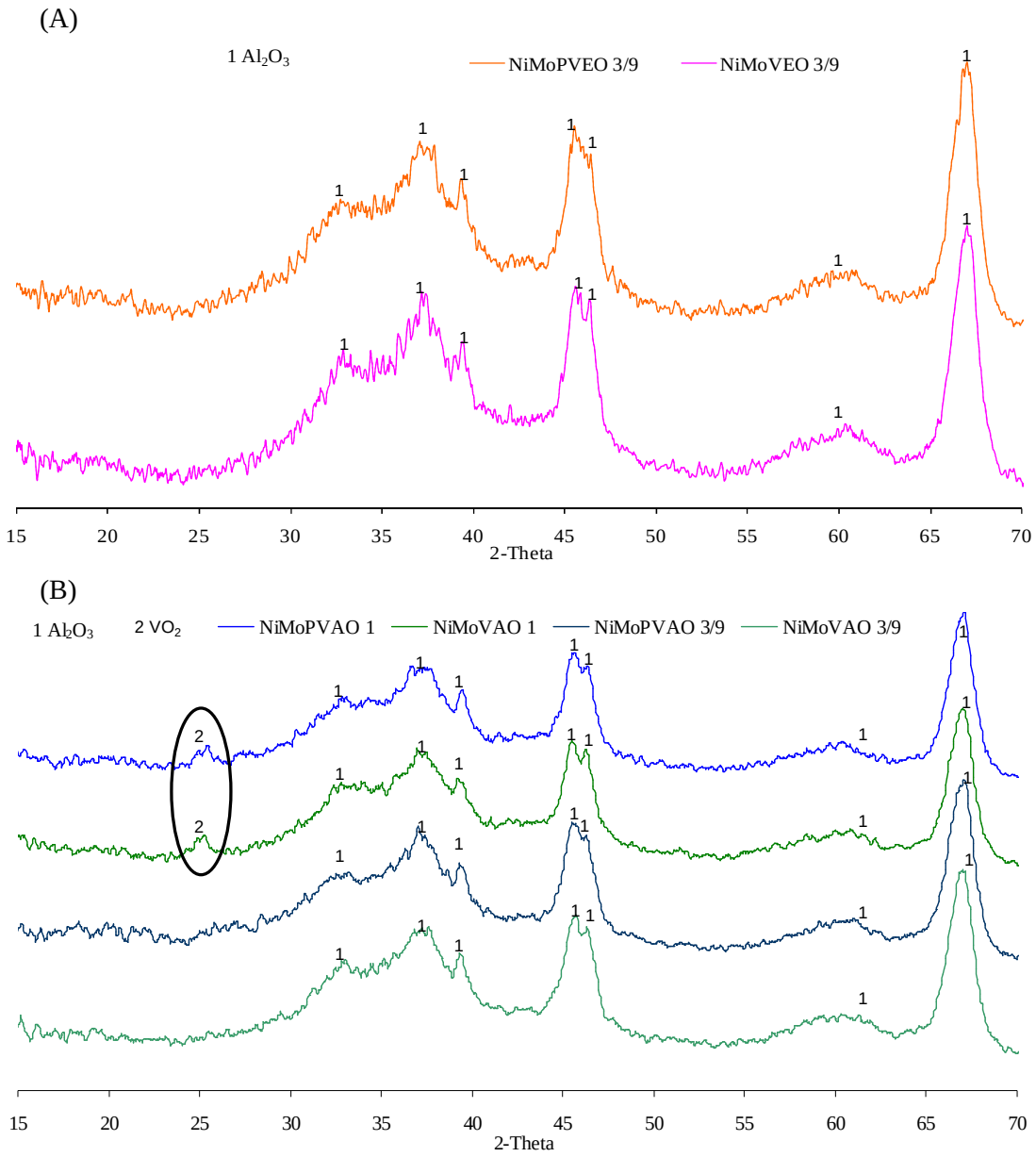


*Figure IV.2-2 : Diffractogrammes correspondant aux catalyseurs « NiMo(**P**)VEO » (A) et « NiMo(**P**)VAO » (B) aux rapports V/Mo = 3/9 et 1 après sulfuration.*

IV.2.3 Conclusion de l'étude DRX

La DRX réalisée sur les catalyseurs Mo(P)V n'a révélée aucune phase cristalline autre que celles du support, ce qui suggère une bonne dispersion de la phase active. Pour les catalyseurs « NiMo(P)V », une bonne dispersion de la phase active peut également être suggérée, à faible teneur en vanadium alors qu'à plus forte teneur en vanadium, on note la présence d'une phase oxyde VO_2 directement liée à une mauvaise dispersion du précurseur avant sulfuration.

IV.3 Réduction en température programmée (TPR)

Les catalyseurs « Mo(P)V » et « NiMo(P)V » à V/Mo = 3/9 et 1 ont ensuite été caractérisés par réduction en température programmée (TPR) afin d'obtenir des informations sur la réductibilité de la phase sulfure, notamment celle à base de vanadium. En effet, la réductibilité des différentes espèces formées à la sulfuration est directement liée à la nature des éléments présents et à leur dispersion. La méthodologie de caractérisation est également décrite au Chapitre II (II.5.2.d.). Après analyse, nous obtenons des courbes de l'évolution de la quantité d'H_2S produite en fonction de la température.

IV.3.1 La phase sulfure « Mo(P)V »

Le profil d'H_2S généré lors de la TPR des catalyseurs « Mo(P)VEO » et « Mo(P)VAO » est reporté sur la Figure IV.3-1A et B respectivement. Un agrandissement de la zone 250-700°C est également reporté sur cette figure. La production d'H_2S est normalisée à la quantité de H_2 consommée ainsi qu'à la masse de catalyseur engagé.

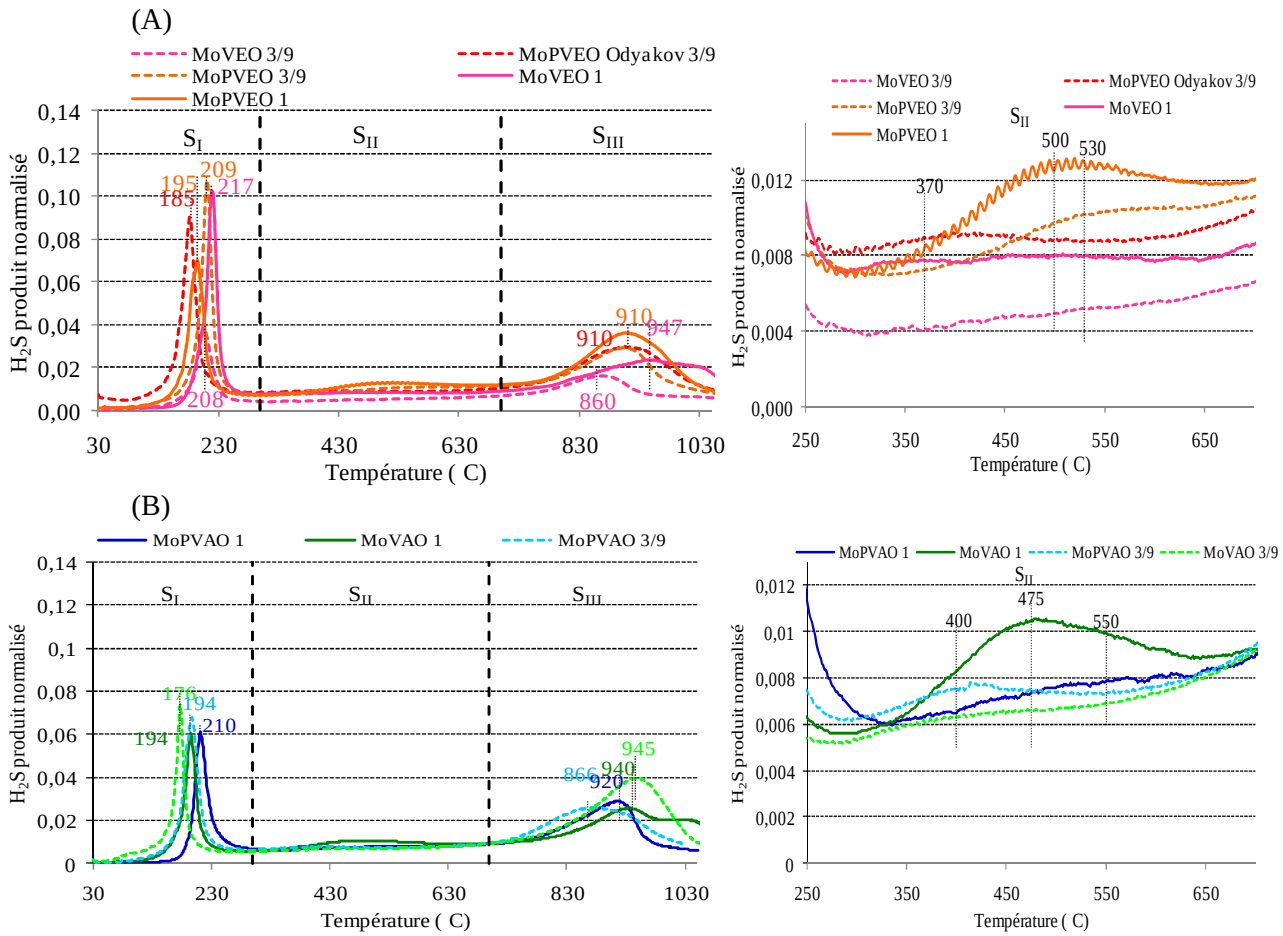


*Figure IV.3-1 : Profils TPR des catalyseurs « Mo(**P**)VEO » (A) et « Mo(**P**)VAO » (B) à V/Mo = 3/9 et 1, avec un agrandissement de la zone 250-700°C pour les deux familles de catalyseurs.*

Sur les Figure IV.3-1A et B, nous observons sensiblement les mêmes profils de production d'H_2S pour les deux familles de catalyseurs. Le profil de production d'H_2S peut se découper selon trois domaines de température : S_I, entre 30 et 250°C, S_{II}, entre 300 et 700°C (*cf* agrandissement sur la Figure IV.3-1) et S_{III} entre 700 et 1000°C. Ces profils sont en accord avec des travaux de la littérature [2,3] sur des catalyseurs supportés « Mo/Al_2O_3 ».

Le pic à basse température (~200°C) est attribué à la réduction des atomes de soufre localisés sur les bords des feuillets de MoS_2 saturés en soufre. Il est une signature de la capacité du sulfure à créer des sites lacunaires en surface. Sur les profils TPR des catalyseurs « Mo(P)VAO » (Figure IV.3-1B), nous observons que la température correspondant au premier pic se déplace vers des températures plus élevés quand la teneur en vanadium augmente. Il semblerait donc que l'augmentation de la teneur en vanadium rende la réduction du MoS_2 plus difficile.

Les différences d'intensité du premier pic d'H_2S observés sur les catalyseurs peuvent être attribuées à la réduction des groupements S_2^{2-}, physisorbés à la surface des solides saturés en soufre lors de la sulfuration ou liés au sulfure de molybdène amorphe, comme l'ont montré Afanasiev et al. [4] ne suffit pas à désorber tout le soufre adsorbé sur le catalyseur,

Dans les domaines S_{II} et S_{III}, nous observons des signaux moins intenses autour de 500°C et 900°C respectivement. Ces signaux sont attribués à la réduction de phases sulfures de molybdène avec pour S_{II} et S_{III} respectivement le début de réduction du cœur des feuillets et la réduction des atomes de soufre plus fortement liés, localisées sur les coins mais aussi sur le plan basal, en accord avec les travaux combinés de réduction et de modélisation de Wambeke et al. [5] sur un catalyseur « Mo/Al_2O_3 » complètement sulfuré.

Un catalyseur de référence « V/Al_2O_3 » contenant 3,2 % poids en vanadium présente un pic intense de production d'H_2S vers 300°C (Figure IV.3-2), jamais décelé sur l'ensemble des catalyseurs analysés. L'absence de ce signal indique que le vanadium n'est pas une phase isolée de type sulfure de vanadium. Dans ce cas, il est envisageable que le vanadium puisse être dans un mixte sulfure de vanadium et de molybdène. Il est donc envisageable que le signal associé à la réduction du vanadium sulfuré se confonde avec le signal de réduction du Mo (S_{II}).

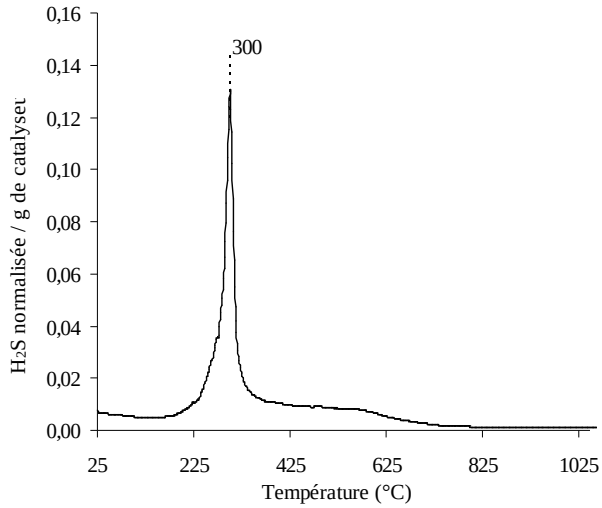


Figure IV.3-2 : Profil TPR de V_xS_y supporté sur alumine après une sulfuration à 350°C.

IV.3.2 La phase sulfure « NiMo(P)V »

La réductibilité de la phase sulfure « NiMo(P)V » a aussi été étudiée à l'aide de la réduction en température programmée (Figure IV.3-3). Le signal H_2S est, à nouveau, normalisé à la quantité de H_2 consommée ainsi qu'à la masse de catalyseur engagé.

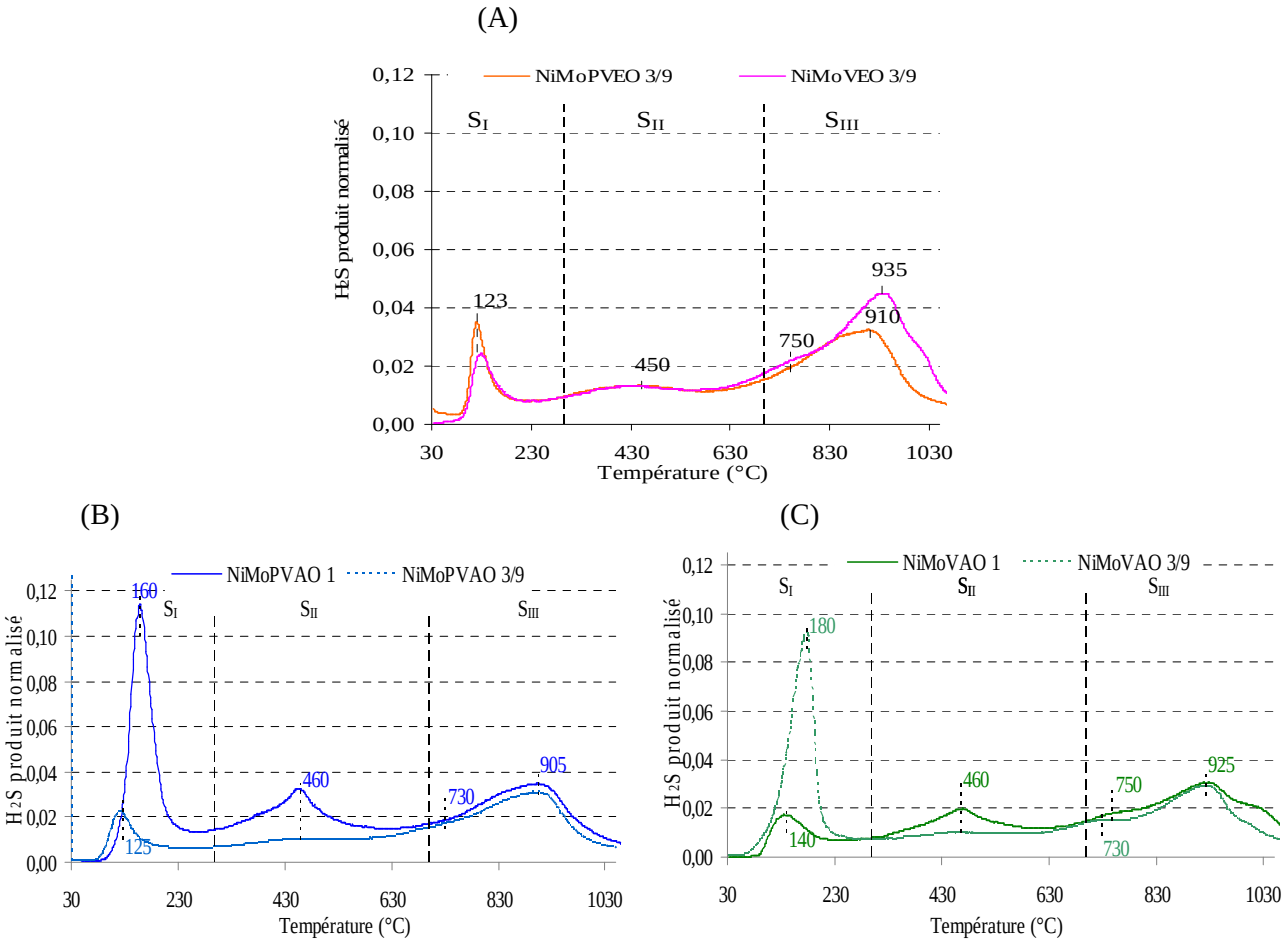


*Figure IV.3-3 : Profils TPR des catalyseurs « NiMo(**P**)VEO » (V/Mo = 3/9) (A), des catalyseurs « NiMo**P**VAO » (B) et des catalyseurs « NiMoVAO » à V/Mo = 3/9 et 1 (C).*

Quel que soit le catalyseur, les pics caractéristiques de MoS_2 (T < 250°C et T > 700°C), identifiés précédemment sur la Figure IV.3-1, sont retrouvés. Néanmoins le pic à basse température est situé à une température inférieure à celle correspondant à la réduction des atomes de soufre se trouvant sur les bords des feuillets de MoS_2 (200°C). Raybaud et al. [6] ont démontré que ce déplacement peut être lié à l'abaissement de l'énergie de liaison du MoS_2 promu par le nickel. Comme précédemment, la différence d'intensité du premier pic observée sur les catalyseurs peut être attribuée à la réduction des groupements S_2^{2-} [4].

L'épaulement aux environs de 750°C est attribué à la réduction du nickel se trouvant en décoration des feuillets de la phase NiMoS [7]. Cette observation est également compatible avec les travaux de modélisation de Raybaud et al. [6].

Enfin, un signal H_2S est aussi observé autour de 450°C. Ce signal s'intensifie avec l'ajout de vanadium (Figure IV.3-3B et C). Ce pic d'H_2S observé entre 300 et 600°C peut avoir deux origines possibles :

- un sulfure de vanadium ;
- une phase mixte de type $Ni_xV_yS_z$, notamment sur les catalyseurs « NiMo(P)VAO » au rapport V/Mo = 1.

  Sachant cependant que le signal d'H_2S correspondant au sulfure de vanadium est observé à 300°C sur le profil TPR d'un catalyseur de référence « V/Al_2O_3 » (Figure IV.3-2) et qu'un signal H_2S intense est observée sur un catalyseur « Ni/Al_2O_3 » autour de 140°C et 250°C [3], l'hypothèse de la phase mixte $Ni_xV_yS_z$ semble plus vraisemblable.

Pour conclure, la possible présence de ces différentes phases suggère une hétérogénéité à la surface des catalyseurs, notamment ceux à forte teneur en vanadium (V/Mo = 1).

IV.3.3 Conclusions de l'étude TPR

La caractérisation par TPR nous a permis d'avoir des informations sur la réductibilité des catalyseurs sulfures à base de vanadium, avec ou sans nickel. Sur les systèmes « Mo(P)V », le vanadium pourrait être présent avec le sulfure de molybdène. De plus, il semblerait que la voie de préparation de ces catalyseurs n'ait pas d'influence particulière sur l'environnement du vanadium. Pour les systèmes « NiMo(P)V », nous n'avons pu conclure sur la localisation du vanadium qui pourrait être avec le molybdène ou encore avec le nickel dans une phase mixte.

IV.4 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les espèces de surface ont été identifiées à l'aide de la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X. Cette technique nous permet d'établir la répartition des différentes espèces présentes par décomposition des photopics dans les régions Mo 3d, V 2p et S 2p. Les conditions opératoires d'obtention des spectres XPS et la méthodologie de décomposition des spectres sont données en partie expérimentale (§II.5.3.e.). Les spectres XPS sont référencés par rapport au photopic C 1s de contamination à 284,6 eV.

IV.4.1 La phase « Mo(P)V »

IV.4.1.a Taux de sulfuration global : comparaison analyse XPS et analyse élémentaire

L'analyse XPS nous permet de déterminer le taux de sulfuration global (Équation II-11). L'analyse élémentaire par combustion (cf §II.5.2.b) nous donne également accès au taux de sulfuration global, déterminé selon l'Équation II-5, que nous pouvons comparer avec les résultats obtenus de l'étude XPS (Tableau IV.4-1).

*Tableau IV.4-1 : Comparaison du taux de sulfuration global des catalyseurs « Mo(**P**)VEO » et « Mo(**P**)VAO » à V/Mo = 3/9 et 1, obtenus par XPS et analyse élémentaire.*

	Rapport atomique V/Mo	$\tau_{sulfuration}$ global (%) - XPS	$\tau_{sulfuration}$ global (%) - CHNS
MoPVEO-Odyakov	3/9	87	101
MoPVEO	3/9	95	142
MoVEO	3/9	96	112
MoPVEO	1	86	87
MoVEO	1	82	99
MoPVAO	3/9	83	97
MoVAO	3/9	99	103
MoPVAO	1	92	89
MoVAO	1	82	99

Les valeurs XPS sont données avec une erreur de ± 15 % et les valeurs d'analyse élémentaire sont données avec une erreur de ± 5 %.

Les degrés de sulfuration déterminés par ces méthodes sont relativement proches, exceptés pour les catalyseurs au rapport V/Mo = 3/9, préparés par la voie « eau oxygénée ». Les écarts observés sont raisonnables compte tenu de leur mode de détermination. En effet, on peut considérer que le $\tau_{sulfuration}$ déterminé par analyse chimique est surestimé car le balayage sous argon à 250°C ne suffit pas à désorber tout le soufre adsorbé sur le catalyseur. Ceci explique que le taux de sulfuration global déterminé par analyse élémentaire soit élevé, par exemple pour le catalyseur « MoPVEO » à V/Mo = 3/9.

De manière générale, une diminution du taux de sulfuration global des solides est observée lorsque la teneur en vanadium augmente. Toutefois le catalyseur « MoPVAO » se comporte différemment avec une augmentation du degré de sulfuration pour le solide à V/Mo = 1.

IV.4.1.b Degré d'oxydation et environnements de Mo et du V

IV.4.1.b.i Le molybdène

A partir de la décomposition des spectres du molybdène, nous avons mis en évidence les espèces molybdène suivantes pour tous les catalyseurs « Mo(P)V » :

- une espèce sulfure de molybdène $Mo^{(IV)}S_2$ caractérisée par une contribution Mo $3d_{5/2}$ à 228,7 ± 0,1 eV,
- une espèce molybdène dans un environnement oxyde $Mo^{(VI)}$ caractérisée par une contribution Mo $3d_{5/2}$ à 231,8 ± 0,1 eV,
- une espèce oxysulfure de molybdène $Mo^{(V)}$ caractérisée par une contribution Mo $3d_{5/2}$ à 229,8 ± 0,1 eV.

Les catalyseurs « Mo(P)V » présentent des contributions composant l'enveloppe spectrale Mo 3d similaires à celles déterminées par ailleurs sur des catalyseurs « CoMoP » [8] et « NiMoP » [9] La présence de vanadium dans ce type de catalyseur n'influe pas sur la nature des espèces Mo mises en évidence, tout comme les promoteurs Co et Ni, et ne permet pas de mettre en évidence une phase Mo-V sulfure dans le photopic Mo 3d.

IV.4.1.b.ii Le vanadium

Le photopic V 2p a également été considéré et le spectre V 2p du catalyseur « MoPVEO-Odyakov » est reporté sur la Figure IV.4-1. Pour une meilleure lisibilité, seule la contribution principale V $2p_{3/2}$ de chaque espèce détectée est traitée.

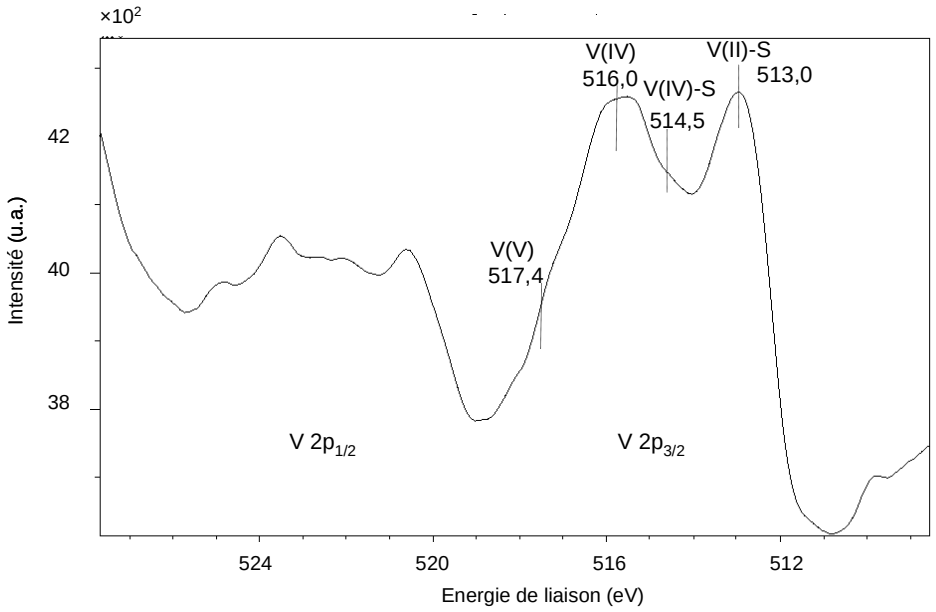


*Figure IV.4-1 : Photopic V 2p du catalyseur « Mo**P**VEO-Odyakov » à V/Mo = 3/9.*

Le spectre V 2p a été décomposé (§II.5.3.e.) et les différentes espèces de surface contenant du vanadium mises en évidence sont les suivantes :

- deux espèces vanadium sous forme sulfure, V(II) et V(IV). Ces espèces sont respectivement caractérisées par les contributions V $2p_{3/2}$ à 513,0 ± 0,2 eV et à 514,5 ± 0,2 eV.
- deux espèces vanadium dans un environnement oxyde, V(IV) et V(V). Ces espèces sont respectivement caractérisées par les contributions V $2p_{3/2}$ à 516,0 ± 0,2 eV et à 517,4 ± 0,2 eV.

Les différentes formes chimiques du vanadium mises en évidence sur le catalyseur « Mo(P)V » sont les mêmes que celles déjà identifiées sur un catalyseur de référence sulfure de vanadium (Annexe A9). L'existence d'un continuum de phases V_xS_y entre V(II)-S et V(IV)-S. Contrairement aux catalyseurs promus par du cobalt ou du nickel où la décomposition des photopics Co 2p et Ni 2p permet de mettre en évidence des phases mixtes de type « CoMoS » et « NiMoS », il a été impossible dans le cas du vanadium de décomposer le photopic V $2p_{3/2}$ avec une contribution supplémentaire affectée à une phase « VMoS ».

IV.4.1.c Analyses quantitatives de surface

IV.4.1.c.i Rapport atomiques de surface : influence du vanadium

En mesurant les aires des bandes obtenues pour tous les éléments étudiés, nous avons pu quantifier les espèces présentes à la surface des solides. Les paramètres de décomposition ont été détaillés dans

le Chapitre II (§II.5.3.e.). L'analyse par spectroscopie d'absorption des photoélectrons induits par rayons X a permis de déterminer la composition de surface des catalyseurs « Mo(P)V ». Sur la Figure IV.4-2, sont reportées l'évolution des rapports Mo/Al (A) et V/Al (B) déterminés en XPS en fonction de la teneur en vanadium des catalyseurs déterminée par fluorescence X sur les précurseurs oxydes.

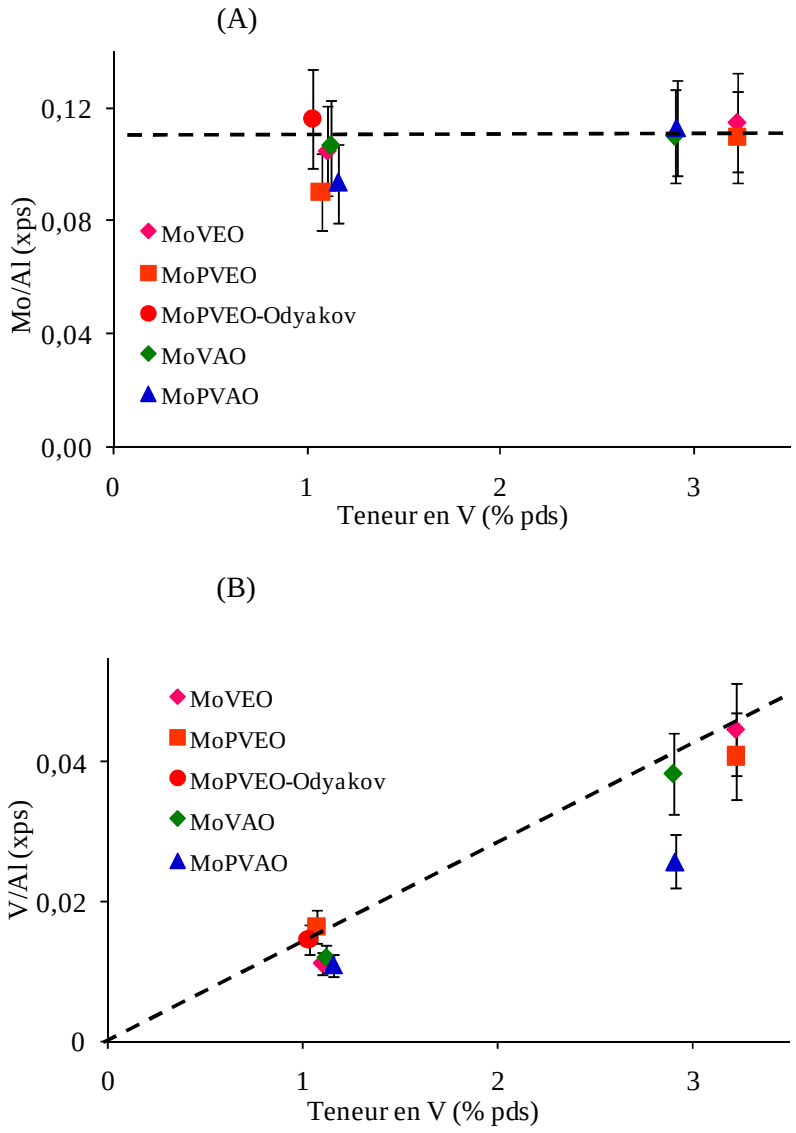


Figure IV.4-2 : Variation des rapports (Mo/Al) (A) et (V/Al) (B) déterminés par XPS en fonction de la teneur en vanadium présent sur les catalyseurs « Mo(P)V » à V/Mo = 3/9 et 1.

Nous constatons que l'ajout de vanadium sur les catalyseurs n'influe pas sur la dispersion du molybdène et du vanadium, même à forte teneur en vanadium. Le rapport V/Al augmente avec la teneur en vanadium introduite dans le catalyseur. Le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1 se démarque avec une dispersion plus faible du vanadium à la surface du catalyseur que les autres catalyseurs. La baisse de dispersion pourrait provenir de la formation d'agrégats de vanadium, plus importants pour ce solide.

IV.4.1.c.ii Décompositions des spectres XPS du molybdène

Connaissant les énergies de liaisons des niveaux de chaque atome selon leur degré d'oxydation et leur environnement, la décomposition des spectres a permis de déterminer la contribution de chaque espèce au signal global (concentration relative) pour un élément donné. Les concentrations atomiques des espèces molybdène sont déterminées, pour l'ensemble des catalyseurs dans ce chapitre, à partir des concentrations relatives dans l'enveloppe globale Mo 3d et de la concentration totale en molybdène (l'Équation II.2-10.). Le Tableau IV.4-2 regroupe les concentrations atomiques des espèces molybdène ainsi que le taux de sulfuration du molybdène pour les catalyseurs « Mo(P)VEO » et « Mo(P)VAO » aux rapports atomiques V/Mo = 3/9 et 1.

*Tableau IV.4-2 : Quantification des phases Mo identifiées à la surface des catalyseurs « Mo(**P**)VEO » et « Mo(**P**)VAO » à V/Mo = 3/9 et 1.*

		Mo $3d_{5/2}$			
	Rapport atomique V/Mo	$Mo^{(IV)}$-S (% atomique)	$Mo^{(V)}$ (% atomique)	$Mo^{(VI)}$-O (% atomique)	Taux de sulfuration (%)
MoPVEO-Odyakov	3/9	0,95	0,24	0,13	72
MoPVEO	3/9	0,72	0,14	0,10	75
MoVEO	3/9	0,91	0,21	0,13	78
MoPVEO	1	0,77	0,21	0,13	69
MoVEO	1	0,85	0,33	0,10	68
MoPVAO	3/9	0,70	0,23	0,13	66
MoVAO	3/9	0,84	0,24	0,12	70
MoPVAO	1	0,40	0,15	0,04	66
MoVAO	1	0,79	0,26	0,14	66

Les concentrations atomiques sont données avec une erreur relative de ± 15 %.

Cette étude montre clairement que les catalyseurs sans phosphore présentent une forte proportion de phase MoS_2. Cependant ces catalyseurs présentent aussi plus d'espèces $Mo^{(V)}$. La présence de phosphore a donc une influence négative sur la quantité de phase sulfure obtenue.

Nous constatons également une diminution de la phase MoS_2 à V/Mo = 1, plus particulièrement pour les catalyseurs « acide oxalique », notamment le catalyseur « MoPVAO ». La quantification du molybdène pour cet échantillon a mis en évidence de faibles proportions des phases molybdène sulfurés par rapport aux autres catalyseurs bien que l'analyse globale soit en accord avec la teneur en molybdène initialement introduite (6 % poids en Mo).

A teneur en molybdène fixe (~6 % poids en Mo), nous observons des variations du taux de sulfuration de 66 à 78 %. Ce sont les catalyseurs « Mo(P)VEO » à V/Mo = 3/9 qui présentent les taux de sulfuration les plus élevés. Ce taux de sulfuration est cependant faible par rapport au taux supérieur de 80 %, généralement observé sur des catalyseurs d'hydrotraitement de type « CoMoP » [100] dans les mêmes conditions de sulfuration.

IV.4.1.c.iii Décompositions des spectres XPS du vanadium

Comme pour le molybdène, les concentrations atomiques des espèces vanadium sont déterminées (l'Équation II.2-10). Les concentrations atomiques des espèces vanadium sont rassemblées dans le Tableau IV.4-3 pour les catalyseurs « Mo(P)VEO » et « Mo(P)VAO » aux rapports atomiques V/Mo = 3/9 et 1. Les taux de sulfuration du vanadium est aussi reporté sur le Tableau IV.4-3.

*Tableau IV.4-3 : Quantification des phases V identifiées à la surface des catalyseurs « Mo(**P**)VEO » et « Mo(**P**)VAO » à V/Mo = 3/9 et 1.*

		V $2p_{3/2}$				
	Rapport atomique V/Mo	$V^{(II)}$-S (% atomique)	$V^{(IV)}$-S (% atomique)	$V^{(IV)}$-O (% atomique)	$V^{(V)}$-O (% atomique)	Taux de sulfuration (%)
MoPVEO-Odyakov	3/9	0,10	0,08	0,11	0,03	57
MoPVEO	3/9	0,13	0,10	0,08	0,02	69
MoVEO	3/9	0,08	0,07	0,09	0,02	55
MoPVEO	1	0,23	0,22	0,25	0,08	58
MoVEO	1	0,26	0,30	0,27	0,12	59
MoPVAO	3/9	0,07	0,07	0,09	0,02	55
MoVAO	3/9	0,09	0,07	0,10	0,02	57
MoPVAO	1	0,14	0,16	0,17	0,08	54
MoVAO	1	0,17	0,25	0,21	0,14	55

Les concentrations atomiques sont données avec une erreur relative de ± 15 %.

Quel que soit l'échantillon, le vanadium apparaît sous quatre formes différentes, deux espèces sulfures et deux espèces oxydes dont les teneurs augmentent toutes avec l'accroissement de la teneur globale en vanadium (V/Mo =3/9 à V/Mo = 1). Une fois de plus ce sont les catalyseurs sans phosphore, notamment ceux synthétisés en présence d'acide oxalique, qui présentent une plus forte proportion de phase sulfure de vanadium.

A faible teneur en vanadium (V/Mo = 3/9), la quantité de phase sulfure de vanadium est proche pour tous les échantillons, excepté le catalyseur « MoPVEO » à V/Mo = 3/9, alors qu'à plus forte

teneur en vanadium, des différences de teneurs sont observées. Une fois encore, le catalyseur « MoPVAO » au rapport V/Mo = 1 présente une plus faible proportion de phase sulfure que les autres catalyseurs. Ce phénomène avait déjà été observé dans le cas de la quantification du molybdène précédemment (Tableau IV.4-2). Ces faibles proportions des phases sulfure de vanadium et de molybdène ne peuvent être reliées à la présence de phases cristallisées $Al_2(MoO_4)_3$ et $AlVMoO_7$, identifiées par Raman à l'état oxyde, car tous les catalyseurs au rapport V/Mo = 1 présentent ces deux phases.

Nous observons également que les catalyseurs « MoVEO » et « MoVAO » à V/Mo = 1 présentent une plus forte proportion de la phase $V^{(II)}$-S alors que sur les catalyseurs avec phosphore à V/Mo = 1, les proportions des phases $V^{(II)}$-S et $V^{(IV)}$-S sont proches. A teneur croissante en vanadium pour les catalyseurs sans phosphore, il est plus difficile de réduire le vanadium jusqu'à obtenir une phase sulfure de type $V^{(II)}$-S. Ce résultat tend à confirmer le mécanisme proposé par Bonné et al. [] (Chapitre I, Figure I.4-2.). La sulfuration sur nos catalyseurs passerait par une réduction du vanadium(V) pour donner une phase de type $V^{(IV)}$-O qui serait sulfuré pour donner une phase de type $V^{(IV)}$-S. Cette phase sulfure serait à nouveau réduite pour donner une phase de type $V^{(II)}$-S, thermodynamiquement stable.

L'analyse XPS a mis en évidence une forte proportion de vanadium sous forme oxyde. Quel que soit le catalyseur, le vanadium présente un taux de sulfuration relativement faible compris entre 54 % et 59 %, excepté pour le catalyseur « MoPVEO » au rapport V/Mo = 3/9 qui présente un taux de sulfuration élevé à 69 %. Néanmoins, la sulfuration du vanadium s'est améliorée par rapport au catalyseur de référence « V/Al_2O_3 » dont le taux de sulfuration est de 38 %. **Ce résultat montre donc que la sulfuration du vanadium augmente lorsqu'il est introduit dans des catalyseurs avec le molybdène.**

IV.4.2 La phase « NiMo(P)V »

IV.4.2.a Taux de sulfuration global : Comparaison analyse XPS et analyse élémentaire

Comme pour les catalyseurs « Mo(P)V », les degrés de sulfuration des catalyseurs « NiMo(P)V », déterminés par XPS (Équation II-12) et par analyse élémentaire (Équation II-6.), sont comparés dans le Tableau IV.4-4.

Les degrés de sulfuration déterminés sont relativement proches pour les catalyseurs préparés par la voie « eau oxygénée ». Comme pour les catalyseurs « Mo(P)V », le $\tau_{sulfuration}$ déterminé par analyse chimique est surestimé. De plus, la double sulfuration des catalyseurs « NiMo(P)VAO » (imprégnation de nickel sur un catalyseur « Mo(P)VAO » présulfuré) pourrait conduire à un taux de sulfuration global élevé. Il ressort également que le taux de sulfuration global des solides « NiMo(P)VAO » ne varie pas avec la teneur globale en vanadium alors que pour les catalyseurs

« Mo(P)V » une diminution du taux de sulfuration global était observée avec l'accroissement de la teneur en vanadium (Tableau IV.4-1).

*Tableau IV.4-4 : Comparaison du taux de sulfuration global des catalyseurs « NiMo(**P**)VEO » et « NiMo(**P**)VAO », obtenus par XPS et analyse élémentaire.*

	Rapport atomique V/Mo	$\tau_{sulfuration}$ global (%) - XPS	$\tau_{sulfuration}$ global (%) - CHNS
NiMoPVEO	3/9	80	79
NiMoVEO	3/9	82	99
NiMoPVAO	3/9	79	108
NiMoVAO	3/9	83	114
NiMoPVAO	1	77	121
NiMoVAO	1	87	119

Les valeurs XPS sont données avec une erreur de ± 15 % et les valeurs d'analyse élémentaire sont données avec une erreur de ± 5 %.

IV.4.2.b Degré d'oxydation et environnement de Mo, V et Ni

Les espèces molybdène détectées à la surface des échantillons sont les mêmes que celles identifiées sur les catalyseurs « Mo(P)V » : une espèce sulfure de molybdène MoS_2, une espèce molybdène dans un environnement oxyde Mo(VI) et une espèce oxysulfure de molybdène Mo(V).

Les photopics V 2p des catalyseurs « NiMo(P)V » sont reportés sur la Figure IV.4-3, seule la contribution principale V $2p_{3/2}$ de chaque espèce détectée est indexée ici. La décomposition du spectre V $2p_{3/2}$ révèle, comme précédemment sur les catalyseurs « Mo(P)V », la présence de deux espèces vanadium sous forme sulfure, V(II) et V(IV), et de deux espèces vanadium dans un environnement oxyde, V(IV) et V(V).

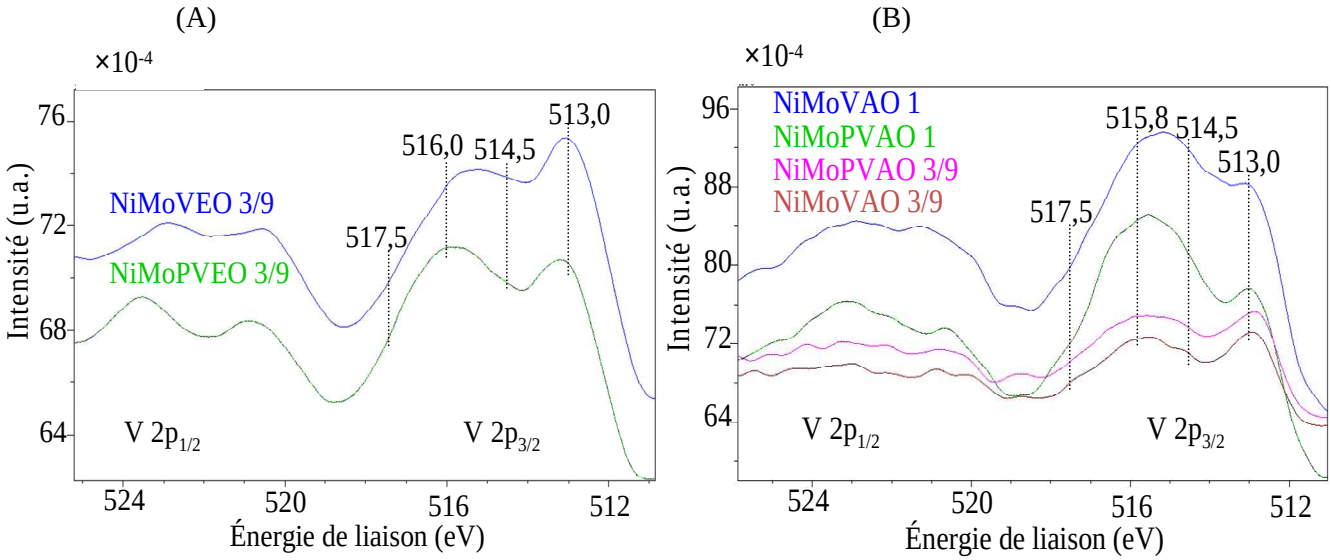


*Figure IV.4-3 : Photopic V 2p des catalyseurs « NiMo(**P**)VEO » (A) et « NiMo(**P**)VAO » (B).*

Les signaux des photopics Ni 2p ($2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$) ont été décomposés à partir des contributions du Ni-sulfuré, du nickel sous forme sulfure dans une phase mixte de type « NiMoS » (du nickel en décoration des feuillets de MoS_2) et du Ni^{2+} sous forme oxyde en forte interaction avec le support alumine. La méthodologie de décomposition des spectres du nickel est décrite dans le Chapitre II (cf §II.5.3.e).

IV.4.2.c Analyses quantitatives de surface

IV.4.2.c.i Rapports atomiques de surface : influence du vanadium

La composition superficielle des catalyseurs « NiMo(P)V », tout comme pour les catalyseurs « Mo(P)V », a été déterminée par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X. Sur la Figure IV.4-4, sont reportés l'évolution des rapports Mo/Al (A) et V/Al (B) des catalyseurs « NiMo(P)VEO », à V/Mo = 3/9, et des catalyseurs « NiMo(P)VAO », à V/Mo = 3/9 et 1, en fonction de la teneur en vanadium des catalyseurs déterminée par fluorescence X (mesurée sur le précurseur oxyde).

Le nickel semble avoir peu d'influence sur la dispersion du molybdène ou du vanadium car les rapports Mo/Al et V/Al observés sont proches de ceux observés sur les catalyseurs sans nickel (Figure IV.4-2). De la même façon pour le catalyseur « NiMoPVAO » à V/Mo = 1, l'étude du ratio Mo/ Al révèle une diminution qui traduit une dégradation de la dispersion du molybdène à la surface du catalyseur. Ce comportement est à rapprocher des catalyseurs équivalents sans nickel (Figure IV.4-2).

L'évolution du rapport V/Al nous permet également de constater que la teneur en vanadium sur les catalyseurs influe pas ou peu sur sa dispersion. Ce résultat est important en particulier à forte teneur en vanadium où il a été montré l'existence d'une phase cristalline VO_2 par DRX (Figure IV.2-2).

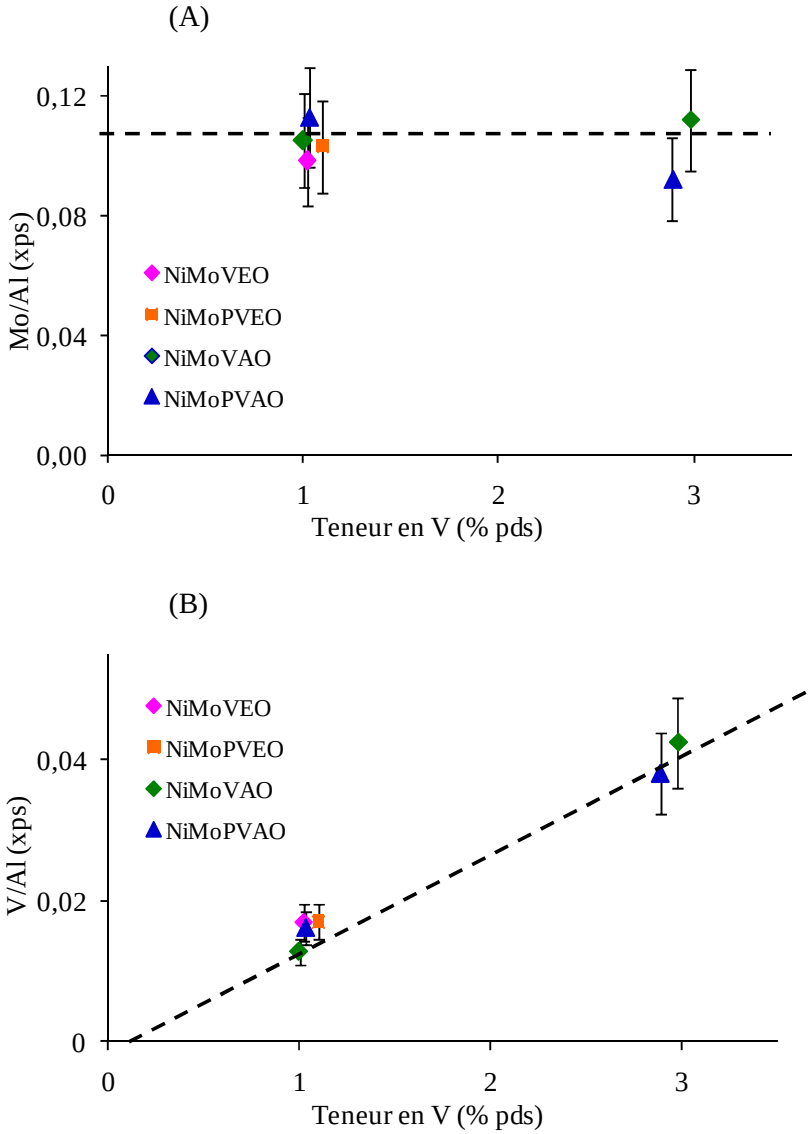


Figure IV.4-4 : Variation des rapports Mo/Al (A) et V/Al (B) déterminés par XPS sur les catalyseurs « NiMo(P)V » en fonction de la teneur en vanadium présent sur les catalyseurs.

IV.4.2.c.ii Décompositions des spectres XPS du molybdène

Les décompositions effectuées sur les photopics Mo $3d_{5/2}$ ont permis de déterminer les concentrations relatives de chaque phase molybdène. A partir de ces données, les concentrations atomiques de chaque phase ont été calculées selon l'Équation II.-10 et elles sont rassemblées sur le Tableau IV.4-5. Le taux de sulfuration du molybdène pour chaque catalyseur est également reporté sur ce même tableau.

A partir des données XPS (Tableau IV.4-5), nous pouvons voir qu'à V/Mo = 3/9 les catalyseurs « NiMo(P)VEO » et « NiMo(P)VAO » présentent des proportions de MoS_2 proches, ce qui suggère que la voie de préparation des catalyseurs au nickel n'influence pas la sulfuration du molybdène. De plus, le phosphore ne semble pas avoir d'influence particulière sur les espèces formées. Les quantités en phases sulfures sont proches de celles déterminées pour les solides sans nickel. Cependant à plus forte teneur en vanadium (V/Mo = 1), une nette diminution de la proportion de MoS_2 est observée. Le catalyseur « NiMoPVAO » a un comportement similaire au catalyseur sans nickel, évoqué précédemment (Tableau IV.4-2).

Le taux de sulfuration du molybdène pour les solides « NiMo(P)V » ne s'améliore pas avec la présence de nickel. Les solides à V/Mo = 3/9 et 1 présentent des taux de sulfuration autour de 70 % et 65 % respectivement comme pour les catalyseurs « Mo(P)V » à même teneur en vanadium.

*Tableau IV.4-5 : Quantification des phases Mo identifiées à la surface des catalyseurs « NiMo(**P**)V ».*

		Mo $3d_{5/2}$			
	Rapport atomique V/Mo	$Mo^{(IV)}$-S (% atomique)	$Mo^{(V)}$ (% atomique)	$Mo^{(VI)}$-O (% atomique)	Taux de sulfuration (%)
NiMoPVEO	3/9	0,76	0,17	0,10	74
NiMoVEO	3/9	0,80	0,17	0,11	74
NiMoPVAO	3/9	0,82	0,18	0,14	70
NiMoVAO	3/9	0,85	0,11	0,12	77
NiMoPVAO	1	0,65	0,19	0,14	67
NiMoVAO	1	0,71	0,27	0,13	60

Les concentrations atomiques sont données avec une erreur relative de ± 15 %.

IV.4.2.c.iii Décompositions des spectres XPS du vanadium

Les concentrations atomiques des espèces vanadium (l'Équation II.2-10) ainsi que le taux de sulfuration du vanadium pour les solides « NiMo(P)V » sont rassemblées dans le Tableau IV.4-6.

A V/Mo = 3/9, nous observons des teneurs proches en sulfure et oxyde de vanadium pour tous les catalyseurs « NiMo(P)V ». Comme pour le molybdène, nous pouvons conclure que la voie de préparation n'a aucune influence sur la répartition du vanadium sous ses différentes formes. La présence de nickel ne semble pas non plus avoir d'influence sur les proportions en phases sulfure et oxyde de ces solides excepté pour les catalyseurs « NiMoPVAO » à V/Mo = 3/9 qui présentent presque deux fois plus de V_xS_y et V_xO_y que le catalyseur « MoPVAO » à isoteneur en vanadium (Tableau IV.4-3). Le « NiMoVEO » à V/Mo = 3/9 se démarque également avec plus de phase V(II)-S

que son homologue sans nickel. Pour rappel, le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1 présentait de plus faible proportion d'entités molybdène et vanadium que les autres catalyseurs.

*Tableau IV.4-6 : Quantification des phases V identifiées à la surface des catalyseurs « NiMo(**P**)V ».*

		V $2p_{3/2}$				
	Rapport atomique V/Mo	$V^{(II)}$-S (% atomique)	$V^{(IV)}$-S (% atomique)	$V^{(IV)}$-O (% atomique)	$V^{(V)}$-O (% atomique)	Taux de sulfuration (%)
NiMoPVEO	3/9	0,12	0,10	0,06	0,03	71
NiMoVEO	3/9	0,14	0,10	0,06	0,01	78
NiMoPVAO	3/9	0,13	0,10	0,08	0,02	69
NiMoVAO	3/9	0,10	0,07	0,06	0,02	69
NiMoPVAO	1	0,22	0,19	0,25	0,07	56
NiMoVAO	1	0,27	0,24	0,23	0,08	62

Les concentrations atomiques sont données avec une erreur relative de ± 15 %.

A V/Mo = 1, l'augmentation, attendue, des proportions de V_xS_y et V_xO_y est observée. Les proportions de V(II)-S sont notamment plus importantes pour les solides « NiMo(P)V » en comparaison aux solides sans nickel, ce qui suggère une amélioration de la sulfuration du vanadium lors de ces synthèses. Une augmentation de V(IV)-O est également observée pour les solides à V/Mo = 1. Cette augmentation pourrait être liée à la présence de la phase VO_2, mise en évidence par DRX, ce qui pourrait conduire à une dégradation de la sulfuration du vanadium à forte teneur globale en vanadium.

De manière générale, une amélioration des degrés de sulfuration du vanadium est observée pour les solides « NiMo(P)V » à V/Mo = 3/9 en comparaison aux solides sans nickel. C'est le solide « NiMoVEO » qui présente la plus importante augmentation, de 55 à 78 %. A plus forte teneur en vanadium, une dégradation du taux de sulfuration du vanadium (de 70 % à 60 %) est observée. Cependant la sulfuration du vanadium pour ces solides à V/Mo = 1 est plus élevé que pour les solides « Mo(P)V » à isoteneur en vanadium.

IV.4.2.c.iv Décompositions des spectres XPS du nickel

Les proportions des phases nickel déterminées par décomposition du photopic Ni $2p_{3/2}$ et les taux de promotion (l'Équation II-17) sont rassemblées dans le Tableau IV.4-7.

*Tableau IV.4-7 : Quantification des phases Ni identifiées à la surface des catalyseurs « NiMo(**P**)V ».*

		Ni $2p_{3/2}$			
	Rapport atomique V/Mo	NiMoS (% atomique)	$Ni^{(II)}$-S (% atomique)	$Ni^{(II)}$-O (% atomique)	Taux de promotion (%)
NiMoPVEO	3/9	0,38	0,20	0,09	56
NiMoVEO	3/9	0,30	0,28	0,08	45
NiMoPVAO	3/9	0,31	0,35	0,04	44
NiMoVAO	3/9	0,34	0,37	0,02	46
NiMoPVAO	1	0,23	0,21	0,03	49
NiMoVAO	1	0,22	0,30	0,03	40

Les concentrations atomiques sont données avec une erreur relative de ± 15 %.

Les données reportées ci-dessus montrent que le nickel se trouve majoritairement sous la forme sulfure et que la proportion de nickel sous forme oxyde est relativement faible, notamment pour les catalyseurs « NiMo(P)VAO ». Les quantités de phase NiMoS voisines pour « NiMoVEO » et « NiMo(P)VAO », à V/Mo = 3/9, indiquent que la post imprégnation du nickel permet également de le mettre en décoration des feuillets de MoS_2.

Le catalyseur « NiMoPVEO » à V/Mo = 3/9, se démarque de tous les autres solides, et présente une forte proportion de NiMoS (NiMoS ~ 2 × NiS). Le solide « NiMoPVEO » a pour particularité d'être préparé via une solution hétéropolyanionique (§III.3.1.a) qui favoriserait l'interaction promoteur (nickel)-molybdène de la phase sulfure comme l'ont montré de nombreux auteurs [11,12]. Le taux de promotion du solide « NiMoPVEO » (~ 56 %) est également largement supérieur à ceux des solides « NiMoVEO » et « NiMo(P)VAO » qui sont autour de 45 %. En considérant les voies de synthèses des solutions d'imprégnation « eau oxygénée », nous pouvons donc conclure qu'il est normal que le catalyseur « NiMoVEO » présente moins de NiMoS que le solide « NiMoPVEO ».

IV.4.3 Conclusions de la caractérisation par XPS

L'XPS nous a permis de déterminer la nature des espèces de surface. Lors de la sulfuration, tous les solides, « Mo(P)V » et « NiMo(P)V » conduisent à la formation de MoS_2 et de deux types de vanadium sous forme sulfure, V(II) et V(IV). Des phases sulfure supplémentaires sont observées avec l'introduction du nickel : le nickel sulfuré et une phase mixte de type NiMoS. Ces espèces de surface sont accompagnées de phases Mo(VI) sous forme oxyde, de phases oxysulfure de type MoS_xO_y et de phases V(IV) et V(V) sous forme oxyde. Aucune phase de type « (Ni)VMoS » n'a été mise en évidence.

L'XPS nous a aussi permis de déterminer la proportion des espèces de surface identifiées. Les catalyseurs « Mo(P)VEO » présentent autant de molybdène et de vanadium sulfuré, 70 % et 60 % respectivement, que les catalyseurs préparés par la voie « acide oxalique », 65 % et 55 % respectivement.

L'introduction du nickel dans ces catalyseurs n'améliore pas la sulfuration du molybdène, même si la sulfuration du vanadium est supérieure en présence du nickel au rapport V/Mo = 3/9. La quantité de phase NiMoS diminue avec la teneur en vanadium, le maximum de phase NiMoS est obtenu pour le catalyseur « NiMoPVEO » de rapport V/Mo = 3/9. La présence importante de cette phase NiMoS pourrait être liée à l'obtention d'HPA de Keggin substitué, $PMo_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$, ayant pour contre-ion le nickel.

IV.5 Microscopie électronique en transmission (MET) - EDX (Energy dispersive X-ray analysis)

La dispersion de la phase sulfure et la présence d'éventuelles phases sulfures de vanadium seront maintenant vérifiées par microscopie électronique en transmission.

IV.5.1 La phase sulfure « Mo(P)V

Tous les catalyseurs « Mo(P)V » au rapport V/Mo = 3/9 et sulfurés à 350°C ont été étudiés. A titre d'exemple, les clichés MET des catalyseurs « MoPVEO-Odyakov » et « MoPVAO » au rapport V/Mo = 3/9 sont reportés sur la Figure IV.5-1.

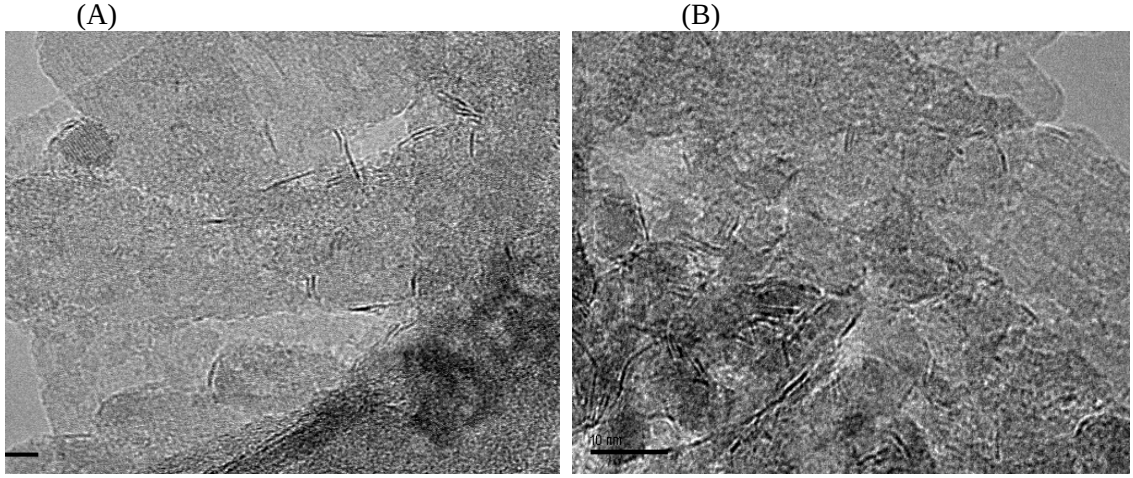


*Figure IV.5-1 : Clichés MET des catalyseurs à V/Mo = 3/9 : « Mo**P**VEO-Odyakov » (A) et « MoVAO » (B).*

Sur les deux clichés présentés ci-dessus ainsi que sur tous les autres clichés pris, la phase sulfure se révèle composée uniquement de feuillets de MoS_2 bien dispersés. Aucun agrégat de sulfure de vanadium n'est mis en évidence, bien que cette espèce soit généralement observée sur des catalyseurs usés [13]. Nous remarquons que la plupart des particules de MoS_2 sont isolées ou présentes sous forme de bi-feuillets, ce qui correspond à la valeur déterminée pour l'empilement moyen, égal à 1,8. La longueur des feuillets MoS_2 observés est comprise :

- entre 1 nm et 7 nm avec une population centrée autour de 3 nm pour les catalyseurs « Mo(P)VEO » ;
- entre 1,5 et 6,5 nm avec une forte proportion de feuillets ayant une longueur moyenne autour de 2,9 nm pour les catalyseurs « Mo(P)VAO ».

Des données statistiques du même ordre de grandeur étant observées pour les deux voies de synthèses, « eau oxygénée » et « acide oxalique », nous pouvons conclure que celles-ci n'exercent pas d'influence majeure sur la morphologie de la phase active. Le phosphore ne semble également pas jouer un rôle sur la dispersion des feuillets observés.

La longueur moyenne des feuillets (~3 nm) est cependant élevée par rapport à celles observés par Da Silva [14], autour de 2,5 nm sur des catalyseurs supportés « Mo/Al_2O_3 » à 4 % poids et 9 % poids en molybdène. Cette différence de longueur moyenne peut être attribuée à la méthode comptage des particules, ou encore au type de support utilisé. Dans le cadre de cette thèse, le support utilisé est une alumine présentant une porosité bimodale alors que l'étude de Da Silva [14] portait sur une alumine gamma présentant des mésopores uniquement. Le vanadium pouvant également avoir une influence sur la taille des feuillets MoS_2, nous avons vérifié cette influence sur les catalyseurs « Mo(P)V » à plus forte teneur en vanadium. L'analyse par microscopie électronique à transmission a donc été réalisée sur le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1. Le cliché MET correspondant est reporté sur la Figure IV.5-2.

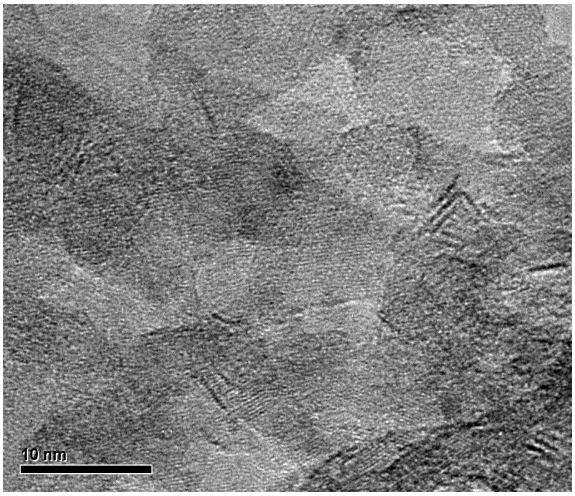


*Figure IV.5-2 : Cliché MET du catalyseur « Mo**P**VAO » à V/Mo = 1.*

Des feuillets MoS_2 uniformément répartis sur le support sont à nouveau observés et aucune phase de type sulfure de vanadium n'est observée. Les longueurs des feuillets sont comprises entre 1 nm et 8 nm avec une moyenne autour de 3 nm et l'empilement moyen des feuillets est autour de 1,7, ce qui nous permet de conclure que l'augmentation de la teneur globale en vanadium n'influe pas sur la taille des feuillets.

Une analyse EDX (spectroscopie d'énergie dispersive aux rayons X) a également été réalisée sur tous les catalyseurs. Les zones analysées sont de deux types : celles pourvues de feuillets et celles où aucun feuillet n'est visible (le support seul) afin d'identifier la proportion de vanadium et de molybdène présente sur les différentes zones du catalyseur. Cette analyse a révélé la présence de vanadium uniquement dans les zones de présence avérée des feuillets de MoS_2, suggérant donc une proximité vanadium-molybdène. Cependant nous n'avons pu conclure sur la localisation exacte du vanadium en tant que promoteur du molybdène (au même titre que le nickel ou le cobalt dans des phases NiMoS ou CoMoS). En effet, le vanadium pourrait donc :

- être en décoration des feuillets MoS_2 ;
- être intimement lié aux feuillets de MoS_2 (au cœur des feuillets) ;
- ou encore être sous forme de petits agrégats de sulfure de vanadium, cependant non mis en évidence en MET et par TPR.

IV.5.2 La phase sulfure « NiMo(P)V »

L'étude par MET a également été étendue aux catalyseurs « NiMo(P)V ». Cette analyse a été réalisée pour les catalyseurs à V/Mo = 3/9 uniquement et les clichés MET correspondant aux solides « NiMoPVEO » et « NiMoPVAO » sont reportés, à titre d'exemple, sur la Figure IV.5-3.

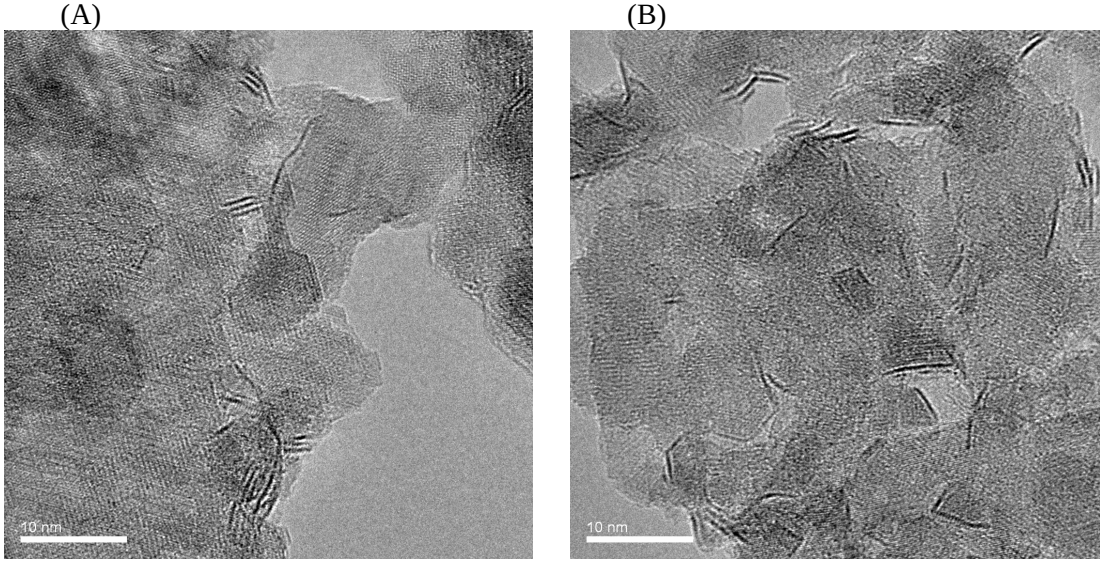


*Figure IV.5-3 : Cliché MET des catalyseurs « NiMo**P**VEO » (A) et « NiMo**P**VAO » (B) à V/Mo = 3/9.*

Comme pour les échantillons « Mo(P)V », nous observons sur l'ensemble des échantillons à V/Mo = 3/9 des feuillets MoS_2 bien dispersés. Par ailleurs, il est à noter qu'aucun agrégat de sulfure de nickel ou de vanadium n'est observé. Certaines zones du support présentent peu ou pas de feuillets MoS_2, avec une majorité de feuillets présentant un empilement autour de 2. La longueur des feuillets MoS_2 observés est comprise :

- entre 1 nm et 13 nm avec une population centrée autour de 4,3 nm pour « NiMoPVEO » et 4,4 nm pour « NiMoVEO »
- entre 1 et 12 nm avec une forte proportion des feuillets ayant une longueur moyenne autour de 4,4 nm pour « NiMo(P)VAO » et 4,5 nm pour « NiMoVAO ».

En résumé, la MET n'a pas révélé de différence majeure sur la phase sulfure entre les catalyseurs « NiMo(P)VEO », préparés par imprégnation directe d'une solution « NiMo(P)VEO », et les catalyseurs « NiMo(P)VAO », préparés par imprégnation du nickel sur les solides « Mo(P)VAO » préalablement sulfurés. Toutefois ces catalyseurs présentent des tailles de particules plus importantes qu'en l'absence de nickel (paragraphe IV.5.1) alors que l'empilement varie peu. L'augmentation de la taille des particules pourrait être liée à la formation d'une phase NiMoS stable sur laquelle le vanadium n'a pas d'influence alors que pour les solides sans nickel le vanadium pouvait avoir eu un effet inhibiteur sur l'accroissement des particules de MoS_2.Le vanadium a à nouveau été identifié avec le MoS_2 par EDX. Afin d'estimer le taux de recouvrement des feuillets MoS_2 par le promoteur nickel ou encore la localisation du nickel et du vanadium sur les feuillets, nous allons tenter de corréler les résultats obtenus par XPS et MET.

IV.5.2.a Estimation du taux de recouvrement de MoS_2 à partir d'un modèle de feuillet et de données MET et XPS

L'analyse EDX a révélé la présence du vanadium avec les feuillets de MoS_2. En admettant que le Ni de type NiMoS (teneur déterminée par XPS) est forcément en décoration de ces feuillets, et si on admet que le V de type sulfure dont la teneur relative a été déterminée par XPS se trouve impliqué dans les feuillets, deux situations sont envisageables : soit celui-ci est également impliqué dans la décoration de ces feuillets (hypothèse 1), soit il est situé au cœur de ces entités (hypothèse 2). On peut donc quantifier grâce aux données XPS et MET les taux de recouvrement des feuillets par le Ni (et le V) pour chacune de ces deux hypothèses afin de vérifier si les valeurs obtenues permettent d'en éliminer une et ainsi de proposer une localisation possible du vanadium dans les feuillets de phase active. Les corrélations des résultats XPS et MET appliqués au modèle de feuillet MoS_2 hexagonal [15], permettant d'estimer le taux de recouvrement du nickel et du vanadium, sont reportées dans le Tableau IV.5-1.

En s'appuyant sur le modèle de feuillet MoS_2 hexagonal de Kasztelan et al. [15] et connaissant la longueur moyenne L (déterminée par MET), nous déterminons le nombre moyen n d'atomes

métalliques (Ni ou Mo ou V) présents sur l'arête d'un feuillet hexagonal (Equation IV-1 et Schéma IV.5-1). De n, nous déduisons le nombre total d'atomes de métal M pour ce feuillet de longueur L ainsi que la répartition entre atomes de bord et atomes de cœur à partir des Équations IV-2 à 4.

$$n = \frac{L}{2d_{Mo\text{-}Mo}} + 1 \qquad \text{(Equation IV-1)}$$

avec $d_{Mo\text{-}Mo}$ la distance intermétallique dans un feuillet MoS_2.

$$M = 3n^2 - 3n + 1 \qquad \text{(Equation IV-2)}$$

$$M_{bords} = 6n - 6 \qquad \text{(Equation IV-3)}$$

$$M_{coeur} = 3n^2 - 9n + 7 \qquad \text{(Equation IV-4)}$$

Dans cet exemple (Schéma IV.5-1), pour des longueurs de feuillet L de ~3 nm et ~4,5 nm, nous obtenons : L = 3 nm : n ~ 6 ; M = 91

M_{bords} = 30 et M_{coeur} = 61

L = 4,5 nm : n ~8,5 ; M = 192

M_{bords} = 45 et M_{coeur} = 147

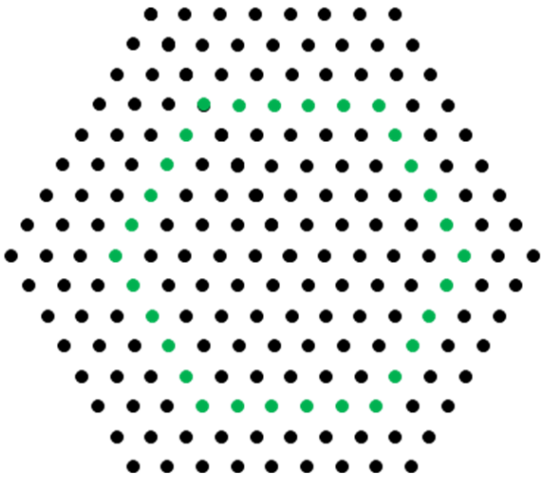


Schéma IV.5-1 : Paramètres descriptifs d'un feuillet de MoS_2 hexagonal (soufres non-présentés) : en vert, contours d'un feuillet de 3 nm et en noir, contours pour un feuillet de 4,5 nm.

Le calcul pour l'estimation du taux de recouvrement des feuillets de MoS_2 est arbitrairement effectué pour un total de 10^{22} atomes, valeur choisie arbitrairement (Tableau IV.5-1). La longueur moyenne de feuillet L considérée est 4,5 nm. Les concentrations atomiques des phases MoS_2, V_xS_y et NiMoS sont déterminés pour 10^{22} atomes à partir des données XPS et de la concentration relative de la forme chimique considérée.

*Tableau IV.5-1 : Estimation du taux de recouvrement des feuillets de MoS_2 pour 10^{22} atomes des catalyseurs « NiMo(**P**)V » à **V/Mo = 3/9**, à partir des données MET et XPS*

	NiMoPVEO	NiMoVEO	NiMoPVAO	NiMoVAO
% atomique en Mo (XPS)	1,03	1,08	1,17	1,10
% atomique en V (XPS)	0,31	0,31	0,32	0,24
% atomique en Ni (XPS)	0,67	0,66	0,70	0,73
% Mo en MoS_2 (XPS)	74	74	70	77
% V en V_xS_y (XPS)	71	76	69	69
% Ni en NiMoS (XPS)	56	45	44	46
Nombre d'atomes de Mo en MoS_2 (α)	$7,6.10^{21}$	$8,0.10^{21}$	$8,2.10^{21}$	$8,5.10^{21}$
Nombre d'atomes de V en V_xS_y (β)	$2,2.10^{21}$	$2,4.10^{21}$	$2,2.10^{21}$	$1,7.10^{21}$
Nombre d'atomes de Ni en NiMoS (χ)	$3,8.10^{21}$	$3,0.10^{21}$	$3,1.10^{21}$	$3,4.10^{21}$
Nombre d'atomes de Mo + V en MoS_2 et V_xS_y (δ)	$9,8.10^{21}$	$1,0.10^{22}$	$1,0.10^{22}$	$1,0.10^{22}$
Nombre d'atomes de Mo + Ni en MoS_2 et NiMoS (β)	$1,1.10^{22}$	$1,1.10^{22}$	$1,1.10^{22}$	$1,2.10^{22}$
Nombre d'atomes de Mo + V + Ni en MoS_2, V_xS_y et NiMoS (ϕ)	$1,4.10^{22}$	$1,3.10^{22}$	$1,3.10^{22}$	$1,3.10^{22}$
Taille moyenne des feuillets	4,5 nm	4,5 nm	4,5 nm	4,5 nm
Nombre d'atomes par feuillet (ζ)	192	192	192	192
Nombre d'atomes de bords + coins (N_{b+c})	45	45	45	45
Nombre de feuillets si MoS_2 + V_xS_y ($N_\delta = \delta/\zeta$)	$5,1.10^{19}$	$5,4.10^{19}$	$5,1.10^{19}$	$5,3.10^{19}$
Nombre de feuillets si MoS_2 + NiMoS ($N_\varepsilon = \varepsilon/\zeta$)	$5,9.10^{19}$	$5,7.10^{19}$	$5,9.10^{19}$	$6,2.10^{19}$
Nombre de feuillets si MoS_2, V_xS_y et NiMoS ($N_\phi = \phi/\zeta$)	$7,1.10^{19}$	$6,9.10^{19}$	$7,0.10^{19}$	$7,0.10^{19}$
1ère hypothèse : les feuillets sont supposés formés par le Mo et décorés par du Ni et du V				
Nombre d'atomes de V/ feuillets (β/N_δ)	43,0	43,7	40,8	31,4
Nombre d'atomes de Ni/ feuillets (χ/N_ε)	63,3	52,0	52,5	54,5
Nombre d'atomes de Ni+V/ feuillets (β/N_δ)+(χ/N_ε)	~ 106	~ 95	~ 93	~ 86
2ème hypothèse : les feuillets sont formés par le Mo et le V et décorés par le Ni				
Nombre d'atomes de V/ feuillets (β/N_ϕ)	~ 31	~ 34	~ 31	~ 24
Nombre d'atomes de Ni/ feuillets (χ/N_ϕ)	~ 53	~ 43	~ 44	~ 48
Estimation du taux de recouvrement pour Ni ($(\chi/N_\phi)/N_{b+c}$)	**1,2**	**1,0**	**1,0**	**1,1**

Si on considère que le Ni et le V se placent en décoration de feuillets de MoS_2 (**hypothèse 1**), les quantités de ces métaux sont largement excédentaires par rapport au nombre de bords et coins

susceptibles de les accueillir. Ces corrélations permettent donc d'exclure l'hypothèse selon laquelle le Ni et le V seraient en décoration de feuillets composés de MoS_2.

Par contre si on prend en compte **l'hypothèse 2**, le taux de recouvrement estimé pour le nickel est de l'ordre de 1, ce qui suggère que le nickel impliqué dans la phase « NiMoS » se mettrait sur la totalité des bords et des coins des feuillets. L'analyse EDX ayant révélé la présence du vanadium avec les feuillets de MoS_2 et en admettant donc que le nickel recouvre la totalité des bords et coins des feuillets, les calculs effectués tendent à suggérer que le vanadium est localisé au cœur des feuillets. Cette hypothèse s'appuie sur le fait qu'aucune phase isolée de type sulfure de vanadium n'ait été mise en évidence en MET.

IV.5.3 Conclusions de l'étude MET

La MET a permis de comparer la morphologie des phases actives issues de différentes voies de synthèses en terme d'empilement et de longueur de feuillets. Tous les catalyseurs « Mo(P)V » conduisent à la présence de MoS_2 uniformément répartis sur le support. Ils présentent aussi des feuillets de longueur moyenne autour de 3 nm et un empilement proche de 2 (~ 1,8). Les voies de synthèses de ces solides, hétéropolyanioniques ou complexes peroxo ou encore complexes oxalate, n'ont pas eu d'influence sur la morphologie de la phase sulfure. De plus quand le rapport V/Mo augmente, la morphologie des feuillets n'est pas affectée. L'analyse EDX a montré que le vanadium est toujours localisé avec les feuillets de MoS_2.

Les catalyseurs « NiMo(P)V » conduisent également à la formation de feuillets MoS_2 bien dispersés sur le support quel que soit le catalyseur à V/Mo = 3/9 caractérisé. L'empilement moyen n'est pas affecté par la présence de nickel. Aucune phase cristalline n'est observée et l'EDX a à nouveau permis de localiser le vanadium avec les feuillets MoS_2. Néanmoins la longueur moyenne des feuillets de 4,4 nm est supérieure à la longueur moyenne des feuillets des catalyseurs « Mo(P)V », à 3 nm. La présence du nickel en tant que promoteur du MoS_2 conduit à ces feuillets de tailles plus importantes.

Au vu des corrélations entre les résultats XPS et MET, nous pouvons proposer un modèle de phase active dans lequel le nickel se placerait sur la totalité des bords et coins de la phase NiMoS alors que le vanadium serait localisé au cœur des feuillets.

IV.6 Spectroscopie d'adsorption des rayons X (SAX)

Le but de cette analyse est de déterminer la structure électronique de l'atome sondé, c'est à dire le nombre de proches voisins et leur nature ainsi que leurs distances de l'atome sondé. Nous cherchons donc ici à mettre en évidence une possible interaction du vanadium avec le molybdène comme

l'analyse EDX a précédemment mise en évidence la présence de vanadium toujours avec les feuillets de MoS_2.

IV.6.1 La phase sulfure « Mo(P)V »

Les catalyseurs « Mo(P)V » à V/Mo = 3/9 et 1 ont été analysés par EXAFS au seuil K du molybdène. Les Transformées de Fourier extraites des spectres EXAFS obtenus pour les catalyseurs « Mo(P)VAO » aux rapports V/Mo = 3/9 et 1 sont reportées sur la Figure IV.6-1. L'allure des transformées de Fourier pour les catalyseurs « Mo(P)VEO », non reportées ici, est proche de celle des catalyseurs « Mo(P)VAO ».

Sur la Figure IV.6-1, nous observons deux contributions majoritaires. La première, située à approximativement 2 Å (0,2 nm), est caractéristique de la première sphère de coordination du molybdène et donc du soufre. La deuxième, observée à environ 3 Å (0,3 nm), est caractéristique d'une contribution molybdène-molybdène (dans le MoS_2). Ces contributions sont, comme attendu, différentes de celles observées sur le précurseur oxyde dans le Chapitre III (Figure IV.3-6). Une troisième contribution de faible intensité, observée à environ 3,2 Å (0,32 nm), pourrait être liée à la présence d'atomes de vanadium dans la troisième sphère de coordination du molybdène comme pour les précurseurs oxydes. L'affinement du signal EXAFS avaient mis en évidence la présence d'une contribution de type Mo-O-V sur les précurseurs oxydes « MoPVAO » (Tableau III.2.3), « MoVEO » (Tableau III.2.4) et « MoVAO » (Tableau III.2.5). Il est à noter que l'allure des courbes étant proches, il ne pas semble avoir de différence particulière dans l'environnement local du molybdène qui pourrait être liée aux différentes voies de synthèses des catalyseurs.

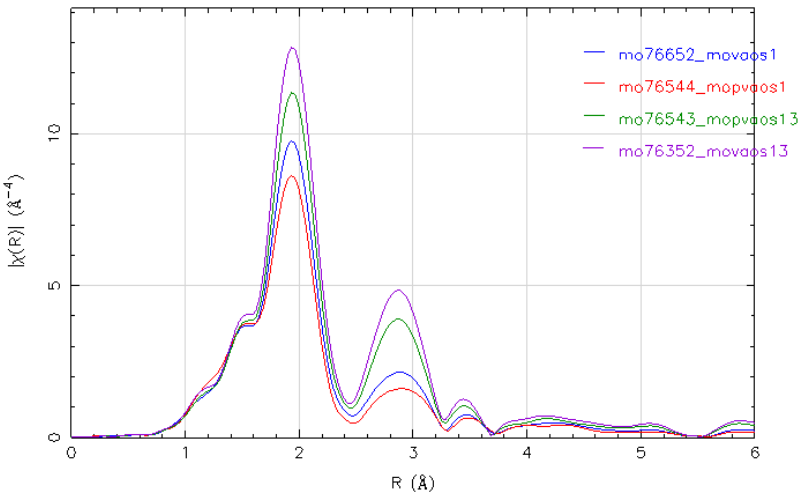


*Figure IV.6-1 : TF des spectres EXAFS au seuil K du molybdène pour les catalyseurs « Mo(**P**)VAO ».*

Les résultats obtenus après affinement des spectres sont reportés dans le Tableau IV.6-1. L'ajustement du signal EXAFS a été réalisé à partir de chemins FEFF calculés avec du MoS_2 dans un premier temps. Dans un second temps les atomes de S du MoS_2, dans la troisième sphère de

coordination à 0,397 nm, ont été remplacés par des atomes de vanadium pour essayer de déterminer si le vanadium peut être mis en évidence dans cette structure.

Les distances des proches voisins du molybdène déterminées à 0,242 nm et à 0,315 nm correspondent aux longueurs caractéristiques du disulfure de molybdène données dans la littérature [16-18]. Le nombre de voisins molybdène-soufre fourni par l'affinement peut être relié au taux de sulfuration du molybdène. La valeur proche de 5 obtenue sur les catalyseurs « MoPVEO-Odyakov » et « MoPVEO » au rapport V/Mo = 3/9 (pour un maximum théorique de 6 sur des feuillets étendus à l'infini) suggère que la sulfuration du molybdène est bonne pour ces solides, confirmant les résultats préalablement énoncés via l'XPS. Ce nombre de voisins soufre est proche de celui observé dans la littérature [16,17] (5,5 pour du MoS_2).

Les catalyseurs « Mo(P)VEO » à V/Mo = 3/9 présentent un nombre élevé de voisins soufre, autour de 5, contrairement aux catalyseurs à plus forte teneur en vanadium (environ 4). Cela confirme la meilleure sulfuration des catalyseurs au rapport V/Mo=3/9 par rapport aux catalyseurs plus chargé (V/Mo=1).

Pour les catalyseurs « Mo(P)VAO », le nombre de voisin soufre observé est faible en comparaison à la valeur théorique de 6 attendue pour les feuillets étendus à l'infini. Nous observons aussi que cette valeur diminue à teneur croissante en vanadium.

Dans la deuxième sphère de coordination, le nombre de voisins molybdène du molybdène observé est faible, proche de 2 pour les solides à V/Mo = 3/9 et autour de 1 pour les solides à V/Mo = 1, par rapport à celui observé par Prins et al. [17] (5,1) sur un MoS_2. Notre faible valeur peut traduire la présence d'une phase très peu organisée. De plus, lorsque le taux de sulfuration diminue, ce qui est le cas au rapport 1 pour de nombreux solides (Tableau IV.4-2), le nombre de voisin molybdène est logiquement encore plus faible [19]. Le facteur de Debye Weller qui est élevé (≈ 0,004 à 0,006) laisse également supposer une phase désorganisée. Une dernière hypothèse permettant d'expliquer le faible nombre de voisin consiste enfin à relier la taille au nombre de voisin. Cette estimation est délicate compte tenu de la sensibilité de la technique au degré d'organisation et aux difficultés rencontrées pour estimer les petites tailles [20]], mais néanmoins, la valeur de 2 suggère des feuillets de petite taille. Cependant pour le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1 (§IV.5.1), la MET n'a pas mise en évidence une diminution de la taille des feuillets par rapport au solide à V/Mo = 3/9, ce qui suggère également une sous-estimation du nombre de voisins Mo-Mo.

*Tableau IV.6-1 : Affinement du signal EXAFS au seuil K du molybdène pour les catalyseurs « Mo(**P**)VEO » à V/Mo = 3/9 et 1.*

Catalyseur	Rapport V/Mo	Couche	Mo-S	Mo-Mo	Mo-V	R-factor
MoPVEO-Odyakov	3/9	Distance au voisin (nm)	0,242	0,315	0,397	5E-4
		Nombre de voisins	5,0 ± 0,5	2,2 ± 0,04	0,1 ± 0,1	
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,004	0,004	
MoVEO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,241	0,316	-	5E-5
		Nombre de voisins	4,7 ± 0,2	1,9 ± 0,4	-	
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,004	-	
MoPVEO	3/9	Distance au voisin (nm)	0.241	0,317	-	5E-4
		Nombre de voisins	5,1 ± 0,2	2,0 ± 0,4	-	
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,003	-	
MoVEO	1	Distance au voisin (nm)	0,241	0,317	-	1-4
		Nombre de voisins	3,9 ± 0,3	1,0 ± 0,02	-	
		σ^2 (Å^2)	0,005	0,004	-	
MoPVEO	1	Distance au voisin (nm)	0,241	0,315	0,397	7E-4
		Nombre de voisins	4,1 ± 0,3	1,1 ± 0,02	0,1 ± 0,03	
		σ^2 (Å^2)	0,006	0,006	0,006	
MoVAO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,241	0,316	-	1E-4
		Nombre de voisins	4,3 ± 0,2	2,0 ± 0,4	-	
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,004	-	
MoPVAO	3/9	Distance au voisin (nm)	0.241	0,316	-	1E-4
		Nombre de voisins	4,0 ± 0,2	1,6 ± 0,4	-	
		σ^2 (Å^2)	0,005	0,004	-	
MoVAO	1	Distance au voisin (nm)	0,241	0,316	-	1E-4
		Nombre de voisins	3,7 ± 0,3	0,8 ± 0,02	-	
		σ^2 (Å^2)	0,005	0,003	-	
MoPVAO	1	Distance au voisin (nm)	0,241	0,317	-	1E-4
		Nombre de voisins	3,6 ± 0,3	0,5 ± 0,02	-	
		σ^2 (Å^2)	0,006	0,003	-	

Enfin, l'affinement a mise en évidence une contribution molybdène vanadium via un pont soufre (Mo-S-V) dans la troisième sphère de coordination, uniquement pour les catalyseurs « MoPVEO-Odyakov » (V/Mo = 3/9) et « MoPVEO » (V/Mo = 1), ce qui permet de dégager certaines préparations plus favorables au rapprochement molybdène-vanadium à l'état sulfure. Le vanadium n'est pas mis en

évidence dans le proche environnement du molybdène sur les catalyseurs dits « acide oxalique ». Il convient d'être prudent dans l'interprétation de ces résultats car le nombre de coordination de la sphère Mo-V est très faible (<0,2) et le facteur de Debye-Weller (rendant compte du désordre thermique et structural dans l'échantillon) est élevé (supérieur à 0,003).

IV.6.2 La phase sulfure « NiMo(P)V »

L'analyse en EXAFS a aussi été effectuée sur les catalyseurs de type « NiMo(P)V » afin d'obtenir plus d'information sur la structure de la phase sulfure. La caractérisation a été réalisée au seuil K du molybdène d'une part et au seuil K du nickel d'autre part. Les Transformées de Fourier (TF) extraites des spectres EXAFS au seuil K du molybdène des catalyseurs « NiMo(P)V » sont reportées sur la Figure IV.6-2. L'allure des TF au seuil K du molybdène étant similaire, nous pouvons supposer que la structure locale autour du molybdène (MoS_2) est la même pour tous les échantillons.

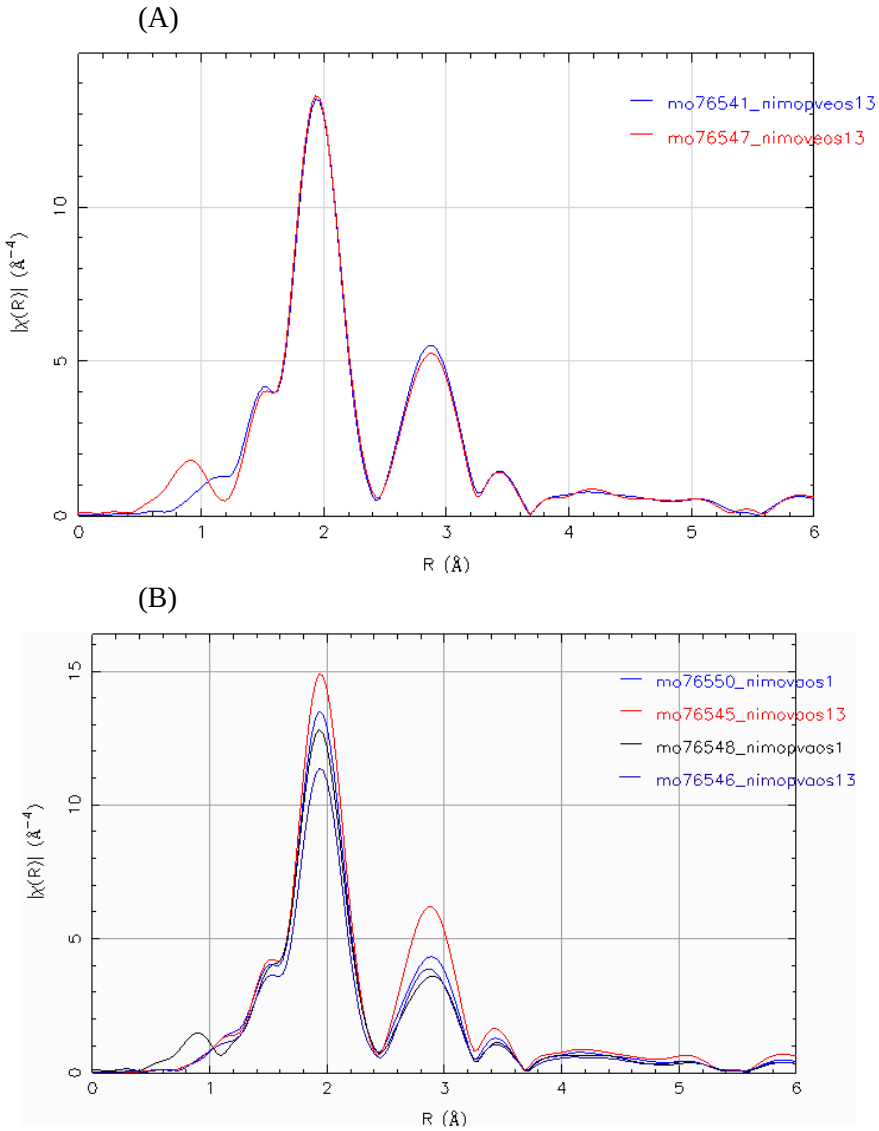


*Figure IV.6-2 : Transformée de Fourier du spectre EXAFS au seuil K du molybdène pour les catalyseurs « NiMo(**P**)VEO » (A) et « NiMo(**P**)VAO » (B).*

L'affinement des spectres nous a permis de déterminer la nature des différents voisins du molybdène ainsi que la distance entre ces voisins et le molybdène et leur nombre. Ces résultats sont présentés sur le Tableau IV.6-2.

*Tableau IV.6-2 : Affinement du signal EXAFS au seuil K du molybdène pour les catalyseurs « NiMo(**P**)VEO » à V/Mo = 3/9 et « NiMo(**P**)VAO » à V/Mo = 3/9 et 1.*

Catalyseur	Rapport V/Mo	Couche	Mo-S	Mo-Mo	R-factor
NiMoVEO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,241	0,316	
		Nombre de voisins	4,2 ± 0,5	1,8 ± 0,5	1E-4
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,003	
NiMoPVEO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,241	0,317	
		Nombre de voisins	4,2 ± 0,5	1,8 ± 0,5	1E-4
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,003	
NiMoVAO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,241	0,316	
		Nombre de voisins	4,6 ± 0,5	1,9 ± 0,5	1E-5
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,003	
NiMoPVAO	3/9	Distance au voisin (nm)	0.241	0,317	
		Nombre de voisins	3,8 ± 0,5	1, 4 ± 0,5	1E-4
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,004	
NiMoVAO	1	Distance au voisin (nm)	0,241	0,317	
		Nombre de voisins	4,4 ± 0,5	1,4 ± 0,5	2E-4
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,003	
NiMoPVAO	1	Distance au voisin (nm)	0,241	0,315	
		Nombre de voisins	4,4 ± 0,5	1,3 ± 0,5	2E-5
		σ^2 (Å^2)	0,005	0,004	

Comme pour les catalyseurs « Mo(P)V », les distances Mo-S sont cohérentes avec la présence de MoS_2. Le nombre de voisins soufre obtenu est faible (environ 4). Le nombre de voisins molybdènes du molybdène obtenu est également faible (environ 2), ce qui suggère un désordre structural sur la phase sulfure ou encore une mauvaise sulfuration du molybdène. Nous observons également qu'à teneur croissante en vanadium, le nombre de voisins Mo-S pour les catalyseurs « NiMo(P)VAO » ne varie pas, ce qui suggère que le vanadium n'influence pas la taille des particules des feuillets MoS_2.

L'analyse EXAFS des catalyseurs « NiMo(P)V », réalisé au seuil K du molybdène, ne nous a donc pas permis de déterminer une contribution Mo-Ni (phase mixte NiMoS) ou encore Mo-V. Par conséquent, l'analyse EXAFS au seuil K du nickel a aussi été réalisée afin de déterminer d'éventuelles différences de promotion.

La Transformée de Fourier extraite du spectre EXAFS au seuil K du nickel des catalyseurs « NiMo(P)V » est reportée sur la Figure IV.6-3. Une contribution majoritaire à environ 2 Å,

correspondant à une liaison NiS, est observée. Dans la deuxième sphère de coordination autour de 2,8 Å, la contribution pourrait correspondre à une liaison Ni-Mo.

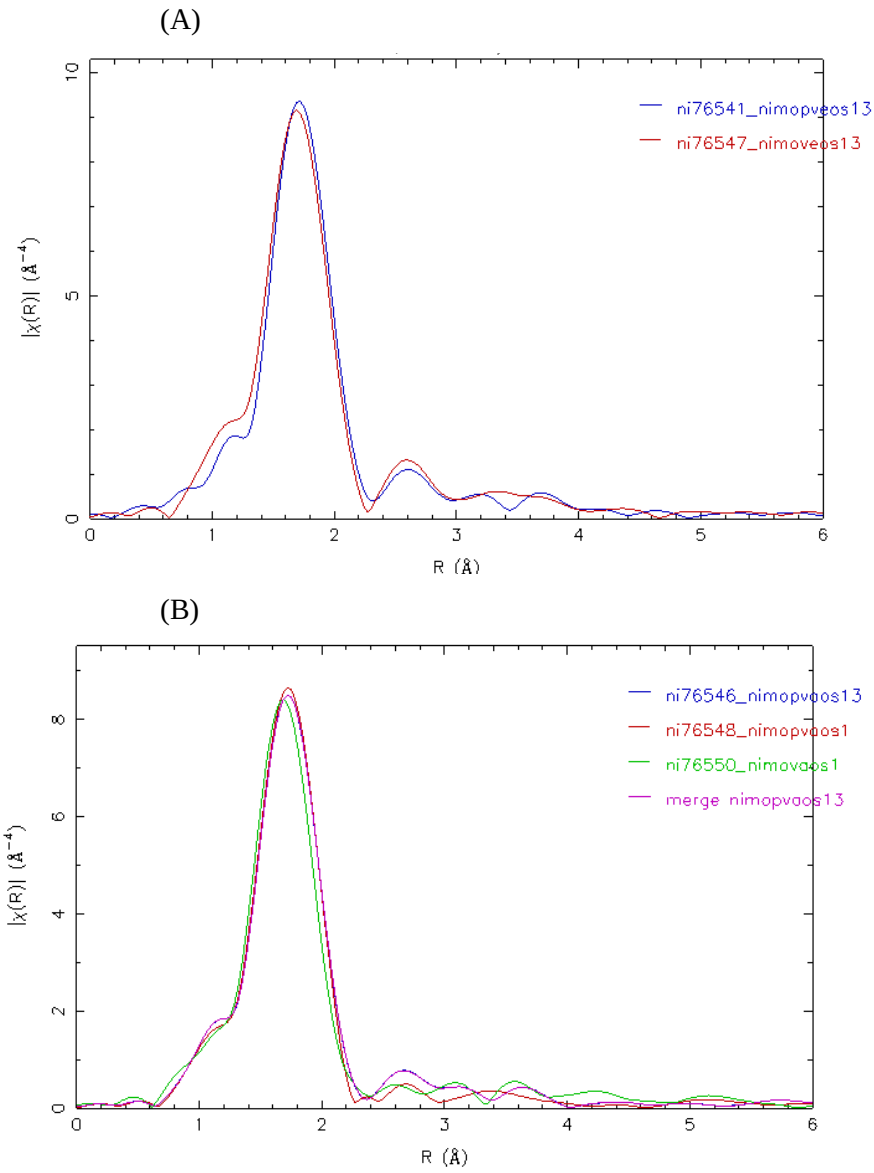


*Figure IV.6-3 : Transformée de Fourier du spectre EXAFS au seuil K du nickel pour les catalyseurs « NiMo(**P**)VEO » à V/Mo = 3/9 et « NiMo(**P**)VAO » à V/Mo = 3/9 et 1 (B).*

Les données fournies par les affinements des spectres EXAFS au seuil K du nickel sont reportées sur le Tableau IV.6-3.

*Tableau IV.6-3 : Affinement du signal EXAFS au seuil K du nickel pour les catalyseurs « NiMo(**P**)VEO » à V/Mo = 3/9.*

Catalyseur	Rapport V/Mo	Couche	Ni-S	Ni-Mo	R-factor
NiMoVEO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,220	-	1E-4
		Nombre de voisins	3,2 ± 0,5	-	
		σ^2 (Å^2)	0,006	-	
NiMoPVEO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,220	-	1E-4
		Nombre de voisins	2,6 ± 0,5	-	
		σ^2 (Å^2)	0,004	-	
NiMoVAO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,220	0,239	1E-5
		Nombre de voisins	3,0 ± 0,5	0,6 ± 0,8	
		σ^2 (Å^2)	0,005	0,008	
NiMoPVAO	3/9	Distance au voisin (nm)	0.220	0,238	1E-4
		Nombre de voisins	2,7 ± 0,5	0,6 ± 0,8	
		σ^2 (Å^2)	0,005	0,008	
NiMoVAO	1	Distance au voisin (nm)	0,220	-	2E-4
		Nombre de voisins	3,2 ± 0,5	-	
		σ^2 (Å^2)	0,007	-	
NiMoPVAO	1	Distance au voisin (nm)	0,218	-	2E-5
		Nombre de voisins	2,8 ± 0,5	-	
		σ^2 (Å^2)	0,006	-	

La distance du voisin soufre du nickel est en accord avec celle identifiée dans la littérature sur un catalyseur supporté NiMo [21].Le nombre de voisins soufre du nickel pour les catalyseurs « NiMoVEO » et « NiMoVAO », quelle que soit la teneur en vanadium, est supérieur à celui des catalyseurs avec phosphore, ce qui suggère que le nickel est mieux sulfuré dans ces catalyseurs. Ces résultats sont aussi en accord avec les résultats XPS qui ont mis en évidence de plus forte proportion de NiS pour les catalyseurs sans phosphore (Tableau IV.4-7). Néanmoins le facteur de Debye Weller étant élevé, nous pouvons en conclure que le nickel se trouve dans une phase très peu organisée.

La résolution structurale dans la deuxième sphère de coordination (interaction Mo-Mo) s'est avérée possible uniquement pour les catalyseurs « NiMo(P)VAO » à V/Mo = 3/9. La présence de molybdène dans le voisinage du nickel confirme l'existence d'une phase mixte NiMoS, déjà identifiée par XPS sur les catalyseurs « NiMo(P)VAO » aux rapports V/Mo = 3/9. A plus forte teneur en vanadium (V/Mo = 1) par contre, le vanadium n'est pas mis en évidence, ce qui suggère soit une diminution du taux de promotion relatif au nickel, soit une organisation dégradée des particules NiMoS du fait de la présence de phases cristallines de type VO_2, ce qui est confirmé par l'augmentation du facteur de Debye-Weller.

Le taux de promotion, déterminé en XPS (Tableau IV.4-7), étant par ailleurs peu modifié par l'augmentation de la teneur en vanadium, l'augmentation du désordre semble être la cause privilégiée pour expliquer l'impossibilité de quantifier la quantité de molybdène dans le proche environnement du nickel. Le vanadium perturbe donc l'ordre des feuillets de MoS_2 promus par le nickel. Deux hypothèses peuvent être formulées, la première est la perte de promotion liée à la formation d'une phase de type NiVS. La seconde est l'incorporation de vanadium dans la structure des feuillets trimétalliques mal organisé.

IV.6.3 Conclusions de l'étude par SAX

Les analyses par EXAFS ont permis de confirmer les résultats XPS concernant la présence de MoS_2 sur les catalyseurs « Mo(P)V ». Pour les catalyseurs « eau oxygénée » préparés à partir de l'HPA de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$, la présence de vanadium dans le proche environnement du molybdène semble possible. Cependant sur les catalyseurs dits « acide oxalique », la résolution des spectres EXAFS obtenus n'a pas permis une exploitation poussée et cette interaction du vanadium avec la phase n'a pu être mise en évidence. Le nombre de voisins déterminés pour les différentes contributions (Mo-S, Mo-Mo et Mo-V) est faible surtout sur les catalyseurs « MoPVAO », ce qui suggère une phase sulfure peu organisée ou encore mal sulfurée.

Les analyses par EXAFS des catalyseurs « NiMo(P)V », au seuil K du molybdène et du nickel, ont permis de confirmer les résultats XPS concernant la présence de MoS_2 et d'un sulfure de nickel sur les catalyseurs. Des proches voisins molybdène sont observés uniquement sur les catalyseurs « NiMo(P)VAO » à V/Mo = 3/9 au seuil K du nickel. Les résolutions structurales ne nous ont pas permis de mettre en évidence la présence de vanadium à proximité du MoS_2 ou encore à proximité du nickel. Le nombre de voisins, les plus éloignés, déterminés est faible, ce qui suggère une phase sulfure peu organisée quel que soit le catalyseur.

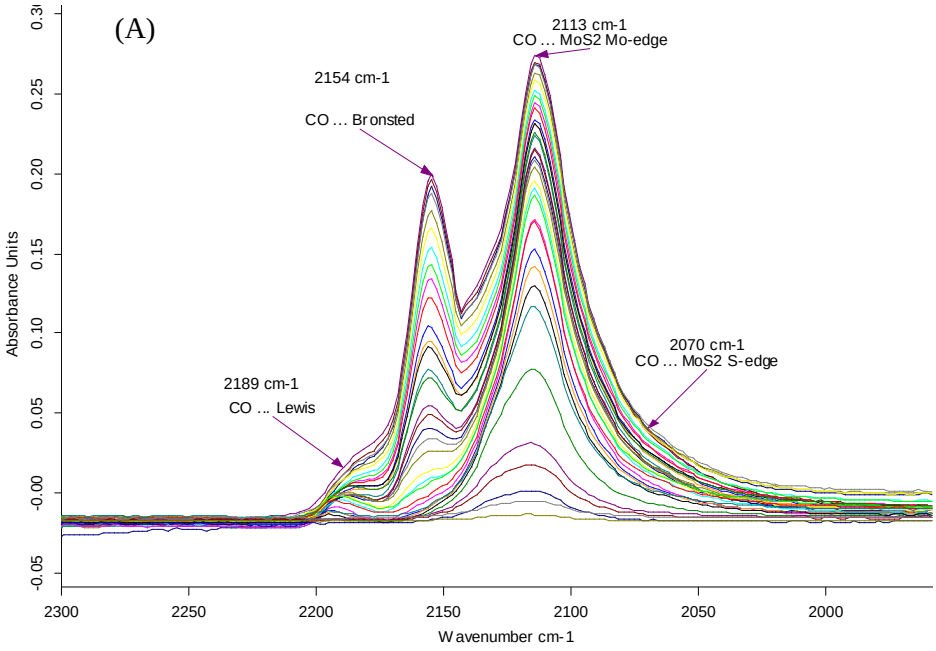
IV.7 Adsorption du CO suivie par spectroscopie Infrarouge

Les catalyseurs « Mo(P)V » et « NiMo(P)V » à V/Mo = 3/9 ont été analysés par adsorption du CO suivie par spectroscopie infrarouge. Cette technique de caractérisation nous permet de caractériser la nature et le nombre de sites de surface des catalyseurs d'hydrotraitement. En effet, la molécule de CO interagit avec les sites coordinativement insaturés (CUS) de la phase sulfure et génère un signal, lié aux modes de vibration de la double liaison du CO, différent suivant la nature du site d'adsorption, c'est-à-dire, un site promu ou non promu ou encore le type de bord).

IV.7.1 La phase sulfure « Mo(P)V »

L'adsorption du CO a été réalisée à la température de l'azote liquide après une sulfuration in situ comme reporté dans le Chapitre II (§II.5.3.f.). Les spectres soustraits au spectre préalablement enregistré avant tout ajout du CO, pour le catalyseur « MoPVEO » à V/Mo = 3/9 sont reportés sur la Figure IV.7-1, à titre d'exemple (même allure des spectres pour tous les catalyseurs). Les spectres qui sont soustraits correspondent à ceux enregistrées après chaque ajout du CO. Il est à noter que la quantification des différents sites superficiels s'est avérée difficile car les bandes attribuées aux espèces sulfures présentes à la surface du catalyseur sont de faible intensité.

Les spectres révèlent les bandes caractéristiques de l'interaction du CO en interaction avec le support et les métaux sulfurés. Les sites acides de Lewis, CUS Al^{3+}, à 2189 cm^{-1}, apparaissent à partir du 7ème pulse. Les interactions avec les sites acides de Brønsted, les groupements hydroxyles du support à 2154 cm^{-1}, apparaissent à partir du 10ème pulse. Le CO physisorbé s'observe à 2132 cm^{-1} (épaulement). Les bandes caractéristiques du CO en interaction avec la phase sulfure apparaissent dès le premier pulse. Le CO est en interaction avec les espèces non-promues MoS_2 de type S-edge à 2070 cm^{-1} et les espèces non-promues de type Mo-edge à 2113 cm^{-1}.



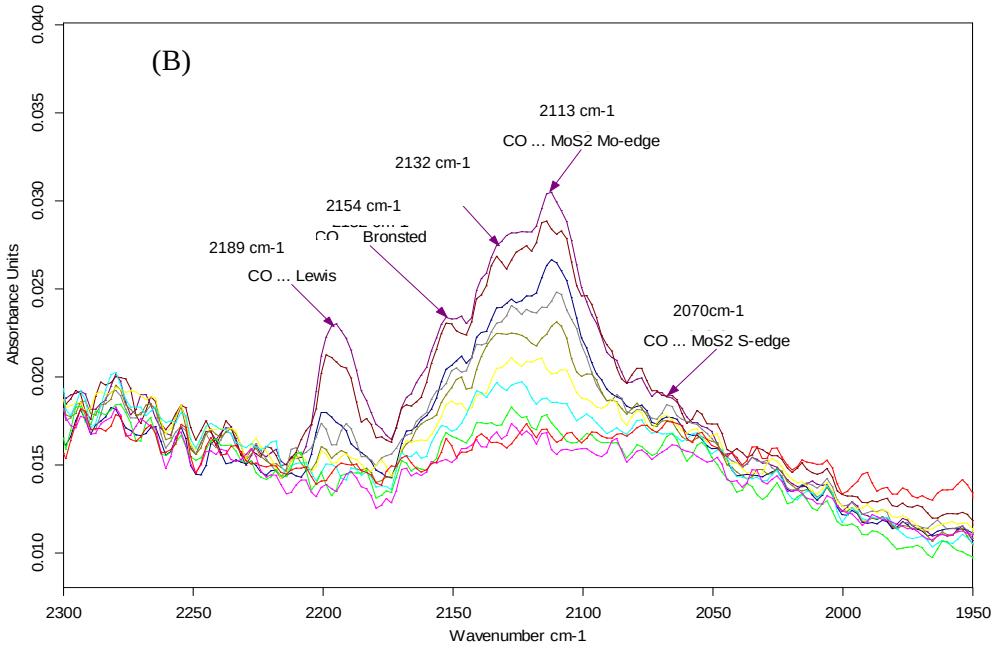


*Figure IV.7-1 : Spectres FTIR soustraits, dans la région des vibrations de valence de la liaison C≡O (2300 cm^{-1} à 2000 cm^{-1}) du catalyseur « Mo**P**VEO » à V/Mo = 3/9, obtenus après ajout totale de CO (A) et après ajout des 10 premiers pulses de CO (B).*

Une bande large correspondant à l'interaction entre un sulfure de vanadium et le CO est observée entre 2150 cm^{-1} et 2050 cm^{-1} sur un catalyseur de référence « V/Al_2O_3 » à 5,7 % poids en V_2O_5 (Annexe A8). Au vu de la région spectrale correspondant à une interaction de la phase sulfure de vanadium avec le CO, l'interaction observée vers 2132 cm^{-1} aurait pu correspondre à une phase promue de type « VMoS ». Cependant cette interaction est par ailleurs attribuée à une à une interaction entre le CO et le support, mise en évidence uniquement sur le support utilisé pour cette étude.

En résumé, l'adsorption du CO suivie par infrarouge ne nous a pas permis de proposer la présence d'une phase de type « VMoS », suggérée en EXAFS.

IV.7.2 La phase sulfure « NiMo(P)V »

L'adsorption du monoxyde de carbone suivie par spectroscopie infrarouge a été réalisée sur les catalyseurs « NiMo(P)V » également. La Figure IV.7-2 présente le spectre obtenu lors de 10 premiers ajouts de CO après soustraction du spectre préalablement enregistré avant tout ajout du CO pour le catalyseur « NiMoPVEO » à V/Mo= 3/9.

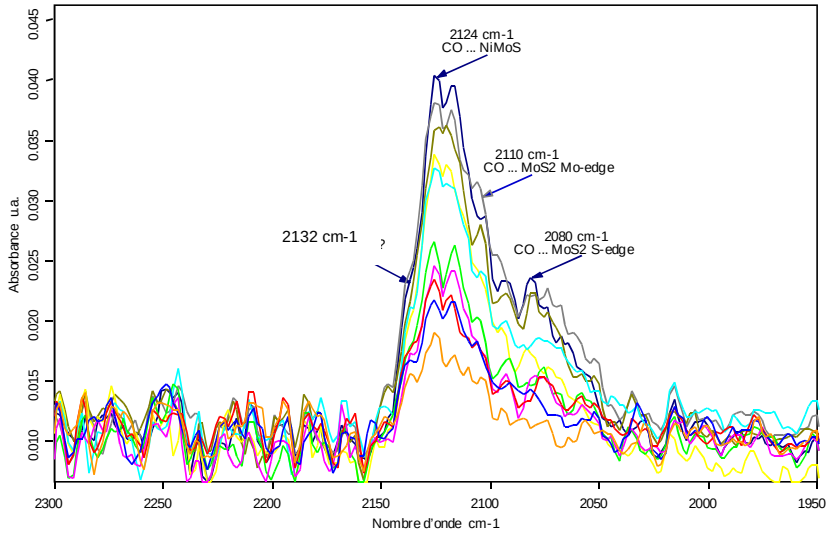


*Figure IV.7-2 : Spectres FTIR soustraits, dans la région des vibrations de valence de la liaison C≡O (2300 cm^{-1} à 1950 cm^{-1}) du catalyseur « NiMo**P**VEO » à V/Mo = 3/9, obtenus après 10 pulses d'ajout de CO.*

Les spectres obtenus pour le catalyseur « NiMoPVEO » à V/Mo = 3/9 présentent les bandes caractéristiques des interactions du CO avec les sites acides de Lewis, CUS Al^{3+}, avec les sites acides de Brønsted, avec les groupements hydroxyles du support ainsi qu'avec la phase sulfure. Ces mêmes bandes ont été mises en évidence sur un catalyseur « $NiMo/Al_2O_3$ » dans le Chapitre II (Figure II.5-4).

Nous retrouvons la bande vers 2132 cm^{-1}, également observée sur tous les catalyseurs « Mo(P)V », qui est attribuée à une interaction entre le CO et le support.

IV.7.3 Conclusions

L'adsorption du CO suivi en infrarouge a été réalisée dans le but d'identifier les phases présentes sur les échantillons après sulfuration. Les interactions du CO, avec les sites acides de Lewis, CUS Al^{3+}, et Brønsted de l'alumine ainsi qu'avec la phase sulfure des catalyseurs, notamment les espèces MoS_2 de type S-edge et Mo-edge sont mises en évidence pour les catalyseurs « Mo(P)V » et « NiMo(P)V ». Des interactions supplémentaires avec le CO correspondant à une phase promue de type « NiMoS » ainsi qu'à une phase sulfure de nickel sont observées pour les solides avec nickel. Aucune bande pouvant être attribuée à une interaction entre le CO et une phase de type « VMoS » n'est observée quel que soit le catalyseur.

IV.8 Évaluation des propriétés acides en isomérisation du cyclohexane

Les sites acides de type Brønsted et de Lewis sont connus pour catalyser des réactions d'isomérisation du cyclohexane [22]. Les catalyseurs « Mo(P)V » et « NiMo(P)V » ont donc été caractérisés en isomérisation du cyclohexane (Chapitre II §II.6.1.) afin d'obtenir une indication de l'acidité que présentent ces catalyseurs.

IV.8.1 La phase sulfure « Mo(P)V

L'activité isomérisante, ramenée à isomole de métaux présents sur le catalyseur, est reportée sur la Figure IV.8-1. L'activité des catalyseurs de référence « MoP » est indiquée à titre comparatif. Deux rapports P/Mo ont été utilises en référence selon la variation de ce rapport sur les synthèses d'HPAs dans ce travail.

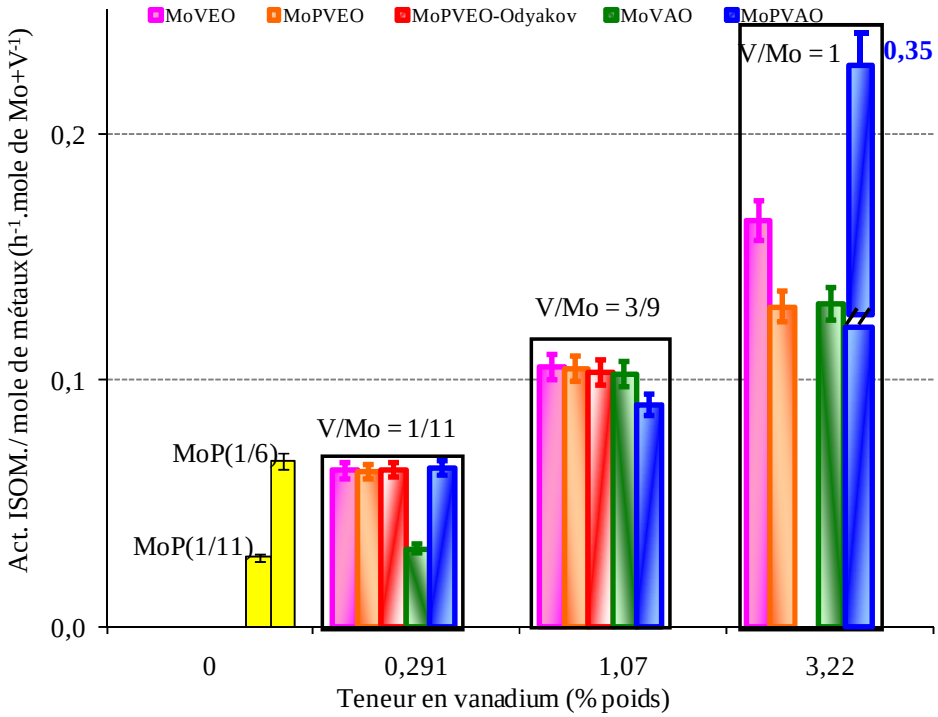


*Figure IV.8-1 : Activité en **isomérisation** du cyclohexane (P_{totale} = 60 bar et T = 350°C).*

L'activité isomérisante augmente avec la teneur en vanadium. Tous les catalyseurs « Mo(P)V » à V/Mo = 1/11, excepté le catalyseur « MoVAO », présentent une acidité plus élevée que celle du catalyseur de référence « MoP ». Nous pouvons aussi observer qu'à faible teneur en vanadium (V/Mo = 1/11 et 3/9) les catalyseurs avec et sans phosphore présentent des activités identiques. Cependant à teneur élevée en vanadium, V/Mo = 1, une différence d'activité est observée entre les différentes voies de préparation alors qu'aucune différence significative ne semblait être détectée a V/Mo=3/9.

A V/Mo = 1, le catalyseur « MoVEO » révèle une activité plus élevée que le catalyseur « MoPVEO ». Pour les catalyseurs « MoPVEO » et « MoVAO » à V/Mo = 1, une plus faible augmentation de l'activité est observée, suggérant qu'à forte teneur en vanadium les sites acides peuvent être inhibés par la présence de vanadium. Le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1 se démarque avec une activité deux fois plus élevée que celle du catalyseur sans phosphore.

En résumé, l'augmentation de l'activité avec l'ajout de vanadium permet de relier l'acidité de ces catalyseurs à la présence de vanadium. L'évolution de la teneur en phase oxyde de vanadium, déterminée par XPS, ne permet pas la corréler avec l'activité isomérisante. Dans la suite de ce travail, nous avons donc tenté de corréler les résultats d'activité en isomérisation du cyclohexane aux concentrations en phases sulfures de vanadium déterminées en XPS (Figure IV.8-2).

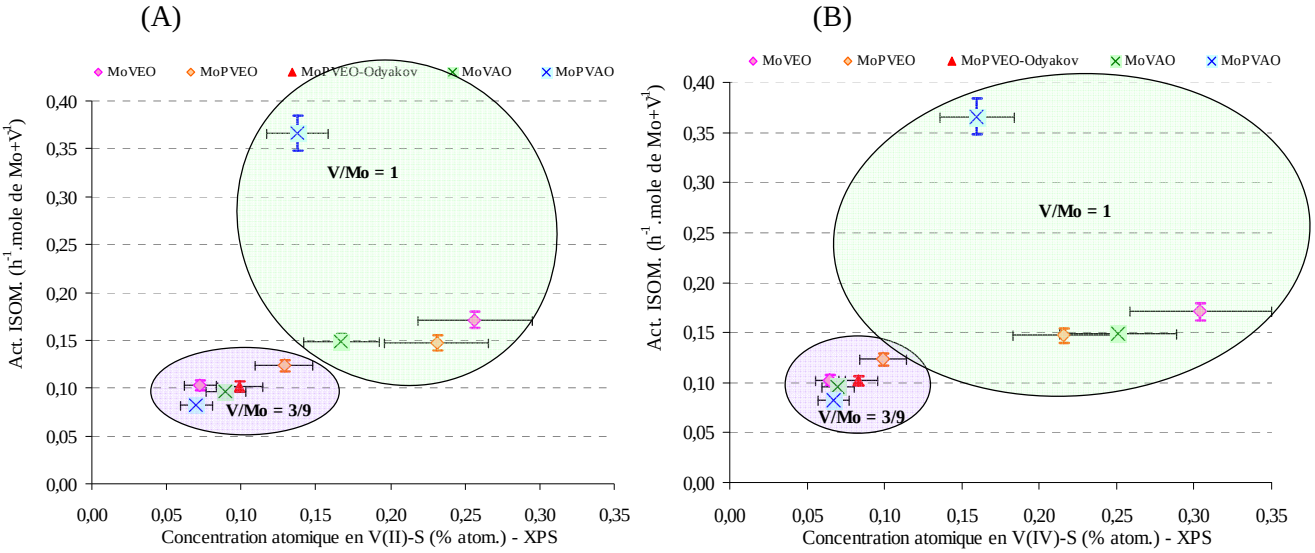


*Figure IV.8-2 : Évolution de l'activité des catalyseurs « Mo(**P**)V » à V/Mo = 3/9 et 1 en fonction des phases sulfures de vanadium : V(II)-S (A) et V(IV)-S (B).*

Ces courbes de corrélation nous permettent de confirmer que l'activité augmente avec les proportions de phases V(II)-S et V(IV)-S. A V/Mo = 3/9, les proportions de sulfure de vanadium sont proches, ce qui peut être directement corrélées à une activité en isomérisation du même ordre de grandeur pour tous les solides, quelle que soit la voie de préparation. A plus forte teneur en vanadium, la présence d'une forte proportion des phases V(II)-S et V(IV)-S pour le catalyseur « MoVEO » semble conduire à la meilleure activité de ce catalyseur par rapport au catalyseur « MoPVEO », qui présente presque autant de V(II)-S et beaucoup moins de V(IV)-S. Pour le catalyseur « MoVAO » à V/Mo = 1, il semblerait que ce soit une plus faible proportion de la phase V(II)-S qui soit responsable de la plus faible activité générée par ce solide.

Pour le solide « MoPVAO » à V/Mo = 1, nous observons bien une augmentation des proportions de sulfure de vanadium avec l'activité isomérisante. Cependant cette augmentation est moindre par rapport aux autres solides à teneur équivalente en vanadium.

IV.8.2 La phase sulfure « NiMo(P)V »

En dernier lieu, nous nous sommes intéressés à l'acidité des catalyseurs après ajout du nickel. Sur la Figure IV.8-3, l'évolution de l'activité isomérisante par mole de métaux est reportée en fonction de la teneur en vanadium. Là aussi, à titre de référence sont indiquées les activités de deux catalyseurs « MoP » et deux catalyseurs « NiMoP » avec a chaque fois deux niveaux de teneur en phosphore.

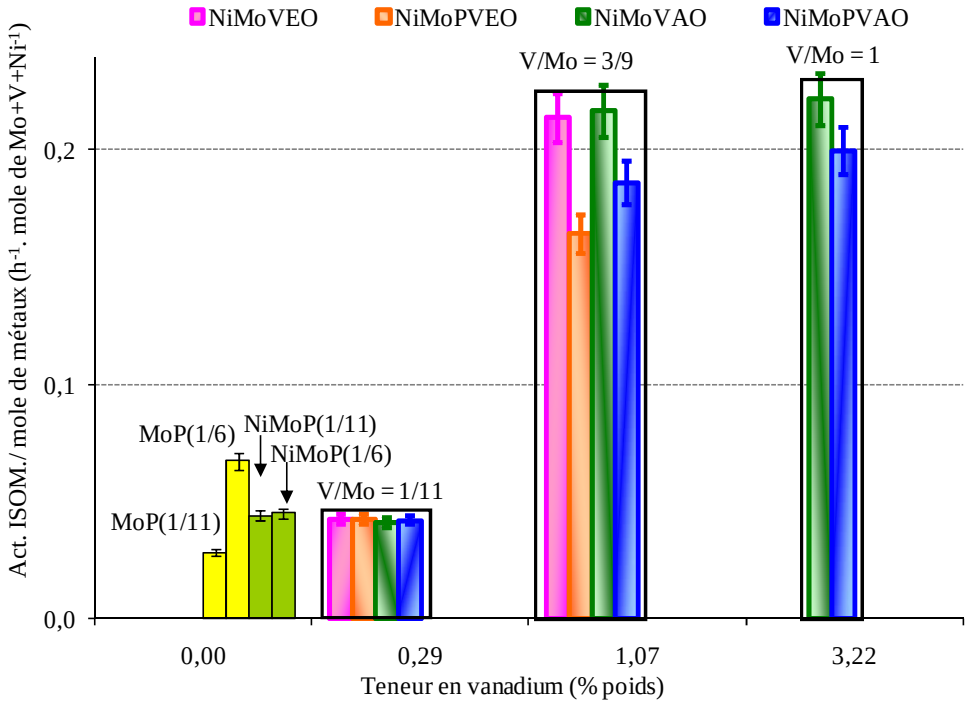


*Figure IV.8-3 : Activité en isomérisation du cyclohexane des catalyseurs « NiMo(**P**)V ».*

A faible teneur en vanadium, quel que soit l'échantillon considéré, nous observons une activité isomérisante faible mais du même ordre de grandeur que pour un catalyseur de référence « NiMoP » et supérieure à celle d'un catalyseur de référence « MoP ». Comme pour les catalyseurs « Mo(P)V » (Figure IV.8-1), l'activité augmente fortement quand la teneur en vanadium croît. Cependant à V/Mo = 3/9, les catalyseurs « Mo(P)V » présentent une activité isomérisante autour de 0,10 h^{-1}.mole de métaux^{-1} alors qu'après introduction de nickel cette activité est doublée. L'introduction du nickel semble donc apporter encore plus d'acidité à ces catalyseurs.

Pour les catalyseurs « NiMo(P)VAO », l'activité augmente fortement à V/Mo = 3/9 et reste stable avec l'introduction de vanadium au-delà de cette quantité. Cette tendance a déjà été observée sur les catalyseurs « MoVAO » tandis que le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1 présente une très forte

acidité qui n'est plus observable en présence de nickel (Figure IV.8-1). Le fait que l'activité en isomérisation n'augmente pas à V/Mo = 1 pourrait aussi être expliqué par la présence de la phase cristalline VO_2, déjà identifiée à l'état oxyde.

Il a été montré pour les catalyseurs « Mo(P)V » que la phase sulfure de vanadium pouvait être corrélée à l'activité en isomérisation. Nous allons à nouveau tenter de relier l'activité isomérisante des catalyseurs « NiMo(P)V» aux phases V(II)-S et en V(IV)-S déterminées en XPS (Figure IV.8-2). L'évolution de l'activité isomérisante des catalyseurs « Mo(P)V » en fonction des phases sulfures de vanadium, déterminées par XPS, est reportée à titre comparatif sur cette même figure.

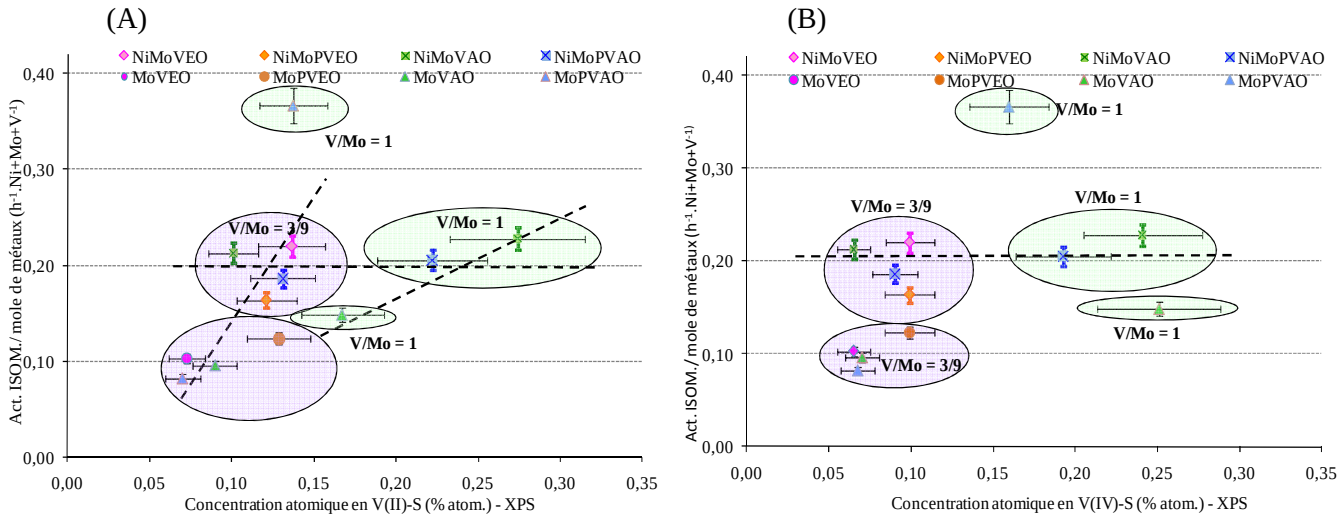


*Figure IV.8-4 : Évolution de l'activité des catalyseurs « NiMo(**P**)V » en fonction des phases sulfures de vanadium : V(II)-S (A) et V(IV)-S (B).*

Sur la Figure IV.8-4A, nous observons une augmentation de l'activité isomérisante avec les teneurs en phases V(II)-S, notamment pour les catalyseurs « NiMoVEO » et « NiMoPVAO » à V/Mo = 3/9. La phase V(IV)-S (Figure IV.8-4B) ne peut cependant pas être directement corrélée avec l'augmentation de l'activité isomérisante.

A V/Mo = 1, les proportions des phases sulfure V(II) et V(IV) augmentent fortement pour les catalyseurs « NiMo(P)VAO ». Cependant l'augmentation de l'activité isomérisante, attendue, n'est pas observée, ce qui pourrait être expliqué par la présence de la phase cristalline VO_2.

IV.8.3 Conclusion

Les tests en isomérisation du cyclohexane ont été effectués afin de caractériser l'acidité des catalyseurs selon leur teneur en vanadium. Pour les catalyseurs « Mo(P)V », l'introduction du vanadium génère une acidité et l'activité en isomérisation augmente avec la teneur en vanadium. A V/Mo = 1/11, tous les catalyseurs présentent la même acidité qui est du même ordre de grandeur qu'un

catalyseur de référence « MoP ». Ces résultats montrent que quelle que soit la voie de préparation, les propriétés acides des catalyseurs sont proches sauf pour le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1.

Pour les catalyseurs promus, l'introduction du vanadium permet d'augmenter l'acidité des catalyseurs jusqu'au rapport V/Mo = 3/9. A V/Mo = 3/9, l'activité en isomérisation augmente fortement, notamment pour les solides « NiMoVEO » et « NiMoVAO ». Cette activité a doublé en présence du nickel. De plus l'augmentation de l'activité isomérisante est corrélée avec l'augmentation de la phase V(II)-S pour certains solides « NiMoVEO » et « NiMoPVAO ».

A V/Mo = 1/11 l'activité en isomérisation est du même ordre de grandeur qu'un catalyseur de référence « NiMoP » et elle est également proche de l'activité observée sur les catalyseurs « Mo(P)V » à la même teneur.

A plus forte teneur en vanadium pour les catalyseurs « NiMo(P)VAO », l'activité n'augmente plus et elle reste proche de celle obtenue à V/Mo = 3/9. La formation d'une phase cristalline VO_2 sur les solides calcinés, en relation au caractère réducteur de l'acide oxalique, pourrait limiter les activités aux fortes teneurs en vanadium.

IV.9 Bilan de la nature des phases sulfures « Mo(P)V » et « NiMo(P)V »

L'étude de la phase active a été réalisée, dans un premier temps, sur des solides de type « Mo(P)V » , à rapport V/Mo variable. Les catalyseurs sont issus des précurseurs oxydes décrits au Chapitre III, qui ont eux-mêmes été préparés selon trois voies de synthèse : le protocole Odyakov et des protocoles développés, dans le cadre de cette thèse, à partir « d'eau oxygénée » et « d'acide oxalique ». Ce travail nous a permis de caractériser la dispersion de la phase active, d'une part, et la composition de la phase active, d'autre part, au travers de différentes techniques de caractérisation. Enfin une dernière partie a été consacrée aux propriétés acides de ces catalyseurs.

Bien que les précurseurs oxydes « Mo(P)V » aient parfois révélé des phases cristallines autres que celle de l'alumine ($Al_2(MoO_4)_3$ et $AlVMoO_7$), aucune phase cristalline n'a été mise en évidence sur les solides ensuite sulfurés. Le rapport V/Mo ne semble pas influer sur la taille ou l'empilement des feuillets, mais les feuillets sont sensiblement plus gros que pour certains travaux de la littérature.

La présence de vanadium sous deux formes chimiques différentes dans un environnement sulfure (V(II) et V(IV)) a été mise en évidence mais il se pourrait qu'il y ait un continuum de phases de type sulfure de vanadium qui coexistent à la surface des catalyseurs. Par ailleurs, aucune particule de sulfure de vanadium n'a été mise en évidence sur les catalyseurs après sulfuration.

Enfin le vanadium a toujours été identifié à proximité des feuillets de MoS_2. Une contribution de type Mo-S-V a pu être mise en évidence pour les catalyseurs « MoPVEO-Odyakov » à V/Mo = 3/9 et « MoPVEO » à V/Mo = 1. Ce résultat permet de suggérer que les préparations les plus favorables au rapprochement molybdène-vanadium à l'état sulfure correspondent à celles via la voie hétéropolyanionique ($PMo_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$).

Les propriétés acides de ces catalyseurs ont aussi été examinées en isomérisation du cyclohexane et il a été montré que la présence de vanadium dans ces catalyseurs donnait lieu à de nombreux sites acides qui génèrent une forte augmentation d'activité isomérisante à rapport V/Mo croissant. Pour les catalyseurs à V/Mo = 1/11 et 3/9, nous avons observé que l'activité générée était du même ordre de grandeur, à isoteneur en vanadium, pour tous les solides quelle que soit la voie de synthèse. Cependant à rapport V/Mo élevé, le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1 se démarque des autres solides avec une activité deux fois plus importante.

L'étude de la phase active a, dans un second temps, été étendue aux catalyseurs « NiMo(P)V », à V/Mo variable. Ces solides sont obtenus par deux voies de synthèses : à partir de solutions d'imprégnation, contenant les précurseurs métalliques à déposer, avec « l'eau oxygénée » ou encore par post imprégnation du précurseur nickel sur des catalyseurs « Mo(P)VAO » (étudiés au Chapitre IV) préalablement sulfurés. L'objectif était ici de déterminer si l'introduction de nickel perturbe le système MoS_2 obtenu en présence de vanadium, celui-ci pouvant être composé d'une interaction vanadium-molybdène ou d'une simple proximité.

A faible teneur en vanadium, aucune phase cristalline n'a été identifiée sur les solides sulfurés, quelle que soit la voie de synthèse. Cependant à forte teneur en vanadium, la phase oxyde VO_2, déjà identifiée sur le précurseur oxyde, perdure sur les solides « NiMo(P)VAO » sulfurés. Le vanadium a, à nouveau, été identifié sous deux formes chimiques différentes dans un environnement sulfure (V(II) et V(IV)). Par ailleurs, aucune particule pouvant correspondre à des agrégats de vanadium n'a été observée et le vanadium a, à nouveau, été mis en évidence avec des feuillets de MoS_2 bien dispersés. Néanmoins, une forte augmentation de la taille des feuillets est observée (de 3 nm à ~4,4 nm), quelle que soit la voie de synthèse. Il se peut que pour les échantillons sans nickel, le vanadium induise un effet inhibiteur sur la croissance des particules de MoS_2 alors qu'en présence de nickel la formation d'une phase NiMoS stabilisée conduise à une augmentation de la taille moyenne des feuillets.

Le vanadium ayant toujours été mis en évidence avec les feuillets de MoS_2 par EDX et les résultats de TPR n'étant pas favorables à l'existence d'une phase isolée de sulfure de vanadium, des corrélations entre les résultats MET et XPS ont été réalisées dans le but de proposer un modèle de phase active. Cette étude a montré que le nickel peut se mettre sur la totalité des bords et coins de la phase NiMoS alors que le vanadium pourrait se placer au cœur des feuillets. Il est à noter que l'analyse EXAFS ne montre pas d'interaction Mo-V pour les échantillons « NiMo(P)V », ce qui suggère que la phase sulfure est peu organisée.

La caractérisation des propriétés acides de ces catalyseurs a révélé une augmentation de l'activité isomérisante à V/Mo croissant. Une forte augmentation (deux fois plus que pour les solides « Mo(P)V ») a même été observée à V/Mo = 3/9. Cependant à V/Mo = 1, l'activité a stagné, ce qui nous permet de suggérer que la présence de la phase cristalline VO_2 limiterait l'accroissement de l'activité attendue.

IV.10 Influence du précurseur séché « Mo(P)V » sur la sulfuration

Les catalyseurs étudiés précédemment de type « Mo(P)V/Al_2O_3 » ont été calcinés à 500°C afin d'obtenir le précurseur oxyde. Dans le cas du catalyseur « MoPVEO-Odyakov », préparé via l'hétéropolyanion de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}$, il a été montré que la calcination entraînait la décomposition des entités hétéropolyanioniques. Il est donc intéressant de comparer la sulfurabilité du solide séché à la sulfurabilité du précurseur oxyde obtenu après calcination. Cette étude a été étendue aux catalyseurs « Mo(P)V » dits « eau oxygénée » et « acide oxalique » à titre comparatif. Le rapport V/Mo ciblé est 3/9. Les solides séchés utilisés pour cette étude proviennent du même lot que ceux qui ont servi à préparer les précurseurs oxydes correspondants. Ces solides sont obtenus après séchage à l'étude à 120°C. Enfin ils sont sulfurés de la même façon que les précurseurs oxydes à 350°C et pression atmosphérique sous un flux de 15% d'H_2S/H_2. De la même façon que précédemment, cette étude sera consacrée au suivi de la dispersion du vanadium dans la phase active. Dans un deuxième, c'est la composition chimique de la phase sulfure qui sera examinée et enfin nous nous intéresserons aux propriétés acides des catalyseurs séchés sulfurés. Les catalyseurs qui seront analysés dans cette étude sont reportés dans le Tableau IV.10-1.

Tableau IV.10-1 : Liste des catalyseurs à base de molybdène et vanadium testés.

Catalyseurs	Rapport V/Mo
MoPVEO-Odyakov	3/9
MoPVEO	3/9
MoVEO	3/9
MoPVAO	3/9
MoVAO	3/9

IV.10.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les catalyseurs séchés sulfurés ont été analysées en diffraction des rayons X. Comme pour les catalyseurs « Mo(P)V » calciné sulfurés (Figure IV.2-1), la DRX a montré l'absence de toutes phases cristallines excepté celles correspondants au support alumine (Figure IV.10-1).

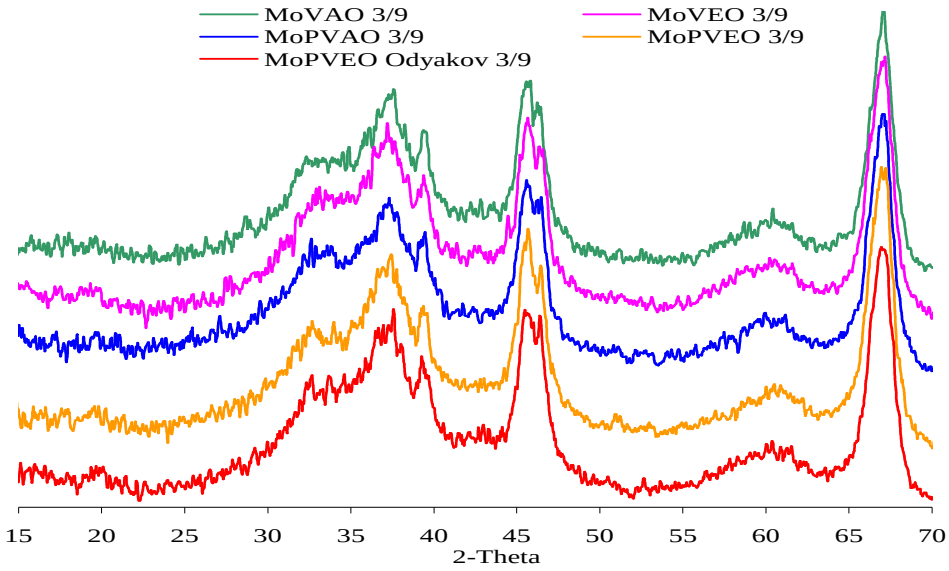


*Figure IV.10-1 : Diffractogrammes correspondant aux catalyseurs **séchés sulfurés** « eau-oxygénée » et « acide oxalique » au rapport V/Mo = 3/9 après sulfuration.*

IV.10.2 Réduction en température programmée (TPR)

La dispersion du vanadium a été étudiée à l'aide la TPR. Les profils TPR, avec la production d'H_2S normalisée à la masse de catalyseur et à la quantité d'H_2 consommé en fonction de la température, sont reportés sur la Figure IV.10-2. Les catalyseurs analysés sont les « Mo(P)VEO » et les « Mo(P)VAO » au rapport V/Mo = 3/9.

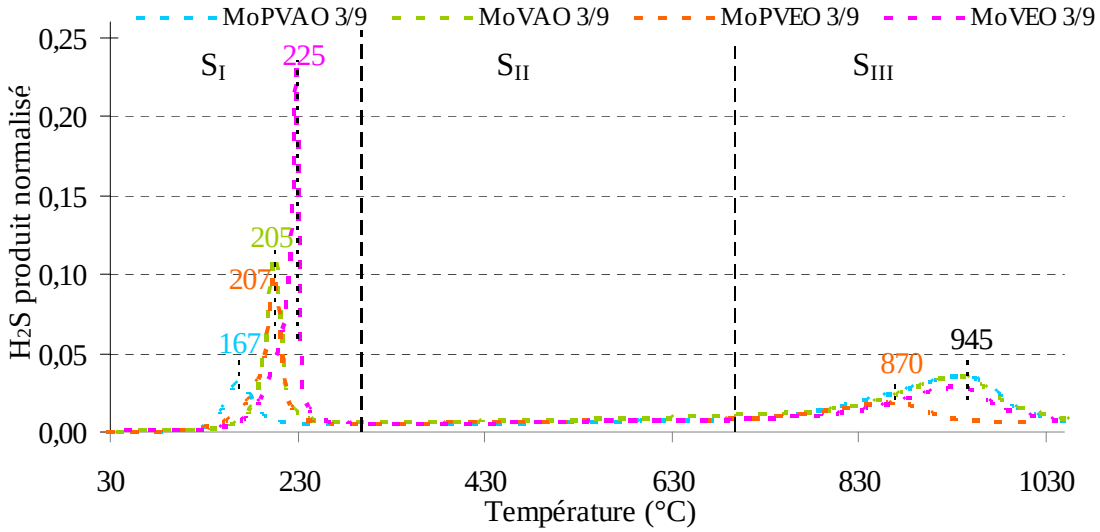


*Figure IV.10-2 : Profils TPR des catalyseurs **séchés sulfurés** « Mo(**P**)VEO » et « Mo(**P**)VAO » à V/Mo = 3/9.*

Les profils reportés sur la Figure IV.10-2 sont similaires à ceux obtenus pour les catalyseurs calcinés sulfurés (Figure IV.3-1). Tout comme pour ces derniers, les catalyseurs séchés et sulfurés

directement ne présentent pas de réduction pouvant être attribuée à celle d'une phase de type sulfure de vanadium. Le vanadium semble donc bien dispersé sur les catalyseurs séchés sulfurés également. Le signal H_2S de forte intensité pour le premier pic observée sur le catalyseur « MoVEO » à V/Mo = 3/9 est probablement dû aux groupements S_2^{2-} [4].

IV.10.3 Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X

L'XPS a permis d'identifier les espèces de surface et d'établir la répartition des différentes espèces présentes par décomposition des photopics dans les régions Mo 3d et V 2p.

IV.10.3.a Degré d'oxydation et environnement du Mo et V

Les mêmes espèces molybdènes (Mo(IV), Mo(VI) et Mo(V)) ainsi que les mêmes espèces vanadium (V(II) et V(IV) sulfure et V(IV) et V(V) oxyde) sont mises en évidence. Le photopic V 2p des catalyseurs « Mo(P)V » séchés sulfurés à V/Mo = 3/9 est reporté sur la Figure IV.10-3. Par soucis de clarté, seule la contribution principale V $2p_{3/2}$ est pointée. Quand nous comparons le photopic correspondant au catalyseur « MoPVEO-Odyakov » séché (Figure IV.10-3) à celui du même catalyseur obtenu après une calcination intermédiaire (Figure IV.4-1), nous observons une légère différence sur la forme du photopic entre les catalyseurs séchés sulfurés et calcinés sulfurés. Cette modification est liée au changement de proportions des phases contenant du vanadium. Les teneurs effectives déterminées par XPS nous permettront de conclure sur ces différences de proportions sur les autres catalyseurs également

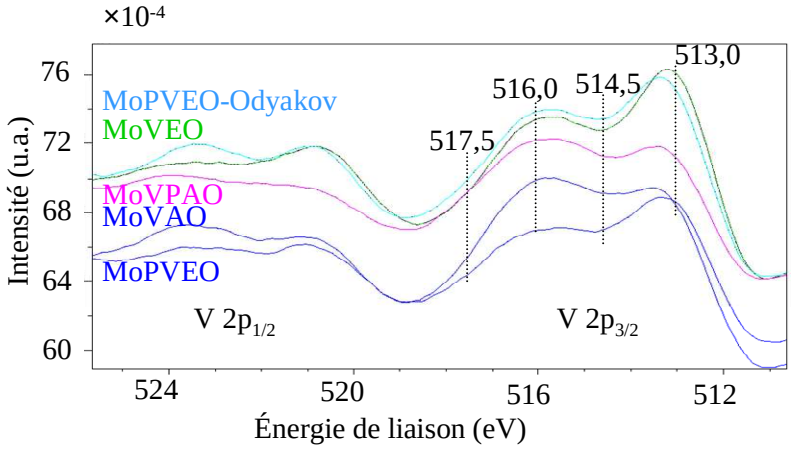


*Figure IV.10-3 : Photopic V 2p des catalyseurs **séchés sulfurés** « Mo**P**V » à V/Mo = 3/9.*

IV.10.3.b Analyses quantitatives de surface

IV.10.3.b.i Rapports atomiques de surface : influence du vanadium

L'analyse par spectroscopie d'absorption des photoélectrons induits par rayons X a permis de déterminer la composition de surface des catalyseurs. Sur la Figure IV.10-4, les rapports Mo/Al et V/Al déterminés en XPS sont présentés en fonction de la teneur des catalyseurs au rapport V/Mo = 3/9. Comme pour les catalyseurs « Mo(P)V » (Figure IV.4-2), la dispersion du molybdène et du vanadium sur le support est proche pour tous les catalyseurs préparés par la voie « eau oxygénée ». De plus, ce sont également les catalyseurs, préparés par la voie « acide oxalique », qui semblent présenter une moins bonne dispersion pour le molybdène et le vanadium.

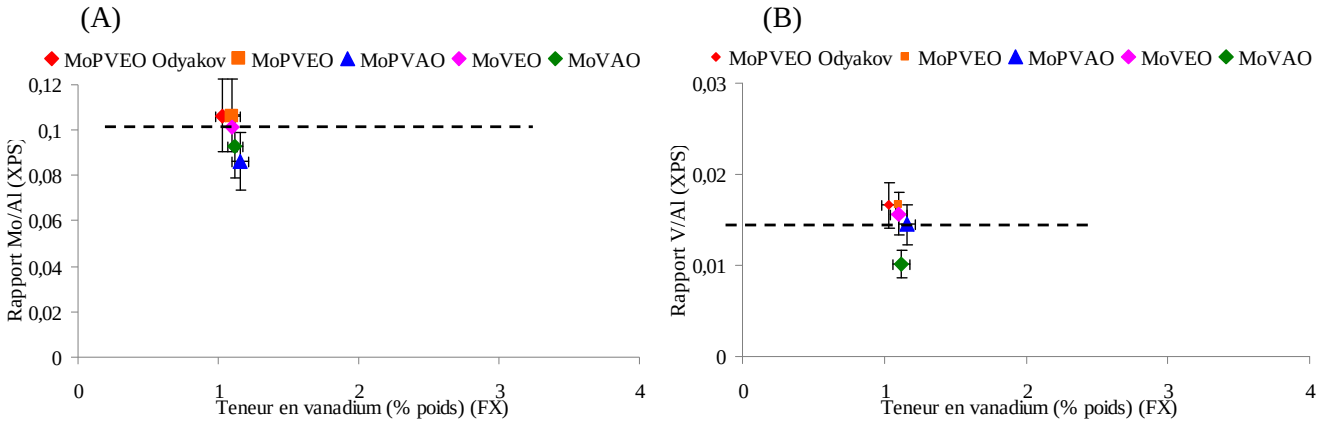


Figure IV.10-4 : Variation des rapports (Mo/Al) (A) et (V/Al) (B) déterminé par XPS en fonction de la teneur en vanadium présent sur les catalyseurs ***séchés sulfurés*** *« Mo(**P**)VEO/AO » à V/Mo = 3/9.*

IV.10.3.b.ii Compositions des spectres XPS du Mo et V

La décomposition des photopics Mo $3d_{5/2}$ et V $2p_{3/2}$ nous a permis de déterminer les proportions relatives des espèces molybdène et vanadium. Les teneurs effectives des phases molybdène et vanadium, calculées selon l'équation II.5-9, pour les catalyseurs séchés sulfurés et calcinés sulfurés (à titre comparatif) sont rassemblées sur le Tableau IV.10-2. Les taux de sulfuration du molybdène et du vanadium, calculés selon les équations II.5-10 et II.5-11, sont également reportés sur le tableau ci-dessous.

*Tableau IV.10-2 : Quantification des phases identifiées (% atom.) à la surface des catalyseurs séchés sulfurés et calcinés sulfurés « Mo(**P**)V » à V/Mo = 3/9 après décomposition des signaux Mo 3d et V 2p.*

Catalyseurs séchés sulfurés									
Catalyseur / Phases (% atom.)	$Mo^{(IV)}$-S	$Mo^{(V)}$	$Mo^{(VI)}$	$\tau_{sulfuration}$ du Mo	$V^{(II)}$-S	$V^{(IV)}$-S	$V^{(IV)}$-O	$V^{(V)}$-O	$\tau_{sulfuration}$ du V
MoPVEO-Odyakov	0,89	0,16	0,08	79 %	0,13	0,08	0,07	0,021	70 %
MoPVEO	0,67	0,16	0,07	74 %	0,11	0,10	0,08	0,018	69 %
MoPVAO	0,70	0,17	0,06	76 %	0,10	0,08	0,08	0,020	64 %
MoVEO	0,87	0,13	0,08	81 %	0,14	0,08	0,07	0,015	73 %
MoVAO	0,77	0,19	0,06	75 %	0,10	0,06	0,04	0,015	73 %
Catalyseurs calcinés sulfurés									
MoPVEO-Odyakov	0,95	0,24	0,13	72 %	0,10	0,08	0,11	0,026	57 %
MoPVEO	0,72	0,14	0,10	75 %	0,13	0,10	0,08	0,020	69 %
MoPVAO	0,70	0,23	0,13	66 %	0,07	0,07	0,09	0,023	55 %
MoVEO	0,91	0,25	0,13	78 %	0,07	0,07	0,09	0,093	55 %
MoVAO	0,84	0,24	0,12	70 %	0,09	0,07	0,09	0,022	57 %

Ces résultats mettent en évidence une meilleure sulfuration des catalyseurs séchés sulfurés de manière générale. La proportion de phase MoS_2 est proche de 80 % pour les échantillons séchés sulfurés alors que qu'elle est proche de 70 % dans le cas des catalyseurs calcinés sulfurés. De même pour le vanadium, les solides séchés sulfurés présentent environ 70 % de vanadium sous forme sulfure alors que les échantillons calcinés sulfurés ne comptent pas plus de 60 % de vanadium sulfuré.

Quand la proportion des entités de surface des échantillons séchés et calcinés sulfurés est comparée, excepté pour le « MoPVEO », nous observons :

- une forte baisse en V(IV) sous forme oxyde alors que les proportions de V(V) sous forme oxyde sont très peu affectées et
- enfin une augmentation de la phase V(II) sous forme sulfure et une faible variation de la phase V(IV) sulfurée.

Au regard de ces résultats, il semblerait donc que les espèces V(IV) sous forme oxyde se réduisent plus facilement sur les échantillons séchés sulfurés pour conduire à une phase sulfure de type V(II)-S.

Les espèces molybdène semblent également mieux se réduire sur ces échantillons pour conduire à une plus forte proportion de phase MoS_2.

IV.10.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

La dispersion de la phase sulfure a été examinée à l'aide de l'analyse par microscopie électronique à transmission. Les clichés MET correspondant aux catalyseurs « MoPVEO-Odyakov » et « MoPVAO » sont reportés sur la Figure IV.10-5.

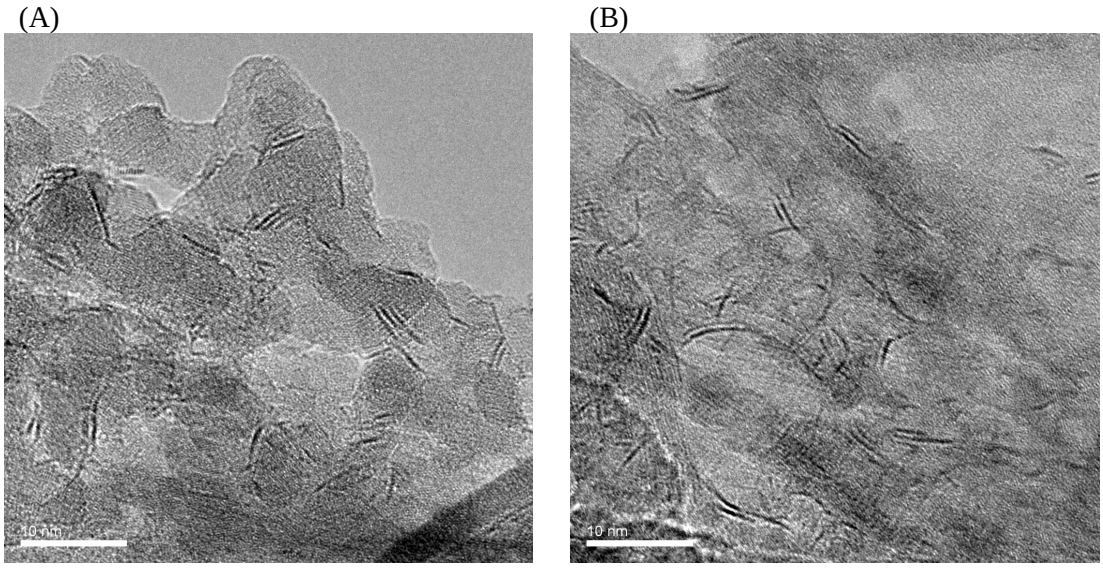


*Figure IV.10-5 : Clichés MET des catalyseurs **séchés sulfurés** « Mo**P**VEO-Odyakov » (A) et « Mo(**P**)VAO » (B) à V/Mo = 3/9.*

Les clichés nous montrent la formation de feuillets MoS_2 isolées ou à deux. Aucune phase cristalline pouvant correspondre à un sulfure de vanadium n'a été observée. La longueur moyenne des feuillets ainsi que l'empilement moyen sont respectivement 3 nm et autour de 1 respectivement. Ces mêmes valeurs ont été déterminés sur les catalyseurs « calcinés sulfurés » au même rapport V/Mo = 3/9 dans le paragraphe IV.5.1. Nous pouvons donc conclure que la sulfuration des catalyseurs « séchés sulfurés » n'engendre pas de différence particulière sur la taille des particules de MoS_2 et que la sulfuration donne donc lieu à la formation d'une phase sulfure bien dispersée que ce soit sur les échantillons « calcinés » ou « séchés sulfurés ».

L'analyse EDX (spectroscopie d'énergie dispersive aux rayons X) a révélé que le vanadium était toujours identifié avec les feuillets de MoS_2 comme pour les catalyseurs « calcinés sulfurés ». Nous pouvons donc conclure que quelles que soient les étapes de séchage ou de calcination précédant la sulfuration, le vanadium est toujours identifié avec le MoS_2.

IV.10.5 Spectroscopie d'adsorption des rayons X (SAX)

Les éventuelles différences structurales des espèces de surface ont été caractérisées en EXAFS au seuil K du molybdène. Les transformées de Fourier extraites des spectres EXAFS pour les catalyseurs séchés sulfurés à V/Mo = 3/9 sont présentées sur la Figure IV.10-6.

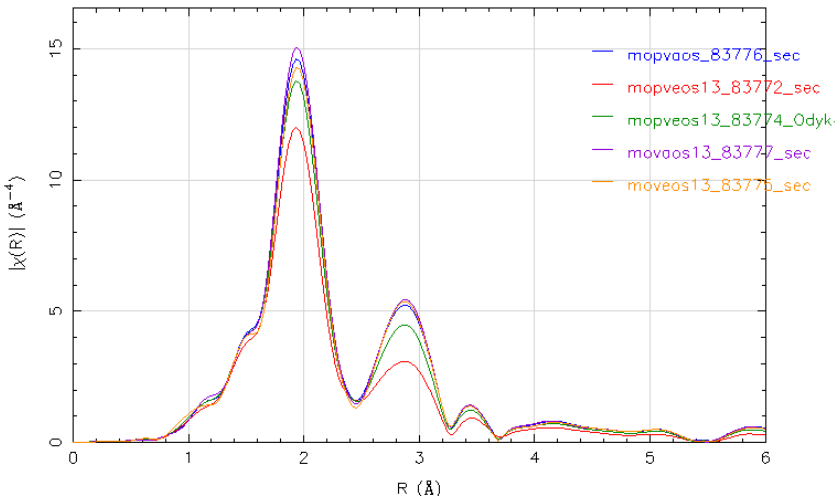


Figure IV.10-6 : Transformée de Fourier des spectres EXAFS au seuil K du molybdène pour les catalyseurs ***séchés sulfurés*** *« Mo(**P**)V » à V/Mo = 3/9.*

Sur la Figure IV.10-6, nous observons que l'allure de la TF est similaire à celles déjà observée pour les catalyseurs calcinés sulfurés avec deux contributions majoritaires correspondant à Mo-S et Mo-Mo respectivement. Les résultats obtenus après affinement des spectres sont reportés dans le Tableau IV.10.

Dans la troisième sphère de coordination, l'affinement a aussi mis en évidence pour tous les catalyseurs séchés sulfurés la présence de vanadium à proximité du molybdène. Cette contribution n'avait pu être déterminée que sur les catalyseurs calcinés sulfurés « Odyakov » (Figure IV.6-1). Ce catalyseur avait pour particularité, après séchage, la formation d'HPA de Keggin lacunaire, ne permettant pas d'obtenir le molybdène et le vanadium au sein d'une même structure. Des HPA Anderson d'aluminium ($AlMo_6$), et des entités vanadiques en plus pour les solides « acide oxalique », se formaient sur tous les autres catalyseurs après séchage. Ces entités semblent permettre une proximité entre le vanadium et le molybdène.

*Tableau IV.10-3 : Affinement du signal EXAFS au seuil K du molybdène pour les catalyseurs **séchés sulfurés** « Mo(**P**)V » à V/Mo = 3/9.*

Catalyseur	Rapport V/Mo	Couche	Mo-S	Mo-Mo	Mo-V	R-factor
MoPVEO-Odyakov	3/9	Distance au voisin (nm)	0,241	0,314	0,396	4E-4
		Nombre de voisins	4,6 ± 0,5	1,7 ± 0,04	0,2 ± 0,1	
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,004	0,004	
MoPVEO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,241	0,314	0,396	4E-4
		Nombre de voisins	4,4 ± 0,4	1,4 ± 0,02	0,1 ± 0,5	
		σ^2 (Å^2)	0,005	0,005	0,005	
MoPVAO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,241	0,315	0,396	4E-5
		Nombre de voisins	4,7 ± 0,4	1,9 ± 0,03	0,2 ± 0,6	
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,004	0,004	
MoVEO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,241	0,315	0,396	5E-5
		Nombre de voisins	4,5 ± 0,5	1,8 ± 0,04	0,2 ± 0,1	
		σ^2 (Å^2)	0.004	0.004	0.004	
MoVAO	3/9	Distance au voisin (nm)	0,241	0,315	0,397	3E-4
		Nombre de voisins	4,8 ± 0,4	1,9 ± 0,02	0,2 ± 0,5	
		σ^2 (Å^2)	0,004	0,004	0,004	

Le nombre de voisins molybdène-soufre fourni par l'affinement est autour de 4,8, ce qui suggère que tous les catalyseurs « séchés sulfurés » présentent une bonne sulfuration. L'analyse par XPS a aussi montré cette amélioration de la sulfuration précédemment (Tableau IV.10-2). Le nombre de voisins molybdène du molybdène est faible (inférieur à 2) par rapport à celui observé par Prins et al. [17] à 5,1 sur du MoS_2. Cependant ces valeurs sont proches de celles identifiées sur les catalyseurs calcinés sulfurés, ce qui suggère que la taille des particules varie peu ou pas selon que la sulfuration se fasse après calcination ou après séchage.

IV.10.6 Évaluation des propriétés acides

L'acidité apportée par le vanadium sur les catalyseurs séchés sulfurés est aussi examinée. Comme précédemment, c'est l'isomérisation du cyclohexane, dont le protocole de caractérisation est reporté dans le Chapitre II (§II.6.1), qui est utilisée. L'activité en isomérisation par mole de métaux pour les catalyseurs séchés sulfurés à V/Mo = 3/9 est reportée sur la Figure IV.10-7. Nous retrouvons sur cette même figure, à titre comparatif, l'activité en isomérisation des catalyseurs calcinés sulfurés à la même teneur.

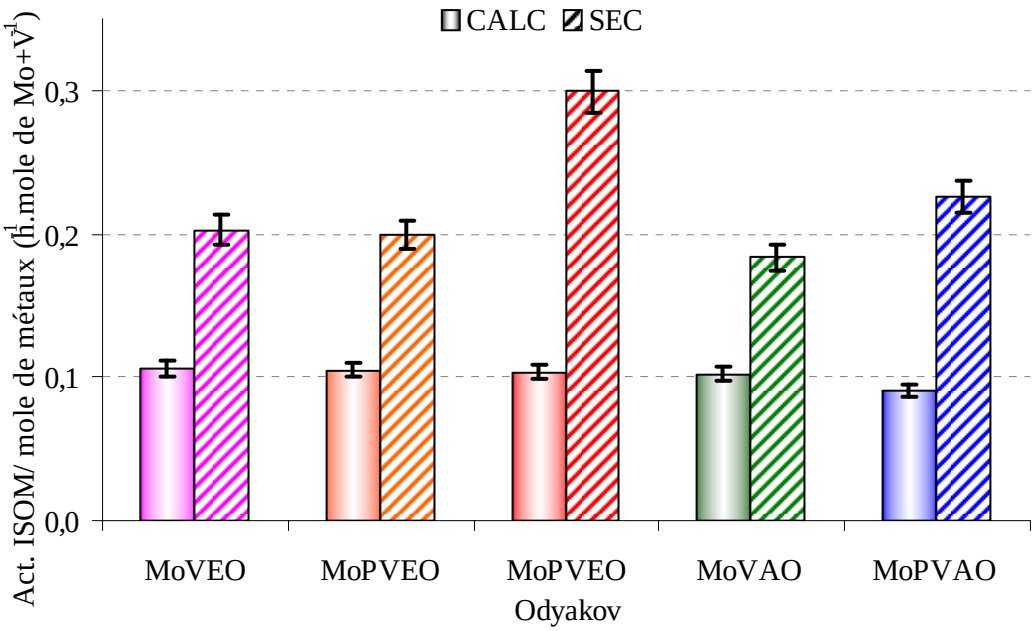


*Figure IV.10-7 : Activité en isomérisation du cyclohexane (P_{totale} = 60 bar et T = 350°C) des catalyseurs « Mo(**P**)V » calciné sulfurés **et séchés sulfurés** à V/Mo = 3/9.*

L'activité en isomérisation du cyclohexane pour les catalyseurs séchés sulfurés est multipliée par deux par rapport à l'activité sur des échantillons calcinés sulfurés. Le catalyseur « MoPVEO-Odyakov » présente la plus forte augmentation (+200 %). Ceci peut s'expliquer par la présence d'espèces hétéropolyanioniques de type Keggin lacunaire, $PX_{11}O_{39}$ ou PX_9O_{34}, où X peut être Mo ou V, identifiées sur le solide séché « MoPVEO-Odyakov » alors que sur les autres solides séchés un HPA de type $[AlMo_6O_{24}H_6]^{3-}$ est mis en évidence. Il semblerait donc que tous les catalyseurs, excepté le « MoPVEO-Odyakov », présentent le même type de sites acides.

Cette augmentation de l'activité pourrait aussi être reliée aux résultats de l'analyse XPS (Figure IV.10-8). Les analyses en XPS ont montré une augmentation de la phase V(II)-S, ce qui confirme que l'augmentation de l'activité en isomérisation peut être reliée à l'augmentation de la proportion de la phase V(II)-S. Toutefois, le catalyseur « MoPVEO » présente une amélioration de l'activité en dépit d'une diminution de la phase sulfure de vanadium.

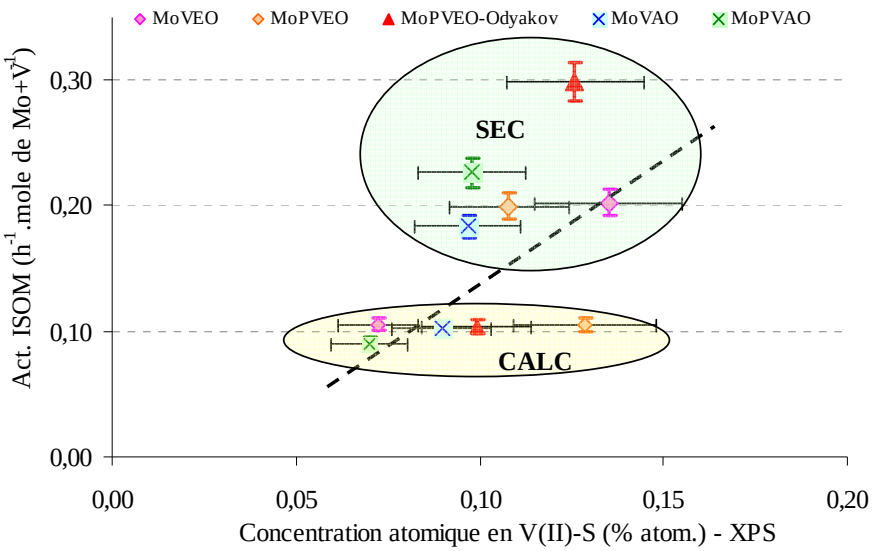


*Figure IV.10-8 : Courbes de corrélation de l'activité en isomérisation en fonction de la concentration effective de la phase V(II)-S pour les catalyseurs « Mo(**P**)V » calciné sulfurés et **séchés sulfurés** à V/Mo = 3/9.*

IV.10.7 Bilan de la caractérisation de la phase active obtenue à partir de solides séchés

Les solides « Mo(P)V » obtenus après séchage, par les voies dites « Odyakov », « eau oxygénée » et « acide oxalique », à V/Mo = 3/9 sont sulfurés à 350°C et pression atmosphérique sous un mélange de 15 % volumique d'H_2S dans H_2 afin d'obtenir la phase sulfure. Cette phase a été étudiée à l'aide de nombreuses techniques de caractérisation afin d'examiner d'éventuelles différences lors de la sulfuration de solides séchés et des précurseurs oxydes obtenus par calcination.

Comme sur les échantillons calcinés sulfurés, aucune autre phase cristalline que celle correspondant au support n'a été mise en évidence en DRX et la TPR a montré la réduction d'une phase de type MoS_2.

La microscopie électronique en transmission indique la présence de feuillets de MoS_2 bien dispersés, principalement isolés et de longueur moyenne de 3 nm, de morphologie identique aux feuillets observés sur les catalyseurs calcinés sulfurés. L'analyse EDX a confirmé l'absence de molybdène seul sur le support et a mis en évidence le vanadium avec les feuillets MoS_2.

L'XPS a montré une amélioration de la sulfuration du molybdène et du vanadium des catalyseurs « séchés sulfurés ». En effet, près de 80 %du molybdène est engagé dans la phase sulfure et environ 70 % de vanadium, de type V(II) et V(IV), est sous forme sulfure alors que sur les échantillons calcinés sulfurés environ 70 % et 60 % de molybdène et de vanadium sont respectivement sulfurés. Il semble donc que l'étape de calcination puisse freiner la sulfuration.

Les analyses en EXAFS ont permis de confirmer la présence de MoS_2 à la surface des catalyseurs. La présence de vanadium à proximité du molybdène dans la phase sulfure, mise en évidence par EDX, est confirmée ici pour les solides « séchés sulfurés ». Le nombre de voisins déterminés par l'affinement des spectres étant relativement faible par rapport aux valeurs attendues, nous en avons conclu que la phase sulfure était très peu organisée. Il en était de même pour les catalyseurs calcinés sulfurés.

Enfin les tests en isomérisation du cyclohexane ont montré que les catalyseurs séchés sulfurés présentaient plus d'acidité que les catalyseurs calcinés sulfurés avec une nette augmentation de l'activité de 200 %. Cette augmentation a été reliée à une augmentation de la teneur en phase V(II)-S. Le catalyseur « MoPVEO-Odyakov » présente encore plus d'acidité que les autres solides et une explication pour cela pourrait être la présence d'espèces hétéropolyanioniques de type Keggin lacunaire sur ce solide après séchage.

IV.11 Conclusions

Dans le cadre de cette thèse, le vanadium a été introduit lors de la synthèse de catalyseur directement dans le but d'étudier son rôle sur les catalyseurs d'hydrotraitement des résidus et éventuellement d'identifier une nouvelle phase sulfure « (Ni)VMoS » active pour l'hydrotraitement des résidus. Le chapitre IV a été consacré à l'étude de la phase active associant le molybdène et le vanadium et éventuellement le nickel, l'influence de la calcination sur la phase active a également été abordée. Les échantillons sont de type « Mo(P)V », au rapport V/Mo variable, préparés à partir d'hétéropolyanions ($PMo_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$) et par d'autres voies de synthèses développées dans le cadre de cette thèse (« eau oxygénée » et « acide oxalique »). Le nickel, dont l'intérêt est de promouvoir la réaction d'HDS et de renforcer le pouvoir hydrogénant, a par la suite été introduit dans ces solides. Pour l'obtention de la phase active, tous les échantillons ont été sulfurés à 350°C sous un flux gazeux de 15 % mol. de H_2S dans H_2. Pour chaque méthode de synthèse, l'environnement des métaux (vanadium, molybdène et éventuellement nickel) ou encore la nature des sites ont été décrits en s'appuyant sur les techniques de caractérisation telles que l'XPS, l'EXAFS, la MET ou encore l'isomérisation du cyclohexane.

Les analyses de la phase sulfure réalisées, par MET ou encore par TPR, pour les catalyseurs « Mo(P)V », montrent une phase sulfure comparable à celle observée sur les catalyseurs conventionnels. Même à forte teneur en vanadium, aucune phase isolée de sulfure de vanadium ne semble présente. De plus, l'accroissement de la teneur en vanadium ne semble pas, non plus, influer sur la morphologie des feuillets. L'analyse par XPS a révélé 70% du molybdène et 60% du vanadium V(II)-S et V(IV)-S sous forme sulfure indépendamment de la teneur en vanadium. Cependant la présence d'un continuum de phases V_xS_y entre VS et VS_2 n'est pas à exclure. Le vanadium a toujours été identifié à proximité des feuillets de MoS_2. Une interaction Mo-V a été mise en évidence, par EXAFS, uniquement pour les catalyseurs « MoPVEO-Odyakov » à V/Mo = 3/9 et « MoPVEO » à V/Mo =1. Ce résultat permet de suggérer que les préparations les plus favorables au rapprochement molybdène-vanadium à l'état sulfure sont celles via la voie hétéropolyanionique ($PMo_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$).

Concernant les catalyseurs « NiMo(P)V », l'analyse par XPS révèle, à nouveau, la présence d'entités vanadium V(II)-S et V(IV)-S et d'entités molybdène MoS_2. Des phases sulfure supplémentaires, NiS et NiMoS, sont observées avec l'introduction du nickel. Ces résultats sont confirmés par l'EXAFS au seuil K du nickel. Une amélioration de la sulfuration du vanadium est également constatée avec un taux de sulfuration autour de 70% alors que le taux de sulfuration du molybdène n'évolue pas. Cependant à teneur croissante en vanadium, une diminution de la sulfuration du vanadium est mise en évidence et cette baisse est liée à la présence d'une phase cristalline VO_2,

identifiée par DRX. Le taux de promotion de la phase NiMoS déterminé est faible, autour de 45 %, par rapport à des catalyseurs « NiMoP » excepté pour le catalyseur « NiMoPVEO » qui présente un taux de promotion élevé (56 %). Comme pour les solides « Mo(P)V », c'est à nouveau un catalyseur préparé à partir de solution d'imprégnation hétéropolyanionique qui se démarque.

Sur les échantillons à V/Mo = 3/9, des feuillets de MoS_2 répartis de manière homogène ainsi que la présence de vanadium à proximité de ces feuillets sont à nouveau mis en évidence lors des analyses par MET. De plus, aucun agrégat de vanadium ou de nickel n'est observé. Cependant, avec l'introduction du nickel, l'analyse par MET révèle une forte augmentation de la taille des particules, de 3 à 4,5 nm. Des corrélations entre les résultats MET et XPS nous permettent de proposer un modèle de phase active dans lequel le nickel se met sur la totalité des bords et coins de la phase NiMoS, ce qui conduit à la localisation du vanadium au cœur des feuillets. Il est à noter que l'analyse EXAFS ne montre pas d'interaction Mo-V pour les échantillons « NiMo(P)V », ce qui suggère que la phase sulfure est peu organisée. Uniquement pour les échantillons contenant du nickel et au rapport V/Mo = 1, la TPR suggère la présence d'une phase mixte « $Ni_xV_xS_y$ », cependant jamais mise en évidence par les autres techniques.

Concernant l'influence de la calcination, les résultats obtenus sur les cinq familles de catalyseurs « Mo(P)V » ont mis en évidence un comportement singulier des échantillons séchés sulfurés. En effet, près de 80 % du Mo et 70 % du vanadium se trouve engagé dans la phase sulfure. Cependant les phases sulfures obtenus ne semblent pas affecter par la sulfuration directe car la morphologie des feuillets est semblable à celle observée sur les échantillons calcinés sulfurés. De plus, la proximité du vanadium aux feuillets de MoS_2 est à nouveau mise en évidence par EDX et confirmée par EXAFS. Ces résultats nous permettent de suggérer qu'à l'étape de séchage le vanadium se trouve à proximité du molybdène, favorisant donc cette proximité après sulfuration.

IV.12 Références bibliographiques

[1] Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I., Kinet. Katal., 36 (1995) 795

[2] McGarvey G. B., Kasztelan S., J. Catal., 148 (1994) 149.

[3] Mangnus P. J., Riezebos A., Van Langeveld A. D., Moulijn, J. A. J. Catal., 151 (1995) 178.

[4] Afanasiev P Jobic., H., Lorentz C., Leverd P., Mastubayashi N., Piccolo L., Vrinat M., J. Phys Chem. C, 113 (2009) 4139.

[5] Wambeke A., Jalowiecki L., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P., J. Catal., 109 (1988) 320

[6] Schweiger H., Raybaud P., Toulhouat H., J. Catal, 212 (2002) 33

[7] Guernalec N., Thèse de Doctorat, Université Claude-Bernard – Lyon 1, (2005)

[8] Gandubert A., Thèse de Doctorat, Université de Lille1, (2006)

[9] Guichard B., Roy-Auberger M., Devers E., Pichon C., Legens C., Appl. Catal. A. : Gen., 367 (2009) 9

[10] Bonné R.L.C., van Langeveld A. D., Moulijn J. A., J. Catal, 154 (1995) 115

[11] Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L., Stud. Surf. Sci. Catal., 106 (1997) 181

[12] Martin C., Lamonier C., Fournier M., Mentré O., Harlé V., Guillaume D., Payen E., Chem. Mater., 17 (2005) 4438

[13] Toulhoat H., Szymanski R., Plumail J.C., Catal. Today, 7 (1990) 531

[14] Da Silva P., Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, (1998)

[15] Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P., Appl. Catal., 13 (1984) 127

[16] Calais C., Matsubayashi N., Geantet C., Yoshimura Y., Shimada H., Nishijima A., Lacroix M., Breysse M., J. Catal., 174 (1998) 130

[17] Shido T., Prins R., J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 8426

[18] Plazenet G., Thèse de Doctorat, Université de Lille1, (2001)

[19] Yokoyama Y., Ishikawa N., Nakanishi K., Satoh K., Nishijima A., Shimada H., Matsubayashi N., Nomura M., Catal. Today, 29 (1996) 261

[20] Payen E.; Hubaut R.; Kasztelan S.; Poulet O.; Grimblot J., J.Catal., 147 (1994) 123

[21] Medici L., Prins R., J. Catal., 163 (1996) 38

[22] Guillaume D., Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (1997)

CHAPITRE V :

PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DES CATALYSEURS À BASE DE MOLYBDENE, VANADIUM ET NICKEL

V PROPRIETES CATALYTIQUES DES CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE, VANADIUM ET NICKEL

V.1 Introduction 237

V.2 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « Mo(P)V » calcinés/sulfurés 238

V.2.1 Influence du vanadium sur les propriétés hydrogénantes intrinsèques 238

V.2.1.a Résultats d'hydrogénation du toluène sur catalyseurs Mo(P)V 239

V.2.1.b Origine des performances catalytiques en hydrogénation (« Mo(P)V ») 242

V.2.1.c Conclusions sur les activités hydrogénantes des catalyseurs « Mo(P)V » 246

V.2.2 Influence du vanadium sur l'hydrotraitement d'un résidu sous vide de type Safaniya 247

V.2.2.a Résultats catalytiques des catalyseurs Mo(P)V sur charge réelle 247

V.2.2.b Origine des performances catalytiques sur charges réelles (« Mo(P)V ») 251

V.2.2.c Conclusions sur les activités charge réelle des catalyseurs « Mo(P)V » 255

V.3 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « NiMo(P)V » 257

V.3.1 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « NiMo(P)V » calcinés/sulfurés 258

V.3.1.a Activités hydrogénantes des catalyseurs « NiMo(P)V » 258

V.3.1.b Origine de l'activité hydrogénante des catalyseurs « NiMo(P)V » 260

V.3.1.c Conclusions sur les activités hydrogénantes des catalyseurs « NiMo(P)V » 261

V.3.2 Étude des propriétés catalytiques des catalyseurs « NiMo(P)V » via l'hydrotraitement d'un résidu sous vide 262

V.3.2.a Activités HDT des catalyseurs « NiMo(P)V » 263

V.3.2.b Origine des performances en hydrotraitement des résidus des catalyseurs « NiMo(P)V » 265

V.3.2.c Conclusions sur l'hydrotraitement des résidus à l'aide de catalyseurs « NiMo(P)V »267

V.4 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « Mo(P)V » obtenus après sulfuration des solides séchés 269

V.4.1 Influence de la calcination sur les propriétés hydrogénantes des catalyseurs « Mo(P)V » 269

V.4.1.a Activité hydrogénante des catalyseurs « Mo(P)V » séchés sulfurés 270

V.4.1.b Discussion sur l'influence de la calcination sur les propriétés hydrogénantes 271

V.4.1.c Conclusions sur l'influence de la calcination sur les propriétés hydrogénantes 272

V.4.2 Étude de l'influence de la calcination des catalyseurs « Mo(P)V » via l'hydrotraitement d'un résidu sous vide 272

V.4.2.a Activités HDT des catalyseurs « Mo(P)V » séchés sulfurés 272

V.4.2.b Discussions sur l'effet de la calcination sur une charge de type résidu 273

V.4.2.c Conclusions sur l'effet de la calcination sur l'hydrotraitement d'un résidu 275

V.5 Conclusions 276

V.6 Références bibliographiques 278

V.1 Introduction

Les activités catalytiques des sulfures de vanadium ont été relativement peu étudiées dans la littérature et les performances catalytiques affichées sont sujettes à discussion comme nous avons pu le voir dans l'étude bibliographique (paragraphe I.3.). Selon la nature des phases sulfures de vanadium, VS, VS_2, les propriétés catalytiques générées pourraient en effet varier (acidité, pouvoirs hydrogénant, hydrogénolysant...). En ce sens, nous nous intéresserons à l'influence du vanadium sur l'activité catalytique des phases sulfures à base de molybdène, vanadium, et le cas échéant, nickel, issues des précurseurs oxydes préalablement étudiées au Chapitre IV. Nous étudierons successivement les catalyseurs de type « Mo(P)V » et « NiMo(P)V », afin de pouvoir comparer les différentes voies d'introduction du vanadium dans les catalyseurs d'une part et de déterminer l'influence du nickel d'autre part.

Les propriétés catalytiques des catalyseurs « Mo(P)V » et « NiMo(P)V » ont été évaluées dans les deux premières parties de ce chapitre. Un test sur molécules modèles qui permet de déterminer l'activité en hydrogénation des différents catalyseurs sera d'abord abordée. Suivra, l'étude portant sur l'évaluation des performances de ces catalyseurs pour le traitement d'un résidu sous vide (RSV). L'impact de l'environnement chimique de la phase active avec l'incorporation du vanadium au côté du molybdène sur l'activité en hydrotraitement sera examiné. Nous nous intéressons aussi à la teneur en coke des catalyseurs usés car dans le Chapitre IV, nous avons mis en évidence une forte acidité de ces catalyseurs qui peut conduire à la formation rapide de coke et donc à une désactivation prématurée des catalyseurs.

Nous avons aussi montré dans le chapitre précédent que la nature de la phase active variait avec l'état du précurseur sulfuré : séché ou calciné. Dans une dernière partie, l'influence d'une sulfuration après l'étape de séchage, sans l'étape de calcination préalable, des catalyseurs de type « Mo(P)V » **(**à un rapport V/Mo = 3/9) sur les performances catalytiques sera donc examinée.

V.2 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « Mo(P)V » calcinés/sulfurés

Dans un premier temps, il s'agit de déterminer l'influence du vanadium, présent dans les solides «de type « Mo(P)V », sur les performances en hydrogénation du toluène. Dans un second temps, les taux de conversion en hydrodémétallation (HDM) ou encore en hydrodéasphaltage ($HDAsC_7$) d'une charge résidu sous-vide de type Safaniya seront décrits en lien avec les caractéristiques physico-chimiques mises en évidence aux chapitres III et IV. Ces résultats seront également comparés à ceux de la littérature évoqués dans le Chapitre I.

Les protocoles des tests et les caractéristiques des charges, modèle et réelle, sont détaillés au paragraphe II.6. Tous les catalyseurs présentent la même teneur en molybdène (6 % poids), mais des rapports V/Mo variables.

Pour le test d'hydrogénation du toluène, les précurseurs oxydes sont sulfurés in situ à partir des précurseurs oxydes obtenus au chapitre III. Au contraire, pour les tests sur charge réelle les précurseurs oxydes sont sulfurés *ex situ*, puis transférés dans le réacteur de test. Il n'y a donc pas de sulfuration dans l'unité. Les deux protocoles de sulfuration sont reportés dans le Chapitre II, paragraphes II.6.1. et II.4. respectivement. Les catalyseurs, dont les résultats d'activité sont présentés dans la suite, sont reportés dans le Tableau V.2-1.

Tableau V.2-1 : Liste des catalyseurs à base de molybdène et vanadium testés.

Catalyseurs	Rapport V/Mo
MoPVEO-Odyakov	1/11, 3/9
MoPVEO	1/11, 3/9, 1
MoVEO	1/11, 3/9, 1
MoPVAO	1/11, 3/9, 1
MoVAO	1/11, 3/9, 1

V.2.1 Influence du vanadium sur les propriétés hydrogénantes intrinsèques

Lors de cette étude en hydrogénation du toluène, il sera possible de suivre l'influence de la teneur en vanadium ainsi que des différentes voies de préparation sur les propriétés catalytiques. Dans un second temps, l'origine de l'activité au regard des caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs sera discutée.

V.2.1.a Résultats d'hydrogénation du toluène sur catalyseurs « Mo(P)V »

Les activités hydrogénantes exprimées à partir d'une cinétique d'ordre 1 (§II.6.1.), et mesurées à isovolume de catalyseur, sont reportées sur la Figure V.2-1. A titre comparatif figure aussi l'activité de deux catalyseurs « MoP » à 6% en molybdène préparés avec des rapports P/Mo = 1/11 et 1/6. Ces rapports correspondent aux rapports P/Mo des catalyseurs « MoPV » à V/Mo = 1/11 et 1. Les catalyseurs de référence « V(3,2 %)/Al_2O_3 » et « NiMoP » (P/Mo =1/11 et 1/6) présentent des activités (non reportées sur la Figure V.2-1) de 0,01 h^{-1}, 0,42 h^{-1} et 0,49 h^{-1} respectivement.

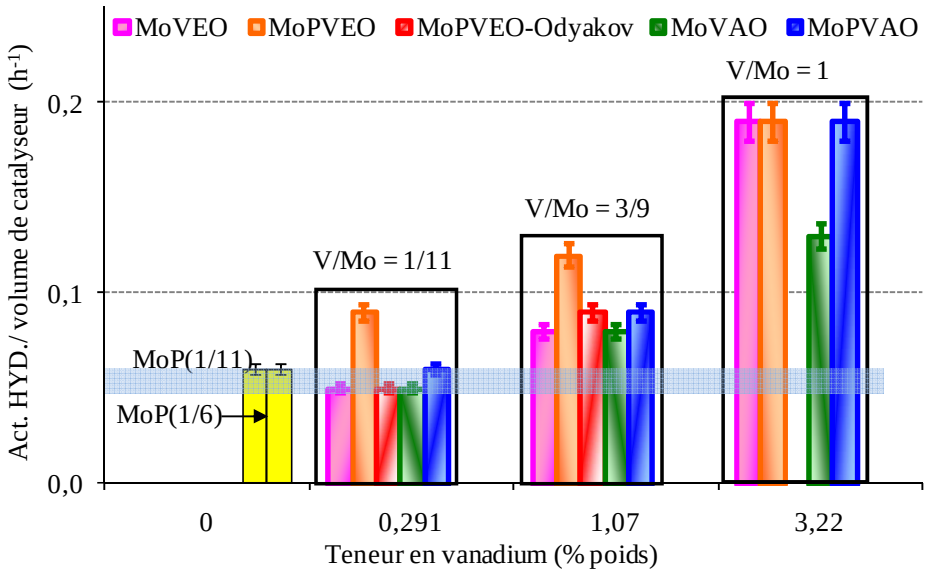


*Figure V.2-1 : Activités hydrogénantes, isovolume, des catalyseurs « Mo(**P**)V »*

Les activités hydrogénantes (HYD) mesurées restent faibles, par rapport à un catalyseur NiMo, y compris aux fortes teneurs en vanadium. Cette même observation avait été faite par Guillard [1] en hydrogénation du biphényle pour des catalyseurs « Mo(5% pds.) - V(6%pds) ». L'effet promoteur éventuel du vanadium sur la réaction d'hydrogénation diffère donc fondamentalement de celui du nickel.

Nous observons aussi que les activités hydrogénantes des catalyseurs « Mo(P)V » augmentent avec la teneur en vanadium bien que des catalyseurs de référence « V(3,2 %)/Al_2O_3 » ne présentent quasiment pas d'activité.

Quand les catalyseurs sont considérés à isoteneur en vanadium, il ressort que les catalyseurs au rapport V/Mo = 1/11, quelle que soit la voie de synthèse, présentent des activités du même ordre de grandeur que celles des catalyseurs de référence « MoP », ce qui suggère qu'à faible teneur, le vanadium n'a pas ou peu d'effet sur le pouvoir hydrogénant, excepté pour la voie de synthèse « MoPVEO ».

A V/Mo = 3/9, l'activité augmente quelle que soit la voie de synthèse, mais les activités restent similaires pour tous les catalyseurs, excepté une nouvelle fois le catalyseur « MoPVEO » qui se détache.

Enfin à V/Mo = 1, une augmentation significative de l'activité hydrogénante est observée quelle que soit la voie de synthèse. L'activité du catalyseur « MoVAO » augmente aussi, mais de façon plus faible.

De cette étude sur les performances catalytiques en hydrogénation, il ressort que c'est le catalyseur « Mo(P)VEO », préparé par voie hétéropolyanionique, qui présente les activités hydrogénantes les plus intéressantes. Le catalyseur « MoPVEO-Odyakov », également préparé à l'aide d'hétéropolyanions et dont le précurseur oxyde présente la particularité de révéler une structure HPA de Keggin substitué après imprégnation et séchage, n'est par contre pas plus actif. A V/Mo = 1, la présence de phases cristallines sur le catalyseur « MoVAO » (Annexe A5) calciné ne peut expliquer sa plus faible activité puisque ces phases cristallines ont pu être identifiées sur les catalyseurs « MoPVEO », « MoVEO » et « MoPVAO » (Annexe A5). De plus, ces phases ne sont plus mises à l'évidence à l'état sulfure.

L'analyse EXAFS au seuil K du molybdène (Tableau IV.6-1) avait mis en évidence une interaction Mo-V pour les catalyseurs « MoPVEO-Odyakov » et « MoPVEO » à V/Mo = 3/9 et 1 respectivement. Cependant l'activité hydrogénante de ces catalyseurs ne se démarque pas des autres solides à isoteneur en vanadium.

L'activité ramenée à isovolume de catalyseur ne nous permet pas de savoir si l'activité augmente de manière linéaire avec la teneur en vanadium ou si une synergie se dégage entre les deux éléments (molybdène et vanadium), les activités normalisées par la teneur en métaux (Mo+V) présents sur les catalyseurs sont donc comparées sur la Figure V.2-2.

Sur la Figure V.2-2, nous observons que l'activité hydrogénante, rapportée à la teneur en métaux imprégnés sur les catalyseurs, augmente avec la teneur en vanadium, quelle que soit la voie de synthèse. Le catalyseur « MoPVEO » se démarque à nouveau avec des activités plus élevées que pour les autres catalyseurs à faible teneur en vanadium (V/Mo = 1/11 et 3/9).

La représentation à iso-teneur en métaux, révèle qu'au rapport V/Mo = 1/11, l'activité hydrogénante des catalyseurs « MoVEO », « MoVAO » et « MoPVEO-Odyakov » est inférieure à celle des catalyseurs de référence « MoP ». Il semblerait donc que l'ajout du vanadium, à très faible teneur, dégrade sensiblement l'activité intrinsèque de la phase active. Quand la teneur en vanadium augmente, à V/Mo = 3/9, et à plus forte raison, à V/Mo = 1, une augmentation de l'activité normalisée est observée, ce qui suggère un faible effet promoteur du vanadium et non pas simplement un effet cumulatif des activités respectives du molybdène et du vanadium.

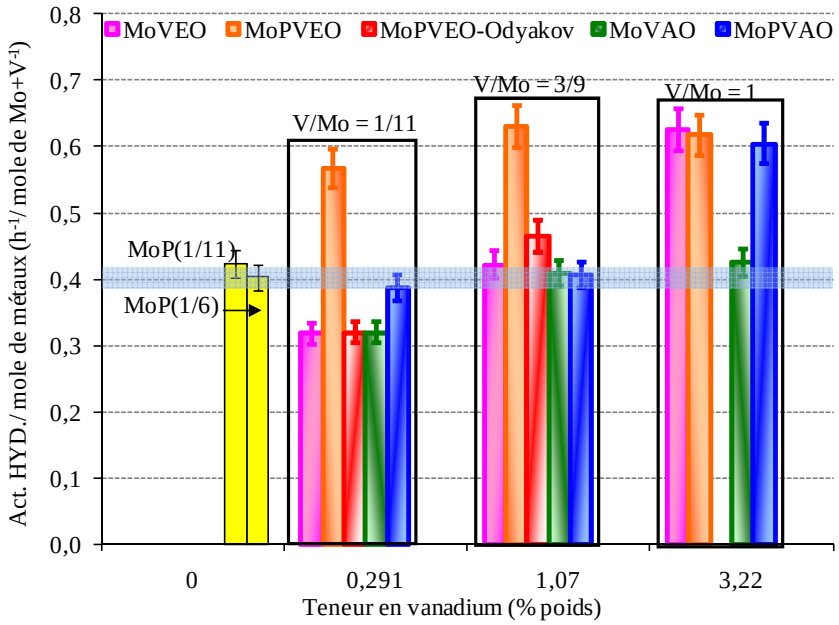


*Figure V.2-2 : Évolution de l'activité hydrogénante isomole de métaux des catalyseurs « Mo(**P**)V »*

L'évolution de l'activité par mole de métaux présents sur les catalyseurs s'avère ne pas être linéaire, ni même continue et semblable d'une voie de synthèse à une autre. L'acidité des catalyseurs (support ou phase active) jouant un rôle important sur la force de l'adsorption des réactifs lors des tests et sur la sélectivité des réactions vis-à-vis de l'isomérisation et l'hydrogénation, il est probable que l'étude du pouvoir hydrogénant ne puisse en fait être découplée de l'évolution des activités isomérisantes (Schéma II.6.1.). C'est pourquoi, dans cette étude, nous avons également examiné l'effet de l'isomérisation sur l'activité hydrogénante. Pour cela, le rapport de l'activité hydrogénante à l'activité isomérisante en fonction de la teneur en vanadium est tracé sur la Figure V.2-3. Pour rappel, nous avons observé précédemment, que les activités hydrogénantes et isomérisantes augmentent toutes les deux avec la teneur en vanadium (Figure V.2-1 et Figure IV.10-1).

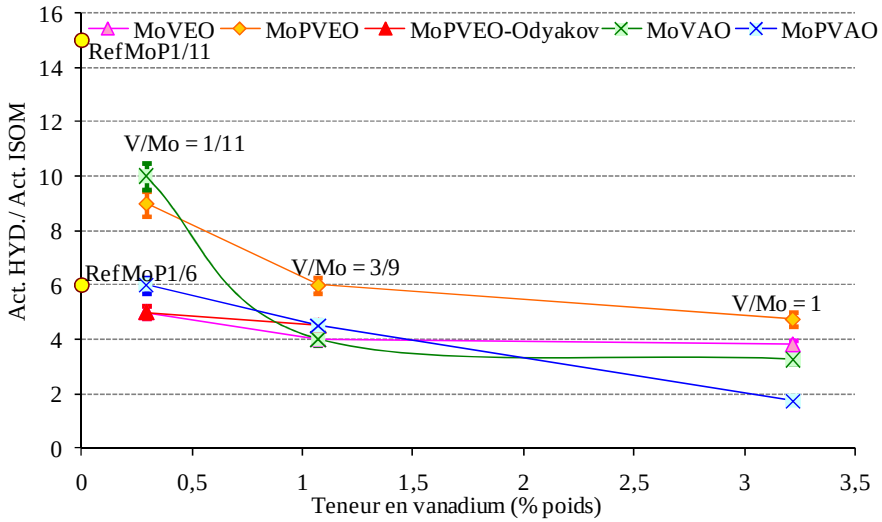


Figure V.2-3 : Évolution du rapport (Act. HYD/Act. ISOM) en fonction de la teneur en vanadium

Quand l'acidité du catalyseur augmente, le rapport Act. HYD./ Act. ISOM. diminue en accord avec l'augmentation de la teneur en phosphore pour les catalyseurs de référence RefMoP1/11 et RefMoP1/6 (se trouvant sur l'ordonnée). Le rapport de l'activité hydrogénante à l'activité isomérisante des différents échantillons diminue avec la teneur en vanadium. Cela traduit l'acidité générée par l'introduction de vanadium (Figure IV.10-1).

Au rapport V/Mo=1/11, le rapport d'activité est plus faible que celui correspondant au solide de référence présentant un rapport P/Mo=1/11 (iso teneur en phosphore par rapport au catalyseur à V/Mo=1/11).

A teneur croissante en vanadium les différences entre catalyseurs se réduisent et au-delà de V/Mo = 3/9, le rapport d'activité (HYD/ ISOM) stagne, ce qui suggère que les fonctions hydrogénantes augmentent avec les fonctions isomérisantes. On note aussi que le rapport de l'activité hydrogénante à l'activité isomérisante diffère selon les voies de synthèse regardées.

Le catalyseur « MoPVEO » qui a été mis en avant sur la base de son activité hydrogénante iso-volume (ou isomole de métaux) reste plus actif que les catalyseurs « MoPVAO », « MoVEO » et « MoPVEO-Odyakov », confirmant donc son pouvoir hydrogénant intrinsèque supérieur à celui des autres catalyseurs.

V.2.1.b Origine des performances catalytiques en hydrogénation (« Mo(P)V »)

Dans la suite de cette étude, nous avons tenté de positionner les activités hydrogénantes en fonction des caractéristiques de la phase sulfure (Chapitre IV) de manière à dégager les paramètres clefs qui gouverneraient les gains d'activité intrinsèque liés à l'ajout de vanadium.

L'activité en hydrogénation, à isovolume de catalyseur, est reportée en fonction de la teneur effective de phase sulfure déterminée par XPS (Chapitre IV) sur la Figure V.2-4. Les espèces considérées pour la quantification de la phase sulfure sont MoS_2, $V^{(II)}$-S et $V^{(IV)}$-S. Pour rappel, seuls les catalyseurs présentant un rapport V/Mo = 3/9 et 1 ont été caractérisés.

Globalement, l'activité hydrogénante augmente avec la teneur en phase sulfure de vanadium, qui elle même augmente avec la teneur en vanadium imprégné (Tableau IV.4-3). A iso quantité de phase sulfure, on peut classer les voies de synthèse (excepté « MoPVAO » discuté ci-après) vis-à-vis de l'activité hydrogénante de la manière suivante : « **MoPVEO** » > « **MoVAO** » ~ « **MoVEO** » ~ « **MoPVEO-Odyakov** ». A l'état sulfure, le vanadium n'a pu être mis en évidence dans le proche environnement du molybdène que pour les synthèses réalisées avec « l'eau oxygénée » : « MoPVEO-Odyakov » et « MoPVEO » aux rapports V/Mo = 3/9 et 1 respectivement. L'origine des gains

d'activité hydrogénante de ce catalyseur pourrait donc résider dans la synergie des sulfures de vanadium et de molybdène.

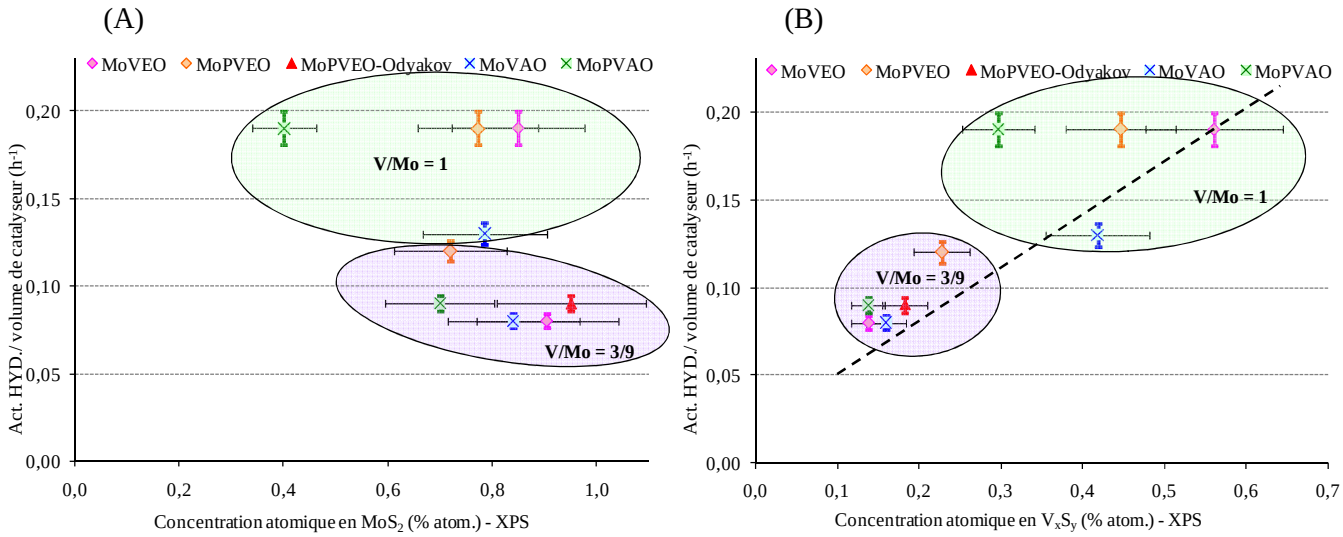


*Figure V.2-4 : Corrélations de l'activité en hydrogénation avec les teneurs effectives en phase sulfure, MoS_2 (A) et V_xS_y (B) déterminées par XPS pour les catalyseurs « Mo(**P**)V » à V/Mo = 3/9 et 1*

Les échantillons « MoPVAO » révèlent un comportement singulier avec une augmentation de l'activité hydrogénante alors que la teneur globale en phase sulfure diminue. Ce catalyseur présente d'ailleurs une quantité de phase MoS_2 (Tableau IV.4-2) plus faible au rapport V/Mo = 1 que les autres catalyseurs. A l'inverse, la quantité de sulfure de vanadium (Tableau IV.4-3) augmente bien avec la teneur en vanadium mais reste néanmoins faible par rapport aux autres catalyseurs de même rapport V/Mo. En dépit d'une quantité de phase sulfure plus faible, le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo=1 présente une activité hydrogénante aussi élevée que les autres catalyseurs présentant la même teneur en vanadium.

Le catalyseur « MoPVEO-Odyakov » (V/Mo=3/9) pour lequel des HPA à base phosphore et de molybdène subsistaient après imprégnation et séchage (Keggin lacunaire $PX_{11}O_{39}$) présente une plus forte teneur en phase sulfure de molybdène que le solide « MoPVEO » préparé avec le même rapport V/Mo où l'HPA d'Anderson $AlMo_6$ était observé. Par contre son activité est plus faible que celle du « MoPVEO » à V/Mo = 3/9. Ces deux exemples permettent donc de conclure que la quantité de sites actifs n'est pas le seul paramètre clef pour l'activité catalytique mais que l'ajout de vanadium et la voie d'introduction de ce dernier influence probablement la qualité des sites : morphologie ou encore une éventuelle promotion par le vanadium.

Afin d'identifier l'origine des meilleures performances des catalyseurs « MoPVEO » et « MoPVAO » à isoteneur en phase sulfure, nous nous sommes également intéressés à la relation entre l'activité en hydrogénation, et les différentes phases de sulfure de vanadium mises en évidence par

XPS. L'évolution de l'activité hydrogénante en fonction de la teneur en phases V(II)-S et V(IV)-S (Figure V.2-5) indique que quelle que soit la voie de préparation des solides, l'activité hydrogénante augmente avec la teneur en sulfure de vanadium. Cette tendance avait déjà été observée dans le cas de l'isomérisation dans le Chapitre IV (FigureIV.10-3).

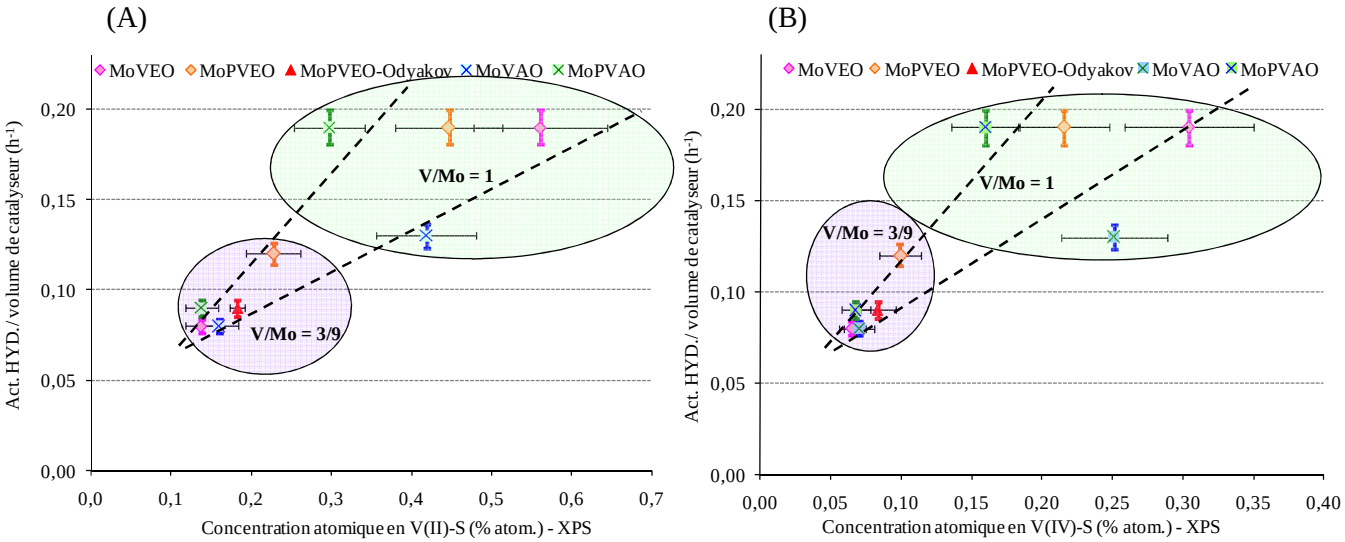


Figure V.2-5 : Évolution de l'activité hydrogénante avec les teneurs effectives en V(II)-S (A) et V(IV)-S (B) déterminées par XPS

Deux voies de synthèses se distinguent en conduisant à une augmentation plus forte de l'activité hydrogénante avec les teneurs en sulfure de vanadium : « MoPVAO » et « MoPVEO ». Pour la voie de synthèse « MoPVAO », l'activité hydrogénante se révèle supérieure à celle mesurée pour les autres voies de synthèse à isoteneur en V(II)-S comme à iso-teneur en V(IV)-S. Cela suggère que le sulfure de vanadium formé par la voie de synthèse « MoPVAO » (ou le sulfure de molybdène) est intrinsèquement plus actif. Dans tous les cas, la seule quantification de la teneur en sulfure de vanadium ne suffit donc pas à expliquer les activités hydrogénantes. D'ailleurs, sur les voies de synthèse « MoPVEO », comme pour la voie de synthèse « MoPVAO », l'activité hydrogénante se révèle supérieure à iso-teneur en V(IV)-S, mais vis-à-vis de la teneur en V(II)-S le comportement diffère.

Pour conclure, nous pouvons donc relier en partie l'augmentation de l'activité en hydrogénation à l'accroissement de la teneur en phase sulfure de vanadium, que ce soit de type V(II)-S ou V(IV)-S, mais d'autres caractéristiques pourraient avoir une influence sur l'activité hydrogénante observée.

Afin d'aller plus loin sur l'explication des évolutions d'activité hydrogénantes, celles-ci ont été examinées par rapport au nombre de voisins Mo-Mo déterminé par EXAFS (Figure V.2-6), celui-ci étant susceptible de varier avec la taille des particules de MoS_2, mais aussi avec la sulfuration et/ou le degré d'organisation de la phase sulfure.

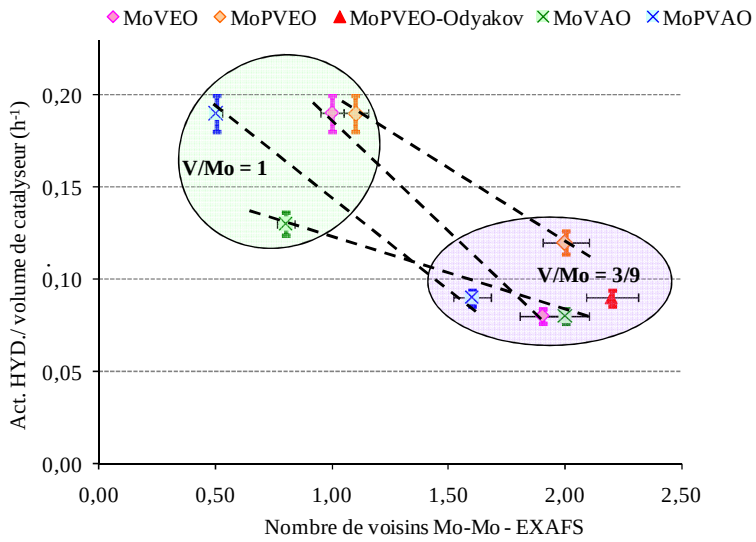


Figure V.2-6 : Évolution de l'activité hydrogénante avec le nombre de voisins Mo-Mo (EXAFS)

Une amélioration des performances catalytiques est observée quand le nombre de voisins molybdènes du molybdène diminue, c'est-à-dire pour des feuillets qui pourraient se révéler plus petits et ainsi une meilleure dispersion. Comme indiqué au chapitre IV (Tableau IV.6-1), la taille des particules de MoS_2 semble diminuer aux fortes teneurs en vanadium, ce qui peut permettre, par l'augmentation du nombre de sites actifs, une amélioration de l'activité.

Comme précédemment l'échantillon « MoPVAO » à V/Mo = 1 se démarque des autres solides. Au rapport V/Mo de 1, le catalyseur « MoPVAO » conserve un nombre de voisins Mo-Mo inférieur aux autres voies de synthèse, et pourrait donc être mieux dispersé, ce qui pourrait expliquer que le catalyseur soit plus actif. Aucune variation de taille moyenne n'ayant été mise en évidence par MET, les variations suggérées ici restent néanmoins probablement faibles. La variation du nombre de coordination doit être prise ici comme descripteur traduisant une modification de la morphologie de la phase sulfure, mais la diminution de la valeur Mo-Mo peut provenir à la fois d'une meilleure dispersion, mais aussi de la présence de vanadium dans l'environnement du feuillet (création d'un désordre perceptible en EXAFS) ou encore d'une mauvaise sulfuration.

A iso nombre de voisins Mo-Mo et donc iso-nature de phase sulfure (ou morphologie de phase sulfure), la voie de synthèse « MoVAO » conduit à de plus faibles activités hydrogénantes, ce qui pourrait être lié au sulfure de vanadium de type V(II)-S, que l'on sait présent en faible quantité sur ce même catalyseur (Tableau IV.4-3).

Le catalyseur « MoPVEO » au rapport V/Mo de 3/9 présentait lui aussi une activité hydrogénante supérieure aux autres catalyseurs à iso-teneur en vanadium. Cependant celui-ci ne semble pas mieux dispersé avec un nombre de voisin Mo-Mo similaire aux autres préparations. Pour rappel sur cet

échantillon la tendance d'évolution de l'activité avec la teneur en phase sulfure de vanadium semblait justifier les meilleurs performances (Figure V.2-5). Enfin, les meilleures activités pourraient aussi provenir de l'interaction Mo-V révélée par EXAFS (Tableau IV.6-1).

V.2.1.c Conclusions sur les activités hydrogénantes des catalyseurs « Mo(P)V »

Les propriétés catalytiques en hydrogénation du toluène des catalyseurs supportés associant le molybdène et le vanadium, « MoPVEO-Odyakov », « Mo(P)VEO » et « Mo(P)VAO », ont été comparées aux différents rapports ciblés : 1/11, 3/9 et 1.

Une augmentation de l'activité hydrogénante avec la teneur en vanadium est observée y compris lorsqu'on reporte l'activité à isomole de métaux, ce qui traduit un effet de synergie du vanadium et du molybdène, d'autant plus que l'activité d'un sulfure de vanadium seul est très faible. Cependant aux faibles teneurs en vanadium, cette activité peut être amplifiée par l'activité isomérisante. Pour tous les solides l'augmentation d'activité hydrogénante peut être reliée à une augmentation des phases sulfure de vanadium, sans distinction particulière pour V(II)-S ou V(IV)-S.

Les catalyseurs « MoPVEO » se distinguent dans cette étude et présentent les meilleures performances par rapport aux solides de référence « MoP » et à l'ensemble des solides. Cette bonne performance est observée dès le rapport V/Mo = 1/11, soulignant donc l'intérêt du vanadium dans ces préparations. De plus, sur ce catalyseur à forte teneur en vanadium, une interaction Mo-V a été mise en évidence par EXAFS.

L'étude réalisée ici permet de dégager trois facteurs clefs dans le contrôle de l'activité intrinsèque du système catalytique « Mo(P)V ». Ce facteurs sont cités ci-après :

L'augmentation d'activité (hydrogénante et isomérisante) évolue principalement avec l'augmentation de la **teneur en phase sulfure, notamment la phase sulfure de vanadium**. Néanmoins, quelques caractéristiques de la phase active semblent influencer aussi sur le pouvoir hydrogénant, telles que la **morphologie des feuillets de MoS_2**, qui est notamment à l'origine d'activités satisfaisantes sur les catalyseurs « MoPVAO » bien qu'ils soient moins chargés en sulfure de vanadium.

L'interaction molybdène-vanadium pourrait aussi permettre d'augmenter les performances catalytiques, comme observé notamment sur le catalyseur « MoPVEO » au rapport V/Mo=3/9 qui présente par ailleurs, une quantité de sulfure de vanadium et une dispersion du molybdène dans la moyenne des autres catalyseurs, mais qui se démarque en terme d'activité.

Au terme de l'étude molécules modèles, les préparations « MoPVEO » semblent conduire aux meilleurs activités catalytiques. Dans la suite de ce travail nous chercherons à déterminer si les gains observés en molécules modèles se confirment sur une charge réelle. Nous chercherons aussi à déterminer si les paramètres mis en avant ici peuvent aussi permettre de contrôler les performances sur charge réelle.

V.2.2 Influence du vanadium sur l'hydrotraitement d'un résidu sous vide de type Safaniya

L'activité hydrogénante des catalyseurs est une première indication des propriétés catalytiques des solides mais ne peut pas être directement reliée à leur activité en hydrotraitement de charge réelle. C'est pourquoi, après avoir mis en évidence l'intérêt du vanadium, notamment avec les synthèses « MoPVEO », l'évaluation catalytique s'est poursuivie par des tests sur charge réelle afin d'obtenir les performances en hydrodémétallation, en hydrodésulfuration et en hydrodésasphaltage.

Le protocole de test et les caractéristiques de la charge sont décrits au paragraphe II.6.2. La sulfuration du catalyseur a été réalisée ex situ selon le protocole reporté dans le Chapitre II (§II.4.). Le test se déroule à 370°C à une pression totale de 95 bar.

Les performances catalytiques déterminées via les différents modes de préparation des catalyseurs sont comparées à ceux d'un catalyseur « NiMoP » conventionnel d'hydrotraitement des résidus. Les performances catalytiques de catalyseurs non promus de type « MoP » préparés avec les rapports P/Mo extrêmes des synthèses (1/11 et 1/6) sont également prises comme référence dans la suite.

Comme pour les activités hydrogénantes, nous commençons par décrire les performances de tous les catalyseurs les uns par rapport aux autres avant de discuter de l'origine des gains d'activité observés sur certains catalyseurs.

V.2.2.a Résultats catalytiques des catalyseurs « Mo(P)V » sur charge réelle

La description des performances catalytiques via une charge de type résidu sous vide, commence par l'hydrodésulfuration avant de continuer avec l'hydrodémétallation du vanadium et l'hydrodéasphaltage.

La Figure V.2-7 regroupe les taux d'HDS (hydrodésulfuration) des différents catalyseurs « Mo(P)V » préparés au chapitre III et sulfurés au chapitre IV.

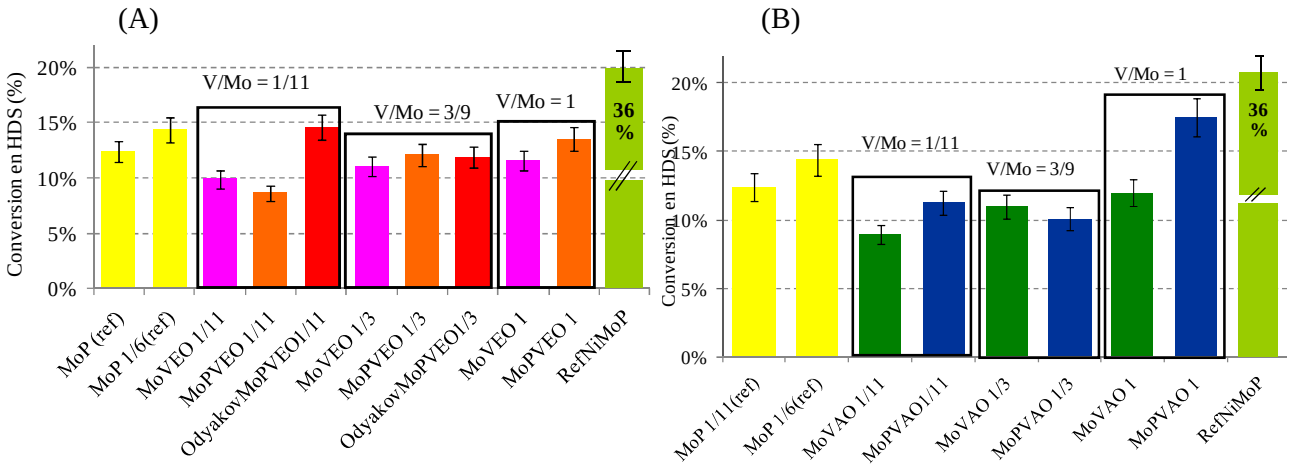


*Figure V.2-7 : Taux d'HDS des catalyseurs « Mo(**P**)VEO » (A) et « Mo(**P**)VAO » (B)*

Quelle que soit la teneur en vanadium, l'activité HDS reste faible (environ 10% de taux d'HDS) et voisine de celle du catalyseur de référence non-promu « MoP ». Comme attendu, l'activité HDS du catalyseur « MoP » est très faible par rapport à l'activité d'un catalyseur « NiMoP ». La voie de préparation ne semble pas avoir d'influence sur le taux d'HDS. Nous pouvons donc en conclure que le vanadium n'a pas ou a peu de rôle catalytique lors des réactions d'hydrodésulfuration sur résidu sous vide contrairement à certains travaux de la littérature [2,3] qui montrent un faible effet promoteur de l'HDS avec des catalyseurs à faible teneur en vanadium.

Les catalyseurs « MoPVEO-Odyakov » à V/Mo = 1/11 et « MoPVAO » à V/Mo = 1 présentent des taux d'HDS supérieurs à ceux des catalyseurs « MoP ». Le taux d'HDS reste cependant toujours plus faible que pour un catalyseur « NiMoP ». Ces taux d'HDS intéressants pourraient s'expliquer par le fait que le solide « MoPVEO-Odyakov » à V/Mo = 1/11 est le seul solide qui présente un HPA de type Keggin substitué après l'étape séchage (§III.2.1.a.ii.). Pour tous les autres catalyseurs, comme indiqué au chapitre III, des hétéropolyanions de type Keggin lacunaire ou de type Anderson d'aluminium, ne permet pas d'obtenir le molybdène et le vanadium dans une même structure, ont été mis en évidence après imprégnation et séchage. Le catalyseur « MoPVEO-Odyakov » à V/Mo = 1/11 pourrait donc présenter une phase sulfure mieux dispersée que les autres catalyseurs. Pour le solide « MoPVAO » une forte augmentation de l'activité hydrogénante avait été observée tout comme pour les solides « Mo(P)VEO », ce qui suggère un possible effet de l'acide oxalique, quand il est associé à l'acide phosphorique, sur la phase active.

En outre, les catalyseurs « MoPVEO » qui se distinguaient par leur pouvoir hydrogénant supérieur, notamment semble-t-il en raison d'une interaction molybdène-vanadium à l'état sulfure, ne se démarquent pas des autres catalyseurs synthétisés lors de l'hydrodésulfuration.

L'influence du vanadium sur l'HDV et l'HDAsC_7 a également été examinée (Figure V.2-8 et Figure V.2-9). Les résultats en HDNi ne sont pas présentés ici en raison de la faible précision des résultats d'analyses aux faibles teneurs en nickel (ce qui est le cas ici dans la charge, Tableau II.6.2. et à fortiori dans les effluents de test).

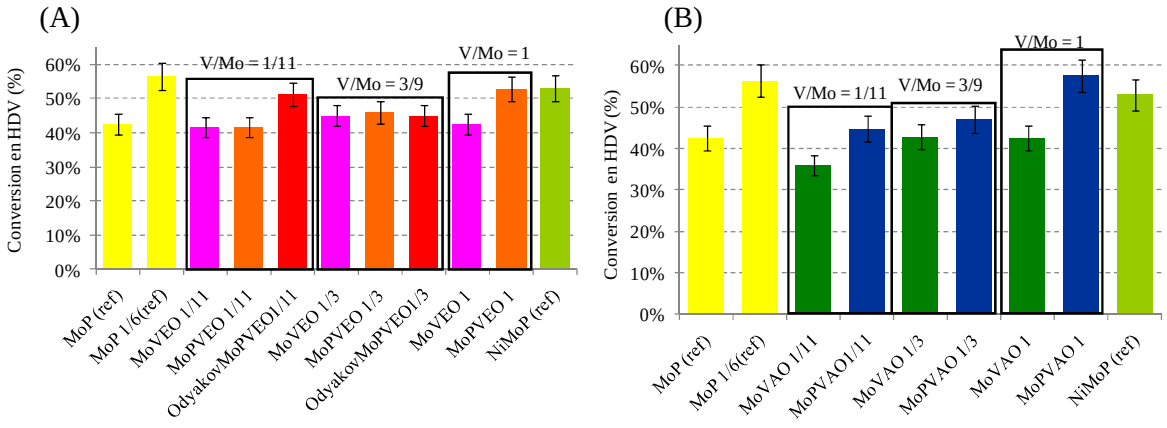


*Figure V.2-8 : Évolution des taux en HDV des catalyseurs « Mo(**P**)VEO » (A) et des catalyseurs « Mo(**P**)VAO » (B) à V/Mo variable*

Concernant les taux d'HDV à V/Mo = 1/11, globalement les gains sont faibles, mais le catalyseur « MoPVEO-Odyakov » est néanmoins plus actif que les autres catalyseurs obtenus par les autres voies. Pour rappel, ce catalyseur est le seul qui disposait d'HPA bimétalliques (Keggin substitués) après imprégnation et séchage (§III.2.1.a.ii.). Ces résultats confirment ceux préalablement observés en HDS (Figure V.2-7).

Au delà du rapport 1/11, sur la voie « MoPVEO-Odyakov », le taux d'HDV n'augmente pas. Cependant, pour les autres échantillons, globalement, les performances HDV augmentent avec la teneur en vanadium pour atteindre un taux d'HDV proche de celle du catalyseur « NiMoP ». On note par ailleurs que pour le catalyseur de référence « MoP 1/6 », le taux d'HDV augmente et atteint presque celui du catalyseur « NiMoP ». Les gains d'activité hydrogénantes observés sur les catalyseurs « MoPVEO », à faible teneur en vanadium, ne sont par ailleurs pas confirmés en charge réelle, indiquant que ce n'est pas l'activité hydrogénante uniquement qui permet d'accroître les performances.

A plus forte teneur en vanadium, le solide « MoPVEO » présente un taux d'HDV élevé, du même ordre de grandeur que pour un catalyseur de référence « NiMoP ». Une interaction Mo-V avait été mise en évidence sur ce catalyseur par EXAFS, ce qui suggère que c'est une phase de type « VMoS » qui conduirait à cette performance.

Le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1 se distingue également avec un taux d'HDV élevé. Sur ce catalyseur, les sites sulfures sont apparus intrinsèquement plus actifs en isomérisation (Figure IV.10-1) que par les autres voies de synthèse, ce qui pourrait justifier les gains observés sur l'HDV.

En résumé, l'introduction du vanadium dans la phase active ne semble pas inhiber les performances en HDV même pour les solides à forte teneur en vanadium qui présentent de bonnes performances en HDV.

Généralement HDV et $HDAsC_7$ sont étroitement liées, c'est pourquoi l'étude a été poursuivie par la comparaison des performances $HDAsC_7$ en fonction des différentes voies de synthèse et des teneurs en vanadium (Figure V.2-9).

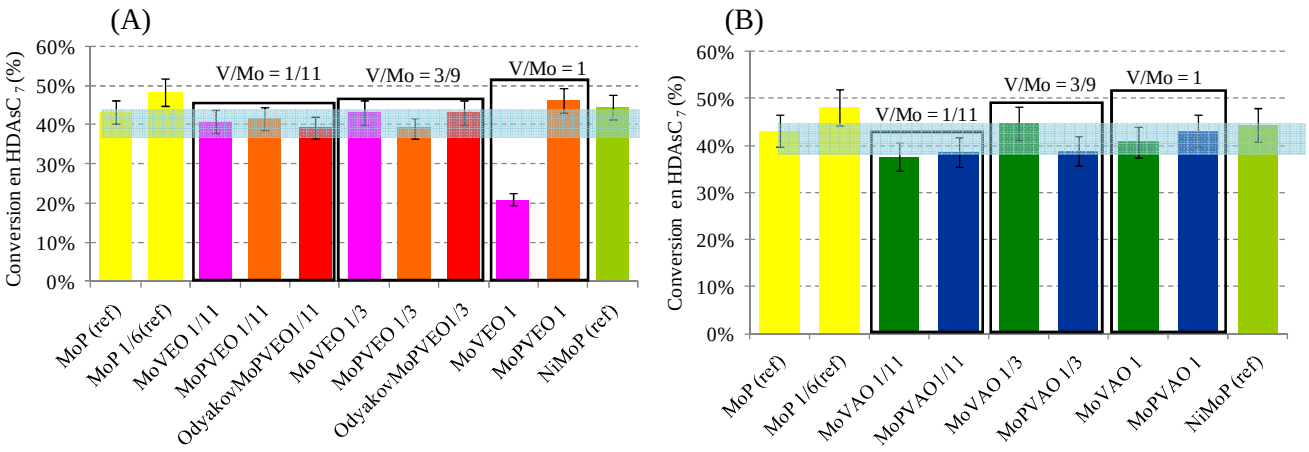


*Figure V.2-9 : Évolution des taux d'$HDAsC_7$ des catalyseurs « Mo(**P**)VEO » (A) et « Mo(**P**)VAO » (B)*

A faible teneur en vanadium (V/Mo=1/11), le taux d'$HDAsC_7$ reste peu ou pas modifié par la présence de vanadium. De plus, les catalyseurs « Mo(P)VEO » présentent de meilleures performances que les catalyseurs « Mo(P)VAO » pour lesquels l'activité semble légèrement dégradée par rapport au catalyseur MoP équivalent.

Au-delà du rapport 1/11, le taux d'$HDAsC_7$ ne s'améliore pas ou peu. Néanmoins, une légère augmentation du taux d'$HDAsC_7$ est observée au rapport 3/9 sur les catalyseurs « MoVAO ».

Là encore, les catalyseurs « MoPVEO » ne se démarquent donc pas, confirmant que les paramètres clefs qui gouvernent le pouvoir hydrogénant différent de ceux contrôlant l'activité charge réelle (HDV ou $HDAsC_7$).

Enfin, à V/Mo = 1, le taux d'$HDASC_7$ des catalyseurs n'augmente pas et aurait même tendance à diminuer sur le catalyseur « MoVAO », ce qui pourrait provenir de sa mauvaise dispersion, comme en témoigne la présence de phases cristallines à sa surface à l'état oxyde.

Pour les solides « MoPVEO » et « MoPVAO », qui présentent aussi des phases cristallines au rapport V/Mo = 1, les taux d'$HDAsC_7$ augmentent et deviennent proche de celui du catalyseur de référence « NiMoP ». Cependant il faut noter que cette activité n'est pas supérieure à celle du catalyseur MoP de référence dont le rapport P/Mo est de 1/6, ce qui suggère que le vanadium est sans effet sur les performances. Sur les catalyseurs « MoPVAO », nous n'observons pas de gains notables d'activité contrairement à ce qui a été observé sur l'HDS et l'HDV précédemment. Les faibles gains

observés pourraient provenir de l'acidité développée par la phase sulfure de ce catalyseur qui conduirait à la formation de coke. L'accessibilité des sites favorisant l'$HDAsC_7$ pourrait donc être moindre dû au bouchage des pores par le coke.

L'acidité peut être intéressante à plusieurs titres dans la mise en œuvre catalytique sur charge réelle (isomérisation, force d'adsorption, hydrocraquage d'asphaltènes...), mais elle peut aussi être rédhibitoire en raison du coke qu'elle est susceptible de générer. Le coke formé dépend de la qualité de la charge, mais aussi de l'équilibre entre force hydrogénante et acidité du catalyseur. La charge utilisée ici étant par nature cokante, le déplacement de l'équilibre acido-basique est susceptible d'avoir modifié la cinétique de formation du coke et par conséquent les performances observées. Une analyse élémentaire des catalyseurs usés, provenant des tests catalytiques sur charge réelle, a donc été réalisée. Les résultats détaillés obtenus à partir de cette analyse sont reportés en Annexe A10. La teneur en carbone révélée par cette analyse est autour de 10 % poids, quelles que soient les voies de synthèse. Cette teneur en carbone est également mise en évidence sur les solides de référence « MoP » et « NiMoP ». Nous pouvons en conclure que si la présence de coke a une influence, sur les performances catalytiques, elle reste néanmoins similaire sur tous les catalyseurs.

V.2.2.b Origine des performances catalytiques sur charges réelles (« Mo(P)V »)

Afin d'expliquer les performances catalytiques sur charge réelle des catalyseurs associant le molybdène et le vanadium, nous avons tenté de corréler les taux de transformation (HDV, $HDAsC_7$ et HDS) en fonction des activités mesurées en hydrogénation et en isomérisation d'une part et d'autre part en fonction des caractéristiques de la phase sulfure.

Nous nous sommes d'abord intéressés aux liens entre les taux d'HDS, HDV et $HDAsC_7$ et les activités hydrogénantes des catalyseurs « Mo(P)V » car l'hydrogénation constitue dans certains cas l'étape préliminaire à l'hydrogénolyse des liaisons C-N, C-S, N-métal qui conduit ensuite à l'élimination des impuretés telles que N, S, Ni ou V. Les travaux de la littérature confirment d'ailleurs que l'élimination des métaux contenus dans les métalloporphyrines se fait par une première étape d'hydrogénation d'une double liaison de la macromolécule puis par décomposition de la molécule de porphyrine [4,5]. La Figure V.2-11 regroupe les résultats de taux d'HDS en fonction des activités en hydrogénation.

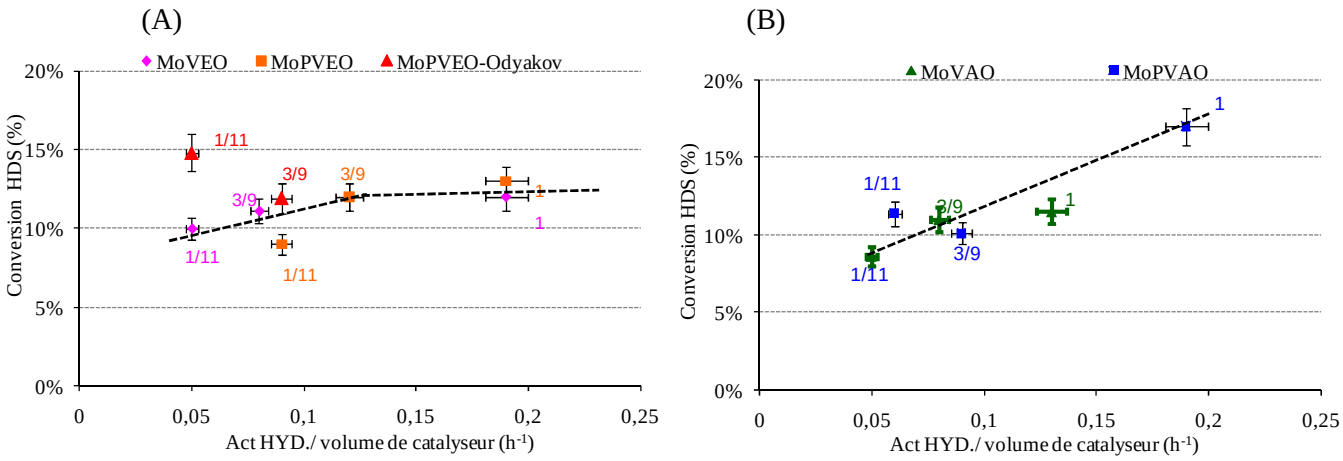


*Figure V.2-10 : Évolution des taux d'HDS en fonction de l'activité hydrogénante des catalyseurs « Mo(**P**)VEO » (A) et « Mo(**P**)VAO » (B)*

Globalement, le taux d'HDS augmente avec l'activité hydrogénante pour les catalyseurs provenant de la voie « acide oxalique », avec ou sans phosphore. Il semble aussi que ce soit le cas pour les catalyseurs provenant de la voie « eau oxygénée », avec ou sans phosphore. Au-delà du rapport 3/9, l'activité hydrogénante des catalyseurs « Mo(P)VEO » continue d'augmenter, mais, l'activité HDS semble présenter un palier. Enfin, pour un catalyseur « MoPVEO-Odyakov », l'activité HDS diminue avec l'activité hydrogénante. Tout cela indique bien que ce n'est pas l'activité hydrogénante uniquement qui influe sur l'HDS, mais probablement les caractéristiques des catalyseurs « MoPVAO », également, qui permettent d'accroître le taux d'HDS.

La Figure V.2-11 regroupe les résultats de taux d'HDV en fonction des activités en hydrogénation. Les courbes relatives à l'HDAsC_7 ne sont pas reportées car les tendances sont identiques à celles observées sur l'HDV.

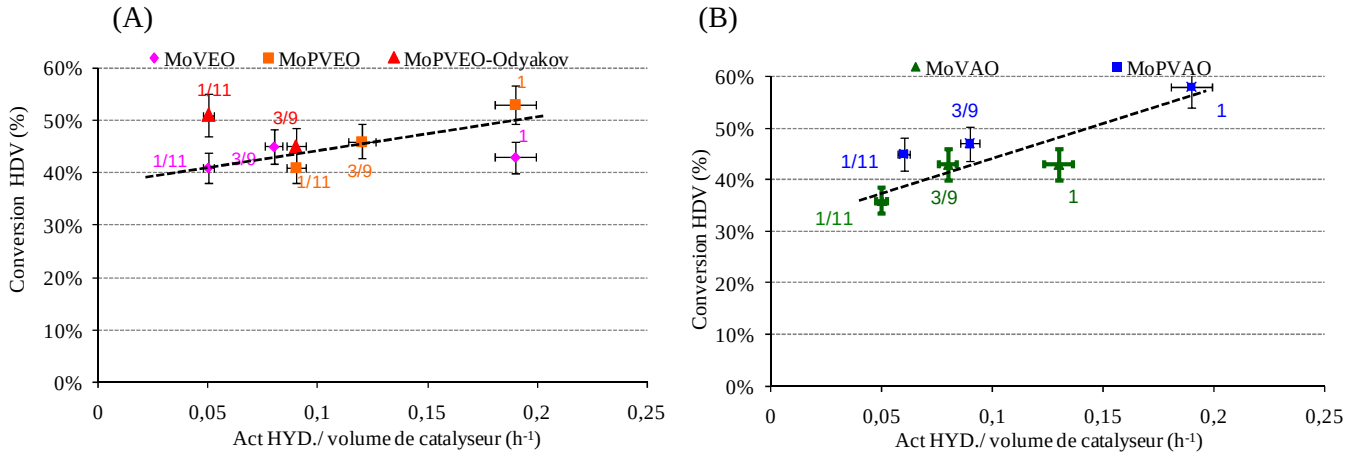


*Figure V.2-11 : Évolution des taux d'HDV en fonction de l'activité hydrogénante des catalyseurs « Mo(**P**)VEO » (A) et « Mo(**P**)VAO » (B)*

La même tendance que pour l'HDS est observée pour les activités HDV de ces solides. Comme évoqué précédemment, à V/Mo = 1 pour tous les solides, excepté le « MoPVAO », l'HDV n'augmente plus dès le rapport V/Mo = 3/9.

Le taux d'HDV (ou d'$HDAsC_7$) tout comme l'HDS (Figure V.2-10) semble sensible à la dispersion de la phase active. En effet, après séchage, il avait été montré que l'hétéropolyanion de Keggin substitué mis en évidence en solution et conservé par imprégnation au rapport 1/11, mais détruit au rapport 3/9 (Figure III.2-5), ce qui suggérait une dégradation de la dispersion à forte teneur en vanadium.

Afin d'approfondir les raisons des variations d'activité, nous avons aussi examiné l'influence des propriétés acides sur les performances catalytiques en charge réelle car il a été montré que l'acidité apportée par des catalyseurs permet d'améliorer le taux d'$HDAsC_7$ [6]. L'évolution du taux d'HDV en fonction de l'activité isomérisante est reportée sur la Figure V.2-12.

Les courbes de tendances des taux d'HDV en fonction de l'activité isomérisante révèlent la même allure qu'avec l'activité hydrogénante. Les activités HDS et $HDAsC_7$ (corrélations non-reportées ici), révèlent des tendances identiques avec une amélioration des performances catalytiques avec l'augmentation de l'activité isomérisante. Il semble ainsi que les gains observables en HDV et en HDS soient gouvernés par les mêmes critères parmi lesquels l'acidité de la phase active.

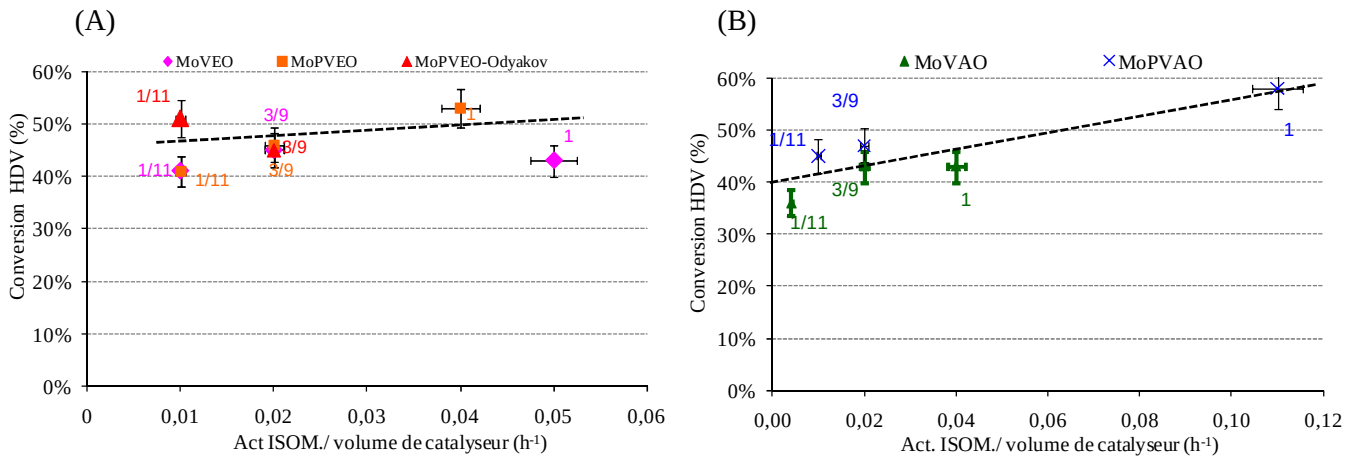


*Figure V.2-12 : Évolution des taux d'HDV en fonction de l'activité isomérisante pour les catalyseurs « Mo(**P**)VEO »(A) et « Mo(**P**)VAO » (B)*

Les résultats obtenus sur charge réelle ont aussi été confrontés, tout comme pour l'activité hydrogénante précédemment, aux caractéristiques de la phase sulfure, présentées dans le Chapitre IV. Nous nous sommes d'abord intéressés à l'influence des phases sulfures de vanadium, mises en évidence par XPS, sur les taux de transformation. La Figure V.2-13 regroupe les taux d'HDV en fonction des teneurs effectives en V(II)-S et V(IV)-S. L'HDS et l'$HDAsC_7$ se comportant de la même

façon que l'HDV en fonction des teneurs en phases sulfure de vanadium ; leurs évolutions respectives ne sont pas reportées ici.

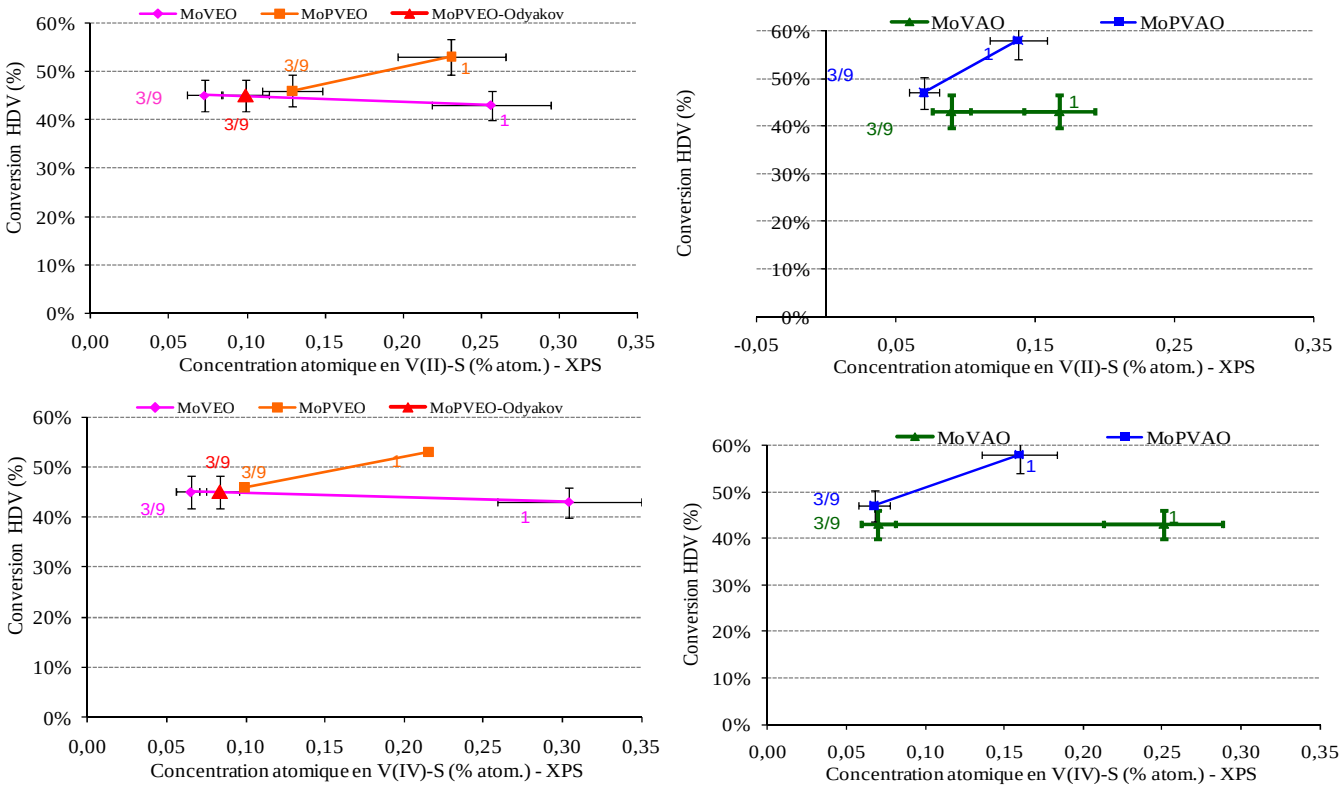


*Figure V.2-13 : Évolution des taux d'HDV avec les teneurs effectives en V(II)-S (haut) et V(IV)-S (bas) déterminées par XPS pour les catalyseurs « Mo(**P**)V » à V/Mo = 3/9 et 1*

L'évolution des taux d'HDV en fonction des teneurs en V(II)-S et V(IV)-S indique une nette différence de comportement entre les catalyseurs avec et sans phosphore. Les catalyseurs sans phosphore présentent des taux d'HDV constants vis-à-vis de la teneur en sulfure de vanadium. Les échantillons avec phosphore révèlent quant à eux une augmentation des performances HDV avec les teneurs en sulfures de vanadium.

Par ailleurs, le catalyseur « MoPVAO » à V/Mo = 1 étant plus actif en HDV que le solide « MoPVEO » alors qu'il présente pourtant moins de sulfure de vanadium, cela suggère que l'amélioration du taux d'HDV (ou d'HDS ou d'$HDAsC_7$) ne peut être liée uniquement aux phases sulfure de vanadium. L'association du vanadium avec la phase active MoS_2 et la morphologie des espèces actives formées doivent donc aussi être considérées pour discuter des activités observées.

Dans un second temps, nous avons considéré l'influence de la taille de particules de MoS_2 sur les taux de réaction. Pour cela, le taux d'HDV est reporté en fonction du nombre de voisins molybdènes du molybdène, déterminé en EXAFS, et qui peut être indicatif d'une taille de feuillet, à l'état sulfure. (Figure V.2-14).

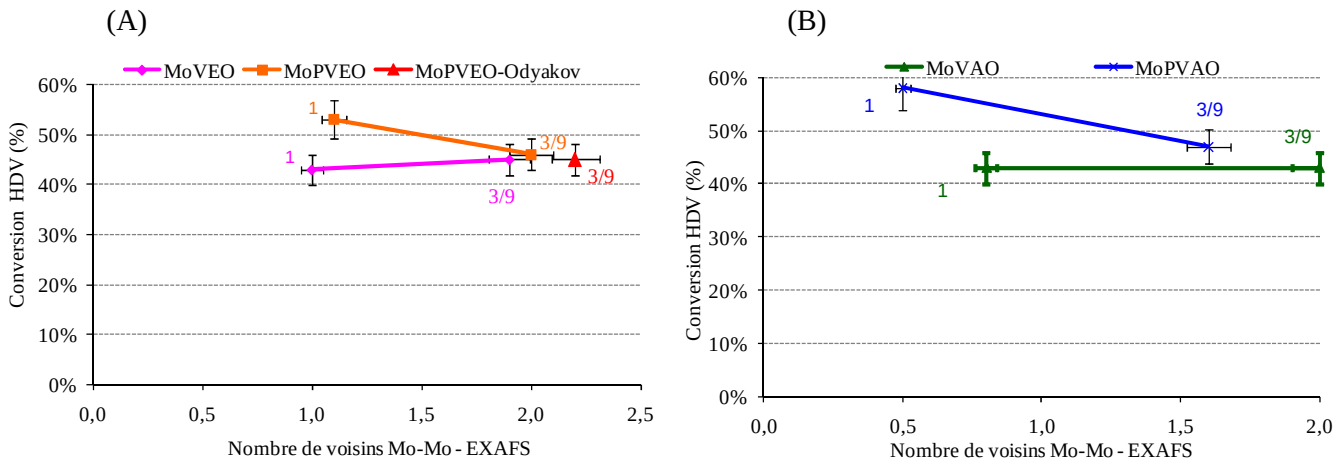


*Figure V.2-14 : Évolution des taux d'HDV avec le nombre de voisins Mo-Mo déterminé en EXAFS pour les catalyseurs « Mo(**P**)VEO » (A) et « Mo(**P**)VAO » (B).*

Globalement, la taille des particules ne paraît pas ou peu influencer les activités HDV. Sur les catalyseurs contenant du phosphore, on note cependant que les performances HDV les plus élevées sont associées aux catalyseurs présentant des nombres de coordination Mo-Mo les plus faibles et qui présenteraient donc des particules de petite taille. Les catalyseurs ne contenant pas de phosphore ont quant à eux une activité similaire quelle que soit le nombre de coordination Mo-Mo et donc la taille des feuillets. C'est donc bien la nature et la morphologie des sulfures de vanadium et de molybdène qui semble gouverner l'activité catalytique.

V.2.2.c Conclusions sur les activités charge réelle des catalyseurs « Mo(P)V »

Après avoir mis en évidence l'intérêt d'une interaction molybdène-vanadium (« MoPVEO »), de la dispersion des métaux, de la morphologie du sulfure de molybdène (« MoPVAO ») et des sulfures de vanadium pour augmenter l'activité intrinsèque des catalyseurs « Mo(P)V », nous avons cherché ici à savoir quels sont les paramètres clefs pouvant influencer les performances HDS, HDV et HDAsC_7 sur un résidu. L'ensemble des catalyseurs a donc été évalué en HDT de résidu.

Les résultats de tests catalytiques ont révélé des activités HDS faibles et qui sont du même ordre de grandeur que celle d'un catalyseur de référence « MoP » et qui, bien que faiblement, augmentent avec la teneur en vanadium et avec les activités hydrogénantes/isomérisantes. Les tendances sont similaires pour l'HDV comme pour l'HDAsC_7, ce qui traduit la similitude de comportement des réactions vis-à-vis des paramètres physico-chimiques des catalyseurs.

Jusqu'au rapport V/Mo de 3/9, l'activité HDS (ou HDV, HDASC_7) semble augmenter, et suit ainsi l'augmentation d'activité hydrogénante ou isomérisante. Au rapport V/Mo de 1, c'est le catalyseur

« MoPVAO » à V/Mo = 1 qui se démarque avec une augmentation de l'activité en HDS qui suit l'augmentation de l'activité en hydrogénation.

Ce solide révèle un bon taux d'HDS, même s'il reste faible, mais également en $HDAsC_7$ et en HDV. Cette augmentation de l'activité en HDS n'a pas été observée pour les catalyseurs « Mo(P)VEO » qui présentaient aussi la même activité en hydrogénation que le « Mo(P)VAO », ce qui suggère un possible effet de l'acide oxalique sur la phase active.

Les tests sur charge réelle ont révélé un comportement différent pour les catalyseurs « MoPVAO », notamment celui au rapport V/Mo =1. Le taux d'HDV y est notamment du même ordre de grandeur que sur le catalyseur de référence « NiMoP ». De plus, le catalyseur « MoPVAO » au rapport V/Mo=1 présente une plus faible quantité de sulfure de vanadium que les autres catalyseurs à même teneur en vanadium, et il a également révélé un nombre de coordination Mo-Mo plus faible, soit potentiellement des particules de MoS_2 de plus petites tailles. La morphologie ou l'acidité des sulfures formés et les liens entre molybdène et vanadium semblent donc ici fondamentaux pour les performances catalytiques. Néanmoins les écarts restent assez faibles entre les différents types de catalyseurs.

Il est à remarquer que le catalyseur « Mo(P)VEO », bien que plus actif intrinsèquement (hydrogénation) que les autres catalyseurs au rapport 3/9, n'est pas plus actif en HDS, ce qui exclu l'intérêt d'une interaction molybdène-vanadium pour les performances HDS qui avait été avancée comme possible explication des gains en hydrogénation.

V.3 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « NiMo(P)V »

Les résultats présentés dans le paragraphe précédent ont clairement montré que les propriétés hydrogénantes des catalyseurs supportés « molybdène-vanadium » étaient supérieures à celles d'un catalyseur de référence « MoP ». Une influence du vanadium sur l'HDV, comme sur l'HDS (ou l'$HDAsC_7$) a également été mise en évidence même si cette augmentation reste faible et n'est pas visible pour toutes les voies de préparation.

Dans un premier temps, l'activité hydrogénante pouvant être considérablement améliorée par ajout du nickel, nous avons cherché à augmenter le pouvoir hydrogénant des catalyseurs au-delà encore en déterminant l'intérêt d'une phase sulfure trimétallique (Ni-Mo-V).

Dans un second temps, nous avons aussi étudié l'influence de ces phases lors de l'hydrotraitement d'un résidu.

Comme pour les catalyseurs « Mo(P)V », deux familles de catalyseurs seront examinées lors de cette étude :

- les catalyseurs « NiMo(P)VEO », obtenus par synthèses directes de solutions d'imprégnation contenant les métaux à déposer sur le catalyseur,
- -et les catalyseurs « NiMo(P)VAO » obtenus par post imprégnation du précurseur nickel sur des échantillons « Mo(P)VAO » préalablement sulfurés. Ces voies de préparations ont été détaillées dans le paragraphe II.2.5.

Tous les catalyseurs présentent la même teneur en molybdène (6 % poids), mais des rapports V/Mo variables. Le rapport Ni/Mo ciblé est de 0,5 (rapport généralement utilisé dans les catalyseurs d'HDT). Le tableau ci-dessous regroupe les échantillons qui seront étudiés lors de cette étude.

*Tableau V.3-1 : Liste des catalyseurs « NiMo(**P**)V » testés.*

Catalyseurs	Rapport V/Mo	Voies de synthèse
NiMoPVEO	1/11, 3/9	Solutions NiMoPVEO
NiMoVEO	1/11, 3/9	Solutions NiMoVEO
NiMoPVAO	1/11, 3/9, 1	Post imprégnation de nickel
NiMoVAO	1/11, 3/9, 1	Post imprégnation de nickel

V.3.1 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « NiMo(P)V » calcinés/sulfurés

Pour l'étude de l'activité hydrogénante des catalyseurs « NiMo(P)V », nous procéderons de la même façon que pour les catalyseurs « Mo(P)V ». Dans un premier temps, des comparaisons en fonction des voies de synthèse et les principales tendances seront évoquées et dans un second temps une discussion sur l'origine de cette activité via la confrontation des activités avec les caractéristiques de ces catalyseurs sera réalisée.

V.3.1.a Activités hydrogénantes des catalyseurs « NiMo(P)V »

Les activités hydrogénantes des catalyseurs « NiMo(P)V » ont été évaluées dans les mêmes conditions que les catalyseurs Mo(P)V (Chapitre II, §II.6.1.). La Figure V.3-1 regroupe l'ensemble des activités des catalyseurs « NiMo(P)V » ainsi que les activités de catalyseurs de référence « MoP » et « NiMoP ». Les catalyseurs de référence présentent la même teneur en molybdène que les catalyseurs « NiMo(P)V » (6 % poids) et des rapports P/Mo=1/11 et 1/6 encadrant les rapports P/Mo balayés lors des préparations effectuées.

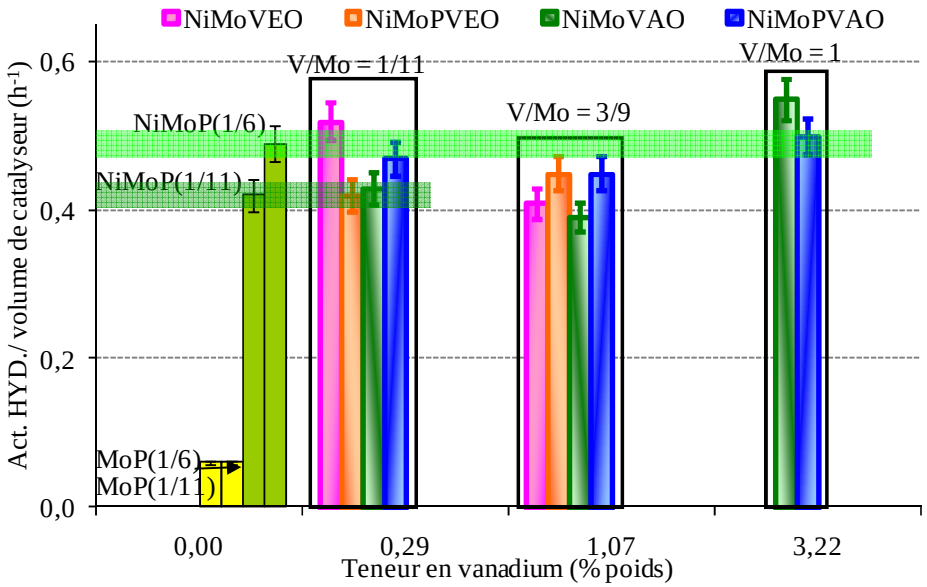


*Figure V.3-1 : Évolution de l'activité en hydrogénation du toluène des catalyseurs « NiMo(**P**)V »*

Comme attendu, les activités en hydrogénation mesurées augmentent fortement en présence de nickel par rapport aux activités obtenues sur les catalyseurs non-promus «Mo(P)V» (Figure V.2-1). Globalement, les activités sont du même ordre de grandeur que les catalyseurs de référence « NiMoP ». Néanmoins, le catalyseur « NiMoVEO » au rapport V/Mo = 1/11 est plus actif que les autres catalyseurs au même rapport V/Mo.

Au rapport V/Mo = 3/9, les activités restent constante par rapport au rapport 1/11, excepté pour le catalyseur « NiMoVEO » dont l'activité chute nettement. Enfin, au rapport V/Mo = 1, l'activité

hydrogénante augmente, outrepassant même celle du « NiMoP », ce qui suggère qu'à forte teneur le vanadium a toujours un effet positif sur l'activité. Cependant, le catalyseur « NiMoVAO » se démarque avec une augmentation d'activité significative par rapport au rapport V/Mo = 3/9, mais aussi par rapport aux catalyseurs « NiMoP » de référence.

Afin de pouvoir discuter le rôle du nickel mais surtout le possible rôle du vanadium, l'activité a été recalculée par rapport au nombre de moles de métaux (molybdène, vanadium et nickel), présents sur les catalyseurs (Figure V.3-2).

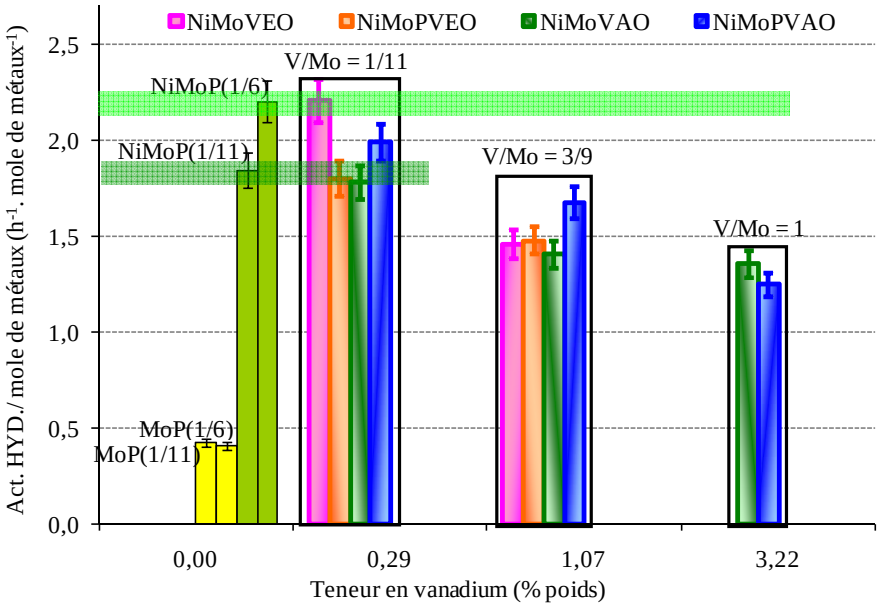


*Figure V.3-2 : Évolution de l'activité hydrogénante, iso-moles, des catalyseurs « NiMo(**P**)V »*

Quand l'activité hydrogénante normalisée au nombre de moles de métaux présents sur les catalyseurs est considérée, les activités les plus élevées mises en évidence sont celles des catalyseurs au rapport V/Mo = 1/11, quelle que soit la voie de préparation. **Au-delà, les performances intrinsèques chutent avec la teneur en vanadium, ce qui diffère du comportement observé en l'absence de nickel.** Les catalyseurs à V/Mo = 3/9 et 1 présentent même des activités en hydrogénation inférieures à celle du catalyseur « NiMoP 1/11 ».

Nous observons aussi, comme précédemment pour les catalyseurs Mo(P)V, que l'activité hydrogénante du catalyseur « NiMoVEO » au rapport V/Mo = 1/11 est plus élevée que celle du catalyseur « NiMoP » de référence à P/Mo = 1/11. Au contraire, tous les autres catalyseurs à la même teneur en vanadium, soit V/Mo=1/11, présentent des activités du même ordre que le catalyseur de référence « NiMoP » à P/Mo = 1/11.

Quand le rapport V/Mo augmente (V/Mo = 3/9), une diminution de l'activité est observée, plus particulièrement pour le catalyseur « NiMoVEO » qui devient ainsi comparable aux catalyseurs provenant des autres voies de synthèse.

La diminution de l'activité est à nouveau observée à V/Mo = 1, ce qui indique que la présence de vanadium dans les systèmes catalytiques « NiMoS » dégrade l'activité intrinsèque.

V.3.1.b Origine de l'activité hydrogénante des catalyseurs « NiMo(P)V »

Afin de pouvoir expliquer la diminution de l'activité intrinsèque observée à teneur croissante en vanadium sur les systèmes catalytiques « NiMo(P)V », nous nous intéresserons aux liens entre les performances catalytiques et les caractéristiques de la phase sulfure à base de vanadium.

Les activités en hydrogénation peuvent être discutées en fonction des teneurs effectives en phases sulfures (MoS2, NiMoS, V(II)-S, V(IV)-S...) déterminées par XPS (Tableau IV.4-4, 5, 6). Notre intérêt s'est d'abord porté sur la phase « NiMoS » dont la présence a été mise en évidence en XPS car, de manière générale, l'activité hydrogénante des catalyseurs conventionnels de type « NiMo » est contrôlée par la quantité de nickel en décoration du feuillet de MoS_2 (« NiMoS ») [7]. L'activité en hydrogénation est ainsi reportée en fonction de la teneur effective en phase « NiMoS » sur la Figure V.3-3.

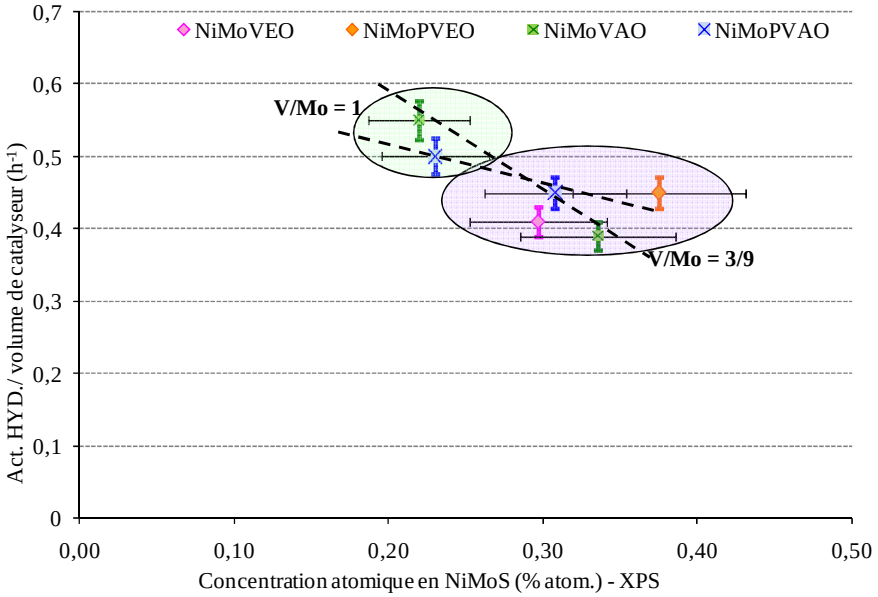


Figure V.3-3 : Évolution de l'activité hydrogénante (par volume de catalyseur) avec les teneurs effectives en « NiMoS » (XPS)

L'activité hydrogénante augmente avec la teneur en vanadium et ne semble pas directement liée à la teneur en phase NiMoS qui diminue. Comme indiqué précédemment (Tableau IV.4-6), l'ajout de vanadium conduit à une dégradation de la teneur en phase mixte « NiMoS » qui se traduit aussi par une diminution de l'activité intrinsèque de la phase sulfure au sens large (Figure V-3.2). En résumé, il semble donc qu'à forte teneur en vanadium, une phase sulfure à base de vanadium soit privilégiée au détriment de la phase mixte « NiMoS » intrinsèquement plus active.

Dans la suite de cette étude, comme pour les catalyseurs « Mo(P)V », nous nous sommes intéressés à l'influence de la teneur en sulfure de vanadium sur l'activité en hydrogénation (Figure V.3-4).

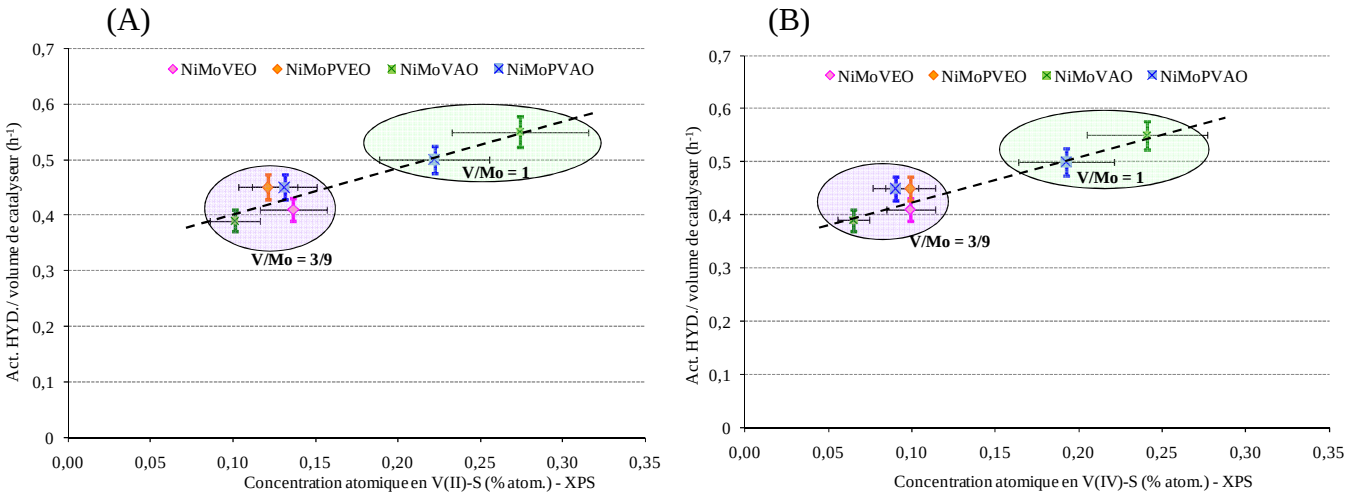


*Figure V.3-4 : Évolution de l'activité hydrogénante avec les teneurs effectives en V(II)-S (A) et V(IV)-S (B) (XPS) pour les catalyseurs « NiMo(**P**)V »*

L'augmentation de l'activité est corrélée à l'augmentation de la teneur en phase sulfure de vanadium alors que nous avons vu précédemment une dégradation de la phase NiMoS en parallèle. Dans ce sens, pour conclure la présence conjuguée de la phase NiMoS et des phases sulfure de vanadium permet d'accroître l'activité hydrogénante de ces catalyseurs, ce qui met en avant le rôle positif du vanadium introduit de façon supplémentaire. Comme pour les catalyseurs « Mo(P)V » (Figure V.2-5), les catalyseurs à V/Mo = 1 qui présentent une plus forte teneur en sulfure de vanadium (Tableau IV.4-5) se révèlent ainsi plus actifs en hydrogénation.

V.3.1.c Conclusions sur les activités hydrogénantes des catalyseurs « NiMo(P)V »

Les activités en hydrogénation du toluène pour les catalyseurs « NiMo(P)V » ont été examinées pour chacune des voies de préparation. Dans un premier temps, l'influence de l'introduction du

vanadium dans des systèmes catalytiques avec le nickel a été discutée en fonction de la voie de préparation. Dans un second temps, ce sont les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs qui ont été discutées au regard des performances catalytiques en gardant comme élément de comparaison le comportement observé préalablement en l'absence de nickel.

Comme attendu, l'activité en hydrogénation est multipliée par quatre par introduction du nickel par rapport à un catalyseur dépourvu de nickel. Cependant le report de l'activité à isomole de métaux a révélé que l'activité hydrogénante intrinsèque était supérieure pour les catalyseurs à V/Mo = 1/11 et que cette activité en hydrogénation diminuait avec la teneur en vanadium. C'est le catalyseur « NiMoVEO » au rapport 1/11 qui se révèle le plus actif, dépassant même l'activité du catalyseur « NiMoP » de référence, à P/Mo = 1/11, alors que pour tous les catalyseurs à la même teneur en vanadium, l'activité est du même ordre de grandeur que celle du catalyseur de référence.

La diminution de l'activité, avec la teneur en vanadium, a pu être reliée à la présence d'une phase cristalline VO_2, réfractaire à la sulfuration, qui conduirait à une dégradation de l'activité à forte teneur en vanadium. La présence d'une phase cristalline « NiVS » donnant lieu à une dégradation de l'activité hydrogénante n'est cependant pas à exclure. Comme pour les catalyseurs « Mo(P)V », la dispersion de la phase sulfure semble être un paramètre clef pour de bonnes performances en hydrogénation du toluène.

Les corrélations effectuées vis-à-vis de la phase sulfure n'ont pas permis de relier directement la présence de la phase « NiMoS » avec l'activité, c'est plutôt un effet de synergie du vanadium avec le molybdène ou le nickel qui semble engendrer cette augmentation d'activité.

Au terme de l'étude sur molécule modèle, quelles que soient les voies de préparations, ce sont les solides à faible teneur en vanadium (V/Mo = 1/11) qui semblent conduire aux meilleures activités catalytiques. Dans la suite de ce travail nous chercherons à déterminer si la diminution de l'activité au rapport V/Mo supérieur à 1/11 observée en molécules modèles se confirme sur une charge réelle pour ces catalyseurs.

V.3.2 Étude des propriétés catalytiques des catalyseurs « NiMo(P)V » via l'hydrotraitement d'un résidu sous vide

Comme les catalyseurs Mo(P)V, les catalyseurs « NiMo(P)V » ont aussi été évalués au cours de l'hydrotraitement d'une charge réelle de type RSV Safaniya. Ces tests ont pour but de déterminer l'influence combinée du nickel et du vanadium associés à une phase sulfure de molybdène, sur les réactions d'HDS, d'HDV et d'$HDAsC_7$. Les performances des solides obtenus via les deux voies de

préparation, coimprégnation pour les synthèses « eau oxygénée » et post imprégnation pour les synthèses « acide oxalique », sont comparées entre elles ainsi qu'à celle d'un catalyseur de référence « NiMoP ». Pour rappel, les solides obtenus par la voie « eau oxygénée » ont des rapports atomiques V/Mo =1/11 et 3/9 alors que les solides obtenus avec « l'acide oxalique » ont des rapports atomiques V/Mo = 1/11, 3/9 et 1. Une attention particulière sera portée à l'influence de la phase active et des conséquences de l'ajout de nickel par rapport aux catalyseurs « MoPV ».

V.3.2.a Activités HDT des catalyseurs « NiMo(P)V »

Dans un premier temps, les performances en charge réelle des catalyseurs « NiMo(P)V », à teneurs variables en vanadium ont été comparées en fonction de la voie de synthèse. Le taux d'HDS des différents catalyseurs évalués est reporté sur la Figure V.3-5.

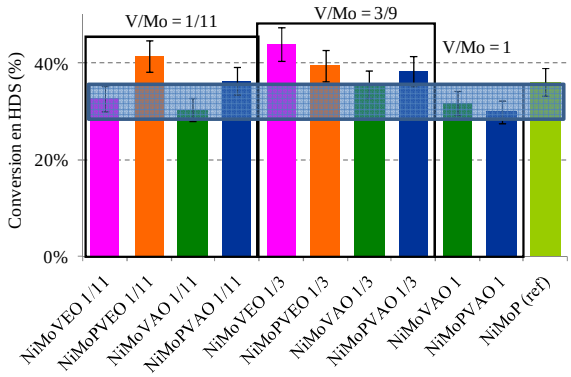


*Figure V.3-5 : Taux d'HDS des catalyseurs « NiMo(**P**)V »*

Globalement, le taux d'HDS est proche de celui du catalyseur de référence « NiMoP », excepté pour les catalyseurs « NiMo(P)VEO ». Pour les catalyseurs préparés par la voie « eau oxygénée », nous observons des activités supérieures à celle du catalyseur « NiMoP » avec une augmentation de l'activité pour le catalyseur « NiMoVEO » avec la teneur en vanadium alors que pour le catalyseur « NiMoPVEO » l'activité varie peu avec la teneur en vanadium. Le comportement HDS apparaît ainsi proche de celui observé en hydrogénation, sauf pour les catalyseurs « NiMo(P)VEO ». Pour les catalyseurs « NiMo(P)VAO », le taux d'HDS ne semble pas varier avec la teneur en vanadium.

Concernant performances catalytiques en HDV et HDAsC_7 la comparaison des différentes voies de synthèse révèle globalement les mêmes différences déjà observées pour l'HDS (Figure V.3-6).

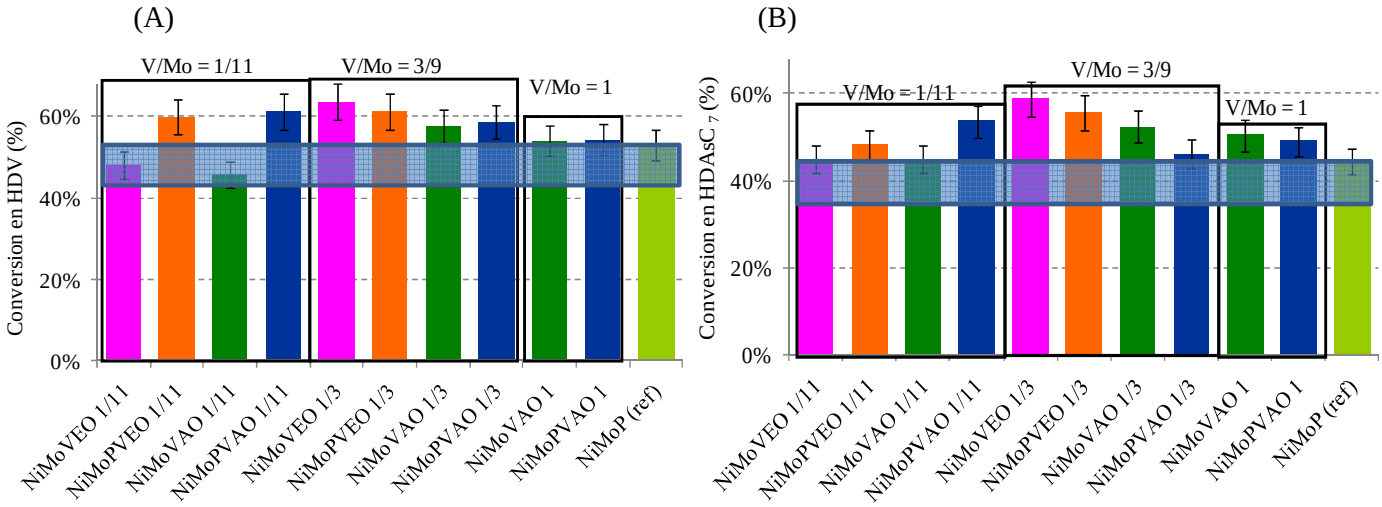


*Figure V.3-6 : Taux d'HDV (A) et HDAsC$_7$ (B) des catalyseurs « NiMo(**P**)V »*

L'ajout de nickel permet un gain du taux d'HDV (par rapport au catalyseur NiMoP) que pour les faibles teneurs en vanadium, au rapport V/Mo = 1/11 et 3/9 (Figure V.2-9). Au rapport V/Mo = 1/11, les catalyseurs avec phosphore se démarquent avec une activité en HDV supérieure à celle d'un catalyseur de référence « NiMoP », ce qui suggère une meilleure dispersion sur ces catalyseurs liée à la présence conjointe de phosphore et de vanadium. Toutefois une forte activité en hydrogénation avait été mise en évidence pour le catalyseur « NiMoVEO », ce qui suggère que le taux d'HDV ne peut être directement lié à l'hydrogénation.

Au rapport V/Mo = 3/9, le taux d'HDV des catalyseurs avec phosphore n'augmente pas alors que leurs équivalents sans phosphore présentent une amélioration de leur activité. Le catalyseur « NiMoVEO » avec un rapport V/Mo=3/9 est, notamment, légèrement plus actif en HDV que les autres catalyseurs préparés par d'autres voies de synthèse, comme en HDS. Ce catalyseur n'est pourtant pas plus actif en hydrogénation et il ne présente pas non plus une meilleure dispersion par rapport aux autres catalyseurs.

Au-delà du rapport V/Mo = 3/9, le taux d'HDV n'augmente pas. La même observation avait été faite pour les activités en hydrogénation. Ces plus faibles performances au rapport V/Mo = 1 pourraient être liées, au moins pour partie, à la présence d'une phase cristalline de type VO_2 réfractaire à la sulfuration, identifiée par DRX (Figure IV.2-2).

Pour l'HDAsC$_7$ en présence de nickel (Figure V.3-6 (B)), quel que soit le rapport V/Mo, la tendance suit exactement celle déjà observée en HDV et en HDS avec une amélioration de l'activité à V/Mo = 1/11 et 3/9 et une diminution de l'activité à V/Mo = 1. Une meilleure activité est observée notamment pour les catalyseurs avec phosphore.

Une analyse élémentaire permettant d'obtenir les teneurs en soufre et en carbone (CHNS) a été réalisée sur les catalyseurs usés, issus des tests catalytiques sur charge réelle. Les résultats détaillés obtenus sont reportés en Annexe A10. La teneur en carbone révélée par cette analyse est autour de 10 % poids, quel que soit le type de solide ou encore quelle que soit la teneur en vanadium. Ces mêmes teneurs avaient été mesurées sur les catalyseurs « Mo(P)V ». Nous pouvons donc conclure que l'influence du coke sur les performances catalytiques reste faible.

V.3.2.b Origine des performances en hydrotraitement des résidus des catalyseurs « NiMo(P)V »

Dans la suite de cette étude, nous allons tenter d'expliquer les taux de transformation observés en charge réelle pour les catalyseurs NiMo(P)V en les confrontant avec les résultats obtenus sur molécules modèles, d'une part, et avec les caractéristiques de la phase sulfure, d'autre part. Les tendances observées seront comparées à celles observées en l'absence de nickel pour en déduire l'influence de l'ajout simultané de nickel et vanadium sur les performances catalytiques.

La Figure V.3-7 regroupe les taux d'HDS et d'HDV en fonction de l'activité en hydrogénation du toluène.

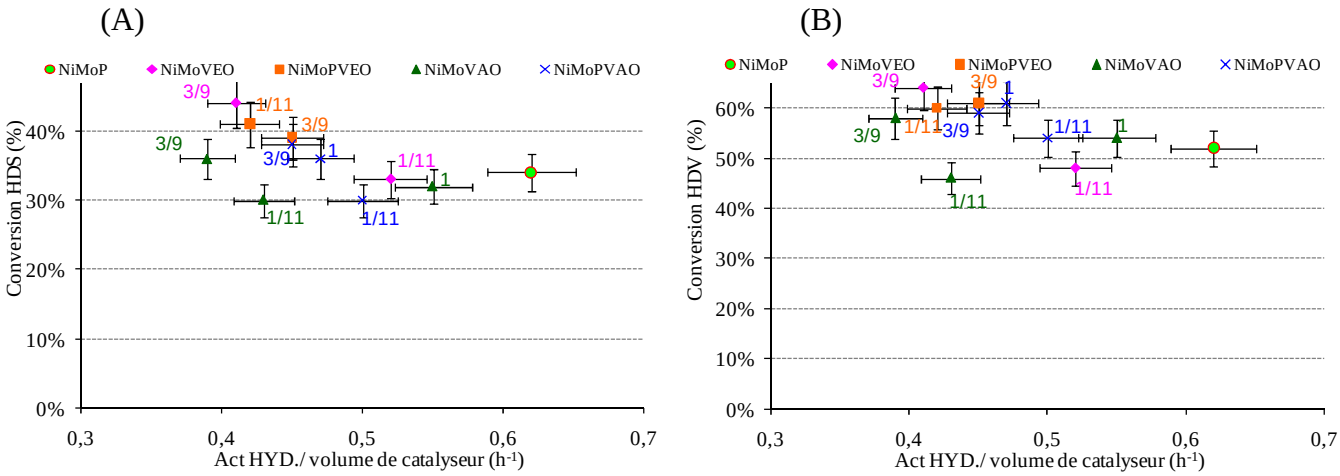


*Figure V.3-7 : Évolution des taux d' HDS (A) et HDV (B) en fonction de l'activité hydrogénante pour les catalyseurs « NiMo(**P**)V*

En HDV comme en HDS, les performances semblent décroitre avec l'activité hydrogénante. L'évolution de l'HDV et de l'HDS en fonction de l'isomérisation a également été considérée. La même tendance qu'avec l'hydrogénation est observée. L'évolution des taux d'$HDAsC_7$ avec l'activité hydrogénante, non-présentée ici, suit le même comportement que pour l'HDV et l'HDS. En résumé,

nous ne pouvons conclure à une relation entre les propriétés hydrogénantes et les performances des solides sur charge réelle.

Dans la suite, les activités mesurées lors de l'hydrotraitement des résidus sont confrontées aux caractéristiques de la phase sulfure. Nous nous intéresserons d'abord à l'influence des différentes phases sulfures mises en évidence par XPS. Dans un second temps les résultats d'EXAFS seront considérés.

Il a été suggéré précédemment (§5.2.1.b.) que c'est une synergie entre les phases sulfures de vanadium et de nickel qui permettrait d'augmenter l'activité hydrogénante à forte teneur en vanadium. La Figure V.3-8 regroupe les résultats d'activité HDS en fonction des proportions de la phase « NiMoS ». Les tendances pour l'HDV et l'$HDAsC_7$ ne sont pas reportées ici car elles sont proches de celle observée pour l'HDS.

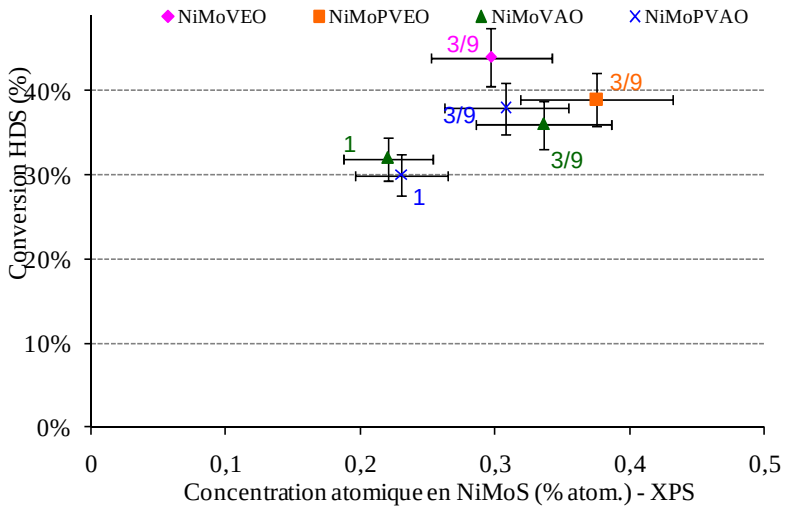


*Figure V.3-8 : Évolution des taux d'HDS avec la teneur en phase « NiMoS » déterminée par XPS pour les catalyseurs « NiMo(**P**)V »*

Comme pour l'activité hydrogénante, la voie de préparation n'a pas d'influence sur l'activité HDS. Néanmoins, cette fois-ci les performances HDS semblent être d'autant plus importantes que la teneur en phase mixte croit. Cela suggère que la présence de sulfure de vanadium ou une éventuelle synergie entre le vanadium et un autre élément (molybdène ou nickel) influence peu les performances HDT comparativement à ce qui observé sur l'activité hydrogénante.

Au rapport V/Mo = 1, nous observons une faible diminution de l'activité qui suit la diminution de la proportion de phase « NiMoS ». Cette diminution de l'activité conduit à l'observation des plus fortes activités pour les faibles teneurs en vanadium.

Dans le cas des catalyseurs « MoPV », nous avons précédemment montré que les taux d'HDV, HDS et $HDAsC_7$ (Figure V.2-13) augmentaient avec la teneur en sulfure de vanadium. L'influence des phases sulfures de vanadium pour les catalyseurs « NiMo(P)V » sur l'hydrotraitement d'un résidu a donc été examinée. La confrontation des performances HDT avec la teneur en sulfure de vanadium est d'autant plus importante qu'une augmentation de l'activité hydrogénante a préalablement été observée avec la teneur en phases sulfure de vanadium. La Figure V.3-9 regroupe les résultats d' HDV en fonction des proportions de phases « V(II)-S ». Dans le chapitre IV, il a été montré que la proportion de la phase V(IV)-S » était inchangée après introduction du nickel (Tableau IV.4-5). Les mêmes tendances sont mises en évidence quand les taux d'HDS et $HDAsC_7$ sont examinés. Elles ne sont donc pas reprises ci-après.

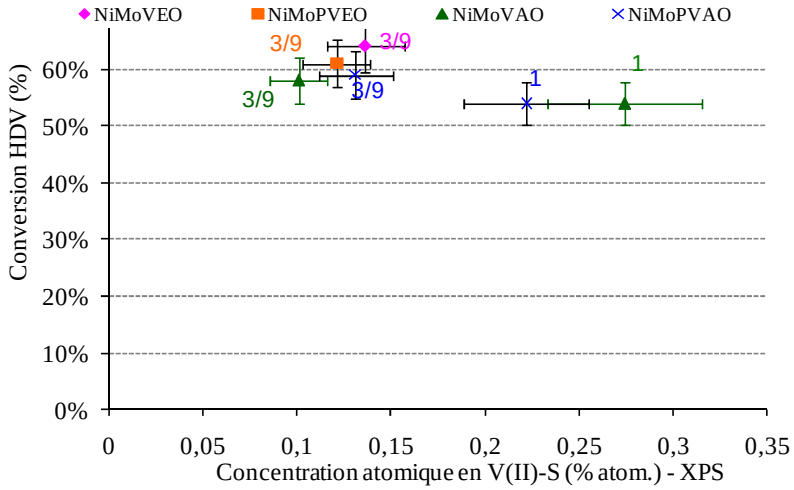


*Figure V.3-9 : Évolution des taux d'HDV avec les teneurs effectives en V(II)-S déterminées par XPS pour les catalyseurs « NiMo(**P**)V »*

Contrairement à la tendance observée pour l'activité hydrogénante, la teneur en sulfure de vanadium ne contrôle pas l'activité charge réelle. Cela confirme ainsi qu'en présence de nickel le paramètre clef permettant de gouverner l'acticité HDV est la teneur en phase mixte « NiMoS » et non la teneur en sulfure de vanadium qui n'a d'effet positif que sur l'activité hydrogénante.

V.3.2.c Conclusions sur l'hydrotraitement des résidus à l'aide de catalyseurs « NiMo(P)V »

Lors de l'évaluation catalytique sur charge réelle des catalyseurs « NiMo(P)V », nous avons cherché à vérifier les observations faites lors des évaluations en hydrogénation du toluène. Ces performances catalytiques ont ensuite été reliées aux caractérisations physico-chimiques de la phase

sulfure des catalyseurs « NiMo(P)V » dans le but de discuter du rôle du vanadium en présence de nickel et de déterminer si le comportement de ces catalyseurs est le même qu'en l'absence de nickel.

Les systèmes catalytiques « NiMo(P)V » ont été évaluées à l'aide d'une charge résidu sous-vide de type Safaniya. Comme attendu, les taux d'HDS ont fortement augmenté par ajout du nickel. Pour l'HDV et l'HDAsC_7, l'augmentation de l'activité est aussi observée aux rapports V/Mo = 1/11 et 3/9 mais dans une moindre mesure. A plus forte teneur en vanadium, une diminution des activités est observée en HDS, HDV et HDAsC_7 et cette dégradation de l'activité a été liée à la présence d'une phase cristalline VO_2, réfractaire à la sulfuration. La formation d'une phase NiVS moins active pourrait également expliquer le comportement catalytique du solide à haute teneur en vanadium.

L'activité en hydrogénation avait montré de bonnes performances pour les catalyseurs à V/Mo = 1/11. Néanmoins cette meilleure activité n'est pas observée en charge réelle pour ces solides. Ce sont les catalyseurs à V/Mo = 3/9, dont les activités sont supérieures à celles du catalyseur de référence « NiMoP » qui présentent de meilleures performances sur charge réelle, notamment les catalyseurs préparés par la voie « eau oxygénée ». Ces catalyseurs soulignent l'intérêt d'un système catalytique de type « NiMo(P)V ». La formation d'une phase « $Ni_xV_yS_z$ », moins active, pourrait également expliquer le comportement catalytique des solides à haute teneur en vanadium.

Les taux de conversion, qu'elle soit en HDS, HDV et HDAsC_7, n'ont pu être reliés avec les activités en hydrogénation ou encore en isomérisation. Pour le test sur molécule modèle, l'augmentation de l'activité hydrogénante à V/Mo croissant pourrait être corrélée à l'augmentation de la phase VxSy alors que pour les performances catalytiques sur charge réelle, les catalyseurs présentant les meilleures performances sont ceux au rapport intermédiaire V/Mo= 3/9. L'hypothèse d'une relation entre les faibles diminutions d'activités au rapport V/Mo = 1 et la présence de phases de type VO_2 et « NiVS », pouvant conduire à une dégradation de la dispersion de la phase sulfure, a été proposée.

V.4 Études des propriétés catalytiques des catalyseurs « Mo(P)V » obtenus après sulfuration des solides séchés

Les catalyseurs étudiés précédemment de type « Mo(P)V/Al_2O_3 » ont été calcinés à 500°C afin d'obtenir le précurseur oxyde. Dans le cas du catalyseur « MoPVEO-Odyakov », préparé via l'hétéropolyanion de Keggin substitué $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}$, il a été montré que la calcination entraînait la décomposition des entités hétéropolyanioniques. De plus, les catalyseurs séchés sulfurés à V/Mo = 3/9 présentaient un taux de sulfuration de 77 % pour le molybdène et de 70 % pour le vanadium alors que les mêmes catalyseurs calcinés sulfurés présentaient un taux de sulfuration de 70 % pour le molybdène et un taux de sulfuration de 55 % pour le vanadium (Tableau IV.10-2). Au regard de ces résultats, il peut donc être intéressant de comparer les propriétés catalytiques du solide séché sulfuré à celles du précurseur oxyde (calciné) sulfuré.

Cette étude sur les propriétés catalytiques des catalyseurs associant le molybdène et le vanadium a donc été étendue aux catalyseurs séchés sulfurés « Mo(P)V » préparés par les voies « eau oxygénée » et « acide oxalique » à titre comparatif. Comme dans les études précédentes, nous aborderons d'abord les propriétés hydrogénantes avant de poursuivre avec l'hydrotraitement d'une charge résidu sous vide. Le rapport V/Mo ciblé ici est 3/9. Les catalyseurs dont les performances catalytiques sont évaluées par la suite sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.4-1 : Liste des catalyseurs à base de molybdène et vanadium testés.

Catalyseurs	Rapport V/Mo
MoPVEO-Odyakov	3/9
MoPVEO	3/9
MoVEO	3/9
MoPVAO	3/9
MoVAO	3/9

V.4.1 Influence de la calcination sur les propriétés hydrogénantes des catalyseurs « Mo(P)V »

Les propriétés hydrogénantes des catalyseurs séchés sulfurés sont comparées à celles des catalyseurs calcinés sulfurés à la même teneur en vanadium ainsi qu'à celle de catalyseurs de référence « NiMoP » calciné, utilisés de manière conventionnelle pour l'hydrotraitement des résidus. Par la suite, les performances seront confrontées aux caractéristiques de la phase sulfure afin d'expliquer l'éventuelle influence des étapes de préparation des catalyseurs et de tenter de confirmer l'origine des

gains d'activités hydrogénante discutées précédemment, c'est-à-dire. L'accent sera notamment mis sur l'influence de la morphologie des articules de MoS2 et la teneur en sulfure de vanadium.

V.4.1.a Activité hydrogénante des catalyseurs « Mo(P)V » séchés sulfurés

La Figure V.4-1 regroupe les résultats d'activité en hydrogénation à isovolume de catalyseur.

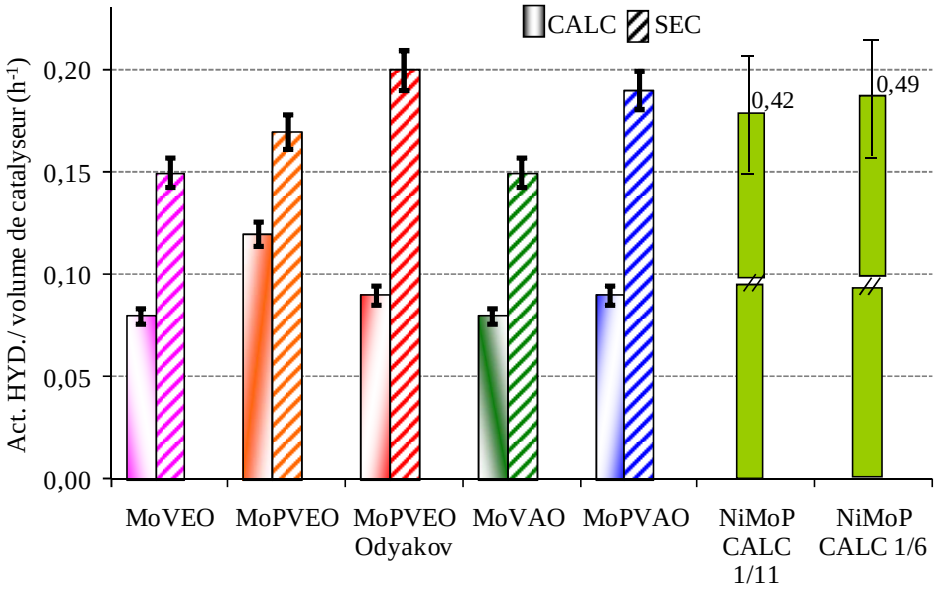


*Figure V.4-1 : Évolution de l'activité en hydrogénation des catalyseurs « Mo(**P**)V » **calcinés sulfurés** et **séchés sulfurés** à V/Mo =3/9*

Les résultats d'activité en hydrogénation des catalyseurs séchés sulfurés révèlent des propriétés hydrogénantes supérieures à celles des catalyseurs calcinés sulfurés. Cependant l'activité des catalyseurs « NiMoP » n'est pas encore atteinte. Les activités sont aussi supérieures à celle d'un catalyseur de référence « MoP » qui présente une activité à isovolume de 0,06..

Le catalyseur qui se démarque avec la plus forte activité est le catalyseur « MoPVEO-Odyakov », qui est préparé via une voie hétéropolyanionique. Cette voie de synthèse semble favoriser la dispersion de la phase active ou encore favorise la synergie Mo-V. Cette dernière est suggérée révélé par les résultats EXAFS mettant en évidence une interaction Mo-V sur tous les catalyseurs séchés sulfurés (Tableau IV.10-3).

V.4.1.b Discussion sur l'influence de la calcination sur les propriétés hydrogénantes

Pour tenter d'expliquer l'amélioration de l'activité en hydrogénation des catalyseurs séchés sulfurés par rapport à ceux calcinés sulfurés, il est nécessaire de remonter aux caractéristiques des catalyseurs lors des différentes étapes de préparations : après séchage et après sulfuration.

Après séchage, des hétéropolyanions de Keggin lacunaires, $PX_{11}O_{39}$, avaient été identifiés par spectroscopie Raman sur le solide « MoPVEO-Odyakov », présentant la plus forte activité en hydrogénation, alors que sur tous les autres solides c'est l'HPA Anderson d'aluminium qui a été mis en évidence. Sur les solides préparés via la voie « acide oxalique », des entités vanadiques avaient aussi été mises en évidence. Les entités lacunaires ne permettent pas d'obtenir le molybdène et le vanadium dans une même structure mais ces entités ont pu conduire à une modification de la phase sulfure.

Lors de la caractérisation de la phase sulfure, l'analyse XPS a révélé une amélioration des taux de sulfuration du molybdène et du vanadium. La teneur en sulfure de vanadium permettant probablement d'augmenter l'activité, il est donc intéressant de regarder si les performances des catalyseurs séchés/sulfurés confirment cette tendance. Les courbes de tendance de l'activité hydrogénante en fonction des teneurs en sulfure de vanadium pour les catalyseurs séchés sulfurés et les catalyseurs calcinés sulfurés sont reportées sur la Figure V.4-2.

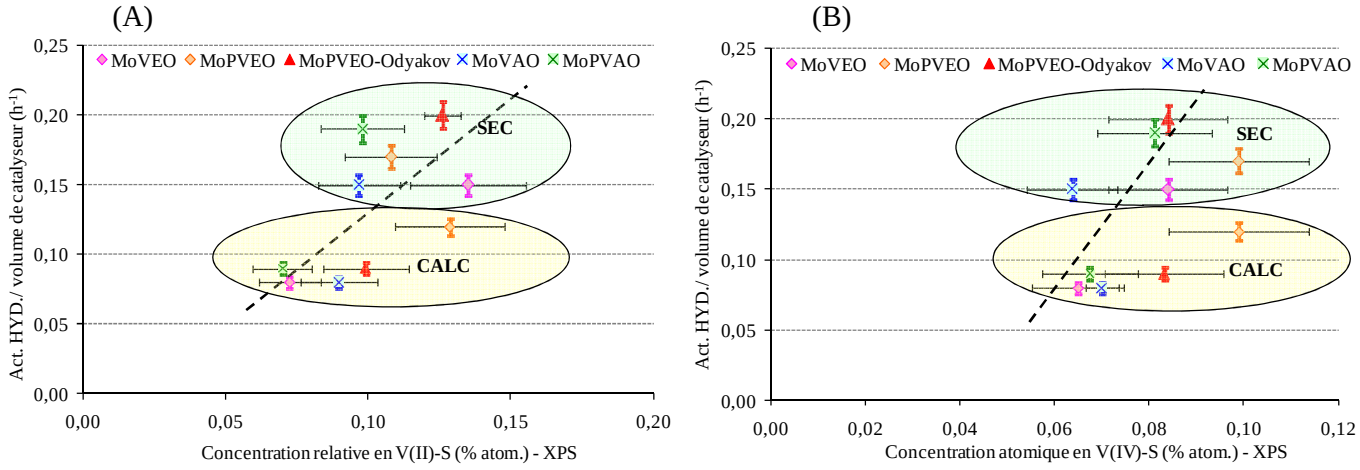


Figure V.4-2 : Activité hydrogénante en fonction des teneurs effectives en phases V(II)-S (A) et V(IV)-S (B) déterminées en XPS – comparaison des catalyseurs séchés et calcinés

Les courbes de corrélation de l'activité hydrogénante en fonction des phases sulfure de vanadium montrent que la phase de type V(IV)-S semble avoir peu ou pas d'influence sur l'amélioration de l'activité alors que la proportion de phase V(II)-S semble augmenter avec l'activité. Le catalyseur

« MoPVEO » montre un comportement différent des autres solides avec une diminution de la phase V(II)-S quand l'activité augmente.

V.4.1.c Conclusions sur l'influence de la calcination sur les propriétés hydrogénantes

Les propriétés hydrogénantes des catalyseurs séchés sulfurés ont été comparées à celles des catalyseurs calcinés sulfurés. Les catalyseurs évalués présentent un rapport V/Mo = 3/9 et ils sont les suivants : « MoPVEO-Odyakov », « Mo(P)VEO » et « Mo(P)VAO ». Les catalyseurs séchés sulfurés se sont avérés nettement plus actifs que les catalyseurs calcinés sulfurés. L'activité hydrogénante mesurée est cependant faible en comparaison au catalyseur « NiMoP » mais reste néanmoins supérieure à celle d'un catalyseur « MoP ». Le vanadium pourrait donc être considéré comme promoteur de la phase active même si cette promotion reste faible.

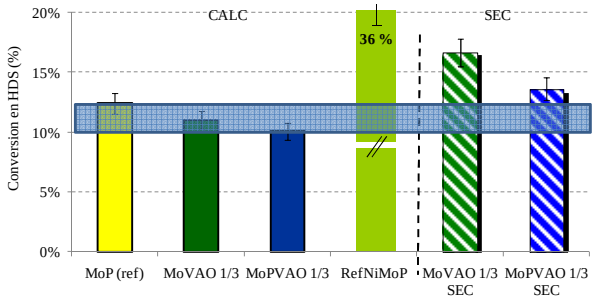
Les corrélations avec la phase sulfure ont mis en évidence une relation entre l'activité hydrogénante et la proportion de phase V(II)-S présente sur les catalyseurs qui augmente pour les catalyseurs séchés sulfurés alors que la proportion de phase V(IV)-S ne varie pas. Cependant la présence de vanadium dans le proche environnement du molybdène est suggérée par EXAFS et pourrait correspondre à la formation d'une phase de type « VMoS ».

V.4.2 Étude de l'influence de la calcination des catalyseurs « Mo(P)V » via l'hydrotraitement d'un résidu sous vide

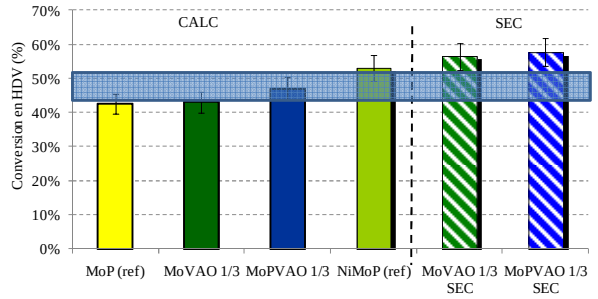
V.4.2.a Activités HDT des catalyseurs « Mo(P)V » séchés sulfurés

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux performances HDS, HDV et $HDASC_7$ des catalyseurs séchés sulfurés. Les catalyseurs séchés sulfurés sont comparées aux catalyseurs calcinés sulfurés. La Figure V.4-3 rassemble les taux d'HDS, HDV et $HDAsC_7$ des catalyseurs « Mo(P)VAO » séchés/sulfurés et de leur équivalent calciné. Les performances de catalyseurs NiMoP et MoP calcinés sont aussi reportées pour comparaison. Les catalyseurs « Mo(P)VEO » n'ont pas pu être testés.

(A)



(B)



(C)

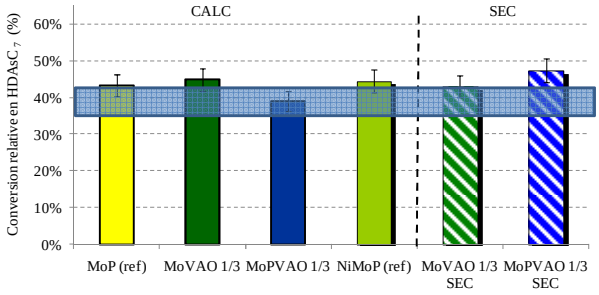


*Figure V.4-3 : Taux d'HDS (A), HDV (B) et HDAsC$_7$ (C) des catalyseurs « Mo(**P**)V »calcinés sulfurés et séchés sulfurés à V/Mo = 3/9*

Les taux d'HDS des catalyseurs séchés s'avèrent plus élevés que pour les catalyseurs équivalents sulfurés, mais le taux d'HDS d'un catalyseur de référence « NiMoP » est loin d'être atteint. La non-calcination des catalyseurs semble avoir une influence sur les réactions d'HDV et peu d'influence sur l'HDAsC$_7$.

V.4.2.b Discussions sur l'effet de la calcination sur une charge de type résidu

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps, tenter d'expliquer les résultats des performances catalytiques sur charge réelle à l'aide des propriétés hydrogénantes. Dans un second temps, ce sont les caractéristiques de la phase sulfure qui seront examinées pour tenter d'expliquer les activités sur une charge réelle.

La Figure V.4-4 rassemble les taux d'HDS et d'HDV en fonction de l'activité en hydrogénation.

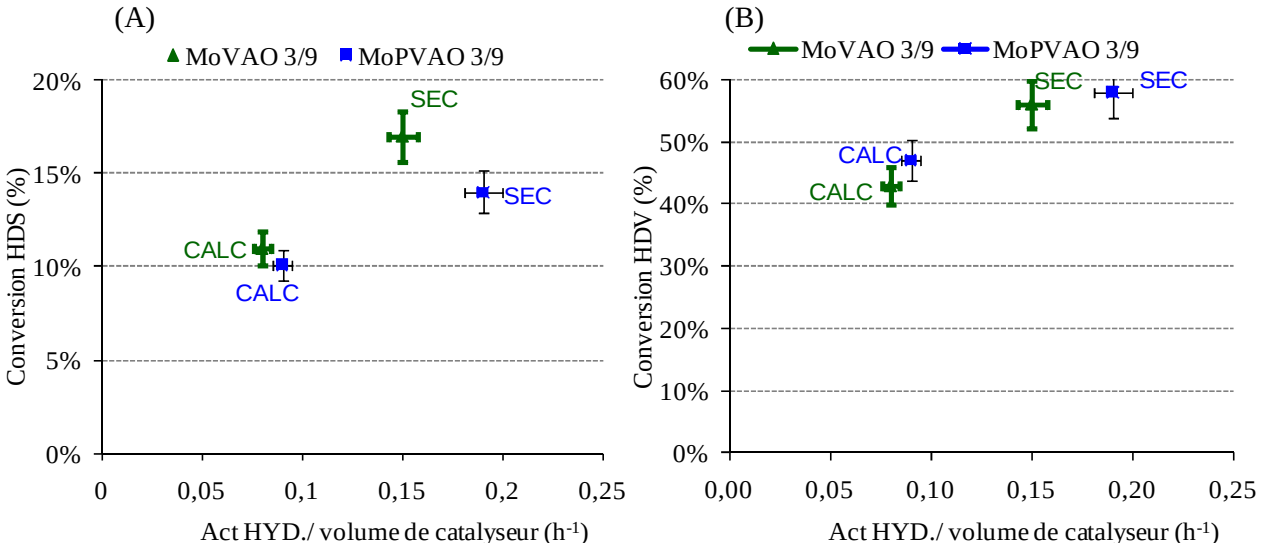


Figure V.4-4 : Corrélation des taux de conversion en HDS (A) et en HDV (B) en fonction de l'activité en hydrogénation

Les corrélations avec l'HDS et l'HDV montrent que les taux d'HDS sont liées à l'augmentation de l'activité hydrogénante, en accord avec la littérature [4,5]. Les mêmes tendances sont observées avec l'HDAsC_7. Les corrélations avec les propriétés acides, au travers de l'isomérisation, ont montré des courbes de corrélations similaires à celles avec l'activité en hydrogénation.

Dans cette seconde partie, nous allons examiner l'influence de la phase sulfure sur les performances catalytiques sur charge réelle au travers des résultats obtenus lors de la caractérisation de la phase sulfure en XPS. Il a été montré que le taux d'HDS était amélioré sur les catalyseurs séchés sulfurés et les corrélations présentées précédemment ont montré que l'activité en hydrogénation pouvait être reliée à la proportion de la phase V(II)-S, déterminée en XPS. La Figure V.4-5 regroupe les taux d'HDV en fonction de la teneur effective des phases V(II)-S et V(IV)-S.

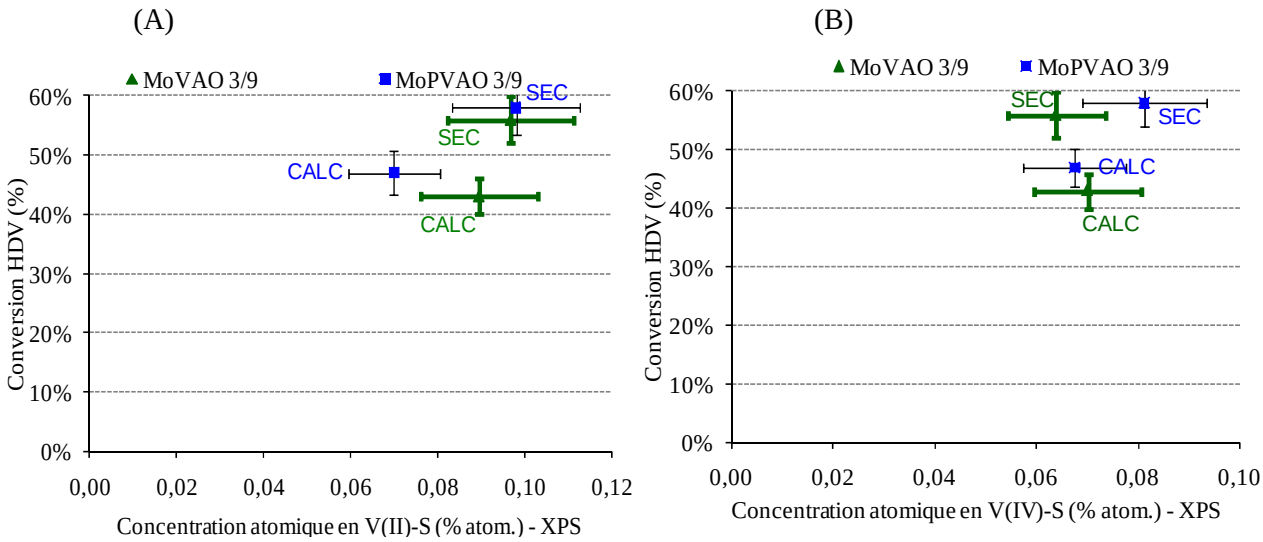


Figure V.4-5 : Corrélation du taux d'HDV en fonction de la teneur effective des phases V(II)-S (A) et V(IV)-S (B) déterminée en XPS

Les courbes de corrélations ci-dessus montrent clairement une augmentation de l'HDV avec l'augmentation de la proportion de V(II)-S et de V(IV)-S, excepté pour le catalyseur « MoVAO ». Cependant l'augmentation de ces phases sulfures de vanadium reste faible. Les performances en HDS et $HDAsC_7$ révèlent la même tendance que pour l'activité HDV.

L'analyse EXAFS a aussi révélé une contribution Mo-V sur les catalyseurs séchés sulfurés. Il se pourrait donc que la phase active soit sous forme de « VMoS » et que cette phase influence les activités en hydrotraitement des résidus (HDS, HDV et $HDAsC_7$) car des travaux de la littérature ont montré que les catalyseurs associant le molybdène et le vanadium pouvaient promouvoir les activités en HDS [2,3].

V.4.2.c Conclusions sur l'effet de la calcination sur l'hydrotraitement d'un résidu

Le comportement des catalyseurs séchés sulfurés sur les performances catalytiques en HDS, HDV et $HDAsC_7$ d'une charge réelle de type Safaniya a été examiné dans cette partie et ce comportement a été comparé à celui des catalyseurs calcinés sulfurés. Les rapports V/Mo ciblés pour les catalyseurs sont 3/9 et les solides considérés sont le « MoVAO » et le « MoPVAO ».

Les résultats de tests catalytiques ont révélé une amélioration des taux de conversion en HDS des catalyseurs séchés sulfurés par rapport aux catalyseurs calcinés sulfurés. L' HDS restent néanmoins faibles par rapport à un catalyseur « NiMoP » même si un faible effet de promotion du vanadium est observé ici. L' HDV et l'$HDAsC_7$ augmentent aussi mais plus faiblement notamment pour l'$HDAsC_7$. Cette amélioration des activités est parfaitement corrélée à l'augmentation des activités hydrogénante et isomérisante ainsi qu'à l'augmentation de la proportion des phases sulfure de vanadium. La présence d'une contribution de type Mo-V ayant été mise en évidence, par l'EXAFS, à l'état sulfure, l'amélioration des activités en hydrotraitement des résidus pour les catalyseurs séchés sulfurés pourrait être également liée à la formation d'une phase promue de type « VMoS ».

V.5 Conclusions

Ce travail de thèse avait pour objectif une étude sur l'influence du vanadium, présent dans des catalyseurs modèles, sur les performances catalytiques en hydrodémétallation. Pour cela des catalyseurs associant le vanadium et le molybdène ont été préparés. Le nickel a par la suite était introduit à ces systèmes catalytiques dans le but de promouvoir l'hydrodésulfuration parallèlement à l'hydrodémétallation. Les propriétés catalytiques des solides contenant du vanadium ont été évaluées à l'aide d'une charge modèle, dans le but d'examiner les propriétés hydrogénantes, d'une part, et à l'aide d'une charge réelle résidu sous-vide de type Safaniya, d'autre part. Cette étude s'est portée sur les catalyseurs à base de molybdène et vanadium dans une première partie, avant d'être poursuivie à l'aide de systèmes catalytiques trimétalliques (NiMoV). Enfin dans une dernière partie, l'influence de l'étape de préparation des catalyseurs sur les performances catalytiques a été examinée.

La première partie du Chapitre V a été consacrée aux performances catalytiques des catalyseurs associant le molybdène et le vanadium. Trois familles de catalyseurs se distinguent : les « MoPVEO-Odyakov », préparés à partir d'HPA de Keggin substitué selon un protocole issu de la littérature, les « MoPVEO », préparés en présence d'eau oxygénée et adapté du protocole Odyakov et les « Mo(P)VAO », préparés en présence d'acide oxalique. Les rapports atomiques V/Mo ciblés sont 1/11, 3/9 et 1. Les tests catalytiques ont mis en évidence les points suivants :

- A faible teneur en vanadium, l'activité en hydrogénation est plus faible qu'un catalyseur « MoP ». Cependant cette activité augmente avec la teneur en vanadium. Toutefois l'activité en hydrogénation mesurée pour les catalyseurs « NiMoP » n'est pas atteinte.
- Une faible performance en HDS, trois fois moins que pour un catalyseur « NiMoP », a été mise en évidence alors que pour l'hydrodémétallation du vanadium (HDV) et l'hydrodéasphaltage ($HDAsC_7$) les catalyseurs se sont avérées actifs avec des performances proches de celles du « NiMoP ».

Cette étude met donc en évidence un effet promoteur du vanadium qui est néanmoins faible dans le cas des réactions d'hydrogénation. Cet effet est plus important pour les réactions d'HDM et d'$HDAsC_7$. Ces tests nous ont aussi permis de mettre en avant le lien entre les précurseurs oxydes et la phase sulfure. Il a été montré que les précurseurs oxydes, à forte teneur en vanadium, présentant des phases cristallines à l'état oxyde ne conduisaient pas à une augmentation de l'activité, comme attendue. Il a aussi été observé que le catalyseur « MoPVEO-Odyakov » à V/Mo = 1/11 présentait des performances catalytiques supérieures sur charge réelle. Ce solide avait pour particularité la conservation de l'HPA de Keggin substitué présent en solution, après imprégnation, qui aurait pu conduire à une bonne dispersion du molybdène et du vanadium à la surface du catalyseur.

La deuxième partie du chapitre V portait sur l'introduction du nickel dans les systèmes catalytiques associant le molybdène et le vanadium. Les catalyseurs ont été préparés l'aide de solutions d'imprégnation contenant le nickel, le molybdène et le vanadium pour la voie « eau oxygénée » et en post-imprégnation du nickel sur les catalyseurs « Mo(P)VAO » préalablement sulfurés pour la voie « acide oxalique ». L'évaluation catalytique de ces solides a montré :

- Une forte augmentation de l'activité hydrogénante, les catalyseurs à V/Mo = 1/11 présentant mêmes des valeurs élevées proches de celle du « NiMoP ». Néanmoins, aux rapports atomiques V/Mo supérieurs, l'activité varie peu.
- Un fort taux de conversion en HDS et une augmentation dans une moindre mesure pour l'HDV, proche ou encore supérieure à celle d'un catalyseur « NiMoP ». Toutefois l'hydrodéasphaltage ($HDAsC_7$) n'a pas subi de variation importante avec l'ajout du nickel.

L'effet promoteur du nickel, attendu, que ce soit en hydrogénation ou en hydrodésulfuration est observé. L'activité HDV ayant aussi augmenté, il a été suggéré que c'est une synergie des phases sulfure de vanadium et des phases NiMoS qui pourrait régir l'activité HDV. A forte teneur en vanadium (V/Mo = 1), une phase cristalline de type VO_2, identifiée dès l'état oxyde ainsi que la formation possible d'une phase $Ni_xV_yS_z$ moins active, conduisent à une diminution de l'activité.

Enfin la troisième partie était consacrée à une étude comparative de l'influence de l'étape de calcination sur l'activité. Des catalyseurs séchés sulfurés à V/Mo = 3/9 ont été examinés et leurs propriétés catalytiques comparées à celles des catalyseurs calcinés sulfurés. Une forte amélioration de l'activité hydrogénante a été mise en évidence. Cependant l'activité du catalyseur « NiMoP » n'a pas été atteinte. Le catalyseur « MoPVEO-Odyakov » à V/Mo = 1/11, dont la singularité avait déjà été évoquée, a, à nouveau, donné lieu à une activité élevée en hydrogénation du toluène. Ce solide a pour particularité la conservation de l'HPA de Keggin substitué présent en solution, après imprégnation et séchage. Les tests catalytiques sur un résidu sous vide, ne confirment cependant malheureusement pas les bonnes performances de ces solides (« Mo(P)VAO ») en charge réelle.

V.6 Références bibliographiques

[1] Guillard C., Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon1, (1989)

[2] Ledoux M.J., Hantzer S., Catal. Today, 7 (1990) 479

[3] Mitchell P.C.H., Valero J.A., React. Kinet. Catal. Lett., 20 (1982) 219

[4] Mocaer B., Grimblot J., Des Courieres T., Bousquet J., Bonnelle J.P., Actes du Colloque Franco Vénézuélien, IFP, Rueil-Malmaison (1985)

[5] Callejas M.A., Martinez M.T., Fierro J.L.G., Rial C., JiménezMateos J.M., Gómez-García F.J., Appl. Catal., A : Gen., 220 (2001) 93

[6] Marques J., Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, (2008)

[7] Marchand K., Legens C., Guillaume D., Raybaud P., Oil Gas J., 64 (2009) 719

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ces travaux de thèse ont porté sur les catalyseurs d'hydrotraitement des résidus. Ils avaient plusieurs objectifs. Le premier était de préparer des catalyseurs innovants à base de molybdène et de vanadium pour les réactions d'hydrodémétallation, et dans un second temps à base de molybdène, vanadium et nickel pour améliorer la réactivité en hydrodésulfuration. Le second objectif était d'acquérir de nouvelles données relatives à l'influence du vanadium sur la formation de la phase sulfure. Enfin, le troisième et dernier objectif était d'examiner l'influence de la nature des précurseurs oxydes et de la nature de la phase active obtenue sur les performances catalytiques. Pour cela, deux systèmes ont été évalués, le premier correspond à une activation après calcination et le second à une activation directement après séchage.

Afin de mener à bien ce travail, une étude bibliographique (Chapitre I) a été réalisée dans le but d'identifier les voies de synthèses les plus prometteuses pour la synthèse de catalyseurs modèles à base de vanadium. La voie privilégiée pour cela était l'utilisation de solutions à base d'hétéropolyanions (HPA), des travaux antérieurs réalisés sur les catalyseurs de type « $CoMo/Al_2O_3$ » ayant montré que les catalyseurs, préparés via des hétéropolyanions étaient plus performants que les catalyseurs conventionnels. Par l'utilisation des hétéropolycomposés, nous recherchions également à favoriser une interaction Mo-V en plaçant ces éléments dans une même entité moléculaire dès l'étape de préparation.

Nous nous sommes d'abord consacrés, dans le Chapitre III, à la synthèse de solutions d'imprégnation, contenant des HPAs de Keggin substitués, $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x)-}$, selon le protocole de synthèse d'Odyakov, tiré de la littérature. Les solutions ont été réalisées pour trois rapports atomiques V/Mo= 1/11, 3/9 et 1, correspondants à la stœchiométrie de l'hétéropolyanion de Keggin $PMo_{(12-x)}V_xO_{40}^{(3+x+)-}$ attendu en présence de phosphore. Parallèlement à cette voie, d'autres voies de synthèses, « eau oxygénée » et « acide oxalique », ont été explorées d'une part, en présence de phosphore dans le but d'obtenir en solution l'HPA de Keggin substitué et d'autre part, sans phosphore toujours dans le but d'obtenir des HPA de type Anderson, par analogie aux synthèses connues de catalyseurs de type « CoMo ». Les espèces formées en solution et leur évolution après imprégnation, aux étapes de séchage et de calcination, ont été caractérisées dans le Chapitre III en croisant plusieurs techniques d'analyses bien connues de la catalyse (Raman, RMN, EXAFS…).

Seules les voies de synthèse réalisées en présence « d'eau oxygénée » et de phosphore ont conduit à la formation d'hétéropolyanions en solution, la stabilité des complexes oxaliques inhibant probablement la formation de l'HPA de Keggin substitué. Cependant, à forte teneur en vanadium,

différents HPA de Keggin de degrés de substitutions variables sont en équilibres en solution et c'est donc un mélange d'HPA de Keggin substitué qui se forme lors des préparations. Pour les synthèses sans phosphore, les espèces présentes forment vraisemblablement des complexes « oxalate » ou « peroxo ».

Après imprégnation et séchage, seul l'HPA faiblement substitué ($PMo_{11}VO_{40}^{4-}$), obtenu par la voie Odyakov, est conservé. Une plus grande stabilité de cet HPA monosubstitué par rapport aux autres HPA plus fortement substitués semble ici mise en évidence. Ces derniers, après imprégnation, semblent ainsi susceptibles de se dégrader en HPA de Keggin lacunaires ou encore en HPA Anderson d'aluminium par réaction avec le support alumine. L'HPA Anderson d'aluminium a pu être suggéré sur les solides « MoPVAO », « MoVEO » et « MoVAO ».

Après calcination, à forte teneur en vanadium, une hétérogénéité apparaît avec la présence de phases cristallines $Al_2(MoO_4)_3$ et $AlVMoO_7$. Néanmoins une proximité du vanadium par rapport au molybdène a pu être suggérée sur certains solides : « Mo(P)VAO », « MoVEO » et « MoVAO ».

Dans le Chapitre III nous nous sommes également intéressés à l'introduction du nickel dans les précurseurs oxydes préalablement étudiées « Mo(P)VAO » ou « Mo(P)VEO ». Concernant la voie « eau oxygénée », le nickel a été introduit directement en solution avec les autres précurseurs métalliques. Dans ces solutions, le nickel se place en contre-ion des HPA de Keggin substitués ou des entités vanadomolybdéniques dans les systèmes « NiMoPVEO » et « NiMoVEO » respectivement. Leur imprégnation conduit cependant à la formation d'entités d'Anderson $AlMo_6O_{24}H_6^{3-}$, puis, après calcination, à la formation d'espèces polymolybdate et polyvanadate bien dispersées.

Pour les solutions préparées en présence d'acide oxalique, un précipité d'oxalate de nickel se formant immédiatement, le nickel a donc été introduit par post imprégnation sur les catalyseurs « Mo(P)VAO », préalablement sulfurés. Après imprégnation et calcination, un mélange d'espèces polymolybdate et polyvanadate bien dispersées est observé. Cependant à forte teneur en vanadium (V/Mo = 1), la dispersion des entités métalliques semble se dégrader avec la présence d'une phase cristalline VO_2.

Dans le chapitre IV, nous nous sommes intéressés aux phases actives des catalyseurs sulfurés, notamment à l'environnement des métaux (vanadium, molybdène et éventuellement nickel) ainsi qu'à la nature des sites pour chaque méthode de synthèse. Pour l'obtention de la phase active, tous les échantillons ont été sulfurés à 350°C sous un mélange gazeux sulfo-réducteur composé de 15 % mol.

d'H_2S dans H_2. La caractérisation fine des différents catalyseurs « (Ni)Mo(P)V » à l'état sulfuré s'est avérée très complexe.

Grâce à l'XPS, nous avons déterminé et surtout quantifié les différentes espèces du molybdène et du vanadium formées après sulfuration. Tous les solides, « Mo(P)V » conduisent à la formation de MoS_2 et de deux types de vanadium sous forme sulfure, V(II) et V(IV). L'existence d'un continuum de phases V_xS_y entre VS et VS_2 n'est d'ailleurs pas à exclure. Les espèces de surface sous forme sulfure sont accompagnées de phases Mo(VI), Mo(V), V(IV) et V(V) dans un environnement « oxyde ». Ces mêmes phases ont été mises en évidence sur les solides « NiMo(P)V » ainsi que des phases supplémentaires NiS et NiMoS. Aucune phase de type « (Ni)VMoS », au même titre que les phases promues au nickel et au cobalt, NiMoS et CoMoS, n'a pu être mise en évidence. La TPR a confirmé ce résultat.

Les catalyseurs « Mo(P)VEO » présentent légèrement plus de molybdène et de vanadium sulfuré, 70 % et 60 % respectivement, que les catalyseurs préparés par la voie « acide oxalique », 65 % et 55 % respectivement. De plus, la proportion de vanadium engagé dans la phase sulfure n'évolue pas avec la teneur en vanadium.

Par ailleurs, une amélioration de la sulfuration du vanadium, autour de 70 %, a été montrée pour les solides avec nickel alors que la sulfuration du molybdène est restée inchangée. Pour les solides « NiMo(P)VAO » à plus forte teneur en vanadium (V/Mo = 1), une diminution de la sulfuration du vanadium, liée à la présence d'une phase cristalline VO_2, a été mise en évidence. De plus, le taux de promotion (proportion de nickel engagé dans la phase « NiMoS ») est faible, autour de 45 %, par rapport à des catalyseurs classiques « NiMoP », excepté pour le catalyseur « NiMoPVEO » qui présente un taux de promotion élevé (56 %). Ce taux de promotion diminue avec la teneur en vanadium. A haute teneur en vanadium, l'hypothèse de la formation d'une phase de type « $Ni_xV_yS_z$ » a été avancée, en accord avec les résultats TPR.

En résumé, l'analyse XPS nous a permis de montrer que ce sont les catalyseurs préparés par la voie « eau oxygénée », notamment à partir de solutions d'imprégnation hétéropolyanionique ($PMo_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$) qui se démarquent.

Concernant les morphologies, les particules de MoS_2 sont souvent présentes sous forme de bi-feuillets et la taille moyenne des feuillets est de l'ordre de 3,0 nm et 4,5 nm pour les solides « Mo(P)V » et « NiMo(P)V » respectivement. La présence simultanée de nickel et de vanadium aurait donc une influence sur la morphologie des feuillets de MoS_2. De plus, la teneur en vanadium introduite dans les solides ne semble pas influer sur la morphologie des feuillets. D'autre part, le vanadium est toujours localisé à proximité des feuillets de MoS_2, mais nous n'avons pu conclure sur sa localisation exacte :

- en décoration des feuillets MoS_2 ;

- intimement lié aux feuillets de MoS_2 (au cœur des feuillets) ou à forte teneur en vanadium dans une phase de type « NiVS ».

Une interaction Mo-V via un pont soufre (Mo-S-V) dans la troisième sphère de coordination, a toutefois été mise en évidence par EXAFS au seuil K du molybdène, uniquement pour les catalyseurs « MoPVEO-Odyakov » (V/Mo = 3/9) et « MoPVEO » (V/Mo = 1). En résumé, l'analyse EXAFS nous permet de dégager les préparations « Mo(P)VEO » comme étant les plus favorables au rapprochement molybdène-vanadium à l'état sulfure. Enfin, il est à noter que l'analyse EXAFS ne montre jamais d'interaction Mo-V pour les échantillons « NiMo(P)V ».

Une augmentation de l'activité isomérisante avec la teneur en vanadium a également été observée pour les solides « Mo(P)V ». L'acidité semble liée à la teneur en sulfure de vanadium formé, indépendamment de la phase sulfure de vanadium, même si l'activité isomérisante est deux fois plus importante en présence de nickel.

Concernant l'influence de la calcination sur la phase active obtenue, les résultats obtenus sur les cinq familles de catalyseurs « Mo(P)V » ont mis en évidence un comportement singulier des échantillons séchés sulfurés. En effet, près de 80 % du Mo et 70 % du vanadium se trouve engagé dans la phase sulfure. Cependant les phases sulfures obtenus ne semblent pas affectées par la sulfuration directe car la morphologie des feuillets est semblable à celle observée sur les échantillons calcinés sulfurés. De plus, la proximité du vanadium aux feuillets de MoS_2 est à nouveau mise en évidence par EDX et elle est confirmée par EXAFS. Pour tous les échantillons, ces résultats nous permettent de suggérer que la calcination dans nos systèmes « (Ni)Mo(P)V » pourrait être délétère.

Enfin dans le Chapitre V, l'influence du vanadium, introduit dans les catalyseurs, sur les performances catalytiques, en hydrogénation du toluène et sur une charge réelle de type résidu sous-vide (Safaniya), a été étudiée.

L'ensemble des tests catalytiques en hydrogénation du toluène ont révélé une activité hydrogénante supérieure à celle d'un catalyseur « MoP » à partir de V/Mo = 3/9 pour les solides « Mo(P)V ». Cependant l'activité hydrogénante d'un catalyseur « NiMoP » n'est pas atteinte. Une activité du même ordre de grandeur que pour le « NiMoP » est par ailleurs mise en évidence sur les solides « NiMo(P)V », avec même une décroissance de l'activité intrinsèque avec la teneur en vanadium. Cette décroissance permet de mettre en évidence l'effet combiné de l'ajout de nickel et de vanadium sur la qualité de la phase sulfure (diminution de la quantité de sites NiMoS).

Pour les tests catalytiques sur charge réelle des catalyseurs non promus, une faible conversion en HDS, trois fois moindre que celle d'un catalyseur « NiMoP », a été mise en évidence alors que pour l'hydrodémétallation du vanadium (HDV) et l'hydrodéasphaltage ($HDAsC_7$), ces mêmes catalyseurs se sont avérés très actifs avec des taux de réaction proches de ceux du « NiMoP ». L'introduction de nickel dans les systèmes catalytiques « Mo(P)V » a conduit à une amélioration du taux d'HDS, comme attendue. Pour l'HDV, c'est une faible augmentation qui a été observée alors que l'hydrodéasphaltage ($HDAsC_7$) ne semble pas avoir subi de changement.

L'origine des gains d'activité en hydrogénation ou pour l'HDV semble provenir de trois facteurs :

- la qualité de la phase active MoS_2, et sa morphologie, celle-ci pouvant être décrite par le nombre de voisin Mo-Mo déterminé par EXAFS,
- la quantité de sulfure de vanadium généré, qui génère notamment de l'acidité,
- la proximité du vanadium et du molybdène qui pourrait conduire à un effet de synergie.

Une étude a aussi été réalisée sur l'influence de la calcination sur l'activité. Les catalyseurs séchés sulfurés à V/Mo = 3/9 ont révélé une forte amélioration de l'activité hydrogénante, notamment le catalyseur « MoPVEO-Odyakov ». L'augmentation des performances sur molécule modèle confirme l'origine des gains d'activité mise en évidence sur les catalyseurs calcinés puis sulfurés. Toutefois l'activité du catalyseur « NiMoP » n'est, une fois de plus, pas atteinte. Les tests catalytiques sur un résidu sous vide, réalisés uniquement pour les solides « Mo(P)VAO » ont montré une faible diminution du taux d'$HDAsC_7$ alors que le taux d'HDV est resté stable. L'augmentation observée pour l'HDS reste également faible.

En résumé, les tests catalytiques sur charge réelle nous permettent de conclure sur l'effet bénéfique du vanadium sur l'hydrodémétallation, comme évoqué par de nombreux travaux dans la littérature lors de l'étude des catalyseurs usés. Un effet bénéfique est néanmoins observé en hydrogénation du toluène.

Durant ce travail, nous avons synthétisé des catalyseurs « (Ni)Mo(P)V » selon plusieurs voies. La présence de vanadium peut, dans certains cas, améliorer les propriétés catalytiques des systèmes conventionnels « NiMoP » sur charge modèle et charge réelle. Ces résultats peuvent notamment expliquer de bonnes activités sur certains catalyseurs usés. Ils mettent également en avant la possibilité de substituer dans un système catalytique une partie du molybdène par du vanadium sans en dégrader les performances catalytiques.

Enfin, la voie d'étude des catalyseurs « séchés sulfurés » a notamment conduit à l'obtention de plus fortes proportions de phases sulfure et semble donc prometteuse. En perspectives, ce travail mérite ainsi d'être étendue aux systèmes « Mo(P)VEO », notamment le catalyseur « MoPVEO-Odyakov ». Il sera également intéressant de vérifier si l'accroissement de la teneur en vanadium, présent dans les catalyseurs, a une influence bénéfique sur l'HDS et l'HDV.

De plus, les tests de réactivité réalisés en HDS, dans le cadre de ce travail, l'ont été sur charge réelle. On peut s'interroger sur le potentiel des catalyseurs « (Ni)Mo(P)V » en HDS de composés modèles (DBT, DMDBT...) en complément d'essais réalisés en hydrogénation du toluène.

Enfin, l'étude réalisée ici a montré que les HPAs synthétisés en solution ne sont pas ou peu conservés après imprégnation, en raison notamment de la réaction avec le support alumine. Une autre voie d'étude pourrait être de déposer ces HPA sur des supports de points isoélectriques variables pour tenter de les préserver et ensuite évaluer leur réactivité.

NOTES

DOCUMENTS ANNEXES :

Annexes

A1 : Schéma d'une raffinerie 293

A2 : Spectres RPE des solutions « Mo(P)VAO » 294

i) Température ambiante 294

ii) Basse température 295

A3 : Synthèses de sels hétéropolyanioniques de type Keggin réduits 296

A4 : Spectres Raman des catalyseurs de référence 297

i) Les solutions d'imprégnation 297

ii) Les précurseurs oxydes 298

A5 : Analyse par DRX des précurseurs oxydes 300

A6 : Analyse élémentaire par fluorescence X 301

A7 : Étude par modélisation moléculaire ab initio de la stabilité des phases sulfures de vanadium 302

A8 : Caractérisation de la phase sulfure du catalyseur de référence « V/Al_2O_3 » 307

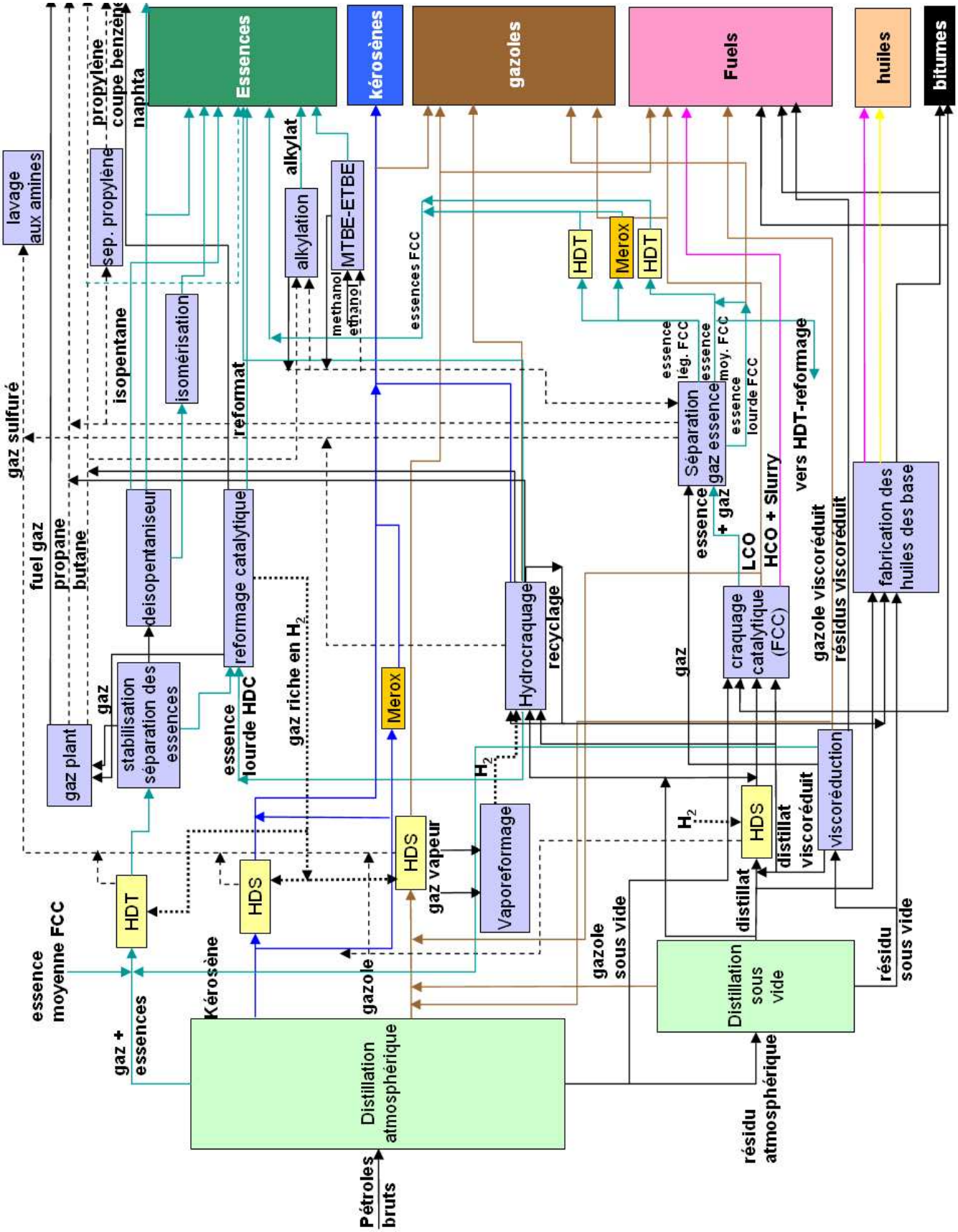
i) Identification des phases vanadium sous forme sulfure par XPS 307

ii) Identification des phases vanadium sous forme sulfure en adsorption du CO suivi par infrarouge 308

A9 : Catalyseur de référence V massique : caractérisation par XPS 310

A10 : Analyse élémentaire par CHNS sur les catalyseurs usés, issus des tests catalytiques sur le RSV de type Safaniya 311

A1 : Schéma d'une raffinerie



A2 : Spectres RPE des solutions « Mo(P)VAO »

i) Température ambiante

Les spectres montrant l'évolution des espèces à différents rapports V/Mo à température ambiante sont reportés sur les Figure V.6-1A et B.

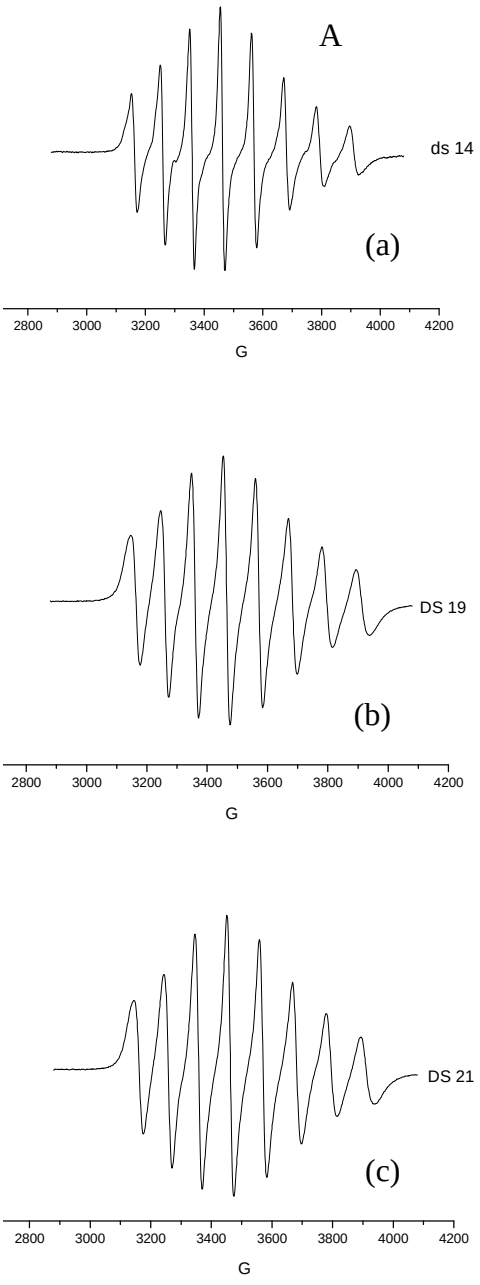


Figure V.6-1A : Spectres correspondant à la solution MoVAO aux rapports V/Mo suivants : 1/11 (a), 3/9 (b) et 1 (c).

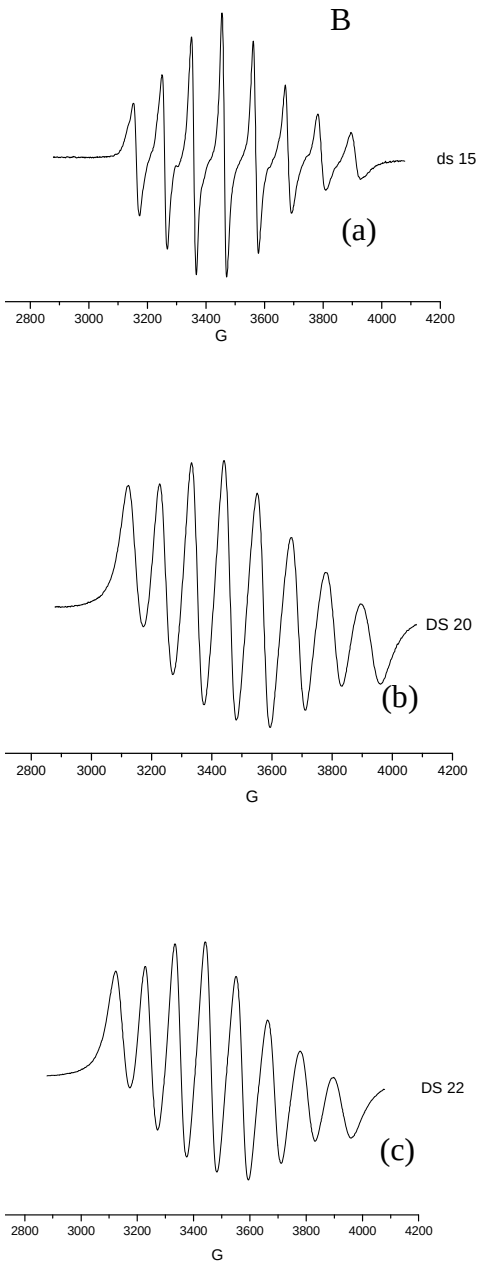
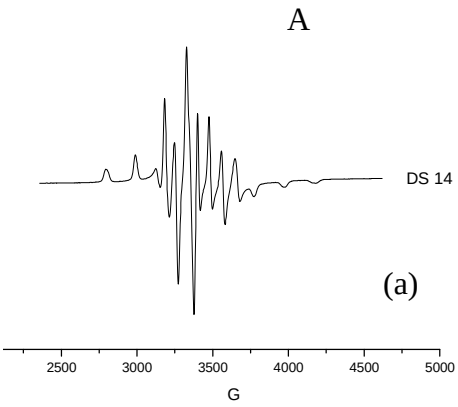
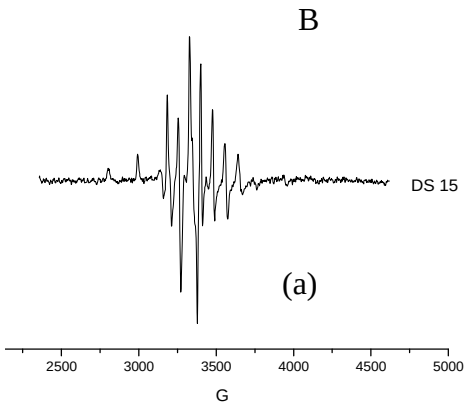


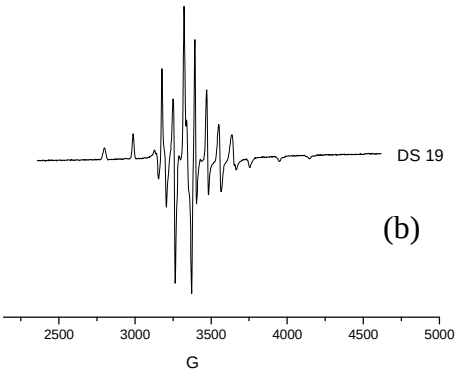
Figure V.6-1B : Spectres correspondant à la solution MoPVAO aux rapports V/Mo suivants : 1/11 (a), 3/9 (b) et 1 (c).

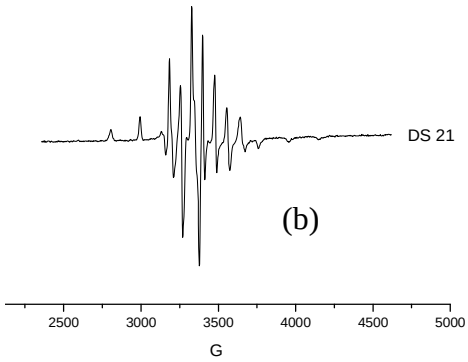
ii) Basse température

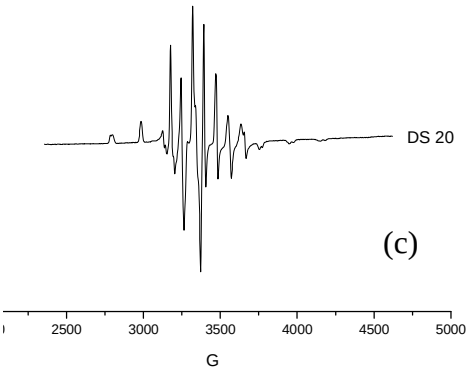
Les spectres montrant l'évolution des espèces à différents rapports V/Mo à basse température (100 K) sont présentés sur les Figure V.6-2A et B.











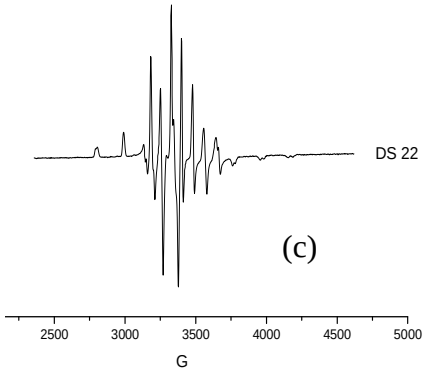


Figure V.6-2A: Spectres correspondant à la solution MoVAO aux rapports V/Mo suivants : 1/11 (a), 3/9 (b) et 1 (c).

Figure V.6-2B :Spectres correspondant à la solution MoPVAO aux rapports V/Mo suivants : 1/11 (a), 3/9 (b) et 1 (c).

A3 : Synthèses de sels hétéropolyanioniques de type Keggin réduits

La préparation d'HPA de Keggin réduits sous forme de sels, selon les protocoles décrits dans le Chapitre II (paragraphe II.2.4), a été réalisée afin d'obtenir le vanadium et le molybdène dans une même entité pour favoriser l'interaction vanadium-molybdène. Les sels obtenus seront utilisés pour la préparation de nouvelles solutions d'imprégnation. Des HPAs de type Keggin [5] $VMo_{12}O_{40}$, $V(VMo_{11})$, $V(V_2Mo_{10})$ et $V(V_3Mo_9O_{40})$ ont tenté d'être synthétisés. Ces hétéropolyanions sont obtenus sous forme de sels et peuvent être mis en solution dans l'acétonitrile d'après Himeno. Les poudres ont été caractérisées par spectroscopie Raman et IR mais seuls les spectres Raman sont reportés sur la Figure V.6-3.

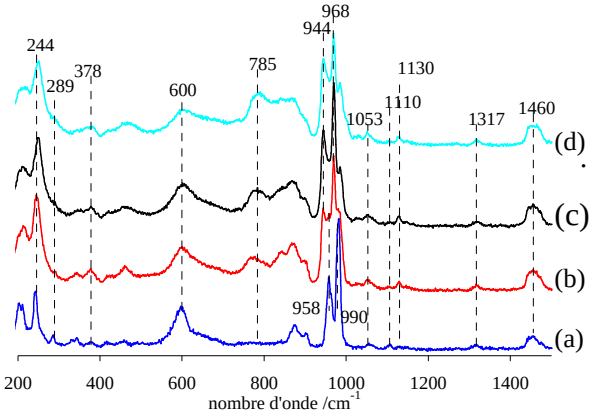


Figure V.6-3 : Spectres Raman des HPA Keggin de type « MoV » : (a) $n(Bu_4N)_{40}VMo_{10}O_{40}$, (b) $n(Bu_4N)_4V(VMo_{11})O_{40}$ (c) $n(Bu_4N)_4HV(V_2Mo_{10})O_{40}$ (d) $n(Bu_4N)_4H_2V(V_3Mo_9O_{40}$

Il semblerait que les HPA de type Keggin n'aient pas été synthétisés car les raies principales en spectroscopie Raman (Figure V.6-3) ne correspondent à aucune phase polymolybdate ou polyvanadate connue. Pour les rapports V/Mo > 1/12 (2/11, 3/10 et 4/9), il a donc été supposé la formation d'un mélange d'espèces plutôt que la formation d'un composé pur d'après les spectres Raman de ces sels.

[5] Himeno S., Saito A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991) 21

A4 : Spectres Raman des catalyseurs de référence

i) Les solutions d'imprégnation

Des solutions d'imprégnations de référence ont été préparées par dissolution des oxydes MoO_3 et V_2O_5 en présence « d'eau oxygénée » et « d'acide oxalique », avec et sans phosphore. Ces solutions ont été préparés selon la méthodologie décrite dans le Chapitre II pour la synthèse des solutions « Mo(P)VAO » et « Mo(P)VAO » (Tableau II.2.-3). Les solutions ont ensuite été analysées par spectroscopie Raman et les spectres obtenus constituent une base pour l'interprétation des spectres obtenus pour les solutions « Mo(P)VEO » et « Mo(P)VAO ». Les spectres correspondant à l'eau oxygénée et à l'acide oxalique sont également reportés à titre comparatif.

a) Eau oxygénée

(A) (B)

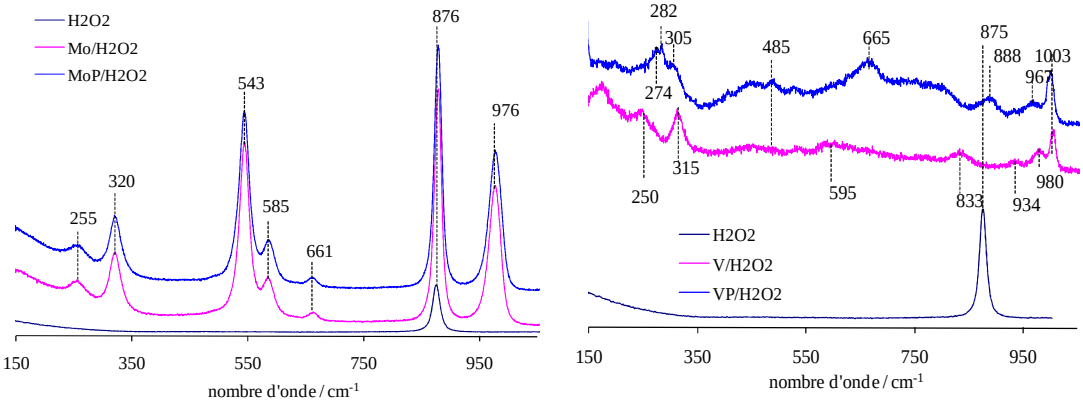


Figure V.6-4 : Spectres Raman des solutions de référence « eau oxygénée » avec le molybdène (A) et le vanadium (B), avec et sans phosphore.

b) Acide oxalique

(A) (B)

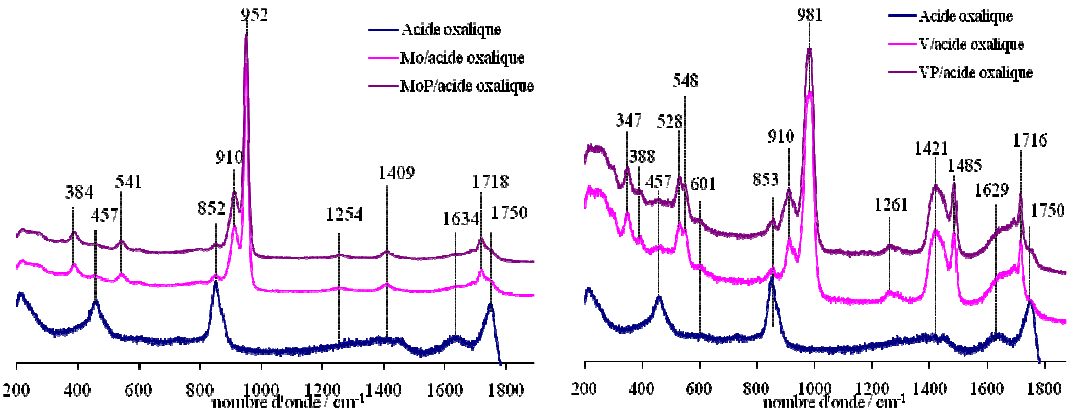


Figure V.6-5 : Spectres Raman des solutions de référence « acide oxalique » avec le molybdène (A) et le vanadium (B), avec et sans phosphore.

ii) Précurseurs oxydes de référence

Les précurseurs oxydes des catalyseurs sont ensuite préparés par imprégnation à sec d'un support par une solution des sels des éléments à déposer. Les solides imprégnées sont ensuite laissés à maturer avant d'être séchés à 120°C. Le précurseur oxyde est enfin obtenu après une calcination à 500°C sous air. Les solides de référence ont été analysés par spectroscopie Raman après les étapes de séchage et de calcination.

a) Eau oxygénée

(A) (B)

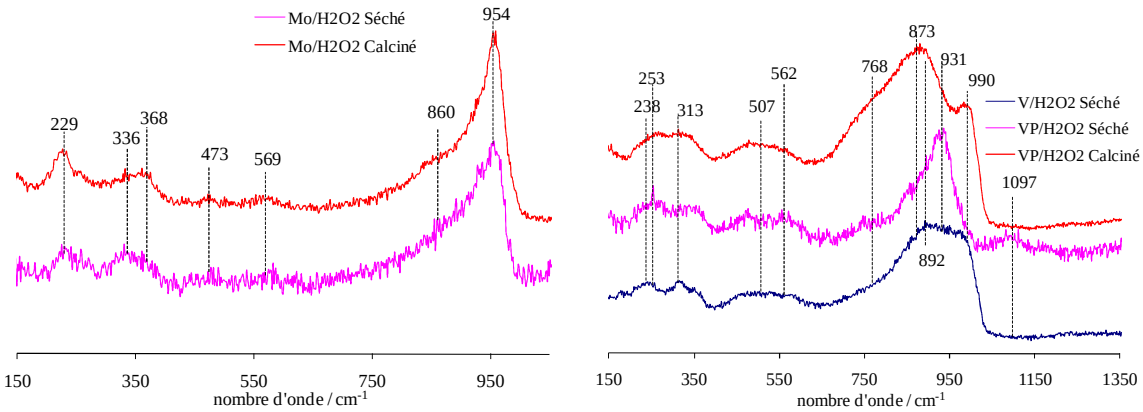


Figure V.6-6 : Spectres Raman des solides de référence « eau oxygénée » avec le molybdène (A) et le vanadium (B), avec et sans phosphore.

b) Acide oxalique

(A) (B)

Séché Calciné

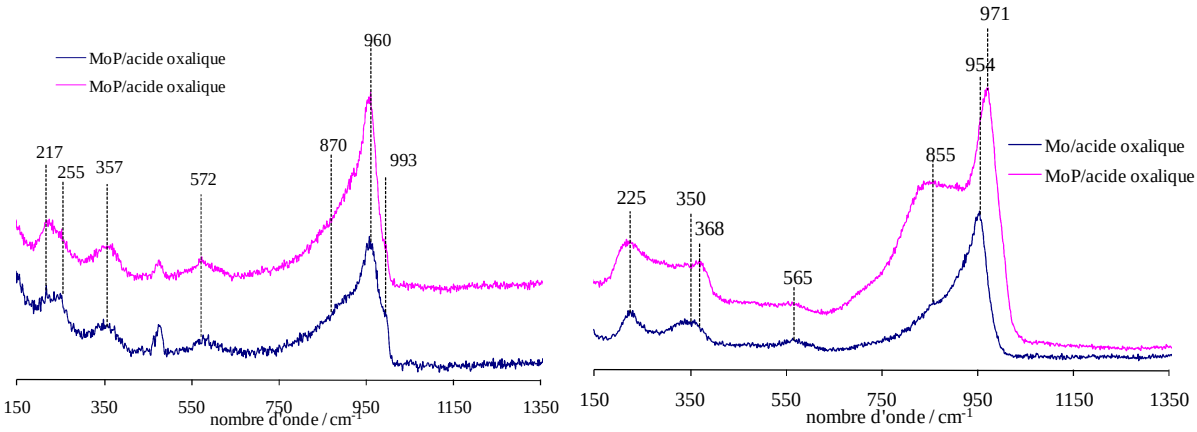


Figure V.6-7 : Spectres Raman des solides de référence « acide oxalique » avec le molybdène après les étapes de séchage (A) et de calcination (B), avec et sans phosphore.

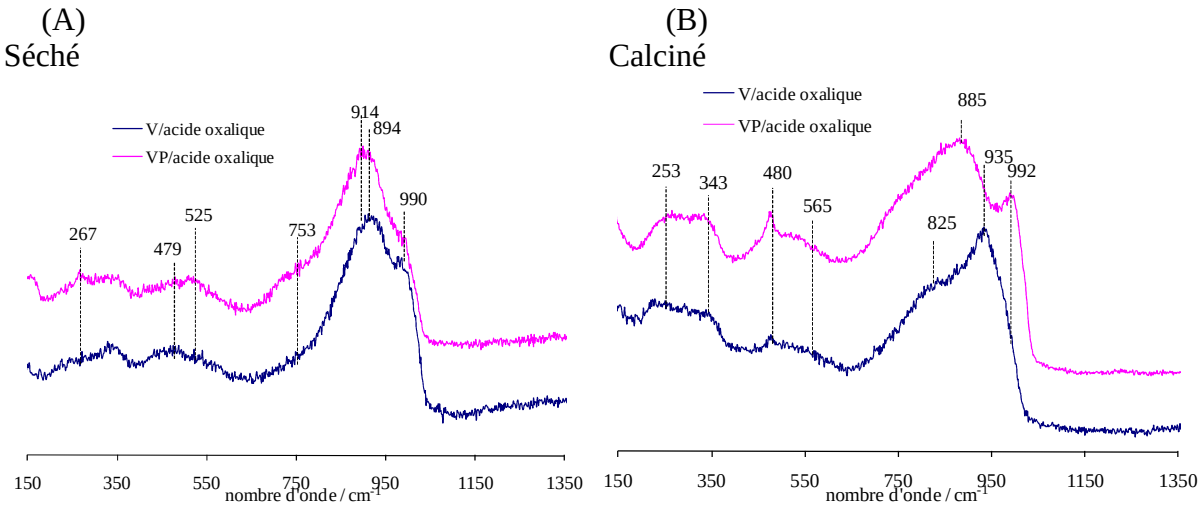


Figure V.6-8 : Spectres Raman des solides de référence « acide oxalique » avec le vanadium après les étapes de séchage (A) et de calcination (B), avec et sans phosphore.

A5 : Analyse par DRX des précurseurs oxydes

i) Les précurseurs oxydes « MoPVEO-Odyakov » à V/Mo = 3/9 et « MoPVEO » à V/Mo = 3/9 et 1

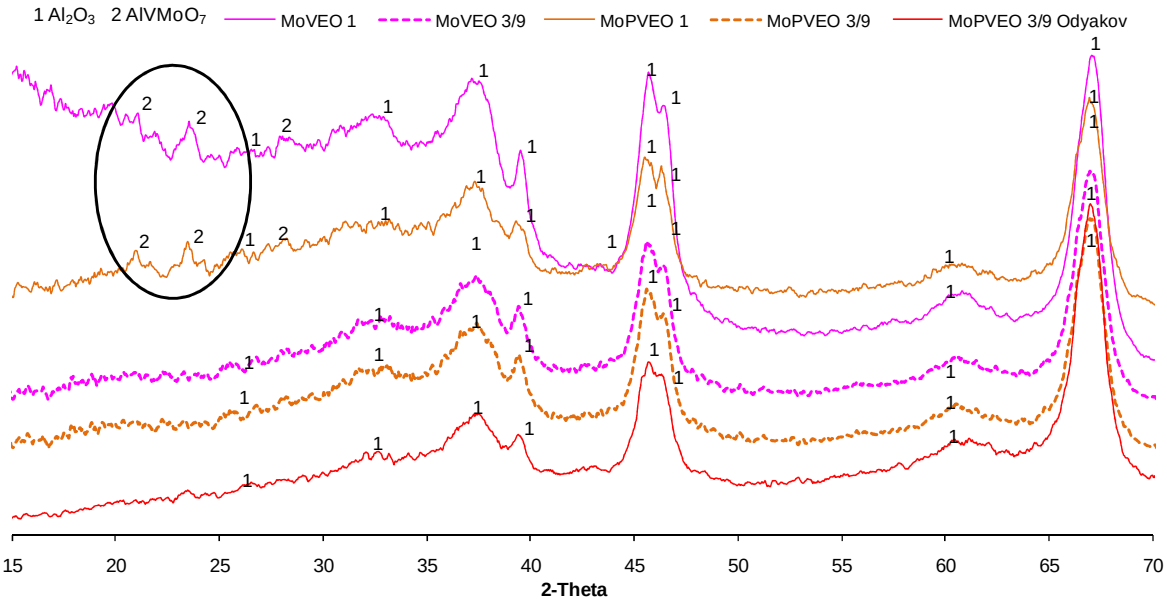


Figure V.6-9 : Diffractogrammes précurseurs oxydes « Mo(P)VEO » et « MoPVEO-Odyakov » à forte teneur en vanadium

ii) Les précurseurs oxydes « Mo(P)VAO » à V/Mo = 3/9 et 1

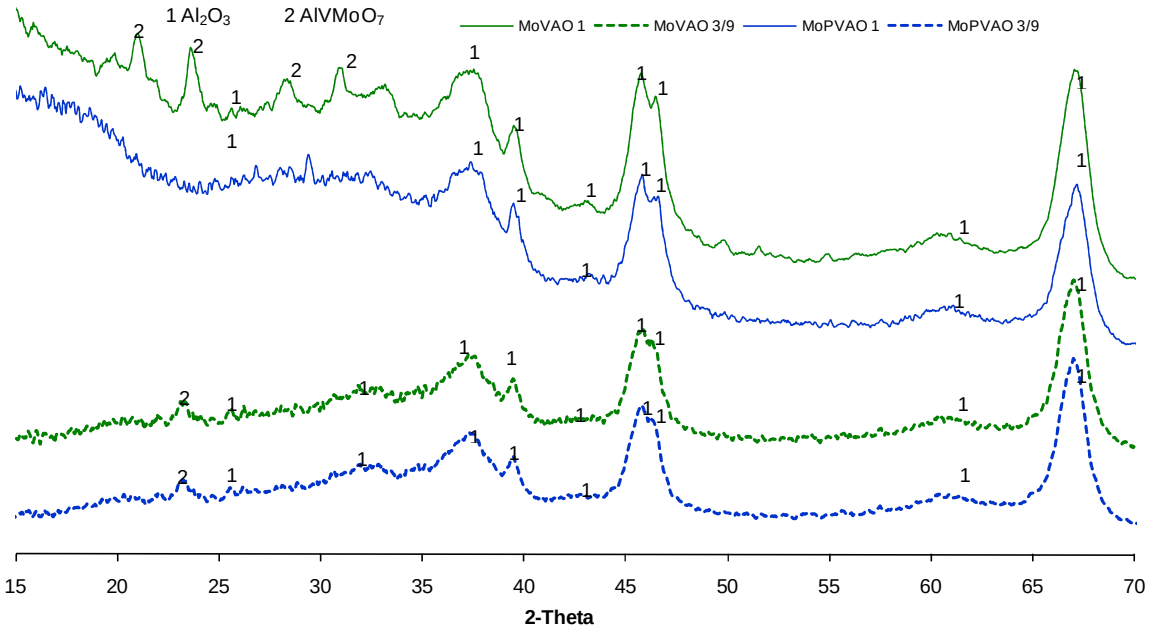


Figure V.6-10 : Diffractogrammes précurseurs oxydes « Mo(P)VAO » à V/Mo = 3/9 et 1.

A6 : Analyse élémentaire par fluorescence X

Les teneurs en molybdène, vanadium, phosphore et nickel ont été déterminées par fluorescence X (§II.5.2.a.) uniquement sur le catalyseur à rapport V/Mo=3/9 et 1 après calcination. Les teneurs expérimentales et théoriques pour P_2O_5 et V_2O_5 (entre parenthèses) sont comparées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Teneurs en oxydes (% poids) obtenues par analyse FX

		Teneurs réelles en oxyde (% poids)			
Précurseur	Rapport V/Mo	MoO_3	P_2O_5	V_2O_5	NiO
MoPVEO Odyakov	3/9	9,3 (9)	1,06 (0,97)	2,07 (1,91)	-
MoPVEO	3/9	7,2 (9)	0,97 (0,97)	1,90 (1,91)	-
MoPVEO	1	9,4 (9)	1,28 (1,45)	4,74 (5,74)	-
MoPVAO	3/9	10,0 (9)	0,94 (0,97)	2,07 (1,91)	-
MoPVAO	1	9,1 (9)	1,36 (1,45)	5,19 (5,74)	-
MoVEO	3/9	9,3 (9)	-	1,97 (1,91)	-
MoVEO	1	8,5 (9)	-	5,35 (5,74)	-
MoVAO	3/9	9,7 (9)	-	1,99 (1,91)	-
MoVAO	1	8,7 (9)	-	5,18 (5,74)	-
NiMoPVEO	3/9	10,5 (9)	1,02 (0,97)	1,97 (1,91)	2,3 (2,3)
NiMoVEO	3/9	9,5 (9)	-	1,83 (1,91)	2,2 (2,3)
NiMoPVAO	3/9	9,0 (9)	0,94 (0,97)	1,83 (1,91)	2,5 (2,3)
NiMoPVAO	1	9,2 (9)	-	1,78 (1,91)	2,6 (2,3)
NiMoVAO	3/9	8,8 (9)	1,34 (1,45)	5,17 (5,74)	2,5 (2,3)
NiMoVAO	1	9,0 (9)	-	5,32 (5,74)	2,4 (2,3)

Les résultats d'analyses montrent que les teneurs en oxyde déposées sont en bon accord avec celles visés à 9 % en poids de MoO_3. Les résultats d'analyses montrent de nombreux écarts entre les valeurs théoriques et celles déduites expérimentalement pour le phosphore, le vanadium et le nickel. , 1,91 % poids en V_2O_5 et 0,97 % poids en P_2O_5. Le décalage pourrait n'être en fait qu'un artéfact dû à l'analyse. Par transposition, nous pouvons suggérer que les précurseurs oxydes d'une même synthèse à V/Mo = 1/11 présente des teneurs en métaux proches des valeurs théoriques.

A7 : Étude par modélisation moléculaire ab initio de la stabilité des phases sulfures de vanadium

Les conditions du milieu sulfo-réducteur en HDS nécessitent de prendre en considération les effets de P_{H_2S} / P_{H_2} et de température:

$$P_{H_2S} / P_{H_2} = 5\,\%\text{ et T = 350-450°C}$$

Le diagramme de phase initial réalisé à l'aide du logiciel « HSC Chemistry » (Figure V.6-11), pour le vanadium en milieu sulfo-réducteur montre l'existence de quatre phases vanadium et sulfures de vanadium : V, VS, V_2S_3 et VS_4. Pour représenter ces phases dans un diagramme en fonction de la quantité en soufre du milieu, qui est évaluée par la pression partielle en soufre $P(H_2S)/P(H_2)$, il faut déterminer le potentiel chimique en soufre.

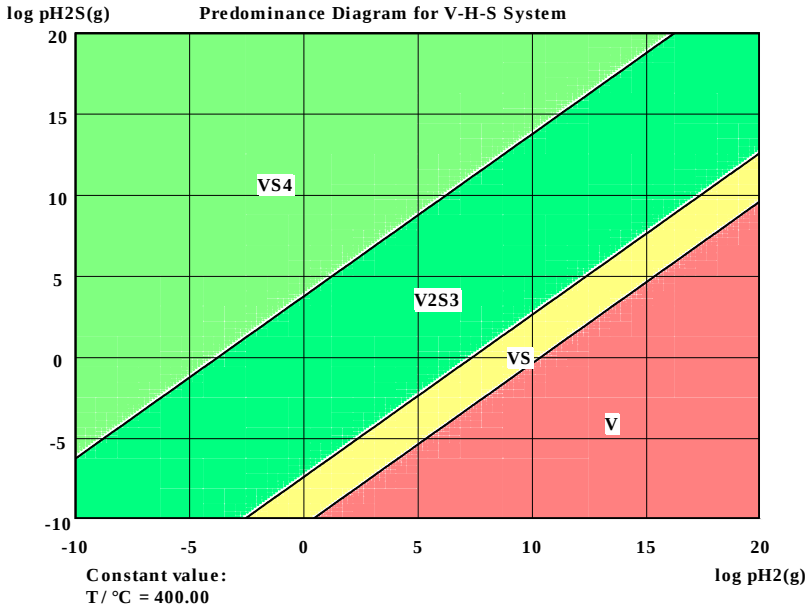


Figure V.6-11 : Diagramme de phases du sulfure de vanadium d'après HSC Chemistry.

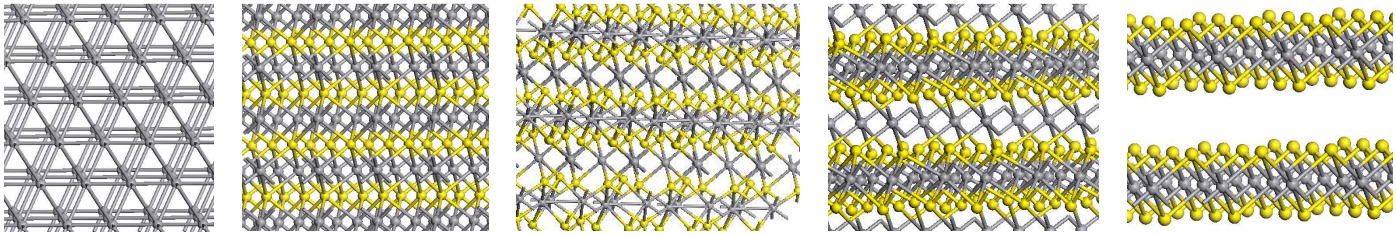
Le rapport stœchiométrique entre V et S augmente de V (0) à VS_4 (0,8) corrélé à l'augmentation de la pression en H_2S du milieu: plus on augmente la pression d'H_2S et plus le métal va se saturer en soufre et se transformer progressivement en VS_4.
Nous pouvons donc déduire de ce diagramme pour une pression partielle H_2S/H_2~0.05, à la température de 400°C, que la phase stable serait V_2S_3.

Les mailles primitives de V, VS, V_3S_4, V_5S_8, VS_2 et VS_4 sont disponibles dans la base de données ICSD du logiciel « Medea de Materials Design ». Il existe donc trois phases (VS_2, V_5S_8, V_3S_4) qui

n'ont pas été considérées par « HSC Chemistry » ce qui laisse penser que le diagramme de la figure 1 est incomplet. A l'inverse, la structure V_2S_3 qui semble être un intermédiaire n'est pas définie dans la base Medea. Nous utiliserons une structure « approchée » de type V_3S_4 en générant des lacunes en V.

La stœchiométrie indique la proportion en atome de soufre sur le total d'atome. La stœchiométrie augmente jusqu'à 1 correspondant à la structure du vanadium.

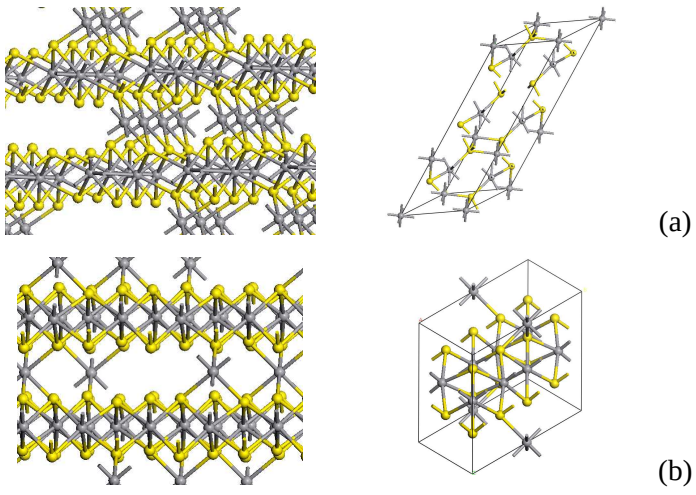
Il semble y avoir une "continuité" dans l'évolution des structures des phases VS_x. La sulfuration de la structure semble se produire par couche qui déstabilise la cohésion du vanadium, créant progressivement une structure en feuillet représentée sur la Figure V.6-12.



(a) (b) (c) (d) (e)

Figure V.6-12 : (a) V, (b) VS, (c) V_3S_4, (d) V_5S_8, (e) VS_2.

A partir de cette observation nous en avons déduit qu'il était possible de suggérer des structures probables (V_9S_{16}) et (V_2S_3) dans la région V_3S_4-VS_2 en créant des lacunes en atomes de vanadium intra-feuillet. C'est de cette manière que nous avons construit la maille de V_2S_3 en retirant un atome de vanadium de V_3S_4 et V_9S_{16} en retirant un atome de vanadium de V_5S_8 (Figure V.6-13).



(a)

(b)

Figure V.6-13 : (a) structures de V_2S_3, (b) structure de V_9S_{16}.

Toutes ces mailles ont été optimisées par calcul quantique pour conduire et l'énergie de formation a été calculée pour construire le diagramme de la Figure V.6-13. Nous remarquons une différence entre

l'expérimental et nos valeurs calculées 7-11 kJ/mol ce qui est acceptable compte tenu des approximations de notre calcul. La valeur calculée pour V_2S_3 est celle qui s'en éloigne le plus car il existe une incertitude sur la structure exacte.

Le changement de phase implique un changement dans l'énergie et justifie donc de l'existence d'une phase par rapport à une autre par comparaison de leur énergie de formation. Pour cela nous traçons en Figure V.6-14 la courbe de l'énergie de formation (en kJ/mol atome) en fonction de la stœchiométrie.

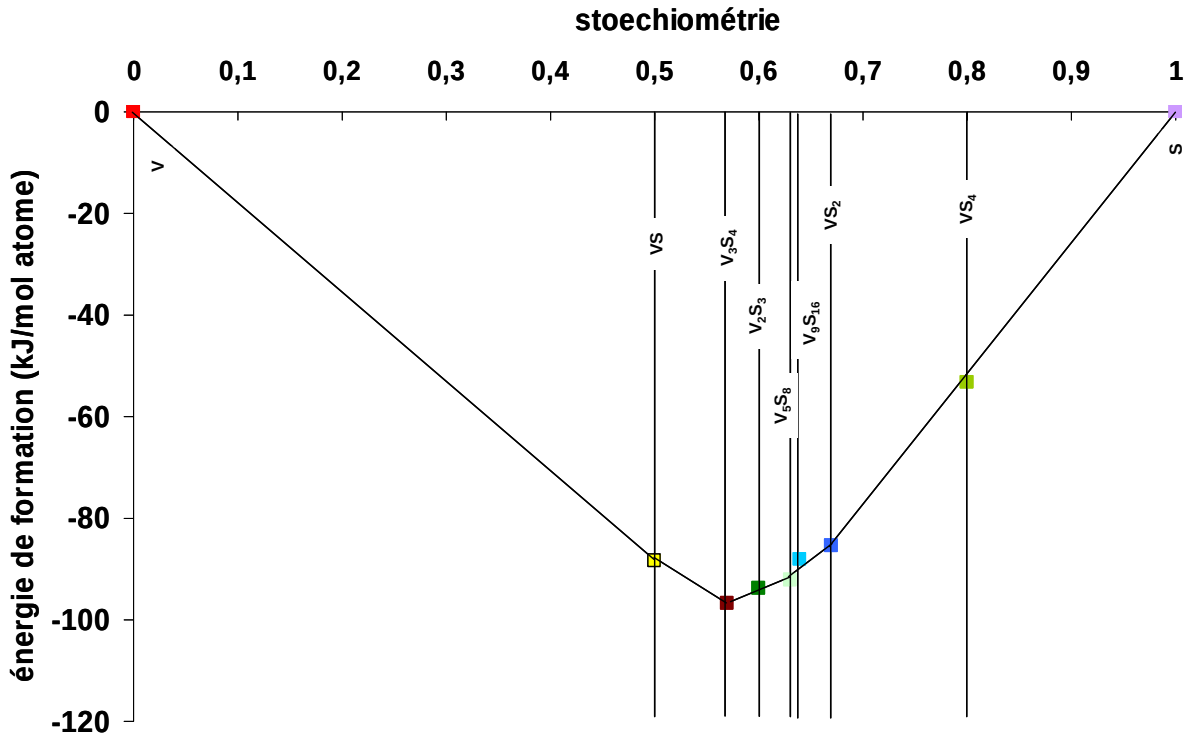


Figure V.6-14 : Énergie de formation (kJ/mol atome) en fonction de la stœchiométrie.

La Figure V.6-14 nous permet de confronter la stabilité des phases entres elles à 0 K. La phase possédant la plus forte énergie de formation est V_3S_4, les phases stables sont positionnées sur le diagramme convexe. Seule V_9S_{16} ne serait pas stable car elle se situe à l'intérieur du diagramme convexe. V_2S_3 se situe dans le domaine d'incertitude de notre calcul compte tenu de l'approximation sur la structure.

L'ensemble des phases que nous avons étudiées sont regroupées dans un intervalle de stœchiométrie allant de V/S de 0.5 à 0.8. Sur l'intervalle de 0.57 (V_3S_4) à 0.67 (VS_2) nous observons un nombre important de phases concurrentes dont l'énergie de formation semble varier de façon quasi-linéaire avec le rapport V/S (Figure V.6-15).

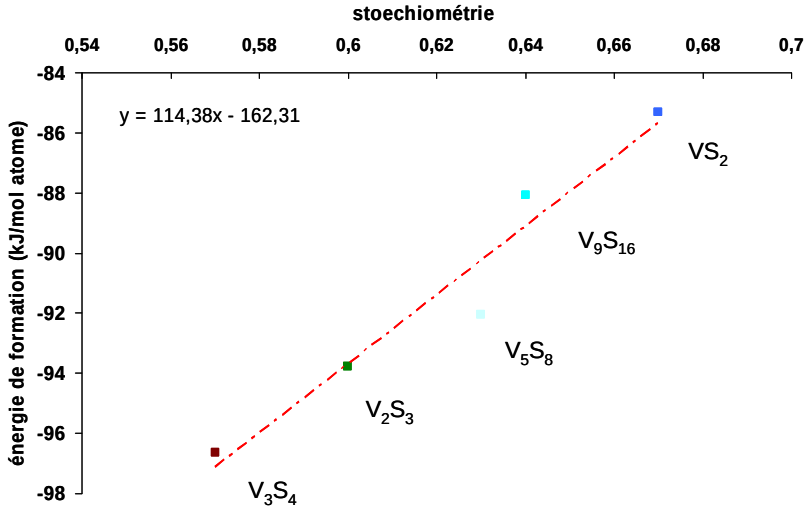


Figure V.6-15 : Linéarisation de l'énergie de formation en fonction de V/S dans l'intervalle V_3S_4 - VS_2.

Cette linéarité n'est qu'une hypothèse puisqu'il existe des marges d'erreur sur nos résultats. Toutefois, il semble qu'il y est également une continuité dans l'énergie des phases appartenant au domaine $V_3S_4 – VS_2$ ce qui explique la difficulté d'identifier une phase unique.

Pour tracer le diagramme des phases trouvées en fonction des conditions $p(H_2S)/p(H_2)$ et T, il faut inclure dans nos calculs de l'enthalpie libre de formation l'effet du potentiel chimique en soufre, $\Delta\mu_s$, de la phase gaz.

A partir du vanadium métallique, la réaction de sulfuration en présence d'H_2S s'écrit:

$$V + x\ H_2S \rightarrow VS_x + x\ H_2$$

L'énergie libre de Gibbs s'écrie alors:

$$\Delta G = G(VS_x) + xG(H_2) - G(V) - xG(H_2S)$$

$$\Delta G = G(VS_x) - G(V) - xG(S_\alpha) - x[g(H_2S) - g(H_2) - g(S_\alpha)]$$

En approximant, l'énergie libre des phases condensées par leur énergie interne :

$$\Delta G \approx [E(VS_x) - E(V) - xE(S)] - x\Delta\mu_s = E_f(VS_x) - x\Delta\mu_s$$

$$\Delta\mu_S = g(H_2S) - g(H_2) - g(S_\alpha)$$

$E_f(VS_x)$ représente l'énergie de formation de la phase VS_x.

$\Delta\mu_s$ s'exprime simplement en fonction de $p(H_2S)$ et $p(H_2)$, T à partir des lois d'état des gaz parfaits.

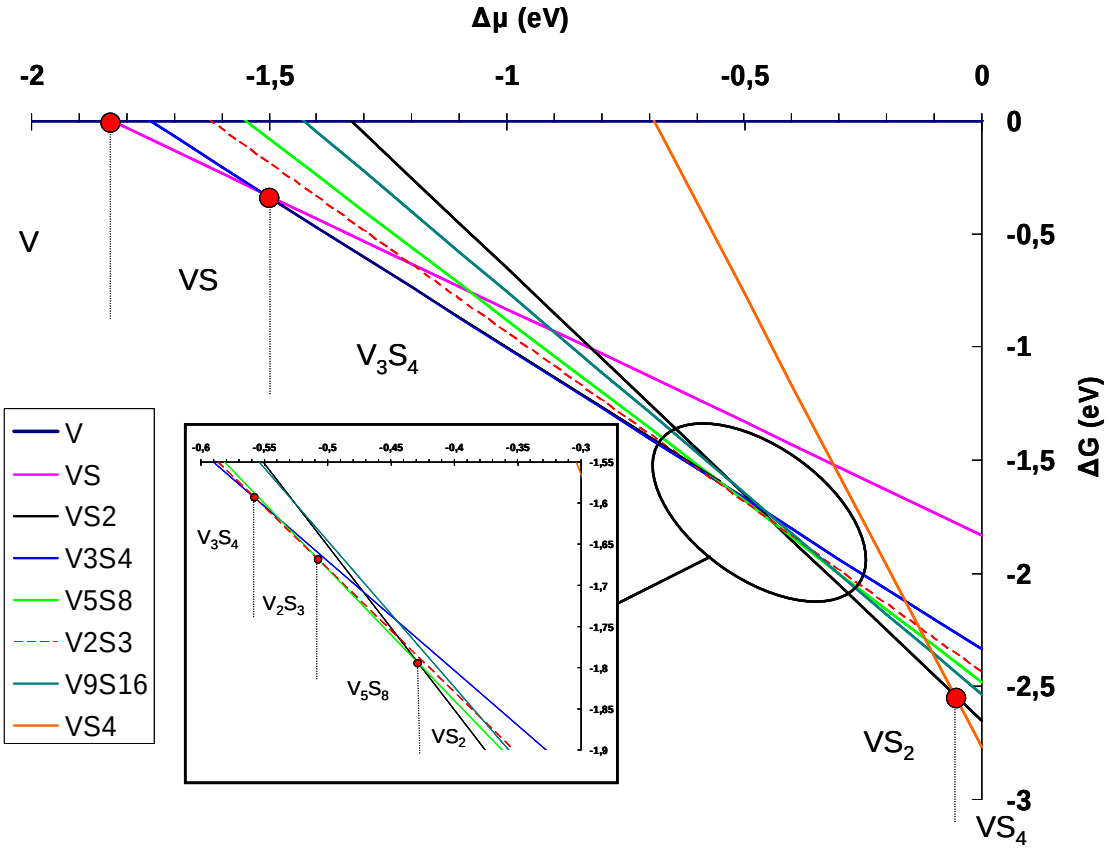


Figure V.6-16 : courbe de l'enthalpie G en fonction du potentiel en soufre pour les différentes phases de vanadium.

La Figure V.6-16 permet de tracer l'évolution de G en fonction du potentiel en soufre, plus ce potentiel est proche de 0, plus le milieu est riche en soufre, à l'inverse, plus sa valeur devient négatif, plus le milieu est réducteur. La droite la plus basse en énergie dans le diagramme correspond donc à la phase la plus stable. Selon le potentiel en soufre, et donc les conditions du milieu, la phase stable du vanadium évolue.

Il se confirme qu'il n'y a pas de domaine d'existence pour la phase V_9S_{16} qui n'est donc pas ne phase stable pour la structure simulée. Nous observons que les phases stables sont VS_4, VS_2, V_3S_4, VS et V. Par contre, il existe un domaine d'incertitude (région cerclée sur la figure 6) qui ne permet pas de déterminer de façon univoque la phase stable. Dans ce domaine de réactions, il semble que les phases V_2S_3, V_5S_8 sont compétitives.

Les valeurs de $\Delta\mu_s$ nous permettent donc de remonter aux pressions en H_2S et H_2 aux transitions de phases pour une température donnée et de construire ainsi le nouveau diagramme de stabilité. La gamme de température qui nous intéresse est celle proche de l'HDS, c'est pour cela que nous avons tracés le diagramme de phase du sulfure de vanadium pour une température de 300°C et 400°C.

A8 : Caractérisation de la phase sulfure du catalyseur de référence « V/Al_2O_3 »

i) Identification des phases vanadium sous forme sulfure par XPS

Une étude à été consacré à l'identification des phases sulfure de vanadium susceptible de se former sur un catalyseur supporté à base de vanadium. Ce travail a pour but de pouvoir comparer les phases se formant en surface avec du vanadium à celles pouvant se former quand le vanadium est introduit dans le catalyseur avec du molybdène, un peu plus tard dans cette étude. Pour cela, une analyse par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) a été réalisée sur des catalyseurs de référence supportés, « V/Al_2O_3 » à 3,2 % en vanadium, préparés par les voies « acide oxalique » et « eau oxygénée ». Sur la Figure II.5-3, la décomposition de la région V $2p_{3/2}$ est reportée pour le catalyseur « VEO/Al_2O_3 ».

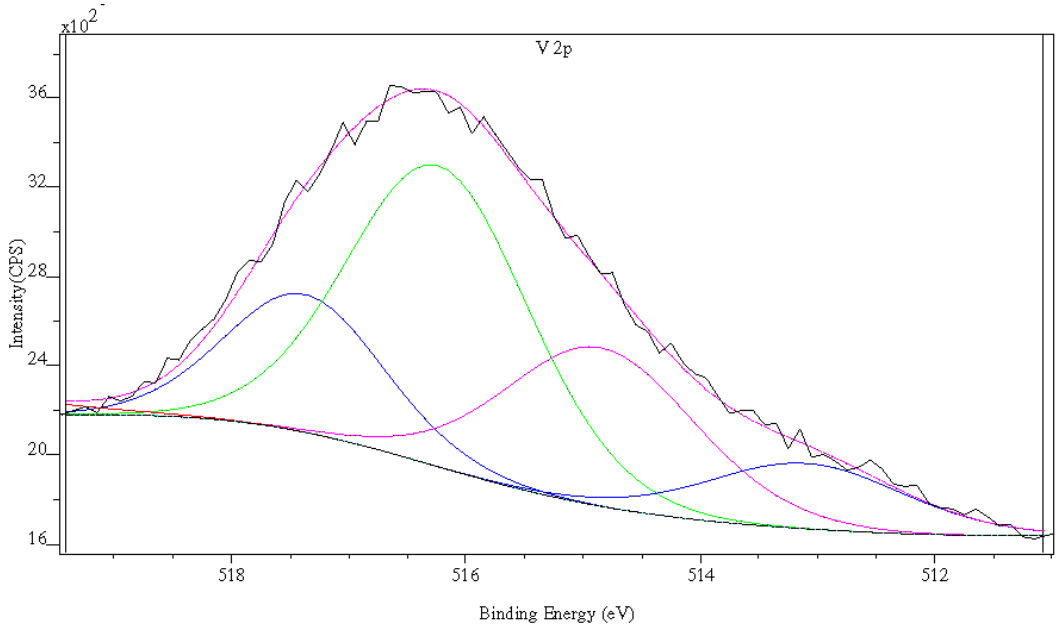


Figure V.6-17 : Décomposition du spectre XPS dans la région V $2p_{3/2}$ du catalyseur « VEO/Al_2O_3 » après une sulfuration à 350°C.

Sur la Figure II.5-3, nous observons l'enveloppe spectrale correspondant à la région V $2p_{3/2}$ et les décompositions correspondant à la présence de différentes phases vanadium. La courbe, présentant le signal le plus intense, correspond à la présence majoritaire de V^{4+} dans un environnement oxyde (516,3 eV). Dans la zone spectrale entre 516 eV et 518 eV, une deuxième courbe est observée et elle correspond à un V^{5+} sous forme oxyde. Les signaux correspondants au vanadium sous forme sulfure, à 513,1 eV et 514,8 eV, ne sont pas très intenses. Les composantes prises en compte pour effectuer la décomposition des spectres dans la région V 2p et S 2p ainsi que leurs valeurs d'énergie de liaison respectives sont reportées dans le Tableau 3. Les énergies de liaison des différentes espèces ont été

calées par rapport à celle de Al 2p (74,6) eV. Il est à noter que les mêmes espèces de surface ont été mises en évidence sur le catalyseur de référence « VAO/Al_2O_3 ».

Tableau 3 : Énergies de liaison des différentes composantes utilisées pour la décomposition des spectres XPS – région du Vanadium

Espèces	V^{2+}-S V $2p_{3/2}$	V^{4+}-S V $2p_{3/2}$	V^{4+}-O V $2p_{3/2}$	V^{5+}-O V $2p_{3/2}$
Énergie de liaison (eV)	513,1	514,8	516,2	517,3

ii) Identification des phases vanadium sous forme sulfure en adsorption du CO suivi par infrarouge

a) Région des bandes de vibration du CO en interaction le support et les métaux sulfurés

Plusieurs bandes sont observées. Elles correspondent à l'interaction du CO avec les sites de Lewis moyens et faibles, l'intéraction du CO avec les hydroxyles ainsi que l'interaction du CO avec le vanadium sulfuré.

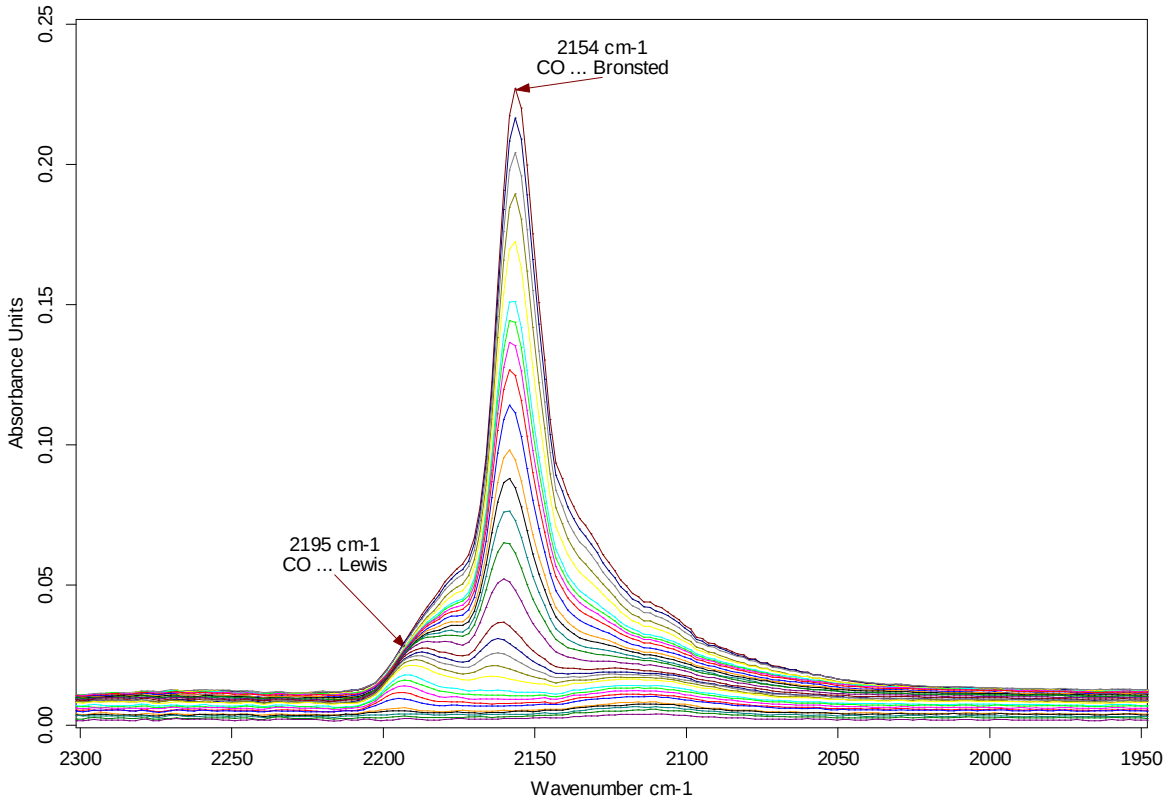


Figure V.6-18 : Spectres soustraits de la zone du CO en interaction avec la surface (2300-1950 cm^{-1}) pulses 1 à 35

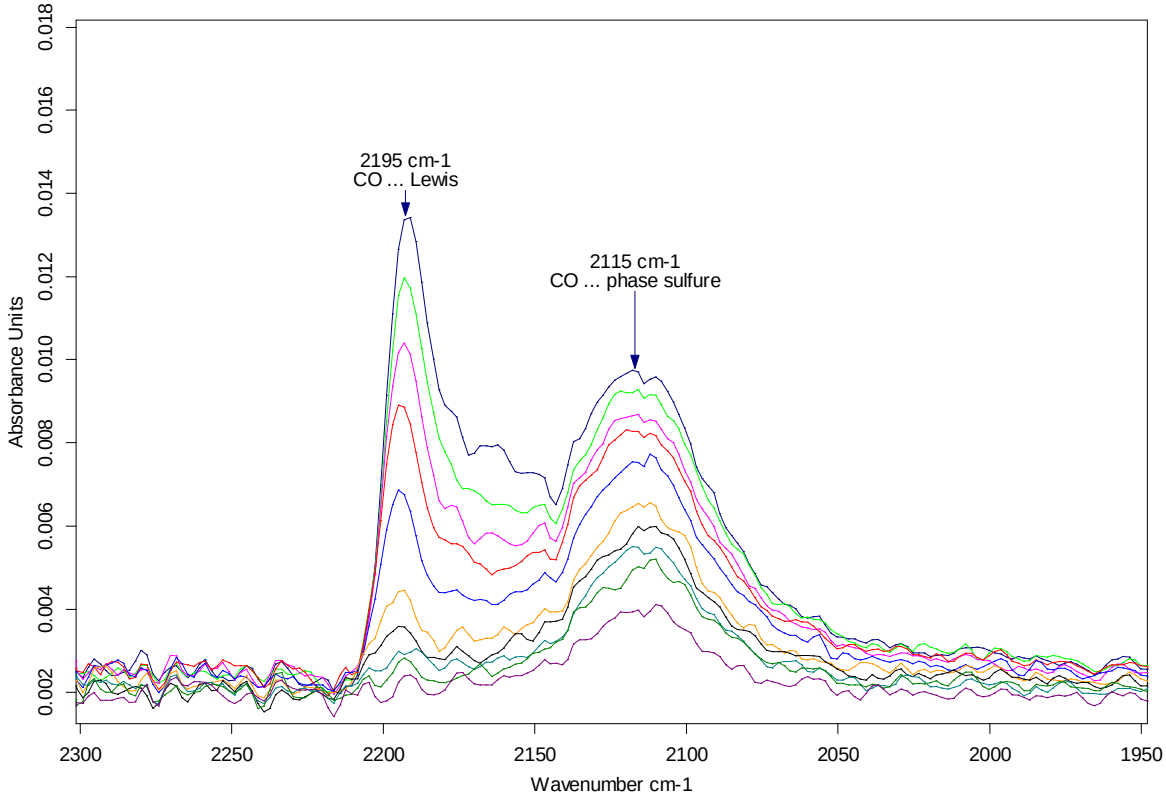


Figure V.6-19 : Spectres soustraits de la zone du CO en interaction avec la surface (2300-1950 cm^{-1}) pulses 1 à 10

- *bandes caractéristiques du CO en interaction avec la phase sulfure*

A partir du 1er pulse (1 mbar dans 3.24 cm^3), on observe l'interaction du CO avec :

- les espèces de type V_xS_y entre 2150 et 2050 cm^{-1}

L'intensité des bandes associées au CO en interaction avec les espèces sulfures augmente rapidement pour atteindre un palier. Cela correspond à la saturation des sites par le CO.

- *bandes caractéristiques du CO en interaction avec les sites acides du support*

A partir du 3ème pulse (3 mbar dans 3.24 cm^3), on observe une bande caractéristique de l'interaction du CO avec les acides de Lewis à 2195 cm^{-1}.

A partir du 6ème pulse (10 mbar dans 3.24 cm^3), on observe une bande caractéristique de l'interaction du CO avec les acides de Brønsted à 2154 cm^{-1}. L'intensité de la bande attribuée au CO en interaction avec les hydroxyles augmente avec la quantité de CO introduite.

A9 : Catalyseur de référence V massique : caractérisation par XPS

Un sulfure de vanadium massique a été synthétisé d'après le protocole de Jacobson [6] afin d'identifier les espèces sulfure de vanadium susceptible de se former lors de la sulfuration. Ce travail avait pour but de servir de référence lors de la décomposition des spectres de catalyseurs supportés à base de vanadium et molybdène. Ce solide de référence a été caractérisé à l'aide la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) et la décomposition de la région V $2p_{3/2}$ est reportée sur la Figure V.6-20.

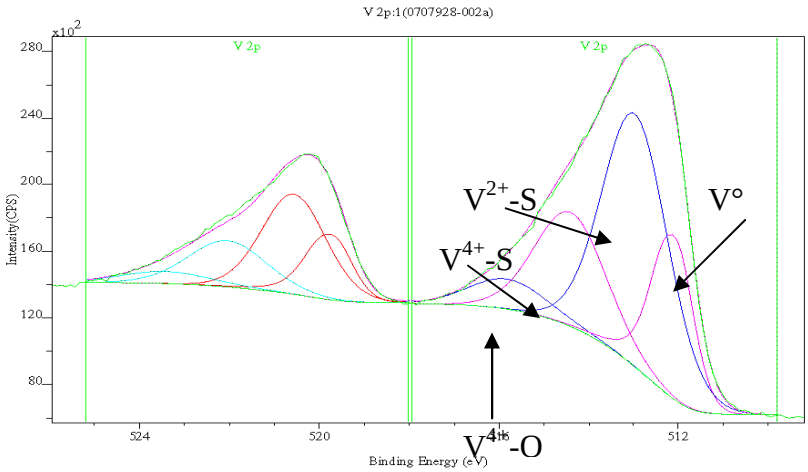


Figure V.6-20 : Décomposition du photopic V 2p pour la référence VxSy massique après une sulfuration à 350°C

Sur la Figure V.6-20, nous observons l'enveloppe spectrale correspondant à la région V $2p_{3/2}$ et les décompositions correspondant à la présence de différentes phases vanadium. Deux états du vanadium en liaison avec du soufre semblent se distinguent à 514,7eV (de type VS_2 voire V_2S_3) et à 512,9eV (de type VS), ce qui seraient en accord avec les données bibliographiques existant sur le vanadium sulfuré [7,8]. Ces mêmes espèces sulfures de vanadium sont également mises en évidence lors de la décomposition d'un catalyseur de référence « V/Al_2O_3 » (Figure II.5-3). Ensuite, un oxyde (de type $V^{4+/}VO_2$) semble subsister (confirmé par le photopic de l'oxygène O1s). Enfin, du vanadium réduit a été mis en évidence à 512eV.

[6] Jacobson A.J. and Rich S.M., J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and technology, 127 n°4 (1980) 779
[7] Muller J.F., Magar J.M., Cagniant D., Mouchot J.M., Grimblot J., Bonnelle J.-P., J. Organomet. Chem., 205 (1981) 329
[8] Wakihara M., Uchida T., Taniguchi M., Metallurgical Transactions B, 9B (1978) 29

A10 : Analyse élémentaire par CHNS sur les catalyseurs usés, issus des tests catalytiques sur le RSV de type Safaniya

Les teneurs en carbone ont été déterminées par analyse élémentaire (§II.5.2.b.) sur l'ensemble des catalyseurs, à rapport V/Mo=3/9 et 1, évalués sur charge réelle. Les teneurs en carbone sont reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Teneurs en oxydes (% poids) obtenues par analyse FX

Catalyseur	Rapport V/Mo	Teneur déterminée en carbone (% poids) (± 5%)
MoPVEO Odyakov	3/9	10,3
MoPVEO	3/9	8,0
MoPVEO	1	9,0
MoPVAO	3/9	10,5
MoPVAO	1	10,7
MoVEO	3/9	10,4
MoVEO	1	10,6
MoVAO	3/9	9,7
MoVAO	1	10,4
NiMoPVEO	3/9	10,7
NiMoVEO	3/9	10,5
NiMoPVAO	3/9	11,8
NiMoPVAO	1	10,7
NiMoVAO	3/9	10,7
NiMoVAO	1	10,2
MoPVAO SEC	3/9	11,4
MoVAO SEC	3/9	11,1
MoP 1/11	-	10,9
NiMoP	-	10,7

RESUME

Ce travail de thèse porte sur la préparation de catalyseurs d'hydrodémétallation (HDM) visant à éliminer les métaux (Ni et V) dans les charges lourdes de type résidu sous vide (RSV). Les catalyseurs employés actuellement sont de type $NiMo/Al_2O_3$. Durant l'HDM, une partie des métaux, présents dans la charge, se déposent à la surface des catalyseurs. Il a été montré que le vanadium déposé a un effet bénéfique sur l'HDM de ces catalyseurs. Cependant le rôle exact du vanadium dans ces réactions n'est pas clairement établi. L'objectif de la thèse est donc d'étudier l'influence du vanadium sur l'activité catalytique de ces catalyseurs dans le but de mettre au point de nouvelles phases actives pour l'HDM des résidus. Pour mener cette étude, des catalyseurs sont préparés à partir de solutions d'imprégnation obtenues : i) par synthèse d'hétéropolyanions mixtes (Keggin lacunaire) et ii) par dissolution directe de MoO_3 et V_2O_5. Cette étude a été étendue à la synthèse de catalyseurs promus par le nickel dans le but de promouvoir l'hydrodésulfuration (HDS) en parallèle de l'HDM. Les nouvelles solutions ont été imprégnées à sec sur le support alumine. Des caractérisations physico chimiques ont permis de déterminer la nature exacte des entités présentes en solutions et leurs évolutions après imprégnation, séchage, calcination et activation (sulfuration). Des mesures d'activité sur molécules modèles (hydrogénation, isomérisation) et sur charge réelle de type RSV (HDM, HDS, hydrodéasphaltage, $HDAsC_7$) ont été effectuées. Pour les tests sur charge réelle, une activité HDM intéressante a été observée en comparaison à des catalyseurs de référence (NiMo et Mo/Al_2O_3). Il en ressort que l'utilisation du vanadium dans les solutions d'imprégnation peut favoriser l'HDM et plus particulièrement l'$HDAsC_7$, pour lequel l'amélioration suivante d'activité est observée : MoPV > NiMoP > Mo. L'augmentation de l'activité HDM/$HDAsC_7$ peut être liée à l'amélioration de l'hydrogénation et/ou de l'isomérisation, ce dernier étant amélioré par la présence de vanadium.

MOTS-CLES : Catalyse, Hétéropolyanions, VMo/Al_2O_3, $NiVMo/Al_2O_3$, Phase sulfure, Hydrodémétallation (HDM), Hydrodéasphaltage ($HDAsC_7$).

ABSTRACT

This work concerns the preparation of catalysts for hydrodemetallation (HDM) which aims at eliminating metals (Ni and V) present in heavy oil such as vacuum residue (VR) feeds. The catalyst currently used is $NiMo/Al_2O_3$. During HDM part of the metals present in the feed settles on the catalysts surface. It was shown that the vanadium deposited has a beneficial effect on the HDM of these catalysts. However the exact role of vanadium in HDM reactions is not clearly established. The aim of this work is thus to understand the role of vanadium on the catalytic performances of these catalysts, with the objective of developing new active phases for the HDM of residues. To undertake this study, catalysts were prepared with impregnating solutions obtained: i) from mixed heteropolyanions (lacunary Keggin) and ii) from the dissolution of MoO_3 and V_2O_5. This study was extended to the synthesis of NiVMo catalysts in order to promote hydrodesulphurisation (HDS) as well as HDM. The new solutions were deposited on an alumina support by incipient wetness impregnation. The evolution of the compounds in the impregnating solutions till their deposition on the support and after activation (sulphidation) has been analysed using various physico-chemical characterisation techniques. Activity measurements on model molecules (hydrogenation, isomerisation) and on real feed, VR, (HDM, HDS, hydrodeasphaltenisation, $HDAsC_7$) was performed. During tests on real feedstock, interesting HDM activity was observed compared to reference catalysts (NiMo and Mo/Al_2O_3). It can be concluded that the use of vanadium in the impregnating solution may promote HDM and more particularly promote $HDAsC_7$ for which the following activity improvement is observed: MoPV > NiMoP > Mo. The increase in HDM/$HDAsC_7$ activity may be related to the improvement of hydrogenation and/or isomerisation, the latter being improved by the presence of vanadium.

KEYWORDS: Catalysis, Heteropolyanions, VMo/Al_2O_3, $NiVMo/Al_2O_3$, Sulphided phase, Hydrodemetallation (HDM), Hydrodeasphaltenisation ($HDAsC_7$).