Design de nouveaux catalyseurs par incorporation d'hétéropolyanion dans une matrice mésostructurée

Frédéric Colbeau-Justin

▶ **To cite this version:**

Frédéric Colbeau-Justin. Design de nouveaux catalyseurs par incorporation d'hétéropolyanion dans une matrice mésostructurée. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66372 . tel-00828469

HAL Id: tel-00828469

https://theses.hal.science/tel-00828469

Submitted on 31 May 2013

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

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

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX

Présentée par

M. Frédéric COLBEAU-JUSTIN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Design de nouveaux catalyseurs par incorporation d'hétéropolyanions dans une matrice mésostructurée

Soutenance prévue le 24 septembre 2012

devant le jury composé de :

Mme. Carole LAMONIER	*Rapporteur*
M. Cyril AYMONIER	*Rapporteur*
M. René THOUVENOT	*Examinateur*
M. Francis LUCK	*Examinateur*
Mme Audrey BONDUELLE	*Examinateur*
M. Cédric BOISSIERE	*Examinateur*
Melle. Alexandra CHAUMONNOT	*Membre invité*
M. Clément SANCHEZ	*Directeur de thèse*

LEXIQUE **4**

INTRODUCTION GENERALE **5**

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **11**

I.A. Synthèses et caractérisations des catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage **13**
I.A.1. Le support du catalyseur 13
I.A.1.a. La chimie sol-gel 13
I.A.1.b. Les oxydes mésostructurés amorphes 16
I.A.2. La phase active du catalyseur 20
I.A.2.a. La chimie du molybdène et du tungstène en solution 21
I.A.2.b. Le sulfure de molybdène et de tungstène : $Mo(W)S_2$ 26
I.A.2.c. Le MoS_2 promu par Co ou Ni 28
I.A.3. Synthèse du catalyseur final 31
I.A.3.a. Imprégnation à sec 32
I.A.3.b. Co-condensation Sol-Gel 34
I.A.3.c. Sulfuration des oxydes précurseurs de $Co(Ni)Mo(W)S_2$ 35
I.B. Vers l'incorporation d'une phase métallique dans un support mésostructuré via un procédé original : la voie aérosol **37**
I.B.1. Principe de l'atomisation 37
I.B.2. Description des synthèses par voie aérosol 37
I.B.3. Propriétés du procédé aérosol 40
I.C. Conclusions et objectifs de la thèse **41**
I.D. BIBLIOGRAPHIE **43**

CHAPITRE II : SYNTHESE PAR VOIE AEROSOL DE CATALYSEURS (CO)MOP/SiO_2(-Al_2O_3) MESOSTRUCTURES **47**

II.A. Introduction **49**
II.B. Synthèse des matériaux **49**
II.B.1. Principe de synthèse 49
II.B.2. Solutions des précurseurs de la matrice 49
II.B.3. Solutions des précurseurs de la phase oxométallique 50
II.B.4. Solutions de tensioactif 52
II.B.5. Solutions d'atomisation finales et conditions opératoires d'atomisation 53
II.C. Caractérisations de la matrice des matériaux **54**
II.C.1. Choix du tensioactif 54
II.C.2. Comparaison des matériaux synthétisés avec le TSI 9306 et le Büchi B-290 58
II.C.3. Influence de la température de calcination des matériaux 61
II.C.3.a. Propriétés texturales et structurales des matériaux de référence 65
II.C.3.b. Propriétés texturales et structurales des matériaux SiKeg10%Y 67
II.C.3.c. Propriétés texturales et structurales des matériaux SiKeg20%Y 70
II.C.4. Influence de la nature de la phase oxométallique 72
II.C.4.a. Matériaux de type silice-cobalt-PMo_{12} 72
II.C.4.b. Matériaux de type silice-cobalt-P_2Mo_5 77
II.C.5. Influence de la nature de la matrice 80
II.D. Conclusions **83**
II.E. Bibliographie **86**

CHAPITRE III : CARACTERISATION DE LA PHASE OXOMETALLIQUE DES CATALYSEURS (CO)MOP/SiO_2(-Al_2O_3) **87**

III.A. Introduction **89**
III.B. Préparation des matériaux imprégnés **89**

III.C. Structure de la phase oxométallique 90
III.C.1. Spectroscopies vibrationnelles 90
III.C.1.a. Silice pure 90
III.C.1.b. Matériaux Silice-PMo_{12} (SiKeg) 91
III.C.2. Diffraction des rayons X sur poudre 105
III.C.2.a. Matériaux Silice-PMo_{12} 105
III.C.2.b. Matériaux Silice– $CoPMo_{12}$ 107
III.C.2.c. Matériaux Silice– CoP_2Mo_5 109
III.C.3. RMN du solide du noyau ^{31}P 111
III.C.3.a. Conservation des HPA 112
III.C.3.b. Effet de la maturation des catalyseurs sur la phase oxométallique 116
III.C.3.c. Etude de la partie détruite des HPA 119
III.D. Dispersion de la phase oxométallique 121
III.D.1. Cartographie MEB-EDX 121
III.D.1.a. Matériaux imprégnés 122
III.D.1.b. Matériaux synthétisés par voie aérosol 124
III.D.1.c. Matériaux après maturation 125
III.D.2. Mesure du temps de relaxation du noyau ^{31}P 127
III.E. Interactions phase oxométallique – matrice 131
III.E.1. Principe de l'expérience de relargage 131
III.E.2. Résultats 132
III.E.2.a. Matériaux imprégnés 132
III.E.2.b. Matériaux synthétisés par voie aérosol 134
III.F. Conclusions et discussion 136
III.F.1. Conclusions sur les analyses spectroscopiques 136
III.F.2. Conclusions sur la localisation de la phase oxométallique 137
III.G. Bibliographie 139

CHAPITRE IV : SULFURATION DES MATERIAUX ET PROPRIETES CATALYTIQUES 141

IV.A. Introduction 143
IV.B. Techniques expérimentales 143
IV.B.1. Sulfurations des matériaux 143
IV.B.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 145
IV.B.3. Microscopie électronique en transmission 146
IV.B.4. Tests catalytiques d'hydrogénation du toluène 146
IV.C. Sulfuration et performances catalytiques des matériaux 148
IV.C.1. Matériaux silice-PMo_{12} (SiKeg) 148
IV.C.1.a. Modélisation de la phase oxométallique 148
IV.C.1.b. Etude par XPS et MET de la phase sulfure 152
IV.C.1.c. Évaluation des performances catalytiques 157
IV.C.2. Matériaux silice-cobalt-PMo_{12} (SiCoKeg) 159
IV.C.2.a. Modélisation de la phase oxométallique 159
IV.C.2.b. Etude par XPS et MET de la phase sulfure 163
IV.C.2.c. Évaluation des performances catalytiques 169
IV.C.3. Matériaux silice et aluminosilicate-cobalt-P_2Mo_5 (SiCoSB et AlSiCoSB) 173
IV.C.3.a. Modélisation de la phase oxométallique 173
IV.C.3.b. Etude par XPS et MET de la phase sulfure 175
IV.C.3.c. Évaluation des performances catalytiques 179
IV.C.3.d. Vers une valorisation des aluminosilicates 183
IV.D. Conclusion 183

IV.E. Bibliographie 186

CHAPITRE V : PERSPECTIVES D'OPTIMISATION ET NOUVELLES SYNTHESES.....187

V.A. Introduction 189
V.B. Voies d'optimisation des catalyseurs (Co)MoP/SiO_2(-Al_2O_3) 189
V.B.1. Modification de la phase oxométallique 189
V.B.2. Modification du procédé aérosol 190
V.B.3. Modification du post traitement des matériaux 190
V.C. Travaux préliminaires sur les matériaux (Ni)WP/SiO_2-Al_2O_3 192
V.D. Bibliographie 196

ANNEXES 203

Annexe A : Schéma de fonctionnement d'une raffinerie 205
Annexe B : Schéma de fonctionnement de l'aérosol TSI 9306 206
Annexe C : Clichés MET et graphes complémentaires 207
Annexe D : détails du calcul de la dimension d'une surface 210
Annexe E : RMN ^{27}Al du matériau AlSiKeg10%C550 211
Annexe F : Article publié 212

LEXIQUE

AAIE : Auto-Assemblage Induit par Evaporation

BET : Brunauer-Emmet-Teller, méthode de calcul de la surface spécifique à partir d'isotherme d'adsorption d'azote

BJH : Barrett, Joyner et Halenda ; modèle d'exploitation des données de volumétrie d'adsorption à l'azote donnant la distribution des tailles de pores du solide analysé

CP : Cross-Polarization : expérience de RMN en polarisation croisée

DRX : Diffraction des Rayons X

EFAL : Extra-Framework ALuminium; aluminium extrait de la charpente minérale d'une zéolithe

EO : oxyde d'éthylène (EO_x = bloc hydrophile dans le copolymère à blocs P123)

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

HCK : Hydrocraquage, traitement catalytique sou pression de H_2 visant à réduire la taille de molécules lourdes

HDN : Hydrodéazotation, traitement catalytique sous pression de H_2 visant à enlever l'azote

HDM : Hydrodémétallation, traitement catalytique sous pression de H_2 visant à enlever les métaux

HDS : Hydrodésulfuration, traitement catalytique sous pression de H_2 visant à enlever le soufre

HDT : Hydrotraitement, traitement catalytique sous pression de H_2 visant à enlever les impuretés (S, N, O, métaux)

HPA : Hétéropolyacide ou hétéropolyanion

MAS : Magic Angle Spinning ; rotation à l'angle magique

MCM-41 : type de matériau mésostructuré de structure 2D Hex (synthétisé en présence de CTAB en pH basique)

MET : Microscopie Electronique en Transmission

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

PO : oxyde de propylène (PO_x = bloc hydrophobe dans le copolymère à blocs P123)

P123 : copolymère à blocs amphiphile

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SAXS : Diffraction des rayons X aux bas angles

TEOS : tétraéthoxysilane $Si(OCH_2CH_3)_4$

TPR : Réduction à température programmée

VGO : Vacuum Gas Oil, distillats issu de la distillation sous vide

Introduction générale

L'évolution du parc automobile européen est marquée par la demande en hausse des véhicules diésel. Parallèlement, l'épuisement des ressources pétrolières impose une exploitation poussée des gisements pétroliers. Afin de garantir l'approvisionnement de carburant, les raffineurs sont dans l'obligation de valoriser des pétroles bruts de plus en plus lourds et comportant de hautes teneurs en impuretés (S, N, O et métaux). D'autre part, la prise de conscience des effets néfastes des polluants sur l'environnement mène à un durcissement des spécifications des carburants, notamment sur la teneur en soufre. Ainsi, le renforcement de la législation engendre le développement de procédés catalytiques du raffinage du pétrole encore plus efficaces.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette démarche d'amélioration des catalyseurs, notamment ceux d'hydrotraitement et d'hydrocraquage. Afin de cerner l'importance et la place de ces procédés catalytiques, il est nécessaire d'avoir une vision globale du schéma de raffinage décrit ci-dessous.

Le pétrole est une roche liquide carbonée ou encore appelé huile minérale. Il est le produit de l'histoire géologique d'une région, issu de l'accumulation de matière organique mélangée avec des sédiments minéraux. Cette énergie fossile est composée d'un mélange d'hydrocarbures et d'hétéroatomes (S, N, O, ainsi que de métaux comme Ni, V). La provenance du pétrole joue un rôle sur sa composition. Selon la région dont il est issu, il peut être composé d'hydrocarbures de poids moléculaires variables et la teneur en hétéroatome peut être plus ou moins élevée. La conséquence de la grande diversité de composition du pétrole est qu'il n'est jamais utilisé brut. Un raffinage est nécessaire.

Le raffinage du pétrole est une série d'opérations qui visent à séparer, convertir ou encore améliorer la qualité des différentes coupes pétrolières, les procédés catalytiques sont au cœur de ces opérations. Chacune de ces coupes est utilisée comme base de mélange pour diverses applications. Les produits finaux doivent répondre à des spécifications et à des critères de qualité afin d'être utilisables.

Le schéma d'une raffinerie est représenté en annexe A. La première étape consiste à séparer les hydrocarbures en différentes coupes pétrolières par le biais d'une distillation atmosphérique. Le distillat atmosphérique est composé de gaz de pétrole ainsi que des coupes essence, kérosène et gazole. Les composés qui possèdent un point d'ébullition supérieur à environ 370°C ne sont pas séparés lors de cette distillation. Ils constituent le résidu atmosphérique. L'application d'une température supérieure menant à la dégradation de ces

composés, ceux-ci sont donc séparés par le biais d'une distillation sous vide. Cette deuxième séparation mène aux distillats sous vide (ou VGO, vaccum gas-oil), dont la gamme de température d'ébullition est comprise entre ~370°C et ~550°C, ainsi qu'aux résidus sous vide (T_{eb}>550°C). Ces différentes coupes sont résumées Tableau 1.

Tableau 1 : Les différentes coupes pétrolières obtenues par distillation

Séparation	Coupe pétrolières	Nombre d'atomes de carbone	Gamme de température d'ébullition (°C)
Distillation atmosphérique	Gaz de pétrole	1 à 4	<80
	Essences	5 à 10	~80 à 150
	Kérosène	9 à 14	~150 à ~250
	Gazole	13 à 25	~250 à ~370
Distillation sous vide	VGO	20 à 50	~370 à ~550
	Résidus sous vide	50 et +	~550 à +

Dans le cadre de cette étude, seules les coupes conduisant à la conception du carburant diésel seront considérées. Il s'agit des coupes gazole et VGO. Ces dernières subissent alors un hydrotraitement (HDT) qui vise à la fois à ramener les produits aux spécifications requises et à protéger les catalyseurs et les équipements. En effet, l'hydrotraitement catalytique consiste à éliminer les hétéroatomes présents dans les coupes pétrolières tels que le soufre (HDS), l'azote (HDN), l'oxygène (HDO), et les métaux (HDM), sources de corrosion ou d'empoisonnement des catalyseurs. Ce procédé intervenant sous forte pression d'hydrogène, il permet également d'augmenter le ratio H/C des composés insaturés (HYD), d'où une meilleure valorisation énergétique des coupes traitées. Les catalyseurs utilisés en HDT sont principalement des sulfures de métaux de transition du groupe VI (Mo, W), promus par des éléments du groupe VIII (Co, Ni) et supportés sur un oxyde réfractaire de grande surface spécifique, comme l'alumine γ. Il s'agit dans ce cas de catalyseurs monofonctionnels où seule la phase métallique est la phase active.

Dans le but de maximiser le rendement de la coupe gazole, les raffineurs peuvent valoriser, *via* des procédés de conversion, les coupes VGO dont la demande est en baisse. Il existe deux procédés qui visent à craquer des molécules lourdes : le Craquage Catalytique Fluide (FCC, Fluid Catalytic Cracking) et l'hydrocraquage (HCK, hydrocracking). Le premier est un procédé catalytique qui se déroule en absence de H_2. Les conditions opératoires permettent un bon rendement et une excellente qualité de la coupe essence. Le second est un procédé catalytique en présence de H_2. ce qui permet de limiter la formation de coke et permet l'obtention de distillats moyens (coupe gazole+kérosène) de très bonne qualité. Les

catalyseurs utilisés pour ces deux unités sont des catalyseurs bifonctionnels. Une phase hydrogénante/déshydrogénante est associée à un site acide apporté par le support. La phase hydro/déshydrogénante peut être un métal noble (Pd, Pt) mais est en général, des sulfures de métaux de transition du groupe VI (Mo, W), promus par des éléments du groupe VIII (Co, Ni), sont utilisés. L'acidité est apportée par le support, ce dernier pouvant être une zéolithe diluée dans un liant comme l'alumine ou encore un aluminosilicate mésoporeux amorphe, cette fois-ci utilisé pur. Les sites acides peuvent être empoisonnés par des bases azotées et les métaux nobles sont sensibles au soufre. Ainsi, un prétraitement HDT de la charge est requis.

La préparation de ce type de catalyseur est classiquement réalisée selon la méthode de l'imprégnation à sec. Lors de cette synthèse, la phase oxométallique est mise en solution puis déposée sur le support oxyde. Les précurseurs de la phase oxométallique couramment utilisés sont des entités moléculaires tels que des sels ou acides d'hétéro(iso)polyanions. Le matériau ainsi formé est sulfuré *in situ* dans le réacteur catalytique afin de former la phase active du catalyseur. La limitation de ce type de synthèse est le nombre d'étapes important qu'elle nécessite : synthèse (multi-étapes) du support, imprégnation, maturation, séchage, calcination, sulfuration. De plus, selon la teneur en métal et l'histoire thermique du matériau, des phases cristallisées, réfractaires vis-à-vis de la sulfuration, peuvent être formées. De manière générale, plus les interactions phase oxométallique/support sont faibles, plus les espèces sont libres de diffuser à la surface du solide pour former ces phases cristalline. De ce fait, le développement d'une voie de synthèse alternative, visant à limiter le nombre d'étape de préparation ainsi qu'à modifier les interactions phase oxométallique/support, est donc activement recherchée.

L'objectif de cette thèse est de synthétiser des nouveaux catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage par couplage de la chimie sol-gel et du procédé aérosol. Les travaux de thèse d'A. Coupé et S. Pega[1,2] (thèses IFPEN en collaboration avec le LCMCP achevées respectivement en 2005 et 2008) ont permis le développement de solides à porosité organisée à l'échelle des mésopores et/ou hiérarchisée dans les domaines de la micro à la macroporosité par voie aérosol. Ces matériaux de types silice et aluminosilicate possèdent les caractéristiques requises pour être utilisés comme supports de catalyseurs (grande surface spécifique, pores larges accessibles, bonne acidité pour les aluminosilicates). Sur la base de

[1] Coupé, A. *Synthèse et caractérisation de particules aluminosilicates à porosité contrôlée par atomisation : Application à la catalyse*, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, **2005**
[2] Pega, S. *Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : Application à la catalyse acide*, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, **2008**

ces travaux, le concept de la thèse est d'incorporer directement, lors de la synthèse aérosol de ces matrices oxydes, des hétéropolyanions phosphomolybdiques (HPA), précurseurs de la phase active hydro/déshygrogénante, afin de générer en une seule étape les catalyseurs attendus. La phase active finale ciblée lors de cette étude est constituée de feuillets MoS_2 promus par du cobalt incorporée dans une matrice silicique (catalyseurs monofonctionnels) ou une matrice aluminosilicique (catalyseurs bifonctionnels).

Le premier chapitre de la thèse donne des éléments bibliographiques concernant les différents composants (phase active et support) d'un catalyseur supporté de type (Co)MoS_2. Dans un deuxième temps, les propriétés structurales et texturales des matrices synthétisées sont étudiées. Le troisième chapitre expose les propriétés de la phase oxométallique incorporée, telles que la structure, la dispersion ou encore les interactions HPA-matrice. Enfin, ces catalyseurs ont été sulfurés et leurs performances catalytiques en hydrogénation du toluène ont été évaluées. En dernier lieu, une conclusion générale dresse le bilan des propriétés des nouveaux catalyseurs obtenus par voie aérosol. Quelques perspectives envisagées pour la continuité de cette étude sont également proposées.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.A. SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT ET D'HYDROCRAQUAGE 13

I.A.1. Le support du catalyseur 13
I.A.1.a. La chimie sol-gel 13
I.A.1.b. Les oxydes mésostructurés amorphes 16
I.A.2. La phase active du catalyseur 20
I.A.2.a. La chimie du molybdène et du tungstène en solution 21
I.A.2.b. Le sulfure de molybdène et de tungstène : $Mo(W)S_2$ 26
I.A.2.c. Le MoS_2 promu par Co ou Ni 28
I.A.3. Synthèse du catalyseur final 31
I.A.3.a. Imprégnation à sec 32
I.A.3.b. Co-condensation Sol-Gel 34
I.A.3.c. Sulfuration des oxydes précurseurs de $Co(Ni)Mo(W)S_2$ 35

I.B. VERS L'INCORPORATION D'UNE PHASE METALLIQUE DANS UN SUPPORT MESOSTRUCTURE VIA UN PROCEDE ORIGINAL : LA VOIE AEROSOL 37

I.B.1. Principe de l'atomisation 37
I.B.2. Description des synthèses par voie aérosol 37
I.B.3. Propriétés du procédé aérosol 40

I.C. CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DE LA THESE 41

I.D. BIBLIOGRAPHIE 43

L'objectif de la thèse est de réaliser la synthèse de catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage par couplage de la chimie douce et du procédé aérosol. Ce mode de synthèse permet, en une seule étape, l'incorporation homogène de métaux au sein d'une matrice oxyde mésostructurée. L'étude bibliographique ci-dessous s'articule en plusieurs parties. Dans un premier temps, l'accent est mis sur la chimie des différents composants des catalyseurs classiquement utilisés dans l'industrie ainsi que sur les techniques de préparation usuelles de ces derniers. Cette partie met en lumière la chimie sol-gel, qui permet par sa flexibilité d'obtenir des oxydes métalliques possédant les caractéristiques adéquates pour être utilisés comme support de catalyseur. La chimie du molybdène et du tungstène en solution, ainsi que les descriptions structurales des phases sulfurées $Mo(W)S_2$ et promue $Co(Ni)Mo(W)S_2$, sont également abordées. Enfin, les techniques de synthèse des catalyseurs supportés telles que l'imprégnation à sec et l'incorporation via une méthode sol-gel sont exposées. La deuxième partie s'attache à décrire le procédé aérosol qui a été utilisé comme mode de synthèse durant cette étude.

I.A. Synthèses et caractérisations des catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage

I.A.1. Le support du catalyseur

Le support des catalyseurs d'hydrotraitement est généralement un oxyde d'aluminium tandis que celui des catalyseurs d'hydrocraquage est un aluminosilicate. La formation de ces solides est couramment réalisée par précipitation via la voie sol-gel. La partie qui suit présente brièvement les principes de base de la chimie sol-gel. Dans un deuxième temps, un cas particulier est abordé, celui de matériaux particulièrement bien adaptés comme support de catalyse hétérogène : les solides mésoporeux organisés, appelés encore solides mésostructurés.

I.A.1.a. La chimie sol-gel

Le procédé sol-gel permet la formation de polymères inorganiques par polycondensation de précurseurs moléculaires tels que des sels métalliques ou des alcoxydes hydrolysés. Ces synthèses sont généralement réalisées en milieu aqueux, ou hydroalcoolique, à une température proche de l'ambiante ou dans des conditions hydrothermales. De par sa

facilité de mise en œuvre et de part son coût très modéré, cette méthode est couramment utilisée pour la synthèse des supports oxydes en catalyse.

La polymérisation inorganique s'articule autour de deux étapes : l'hydrolyse et la condensation de précurseurs métalliques. La structure de ces métaux en solution dépend des conditions de synthèses (pH, concentration, force ionique, *etc.*) et de l'élément chimique (charge, coordinence, rayon ionique, électronégativité[1], *etc.*). Les précurseurs utilisés lors de cette étude sont des alcoxydes d'aluminium et de silicium de formule $M(OR)_z$, où z correspond à la charge partielle du métal, ainsi que le trichlorure d'aluminium $AlCl_3$.

Cas du Silicium : le cation Si^{4+} de charge partielle z = 4 et de rayon ionique 0,41 Å présente une coordinence privilégiée N égale à 4. L'alcoxyde utilisé lors de ce travail est le tétraéthoxysilane (TEOS) $Si(OCH_2CH_3)_4$. La cinétique d'hydrolyse du TEOS est d'ordre 1 par rapport à la concentration en H^+ ou OH^-, selon le pH de synthèse. Elle est donc minimale à pH 7 en l'absence d'autre catalyseur que H^+ ou OH^- en solution.

$$Si(OCH_2CH_3)_4 + nH_2O \rightarrow Si(OCH_2CH_3)_{4-n}(OH)_n + nCH_3CH_2OH \text{ où } n \leq 4$$

Les réactions de condensation sont catalysées *via* des réactions acido-basiques et font intervenir des groupements $Si\text{-}OH_2^+$ et $Si\text{-}O^-$ respectivement en milieux acide et basique. Leurs cinétiques sont minimales à pH 2, point de charge nulle de la silice comme le montre la Figure I. 1.

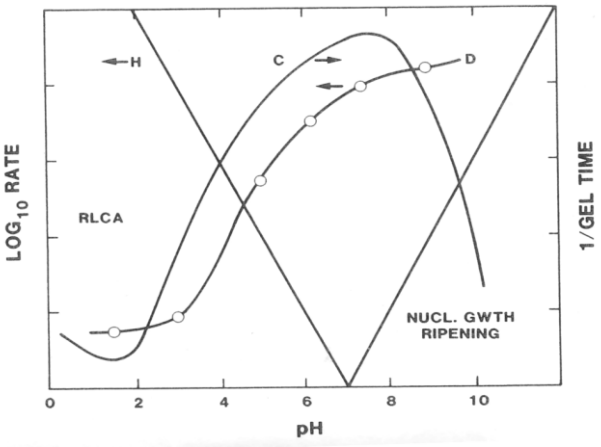


Figure I. 1 : Cinétiques de l'hydrolyse (H), de la condensation (C) et de la dissolution (D) d'un système à base de TEOS pour une valeur arbitraire du taux d'hydrolyse r, en fontion du pH[2]

En solution diluée, les réactions d'hydrolyse/condensation du TEOS conduisent à la formation d'oligomères linéaires ou cycliques, de bas poids moléculaire. Ces espèces sont notées $Si(OH)_h(OEt)_x(OSi)_n$ avec n + h + x = 4. En l'absence d'autre catalyseur que H^+ et OH^-, les oligomères formés sont plutôt linéaires et faiblement condensés en milieu très acide (0 <

pH < 2) et plutôt ramifiés en milieu moins acide (pH > 2). Les espèces formées se dissolvent lentement en milieu faiblement acide et rapidement pour un pH fortement alcalin.

Cas de l'aluminium : le cation Al^{3+} de charge partielle z = 3 et de rayon ionique r = 0,5 Å peut adopter des coordinences N égales à 4, 5 ou 6. Dans cette étude, nous travaillons avec un chlorure d'aluminium hydraté, $AlCl_3.6H_2O$ et avec un alcoxyde, le sec-butoxyde d'aluminium $Al(OC_4H_9)_3$ (SBA).

A pH < 3, l'Al^{3+} se trouve majoritairement sous forme d'un complexe hexa-aquo $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, très peu réactif vis-à-vis de la condensation, et sous forme $[Al(OH)_4]^-$ pour des pH > 10. L'hydroxylation du complexe hexa-aquo peut être initiée par alcalinisation ou par thermohydrolyse. Pour des taux d'hydroxylation h inférieurs ou égaux à 2,4 des dimères ou trimères chargés positivement ainsi que le polycation $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ peuvent être obtenus. Le solide ne se forme que pour h = 2,5 dans le domaine d'acidité correspondant à la formation du complexe de charge nulle $[Al(OH)_3(OH_2)_3]^0$. La Figure I. 2 représente la distribution des différentes espèces $[Al_x(OH)_y]^{(3x-y)+}$ formées en fonction du pH et de la concentration en Al^{3+} à partir d'un précurseur inorganique en solution aqueuse[1].

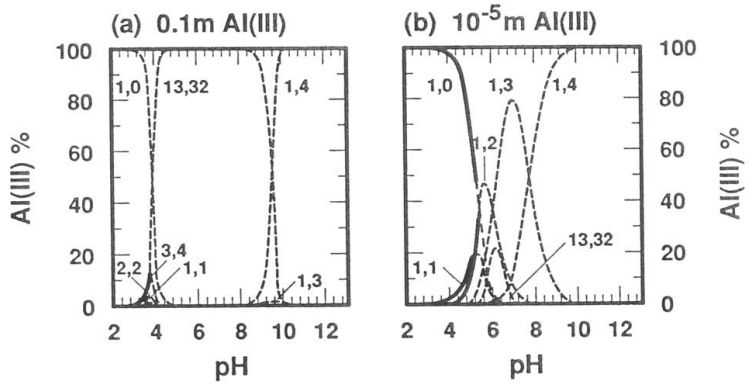


Figure I. 2 : Distribution des espèces $[Al_x(OH)_y]^{(3x-y)+}$ pour une force ionique de 1 mol/l à 25°C avec une concentration en Al(III) de (a) 0,1 mol/l et (b) 10^{-5} mol/l selon[3]

La chimie sol-gel permet la synthèse d'une grande variété de solides de nature amorphe ou cristalline comme les zéolithes par exemple. Comme la condensation sol-gel s'effectue à des températures proches de l'ambiante, il est possible d'ajouter un ensemble de molécules organiques fragiles dans le mélange réactionnel sans les endommager, créant ainsi une classe de matériaux dit « hybrides » qui allient les propriétés des mondes organiques et inorganiques. Ces molécules organiques peuvent jouer le rôle d'agents structurants et permettre la formation de matériaux mésostructurés. La description de ces matériaux fait l'objet de la partie suivante.

I.A.1.b. Les oxydes mésostructurés amorphes

Les matériaux mésostructurés possèdent la particularité d'avoir un réseau uniforme de mésopores organisés périodiquement. Leur synthèse a été reportée la première fois en 1990 par Yanagisawa *et al*[4]. En 1992, les chercheurs de Mobil Oil Corp[5] ont synthétisé des matériaux dont les pores sont structurés en nid d'abeille avec un diamètre supérieur à 2 nm, la surface spécifique du solide finale étant proche de 1000 m²/g. Ce travail a permis d'ouvrir la voie à la chimie des solides mésoporeux organisés, les SMO, qui est devenu depuis un domaine de recherche spécifique très actif.

- *Principe de synthèse*

La synthèse reportée par Beck *et al.*[5] est une synthèse hydrothermale où l'utilisation d'un agent amphiphile structurant permet la formation d'une porosité mésostructurée. Cet agent structurant est un tensioactif de type ammonium quaternaire. Ce composé forme des micelles lorsque sa concentration est supérieure à la concentration micellaire critique (cmc). Selon la concentration du tensioactif, la température et la force ionique, plusieurs phases micellaires peuvent être observées. La Figure I. 3 montre les structures supramoléculaires couramment rencontrées pour des phases de tensioactifs dans de l'eau.

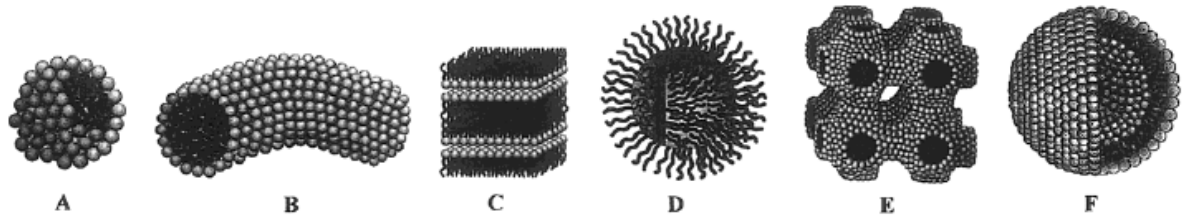


Figure I. 3 : Structures de micelles A = Sphère, B = Cylindre, C = Bicouches plane, D = Micelle inverse, E = Phase bicontinues, F = Liposomes, selon6

En solution, l'interaction entre les précurseurs métalliques et les assemblages supramoléculaires des molécules organiques est la force motrice de la formation des matériaux mésostructurés organisés. En effet, une interaction favorable permet la condensation des espèces inorganiques autour des micelles. Ainsi, plusieurs types d'interactions sont possibles selon la charge des oligomères inorganiques et la charge des micelles[7]. Par exemple, les oligomères d'oxyde de silicium sont chargés négativement à pH > 2 et positivement à pH < 2. Il y a donc des interactions favorables avec un tensioactif cationique dans le premier cas et anionique dans le second cas comme le montre le schéma S^-I^+ et S^+I^- de la Figure I. 4.

L'introduction de tensioactifs non ioniques, comme la série des Brij (de formule $CH_3(CH_2)_x$-$[EO]_y$-OH) ou des copolymères à bloc comme la série des Pluronic ($[EO]_x$-$[PO]_y$-$[EO]_x$) ont permis la synthèse, dans une large gamme de pH, de matériaux à plus larges pores, de 6 à 10 nm[8–11]. Cette fois-ci, les interactions avec les précurseurs inorganiques sont principalement établies par des liaisons hydrogène comme le montre le schéma S^0I^0 de la Figure I. 4.

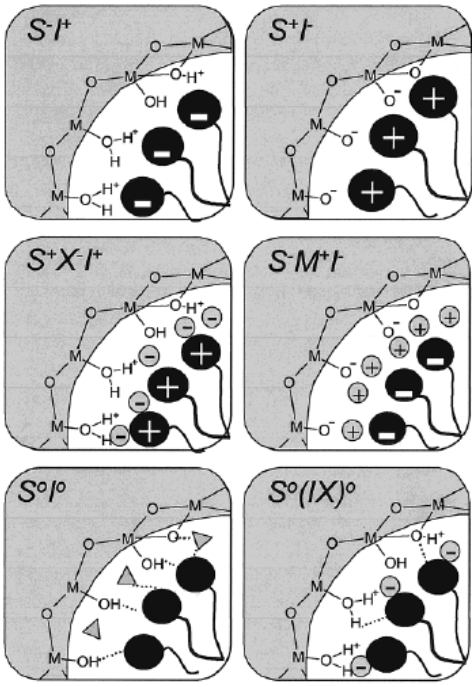


Figure I. 4 : Interactions entre l'agent structurant S, les contre ions M+ X- et les espèces inorganiques I selon12

Le mécanisme proposé à l'origine par Beck *et al.*[5] est représenté Figure I. 5. Il montre que lorsque le tensioactif possède une concentration nettement supérieure à la cmc, le mécanisme de formation du solide est effectué par réplication de la mésophase formée par le tensioactif. Ce mécanisme est appelé « True Liquid Crystal templating ». Il est représenté sur la voie n°1 du schéma. Si la concentration du tensioactif est proche de la cmc, l'auto-assemblage a tout de même lieu grâce à un mécanisme coopératif entre les phases organique et inorganique[7,13–15], c'est la voie n°2 du schéma. Une bonne interaction entre les deux composants permet une stabilisation énergétique du système. Les précurseurs en solution se concentrent localement jusqu'à un certain seuil où la mésophase se forme et se propage de proche en proche, permettant ainsi une structuration théoriquement impossible dans un système eau pure/tensioactif. La dernière étape de la synthèse de SMO est l'extraction du tensioactif qui libère la porosité. Il existe deux techniques principales d'extraction du tensioactif : par lavage ou par calcination.

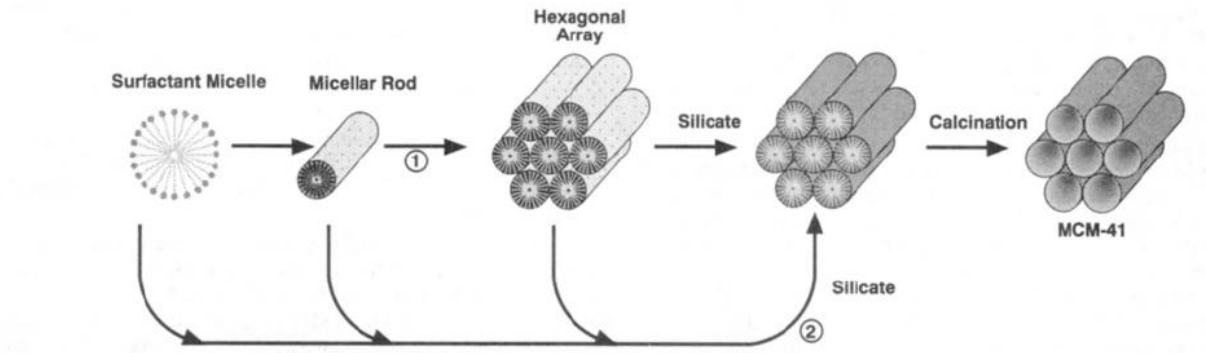


Figure I. 5 : Mécanismes proposées de formation de silice MCM-41[5]

- *Acidité des SMO*

Lorsqu'il est incorporé en coordinence 4, sa valence étant de 3, l'aluminium forme des tétraèdres $[AlO_4]^-$ chargés négativement. Cette charge excédentaire peut être compensée par un cation alcalin ou un proton. Dans ce dernier cas, c'est ce proton qui est à l'origine de l'acidité des aluminosilicates tels que les zéolithes ou les aluminosilicates mésoporeux amorphes.

La nature du site acide des zéolithes a été détaillée grâce à une étude RMN ^{1}H, ^{27}Al et ^{29}Si. Il s'agit d'un proton porté par l'oxygène en alpha d'un centre aluminique[16] comme le montre la Figure I. 6. Les zéolithes sont des matériaux micoporeux cristallins, l'angle des liaisons Si-OH-Al et les longueurs de ces liaisons sont parfaitement définies. Ainsi, cette configuration géométrique mène à la forte acidité des zéolithes.

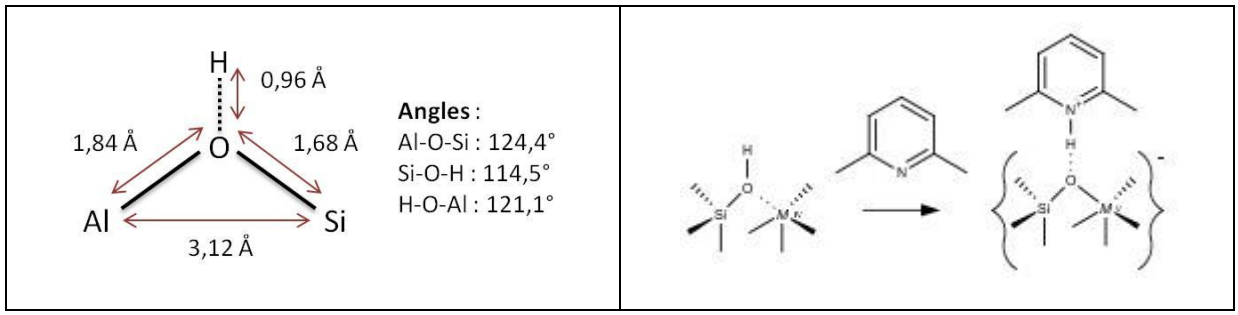


Figure I. 6 : Description structurale du site acide d'une zéolithe H-ZSM-5[16] (gauche). Schématisation d'un site acide d'un aluminosilicate mésoporeux amorphe et sa réactivité vis-à-vis de la lutidine[17] (droite)

Dans le cas des matériaux amorphes, il n'est pas possible de relier l'acidité d'un site à une configuration géométrique définie. Grâce à l'adsorption de molécules sondes basiques sur la surface d'aluminosilicates amorphes, Bonelli et al.[18] ont observé l'absence de sites acides de type zéolithiques Si-OH-Al. Cependant, ils ont observé la présence de sites d'acidité modérée Si-O-Al(OH)-O-Si. L'acidité des aluminosilicates amorphes ne semble pas due à un site unique. Par exemple, Chizallet et al.[17,19] ont simulé la surface d'un aluminosilicate amorphe via des calculs de DFT combinés à de la dynamique moléculaire. Des calculs

d'énergies d'adsorption de molécules sondes ont permis de mettre en évidence des sites acides qui sont des silanols « pseudo-pontants » comme le montre la Figure I. 6. Ainsi l'adsorption de molécules telles que la lutidine engendre la déprotonation du site acide en même temps que la formation d'une liaison Si-O-M (où M peut être soit Al ou Si). Toutefois, la nature exacte des sites acides d'un aluminosilicate amorphe est encore largement débattue.

L'adjonction d'aluminium dans la charpente d'un matériau silicique permet ainsi de fonctionnaliser ce matériau via la création de sites acides. Ces matériaux sont utilisés comme supports de catalyseur d'hydrocraquage qui nécessitent la présence d'un site acide associé à une phase hydro/déshydrogénante.

- *Caractérisation des SMO*

La majorité de ces matériaux ont des parois amorphes. Ils ne diffractent donc pas les rayons X aux grands angles. Par contre, l'organisation de leur porosité à grande échelle est visible par des techniques de diffraction aux bas angles et de microscopie électronique. La Figure I. 7 montre les diffractogrammes des phases hexagonales, cubique et lamellaire qui sont les plus courantes parmi ces matériaux.

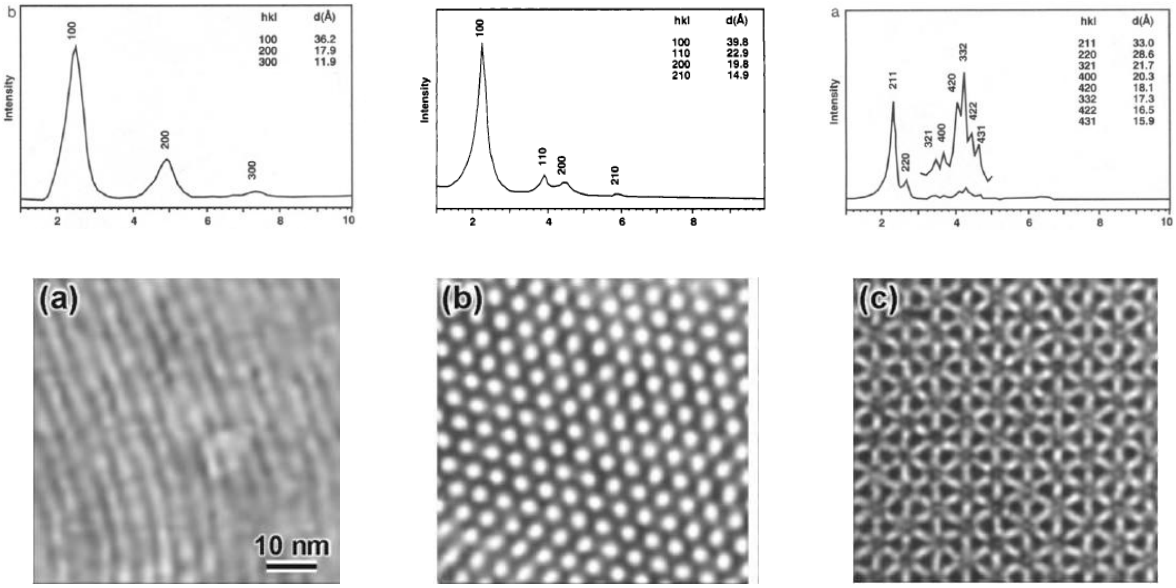


Figure I. 7 : Diffractogrammes (haut) et clichés MET (bas) des silices MCM-50 (phase lamellaire, gauche) MCM-41 (phase 2D hexagonale, milieu) et MCM-48 (phase cubique, droite)

Afin de déterminer les propriétés texturales de ces matériaux, l'adsorption d'azote est une méthode particulièrement bien adaptée qui permet par le biais de modèles mathématiques d'obtenir des informations sur la surface spécifique, les volumes micro et mésoporeux et le diamètre des mésopores constitutifs de la texture du matériau.

Les SMO possèdent des propriétés texturales très intéressantes pour la catalyse de molécules larges et encombrées, notamment grâce à leur taille de pores de 2 à 13 nm et leur surface spécifique comprise entre 150 et 1100 m^2/g. Cependant, ces matériaux montrent le plus souvent une acidité modérée et une faible résistance hydrothermale.

Conclusion : un support de catalyseur est généralement un oxyde montrant des caractéristiques structurales et texturales particulières. Les charges à traiter par les catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage possèdent des molécules de grandes tailles comme par exemple une coupe pétrolière VGO (Vaccum Gas-Oil, distillat sous vide) composée de 20 à 50 atomes de carbone. En conséquence, la surface spécifique des catalyseurs doit être maximisée afin de garantir une bonne surface d'échange avec les réactifs. De plus, l'accessibilité vers les sites actifs doit être assurée par une taille de pore suffisante pour permettre la diffusion des réactifs et des produits de catalyse. Les solides mésoporeux organisés répondent à ses conditions, de plus l'ajout d'une fonction acide par le biais d'adjonction d'aluminium permet à ces solides d'être utilisés comme supports de catalyseurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage. Le coût de ces solides mésoporeux organisés fait qu'ils ne sont pas encore utilisés industriellement en catalyse. Cependant, ils sont largement répandus dans le milieu académique comme systèmes modèles.

I.A.2. La phase active du catalyseur

La phase active des catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage est composée d'un sulfure de métal de transition, généralement le Mo ou le W. Les phases sulfurées associées à ces deux métaux étant isostructurales, l'exemple du MoS_2 est pris dans cette partie. Avant de décrire la structure et les propriétés catalytiques de cette phase, un bref aperçu de la chimie du molybdène et du tungstène sous forme cationique et sous forme de polyoxométallates (hétéropolyanions) est dressé en première partie.

I.A.2.a. La chimie du molybdène et du tungstène en solution

- *Cas du molybdène*

Le molybdène est un métal de transition de configuration électronique [Kr] $4d^5\ 5s^2$, qui n'existe pas à l'état natif. En solution alcaline, le Mo est sous forme d'ion molybdate MoO_4^{2-}. L'acidification de la solution mène à la condensation du molybdène en polyanion comme l'heptamolybdate $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ selon la réaction ci-dessous.

$$7[MoO_4]^{2-} + 8H^+ \rightarrow [Mo_7O_{24}]^{6-} + 4H_2O$$

La courbe de titrage protométrique représentée Figure I. 8 ne montre pas de point d'équivalence bien marqué. Ceci est caractéristique de la coexistence d'un grand nombre d'équilibres entre différentes espèces. A partir d'un pH inférieur à 6, l'heptamolybdate est en équilibre avec ses formes protonnées. La Figure I. 8 montre également le diagramme de prédominance construit par Baes et Mesmer[3] selon la concentration de Mo. A faible concentration de molybdène, l'heptamolybdate ne se forme pas et seules les formes protonnées de l'ion molybdate subsistent. A plus forte concentration, l'oxyde de molybdène MoO_3 précipite dès pH 2,5. Une acidification plus poussée en dessous de pH 1 mène à la formation de polycations solubles.

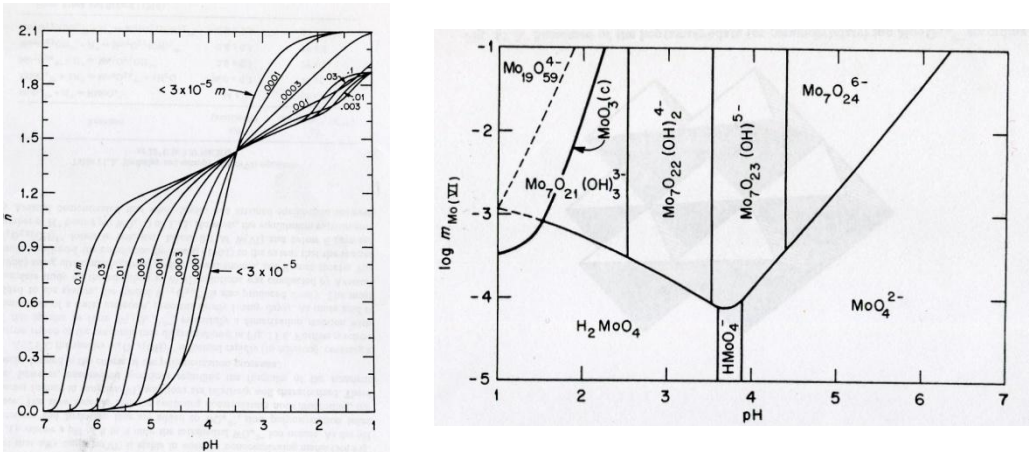


Figure I. 8 : Titrage protométrique d'une solution de MoO_4^{2-} à différentes concentrations. n représente le nombre de protons consommés par atome de Mo (gauche) Diagramme de prédominance des ions de Mo(VI) à 25°C et de force ionique I = 3M (droite)

Le diagramme de Pourbaix représenté Figure I. 9 montre qu'à pH très acide en condition non complexante, l'ion trivalent Mo^{3+} est présent en solution. Ce dernier est stable dans les milieux fortement acides et réducteurs. Cet ion a tendance à s'oxyder spontanément et former MoO_3 ou MoO_2. A des pH compris entre 0 et 2, la chimie du molybdène est

relativement complexe à cause de la coexistence d'entités à valence mixte, comme par exemple le bleu de molybdène de formule supposée Mo_3O_8 qui est insoluble dans l'eau.

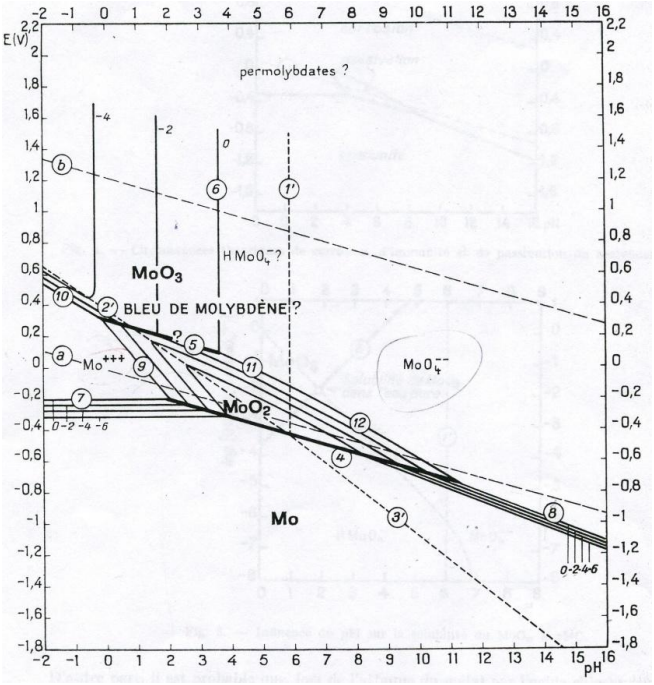


Figure I. 9 : Diagramme de Pourbaix du système Mo/Eau à 25°C

- *Cas du tungstène*

Le tungstène est un métal de transition de configuration électronique $[Xe]5d^5 6s^2$. On le trouve à l'état naturel, sous forme d'oxyde de tungstène (Fe, Mn, Mg) WO_4, dans des minéraux comme la wolframite. La chimie du tungstène en solution est grandement simplifiée par rapport à celle du molybdène notamment en raison du fait que seul le W(VI) est stable en solution (*Cf.* diagramme de Pourbaix, Figure I. 10). A pH basique, seul l'ion WO_4^{2-} est présent en solution. L'acidification de la solution mène à une lente polymérisation dont les espèces, bien caractérisées[3], sont représentées sur le diagramme de prédominance Figure I. 10

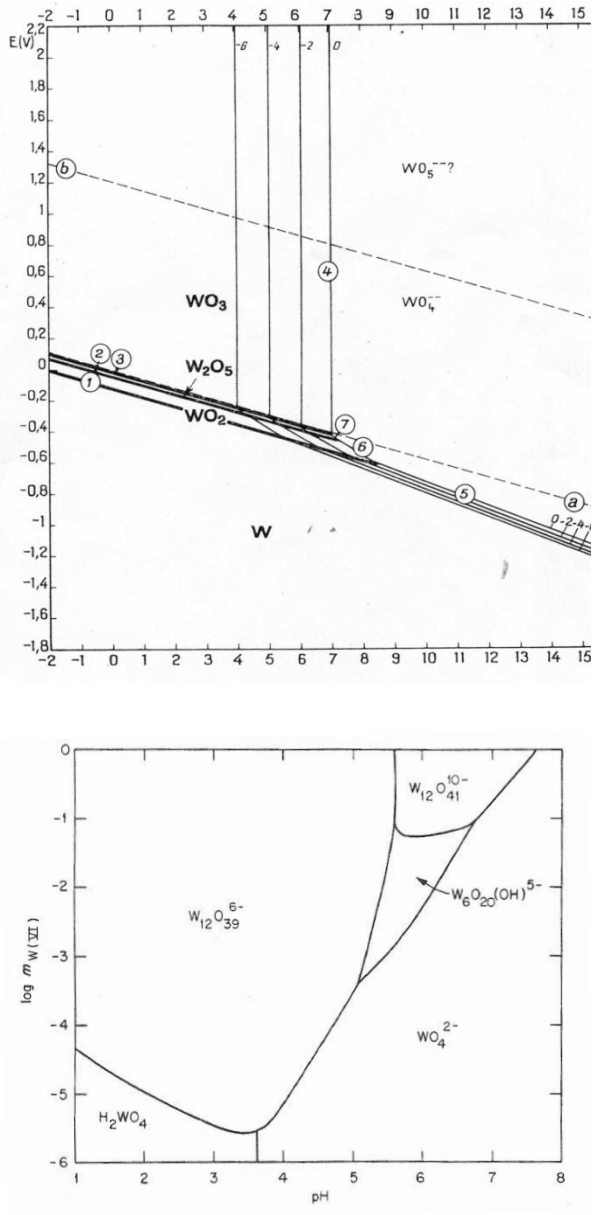


Figure I. 10 : Diagramme de Pourbaix du système W/eau à 25°C (haut) Diagramme de prédominance des ions de W(VI) à 50°C et de force ionique I = 3M.

L'introduction d'un oxoanion de coordinence 4, XO_4^{n-}, comme le phosphore ou le silicium dans une solution contenant du molybdène ou du tungstène mène à la formation d'entités moléculaires faisant partie de la famille des polyoxometallates[20] (POM) ou encore hétéropolyanions (HPA). L'assemblage du métal M autour de l'oxoanion central dépend du rapport molaire M/X, aussi plusieurs familles de HPA ont été caractérisées.

En catalyse, les HPA les plus utilisés sont ceux de types Keggin, Anderson et Strandberg. La description de la synthèse et de la structure de ces trois composés est donnée dans les paragraphes ci-dessous.

➢ *L'HPA de Keggin*

La majorité des HPA qui possèdent un hétéroatome en coordination tétraédrique a une structure dite de « Keggin » représentée Figure I. 11. Cette structure peut être décomposée en plusieurs parties : premièrement l'hétéroatome central, principalement du phosphore (mais aussi du silicium ou de l'arsenic[21]), possède une coordinence tétraédrique. Cet hétéroatome permet le maintien des octaèdres de MO_6 (où M = Mo ou W) et ne peut être substitué sans la destruction du polyanion. La deuxième partie de la structure est le cluster M_3O_{13} formé par trois atomes de molybdène reliés deux à deux par des arrêtes qui est appelé une triade. Quatre triades composent la structure du Keggin, chacune d'elles étant reliée aux trois autres par deux sommets et chaque molybdène étant relié à deux triades. L'atome central est relié aux centres des quatre triades grâce à un oxygène en pont μ_4. Il existe plusieurs isomères de cette structure α. L'isomère β est formé par la rotation de 60° d'une triade, les atomes de Mo de cette dernière n'étant plus reliés à deux triades mais à une seule. Les autres isomères, moins stables s'obtiennent par rotation de 60° des autres triades. Il existe également des anions qui possèdent la structure de Keggin mais où un, deux ou trois atomes de métal sont manquants. Ces structures lacunaires sont relativement fréquentes pour les hétéropolymolybdates ou hétéropolytungstates[21].

La réaction de l'oxyde de molybdène MoO_3 avec de l'acide phosphorique conduit à un composé de type Keggin. Les proportions des réactifs introduits sont extrêmement importantes, ici le rapport molaire P/Mo = 1/12 doit être respecté pour obtenir la structure souhaitée[22].

$$12MO_4^{2-} + HPO_4^{2-} + 23H^+ \rightarrow PM_{12}O_{40}^{3-} + 12H_2O$$

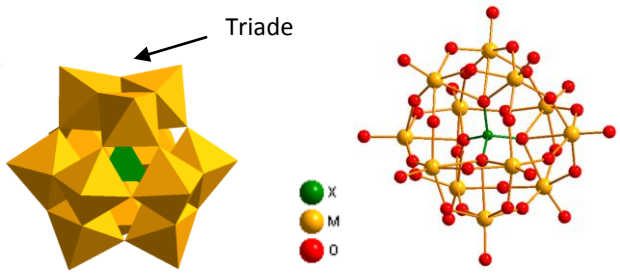


Figure I. 11 : Structure de l'HPA de Keggin, isomère α en modèle polyèdre (gauche) et modèle boule (droite)

➢ *L'HPA de Strandberg*

Le polyanion de Strandberg possède une structure distordue où cinq octaèdres de MO_6 associés par une arrête forme un anneau. Les deux hétéroatomes sous forme de tétraèdres PO_4 coiffent chaque face de cet anneau. Ces deux hétéroatomes montrent donc un oxygène de part et d'autre de l'anneau. Ils ne sont pas « encagés » au sein de l'HPA. La synthèse du Strandberg est analogue à celle du Keggin, mais cette fois-ci le ratio molaire est P/M = 2/5[23].

$$5MO_4^{2-} + 10H^+ + 2PO_4^{3-} \rightarrow [P_2M_5O_{23}]^{6-} + 5H_2O$$

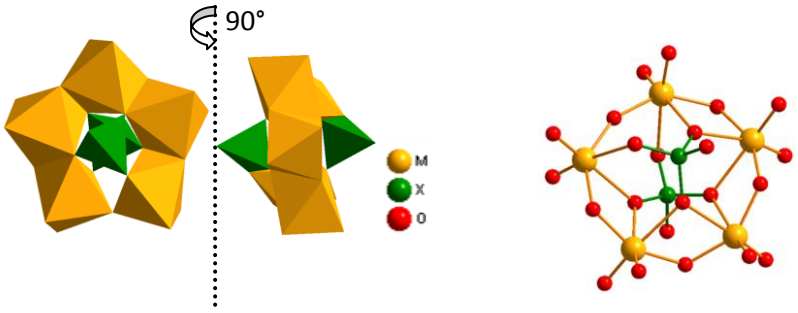


Figure I. 12 : Structure de l'HPA de Strandberg en modèle polyèdre (gauche) et modèle boule (droite)

➢ *L'HPA d'Anderson*

Cet HPA présente la particularité d'être plan. Il est composé de six octaèdres MO_6 et d'un octaèdre XO_6. Chaque octaèdre de M est relié à deux autres MO_6 par des arrêtes et à l'atome central par une arrête également. La synthèse de cet HPA est réalisée le plus souvent avec un autre atome central que le phosphore. Il peut être soit un cation trivalent comme le Co^{3+} ou l'Al^{3+} ou encore divalent comme le Ni. Pour le cas du molybdène, la synthèse consiste à porter à ébullition un mélange d'heptamolybdate $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ avec un sel de cobalt et de l'eau oxygénée[24]. Selon les conditions de synthèse, le cobalt peut, en plus d'être l'atome central (+III), être le contre-ion du sel. Il est dans ce cas dans son degré d'oxydation +II.

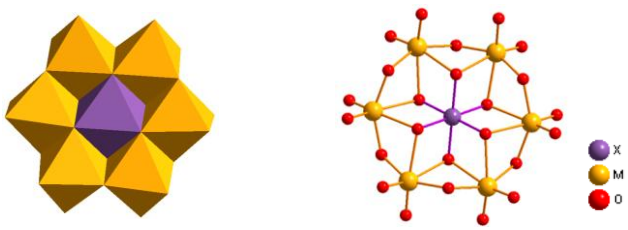


Figure I. 13 : Structure de l'HPA d'Anderson en modèle polyèdre (gauche) et modèle boule (droite)

I.A.2.b. Le sulfure de molybdène et de tungstène : $Mo(W)S_2$

Les phases sulfures de molybdène et de tungstène étant isostructurales, le cas du molybdène est pris en exemple dans la partie qui suit. Le sulfure de molybdène, MoS_2, cristallise sous forme d'un solide lamellaire dont les feuillets sont empilés selon l'axe c, perpendiculaire à ces derniers. Au sein d'un feuillet, une couche d'atomes de molybdène se situe entre deux couches d'atomes de soufre, conférant ainsi au métal un environnement de six atomes de chalcogénure disposés en symétrie trigonale prismatique. Selon l'empilement des feuillets, on observe deux polytypes stables. Le premier est représenté Figure I. 14 : il s'agit du polytype 2H dans lequel le feuillet supérieur est tourné de 60° par rapport au feuillet inférieur. Ainsi, les cations du feuillet supérieur se situent à l'aplomb d'un anion du feuillet précédent et inversement pour les anions. Cette structure appelée 2H est de symétrie hexagonale et de groupe d'espace P63/mmc, tandis que le second polytype, 3R, est de symétrie rhomboédrique et de groupe d'espace R3m. Ce dernier, représenté Figure I. 14, est composé de feuillets empilés selon la même orientation mais translatés dans la direction [210] de 1/3 de la constante du réseau. Ainsi les anions du feuillet 1 se trouvent à l'aplomb des interstices du feuillet 2 et les cations du feuillet 1 au dessus des anions du feuillet 2.

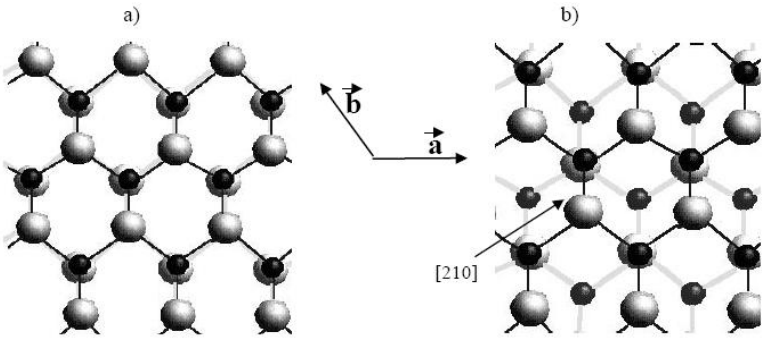


Figure I. 14 : Projections selon [001] des plans basaux des polytypes 2H (gauche) et 3R (droite)

Dans un feuillet, les chalcogénures et les métaux sont liés de manière covalente tandis que la nature des interactions inter-feuillets est de type van der Waals. La distance entre deux feuillets est pour les deux polytypes d'une valeur de 0,615 nm. Les constantes de réseau correspondent aux distances atomiques X-X et sont égales à a = b = 0,315 nm[25].

Par définition, les plans basaux sont les plans perpendiculaires à l'axe c et sont appelés plans (001). Comme le montre la Figure I. 15, ces derniers exhibent une couche saturée en atomes de soufre fortement liée aux atomes de Mo et ces plans sont inertes chimiquement. Cela confère au sulfure de molybdène des propriétés exceptionnelles de lubrification, ce qui

les rend intéressant pour le domaine de la tribologie. Cependant, ces plans sont inertes vis-à-vis de la catalyse. Il est admis que les réactions catalytiques se produisent sur les lacunes de soufre situées sur les bords des feuillets de MoS_2. Ces derniers sont représentés par deux plans cristallographiques (-1010) et (10-10). Les atomes de soufre sont fortement liés au sein d'un plan basal, la création d'une lacune est donc un processus de haute énergie. Ainsi, la formation d'une lacune peut avoir lieu seulement sur les bords des plans basaux où la coordinance du soufre est insatisfaite[17-20]. Il existe de même différents types de lacunes selon le plan cristallographique exposé : les lacunes terminales qui exhibent un seul cation et les lacunes pontées qui dévoilent deux cations. Un exemple est donné Figure I. 15 pour le MoS_2.

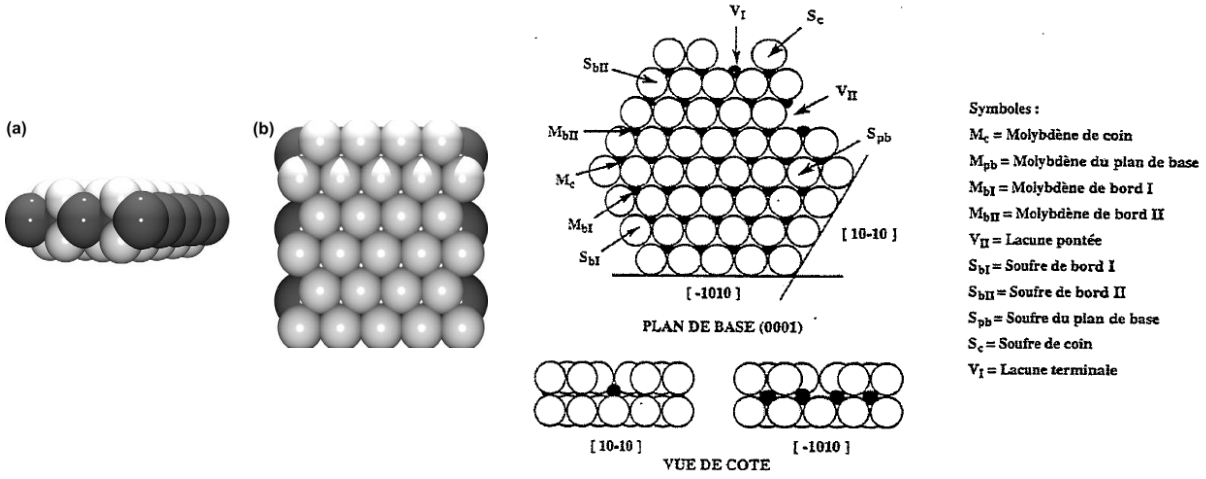


Figure I. 15 : Représentation d'un feuillet de MoS_2 (gauche) Enumération des différents sites de surface du MoS_2 (droite) selon[26]

Un modèle géométrique d'un feuillet unique de MoS_2 a été développé par Kasztelan *et al.*[26] où les auteurs font le dénombrement des différentes positions occupées par les atomes de Mo. Lorsque la taille de ce feuillet augmente, le ratio entre les différents types d'atomes de Mo est modifié. La similitude entre les courbes reportant la variation de l'activité catalytique* en fonction de la teneur en molybdène et les courbes indiquant la variation du nombre de Mo sur les bords du feuillet en fonction de la teneur en Mo totale a été mis en évidence. Ces résultats ont montré l'importance des sites « de bord » pour un feuillet de MoS_2.

Un modèle proposé par Daage et Chianelli[27] décrit les différences de sites catalytiques lorsque l'on considère cette fois-ci un empilement de feuillets. Le modèle « rim-edge » distingue deux types de bord de feuillets : ceux qui se situent sur le dessus et le dessous des cristallites (rim) et ceux qui se trouvent en « sandwich » entre ces derniers (edge). Une

* En HDS du thiophène et HYD du propène

représentation schématique est donnée Figure I. 16. Selon ce modèle, les sites de bords ("edge") sont actifs en hydrogénation comme en hydrodésulfuration alors que les sites "rim" du plan ne sont actifs qu'en hydrogénation. Ainsi, lorsque le degré d'empilement augmente, la sélectivité vis-à-vis de la voie HDS augmente.

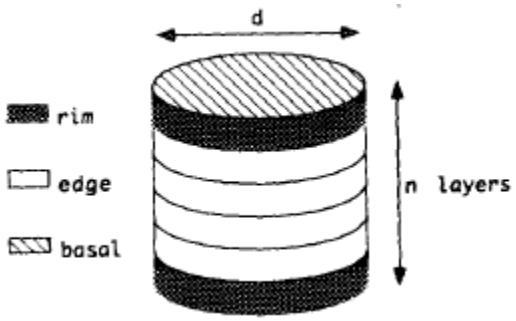


Figure I. 16 : Représentation schématique des différents types de bord de feuillet d'une cristallite de MoS_2[27]

Ces différentes études montrent l'importance de la morphologie des cristallites de MoS_2 vis-à-vis de l'activité du catalyseur. A partir d'une certaine teneur en Mo, dépendante de la surface spécifique du support, l'activité n'augmente plus. Une méthode pour promouvoir l'activité du catalyseur consiste à ajouter un cation divalent comme le Ni(II) ou le Co(II).

I.A.2.c. Le MoS_2 promu par Co ou Ni

Bien que le gain d'activité obtenu par ajout de Co/Ni soit admis par tous, le mécanisme permettant d'expliquer cette amélioration est encore débattu. Il semble que la nature de la phase formée par le MoS_2 et le promoteur joue un rôle prépondérant en catalyse. Topsoe *et al*[28,29] ont développé une technique de spectroscopie d'émission Mössbauer in situ (MES) afin d'identifier les différentes phases du cobalt, par le biais de l'émission radioactive du ^{57}Co. Les auteurs ont pu montrer que selon la concentration de cobalt, plusieurs phases sont en présence. La Figure I. 17 montre ces trois phases. La première phase est du cobalt incorporé dans le support alumine Co : Al_2O_3. La seconde est une phase de sulfure de cobalt Co_9S_8.

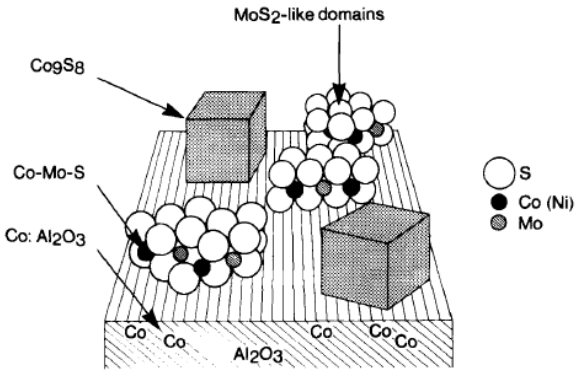


Figure I. 17 : Représentation schématique des différentes phases du cobalt présentent sur un catalyseur à base d'alumine

La dernière phase en présence appelée CoMoS est une phase de type MoS_2 pour laquelle le cobalt est situé sur les bords des feuillets. La Figure I. 18 montre la localisation du Co sur les bords d'un feuillet de MoS_2.

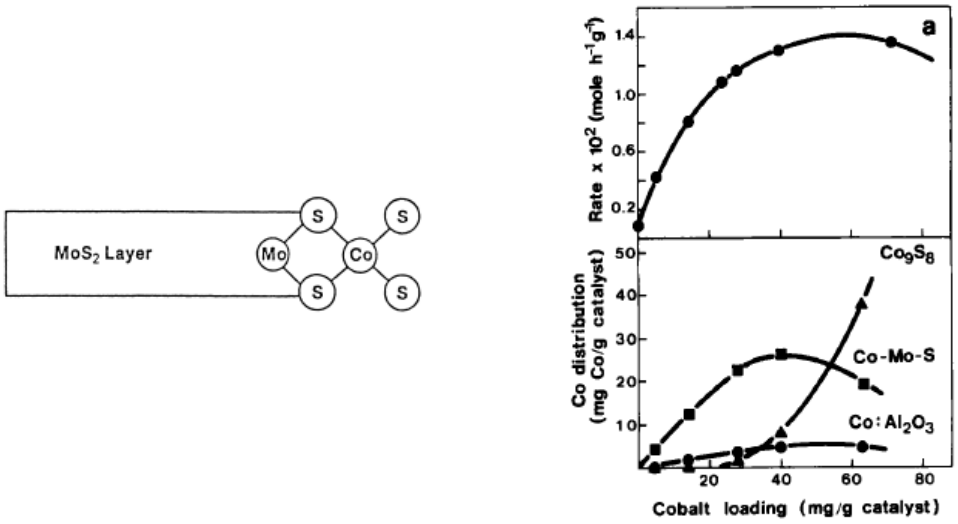


Figure I. 18 : Localisation du Co dans une phase CoMoS[30] (gauche). Taux de conversion du thiophène (droite, haut) et fraction des différentes phases du Co en fonction de la charge de cobalt (droite, bas)[31]

La proximité et les configurations électroniques des métaux permettent des transferts d'électrons. Harris et Chianelli[32,33] ont montré que des facteurs électroniques tels que le taux d'occupation de la HOMO du Mo et le degré de covalence de la liaison Mo-S sont corrélables à l'activité d'HDS du MoS_2. Ainsi, plus la densité électronique sur le Mo est importante plus l'activité HDS est grande. Ils ont également montré que seuls le Co et le Ni ont des niveaux d'énergie électronique capables de réduire le molybdène. C'est donc grâce à un transfert électronique du Co vers le Mo que les auteurs expliquent l'effet de promotion du Co et Ni.

Une autre interprétation a été proposée par Toulhoat *et al.*[34]. Par le biais de calculs théoriques, les auteurs ont exprimé la relation existant entre l'énergie de liaison métal-soufre

et l'activité HDS. Il en résulte une courbe de type volcan qui est représenté Figure I. 19. La phase sulfurée de Co se trouve du côté des faibles énergies de liaison M-S tandis que le MoS_2 se trouve du côté des hautes énergies de liaisons. Comme la phase mixte CoMoS représentée Figure I. 18 possède des liaisons Co-S et Mo-S, les auteurs ont postulé que l'activité résultante doit correspondre à la moyenne des deux énergies de liaisons. Ainsi, l'énergie de liaison moyennée des phases promues CoMoS, NiMoS ou NiWS se situe au sommet de la courbe en volcan, ce qui est en accord avec l'expérience et permet de valider cette hypothèse.

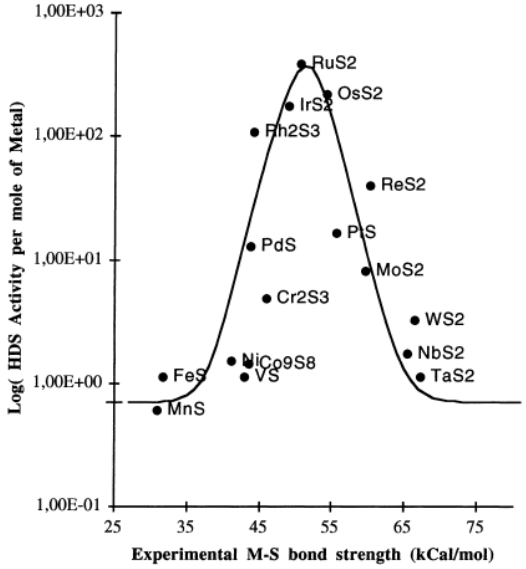


Figure I. 19 : Valeurs expérimentales de l'activité HDS du DBT de sulfure de métaux en fonction de l'énergie de la liaison M-S

Les méthodes de préparation influencent également l'activité catalytique en fonction de la teneur en cobalt. De manière générale, la fraction de la phase Co : Al_2O_3 reste à peu près constante. Par contre, à forte teneur en Co, la fraction de phase CoMoS n'augmente pas, au profit de la phase Co_9S_8. La comparaison entre les fractions des différentes phases et le taux de conversion du thiophène (Figure I. 18) indiquent que les phases Co_9S_8 et Co : Al_2O_3 sont catalytiquement peu actives comparées à la phase CoMoS[31]. Wivel *et al*[29] ont mis en évidence une corrélation linéaire entre la quantité de Co présent dans la forme Co-Mo-S et l'activité d'HDS du thiophène du catalyseur.

Bien que le modèle CoMoS soit largement admis et expérimentalement validé, il est tout de même important de préciser que ce type de catalyseur possède non pas une structure précise mais plusieurs dont la fraction évolue avec le temps de vie du catalyseur[35]. Par exemple les traitements thermiques de décokage du catalyseur peuvent mener à un frittage du MoS_2, ce qui a pour effet de mener à la ségrégation du Co en une phase sulfurée Co_9S_8[36]. Il en

va de même des paramètres de sulfuration (durée, température, etc.) qui peuvent mener à des phases différentes[37,38].

Les interactions entre la phase active et le support, sous la forme de liaisons Mo-O-Al(Si), sont également à prendre en compte. La face de contact entre le MoS_2 et le support est un facteur important. Si des petits feuillets de MoS_2 sont orientés perpendiculairement à la surface, les atomes de Co liés aux Mo en contact avec le support peuvent être électroniquement affectés. Tandis que si les feuillets sont orientés parallèlement à la surface, tous les atomes de Co peuvent être affectés car chaque atome de Mo est lié à la surface[39].

Conclusion : la phase active du catalyseur est la forme sulfurée du molybdène ou du tungstène, $Mo(W)S_2$ qui cristallise sous forme de feuillets maintenus en empilement par des forces de van der Waals. Les sites actifs associés à cette phase sont situés sur les bords des feuillets car ils exhibent le plus de lacune de soufre. Ces dernières permettent de rendre accessible un centre métallique hautement réactif du fait de sa ou ses valence(s) pendante(s). La promotion par un cation divalent, comme le Co ou le Ni, permet une amélioration notable de l'activité catalytique. La phase responsable de cette amélioration a été décrite comme étant un feuillet de $Mo(W)S_2$ « décorée » sur ses bords par des atomes de promoteur Co ou Ni. Bien que la phase « CoMoS » ait été décrite structuralement et électroniquement, il reste encore des questions en suspens quant à l'identification du site catalytique du $Mo(W)S_2$ promu.

I.A.3. Synthèse du catalyseur final

La préparation du catalyseur vise à disperser sur un support les précurseurs de la phase active (Co, Ni, Mo,W) sous leur forme oxydée. La sulfuration de ces oxydes déposés est réalisée dans une deuxième étape. La méthode la plus répandue au niveau industriel celle de l'imprégnation à sec. A l'échelle du laboratoire, il existe d'autres méthodes de synthèse. Une d'entre elle permet l'incorporation des précurseurs de la phase active au sein d'une matrice oxyde. Il s'agit de la co-condensation des précurseurs métalliques, cette méthode est décrite dans cette partie.

Les quantités de précurseurs de phase active introduites sont importantes car selon le type de préparation, différentes phases peuvent se former sur la surface du support. Certaines de ces phases comme $Al_2(MoO_4)_3$, obtenue par frittage du Mo dans la matrice oxyde à des températures de calcination supérieure à 500°C[40], sont néfastes car le Mo n'est plus libre de diffuser pour former MoS_2 lors de la sulfuration. Pour la même raison, la formation de

$Co(Ni)MoO_4$ ou des spinelles $Co(Ni)Al_2O_4$ n'est pas désirée[30]. Les concentrations du Mo et en promoteur ont donc une importance sur la catalyse. A partir d'une teneur dépendante de la surface spécifique du support, le métal n'est plus dispersé car il sature la surface du catalyseur. Ce dernier peut cristalliser ensuite en MoO_3 ou WO_3 massique qui est lui aussi néfaste pour la sulfuration. Pour le promoteur, il existe également une charge optimale car à partir d'un rapport molaire Co(Ni)/(Co(Ni + Mo) de 0,3 les phases catalytiquement inactives, précédemment décrites, apparaissent.[30].

I.A.3.a. Imprégnation à sec

La technique employée classiquement pour la préparation de catalyseurs de type $Co(Ni)Mo(W)S_2$ supportés est de mettre en contact un support préalablement formé avec une solution contenant les précurseurs moléculaires de la phase active. La méthode d'imprégnation à sec est la plus répandue dans l'industrie car elle permet de contrôler précisément les quantités de précurseurs introduites. Cette méthode permet également d'éviter l'utilisation d'un grand volume d'eau à sécher/évacuer par la suite. La procédure consiste à mélanger avec le support solide un volume de solution correspondant au volume poreux de l'oxyde. Le support imprégné est ensuite séché et calciné afin d'éliminer l'eau et les ions présents en solution (NH_4^+, NO_3^-, etc.). Une fois la calcination achevée, une phase oxydée est obtenue $CoO(NiO)$-$MoO_3(WO_3)$-$Al_2O_3(SiO_2)$.

Dans le cas de solutions ne contenant que du molybdène (sans phosphore), les espèces molybdéniques majoritaires en solution sont soit le monomère MoO_4^{2-} ou l'heptamère $Mo_7O_{24}^{6-}$ selon le pH de la solution (*Cf.* I.A.2.a). En solution, les groupements hydroxyles du support oxyde sont susceptibles de réagir *via* des réactions acido-basiques. Ainsi, à un certain pH, la surface de l'oxyde est globalement neutre, c'est le point isoélectrique (IEP). Lorsque le pH de la solution d'imprégnation est inférieur à l'IEP, la surface est chargée positivement. Lorsque le pH de la solution d'imprégnation est supérieur à l'IEP, la surface est chargée négativement. Pour l'alumine, l'IEP est autour 8 tandis qu'il est de 2 pour la silice, celui des aluminosilicates dépend de différents facteurs tels que le ratio molaire Si/Al[41]. Ainsi, selon le support, le pH de la solution d'imprégnation doit être ajusté si l'on souhaite maximiser les interactions entre les précurseurs de la phase active et le support[42] et disperser au mieux les précurseurs. Grâce à des études réalisées par spectroscopie Raman[43], il a été montré que l'adsorption de molybdène sur de l'alumine se fait via des espèces polycondensées sur une large gamme de concentration de Mo. Passé une concentration menant à la valeur de 3,7

atomes de Mo par nm², qui correspond à la valeur limite de la monocouche de Mo sur leur support d'alumine, les auteurs ont observé, après calcination, la présence de phase MoO_3 cristallisée qui n'est pas un bon précurseur de MoS_2. Grâce à cette méthode d'imprégnation à sec, la quantité de Mo déposée à la surface en monocouche d'espèces molybdates est de 28% en masse de Mo au maximum, ce qui correspond à la limite au-delà de laquelle MoO_3 peut être détecté en DRX ou en spectroscopie Raman[30].

La co-imprégnation du promoteur avec le molybdène a également été étudiée. Knözinger *et al*[44,45] ont montré que le Ni^{2+} se dépose partiellement sur les espèces de Mo déjà adsorbées tandis que le reste du nickel se situe dans la matrice d'alumine. Cette quantité de Ni située dans la matrice augmente lors de la calcination[40]. L'adsorption du promoteur sur la phase de molybdate permet d'éviter la formation de phases comme les spinelles $Co(Ni)Al_2O_4$ ou encore $Co(Ni)MoO_4$ indésirables pour la catalyse.

Le phosphore est un additif courant dans la préparation de catalyseur, ce dernier interagissant fortement avec l'alumine en formant des phases de type $AlPO_4$[46,47] qui recouvrent la surface du support. Cela mène à une interaction plus faible entre le molybdène et le support, facilitant sa diffusion lors de la formation du MoS_2.

En plus d'augmenter la solubilité du précurseur des espèces métalliques, l'introduction d'HPA permet d'obtenir dans la même entité une source de molybdène (ou de tungstène), de phosphore et de cobalt (en contre-ion ou dans la structure du polyanion). Selon van Veen[47], l'interaction des HPA avec les hydroxyles basiques de l'alumine mène à leur décomposition. Cependant, la proximité spatiale du Mo et du Co provenant de la même molécule peut permettre de maximiser la formation de la phase active CoMoS. Ainsi, une recherche active est effectuée sur la synthèse de catalyseurs à partir de solutions d'HPA[22]. Cabello *et al.*[48] ont synthétisé un catalyseur à base d'HPA d'Anderson $(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6].7H_2O$, sa structure plane permettant un bon contact avec le support. Les tests catalytiques d'HDS du thiophène ont montré une activité comparable aux catalyseurs synthétisés de manière conventionnelle mais avec un ratio molaire Co/Co+Mo supérieur. Cela est significatif d'une consommation de Co par l'alumine moins importante dans ce cas. En effet, l'inclusion du Co dans la structure de l'HPA permet d'éviter le frittage du Co dans l'alumine pour former l'aluminate correspondant. L'importance de la proximité du cobalt et du molybdène a également été montrée par Martin *et al.*[49] en synthétisant un HPA possédant un ratio molaire Co/Co+Mo plus important où le Co est présent dans l'HPA et également en tant que contre-ion. L'intérêt de ce changement de contre-ion est double. Le premier est d'augmenter la quantité de Co au

sein d'une même molécule. Le deuxième intérêt est d'éviter la formation d'un HPA d'Anderson qui se forme en présence d'ion ammonium : $[AlMo_6H_6O_{24}](NH_4)_6$. Mis en évidence par Carrier et al.[50], cet HPA est précurseur d'une phase $Al_2(MoO_4)_3$ et de cristallites de MoO_3, réfractaires à la sulfuration[51,52].

L'imprégnation à sec de précurseurs de Co(Ni)Mo(W)S_2, sous forme de sels ou d'HPA, est une pratique répandue mais montre ces limites par son nombre conséquent d'étapes. Selon les paramètres de synthèses des phases réfractaires à la sulfuration peuvent être formées. De plus, la solubilité des précurseurs métalliques limite la quantité déposable sur le support, le volume de la solution étant limité au volume poreux du support. Une alternative pour pouvoir contourner ces désavantages est la synthèse directe du support en présence des précurseurs de la phase active.

I.A.3.b. Co-condensation Sol-Gel

Afin d'éliminer l'étape d'imprégnation qui implique des étapes de murissement, de séchage voire de calcination, il est possible de synthétiser des catalyseurs contenant une phase métallique par une méthode dérivée du procédé sol-gel[53,54]. Ce procédé consiste à mélanger la phase métallique lors de la synthèse du support. La condensation des précurseurs du support s'effectue autour de cette phase. Dans ce cas, celle-ci est incorporée dans la matrice et non pas déposée. L'ajout d'un tensioactif à la solution permet la formation d'oxydes mésoporeux organisés, de grande surface spécifique, ayant un volume poreux important. Ainsi, l'incorporation de métal dans les murs de la matrice permet d'atteindre des teneurs en métal supérieures à celles obtenues par imprégnation à sec[54]. De plus, l'incorporation des espèces métalliques dans les murs conduit à des interactions métal/support qui préviennent les phénomènes de relargage de l'HPA dans des solvants polaires[55].

La co-condensation d'un précurseur de silice avec un HPA a été étudiée[56–61]. Ces études montrent que ce procédé permet de conserver les HPA dispersés et intacts dans la matrice de silice. Li *et al.*[62] ont montré qu'un HPA de type PW_{12} garde son intégrité dans un réseau de silice jusqu'à une teneur de 50% en masse de polyanion. La synthèse a été effectuée en milieu acide à pH < 2. Ainsi, les oligomères de silice, chargés positivement, ont une interaction favorable avec le polyanion. La condensation du réseau joue un rôle quant aux interactions électrostatiques entre la matrice et l'HPA. En effet, les synthèses à température ambiante montrent une faible condensation du réseau et donc une faible interaction en raison

d'un confinement moins important de l'HPA. A l'inverse, les synthèses hydrothermales permettent une interaction électrostatique silice-polyanion forte. Grâce à l'utilisation d'un HPA possédant la structure d'un Keggin lacunaire au silicium, Zhang *et al.*[63] ont synthétisé un matériau présentant une liaison HPA-silice de nature covalente.

Dans ce type de synthèse, l'HPA est dispersé de manière aléatoire dans la matrice, il peut se situer aussi bien sur la surface d'un pore qu'à l'intérieur d'un mur. Dufaud *et al.*[57] ont montré qu'il était possible de « forcer » la localisation de l'HPA en ajoutant un tensioactif cationique. Ainsi, l'interaction entre le polyanion et le tensioactif cationique mène à la répartition des HPA autour des micelles et donc à la surface des pores dans le matériau final. Les auteurs ont également montré qu'une partie des HPA est détruite lors de la calcination visant à libérer la porosité du matériau, mais que leur régénération est possible par un lavage au méthanol.

I.A.3.c. Sulfuration des oxydes précurseurs de Co(Ni)Mo(W)S_2

Cette dernière étape de la formation du catalyseur est effectuée industriellement *in situ* dans l'unité de procédé en présence d' H_2S à des températures comprises entre 300 et 500°C[30]. La bonne dispersion du Mo est cruciale pour cette étape car les espèces massives comme MoO_3 (WO_3) ou MoO_2 sont peu réactives à la sulfuration. Le mécanisme de sulfuration est complexe à l'échelle moléculaire. Une étude par spectroscopie Raman a montré que ce dernier dépend du taux d'hydratation des précurseurs[64]. La Figure I. 20 montre le schéma de sulfuration d'espèces plus ou moins hydratées. Il apparaît que les intermédiaires de réaction sont des oxysulfures.

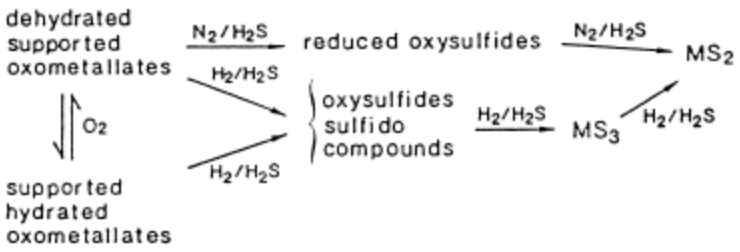


Figure I. 20 : Schéma de sulfuration des oxydes précurseurs de MoS_2 selon[64]

En plus de la formation de la phase Co(Ni)Mo(W)S_2, d'autres phases sont également identifiées comme Co_9S_8, CoS_2 ou Co_3S_4 ainsi que les phases au Ni correspondantes[37].

Conclusion : la synthèse d'un catalyseur d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage peut être réduite en deux grandes étapes : la dispersion des espèces oxométalliques précurseurs de la phase active sur un support et la sulfuration de ces oxydes. La première étape peut être effectuée soit par imprégnation du support soit par co-condensation des précurseurs de la matrice et du Co(Ni)MoS_2. La limitation de cette étape est la formation de nombreuses espèces peu ou non réactives à la sulfuration comme les spinelles Co(Ni)Al_2O_4, le Co(Ni)MoO_4, le $Al_2(MoO_4)_3$, le MoO_3 ou encore le polyanion $[AlMo_6H_6O_{24}](NH_4)_6$. Les paramètres tels que la teneur en métal du catalyseur, la température de synthèse ou encore le type de précurseur doivent être optimisés afin de limiter la formation de ces phases. La sulfuration est quant à elle sensible à l'état de dispersion des précurseurs de la phase active. En effet, les oxydes massifs sont sulfurés uniquement en surface.

L'imprégnation à sec et la co-condensation des précurseurs de la matrice et de la phase active sont des procédés nécessitant un nombre important d'étapes. Une voie de synthèse est particulièrement attrayante pour garantir un nombre d'étapes limité lors de la dispersion des précurseurs de Co(Ni)Mo(W)S_2. Il s'agit du procédé aérosol qui sera celui utilisé lors de cette étude. La partie suivante décrit le mode de fonctionnement et les propriétés de cette méthode.

I.B. Vers l'incorporation d'une phase métallique dans un support mésostructuré via un procédé original : la voie aérosol

Le frein majeur de l'utilisation des solides mésoporeux organisés en industrie est lié à leur coût de fabrication. Le prix des matières premières, le traitement des effluents et l'énergie dépensée en chauffage sont responsables de ce surcoût. Le procédé aérosol permet de supprimer certaines de ces étapes. Il offre donc une alternative intéressante, en termes de coût et de qualité du matériau par rapport aux synthèses classiques par précipitation.

I.B.1. Principe de l'atomisation

Un aérosol est un ensemble de particules solides (fumées) ou liquides (brouillard) en suspension dans un milieu gazeux. Dans le cadre de la synthèse de matériaux, un aérosol est un ensemble de gouttelettes d'une solution des précurseurs du matériau qui est transporté par un gaz vecteur. L'aérosol est ensuite amené dans une zone chaude où le(s) solvant(s) s'évapore(nt) permettant ainsi la condensation des espèces non volatiles.

Dans le cas des solides mésostructurés, le mécanisme d'auto-assemblage est induit par l'évaporation du solvant qui permet la concentration et ainsi l'organisation des tensioactifs et la condensation des espèces inorganiques autour des entités supramoléculaires formées[54,55].

I.B.2. Description des synthèses par voie aérosol

Le procédé aérosol permet de limiter le nombre d'étapes de synthèse et de produire en continu et en grande quantité. Ce procédé est notamment utilisé pour la production de lait en poudre ou de café soluble. A l'inverse des synthèses par précipitation où la thermodynamique régit les domaines de solubilité des composants, toutes les espèces non volatiles présentes en solution sont présentes dans le matériau final. Ce procédé permet également de s'affranchir des étapes coûteuses de lavage et séchage des solides obtenus lors des synthèses par précipitation/imprégnation. Pour ces raisons, le procédé aérosol est particulièrement intéressant en milieu industriel.

La Figure I. 21 décrit le montage de l'atomiseur Büchi B290 qui est utilisé lors de cette étude, les quatre étapes du procédé étant :

1) le pompage de la solution qui se fait via une pompe péristaltique. En conséquence, la solution doit être fluide et homogène pour pouvoir être atomisable. Une fois cette condition remplie, il est possible de choisir la stœchiométrie finale des matériaux synthétisés,

2) la génération de l'aérosol qui est réalisée via une buse dans laquelle sont mélangés la solution et un gaz vecteur. La réduction de diamètre à la sortie de la buse combinée au flux de gaz vecteur permet la formation de gouttelettes portées par le gaz. Le gaz vecteur utilisé peut être choisi pour créer n'importe quelle atmosphère : inerte, sèche, réductrice, acide, *etc*,

3) le séchage de l'aérosol qui induit la structuration des matériaux par un mécanisme d'auto assemblage. L'évaporation du solvant mène à une concentration progressive de la solution. A partir d'une certaine concentration, la concentration micellaire critique (cmc) du tensioactif est atteinte. La formation de micelles s'accompagne de la condensation des espèces inorganiques autour de ces dernières.

La vitesse d'évaporation du solvant est donc un paramètre clé pour la détermination des propriétés structurales et texturales du matériau. La vitesse d'évaporation dépend de la différence entre (P_0-Ps) où Ps est la pression partielle de vapeur à la surface de la goutte et P_0 la pression de vapeur saturante. La pression de vapeur saturante dépend de manière exponentielle de la température selon la relation de Clausius Clapeyron[*]. La pression à la surface de la goutte dépend de son rayon selon la loi de Kelvin[**] : plus elle est petite plus la pression est grande. La vitesse d'évaporation dépend donc de la température du gaz vecteur, mais plusieurs phénomènes entrent en compétition. En effet, le rayon de la goutte et la concentration du soluté varient dans le temps. Ainsi, à l'équilibre P_0 = Ps l'évaporation s'arrête,

4) la collecte des particules qui se fait via un vortex qui permet le tri des particules selon leurs tailles. Ainsi, les particules les plus légères, de diamètre inférieur à 200 nm dans notre cas, sont évacuées vers un filtre d'air. Les particules les plus lourdes (200 nm – 10 µm) sont récupérées dans le collecteur.

[*] $dP/dT = L/(T*\Delta V)$ où L est la chaleur latente et ΔV la variation de volume au cours du changement de phase
[**] $\ln(P/P0) = -(2\gamma V\cos\theta)/(r_k RT)$ où γ est la tension de surface du liquide, r_k le rayon de Kelvin

Figure I. 21 : Principe de fonctionnement de l'atomiseur Büchi B290 et mécanisme de structuration des matériaux

I.B.3. Propriétés du procédé aérosol

Le procédé aérosol se caractérise par une flexibilité remarquable[65]. A partir du moment où l'homogénéité de la solution le permet, il est possible de mélanger plusieurs types de phase comme des précurseurs inorganiques et organiques[66] mais aussi des nanoparticules à disperser dans la matrice oxyde[67,68].

Le procédé aérosol permet la conservation de la stœchiométrie de la solution dans les matériaux finaux. Cela permet la synthèse de matériaux mésostructurés de composition comprise entre la silice pure[69] et l'alumine pure[70] avec toutes les stœchiométries intermédiaires[71]. En synthèse sol-gel classique, la thermodynamique régit la solubilité des composants, ainsi l'incorporation d'aluminium par précipitation dans une matrice mésostructurée est limitée à ratio molaire Si/Al = 12[72].

Depuis 2002, IFP Energies Nouvelles et le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris travaillent de concert afin de synthétiser des catalyseurs par voie aérosol[73,74]. Le travail de thèse d'A. Coupé a permis d'établir des protocoles de synthèses par voie aérosol de solides aluminosilicates 100% mésoporeux qui montrent une acidité comparable aux matériaux obtenus par précipitation. La résistance hydrothermale ainsi que l'acidité de ces aluminosilicates sont toutefois moins importantes que celles des zéolithes. Ceci vient du fait que les murs de ces matériaux sont amorphes. C'est pourquoi, depuis 10 ans environ, la synthèse d'aluminosilicates mésostructurés possédant des murs zéolithiques cristallisés suscite un engouement croissant[75–77]. Pega *et al.*[78] ont reporté la synthèse par voie aérosol d'aluminosilicate micro et mésoctructurés à acidité améliorée. Ces matériaux, issus de solution basiques contenant des oligomères proto-zéolithiques, possèdent des acidités à mi-chemin entre un aluminosilicate amorphe et une zéolithe. Notons que ces matériaux se caractérisent toujours par des murs amorphes, le gain d'acidité étant supposé consécutif à un début d'organisation locale de la matrice aluminosilicate grâce à la présence du structurant organique de la microporosité. La flexibilité du système permet d'utiliser, en plus des précurseurs habituels, des nanocristaux de zéolithes pré-formés, ce qui conduit *in fine* à l'élaboration de solides composites par exemple constitués de nanocristaux de zéolithes piégés dans une matrice amorphe mésostructurée aluminosilicate[79].

Conclusion : le procédé aérosol permet la synthèse en continu de matériaux mésostructurés grâce à un mécanisme d'auto assemblage induit par évaporation. La synthèse aérosol est régie par des facteurs cinétiques. Il est possible de contrôler la stœchiométrie et les propriétés structurales et texturales du matériau final qui peuvent être inaccessibles par une synthèse sous contrôle thermodynamique. De plus, le procédé permet l'incorporation de nano-objets dans les murs du matériau. Ainsi, cette méthode apparait comme un procédé de choix pour l'adjonction d'une phase métallique dans un oxyde mésostructuré.

I.C. Conclusions et objectifs de la thèse

Les propriétés des solides mésoporeux organisés ont été décrites au cours de cette étude bibliographique. Il en ressort que leur potentialité réside dans leur tendance à dévoiler des structures poreuses menant à une grande surface spécifique. Ces matériaux possèdent donc les caractéristiques adéquates pour être utilisés comme supports de catalyseur. Leur utilisation en industrie est tout de même conditionnée par leur haut coût de production dû au prix élevé des réactifs et au nombre d'étapes important lors de leur synthèse par précipitation.

La relation structure/propriétés catalytiques des catalyseurs à base de Co(Ni)Mo(W)S_2 supporté a également été décrite dans cette première partie. Il a été montré que seuls les bords des feuillets de la phase Co-Mo-S sont catalytiquement actifs. La description de l'imprégnation de la phase active avec le support montre que cette étape est très sensible aux conditions de préparation. En effet, des phases réfractaires à la sulfuration peuvent être formées en fonction des conditions de synthèse. Les préparations classiques de ce type de catalyseurs sont « gourmandes » en termes de nombre d'étapes. Le support et la solution de phase active doivent notamment être préparés séparément.

Les synthèses par voie aérosol permettent l'obtention, en une seule étape, de solides mésoporeux organisés. La flexibilité de ce procédé peut permettre d'envisager l'incorporation d'une phase métallique dans la matrice oxyde et éventuellement l'adjonction d'une fonction acide en une seule étape. Ce gain de temps fait de la voie aérosol un procédé à fort potentiel industriel.

Les ambitions de ce travail de thèse sont de développer la première synthèse « One-Pot » de catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage par voie aérosol. La caractérisation et notamment la localisation et l'accessibilité de la phase active oxydée est également un des objectifs de cette étude. En effet, l'incorporation de phase métallique dans le support

mésoporeux peut conduire à des interactions phase active/support différentes que dans le cas d'une imprégnation. Le dernier objectif de cette thèse est de caractériser la phase sulfurée ainsi que de mesurer son activité catalytique.

I.D. BIBLIOGRAPHIE

(1) Jolivet, J.-P.; Henry, M.; Livage, J. *De la solution à l'oxyde* ; EDP Sciences, **1994**.
(2) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*; Gulf Professional Publishing, **1990**.
(3) Baes, C. F.; Mesmer, R. E. *The hydrolysis of cations*; Wiley, **1976**.
(4) Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988-992.
(5) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
(6) Evans, D. F.; Wennerström, H. *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet*; Wiley-VCH, **1999**.
(7) Huo, Q.; Margolese, D.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T.; Sieger, P.; Léon, R.; Petroff, P.; Schuth, F.; Stucky, G. *Nature* **1994**, *368*, 317-321.
(8) Voegtlin, A. C.; Ruch, F.; Guth, J. L.; Patarin, J.; Huve, L. *Microporous Mater.* **1997**, *9*, 95-105.
(9) Bagshaw, S.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. *Science* **1995**, *269*, 1242-1244.
(10) Boissiere, C.; van der Lee, A.; El Mansouri, A.; Larbot, A.; Prouzet, E. *Chem. Commun.* **1999**, 2047-2048.
(11) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6024-6036.
(12) Soler-Illia, G. J. de A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093-4138.
(13) Prouzet, É.; Boissière, C. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 579-596.
(14) Flodström, K.; Teixeira, C. V.; Amenitsch, H.; Alfredsson, V.; Lindén, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 4885-4891.
(15) Frasch, J.; Lebeau, B.; Soulard, M.; Patarin, J.; Zana, R. *Langmuir* **2000**, *16*, 9049-9057.
(16) Freude, D.; Klinowski, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1411.
(17) Chizallet, C.; Raybaud, P. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 105-108.
(18) Bonelli, B. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *67*, 95-106.
(19) Chizallet, C.; Raybaud, P. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2935-2937.
(20) Jeannin, Y. P. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 51-76.
(21) Pope, M. T. *Heteropoly and isopoly oxometalates*; Springer-Verlag, 1983.
(22) Misono, M. *Catalysis Revs.* **1987**, *29*, 269-321.
(23) Hedman, B. *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem* **1977**, *33*, 3083-3090.
(24) Nomiya, K.; Miyazaki, T.; Maeda, K.; Miwa, M. *Inorganica Chimica Acta* **1987**, *127*, 65-69.
(25) Hulliger, F. *Structural chemistry of layer-type phases*; Springer, **1976**.
(26) Kasztelan, S.; Toulhoat, H.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. *Appl. Catal.* **1984**, *13*, 127-159.
(27) Daage, M.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1994**, *149*, 414-427.
(28) Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Candia, R.; Wivel, C.; Mørup, S. *Journal of Catalysis* **1981**, *68*, 433-452.
(29) Wivel, C.; Candia, R.; Clausen, B. S.; Mørup, S.; Topsøe, H. *Journal of Catalysis* **1981**, *68*, 453-463.
(30) Grimblot, J. *Catal. Today* **1998**, *41*, 111-128.
(31) Topsøe, H.; Clausen, B. *Catalysis Revs.* **1984**, *26*, 395-420.

(32) Harris, S.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1986**, *98*, 17-31.
(33) Harris, S.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1984**, *86*, 400-412.
(34) Toulhoat, H.; Raybaud, P.; Kasztelan, S.; Kresse, G.; Hafner, J. *Catalysis Today* **1999**, *50*, 629-636.
(35) Eijsbout, S. *Appl. Catal., A* **1997**, *158*, 53-92.
(36) Guichard, B. *Vieillissement des catalyseurs d'HDS: méthodologie d'étude et simulation de l'évolution du site actif*, Université Claude Bernard Lyon I, **2007**.
(37) Crajé, M.; de Beer, V. H. J.; van Veen, R.; van der Kraan, A. *J. Catal.* **1993**, *143*, 601-615.
(38) Massoth, F. E. *J. Catal.* **1975**, *36*, 164–184.
(39) Eijsbout, S.; Heinerman, J. *Appl. Catal., A* **1993**, *105*, 69-82.
(40) Kasztelan, S.; Payen, E.; Toulhoat, H.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. *Polyhedron* **1986**, *5*, 157-167.
(41) Lewis, J. A. *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *83*, 2341-2359.
(42) Brunelle, J. *Pure Appl. Chem. 50*, 1211-1229.
(43) Payen, E.; Grimblot, J.; Kasztelan, S. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6642-6648.
(44) Abart, J.; Delgado, E.; Ertl, G.; Jeziorowski, H.; Knozinger, H.; Thiele, N.; Wang, X.; Taglauer, E. *Applied Catalysis* **1982**, *2*, 155-176.
(45) Jeziorowski, H.; Knözinger, H.; Taglauer, E.; Vogdt, C. *Journal of Catalysis* **1983**, *80*, 286-295.
(46) Gishti, K.; Iannibello, A.; Marengo, S.; MorelliLI, G.; Tittarelli, P. *Applied Catalysis* **1984**, *12*, 381-393.
(47) van Veen, R.; Hendriks, P. A. J. .; Andrea, R. .; Romers, E. J. G. .; Wilson, A. E. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5282-5285.
(48) Cabello, C.; Botto, I.; Thomas, H. *Appl. Catal., A* **2000**, *197*, 79-86.
(49) Martin, C.; Lamonier, C.; Fournier, M.; Mentré, O.; Harlé, V.; Guillaume, D.; Payen, E. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4438-4448.
(50) Carrier, X.; Lambert, J. F.; Che, M. *J. Am. Chem. Soc* **1997**, *119*, 10137–10146.
(51) Carrier, X.; Lambert, J. F.; Kuba, S.; Kn\özinger, H.; Che, M. *Journal of Molecular Structure* **2003**, *656*, 231–238.
(52) Debecker, D. P.; Stoyanova, M.; Rodemerck, U.; Léonard, A.; Su, B.-L.; Gaigneaux, E. M. *Catalysis Today* **2010**.
(53) Etienne, E.; Ponthieu, E.; Payen, E.; Grimblot, J. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *147*, 764–768.
(54) Lebihan, L.; Mauchausse, C.; Duhamel, L.; Grimblot, J.; Payen, E. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, *2*, 837–842.
(55) Shi, C.; Wang, R.; Zhu, G.; Qiu, S.; Long, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4801-4807.
(56) Yang, L.; Qi, Y.; Yuan, X.; Shen, J.; Kim, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *229*, 199-205.
(57) Dufaud, V.; Lefebvre, F.; Niccolai, G. P.; Aouine, M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1142.
(58) Guo, H.; Li, D.; Xiao, H.; Zhang, J.; Li, W.; Sun, Y. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26*, 902-906.
(59) Kukovecz, Á.; Balogi, Z.; Kónya, Z.; Toba, M.; Lentz, P.; Niwa, S.-I.; Mizukami, F.; Molnár, Á.; Nagy, J. B.; Kiricsi, I. *Applied Catalysis A: General* **2002**, *228*, 83-94.
(60) Toufaily, J.; Soulard, M.; Guth, J.-L.; Patarin, J.; Delmote, L.; Hamieh, T.; Kodeih, M.; Naoufal, D.; Hamad, H. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *316*, 285-291.
(61) Yun, H. S.; Kuwabara, M.; Zhou, H. S.; Honma, I. *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 2341-2347.

(62) Li, K.; Hu, J.; Li, W.; Ma, F.; Xu, L.; Guo, Y. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8628.
(63) Zhang, R.; Yang, C. *J. Mater. Chem. 18*, 2691-2703.
(64) Payen, E.; Kasztelan, S.; Houssenbay, S.; Szymanski, R.; Grimblot, J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6501–6506.
(65) Boissiere, C.; Grosso, D.; Chaumonnot, A.; Nicole, L.; Sanchez, C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 599-623.
(66) Alonso, B.; Clinard, C.; Durand, D.; Véron, E.; Massiot, D. *Chem. Commun.* **2005**, 1746.
(67) Hampsey, J. E.; Arsenault, S.; Hu, Q.; Lu, Y. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 2475-2480.
(68) Julian-Lopez, B.; Boissière, C.; Chanéac, C.; Grosso, D.; Vasseur, S.; Miraux, S.; Duguet, E.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1563.
(69) Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-585.
(70) Boissière, C.; Nicole, L.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Antonietti, M.; Amenitsch, H.; Sanchez, C.; Grosso, D. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5238-5243.
(71) Fan, J.; Boettcher, S. W.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6391-6396.
(72) Chen, C.-Y.; Li, H.-X.; Davis, M. E. *Microporous Materials* **1993**, *2*, 17-26.
(73) Pega, S. *Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : Application à la catalyse acide*, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, **2008**.
(74) Coupe, A. *Synthèse et caractérisation de particules aluminosilicates à porosité controlée par atomisation : Application à la catalyse*, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, **2005**.
(75) Aerts, A.; Isacker, A. van; Huybrechts, W.; Kremer, S. P. B.; Kirschhock, C. E. A.; Collignon, F.; Houthoofd, K.; Denayer, J. F. M.; Baron, G. V.; Marin, G. B.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *257*, 7-17.
(76) Liu, Y.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8791-8792.
(77) Zhang, Z.; Han, Y.; Xiao, F.-S.; Qiu, S.; Zhu, L.; Wang, R.; Yu, Y.; Zhang, Z.; Zou, B.; Wang, Y.; Sun, H.; Zhao, D.; Wei, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 5014-5021.
(78) Pega, S.; Boissière, C.; Grosso, D.; Azaïs, T.; Chaumonnot, A.; Sanchez, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2784-2787.
(79) Chaumonnot, A.; Tihay, F.; Coupé, A.; Pega, S.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2009**, *64*, 681-696.

Chapitre II : Synthèse par voie aérosol de catalyseurs (Co)MoP/SiO_2(-Al_2O_3) mésostructurés

II.A. INTRODUCTION 49

II.B. SYNTHESE DES MATERIAUX 49

II.B.1. Principe de synthèse 49
II.B.2. Solutions des précurseurs de la matrice 49
II.B.3. Solutions des précurseurs de la phase oxométallique 50
II.B.4. Solutions de tensioactif 52
II.B.5. Solutions d'atomisation finales et conditions opératoires d'atomisation 53

II.C. CARACTERISATIONS DE LA MATRICE DES MATERIAUX 54

II.C.1. Choix du tensioactif 54
II.C.2. Comparaison des matériaux synthétisés avec le TSI 9306 et le Büchi B-290 58
II.C.3. Influence de la température de calcination des matériaux 61
II.C.3.a. Propriétés texturales et structurales des matériaux de référence 65
II.C.3.b. Propriétés texturales et structurales des matériaux SiKeg10%Y 67
II.C.3.c. Propriétés texturales et structurales des matériaux SiKeg20%Y 70
II.C.4. Influence de la nature de la phase oxométallique 72
II.C.4.a. Matériaux de type silice-cobalt-PMo_{12} 72
II.C.4.b. Matériaux de type silice-cobalt-P_2Mo_5 77
II.C.5. Influence de la nature de la matrice 80

II.D. CONCLUSIONS 83

II.E. BIBLIOGRAPHIE 86

II.A. Introduction

Dans ce chapitre, la synthèse de matériaux (Co)MoP/SiO_2(-Al_2O_3) mésostructurés est réalisée par voie aérosol. Dans un premier temps, les paramètres utilisés pour ces synthèses sont décrits. Le couplage de ce procédé à la chimie sol-gel permet la préparation de ces matériaux en une seule étape. Toutefois, l'ajout d'une phase oxométallique (molybdène et éventuellement cobalt) au sein d'une matrice mésoporeuse, peut entrainer des modifications de sa structure et/ou de sa texture. La deuxième partie s'attache donc à évaluer l'impact de la phase oxométallique, par le biais de caractérisations spécifiques, sur les propriétés texturales et structurales des différents matériaux synthétisés par voie aérosol.

II.B. Synthèse des matériaux

II.B.1. Principe de synthèse

La synthèse des matériaux en voie acide est inspirée de protocoles établis par notre équipe[1–3]. Les matériaux sont obtenus à partir d'une solution appelée « solution d'atomisation ». Quel que soit le type de matériau, la préparation de cette solution d'atomisation comporte plusieurs étapes. La première étape est l'hydrolyse des précurseurs de la matrice. La seconde est la préparation de la solution des précurseurs oxométalliques et de la solution de tensioactif utilisé pour induire la mésostructuration. L'étape finale consiste à mélanger ces trois solutions. Une fois obtenue, cette solution est atomisée par le biais d'un atomiseur de séchage Büchi B-290 (*Cf.* Figure I. 21). La condition pour que la solution soit atomisable est que cette dernière doit être limpide et homogène pendant toute la durée de l'atomisation.

Deux matrices différentes ont été synthétisées en voie acide (hydrolyse à pH = 2), une silice et un aluminosilicate. Le métal de transition utilisé est le molybdène, associé ou non à un promoteur d'activité, le cobalt.

II.B.2. Solutions des précurseurs de la matrice

La solution des précurseurs des matrices siliciques et aluminosiliciques est appelée solution « matrice » par la suite. Les réactifs utilisés comme sources de silicium et d'aluminium sont respectivement le tétraéthylorthosilicate (TEOS, $Si(CH_3CH_2)_4$, Aldrich

98%) et le trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$, Aldrich 99%). Une solution à pH = 2 est préparée avec de l'acide chlorhydrique (HCl, Aldrich 37%), puis la quantité souhaitée d'$AlCl_3$ est ajoutée. Après homogénéisation le TEOS est ajouté, la solution est laissée à hydrolyser pendant 16h. Le même protocole est utilisé pour les matrices siliciques, dans ce cas l'$AlCl_3$ n'est pas introduit en solution.

Les quantités de matière des solutions « matrice » figurent dans le Tableau II. 1, les valeurs pour le TEOS et l'$AlCl_3$ dépendant du précurseur de molybdène et des teneurs en phosphore et éventuellement en cobalt. En effet, la somme du nombre de moles de Si (+ Al) + Mo + P (+ Co), est fixée à 1. Le rapport molaire entre le silicium et l'aluminium est fixé à 12 car il représente l'optimum d'acidité d'un aluminosilicate mésostructuré obtenu par le procédé d'atomisation décrit dans ce travail.[4]

Tableau II. 1 : Composition molaire des solutions « matrice »

TEOS	$AlCl_3$	H_2O	HCl
x	x/12	17,5	$3{,}15*10^{-3}$

II.B.3. Solutions des précurseurs de la phase oxométallique

La solution des précurseurs de la phase oxométallique est appelée solution « PMo_{12} », « $CoPMo_{12}$ » ou « CoP_2Mo_5 » selon la nature du précurseur utilisé. Elle est composée d'une source de métal de transition, le molybdène, et éventuellement une source de promoteur d'activité, le cobalt. Deux HPA différents ont été utilisés comme source de Mo, le Keggin $H_3PMo_{12}O_{40}$ et le Strandberg $Co_2H_2P_2Mo_5O_{23}$. Ce dernier, non commercial, a été synthétisé au laboratoire, la composition massique de la solution figurant Tableau II. 2.

Une suspension est préparée en ajoutant le trioxyde de molybdène (MoO_3, Aldrich 99%) à de l'eau permutée. L'acide phosphorique (H_3PO_4, Aldrich 85%) est ensuite introduit, suivi de l'hydroxyde de cobalt ($Co(OH)_2$, Aldrich 95%). La suspension est chauffée à 90°C, la réaction est terminée lorsque tout le solide est dissout. La structure de Strandberg de cet HPA sous sa forme diacide, est confirmée par spectroscopie Raman[5] (*Cf*. Figure II. 1). La réaction de formation de l'HPA de Strandberg, associé à du cobalt est décrite ci-dessous.

(1) $$2Co(OH)_2 + 2H_3PO_4 + 5MoO_3 \rightarrow H_2P_2Mo_5O_{23}^{4-} + 2Co^{2+} + 4H_2O$$

Le PMo_{12} est un produit commercial. Cependant, sa teneur en eau de cristallisation n'est pas précisée. Une analyse thermogravimétrique indique une valeur de 37 molécules d'eau par unité de Keggin. Les solutions « PMo_{12} » et « $CoPMo_{12}$» sont préparées en solubilisant la quantité désirée de PMo_{12} dans de l'eau permutée et en rajoutant éventuellement de l'hydroxyde de cobalt afin que le rapport molaire Co/Mo soit fixé à 0,4. Le spectre Raman de la solution « PMo_{12} » montre que l'HPA est bien sous la forme Keggin $H_3PMo_{12}O_{40}$ (Figure II. 1). La solution « $CoPMo_{12}$ » est, quant à elle, composée d'un autre type d'HPA. En effet, il semble que l'ajout d'hydroxyde de cobalt ait pour effet de décomposer l'HPA de Keggin. L'hydroxyde de cobalt consomme des protons afin d'assurer sa solubilisation, selon l'équation suivante :

(2) $$Co(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Co^{2+} + 2H_2O$$

De plus, selon Iwamoto *et al.*[6] le PMo_{12} est en équilibre acido-basique avec sa forme lacunaire, $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$, selon la réaction suivante :

(3) $$PMo_{12}O_{40}^{3-} + 3H_2O \rightarrow PMo_{11}O_{39}^{7-} + MoO_4^{2-} + 6H^+$$

On observe sur le spectre Raman[7] que l'espèce à structure de Keggin lacunaire est majoritaire. On peut donc supposer que la consommation de proton, par l'hydroxyde de cobalt, déplace l'équilibre de l'équation (3) vers la formation du PMo_{11} jusqu'à disparition du PMo_{12}.

Les catalyseurs ont été préparés avec deux teneurs en molybdène, 10% et 20% massique en MoO_3 par rapport à la masse totale des oxydes du matériau final.

Tableau II. 2 : Pourcentage massique de la composition de la solution « CoP_2Mo_5 »

MoO_3	P_2O_5	CoO	H_2O
30	8,4	6	55,6

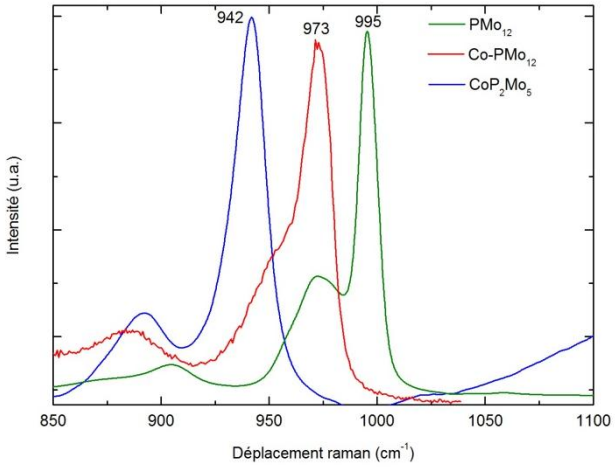


Figure II. 1 : Spectres Raman des solutions « PMo_{12} » (vert), « $CoPMo_{12}$ » (rouge) et « CoP_2Mo_5 » (bleu)

II.B.4. Solutions de tensioactif

Le tensioactif sert à induire une mésostructuration de la porosité des matériaux au cours de l'évaporation des solvants qui est provoquée au sein de l'atomiseur. Après calcination du matériau, le tensioactif est détruit ce qui génère une porosité à l'échelle mésoscopique. La taille des pores est fonction de la taille de la molécule amphiphile employée. Trois différents tensioactifs commerciaux ont été utilisés dans cette étude. Il s'agit de macromolécules appartenant à la famille des copolymères à bloc. Les Pluronic P123 (Aldrich) et F127 (Aldrich) possèdent deux blocs hydrophiles identiques composés de chaines d'oxyde de polyéthylène [EO], la partie hydrophobe centrale étant composée de chaines d'oxyde de polypropylène [PO]. La différence entre les deux tensioactifs est le rapport [EO]/[PO], la formule de ces composés étant $[EO]_x$-$[PO]_y$-$[EO]_x$ où x = 20 et y = 70 pour le P123 et x = 106 et y = 70 pour le F127. Le troisième tensioactif utilisé est le Brij 58 (Aldrich). Ce dernier est composé d'une partie hydrophile d'oxyde de polyéthylène et d'une partie hydrophobe qui est une chaine hydrocarbonée. La formule de ce composé est $C_{16}H_{33}$-$[EO]_{20}$.

Les solutions de tensioactifs sont obtenues en solubilisant le composé amphiphile dans une solution d'eau à pH = 2 et d'éthanol absolu, la composition des solutions est donnée dans le Tableau II. 3.

Tableau II. 3 : Composition molaire des solutions « tensioactif »

Tensioactif	H_2O	HCl	EtOH	
y	32,5	$5,85*10^{-3}$	3	y = 0,01 pour le P123 y = 0,005 pour le F127 y = 0,05 pour le Brij58

II.B.5. Solutions d'atomisation finales et conditions opératoires d'atomisation

La solution de précurseurs de la phase oxométallique est ajoutée à la solution « matrice » une fois l'hydrolyse achevée (16 h). La solution résultante est homogénéisée sous agitation pendant 10 min. La Figure II. 2 représente un spectre RMN ^{31}P liquide de cette solution (en bleu). La comparaison de ce spectre avec celui du PMo_{12} pur montre qu'il y a une grande similitude entre les deux. Les deux spectres montrent un unique pic séparé de 0,03 ppm. On peut donc supposer que la structure de Keggin est conservée. Le faible écart entre les deux pics peut être dû soit à l'interaction entre l'HPA et le TEOS soit à des petites fluctuations du champ magnétique, causées par l'ajout d'un grand nombre de molécules de TEOS.

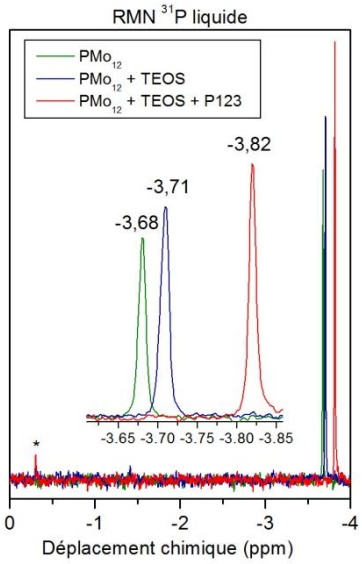


Figure II. 2 : Spectres RMN ^{31}P liquide d'une solution de PMo_{12} en présence de TEOS et de tensioactif

La solution de tensioactif est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution précédente. Les interactions entre l'HPA et le tensioactif conduisent à la formation d'un précipité qui se redissout si l'ajout n'est pas effectué trop rapidement. Le spectre RMN ^{31}P de cette solution montre un pic correspondant à la structure de Keggin. Ce pic est décalé de 0,14 ppm par rapport au PMo_{12} seul en solution. Ce décalage peut être attribué aux mêmes phénomènes que pour l'ajout de TEOS. On observe également un petit pic vers -0,3 pp, marqué par un astérisque. Ce dernier peut être attribué à des phosphates libres en solution provenant d'une destruction partielle du polyanion. L'apparition de phosphates libres, ainsi que le décalage du pic vers -3,7 ppm sont certainement synonymes d'une interaction entre le l'HPA et le tensioactif.

Les compositions molaires globales de tous les matériaux synthétisés figurent dans les paragraphes suivant.

Une fois que la solution est homogénéisée, cette dernière est atomisée grâce à un atomiseur de séchage Büchi B-290. Les conditions opératoires sont :

- température d'entrée = 220°C,
- débit de gaz d'atomisation = 600 l/h,
- aspiration du gaz chaud qui assure l'évaporation du solvant= 35 m^3/h,
- débit de pompe injectant la solution d'atomisation = 9 ml/min,
- fréquence de nettoyage de la buse = 6 par minute.

II.C. Caractérisations de la matrice des matériaux

II.C.1. Choix du tensioactif

La mésostructuration des matériaux synthétisés par aérosol est assurée par l'emploi d'un tensioactif. Ce dernier permet, grâce à un mécanisme d'auto-assemblage induit par évaporation[8], de générer des domaines organiques organisés dans la matrice inorganique. La taille des domaines obtenus est dépendante de la taille des assemblages supramoléculaires, formés par la molécule amphiphile lorsque sa concentration en solution dépasse sa concentration micellaire critique (cmc). Une calcination du matériau est par la suite nécessaire afin de libérer la porosité. Dans le cas de catalyseurs destinés à l'hydrotraitement ou l'hydrocraquage, il est nécessaire d'obtenir des matériaux dont la taille des pores est suffisante pour assurer la diffusion de larges molécules vers les sites actifs du catalyseur, à savoir supérieures à 5 nm.

Trois tensioactifs non ioniques commerciaux ont été testés, le Brij58, le P123 et le F127. Ces derniers se différencient notamment par la taille des micelles qu'ils forment : par ordre de taille croissante on obtient le classement suivant : Brij58 < P123 < F127.

Ce travail préliminaire a été réalisé grâce à l'atomiseur TSI 9306, le principe de fonctionnement étant expliqué dans l'annexe B. Par la suite toutes les autres synthèses sont réalisées à l'aide de l'atomiseur de séchage Büchi B-290. La comparaison entre les matériaux obtenus avec l'un ou l'autre des atomiseurs est décrite dans le paragraphe suivant (II.C.2). Le type de matériau synthétisé est une silice dans laquelle est incorporée un HPA de Keggin,

PMo_{12}, à hauteur de 10% massique en MoO_3 par rapport à la masse de tous les oxydes, et calcinée à 550°C sous air pendant 12 h. Les nomenclatures et composition molaire des matériaux sont récapitulées dans le Tableau II. 4.

Tableau II. 4 : Nomenclature et composition molaire des matériaux silice – PMo_{12} synthétisés avec différents tensioactifs : Brij 58, P123 et F127

Référence	TEOS	HPA	H_2O	HCl	Ethanol	Tensioactif	cmc (à 25°C, mM)
SiKeg10%Brij58	0,9520	0,0037	50	0,0090	3	0,05	0,08[9]
SiKeg10%F127	0,9520	0,0037	50	0,0090	3	0,001	0,43[10]
SiKeg10%P123	0,9520	0,0037	50	0,0090	3	0,01	0,07[11]

L'élimination du tensioactif après calcination est vérifiée par IRTF. Les bandes caractéristiques des chaines carbonées ne sont plus observables pour le matériau calciné, l'exemple du matériau SiKeg10%Brij étant représenté Figure II. 3.

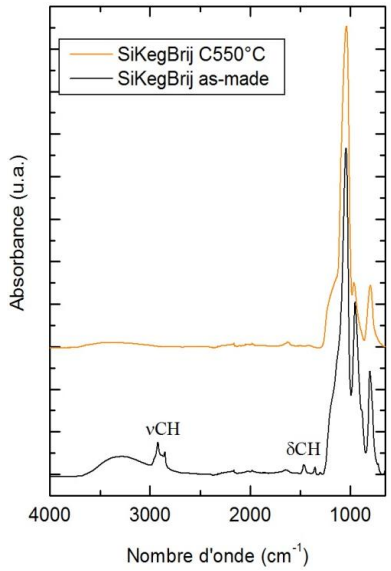


Figure II. 3 : Spectres IRTF des matériaux SiKegBrij non calciné et calciné à 550°C

L'observation des matériaux par MET montre que les particules obtenues sont sphériques. Leur polydispersité en taille (25 - 500 nm) est dépendante de la géométrie de l'atomiseur utilisé. Les clichés MET représentés Figure II. 4 mettent en évidence la présence d'une porosité intraparticulaire de type vermiculaire pour tous les matériaux. Ceci est confirmé par la présence d'un pic de corrélation observé en SAXS (Figure II. 5).

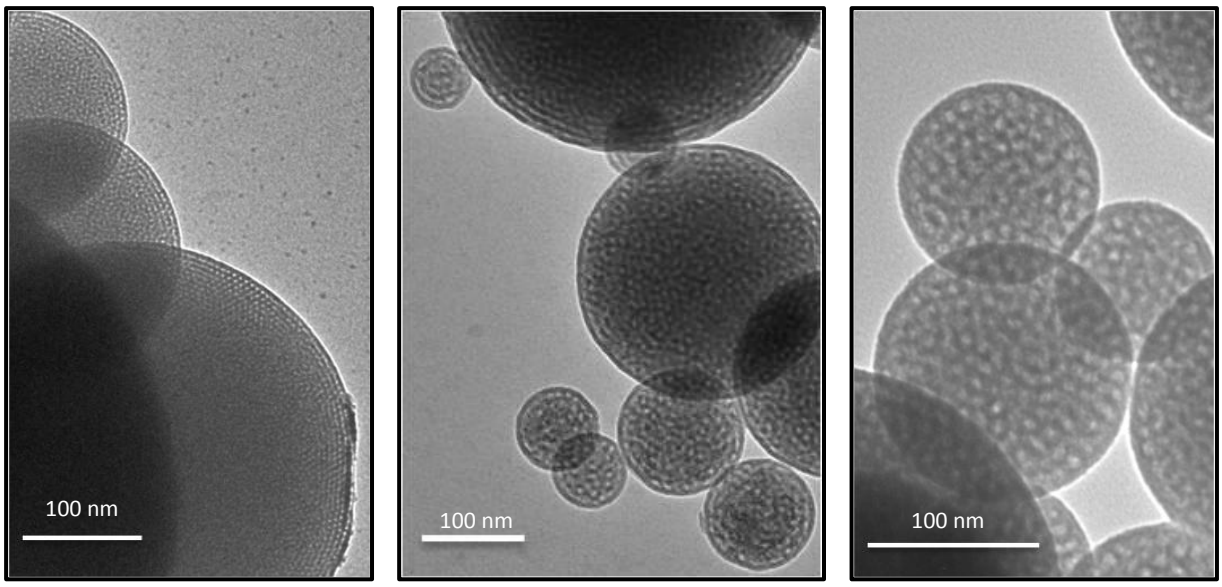


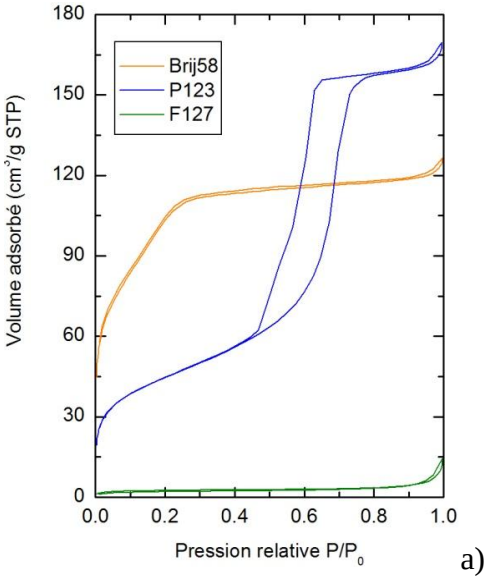
Figure II. 4 : Clichés MET des particules SiKeg10%- Brij58 (gauche) P123 (milieu) F127 (droite) synthétisées à l'aide de l'atomiseur TSI 9306

Les propriétés texturales obtenues par volumétrie à l'azote sont résumées dans le Tableau II. 5. L'échantillon SiKeg10%Brij présente une isotherme caractéristique d'un matériau supermicroporeux, c'est-à-dire légèrement en dessous de la gamme des mésopores (2-50 nm) définie par l'IUPAC (Figure II. 5). Ce matériau généré avec un tensioactif de petite taille possède ainsi la surface spécifique la plus élevée. Le matériau SiKeg10%P123 possède une isotherme d'adsorption de type IV caractéristique d'une adsorption multicouche suivie d'une condensation capillaire sur un matériau mésoporeux. La forme de l'hystérèse de type H1 indique que les pores de ce catalyseur sont de forme cylindrique et de taille bien calibrée[12]. L'isotherme d'adsorption de l'échantillon SiKeg10%F127 est, quant à elle, caractéristique d'un matériau non poreux. Or, les clichés de microscopie et le diagramme SAXS de ce solide montrent la présence de pores mésostructurés, ce qui signifie que la porosité est non accessible aux molécules d'azote. Il est possible de voir, sur les clichés MET des trois matériaux, une croute autour des particules issue de la condensation de la silice lors du séchage de la goutte alors que le tensioactif n'a pas encore atteint sa cmc[13]. La différence entre le P123 et le F127 est le nombre d'unités [EO] plus important pour le F127, lui conférant une forte tendance hydrophile en comparaison du P123. Ainsi, la cmc du P123 est atteinte plus rapidement que celle du F127 lors de la concentration de la solution provoquée par l'évaporation du solvant pendant le processus de synthèse. Ce phénomène conduit à la formation d'une croute plus épaisse dans le cas du F127 (*Cf*. Tableau II. 5), qui doit suffire à empêcher les molécules d'azote de diffuser au sein du matériau. Cette croute peut

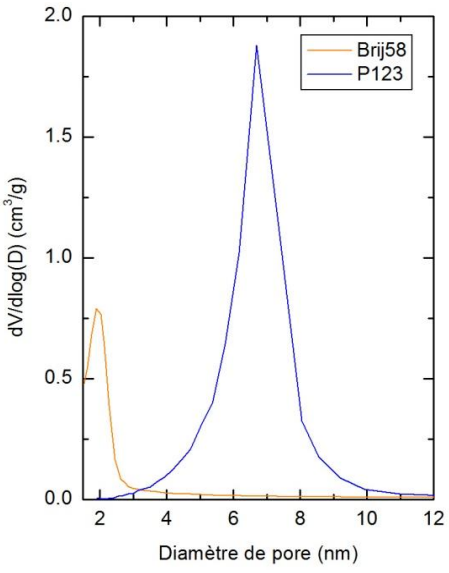
éventuellement poser des problèmes de diffusion de réactifs encombrés vers les sites actifs du catalyseur. Ce point crucial est rediscuté dans le paragraphe suivant lors des synthèses effectuées avec l'atomiseur de séchage Büchi B-290.

Tableau II. 5 : Propriétés texturales des matériaux SiKeg10%-Brij, F127 et P123. [a] diamètre poreux calculé sur la branche d'adsorption selon la méthode BJH, [b] distance de corrélation obtenue en SAXS, [c] taille des murs calculée suivant la relation tm = dcorr-dp, [d] taille moyenne de la croute autour des particules mesurée en MET

Référence	SBET (m^2/g)	dp[a] (nm)	Vp (cm^3/g)	dcorr[b] (nm)	tm[c] (nm)	tc[d] (nm)
SiKeg10%Brij58	314	1,9	0,19	4,3	2,2	2
SiKeg10%F127	7	-	0,02	12,8	-	6
SiKeg10%P123	132	6,7	0,25	9,7	3,0	4



a)



b)

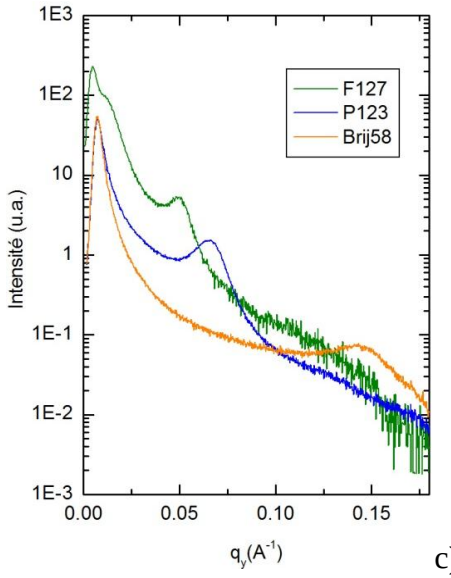


Figure II. 5 : Isothermes d'adsorption d'azote (a) distributions de la taille des pores calculées par la méthode BJH (b) et diagrammes SAXS (c) des matériaux SiKeg10%-Brij, P123 et F127

Les données calculées par la méthode t-plot indiquent que ces échantillons sont non microporeux, les tailles de pores calculées sur la branche d'adsorption par la méthode BJH sont de 6,7 nm pour SiKeg10%P123 et 1,9 nm pour SiKeg10%Brij. Ces valeurs sont différentes de celles obtenues lors des études précédemment effectuées sur les matériaux sans molybdène[2]. Ainsi, l'incorporation d'HPA modifie les propriétés texturales des matrices, ce point étant décrit plus en détail dans les paragraphes suivants.

Dans le cadre de la synthèse de catalyseurs destinés au raffinage du pétrole, il est important que la phase active soit accessible vis-à-vis des molécules encombrées faisant partie de la charge à traiter. De ce fait, nous avons choisit d'effectuer les synthèses avec le tensioactif P123 qui permet d'obtenir des matériaux mésostructurés possédant des larges pores accessibles.

II.C.2. Comparaison des matériaux synthétisés avec le TSI 9306 et le Büchi B-290

Ces deux atomiseurs possèdent des caractéristiques différentes comme par exemple : la méthode de génération de l'aérosol, le rendement, la géométrie de la chambre d'évaporation, le débit de gaz vecteur, la température du four et la technique de collecte de la poudre. La limitation de l'atomiseur TSI 9306 est son faible rendement, évalué approximativement à 1 gramme de matériau mésostructuré par jour. Dans le cadre d'une étude potentiellement industrialisable, il n'est pas concevable de travailler avec cette gamme de rendement. Nous avons donc utilisé le Büchi B-290 pour le reste de l'étude qui permet un rendement beaucoup

plus élevé (20 g de poudre mésostructurée en 1 h). Il convient ainsi de vérifier que les différences entres ces deux atomiseurs ne mènent pas à des différences texturales et structurales (et donc d'activité catalytique potentielle) drastiques.

La morphologie des particules obtenues avec ces deux aérosols est observable sur les clichés MET représentés Figure II. 6. Dans le cas du modèle TSI 9306, les particules synthétisées sont parfaitement sphériques et possèdent une large distribution de taille comprise entre 50 nm et 2 µm. L'atomiseur Büchi B-290 conduit à des particules sphériques de taille plus élevée, comprise entre 100 nm et 20 µm. La différence majeure est qu'il y a deux types de particules : toutes les particules sont creuses lorsque leur diamètre est supérieur à 1 µm, elles sont pleines quand leur diamètre est inférieur à cette même valeur. Les particules creuses semblent très fines et surtout cassantes comme le montre le cliché MET.

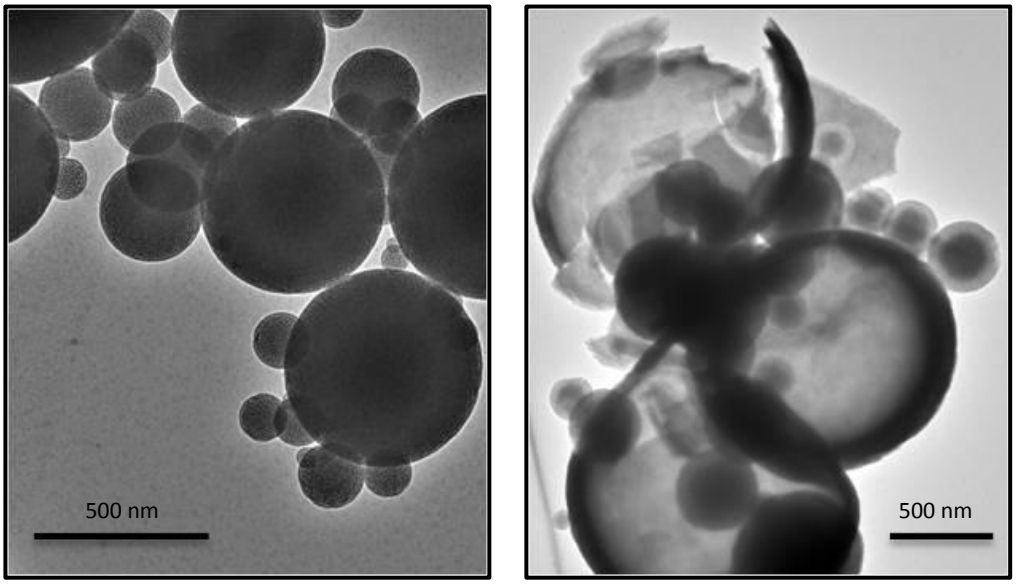


Figure II. 6 : Clichés MET du matériau SiKeg10%P123 synthétisé à l'aide de l'atomiseur TSI 9306 (gauche) et Büchi B-290 (droite)

Les matériaux synthétisés avec le modèle TSI possèdent une croute autour des particules, cette dernière étant formée suite à la condensation rapide de la matrice avant que la concentration locale en tensioactif n'ait atteint la cmc (*Cf.* Figure II. 4). Cette croute peut, selon son épaisseur, limiter la diffusion des molécules vers le site actif du catalyseur. Cette croute est également observable sur les particules pleines synthétisées par le Büchi (*Cf.* Figure II. 13, cliché de gauche). Cependant, l'avantage des sphères creuses obtenues avec cet atomiseur est qu'une fois cassées, elles exposent leur partie interne qui ne possède pas de croute et qui devrait donc *a priori* ne pas poser de problème de diffusion des réactifs.

Les propriétés texturales et structurales déterminées par le biais de la volumétrie à l'azote et du SAXS sont représentées Figure II. 7. Les deux isothermes d'adsorption désorption d'azote sont typiques de matériaux mésoporeux. Les différences entre ces deux isothermes sont le volume maximal d'azote adsorbé ainsi que la « pente » de la condensation capillaire dans les mésopores. La première caractéristique est liée au fait que le matériau synthétisé avec le modèle TSI possède un plus grand volume poreux. Ensuite, la branche d'adsorption possède une forte pente lors de la condensation capillaire de l'azote dans les mésopores. Cette pente est plus marquée que pour les matériaux synthétisés avec le Büchi. Cela peut être expliqué par une moins bonne structuration de la porosité liée à une distribution de taille de pore plus large. Cela est confirmé par la mesure de la largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore calculée sur la branche d'adsorption selon le modèle BJH (Tableau II. 6). Cependant, la structuration des matériaux synthétisés avec le B-290 reste suffisante au vu du pic de corrélation observable sur le diagramme SAXS caractéristique de la méso-organisation de ces matériaux. Les autres paramètres de texture des matériaux comme la surface spécifique et la taille des pores des deux matériaux sont relativement proches.

Tableau II. 6 : Propriétés texturales des matériaux SiKeg10% P123. [a] diamètre poreux calculé selon la méthode BJH,[b] largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore, [c] distance de corrélation obtenue en SAXS, [d] taille des murs calculée suivant la relation tm = dspac-dp

Référence	SBET (m^2/g)	dp[a] (nm)	$\Delta_{1/2}$dp[b] (nm)	Vp (cm^3/g)	dcorr[c] (nm)	tm[d] (nm)
SiKeg10%P123-TSI	132	6,7	1,4	0,25	9,7	3,0
SiKeg10%P123-Büchi	122	6,9	2,5	0,21	10,0	3,1

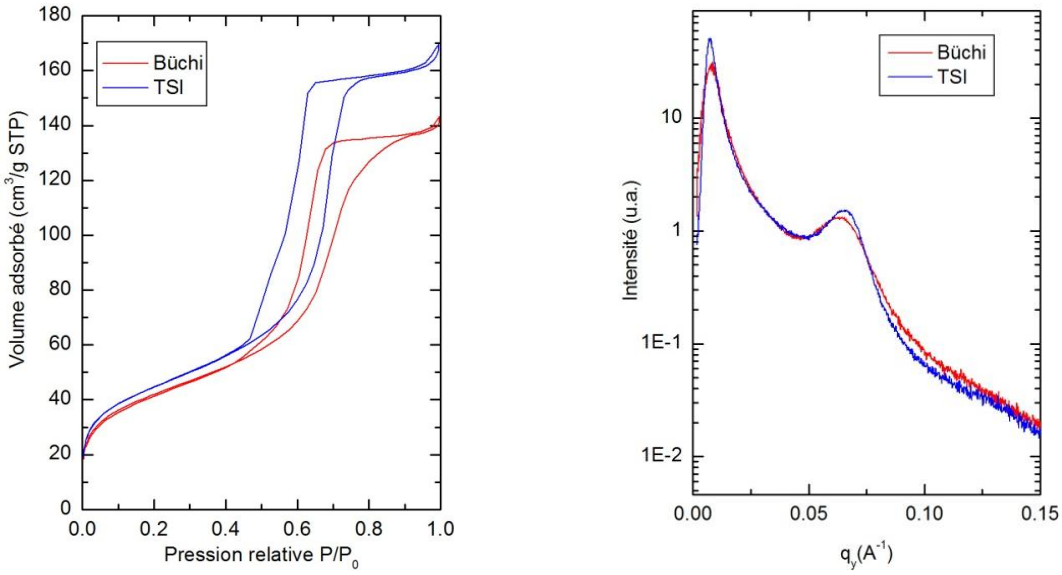


Figure II. 7 : Isotherme d'adsorption (gauche) et diagramme SAXS (droite) du matériau SiKeg10%P123 synthétisé à l'aide de l'atomiseur TSI 9306 et le Büchi B-290

Le changement d'atomiseur joue de manière importante sur la morphologie des particules et de manière moins prononcé sur la mésostructuration des matériaux. La morphologie et les propriétés texturales et structurales des matériaux obtenus avec le Büchi B-290 semblent être bien adaptées pour la catalyse de coupe pétrolière. De plus, le rendement de production élevé du Büchi B-290 fait de lui le candidat idéal pour l'étude de catalyseurs industriels.

Le design de catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage requiert un contrôle précis des propriétés texturales et structurales des matériaux synthétisés. Nous allons donc démontrer qu'il est possible d'obtenir un tel contrôle grâce au couplage du procédé aérosol et de la chimie sol-gel. Les parties suivantes s'attachent à décrire les paramètres structuraux et texturaux des solides obtenus. Ces derniers sont comparés à des échantillons de références, sans phase oxométallique (molybdène + cobalt), afin de cerner l'influence de l'ajout de ces éléments dans la matrice. Nous avons fait varier des paramètres du procédé ainsi que des paramètres physico-chimiques tels que la teneur en molybdène, la nature de la phase oxométallique et de la matrice ou encore la température de calcination.

II.C.3. Influence de la température de calcination des matériaux

La calcination sous air des matériaux sert à oxyder le tensioactif et donc à libérer la porosité. Elle permet également la condensation de la matrice, ce qui engendre une plus grande robustesse du réseau silicaté. La calcination est effectuée sous air et se déroule en deux étapes. La première est un palier à 130°C pendant 2 h (montée en température 2°C/min) qui

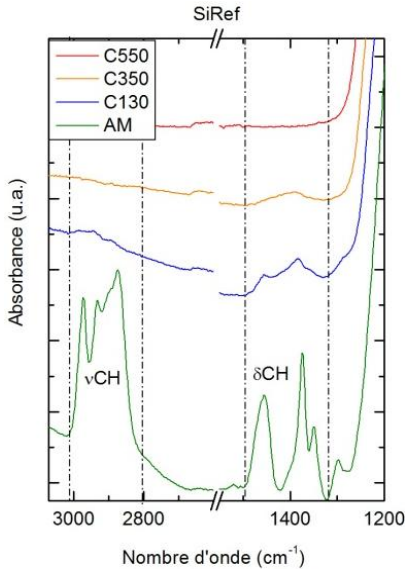
permet la consolidation du réseau inorganique et permet d'éviter l'effondrement de la mésostructure avec une destruction trop rapide du tensioactif. Le deuxième palier est effectué à plusieurs températures, 130, 350 ou 550°C (montée en température 2°C/min) pendant 12 h.

Les matériaux calcinés à différentes températures sont des silices mésoporeuses dans lesquelles 0, 10% et 20% massique de MoO_3 par rapport au solide final, sont incorporés par voie aérosol via l'utilisation de l'HPA de Keggin PMo_{12}. Cette série de matériaux se nomme SiKegX%Y où X = 10 ou 20 représente le pourcentage massique en MoO_3, Y = AM, C130, C350 et C550 représente la température de calcination : « As-made » (non calciné), 130, 350 et 550 °C. Les échantillons de référence sont des silices mésostructurées à l'aide du P123, sans molybdène ni cobalt et sont nommés SiRefY. Les compositions molaire de ces matériaux sont données Tableau II. 7.

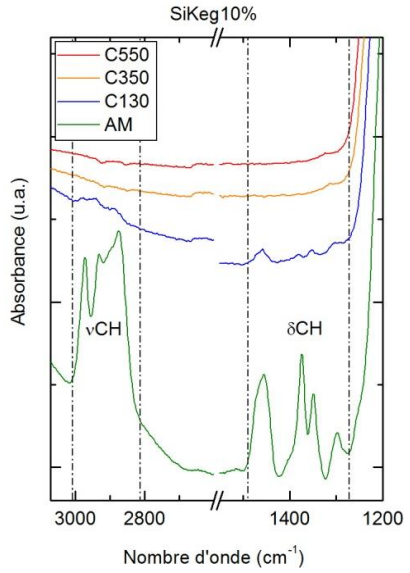
Tableau II. 7 : Compositions molaires des matériaux silice – PMo_{12} synthétisés avec deux teneurs en molybdène

Référence	TEOS	HPA	H_2O	HCl	EtOH	P123
SiRefY	1	0	50	0,0090	3	0,01
SiKeg10%Y	0,9520	0,0037	50	0,0090	3	0,01
SiKeg20%Y	0,8975	0,0079	50	0,0090	3	0,01

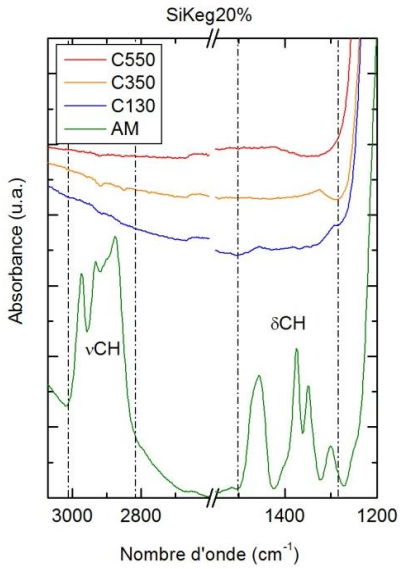
L'élimination du tensioactif est vérifiée par IRTF, ATG ainsi que par analyse élémentaire (Tableau II. 8). Les résultats montrent que le tensioactif est complètement détruit à l'issue d'une calcination à 550°C (il ne reste plus de carbone détectable en analyse élémentaire). Les spectres IRTF des matériaux calcinés à 130°C montrent la présence d'une petite fraction de tensioactif. De plus, l'analyse élémentaire indique qu'il reste encore un peu de carbone dans le matériau (estimé à environ 5% en masse). La calcination à 350°C permet, quant à elle, la destruction quasi complète du tensioactif, du carbone étant tout de même détecté en analyse élémentaire (, environ 0,5% massique en moyenne). On observe que le tensioactif est mieux oxydé pour les matériaux SiKeg. Ce phénomène, toutefois peu prononcé, peut résulter de l'activité de l'HPA incorporé, qui est connu comme catalyseur d'oxydation de composés organiques[14–16].



Référence	C/Si (mol)	%Perte de masse
SiRefAM	2,81	54
SiRefC130	0,46	25
SiRefC350	0,05	7
SiRefC550	nd	4



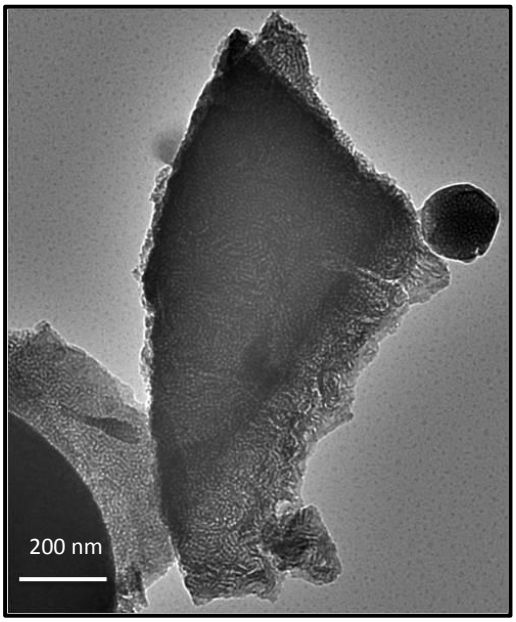
Référence	C/Si (mol)	%Perte de masse
SiKeg10%AM	2,91	50
SiKeg10%C130	0,36	21
SiKeg10%C350	0,03	11
SiKeg10%C550	nd	5

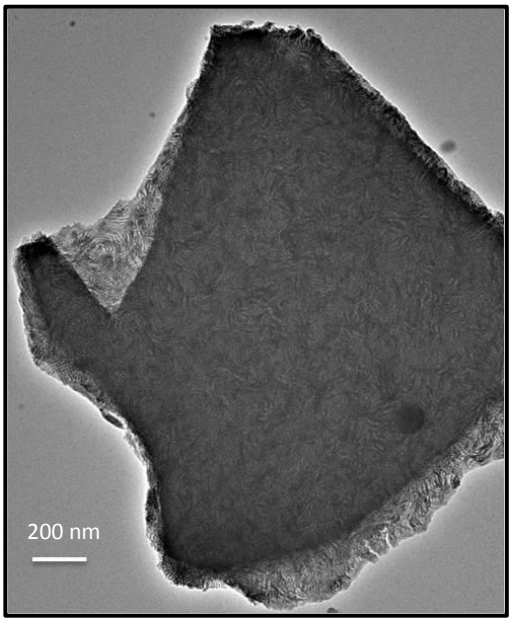


Référence	C/Si (mol)	%Perte de masse
SiKeg20%AM	3,23	54
SiKeg20%C130	0,37	22
SiKeg20%C350	0,03	12
SiKeg20%C550	nd	5

Figure II. 8 : Spectres IRTF dans la région des bandes de tensioactif des matériaux SiKeg10 et 20% à différentes températures de calcination et Tableau II. 8 : Rapports molaires de carbone sur silicium mesurés en analyse élémentaire et pertes de masse mesurées en ATG pour les matériaux calcinés SiKeg10% et 20%, nd : non détecté

La morphologie des matériaux observés en MET (*Cf.* Figure II. 9) ne diffère pas selon la température de calcination. On observe de petites particules pleines ainsi que de grosses particules creuses. Ces matériaux possèdent un réseau de pores mésostructurés qui est aisément visible sur des fragments de particules creuses. En effet, ces dernières peuvent être cassées pendant l'étape de sonification effectuée lors de la préparation des grilles de microscopie.





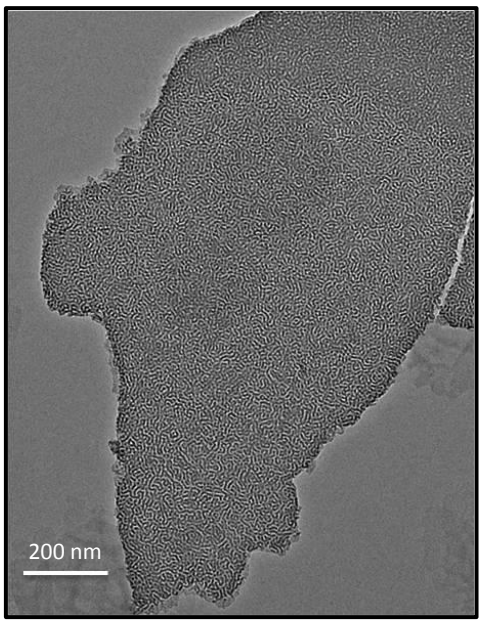


Figure II. 9 : Clichés MET du matériau SiKeg10% calciné à 130°C (gauche) 350°C (milieu) et 550°C (droite)

II.C.3.a. Propriétés texturales et structurales des matériaux de référence

Ces matériaux ont été synthétisés afin de pouvoir comprendre l'influence de l'incorporation de molybdène sur la structure et la texture d'une silice mésoporeuse. Ainsi, les paramètres texturaux et structuraux de ces matériaux seront pris comme référence (*Cf.* Tableau II. 9). Les isothermes d'adsorption-désorption de ces matériaux ainsi que les diagrammes SAXS sont représentés en annexe C.

Tableau II. 9 : Propriétés texturales des matériaux SiRef, C130, C350 et C550. [a] diamètre poreux calculé selon la méthode BJH, [b] largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore, [c] volume microporeux obtenu par la méthode t-plot en prenant la silice LiCrospher comme référence non poreuse, [d] distance de corrélation obtenue en SAXS, [e] taille des murs

Référence	SBET (m^2/g)	dp[a] (nm)	$\Delta_{1/2}$dp[b] (nm)	Vp (cm^3/g)	Vμ[c] (cm^3/g)	Coef. CBET	dcorr[d] (nm)	tm[e] (nm)
SiRefAM	-	-	-	-	-	-	11,6	-
SiRefC130	219	8,6	1,7	0,45	0,00(8)	143	11,4	2,6
SiRefC350	296	8,2	1,8	0,50	0,05	-483	10,6	2,4
SiRefC550	169	7,7	1,7	0,37	0,01	160	10,2	2,5

La température de calcination conditionne de manière importante les propriétés texturales et structurales de la silice. On observe qu'un maximum de surface spécifique est atteint grâce à une calcination à 350°C. Ce phénomène peut être expliqué par la présence de

micropores sur la surface du matériau calciné à cette température, comme le montre la Figure II. 10.

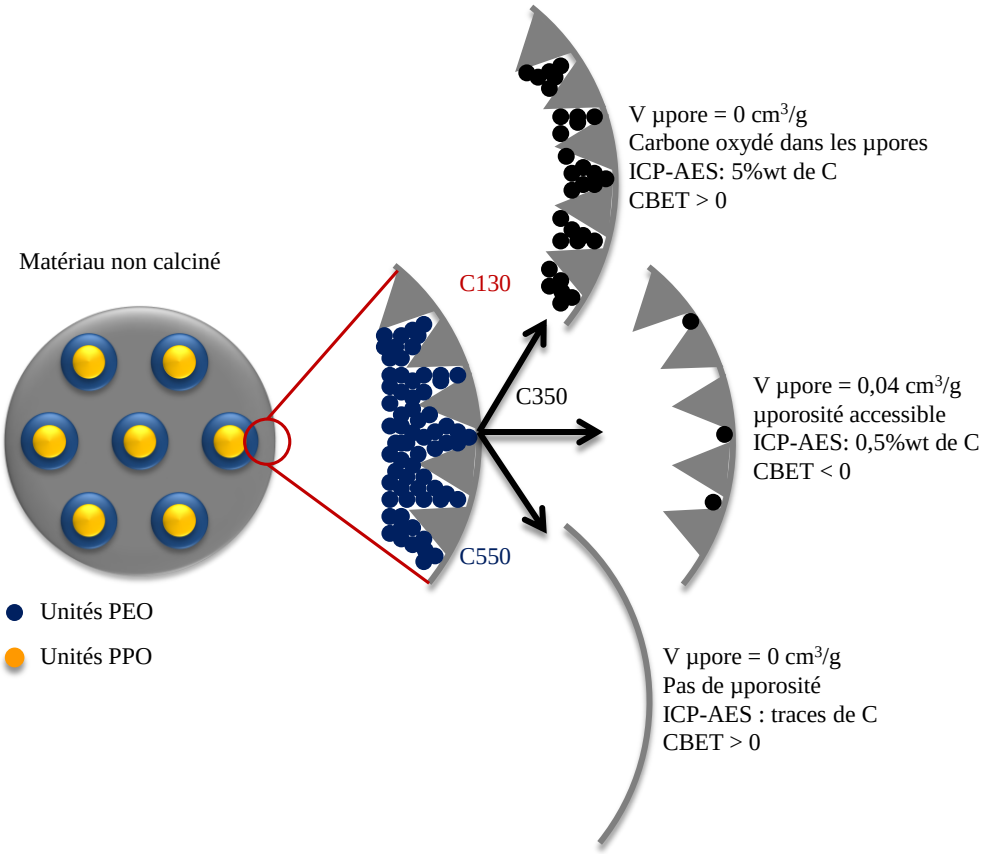


Figure II. 10 : Schéma représentant la surface des mésopores des matériaux calcinés à 130, 350 et 550°C

Le matériau SiRefC130 comprend encore environ 5% de carbone en son sein et il n'est pas microporeux. Ce carbone peut donc être responsable du bouchage des micropores. Lorsque le matériau est calciné à 350 °C, plus de carbone est oxydé libérant ainsi la microporosité disponible. Dans le cas du matériau calciné à 550°C, les micropores sont complètement libérés. Par contre, la température plus élevée favorise également la condensation de la matrice inorganique jusqu'à « lisser » les micropores. Cette hypothèse est étayée par le fait que l'on ne voit pratiquement plus de bande –OH sur les spectres IRTF des matériaux calcinés à 550°C, synonyme d'une condensation avancée du réseau (*Cf.* Figure II. 3).

Le deuxième phénomène observé est la contraction progressive de la matrice inorganique lorsque la température de calcination augmente. Cette contraction a pour effet de densifier le réseau de silice et donc de diminuer la taille des pores et la distance de corrélation caractéristique de la mésostructure.

Nous allons désormais voir si l'incorporation de molybdène conduit aux mêmes phénomènes. Dans le cas contraire, cela veut dire que le molybdène perturbe le réseau de silice de par sa localisation ou son état d'agrégation.

II.C.3.b. Propriétés texturales et structurales des matériaux SiKeg10%Y

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les diagrammes SAXS représentés Figure II. 12 sont caractéristiques de matériaux mésostructurés possédant des tailles de pores compris dans le domaine des mésopores. L'hystérèse des matériaux calcinés est étroite et ne présente pas de désorption catastrophique[*], signe d'une bonne accessibilité au réseau poreux. Il semble donc que l'incorporation de molybdène à hauteur de 10% en masse par rapport au solide final n'a pas d'influence drastique sur la mésostructure des matériaux.

Toutefois, si l'on s'intéresse aux valeurs des paramètres texturaux et structuraux des échantillons SiKeg10%, on remarque des différences avec les silices de références SiRef (*Cf.* Tableau II. 10). Ainsi, la surface spécifique, le diamètre de pore et la distance de corrélation de la mésostructure sont plus faible dans le cas des matériaux SiKeg10%. A l'inverse, la largeur à mi-hauteur de la distribution de taille des pores et la taille des murs sont plus grands. Ces observations impliquent que c'est la localisation du molybdène qui joue un rôle sur les propriétés texturales et structurales de la matrice. En effet, la diminution de la taille des pores et l'augmentation de la taille des murs laissent supposer une incorporation du molybdène dans les murs de la matrice comme le montre la Figure II. 11. C'est donc le volume occupé par le molybdène au sein de la matrice qui entraine ces observations.

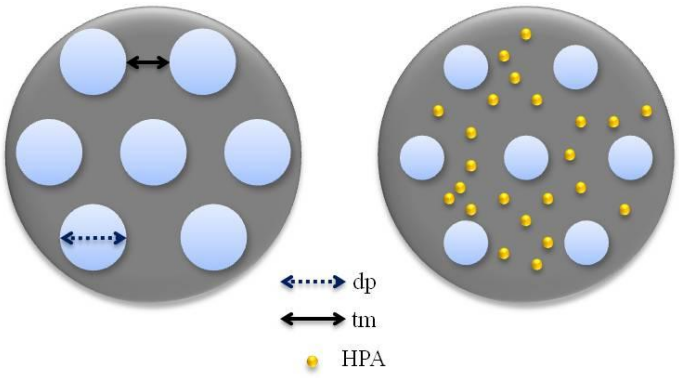


Figure II. 11 : Schéma montrant les conséquences de l'incorporation de molybdène dans un réseau mésoporeux, dp : diamètre du pore, tm : taille du mur

[*] Désorption brutale de l'azote à P/P_0 = 0,42. A cette pression le ménisque d'azote liquide dans un pore n'est plus stable, l'azote s'évapore rapidement sur une gamme de pression très étroite. Ce phénomène est rencontré pour les matériaux dont la géométrie de pore génère un grand retard à la désorption. Dans notre cas, ce retard à la désorption peut être dû à la présence d'une croûte qui réduit l'accessibilité des molécules d'azote.

La distance de corrélation, bien que légèrement plus faible, est comparable avec celle des matériaux SiRef, ce qui est cohérent avec le schéma proposé Figure II. 11. On observe également la contraction du réseau lorsque la température de calcination est plus haute.

L'analyse t-plot des isothermes montre que les échantillons SiKeg10%C130 et SiKeg10%C550 sont non microporeux à l'inverse de l'échantillon SiKeg10%C350 qui lui présente une évidente microporosité certainement à l'origine de sa surface spécifique plus élevée. A l'instar des matériaux SiRef, cette faible microporosité peut être due à une rugosité de la surface des mésopores. Celle-ci peut être mesurée à partir des données d'adsorption-désorption d'azote disponibles. Une méthode dérivée de l'approche fractale de la surface des matériaux a été développée par Avnir *et al.*[17]. La dimension de surface D_s, qui permet la quantification de la rugosité à l'échelle de la mésoporosité, est obtenue grâce à un calcul dans la gamme de pressions partielles où se déroule l'adsorption multicouche[18], ce calcul étant décrit dans l'annexe D. Les résultats indiquent que la surface des mésopores de l'échantillon calciné à 350°C est légèrement plus rugueuse que les autres. Le coefficient C_{BET}* très négatif de ce matériau confirme que cela est dû à la présence de micropores présents à la surface de la mésoporosité (Tableau II. 8).

* Le coefficient C_{BET} correspond à l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire utilisée pour calculer une surface S_{BET}. Celui-ci dépend de la nature des interactions adsorbat/adsorbant. Il atteint des valeurs négatives lorsque les interactions sont très faibles, comme dans le cas de surfaces rugueuses.

Tableau II. 10 : Propriétés texturales des matériaux SiKeg10% AM, C130, C350 et C550. [a] diamètre poreux calculé selon la méthode BJH, [b] largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore, [c] volume microporeux obtenu par la méthode t-plot en prenant la silice LiCrospher comme référence non poreuse, [d] distance de corrélation obtenue en SAXS, [e] taille des murs, [f] dimension de surface

Référence	SBET (m^2/g)	dp[a] (nm)	$\Delta_{1/2}$dp[b] (nm)	Vp (cm^3/g)	Vμ[c] (cm^3/g)	Coef. CBET	dcorr[d] (nm)	tm[e] (nm)	D_s[f]
SiRefAM	-	-	-	-	-	-	11,6	-	
SiRefC130	219	8,6	1,7	0,45	0,00(8)	143	11,4	2,6	-
SiRefC350	296	8,2	1,8	0,50	0,05	-483	10,6	2,4	-
SiRefC550	169	7,7	1,7	0,37	0,01	160	10,2	2,5	-
SiKeg10%AM	-	-		-	-	-	11,0	-	-
SiKeg10%C130	114	7,2	2,6	0,19	0,01	282	10,6	3,4	2,67
SiKeg10%C350	260	7,0	2,9	0,32	0,04	-306	10,2	3,2	2,72
SiKeg10%C550	120	6,9	2,6	0,21	0,00(5)	273	9,8	2,9	2,61

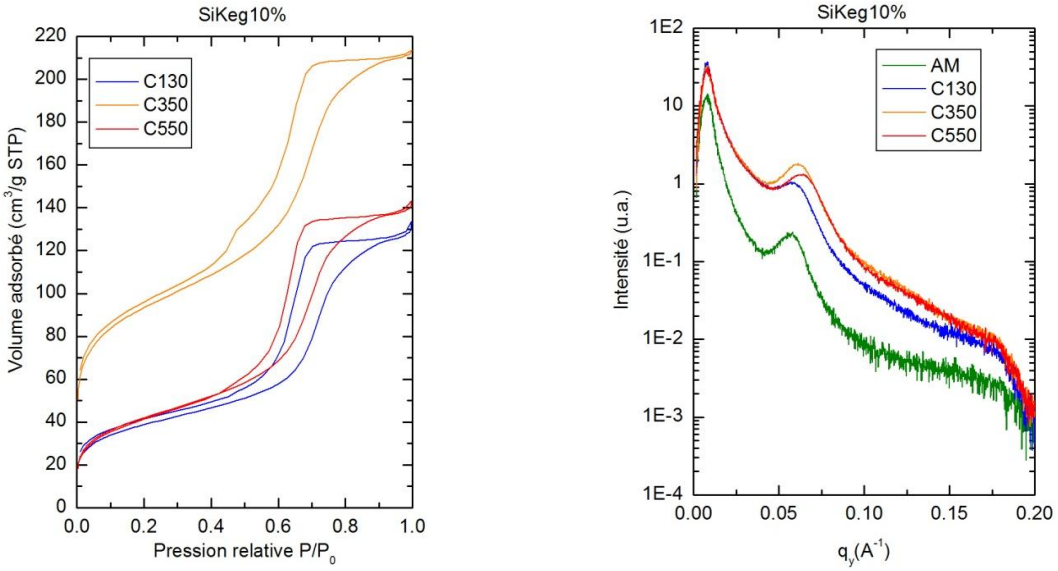


Figure II. 12 : Isothermes d'adsorption désorption d'azote des matériaux SiKeg à 10% de MoO_3 calcinés à 130, 350 et 550°C (gauche). Diagramme SAXS des matériaux non calciné et calcinés (droite).

II.C.3.c. Propriétés texturales et structurales des matériaux SiKeg20%Y

Les matériaux contenant 20% en masse de MoO_3 par rapport au matériau final possèdent des propriétés texturales et structurales très différentes des matériaux à 10%. En effet, on peut voir grâce à la volumétrie à l'azote, représentée Figure II. 13, que les échantillons possèdent une faible surface spécifique. Une quantité très limitée d'azote est adsorbée sur la surface des solides, ce qui mène à une forte imprécision sur les mesures. Cela explique pourquoi on observe les branches de désorption passant en dessous des branches d'adsorption pour les matériaux SiKeg20%C130 et C550. Cependant, l'allure générale des isothermes reste en adéquation avec celle d'un matériau mésoporeux notamment par la présence d'une condensation capillaire. Les tailles des pores et des murs sont comparables à ceux des matériaux à 10%, ce qui peut être compatible avec une incorporation dans les murs. Toutefois, il est à noter que la teneur en molybdène est deux fois plus élevée, on pourrait donc s'attendre à une augmentation de la taille des murs. Si l'incorporation du molybdène dans les murs de la silice se confirme, alors il y a de fortes chances d'avoir une saturation des murs à partir d'une certaine teneur et donc un taux maximum d'incorporation.

Tableau II. 11 : Propriétés texturales des matériaux SiKeg20% AM, C130, C350 et C550. [a] diamètre poreux calculé selon la méthode BJH, [b] largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore, [c] volume microporeux obtenu par la méthode t-plot en prenant la silice LiCrospher comme référence non poreuse, [d] distance de corrélation obtenue en SAXS [f] taille des murs

Référence	SBET (m^2/g)	dp[a] (nm)	$\Delta_{1/2}$dp[b] (nm)	Vp (cm^3/g)	Vμ[c] (cm^3/g)	Coef. CBET	dcorr[d] (nm)	tm[f] (nm)
SiRefAM	-	-	-	-	-	-	11,6	-
SiRefC130	219	8,6	1,7	0,45	0,00(8)	143	11,4	2,6
SiRefC350	296	8,2	1,8	0,50	0,05	-483	10,6	2,4
SiRefC550	169	7,7	1,7	0,37	0,01	160	10,2	2,5
SiKeg20%AM	-	-	-	-	-	-	11,4	-
SiKeg20%C130	16	7,0	4,2	0,03	0,00(4)	157	10,5	3,5
SiKeg20%C350	62	6,9	4,6	0,07	0,01	-1387	10,2	3,3
SiKeg20%C550	57	7,1	4,5	0,12	0,00(2)	199	10,5	3,4

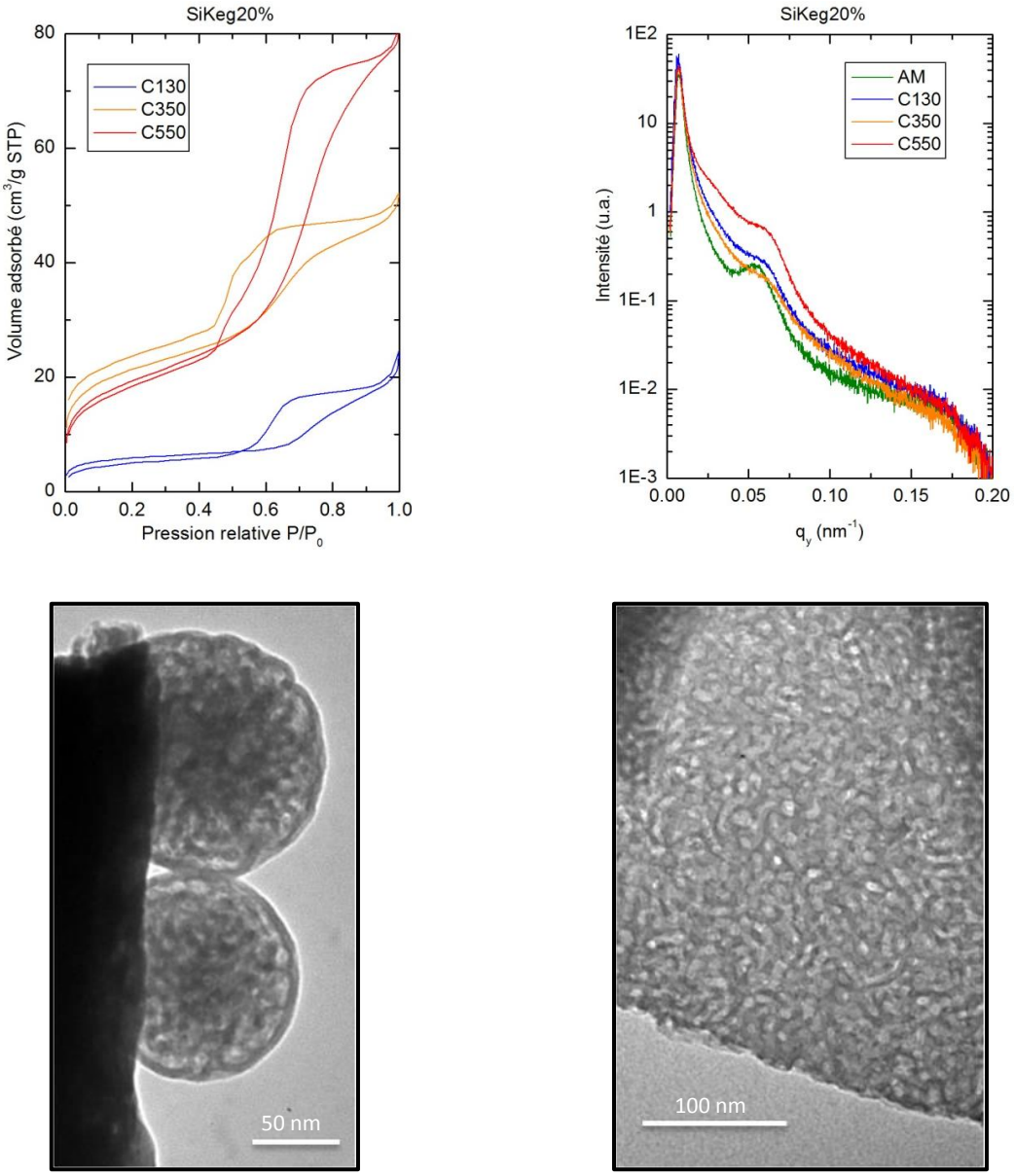


Figure II. 13 : en haut : Isothermes d'adsorption désorption d'azote des matériaux SiKeg à 20% de MoO_3 calcinés à 130, 350 et 550°C (gauche) Diagrammes SAXS des matériaux non calciné et calcinés (droite). En bas : Clichés MET de particules creuses et pleines de matériau SiKeg20%

Les diagrammes SAXS montrent que la calcination perturbe la structuration des matériaux. Le pic de corrélation observé pour le matériau non calciné est plus marqué que ceux des matériaux calcinés. Les clichés MET montrent également une désorganisation du réseau poreux (Figure II. 13) par rapport aux matériaux à 10% de MoO_3. La distance de corrélation n'est pas minimale pour l'échantillon calciné à 550°C, comme dans le cas des matériaux à 0 ou 10% de MoO_3. Si la contraction du réseau n'est pas observée, cela signifie que l'incorporation de molybdène à hauteur de 20% de MoO_3 est suffisante pour mécaniquement empêcher ce phénomène. Ainsi, dans l'hypothèse où ce dernier est localisé dans les murs, il peut jouer le rôle d'étais et donc gêner la condensation de la matrice.

II.C.4. Influence de la nature de la phase oxométallique

Après avoir apprécié l'influence de la température de calcination sur des matériaux de type silice-PMo_{12}, nous allons étudier l'influence de la nature de la phase oxométallique. Tout d'abord, du cobalt a été rajouté dans la solution de précurseurs oxométalliques, ce dernier jouant le rôle de promoteur d'activité du catalyseur final. Dans un deuxième temps, nous avons synthétisé des matériaux avec un hétéropolyanion différent : le P_2Mo_5, également associé à du cobalt.

Les catalyseurs ont été synthétisés à deux teneurs en MoO_3 massique par rapport au solide final : 10 et 20%. La calcination des matériaux a été faite à différentes températures : 130, 350 et 550°C. La nomenclature des solides est basée sur les modèles SiCoKegX%Y et SiCoSBX%Y où Keg représente le $H_3PMo_{12}O_{40}$ (structure Keggin) et SB le $Co_2H_2P_2Mo_5O_{23}$ (structure Strandberg), X = 10 ou 20, ce qui représente la teneur massique en MoO_3, Y = AM, C130, C350 et C550 qui représente la température de calcination : « As-made » (non calciné), 130, 350 et 550 °C. Les compositions molaires de ces matériaux sont données Tableau II. 12.

Tableau II. 12 : Compositions molaires des matériaux silice – cobalt - PMo_{12} ou P_2Mo_5 synthétisés avec deux teneurs en molybdène

Référence	TEOS	HPA	$Co(OH)_2$	H_2O	HCl	EtOH	P123
SiCoKeg10%Y	0,9377	0,0037	0,018	50	0,0090	3	0,01
SiCoKeg20%Y	0,8583	0,0080	0,039	50	0,0090	3	0,01
SiCoSB10%Y	0,9196	0,0089	0,018	50	0,0090	3	0,01
SiCoSB20%Y	0,8271	0,0192	0,038	50	0,0090	3	0,01

II.C.4.a. Matériaux de type silice-cobalt-PMo_{12}

- *SiCoKeg10%Y*

L'ajout de cobalt à la solution d'atomisation a pour effet de remonter son pH à 4,5 au lieu de 2 pour les solutions sans cobalt. Cela diminue la stabilité de ces dernières. En effet, celles-ci doivent être atomisées dans l'heure qui suit leur préparation, sinon la solution précipite. Cet effet de pH peut conduire à des cinétiques de condensation plus rapides des oligomères de silice. Ils réagissent entre eux *via* des attaques nucléophiles préférentiellement en milieu de chaine plutôt qu'en bout de chaine[19]. Cela peut être la raison des légères

différences de propriétés texturales et structurales observées entre les matériaux à 10% avec et sans cobalt (*Cf.* Tableau II. 10 et Tableau II. 13).

La surface spécifique des matériaux à 10% avec cobalt est légèrement plus élevée que celle des matériaux SiKeg10%. De même, il semble que l'entité Co-HPA perturbe moins les propriétés texturales et structurales de la matrice que l'entité HPA seule. Cela est peut être dû à un taux d'incorporation moins important. En effet, les propriétés de ces matériaux, notamment la taille des murs, sont proches de celles des matériaux SiRef.

Dans le cas du matériau SiCoKeg10%C130, on observe sur l'isotherme (Figure II. 14) une très faible quantité d'azote adsorbée, ce qui est dû à une mauvaise oxydation du tensioactif. Les résultats d'ATG montrent que pour le matériau SiRefC130, on obtient une perte de masse totale de 25% alors que la perte de masse du matériau SiCoKeg10%C130 est évaluée à 40%. Il reste près de deux fois plus de résidus de tensioactif dans les pores du matériau. Il semble donc que la présence de cobalt stabilise l'agent structurant sous sa forme micellaire. En effet, le spectre IRTF de ce matériau montre des bandes de vibration C-H clairement visibles (non montré).

Les diagrammes SAXS et les clichés de microscopie des fragments de particules creuses (Figure II. 14) montrent que les matériaux SiCoKeg10%Y sont structurés. Comme dans le cas des matériaux de référence, la contraction du réseau lors de l'augmentation de la température de calcination est observable par une diminution de la distance de corrélation. Les isothermes d'adsorption des matériaux calcinés à 350 et 550°C possèdent une condensation capillaire bien définie et une hystérèse étroite dont la branche de désorption est parallèle à celle de l'adsorption, ce qui est caractéristique de pores cylindriques de taille bien calibrée. Cela se reflète notamment dans la valeur de largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore qui est relativement basse.

- *SiCoKeg20%Y*

Ces solides montrent des propriétés texturales proches des matériaux à SiCoKeg10%Y, notamment une taille de mur proche de celle des matériaux SiRefY. Ceci plaide, une nouvelle fois, en faveur d'une faible incorporation du molybdène au sein des murs de la matrice. La surface spécifique de ces matériaux est de 15 à 30 % plus faible que les matériaux à 10%, mais cela est cohérent avec l'augmentation de densité due à l'ajout de métaux lourds comme le molybdène et le cobalt.

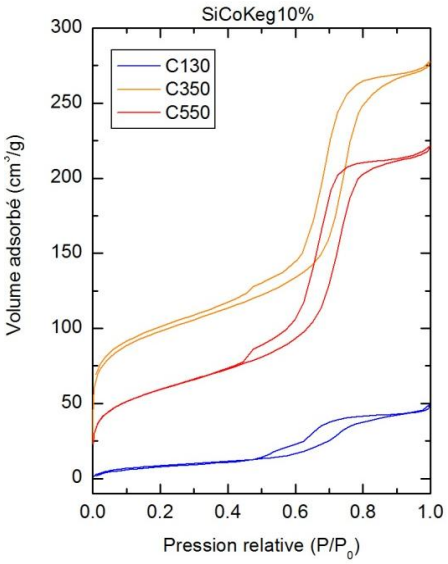
L'échantillon calciné à 130°C montre une isotherme d'adsorption caractéristique d'un matériau non poreux. Cela confirme que c'est la présence de cobalt qui est à l'origine de la stabilisation du tensioactif dans les pores du matériau. La faible incorporation des HPA dans les murs de la matrice implique que ces derniers sont localisés dans les micelles. L'HPA lacunaire $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$ est fortement chargé négativement. On peut émettre l'hypothèse que le cobalt interagit avec ce polyanion ainsi qu'avec la charge δ^- portée par l'oxygène des groupes [EO] et [PO] du tensioactif. Dans ce cas, c'est la présence de cobalt qui induit la localisation dans les micelles de la phase oxométallique. On peut également supposer qu'à l'issue de la synthèse aérosol, le cobalt dans les micelles se trouve sous forme de contre ion de l'HPA ainsi que sous forme de nanoparticules d'hydroxyde de cobalt. Dans ce dernier cas, il peut jouer le rôle de retardateur de flamme, les hydroxydes étant largement utilisés comme ignifugeants[20,21]. En effet, la déshydratation des hydroxydes est un phénomène endothermique, ces derniers jouant le rôle de pompe à chaleur[22]. Cette hypothèse, bien que difficile à prouver, permet d'expliquer pourquoi le tensioactif n'est pas dégradé, pour les matériaux SiCoKeg, lors d'une calcination à 130°C.

Pour l'échantillon calciné à 550°C, on observe des grains sombres à la surface des particules sur les clichés MET. Ces grains sont caractéristiques d'une agrégation d'éléments de forte densité électronique comme le Co ou le Mo. Deux types de grains sont observables. Il semble donc que deux phases distinctes ont fritté lors de la calcination. La première phase se présente sous la forme de cristaux dont les plans cristallins sont visibles (*Cf.* Figure II. 14). Les distances inter-réticulaires mesurées correspondent à celles de cristaux de la phase α-MoO_3. La deuxième phase correspond à des cristaux en forme de bâtonnets de 100 nm de longueur qui peut être une phase cristalline de cobalt. L'identification de ces deux phases est confirmée par l'analyse de diffraction des rayons X effectuée dans le Chapitre IV.

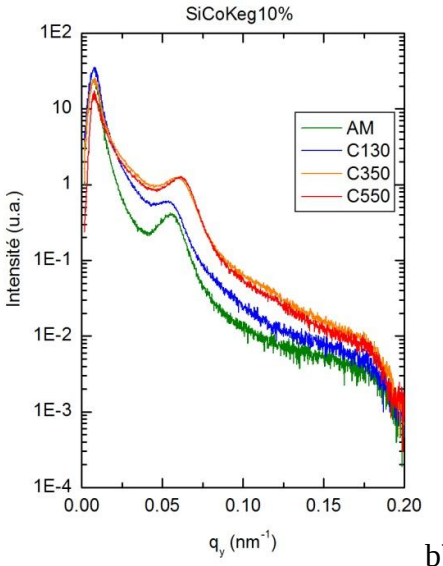
Dans le cas de ces matériaux, la distribution de taille de pore est très large et centrée sur une valeur relativement élevée comparé aux autres solides. Il en résulte une taille de mur très fine, qui n'est pas le reflet de la réalité au vu des clichés MET. Il semble donc que la valeur de la taille des murs soit entachée d'une forte imprécision, notamment à cause de cette large distribution de taille de pore.

Tableau II. 13 : Propriétés texturales des matériaux SiCoKeg 10% et 20% non calcinés et calcinés à 130, 350 et 550 °C. [a] diamètre poreux calculé selon la méthode BJH, [b] largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore, [c] volume microporeux obtenu par la méthode t-plot en prenant la silice LiCrospher comme référence non poreuse, [d] distance de corrélation obtenue en SAXS [f] taille des murs

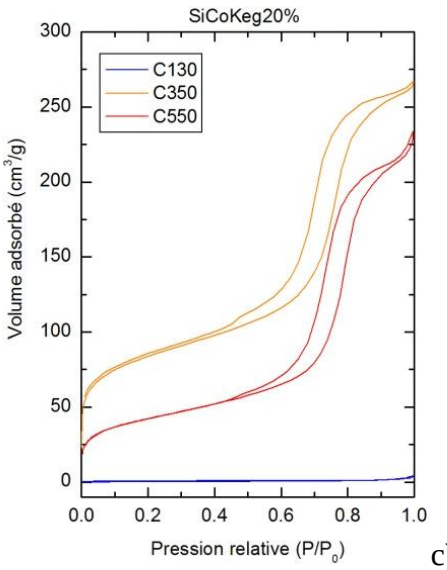
Référence	SBET (m^2/g)	dp[a] (nm)	$\Delta_{1/2}$dp[b] (nm)	Vp (cm^3/g)	Vμ[c] (cm^3/g)	Coef. CBET	dcorr[d] (nm)	tm[f] (nm)
SiRefAM	-	-	-	-	-	-	11,6	-
SiRefC130	219	8,6	1,7	0,45	0,00(8)	143	11,4	2,6
SiRefC350	296	8,2	1,8	0,50	0,05	-483	10,6	2,4
SiRefC550	169	7,7	1,7	0,37	0,01	160	10,2	2,5
SiCoKeg10%AM	-	-	-	-	-	-	11,3	-
SiCoKeg10%C130	27	6,2	3,6	0,07	0	37	11,5	5,3
SiCoKeg10%C350	278	8,0	2,6	0,42	0,05	-178	10,5	2,5
SiCoKeg10%C550	173	7,3	2,6	0,33	0,01	374	10,2	2,9
SiCoKeg20%AM	-	-	-	-	-	-	11,1	-
SiCoKeg20%C130	2	-	-	-	-	-	11,2	-
SiCoKeg20%C350	236	8,9	3,3	0,40	0,04	-165	10,7	1,8
SiCoKeg20%C550	123	9,8	3,8	0,33	0,01	1232	10,6	0,8


SiCoKeg10%
C130
C350
C550
Volume adsorbé (cm³/g)
Pression relative (P/P0)

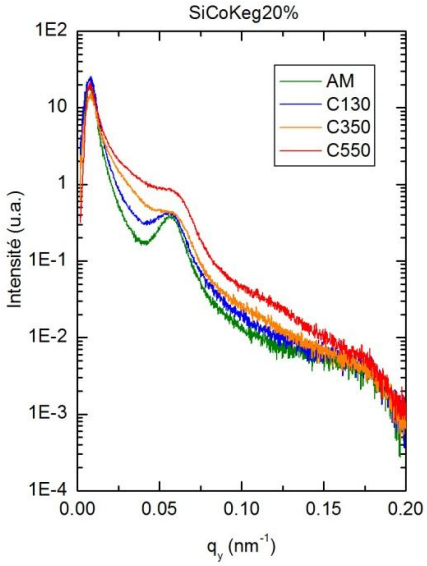
a)


SiCoKeg10%
AM
C130
C350
C550
Intensité (u.a.)
qy (nm-1)

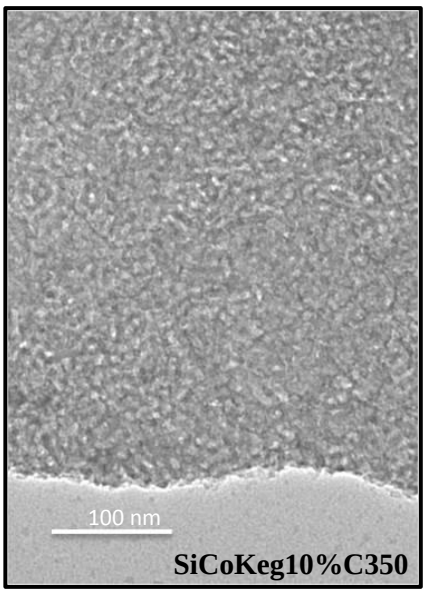
b)


SiCoKeg20%
C130
C350
C550
Volume adsorbé (cm³/g)
Pression relative (P/P0)

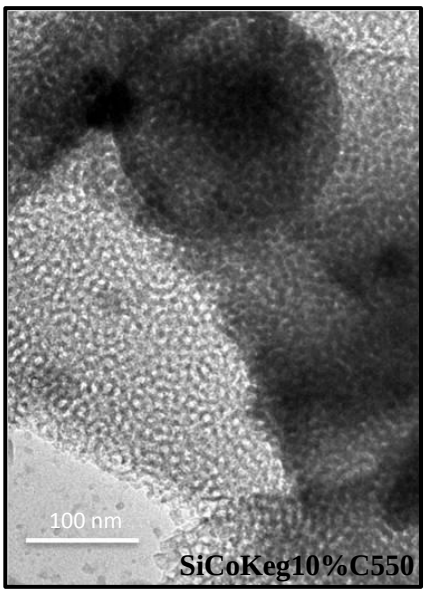
c)


SiCoKeg20%
AM
C130
C350
C550
Intensité (u.a.)
qy (nm-1)

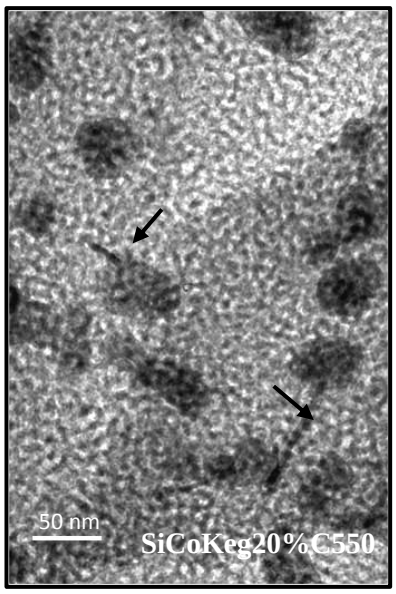
d)


100 nm
SiCoKeg10%C350

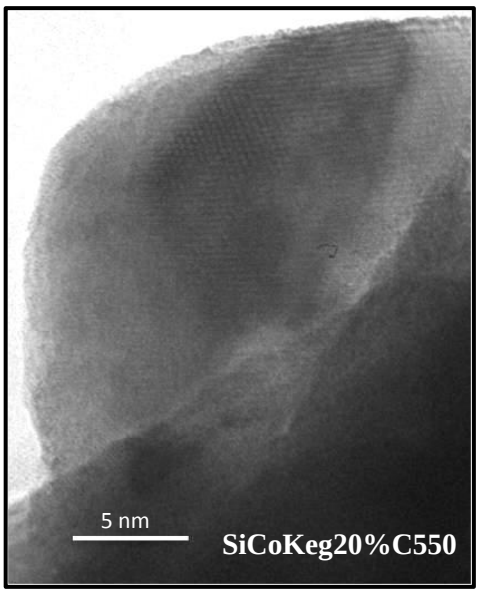
e)


100 nm
SiCoKeg10%C550

f)



g)



h)

Figure II. 14 : Isothermes d'adsorption désorption d'azote des matériaux SiCoKeg10% (a) et SiCoKeg20% (c). Diagramme SAXS des matériaux SiCoKeg10% (b) et SiCoKeg20% (d). Clichés MET des matériaux SiCoKeg10% C350 (e) SiCoKeg10%C550 (f), SiCoKeg20%C550 (g et h), les bâtonnets sont repérés par des flèches, grossissement d'un cristal de MoO_3 (h)

Le fait que les propriétés texturales et structurales de ces matériaux soient proches de celles des matériaux SiRef est peut-être synonyme de la non incorporation de la phase oxométallique dans le réseau inorganique. De plus, la cristallisation de la phase oxométallique ne cause pas de « dégâts » à la mésostructure, ce qui penche en faveur d'une localisation de cette phase en dehors du réseau. De tels cristaux ne sont pas observés pour les matériaux SiKeg20%C550. Il semble donc que c'est bien le cobalt qui joue sur l'incorporation de la phase oxométallique dans les murs ou en surface de la matrice.

II.C.4.b. Matériaux de type silice-cobalt-P_2Mo_5

- *SiCoSB10%Y*

L'utilisation de l'HPA de Strandberg P_2Mo_5 associé à du cobalt permet d'obtenir une solution d'atomisation à un pH de 3. Cette solution d'atomisation est plus stable que celle des matériaux SiCoKeg. L'HPA de Strandberg $H_2[P_2Mo_5O_{23}]^{4-}$ est associé au cobalt avec un rapport molaire Co/Mo maintenu à 0,4 (soit 2 moles de Co^{2+} pour une mole d'HPA).

Les matériaux obtenus possèdent une surface spécifique relativement plus élevée que les autres matériaux (*Cf.* Tableau II. 14). Les pics de corrélation visibles sur les diagrammes SAXS représentés Figure II. 15 sont significatifs d'une mésostructuration du réseau de pore. On observe également la contraction du réseau de silice pour ces matériaux lorsque la

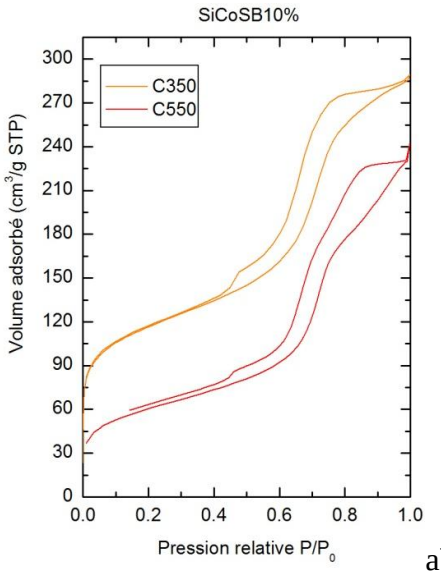
température de calcination augmente. La distribution de taille de pores est un peu plus large que pour les matériaux SiKeg10%Y et SiCoKeg10%Y, ce qui montre que la mésostructuration est légèrement moins prononcée. Cette légère désorganisation peut être due à l'incorporation de la phase oxométallique dans les murs de la matrice, ce qui peut également expliquer leur taille plus importante que celle des matériaux SiRef.

- *SiCoSB20%Y*

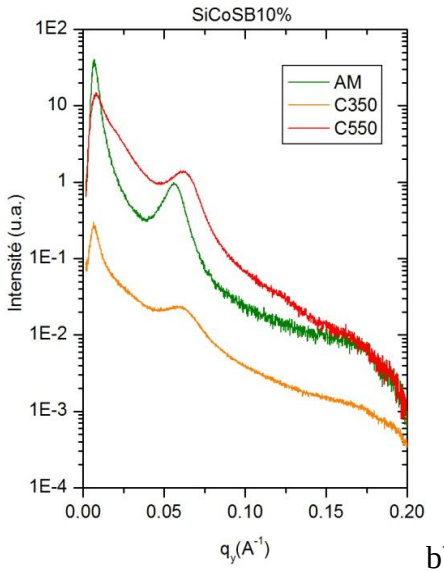
Ces matériaux montrent des surfaces spécifiques relativement différentes par rapport aux échantillons SiCoKeg20%Y. L'échantillon calciné à 350°C montre des caractéristiques similaires à celles des matériaux SiRef, mis à part une taille de murs plus grande. Celui calciné à 550°C semble être perturbé par l'incorporation d'un fort taux de molybdène. De plus, ce dernier ne montre pas de phase cristallisée sur les clichés MET. On peut donc penser que dans ce cas, la totalité de la phase oxométallique est incorporée dans la matrice. Cette conclusion est étayée par le fait que la distance de corrélation ne diminue pas avec l'augmentation de la température de calcination.

Tableau II. 14 : Propriétés texturales des matériaux SiCoSB 10% et 20% non calcinés et calcinés à 130, 350 et 550 °C. [a] diamètre poreux calculé selon la méthode BJH, [b] largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore, [c] volume microporeux obtenu par la méthode t-plot en prenant la silice LiCrospher comme référence non poreuse, [d] distance de corrélation obtenue en SAXS [f] taille des murs

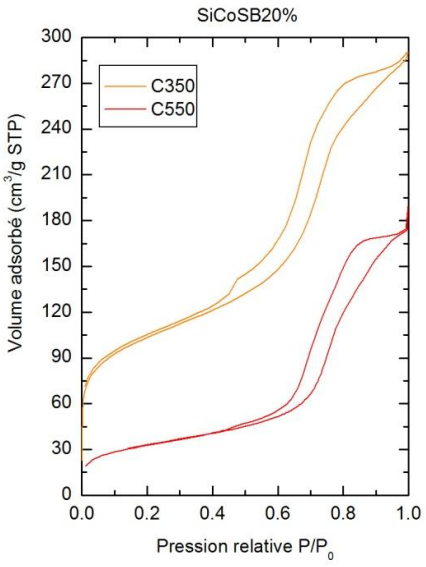
Référence	SBET (m^2/g)	dp[a] (nm)	$\Delta_{1/2}$dp[b] (nm)	Vp (cm^3/g)	Vμ[c] (cm^3/g)	Coef. CBET	dcorr[d] (nm)	tm[f] (nm)
SiRefAM	-	-	-	-	-	-	11,6	-
SiRefC350	296	8,2	1,8	0,50	0,05	-483	10,6	2,4
SiRefC550	169	7,7	1,7	0,37	0,01	160	10,2	2,5
SiCoSB10%AM	-	-	-	-	-	-	11,2	-
SiCoSB10%C350	329	7,2	3,0	0,43	0,06	-153	10,4	3,2
SiCoSB10%C550	180	7,3	3,2	0,37	0,01	228	10,1	2,8
SiCoSB20%AM	-	-	-	-	-	-	11,0	-
SiCoSB20%C350	295	7,6	3,8	0,43	0,05	-239	10,5	2,9
SiCoSB20%C550	98	8,2	3,0	0,29	0,00(2)	162	11,0	2,8


SiCoSB10%
C350
C550
Volume adsorbé (cm³/g STP)
Pression relative P/P0

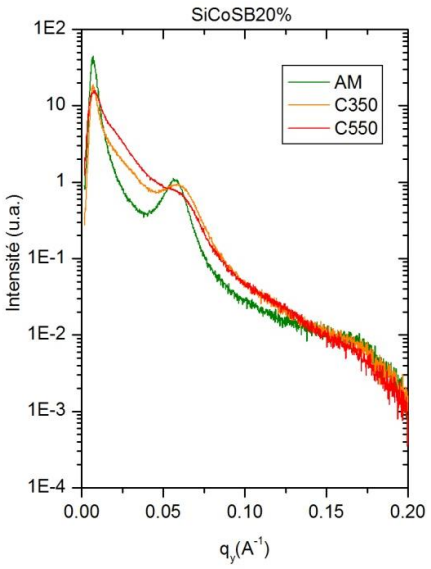
a)


SiCoSB10%
AM
C350
C550
Intensité (u.a.)
qy(A-1)

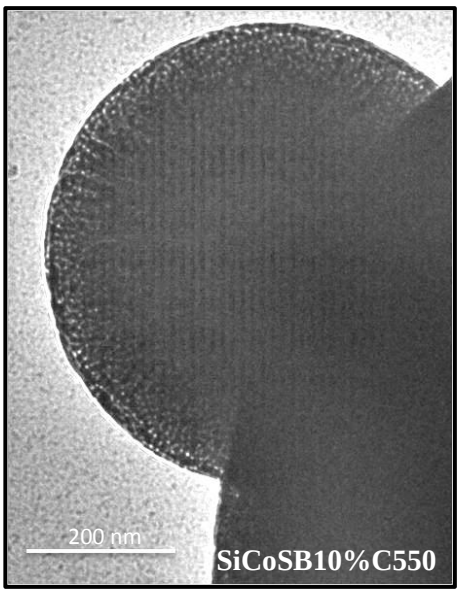
b)


SiCoSB20%
C350
C550
Volume adsorbé (cm³/g STP)
Pression relative P/P0

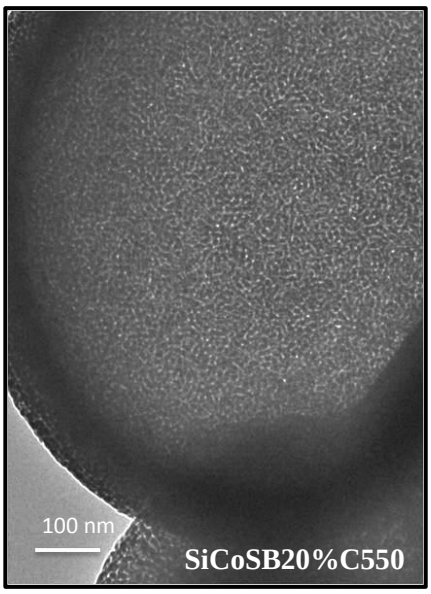
c)


SiCoSB20%
AM
C350
C550
Intensité (u.a.)
qy(A-1)

d)



e)



f)

Figure II. 15 : Isothermes d'adsorption désorption d'azote des matériaux SiCoSB10% (a) et SiCoSB20% (c). Diagrammes SAXS des matériaux SiCoSB10% (b) et SiCoSB20% (d). Clichés MET des matériaux SiCoSB10%C550 (e) et SiCoSB10%C550 (f)

La nature de la phase oxométallique semble influencer le taux d'incorporation de cette dernière au sein des murs de la matrice. Nous allons désormais étudier l'influence de la nature de la matrice. Nous pourrons ainsi observer si celle-ci joue également un rôle dans l'incorporation de la phase oxométallique.

II.C.5. Influence de la nature de la matrice

La nature de la matrice joue un rôle important dans la synthèse de catalyseurs par imprégnation à sec. En effet, les matrices aluminiques interagissent notamment avec les HPA au phosphore. Cela mène à leur destruction mais également à une meilleure mobilité du molybdène ainsi qu'une bonne dispersion sur le support[23]. Dans cette étude, nous avons synthétisé des catalyseurs dont la matrice est un aluminosilicate. Les atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique dans la matrice silicique apportent une acidité modérée lorsque le matériau est amorphe. Ce type de catalyseur bifonctionnel est utilisé pour des applications d'hydrocraquage. Dans cette partie, nous allons mettre en avant les propriétés texturales et structurales des matériaux aluminosiliciques synthétisés par voie aérosol en présence d'une phase oxométallique de cobalt et de molybdène.

Les matériaux synthétisés possèdent un rapport molaire Si/Al de 12 qui procure le maximum d'acidité pour ces aluminosilicates amorphes synthétisés par voie aérosol[4]. La phase oxométallique choisie est le CoP_2Mo_5, utilisée à deux teneurs massiques en MoO_3

différentes : 10% et 20% par rapport à la masse du matériau final. Les compositions molaires globales des matériaux sont reportées dans le Tableau II. 15. La nomenclature des matériaux est la suivante : AlSiCoSBX%Y où X = 10 ou 20% de MoO_3, Y = AM où C550 ce qui représente respectivement un matériau non calciné et un matériau calciné à 550°C.

Tableau II. 15 : Compositions molaires des matériaux aluminosilicate – cobalt - P_2Mo_5 synthétisés avec deux teneurs en molybdène

Référence	TEOS	$AlCl_3$	HPA	$Co(OH)_2$	H_2O	HCl	EtOH	P123
AlSiCoSB10%	0,8497	0,0708	0,0088	0,018	50	0,0090	3	0,01
AlSiCoSB20%	0,7650	0,0638	0,0190	0,038	50	0,0090	3	0,01

La morphologie de ces matériaux est observable Figure II. 16 où les clichés MET sont présentés. Les solides montrent une morphologie identique à celle des matériaux siliciques, à savoir un mélange de particules creuses et pleines selon leurs tailles. Le cliché du matériau AlSiCoSB10%C550 montre une particule creuse cassée qui possède une mésostructuration des pores de type vermiculaire. La mésostructuration des pores du matériau AlSiCoSB20%C550 n'est pas visible en MET. Cependant, on observe des grains sombres à la surface des particules. Comme dans le cas du matériau SiCoKeg20%, la phase oxométallique a fritté en oxyde massique (*Cf.* § III.C.2.c)

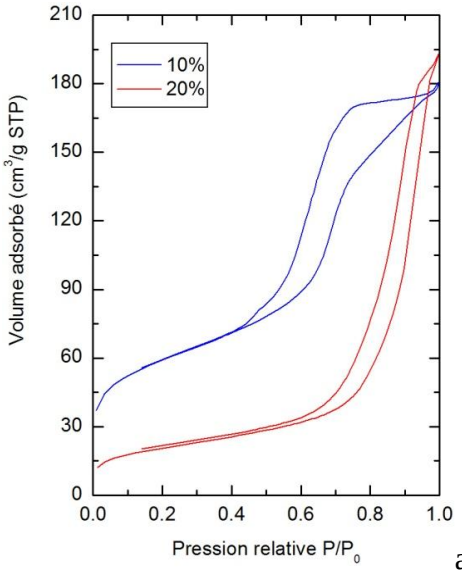
L'isotherme d'adsorption du matériau AlSiCoSB10%C550, représentée Figure II. 16, est sensiblement identique à celle obtenue pour les autres matériaux à 10%. Elle est caractéristique d'un matériau mésostructuré dont les pores possèdent une taille bien calibrée. Ceci est confirmé par la faible largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore et au pic de corrélation obtenu en SAXS.

Le matériau à 20% de MoO_3 présente quant à lui une isotherme d'adsorption caractéristique d'un matériau non mésostructuré. La forte consommation d'azote vers une pression relative de 0,8 peut être attribuée soit à un grand volume poreux interparticulaire, soit à une porosité engendrée par le tensioactif mais qui n'est pas structurée et très élargie. Le diagramme SAXS montre une mésostructuration du matériau non calciné puis la perte de cette dernière à l'issue de la calcination. La consommation d'azote à une pression relative de 0,8 est donc due à l'écroulement de la porosité, engendré par l'apparition des grains sombres observables en MET. Cette observation n'a pas été faite pour les matériaux SiCoKeg20%C550, ce qui peut confirmer que la phase oxométallique n'est pas incorporée dans la matrice. Dans le cas de ces matrices aluminosiliciques, il est donc fort probable que

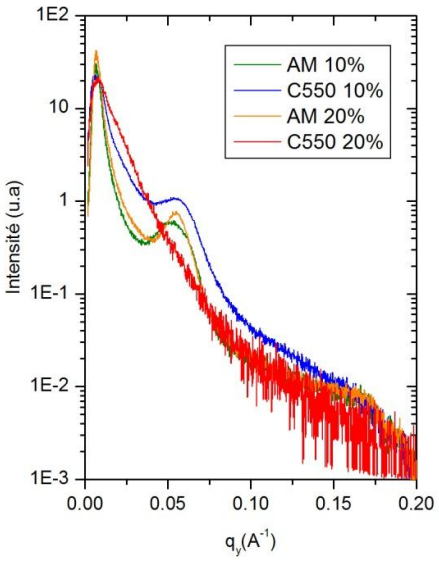
l'HPA soit incorporé. Comme l'échantillon SiCoSB20%C550 ne montre pas de cristaux, on peut en conclure que la nature de la matrice influence la mobilité de la phase oxométallique. Dans le cas où l'HPA est détruit, comme dans le cas d'une imprégnation à sec sur de l'alumine, le molybdène possède une mobilité accrue. Cette mobilité permet le frittage en oxyde massique entrainant par la même occasion l'effondrement de la mésostructure.

Tableau II. 16 : Propriétés texturales des matériaux AlSiCoSB 10% et 20% non calcinés et calcinés à 550 °C. [a] diamètre poreux calculé selon la méthode BJH, [b] largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore, [c] volume microporeux obtenu par la méthode t-plot en prenant la silice LiCrospher comme référence non poreuse, [d] distance de corrélation obtenue en SAXS [f] taille des murs, ns : non structuré

Référence	SBET (m^2/g)	dp[a] (nm)	$\Delta_{1/2}$dp[b] (nm)	Vp (cm^3/g)	Vμ[c] (cm^3/g)	Coef. CBET	dcorr[d] (nm)	tm[f] (nm)
AlSiCoSB10%AM	-	-	-	-	-	-	11,7	-
AlSiCoSB10%C550	175	6,6	2,1	0,28	0,00(1)	379	11,1	4,5
AlSiCoSB20%AM	-	-	-	-	-	-	11,4	-
AlSiCoSB20%C550	62	11,4	16,1	0,30	0,00(4)	155	ns	-



a)



b)

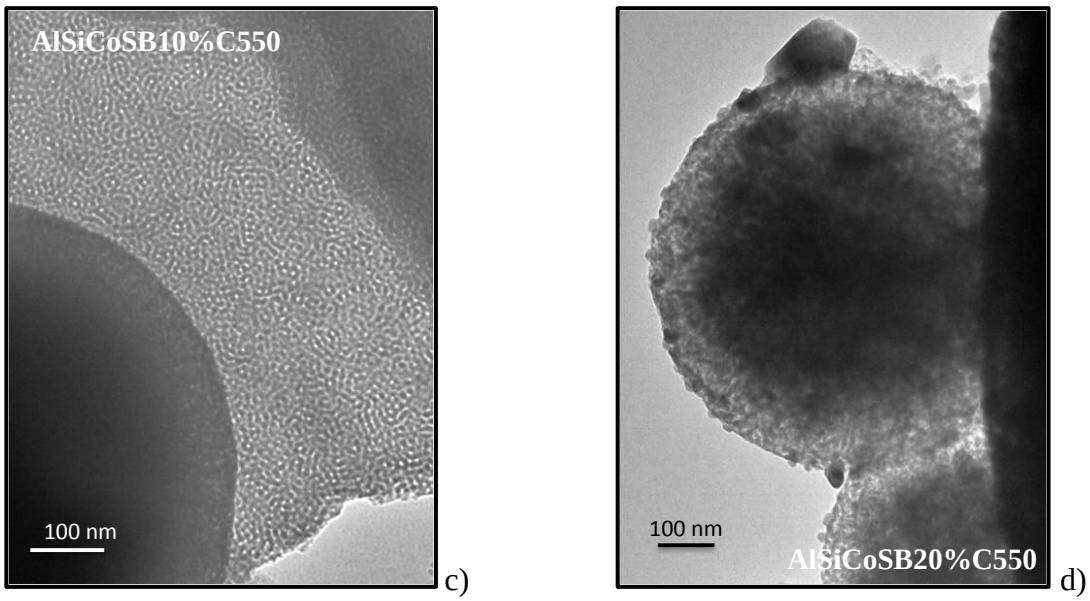


Figure II. 16 : Isothermes d'adsorption désorption d'azote (a), diagrammes SAXS (b) et clichés MET (c et d) des matériaux AlSiCoSB10%C550 et AlSiCoSB20%C550

II.D. Conclusions

Le but de ce travail de thèse est de développer la synthèse par voie aérosol de catalyseurs mésostructurés de type (Co)MoS_2/(Al_2O_3)-SiO_2. Nous avons choisi d'utiliser des HPA comme précurseurs de la phase oxométallique et de les incorporer à la matrice en une seule étape via le procédé aérosol. Dans ce chapitre, nous avons vu que la voie aérosol permet l'obtention de matériaux mésostructurés siliciques et aluminosiliciques qui contiennent une phase oxométallique molybdène-phosphore ou cobalt-molybdène-phosphore à différentes teneurs. La température de calcination des matériaux, la nature et la teneur de la phase oxométallique ainsi que la nature de la matrice ont des influences importantes sur les propriétés structurales et texturales des catalyseurs.

La calcination des matériaux, qui engendre la destruction du tensioactif et libère la porosité, permet de moduler les propriétés texturales. Sur les trois températures de calcinations testées, il ressort que celle à 350°C permet d'obtenir le maximum de surface par génération de micropores pour relativement peu de carbone résiduel. La calcination à 550°C permet l'oxydation totale du tensioactif mais génère une faible surface en raison du « lissage » des micropores par condensation de la matrice. La calcination à 130°C génère des matériaux comportant encore une petite fraction de carbone qui bouche les micropores.

Cependant, la calcination à cette température n'est pas possible lorsque des éléments tels que du cobalt se situent dans les micelles.

La comparaison de la taille des murs des matériaux avec et sans molybdène permet d'avoir un indice sur la localisation de la phase oxométallique. De plus, pour tous les solides à 10% de MoO_3, on observe que la calcination entraine une contraction de la matrice qui devient plus importante à plus haute température. Cet effet n'est pas observé pour les matériaux à 20% en MoO_3, ce qui signifie que la phase oxométallique joue un rôle d'étais à l'intérieur des murs, ce qui empêche leur contraction.

La nature de la phase oxométallique joue un rôle dans la physico-chimie de la solution d'atomisation. L'ajout d'hydroxyde de cobalt augmente le pH de cette solution et modifie les interactions entre les oligomères de silice et la phase oxométallique ainsi que la vitesse de condensation des oligomères. De plus, en fonction des interactions électrostatiques entre le tensioactif et la phase oxométallique, il semble que cette dernière peut être incorporée dans les murs ou dans les micelles.

Les matrices aluminosiliciques et siliciques possèdent des propriétés structurales et texturales similaires. Cependant, les interactions croisées entre la matrice et la phase oxométallique sont beaucoup plus prononcées avec les aluminosilicates. L'aluminium peut réagir avec le phosphore pour détruire les HPA. Cela confère au molybdène une mobilité accrue qui, à forte teneur, influence les propriétés structurales de la matrice.

Nous avons vu durant ce chapitre qu'il est possible de connaitre la localisation de la phase oxométallique dans ces matériaux *via* les propriétés texturales et structurales. *A priori*, si cette phase est totalement incorporée dans les murs de la matrice, à savoir sans accès à la surface du pore, des problèmes d'accessibilité peuvent inhiber l'activité catalytique. Cependant, le fait de pouvoir moduler la localisation des HPA en changeant leur nature est une méthode simple et efficace pour assurer une bonne accessibilité de la phase oxométallique. Les matériaux SiCoKeg semblent donc bien adaptés pour être des catalyseurs performants, en raison de la localisation de la phase active dans les pores ou en surface. L'intérêt de ces solides est également basé sur le fait que le promoteur d'activité est ajouté directement dans la solution d'atomisation.

La localisation de la phase oxométallique n'est pas le seul critère pour obtenir un catalyseur actif. En effet, nous avons vu que selon la nature et la teneur des HPA, une phase cristallisée peut fritter, ce qui est préjudiciable pour la sulfuration du matériau. Ainsi, la

structure et la dispersion de la phase oxométallique sont des critères à contrôler pour le design de catalyseurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage. Lors du chapitre suivant, nous allons donc nous focaliser sur les propriétés de la phase oxométallique, le but étant d'étudier les facteurs susceptibles de jouer un rôle dans l'étape finale de la préparation du catalyseur : la sulfuration.

II.E. Bibliographie

(1) Coupe, A. Synthèse et caractérisation de particules aluminosilicates à porosité controlée par atomisation : Application à la catalyse, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, **2005**.

(2) Baccile, N.; Grosso, D.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 3011.

(3) Boissiere, C.; Grosso, D.; Amenitsch, H.; Gibaud, A.; Coupé, A.; Baccile, N.; Sanchez, C. *Chem. Commun.* **2003**, 2798.

(4) Pega, S. Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : Application à la catalyse acide, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, **2008**.

(5) Bergwerff, J. A.; Visser, T.; Leliveld, G.; Rossenaar, B. D.; de Jong, K. P.; Weckhuysen, B. M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14548-14556.

(6) Iwamoto, R.; Grimblot, J. In *Advances in Catalysis, Vol 44*; Haag, W. O.; Gates, B. C.; Knozinger, H., Éd.; Elsevier Academic Press Inc: San Diego, **1999**; Vol. 44, p. 417-503.

(7) YIN, H.; ZHOU, T.; LIU, Y.; CHAI, Y.; LIU, C. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2011**, *39*, 109-114.

(8) Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-585.

(9) Patist, A.; Bhagwat, S.; Penfield, K.; Aikens, P.; Shah, D. *Journal of Surfactants and Detergents* **2000**, *3*, 53-58.

(10) Ding, Y.; Wang, Y.; Guo, R. *Journal of dispersion science and technology 24*, 673-681.

(11) Suwanchawalit, C.; Wongnawa, S. *Journal of Nanoparticle Research* **2010**, *12*, 2895-2906.

(12) Kruk, M.; Jaroniec, M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3169-3183.

(13) Lu, Y.; Fan, H.; Stump, A.; Ward, T.; Rieker, T.; Brinker, J. *Nature* **1999**, *398*, 223-226.

(14) Kasztelan, S.; Moffat, J. B. *Journal of Catalysis* **1987**, *106*, 512-524.

(15) Guo, H.; Li, D.; Xiao, H.; Zhang, J.; Li, W.; Sun, Y. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26*, 902-906.

(16) Tatibouet, J. M.; Montalescot, C.; Bruckman, K. *Appl. Catal., A* **1996**, *138*, L1-L6.

(17) Avnir, D.; Farin, D.; Pfeifer, P. , *Published online: 15 March 1984; | doi:10.1038/308261a0* **1984**, *308*, 261-263.

(18) Prouzet, E.; Boissière, C.; Kim, S. S.; Pinnavaia, T. J. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *119*, 9-17.

(19) Jolivet, J.-P.; Henry, M.; Livage, J. *DE LA SOLUTION A L'OXYDE.*; L'Editeur : EDP Sciences, 1994.

(20) Rothon, R. N. *Particulate-filled polymer composites*; Longman Scientific & Technical, 1995.

(21) Rothon, R. N.; Hornsby, P. R. *Polymer Degradation and Stability* **1996**, *54*, 383-385.

(22) Green, J. *Fire and Materials* **1995**, *19*, 197–204.

(23) van Veen, R.; Hendriks, P. A. J. .; Andrea, R. .; Romers, E. J. G. .; Wilson, A. E. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5282-5285.

Chapitre III : Caractérisation de la phase oxométallique des catalyseurs (Co)MoP/SiO_2(-Al_2O_3)

III.A. INTRODUCTION 89

III.B. PREPARATION DES MATERIAUX IMPREGNES 89

III.C. STRUCTURE DE LA PHASE OXOMETALLIQUE 90

III.C.1. Spectroscopies vibrationnelles 90
III.C.1.a. Silice pure 90
III.C.1.b. Matériaux Silice-PMo_{12} (SiKeg) 91
III.C.2. Diffraction des rayons X sur poudre 105
III.C.2.a. Matériaux Silice-PMo_{12} 105
III.C.2.b. Matériaux Silice-$CoPMo_{12}$ 107
III.C.2.c. Matériaux Silice-CoP_2Mo_5 109
III.C.3. RMN du solide du noyau ^{31}P 111
III.C.3.a. Conservation des HPA 112
III.C.3.b. Effet de la maturation des catalyseurs sur la phase oxométallique 116
III.C.3.c. Etude de la partie détruite des HPA 119

III.D. DISPERSION DE LA PHASE OXOMETALLIQUE 121

III.D.1. Cartographie MEB-EDX 121
III.D.1.a. Matériaux imprégnés 122
III.D.1.b. Matériaux synthétisés par voie aérosol 124
III.D.1.c. Matériaux après maturation 125
III.D.2. Mesure du temps de relaxation du noyau ^{31}P 127

III.E. INTERACTIONS PHASE OXOMETALLIQUE – MATRICE 131

III.E.1. Principe de l'expérience de relargage 131
III.E.2. Résultats 132
III.E.2.a. Matériaux imprégnés 132
III.E.2.b. Matériaux synthétisés par voie aérosol 134

III.F. CONCLUSIONS ET DISCUSSION 136

III.F.1. Conclusions sur les analyses spectroscopiques 136
III.F.2. Conclusions sur la localisation de la phase oxométallique 137

III.G. BIBLIOGRAPHIE 139

III.A. Introduction

Lors du chapitre précédent, nous avons démontré la faisabilité de la synthèse par atomisation de matériaux (Co)MoP/SiO_2(-Al_2O_3) mésostructurés. L'étude précédente a montré que l'incorporation de la phase oxométallique *via* le procédé aérosol a une influence sur les propriétés texturales et structurales de la matrice. Le couplage entre la chimie sol-gel et le procédé aérosol engendre donc des matériaux possédant des interactions originales entre la matrice et la phase oxométallique. L'étape finale de la synthèse des catalyseurs est une étape de sulfuration. Les espèces qui en résultent possèdent des propriétés plus ou moins importantes en catalyse d'hydrotraitement et/ou hydrocraquage. La formation de la phase catalytiquement active (Co)MoS_2 dépend des propriétés de la phase oxyde supportée. La préparation d'un catalyseur nécessite donc un contrôle de la structure, de la dispersion ou encore de l'interaction de la phase oxométallique avec le support.

Dans cette partie nous allons donc porter notre attention sur les propriétés de la phase oxométallique du matériau. Nous déterminerons sa structure ainsi que son état de dispersion par le biais de différentes techniques de caractérisation. La structure de la phase oxométallique et notamment celle de l'HPA, est mise en lumière grâce à des spectroscopies vibrationnelles (Raman, IRTF) ainsi que par RMN du solide du noyau ^{31}P. La dispersion des HPA est déterminée par la combinaison de la microscopie à balayage couplée à une analyse des photons X en dispersion d'énergie (MEB-EDX) ainsi que par mesure du temps de relaxation du noyau ^{31}P, qui traduit la mobilité de l'espèce. De plus, les interactions HPA-matrice sont éprouvées par le biais d'expériences de relargage de la phase oxométallique dans de l'eau.

Afin de pouvoir confronter la valeur ajoutée du procédé aérosol par rapport à la méthode classique de l'imprégnation à sec, nous comparerons les propriétés des phases oxométalliques des catalyseurs préparés à l'aide de ces deux techniques.

III.B. Préparation des matériaux imprégnés

La technique d'imprégnation à sec consiste à déposer la phase oxométallique en solution sur le solide. Le volume de cette solution est égal au volume poreux du matériau afin de saturer les pores du matériau pour avoir la meilleure dispersion possible. Une fois imprégnés, les matériaux sont soumis à une étape de maturation où la phase oxométallique

peut diffuser au sein du support. Pour cela, les catalyseurs sont placés dans une enceinte à 100% d'humidité et à température ambiante pendant 24h. L'étape suivante est le séchage du matériau à 130°C pendant 24h pour évacuer le solvant d'imprégnation. Ce type de préparation permet le contrôle précis de la quantité de métal déposée. Cependant, la teneur en métal est limitée par la solubilité des espèces que l'on veut déposer. Cela peut s'avérer être une limitation à cette technique, surtout dans le cas où les supports ne possèdent pas un grand volume poreux. Dans notre cas, le support utilisé est une silice synthétisée par voie aérosol et calcinée à 550°C, le volume poreux est égal à 0,4 cm^3/g. La solubilité des HPA utilisés est suffisante pour pouvoir atteindre la valeur maximale de 20% massique de MoO_3 par rapport au solide final.

Les catalyseurs imprégnés sont nommés par la suite SiXY%IAS, où X = Keg ou CoKeg qui représente le type d'HPA imprégné, le PMo_{12} et le $CoPMo_{12}$ respectivement. Y = 10 ou 20 qui représentent la teneur massique en MoO_3 par rapport au solide final, IAS correspond à « Imprégnation A Sec ».

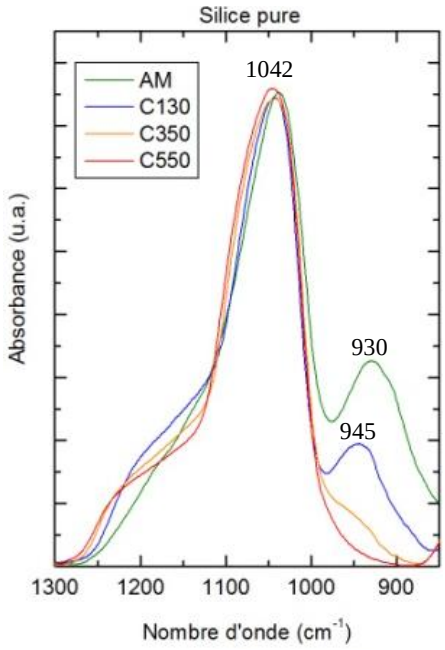
III.C. Structure de la phase oxométallique

III.C.1. Spectroscopies vibrationnelles

Les spectroscopies vibrationnelles sont couramment utilisées pour déterminer la présence d'HPA. La spectroscopie infrarouge possède l'avantage d'être rapide et reproductible. Cependant, l'observation d'HPA sur un support oxyde n'est pas aisée en raison de l'absorption de ce dernier. Ce problème n'est pas rencontré en spectroscopie Raman car les signaux du support sont en général beaucoup moins intenses que ceux de l'HPA. Par contre, la présence de molécules carbonées, comme des résidus de tensioactif, peut induire un front de fluorescence qui masque les signaux potentiellement observables. Les spectres Raman et IRTF sont enregistrés en phase solide sauf indication contraire.

III.C.1.a. Silice pure

Afin de pouvoir traiter les spectres IRTF des matériaux synthétisés, il est nécessaire de connaitre la position des bandes de vibration de la silice. La Figure III. 1 représente les spectres des silices pures, calcinées à différentes températures, dans la région 1300 – 850 cm^{-1}.



Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
IR 1300-900 (F)	ν_{as} Si-O-Si
IR 960-925 (m)	ν Si-OH ou ν $Si-O^-$

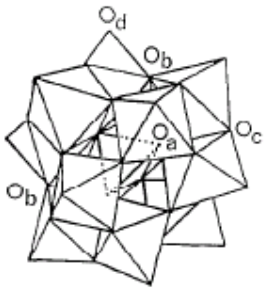
Figure III. 1 : Spectres IRTF de silice pures calcinées à différentes températures et Tableau III. 1 : Attribution des bandes de vibrations observées selon [1]

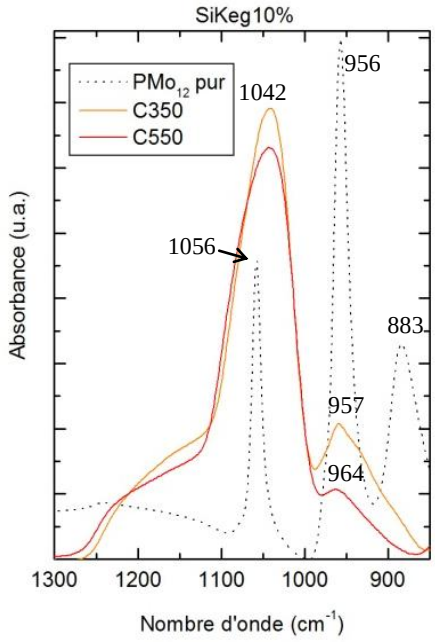
On observe sur les spectres IRTF que la silice absorbe fortement dans le domaine de longueur d'onde caractéristique des HPA (*Cf.* Tableau III. 2). On remarque que la bande correspondant à l'élongation des liaisons Si-OH ou $Si-O^-$ diminue lorsque la température de calcination augmente. Ce phénomène est dû à la contraction du réseau qui s'effectue notamment par la condensation de deux silanols pour générer un pont Si-O-Si. Nous allons ainsi nous concentrer sur les matériaux calcinés à 350°C et 550°C car ils montrent une bande de vibration Si-OH ($Si-O^-$) faible, voire même inexistante.

III.C.1.b. Matériaux Silice-PMo_{12} (SiKeg)

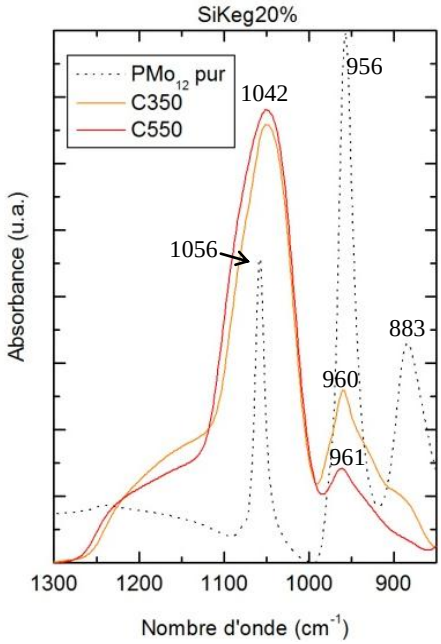
La Figure III. 2 présente les spectres IRTF et Raman des échantillons SiKeg, à 10 et 20% massique de MoO_3 par rapport au solide final, synthétisés par voie aérosol et imprégnés à sec. Le spectre du composé PMo_{12} est également représenté. L'attribution des bandes de l'HPA pur est reportée Tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Attribution des bandes de vibrations observées en infrarouge (IR) et Raman (R) du PMo_{12} en phase solide, ainsi que la représentation de la structure du PMo_{12} et nomenclature des différents types d'oxygène selon[3]. Intensité des bandes (F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement)

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Structure PMo_{12}
IR 1056 (F)	ν_{as} P-O_a	
R 995 (F)	ν_s Mo-O_d	
R 972 (ep)	ν_{as} Mo-O_d	
IR 956 (F)	ν_{as} Mo-O_d	
IR 883 (m)	ν_{as} Mo-O_b-Mo	
R 245 (m)	ν_s Mo-O_a	



a)



b)

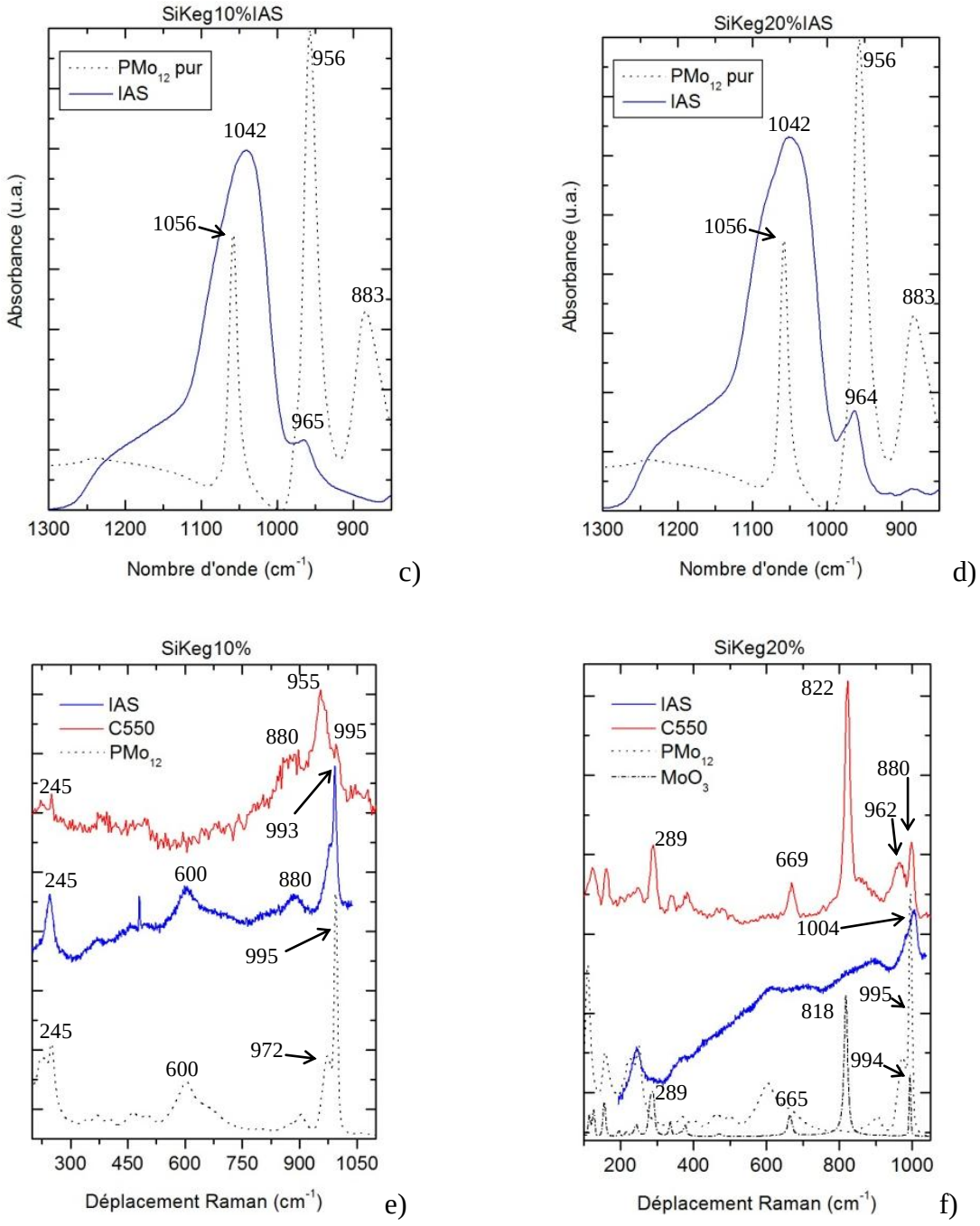


Figure III. 2 : Spectres IRTF des matériaux SiKeg10% C350 et C550 (a) SiKeg10%IAS (c) et SiKeg20 % C350 et C550 (b) SiKeg20%IAS (d), Spectres Raman des matériaux SiKeg10%C550 et IAS (e) et SiKeg20% C550 et IAS (f)

La forte absorption de la silice dans la région 1300 à 1000 cm^{-1} a pour effet de masquer en partie les signaux de l'HPA en IRTF. Il est tout de même possible d'observer pour tous les matériaux une bande vers 960 cm^{-1} correspondant à l'élongation asymétrique de la liaison Mo-O_d qui est l'oxygène en position terminale[4]. La position de cette bande est récapitulée pour ces matériaux dans le Tableau III. 3. Pour les matériaux synthétisés par voie aérosol, on observe que cette bande est plus large que celle des matériaux imprégnés. Cela peut être dû à

l'incorporation des HPA au sein de la matrice. L'élargissement du signal peut ainsi trouver son origine dans la multitude d'environnements de l'HPA selon une incorporation en bord de mur ou en son milieu. On observe également que l'augmentation de la température de calcination a pour effet de diminuer l'intensité de la bande, ce qui est significatif d'une destruction partielle du polyanion.

Tableau III. 3 : Position de la bande Mo-O en IRTF pour les matériaux SiKeg

Matériaux	Bande Mo-O (cm^{-1}) ± 4 cm^{-1}
PMo_{12} pur	963
MoO_3 pur	980
SiKeg10%C350	957
SiKeg10%C550	964
SiKeg10%IAS	965
SiKeg20%C350	960
SiKeg20%C550	961
SiKeg20%IAS	964

L'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si de la silice n'est pas active en Raman. Ainsi, il est possible d'observer les bandes caractéristiques des HPA sans qu'elles soient masquées par le support. Cependant, la présence de carbone dans les matériaux calcinés à une température inférieure à 550°C (*Cf.* § III.B.3) provoque un front de fluorescence qui masque complètement les signaux potentiellement observables, malgré l'utilisation de laser de différentes longueurs d'onde excitatrice (532, 633 et 785 nm). Les positions des bandes observées en Raman pour les matériaux SiKeg10 et 20% calcinés à 550°C et imprégnés sont regroupés Tableau III. 4.

Tableau III. 4 : Bandes de vibration observées en Raman pour les matériaux SiKeg10 et 20%C550 et IAS
Formes des bandes : ep = épaulement, l = large, f = faible, m = moyenne, F = Forte

Matériaux	Bandes observées (cm^{-1}) ± 1 cm^{-1}
PMo_{12} pur	995 (F), 980 (ep), 978 (m), 245 (m)
MoO_3 pur	994 (m), 818(F), 665 (m), 289 (m)
SiKeg10%C550	995 (m), 955 (F), 880 (l), 250 (m)
SiKeg10%IAS	993 (F), 980 (m), 880 (l), 240 (m)
SiKeg20%C550	994 (F), 960 (m), 880 (l), 822 (m), 669 (m) 289 (m) 250 (m)
SiKeg20%IAS	1004 (F), 977 (ep), 880 (l), 240 (m)

Les matériaux imprégnés montrent un front de fluorescence mais qui n'empêche pas l'observation des signaux caractéristiques de l'HPA de Keggin. Cela signifie que le polyanion est conservé sur le support silicique. Ce résultat est cohérent en considérant la nature du

support. En effet, sur une alumine, qui généralement utilisée pour ces matériaux, les HPA au phosphore sont détruits en raison de la réaction entre le phosphore et l'aluminium pour former des phases stables de type $AlPO_4$[5]. Sur de la silice pure, ces réactions n'ont pas lieu, ce qui conduit à la conservation de l'HPA sur la surface du support.

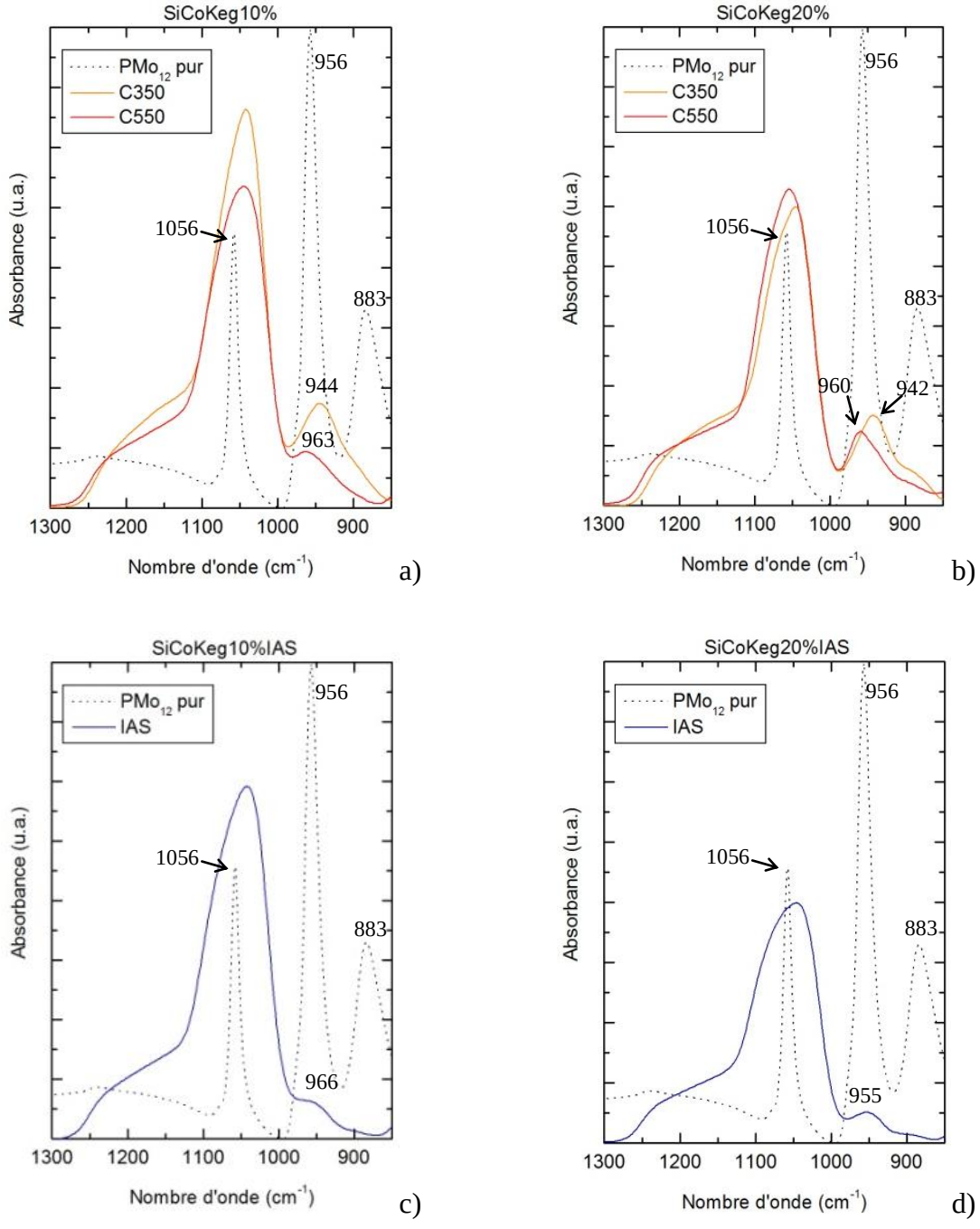
Il semble que l'augmentation de la teneur en molybdène joue un rôle sur la fréquence de vibration de la liaison ν_{as} Mo-O_d des matériaux imprégnés. On peut voir que la bande à 240 cm^{-1} (ν_s Mo-O_a) ne varie pas de position en fonction des échantillons. Cette bande correspond à des liaisons « internes » de l'HPA qui ne subissent pas les interactions polyanion-matrice ou polyanion-polyanion. Au contraire, les bandes de vibration ν_{as} Mo-O_d subissent ces interactions, leurs positions varient de 990 à 1004 cm^{-1}, respectivement pour les échantillons SiKeg10%IAS et SiKeg20%IAS. Rocchiccioli-Deltcheff *et al.*[3] ont montré que les interactions inter-polyanions peuvent avoir une influence sur la fréquence de vibration de la bande ν_{as} Mo-O_d : plus la distance entre deux unités PMo_{12} est courte, plus la fréquence de vibration de la liaison est élevée. C'est ce que l'on observe pour les matériaux imprégnés où cette bande est décalée de 14 cm^{-1} entre le matériau à 10% et celui à 20% de MoO_3. La phase oxométallique est donc certainement moins bien dispersée dans le cas du matériau à 20%.

Les matériaux synthétisés par voie aérosol possèdent un spectre Raman très différent des matériaux imprégnés (*Cf.* Figure III. 2). Pour le solide à 10% on observe une bande intense à 955 cm^{-1} qui peut être attribuée à des polymolybdates. La calcination à 550°C a donc pour effet de décomposer la majorité des HPA. Une fraction de ce dernier est tout de même observable *via* une bande faible située à 995 cm^{-1}. L'échantillon à 20% ne montre pas la présence d'HPA mais celle de MoO_3 massique. L'HPA se décompose pour donner lieu à des polymolybdates, observables grâce à la bande large centrée sur 960 cm^{-1}. La haute température de calcination permet le frittage d'une fraction de ces derniers. Il est cependant intéressant de noter que ces cristaux ne sont pas visibles en MET (*Cf.* § II.C.3.b). La localisation de ces cristaux est donc pour l'instant inconnue.

En spectroscopie Raman, on observe une bande très large à 880 cm^{-1}. Elle est commune à tous les matériaux. Leyrer *et al*[6] ont montré que cette bande se déplace entre 790 et 850 cm^{-1} selon la nature du support : Al_2O_3, SiO_2 ou TiO_2. Cette bande est donc certainement due aux liaisons Mo-O-Si correspondant aux liaisons entre la phase oxométallique et le support.

➢ *Matériaux Silice-CoPMo$_{12}$ (SiCoKeg)*

Les matériaux SiCoKeg ont été analysés en IRTF et en Raman, les spectres sont représentés Figure III. 3.



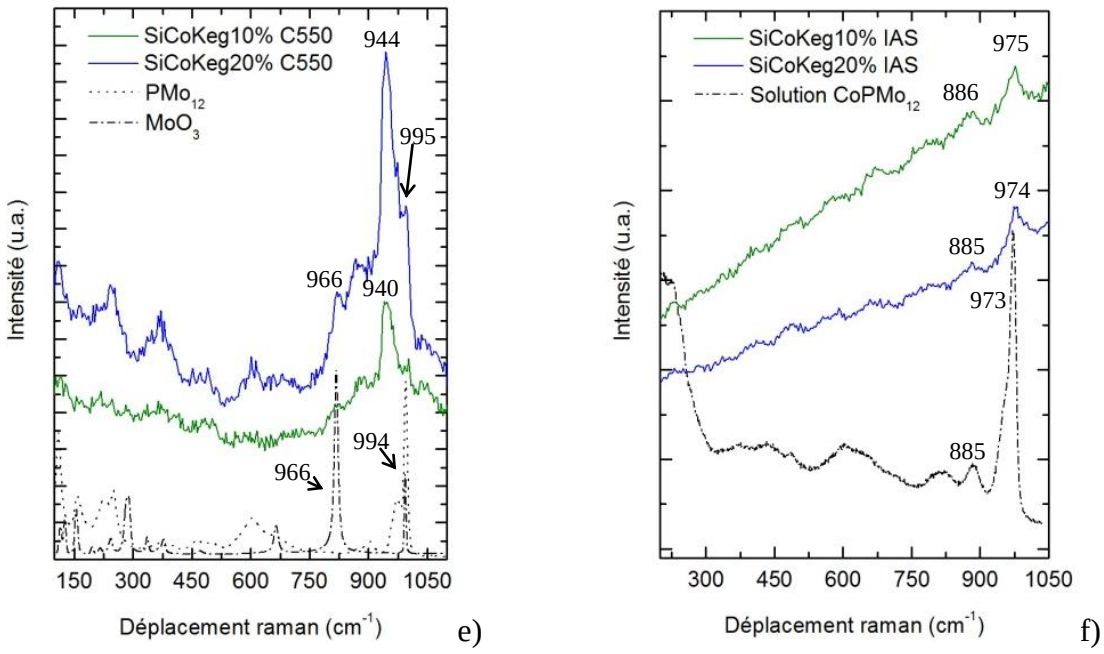


Figure III. 3 : Spectres IRTF des matériaux SiCoKeg10% C350 et C550 (a) SiCoKeg10%IAS (c) et SiCoKeg20 % C350 et C550 (b) SiCoKeg20%IAS (d), Spectres Raman des matériaux SiCoKeg10%C550 et IAS (e) et SiCoKeg20% C550 et IAS (f)

Comme pour les échantillons sans cobalt, on observe que la calcination a pour effet de diminuer l'intensité de la bande située aux alentours de 960 cm^{-1} en IRTF. Cela est significatif de la destruction partielle des espèces durant la calcination. Les positions des bandes Mo-O_d des matériaux sont regroupées Tableau III. 5.

Tableau III. 5 : Position de la bande Mo-O en IRTF pour les matériaux SiCoKeg

Matériaux	Bande Mo-O (cm^{-1}) ± 4 cm^{-1}	Comparaison matériaux SiKeg (cm^{-1}) ± 4 cm^{-1}
PMo_{12} pur	963	-
MoO_3 pur	980	-
SiCoKeg10%C350	944	957
SiCoKeg10%C550	963	964
SiCoKeg10%IAS	966	965
SiCoKeg20%C350	942	960
SiCoKeg20%C550	960	961
SiCoKeg20%IAS	955	964

On observe peu de différence avec les matériaux sans cobalt pour les matériaux calcinés à 550°C. Cela peut être dû au fait que l'HPA en solution est un Keggin lacunaire, qui peut éventuellement se convertir dans une forme plus stable, le Keggin complet. Les matériaux calcinés à 350°C possèdent une bande IR vers 942 cm^{-1}. Cette bande n'a pas pu

être clairement identifiée. Nous pouvons supposer que le Keggin lacunaire PMo_{11}, présent dans la solution d'atomisation, est partiellement conservé dans la matrice, à l'instar du PMo_{12}. Cette hypothèse n'est cependant pas étayée par la littérature. En effet, selon Lyhamn[7], le sel de sodium de ce polyanion lacunaire possède une bande de vibration d'élongation de la liaison Mo-O_d à 958 cm^{-1}. De même, Gaunt *et al.*[8] ont montré que cette bande est observable aux alentours de 933 cm^{-1} pour le composé $(nBu_4N)_4H_3PMo_{11}O_{39}$. La position de cette bande de vibration étant très sensible au contre ion, il est donc difficile d'attribuer celle de nos matériaux avec cobalt en se basant uniquement sur la spectroscopie infrarouge.

Une nouvelle fois, les matériaux calcinés en dessous de 550°C présentent un front de fluorescence en Raman qui masque les signaux des HPA. Le Tableau III. 6 récapitule les bandes observées pour les matériaux SiCoKeg obtenus après calcination à 550°C et obtenus après imprégnation.

Tableau III. 6 : Bandes de vibration observées en Raman pour les matériaux SiCoKeg10 et 20%C550 et IAS Formes des bandes : ep = épaulement, l = large, f = faible, m = moyenne, F = Forte

Matériaux	Bandes observées (cm^{-1}) ± 1 cm^{-1}
PMo_{12} pur	995 (F), 980 (ep), 978 (m), 245 (m)
Solution « $CoPMo_{12}$ »	973 (F), 952 (ep), 885 (f), 815 (l)
MoO_3 pur	994 (m), 818(F), 665 (m), 289 (m)
SiCoKeg10%C550	999 (m), 940 (F), 818 (m)
SiCoKeg10%IAS	975 (m)
SiCoKeg20%C550	995 (m), 944 (F), 818 (m)
SiCoKeg20%IAS	974 (m)

Les spectres Raman des matériaux imprégnés montrent également un front de fluorescence. Il est toutefois possible d'observer une bande à 975 cm^{-1} qui peut correspondre à celle du Keggin lacunaire $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$ présent dans la solution d'imprégnation[9].

Les spectres des matériaux synthétisés par voie aérosol sont une nouvelle fois très différents. Un signal intense est détecté vers 940 cm^{-1} pour les échantillons à 10 et 20% de MoO_3. Cette bande peut être attribuée à de l'heptamolybdate[10]. Van Veen *et al.*[5] ont montré que l'heptamolybdate, appelé Mo_7, est un produit de dépolymérisation du Keggin selon la séquence : $PMo_{12} \rightarrow PMo_{11} \rightarrow PMo_9 \rightarrow P_2Mo_5 \rightarrow Mo_7 \rightarrow Mo$. La calcination entraine donc la décomposition de l'HPA jusqu'à former un isopolyanion. Les autres bandes observées correspondent à du MoO_3 massique qui est présent pour les deux teneurs en molybdène. L'intensité plus importante des bandes de MoO_3 pour l'échantillon à 20% indique une concentration plus importante de ces cristaux pour ce matériau. Ces cristaux massiques sont

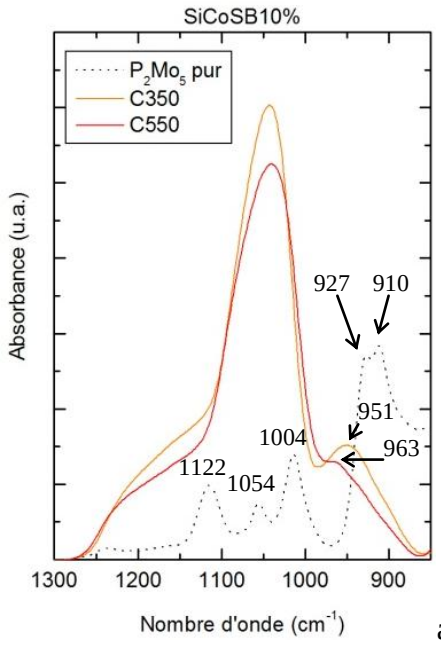
observables en MET, ils se situent à l'extérieur du réseau mésoporeux. Il est à noter qu'une bande à 975 cm^{-1} n'est pas clairement identifiable. La présence du polyanion lacunaire PMo_{11} n'est ainsi pas confirmée.

➢ *Matériaux Silice-CoP_2Mo_5 (SiCoSB)*

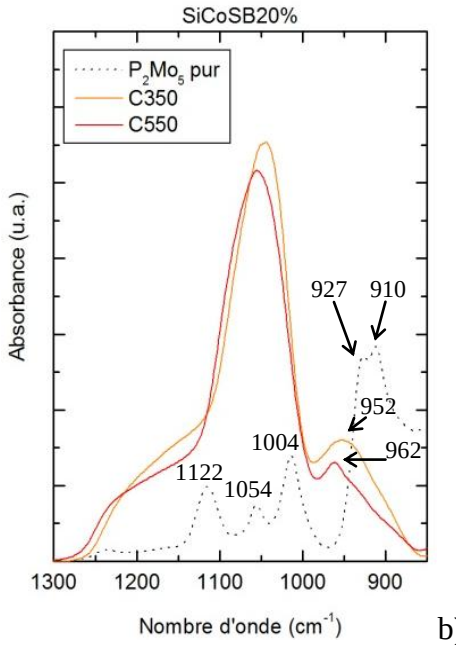
Ces matériaux sont synthétisés avec un autre HPA, les spectres IRTF et Raman de ce dernier sont donc différents de celui du PMo_{12}. Nous allons tenter d'observer si cette structure est conservée lorsqu'elle est incorporée par voie aérosol. Les bandes caractéristiques de ce composé en phase solide, selon la littérature[7,10–12], sont regroupées Tableau III. 7, les spectres IRTF et Raman des matériaux étant représentés Figure III. 4.

Tableau III. 7 : Bandes de vibrations en infrarouge (IR) et Raman (R) du P_2Mo_5 en phase solide selon[7,10–12] ainsi que la représentation de la structure du P_2Mo_5. L'indice t représente une position terminale pour les oxygènes.

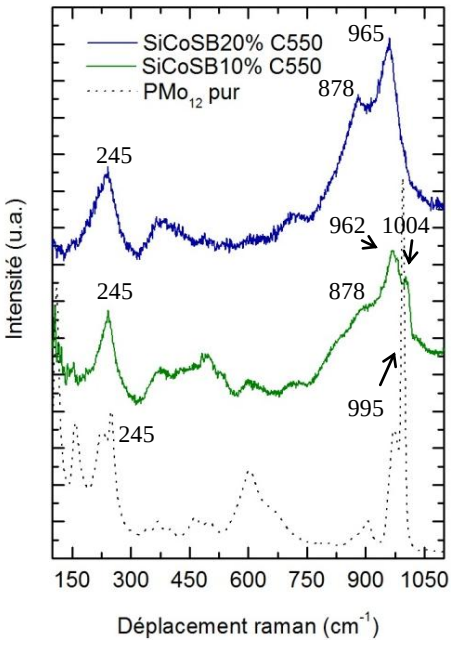
Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Structure P_2Mo_5
IR 1122, 1054, 1004	ν P=O, ν P-OH	
R 962	ν_s Mo-O_t	
IR 927, 910	ν Mo-Ot	
R 872	ν_{as} Mo-O_t	



a)



b)



c)

Figure III. 4 : Spectres IRTF des matériaux SiCoSB10% C350 et C550 (a) et SiCoSB20 % C350 et C550 (b), Spectres Raman des matériaux SiCoSB 10%et 20% C550 (c)

Les spectres IRTF de ces matériaux montrent également une bande de vibration située aux alentours de 960 cm^{-1} (*Cf*. Tableau III. 8).

Tableau III. 8 : Position de la bande Mo-O en IRTF pour les matériaux SiCoSB

Matériaux	Bande Mo-O (cm^{-1}) ± 4 cm^{-1}	Comparaison matériaux SiCoKeg (cm^{-1}) ± 4 cm^{-1}
Solution « CoP_2Mo_5 »	926, 910	-
$Na_4H_2P_2Mo_5O_{23}H_2O_{10}$ (solide)[7]	955 (ep), 927 (F), 907 (F)	-
PMo_{12} pur	963	-
SiCoSB10%C350	951	944
SiCoSB10%C550	966	963
SiCoSB20%C350	952	942
SiCoSB20%C550	962	960

Pour un HPA de Strandberg en phase solide, les bandes de l'élongation Mo-O_t sont censées se trouver à 927 et 910 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge[7]. La largeur de la bande à 960 cm^{-1} ne permet pas de confirmer la présence de cet HPA. Des polymolybdates ou un autre HPA, comme le PMo_{12}, peuvent être la raison de la présence de cette bande. Comme dans le cas des matériaux SiCoKegC350, la bande IR caractéristique des matériaux calcinés à cette température est légèrement déplacée vers les basses fréquences.

Les spectres Raman des composés SiCoSB sont légèrement différents selon la teneur en MoO_3. En effet, le spectre du matériau à 10% montre un épaulement à 1003 cm^{-1} qui peut être attribué à du PMo_{12} en interaction sur de la silice. Il semble donc qu'une fraction du P_2Mo_5 se soit transformée en PMo_{12}. Cela a pu se produire à cause du vieillissement de la solution « CoP_2Mo_5 » ou encore lors du processus d'atomisation. Par contre, ce phénomène n'est pas observé pour le matériau à 20% de MoO_3. Les autres bandes, dont la position est indiquée Tableau III. 9, peuvent éventuellement correspondre à l'HPA de Strandberg $H_2P_2Mo_5O_{23}^{4-}$ en phase solide. Cependant, la largeur de la bande aux alentours de 962 cm^{-1} masque la présence du triplet caractéristique de cette espèce (931-953-962 cm^{-1}), mis en évidence en phase solide par Lyhamn. Les HPA sont majoritairement détruits pour les autres matériaux calcinés à 550°C, la conservation de l'HPA reste donc hypothétique. De plus, l'absence de la bande à 1018 cm^{-1} ne permet pas d'affirmer sans ambigüité la présence de cette espèce. Il est tout de même à noter que la présence de la bande de forte intensité à 245 cm^{-1} est caractéristique d'un HPA.

Tableau III. 9 : Bandes de vibrations observées en Raman pour les matériaux SiCoSB. Formes des bandes : ep = épaulement, l = large, f = faible, m = moyenne, F = Forte

Matériaux	Bandes observées (cm^{-1}) ± 1 cm^{-1}
Solution « CoP_2Mo_5 »	942 (F), 890 (m), 815 (l)
$Na_4H_2P_2Mo_5O_{23}H_2O_{10}$ (solide)[10]	1018 (m), 962 (F), 953 (F), 931 (F), 872 (m), 234 (F)
PMo_{12}	995 (F), 980 (ep), 978 (m), 245 (m)
SiCoSB10%C550	1003 (ep), 960 (F), 880 (F), 242 (m)
SiCoSB20%C550	968 (F), 882 (ép), 242 (m)

- *Matériaux aluminosilicate-CoP_2Mo_5 (AlSiCoSB)*

Les spectres IRTF et Raman de ces matériaux sont représentés Figure III. 5. L'échantillon AlSiCoSB10%C550 montre un front de fluorescence en spectroscopie Raman. Cette fluorescence peut être due à la présence de résidus carbonés du tensioactif. On peut supposer que ces derniers sont stabilisés par complexation par des atomes d'aluminium qui se situent en dehors du réseau silicique. Ainsi, ces résidus engendrent une fluorescence malgré une calcination à 550°C

Le matériau à 20% de MoO_3 ne montre pas de fluorescence en Raman. On peut donc supposer qu'il n'y a pas de résidus de tensioactif à la surface du matériau. Cela peut être expliquer par l'absence d'aluminium en dehors du réseau silicique. En effet, une phase aluminique est détectée sur le spectre, cette dernière peut « consommer » ces atomes d'aluminium extra-réseau qui ne sont plus disponibles pour complexer les résidus carbonés (*Cf*. Tableau III. 11).

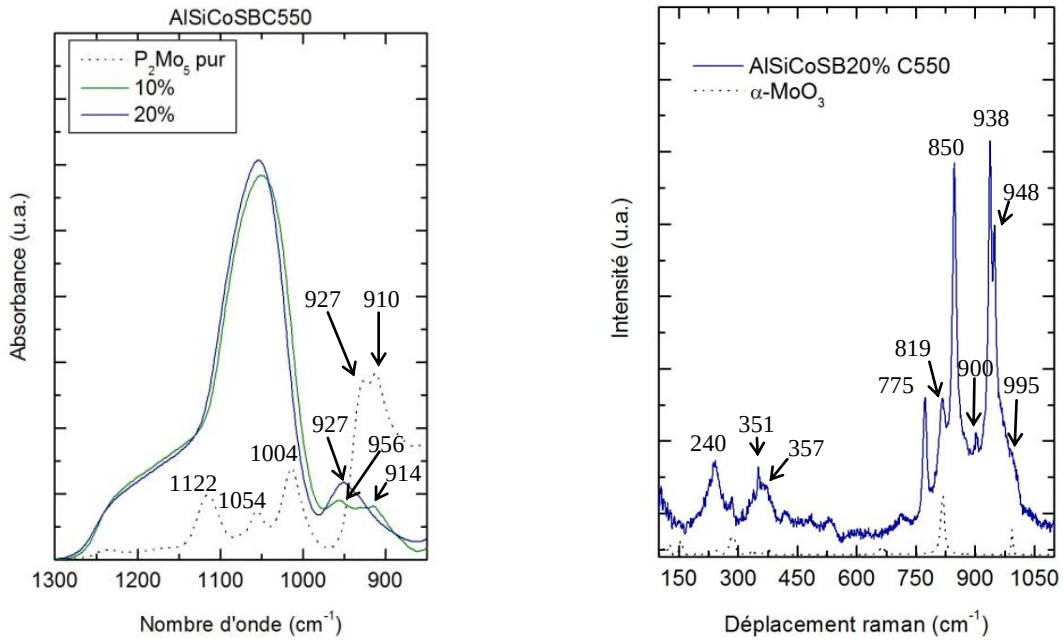


Figure III. 5 : Spectres IRTF (gauche) et Raman (droite) des matériaux AlSiCoSB550 à 10% et 20 % de MoO_3, les matériaux sont calcinés à 550°C

Le spectre IRTF de l'échantillon AlSiCoSB10%C550 montre trois bandes dans la région comprise entre 900 et 1000 cm^{-1} (*Cf.* Tableau III. 10). Deux bandes (931 et 914 cm^{-1}) sont communes à la solution « CoP_2Mo_5 » composée d'HPA de Strandberg[7], le léger décalage pouvant être attribué à l'interaction HPA-silice. La troisième bande à 956 cm^{-1} est probablement due à la même espèce que la bande à 950 cm^{-1} du matériau à 20%. Cette espèce est difficilement identifiable, mais peut correspondre à un HPA à base d'aluminium de formule $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-(13)}$ (*Cf.* Analyse Raman ci-dessous).

Tableau III. 10 : Position de la bande Mo-O en IRTF pour les matériaux AlSiCoSB

Matériaux	Bandes observées (cm^{-1}) ± 4 cm^{-1}
Solution « CoP_2Mo_5 »	926, 910
$Na_4H_2P_2Mo_5O_{23}H_2O_{10}$ (solide)[7]	955 (ep), 927 (F), 907 (F)
AlSiCoSB10%C550	956, 914
AlSiCoSB20%C550	950

Le spectre Raman de l'échantillon à 20% est composé de plusieurs bandes dont les positions et les attributions sont regroupées Tableau III. 11. La forme des bandes, fines et intenses pour la plupart, est significative de la présence de phases cristallisées au sein du matériau. Ces bandes ont été attribuées à des cristaux d'oxyde de molybdène (phase α et β) ainsi qu'à des cristaux de molybdate de cobalt[4,14]. Cette cristallisation est certainement due à la proximité des espèces incorporées dans un mur et à la haute température de calcination. En

plus de la cristallisation d'une partie de la phase oxométallique, on observe l'apparition d'une espèce résultante d'une réaction avec le support. Ce composé est un HPA d'Anderson de formule $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ (appelé par la suite $AlMo_6$). Carrier *et al.*[15] ont montré que cet HPA se forme lorsque de l'alumine est mise en contact avec une solution d'heptamolybdate. Il est issu de la réaction entre les ions Al^{3+}, provenant de la dissolution de l'alumine dans l'eau, et l'heptamolybdate présent en solution. La présence de cation ammonium dans la solution entraine alors la précipitation d'une phase $AlMo_6$ sur la surface de l'alumine. Dans notre cas, il est probable que la présence d'aluminium en dehors du réseau soit la source d'Al^{3+} accessible pour réagir avec le molybdène. Cet HPA a également été mis en évidence par le biais d'étude RMN ^{27}Al sur des matériaux aluminosilicate-PMo_{12} (*Cf.* Annexe E). Il n'est pas usuel de rencontrer cette espèce sur des matériaux calcinés à 550°C, cette dernière étant généralement dégradée vers 260°C[15]. L'incorporation dans les murs peut expliquer ce phénomène, ces derniers jouant le rôle de barrière thermique.

Les bandes des HPA sont masquées par celles des phases précédentes. Cependant, la bande à 240 cm^{-1} est caractéristique des vibrations des liaisons $Mo\text{-}O_a$ des HPA où l'oxygène est pontant avec l'atome de phosphore central. On peut donc supposer la présence d'une fraction d'HPA.

Tableau III. 11 : Attribution des bandes observées en Raman pour l'échantillon AlSiCoSB20%C550. Formes des bandes : ep = épaulement, l = large, f = faible, m = moyenne, F = Forte

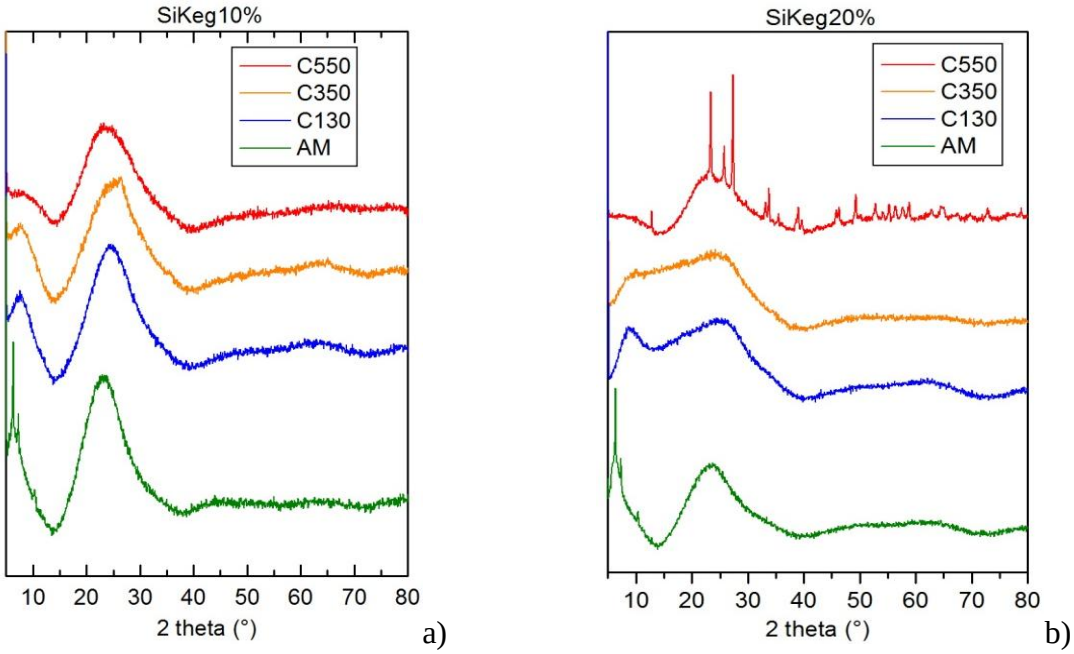
Bandes observées (cm^{-1}) ± 1 cm^{-1}	Attribution
995 (ep)	α-MoO_3[4]
948 (F)	$[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$[13]
938 (F)	β-$CoMoO_4$[14]
900 (f)	$[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$
850 (F)	β-MoO_3[4]
819 (m)	β-$CoMoO_4$
775 (m)	β-MoO_3
357 (l)	$[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$
351 (m)	β-$CoMoO_4$
240 (l,m)	$Mo\text{-}O_a$(-P)

Conclusions : l'analyse des matériaux par spectroscopie vibrationnelle permet l'identification, ou la supposition, de certaines espèces présentes dans la matrice. Les polymolybdates et les HPA sont des espèces moléculaires qui sont sulfurables. Lorsque les catalyseurs présentent des phases cristallisées, la sulfuration est de moins bonne qualité. Par exemple, les cristaux de MoO_3 se sulfurent en surface, le rapport surface sur volume étant petit, cela signifie qu'une grande partie des atomes de molybdène d'un cristal n'est pas active. Les matériaux calcinés à 130°C et 350°C sont donc potentiellement des candidats de choix pour une bonne sulfuration. A l'inverse des matériaux calcinés à 550°C qui présentent le plus de phases cristallisées. Nous allons maintenant caractériser les matériaux par DRX afin de voir si d'autres phases sont étendues, donc détectables, ce qui serait néfaste pour la sulfuration.

III.C.2. Diffraction des rayons X sur poudre

III.C.2.a. Matériaux Silice-PMo_{12}

Dans le cas où les phases oxométalliques supportées forment des cristaux d'une certaine taille, alors il est possible de les détecter par diffraction des rayons X sur poudre. Les diffractogrammes des matériaux SiKeg sont représentés Figure III. 6.



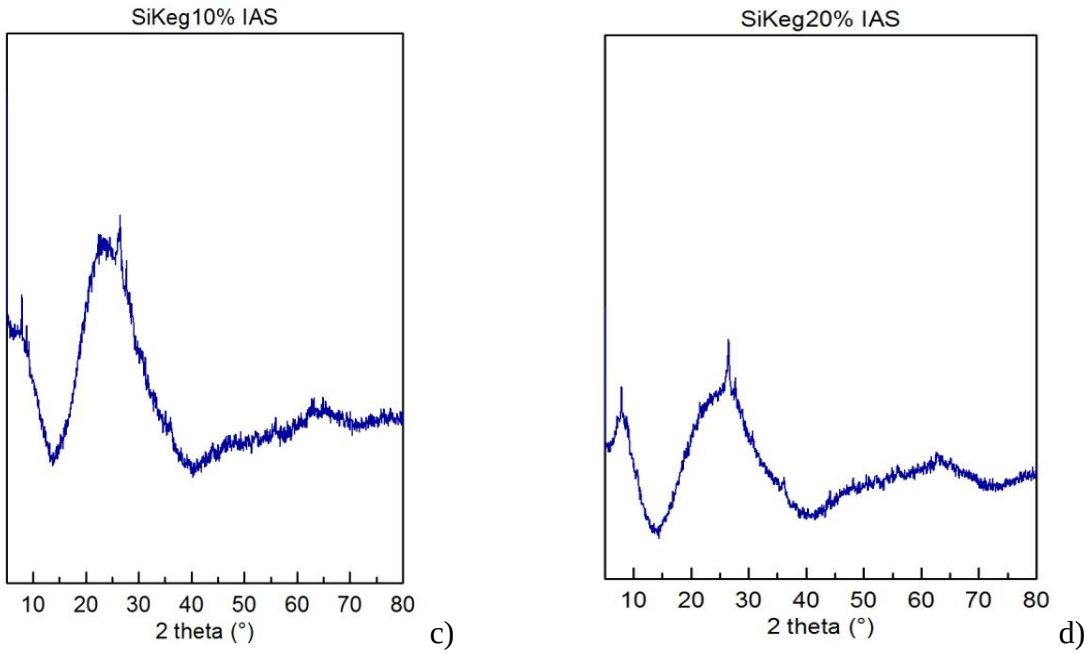


Figure III. 6 : Diffractogrammes des matériaux synthétisés par voie aérosol SiKeg10% (a) et SiKeg20% (b) et des matériaux imprégnés SiKeg10%IAS (c) et SiKeg20%IAS (d)

Les matériaux synthétisés par voie aérosol présentent une bosse de 15 à 40°, caractéristique de matériaux amorphes. Les matériaux non calcinés présentent des pics de diffraction, ceux ci pouvant être attribués à un mélange de phases cristallines. La première est la phase hydratée $H_3PMo_{12}O_{40}$, $30H_2O$. La deuxième phase est plus étonnante car il s'agit de silice cristallisée[*]. Cette phase est un analogue de type pure silice de l'$AlPO_4$-5 de structure AFI[16].

Le diffractogramme de la silice pure (non montré ici) ne possède aucun pic de diffraction. Il semble donc que c'est la présence de l'HPA qui induit une structuration locale de la silice autour de ce dernier, à l'instar d'un agent structurant de zéolithe. Cette phase n'est pas stable thermiquement, elle n'est plus observable après calcination.

L'application de la formule Scherrer sur les pics de l'HPA cristallisé montre que ces cristaux présentent une taille comprise entre 35 et 40 nm. Ce résultat n'est pas compatible avec l'incorporation de molybdène dans les murs du catalyseur, dont l'épaisseur n'excède pas 5 nm. De plus, les clichés MET ne montrent pas la présence de tels cristaux au sein des particules creuses. L'explication la plus probable est que ces cristaux sont situés à l'intérieur des particules pleines. Une observation en MET d'une coupe microtome d'un échantillon non calciné pourrait infirmer ou confirmer cette hypothèse.

[*] Fiches JCPDS : 00-043-0316 (PMo_{12}, 30 H_2O) et 00-045-0130 (SiO_2)

Le matériau SiKeg20%C550 présente des pics de diffraction caractéristiques de la phase α-MoO_3[*]. La calcination à 550°C a donc permis au molybdène de fritter. Le fait que le matériau à 10% calciné à la même température ne présente pas ces cristaux est significatif d'une meilleure dispersion. Nous avions vu dans le chapitre précédent que la phase oxométallique saturait les murs dans le cas des matériaux à 20%, ce qui avait pour effet de modifier drastiquement les propriétés texturales et structurales de la matrice. Cet effet semble se confirmer ici vu que la combinaison d'une grande proximité entre les HPA avec une haute température de calcination induit la cristallisation du trioxyde de molybdène. Le fait que ces cristaux ne soient pas facilement visibles en MET est éventuellement synonyme d'une cristallisation au sein des particules pleines. Cette hypothèse est également vérifiable à l'aide d'une observation d'une coupe microtome.

Les diffractogrammes des matériaux imprégnés montrent la présence de pics de diffractions. Ces derniers se révèlent être difficiles à attribuer car ils ne correspondent pas à une unique phase cristalline. Ces pics correspondent à la cristallisation de l'HPA de départ à plusieurs degrés d'hydratation. L'ensemble des pics peut ainsi être entièrement identifié en considérant que les phases cristallines observées sont du $H_3PMo_{12}O_{40}$ cristallisé avec 14, 21 et 30 molécules d'eau[†]. L'imprégnation du PMo_{12} sur de la silice ne conduit pas à une bonne dispersion de la phase oxométallique sur la surface du support. Il n'est cependant pas possible de déterminer la fraction d'HPA qui est cristallisé par rapport aux entités dispersées par le biais des techniques spectroscopiques précédemment présentées. Il faudra pour cela avoir recours à des expériences de RMN ^{31}P qui font l'objet du chapitre §III.D.

III.C.2.b. Matériaux Silice-$CoPMo_{12}$

Les diffractogrammes des matériaux SiCoKeg sont représentés Figure III. 7.

[*] Fiche JCPDS n° 01-074-7383
[†] Fiches JCPDS : 00-043-0317 (14 H_2O), 00-038-0179 (21 H_2O) et 00-043-0316 (30 H_2O)

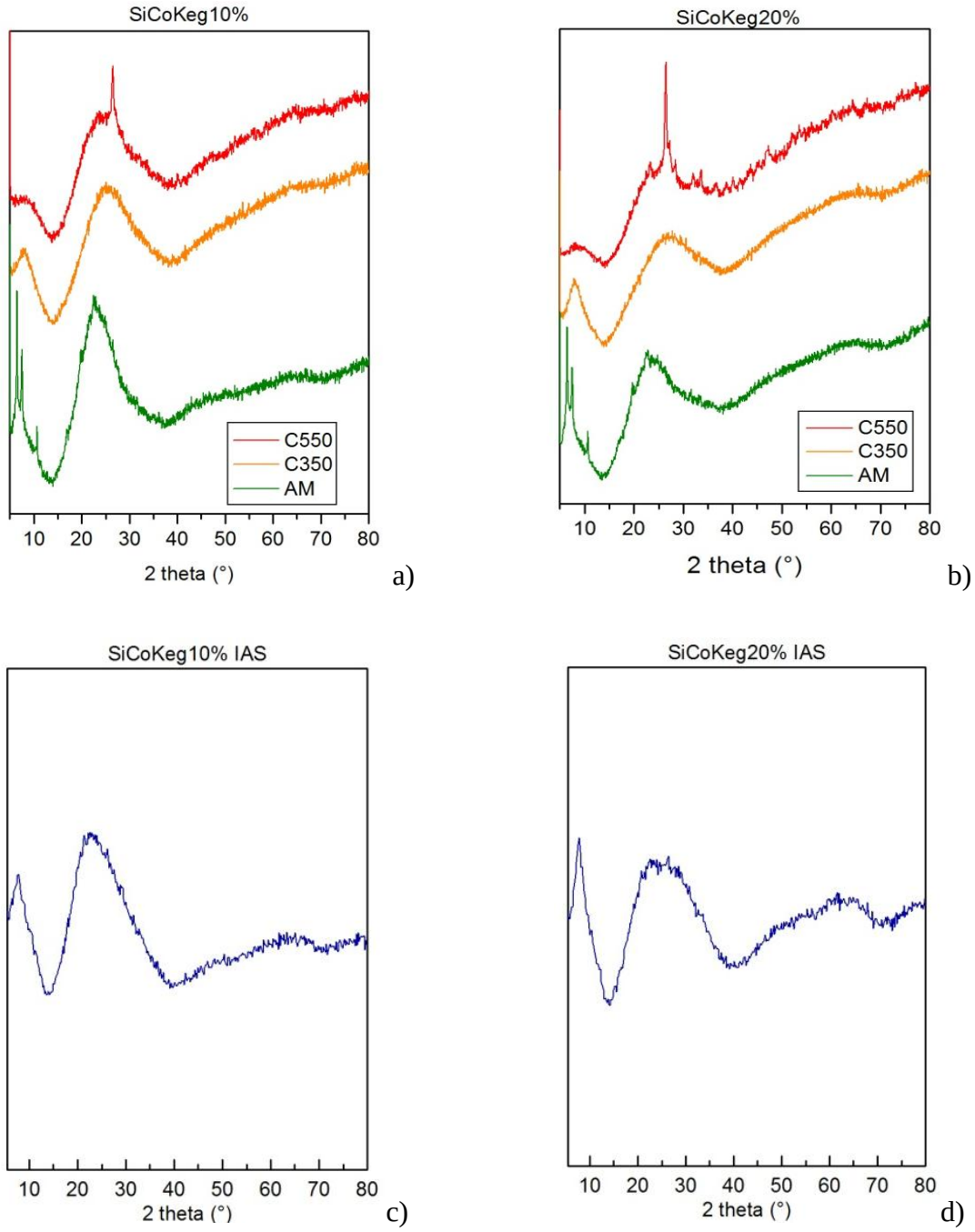


Figure III. 7 : Diffractogrammes des matériaux synthétisés par voie aérosol SiCoKeg10% (a) et SiCoKeg20% (b) et des matériaux imprégnés SiCoKeg10%IAS (c) et SiCoKeg20%IAS (d)

Comme dans le cas des matériaux sans cobalt, on observe que tous les diffractogrammes sont caractéristiques de matériaux amorphes. Les échantillons non calcinés présentent des pics de diffraction de l'HPA ainsi que de la silice cristallisée. Ces pics sont d'ailleurs mieux résolus que dans le cas de matériau sans cobalt. Nous avions supposé dans le chapitre précédent que l'HPA n'était pas incorporé dans les murs pour ces matériaux. Le fait que les pics de diffraction soient mieux résolus est peut être significatif d'une présence

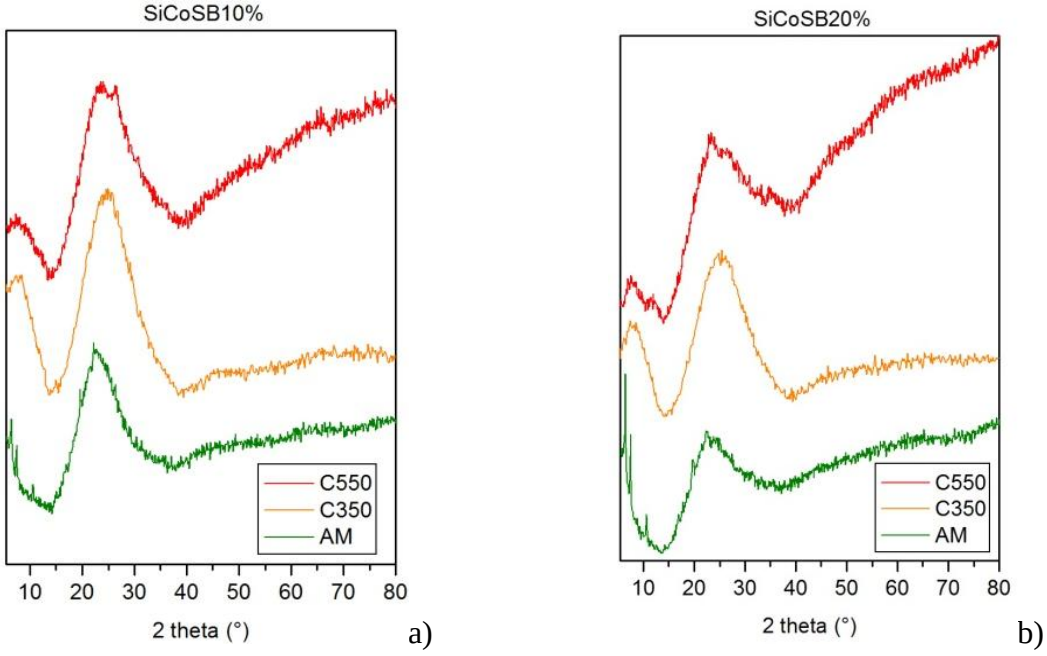
préférentielle à la surface du matériau, conférant ainsi une meilleure mobilité aux HPA et donc une cristallisation.

On remarque que l'échantillon SiCoKeg10%C550 présente des pics tandis que son homologue sans cobalt est complètement amorphe. Ces pics proviennent de la cristallisation de $CoMoO_4$*. Le matériau à 20% montre également la présence de ce composé. On observe également le début de cristallisation d'oxyde de molybdène. Les pics sont toutefois beaucoup moins intenses que dans le cas du matériau sans cobalt. Ce résultat met donc en évidence l'interaction qui existe entre le cobalt et le molybdène. En effet, la présence de cobalt inhibe la cristallisation du MoO_3 par formation d'une phase de molybdate de cobalt. Le cobalt pouvant éventuellement jouer le rôle de contre ion pour l'HPA, la proximité des deux éléments peut faciliter la formation de $CoMoO_4$.

Les matériaux imprégnés ne montrent pas la présence du PMo_{12} cristallisé. On peut donc supposer que le cobalt inhibe la cristallisation de l'HPA ou que ce dernier permet d'assurer une meilleure dispersion sur la surface de la silice.

III.C.2.c. Matériaux Silice-CoP_2Mo_5

Les diffractogrammes des matériaux SiCoSB et AlSiCoSB sont représentés Figure III. 8.



* Fiche JCPDS n° : 00-021-0868

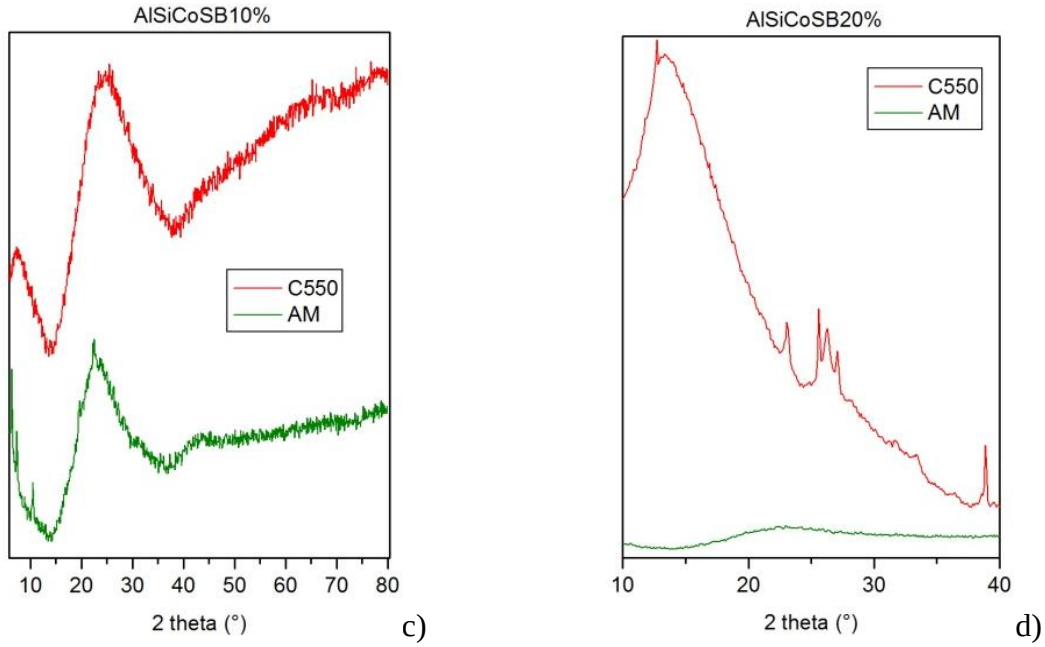


Figure III. 8 : Diffractogrammes des matériaux synthétisés par voie aérosol SiCoSB10% (a), SiCoSB20% (b) AlSiCoSB10% (c) et AlSiCoSB20% (d)

Les matériaux non calcinés montrent la présence de PMo_{12} et de SiO_2 cristallisés. Or ce n'est pas cet HPA qui est introduit dans la solution d'atomisation. Cette observation rejoint la spectroscopie Raman où la présence d'une faible fraction de PMo_{12} est observée. Il semble donc que la fraction convertie en Keggin soit celle incorporée dans les particules pleines.

Les matériaux siliciques à 10% de MoO_3 se révèlent être complètement amorphes. De manière inattendue, ceux à 20% le sont également à l'inverse de matériaux synthétisés avec le PMo_{12}. On observe tout de même un début de cristallisation pour les matériaux calcinés à 550°C. L'identification de la phase en voie de cristallisation se révèle être difficile en raison de la largeur et de la faible intensité des pics. La phase $CoMoO_4$ est probablement présente. En effet, il semble se confirmer que la présence de cobalt empêche la cristallisation d'oxyde de molybdène. L'utilisation du P_2Mo_5 engendre des matériaux dans lesquels les interactions cobalt-molybdène sont différentes. Elles conduisent à la non-cristallisation de la phase oxométallique. Cette observation reste vraie pour le matériau aluminosilicate à 10% de MoO_3 qui ne présente pas de pic de diffraction. Toutefois, le diffractogramme du matériau à 20% révèle la présence d'oxyde de molybdène et de $CoMoO_4$ bien cristallisés. Ces résultats sont cohérents avec l'analyse par spectroscopie Raman. On peut ainsi conclure que les cristaux d'$AlMo_6$ et de β-MoO_3 ne sont pas formés ou pas aussi étendus que les autres phases présentes car ils ne sont pas détectés en DRX.

Conclusions : la diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la formation de cristaux au sein de certains matériaux. L'oxyde de molybdène MoO_3 et le $CoMoO_4$ sont réfractaires à la sulfuration, leur présence est donc néfaste pour les performances catalytiques. Pour les matériaux non calcinés, la présence de cristaux d'environ 35 nm implique une inhomogénéité entre les particules creuses et les particules pleines. Ceci peut éventuellement avoir une répercussion sur les propriétés catalytiques. Cependant, tous les matériaux synthétisés par voie aérosol présentent cette particularité et dans les mêmes proportions. La mesure des propriétés catalytiques sera donc le reflet de la moyenne des contributions des deux types de particules. La cristallisation de la phase oxométallique résultant de la destruction partielle des HPA, nous allons désormais mettre en lumière les caractéristiques de la partie conservée de ces molécules, par le biais d'expérience de RMN du solide du noyau ^{31}P.

III.C.3. RMN du solide du noyau ^{31}P

La spectroscopie RMN du noyau ^{31}P permet d'obtenir des informations sur l'environnement proche du phosphore. Cependant, la présence d'un noyau paramagnétique comme le cobalt a tendance à élargir énormément les signaux en les faisant même se confondre dans le bruit de fond. Ainsi, cette étude RMN ne portera que sur les matériaux sans cobalt où l'HPA utilisé est le PMo_{12}. Dans le cas d'une molécule symétrique comme le PMo_{12}, le tétraèdre de phosphore central partage ces sommets avec quatre triades Mo_3O_{13}. Son environnement est donc bien défini, ce qui donne lieu à un signal fin caractéristique de cet HPA. Cependant, on observe plusieurs pics sur le spectre RMN ^{31}P enregistré à l'angle magique (MAS), représenté Figure III. 9, de l'HPA de départ, le PMo_{12}.

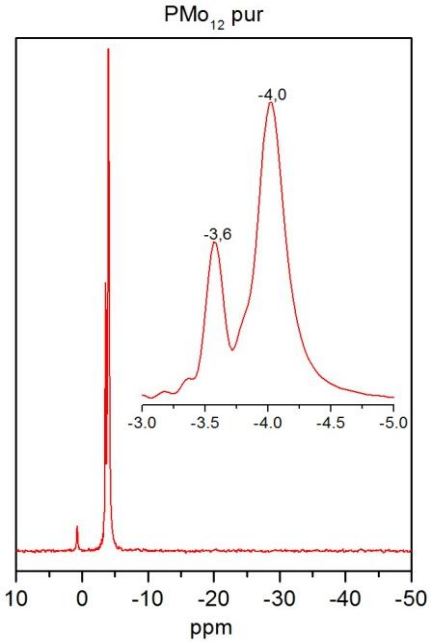


Figure III. 9 : Spectre ^{31}P MAS de l'anion de Keggin PMo_{12}

Ce spectre est composé de trois pics à 0, -3,6 et -4 ppm. Le pic à 0 ppm correspond à des résidus d'acide phosphorique contenu dans les cristaux du composé $H_3PMo_{12}O_{40}$. Damyanova *et al.* ont réalisé une étude structurale du PMo_{12} calciné à plusieurs températures. Ils en ont déduit que le noyau de phosphore est sensible à l'état d'hydratation de l'HPA. Ainsi, le signal à -3,6 ppm correspond à l'HPA déshydraté tandis que celui à -4 ppm correspond au polyanion dans sa forme hydratée.

III.C.3.a. Conservation des HPA

L'enregistrement de spectre RMN permet donc de connaitre la structure de la phase oxométallique et de dissocier les phases déshydratées des phases hydratées. De plus, la spectroscopie RMN étant quantitative il est possible de mesurer la quantité d'HPA qui est conservé dans le matériau à la suite du traitement thermique visant à éliminer le tensioactif.

Les spectres RMN des matériaux SiKeg10 et 20% calcinés à différentes températures sont représentés Figure III. 10.

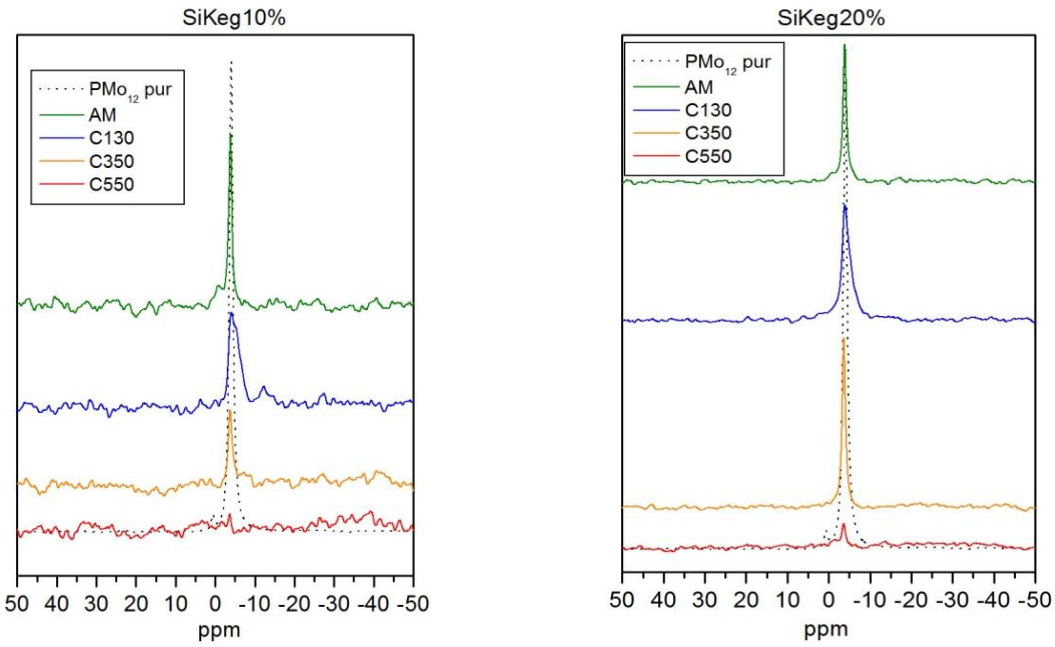


Figure III. 10 : Spectres ^{31}P MAS des matériaux SiKeg10% (gauche) et SiKeg20% (droite) calcinés à plusieurs températures

On observe sur les spectres RMN ^{31}P des matériaux à 10% et 20% que le déplacement chimique de l'entité incorporée dans le matériau est quasiment identique à celui du PMo_{12}. On peut donc conclure à la présence de cette molécule dans le matériau. Cependant, l'intensité du signal décroit lorsque la température de calcination augmente, ce qui est significatif d'une destruction partielle de l'HPA durant cette étape. En connaissant le nombre de moles de phosphore introduites dans le spectromètre et en prenant comme référence un matériau imprégné où l'HPA est conservé à 100%, il est possible, par une relation de proportionnalité entre le nombre de moles de phosphore et l'aire sous le pic, de quantifier le taux de conservation de l'HPA dans tous les matériaux synthétisés par voie aérosol. Les valeurs des taux de conservation sont regroupées Tableau III. 12.

Tableau III. 12 : Taux de conservation du PMo_{12} dans les matériaux de type SiKeg 10 et 20%

Matériaux	Taux de conservation de l'HPA (%) ± 5%	Matériaux	Taux de conservation de l'HPA (%) ± 5%
SiKeg10%IAS	100	**SiKeg20%IAS**	100
SiKeg10%AM	74	**SiKeg20%AM**	79
SiKeg10%C130	38	**SiKeg20%C130**	64
SiKeg10%C350	36	**SiKeg20%C350**	68
SiKeg10%C550	6	**SiKeg20%C550**	15

La calcination des matériaux a pour effet de détruire une fraction des HPA plus ou moins importante. De manière générale, plus la calcination est effectuée à une température

élevée, plus le taux de conservation de l'HPA est faible. Le procédé de synthèse induit également la destruction d'une fraction du polyanion. La température d'entrée de l'atomiseur étant fixée à 220°C, le solvant de la goutte commence alors à s'évaporer lors de son passage dans la buse d'entrée. Ainsi, la température ressentie par l'HPA est la température d'ébullition du solvant, dans ce cas de l'eau et de l'éthanol (50/3 mol/mol), soit aux alentours de 90 °C. Il est donc cohérent que le procédé aérosol engendre une destruction partielle de l'HPA. On remarque également que le taux de conservation est plus important dans le cas des matériaux à 20%. Nous avons vu que dans le cas des matériaux à 20% la phase oxométallique sature les murs du support, les HPA au cœur des murs sont donc plus nombreux. On peut supposer que cette localisation stabilise thermiquement ces HPA en interaction tridimensionnelle avec la matrice de silice.

Bien que les spectres confirment sans ambigüité la présence de PMo_{12} au sein des matériaux, il est intéressant de se pencher sur la structure fine du signal. En effet, lorsqu'un agrandissement est effectué sur la région du pic (*Cf.* Figure III. 11), on s'aperçoit que ce dernier comporte une seule composante de type lorentzienne sauf dans le cas du matériau calciné à 130°C.

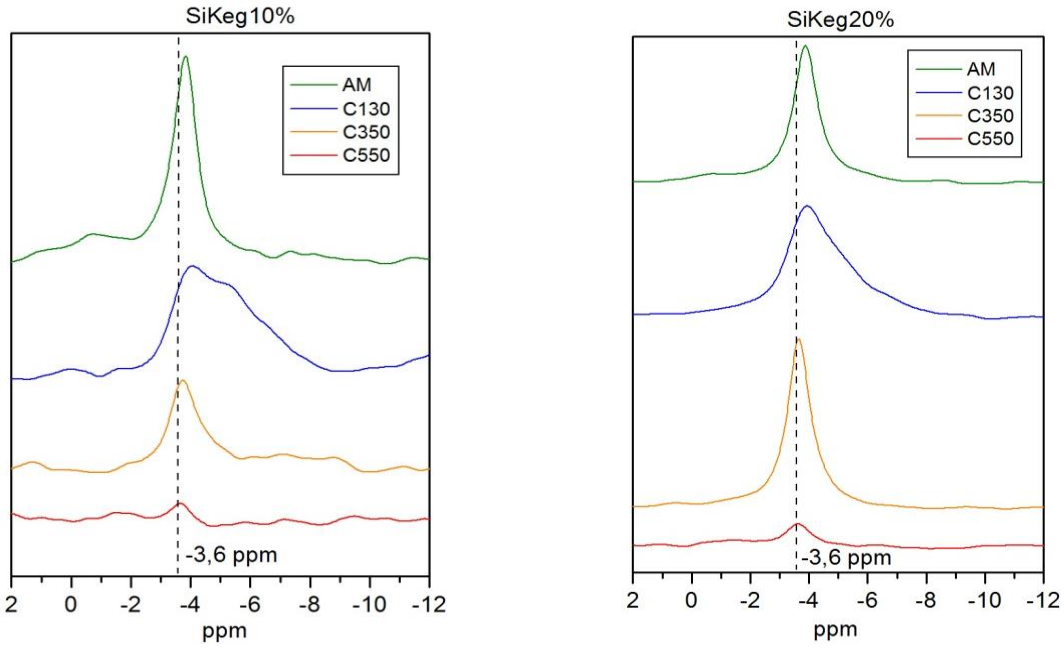


Figure III. 11 : Agrandissement de la région du pic des spectres ^{31}P MAS des matériaux SiKeg10% (gauche) et SiKeg20% (droite) calcinés à plusieurs températures

Pour le matériau non calciné, on observe que le pic est centré autour de -3,9 ppm signifiant que l'HPA incorporé est hydraté. Ces molécules d'eau peuvent provenir du solvant qui n'est pas complètement évaporé à l'issue de la synthèse. Le matériau calciné à 130 °C

présente quant à lui un massif de -2 à -8 ppm dont le pic principal est centré lui aussi sur -3,9 ppm. Ce matériau présente également des espèces hydratées mais aussi des espèces non identifiées. Ces dernières peuvent résulter d'une réaction entre les silanols de surface et l'HPA. La température de calcination est trop basse pour conduire au frittage de l'oxyde de molybdène. Toutefois, à cette température une partie des HPA peut être déshydratée et conduire à la formation d'une liaison covalente entre le polyanion et les silanols. L'espèce résultante serait alors de la forme $[=SiO]_3[PMo_{12}O_{37}]$[17]. Cette hypothèse pourrait être vérifiée grâce à la RMN 2D ^{1}H-^{31}P. Dans ce cas aucun proton ne devrait être corrélé aux signaux du phosphore de -4,5 et 8 ppm. Cette expérience n'a cependant pas pu être effectuée dans le cadre de cette étude.

Les matériaux calcinés à 350 et 550°C possèdent un pic centré sur -3,6 ppm. La calcination à haute température permet donc la déshydratation de l'HPA mais engendre également sa destruction partielle (baisse d'intensité du signal). Ces observations sont valables aussi bien pour les matériaux à 10% qu'à 20% massique de MoO_3.

Le déplacement chimique d'un élément dépend de son interaction avec son environnement. Dans le cas d'une imprégnation, les interactions entre la phase oxométallique et le support sont de nature bidimensionnelle. Dans le cas d'une incorporation par voie aérosol, si la phase oxométallique se retrouve dans les murs, alors les interactions HPA-matrice sont tridimensionnelles. Cependant, les spectres RMN des matériaux imprégnés, représentés Figure III. 12, ne montrent pas de différences de déplacement chimique avec les matériaux synthétisés par aérosol, leurs pics étant également centrés sur -3,6 ppm. La quantification des espèces incorporées par rapport aux espèces déposées n'est donc pas possible par cette méthode. Les espèces présentent sur la surface de la silice sont majoritairement des HPA déshydratés. Toutefois, un épaulement du pic principal, centré sur -3,9 ppm, indique la présence d'HPA hydratés. La décomposition du spectre à l'aide de courbes lorentziennes donne une proportion d'environ 70% d'HPA déshydratés pour 30% d'HPA hydratés pour les matériaux imprégnés à 10 et 20% de MoO_3 (*Cf.* Tableau III. 13).

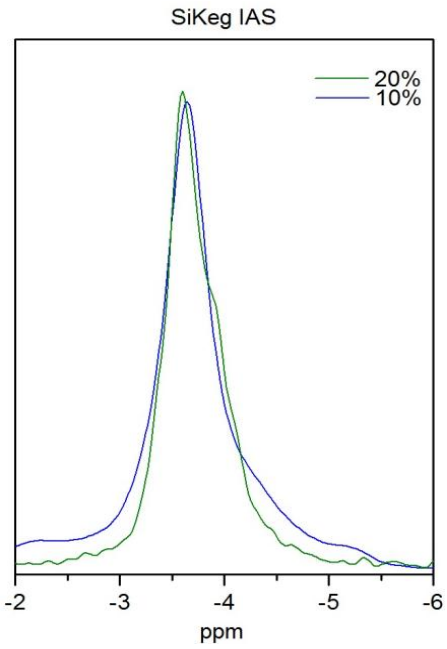


Figure III. 12 : Spectres ^{31}P MAS des matériaux imprégnés à 10 et 20% de MoO_3

III.C.3.b. Effet de la maturation des catalyseurs sur la phase oxométallique

L'imprégnation de la phase oxométallique sur les solides se déroule en plusieurs étapes. La première étape est le dépôt des métaux sur le support. Il s'en suit une étape de maturation puis une étape de séchage à 130°C. L'étape de maturation consiste à soumettre le matériau à une atmosphère saturée en eau, à température ambiante, afin de laisser la phase oxométallique diffuser sur la surface du matériau. Certains auteurs ont montré que l'eau permet également la régénération des HPA supportés[18]. Il est donc intéressant de soumettre les catalyseurs synthétisés par voie aérosol à cette étape de maturation afin de pouvoir éventuellement reformer les HPA détruits lors de la calcination des matériaux. Les catalyseurs qui possèdent le plus d'HPA détruits ont donc été maturés sous vapeurs d'eau pendant 24h puis séchés à 130°C pendant 24h. Les spectres ^{31}P MAS de ces matériaux maturés montrent de manière générale une augmentation du signal à -3,6 ppm (HPA déshydratés) mais surtout un épaulement caractéristique des matériaux hydratés. Ainsi l'étape de maturation a pour effet de reformer une fraction des HPA en les hydratant. Comme pour le cas des matériaux imprégnés, l'hydratation subsiste malgré le traitement à 130°C, ce qui peut être dû soit à une réhydratation des HPA suite au conditionnement des catalyseurs à l'humidité ambiante soit à une stabilisation de cette phase hydratée apportée par l'étape de maturation. Comme tous les catalyseurs sont conditionnés de la même manière et que la phase hydratée n'est pas observée

pour les solides synthétisés par voie aérosol sans étape de maturation, alors la deuxième hypothèse semble la plus pertinente. Grâce à la décomposition des spectres par le biais de courbes lorentziennes, il est possible de déterminer la fraction de la phase hydratée par rapport à la fraction de la phase déshydratée, ces résultats sont regroupés dans le Tableau III. 13.

Tableau III. 13 : Fractions des phases hydratées et déshydratées des matériaux ayant subit l'étape de maturation

Matériaux	Fraction phase déshydratée (-3,4 à -3,6 ppm) (%)± 5%	Fraction phase hydratée (-3,9 à -4,1 ppm) (%)± 5%
SiKeg10%IAS	68	32
SiKeg10%C350	70	30
SiKeg10%C550	100	0
SiKeg20%IAS	70	30
SiKeg20%C350	90	10
SiKeg20%C550	47	53

Pour les matériaux imprégnés, la fraction de phase hydratée est minoritaire et représente 30% du signal obtenu sur le spectre RMN. Ce comportement est retrouvé pour le matériau SiKeg10%C350 tandis que son homologue à 20% de MoO_3 voit sa fraction de phase hydratée diminuer à 10%. Pour les matériaux calcinés à 550°C, les comportements sont complètement différents. En effet, le matériau à 10% ne stabilise absolument pas la phase hydratée tandis que celui à 20% est le matériau qui en stabilise le plus. Il faut noter que l'échantillon SiKeg20%C550 est le seul à montrer un signal de la phase déshydratée moins intense que le matériau n'ayant pas subi la maturation. Ainsi, une partie des HPA déshydratés avant maturation s'hydratent pendant cette étape. Pour les autres matériaux, l'intensité des signaux des HPA déshydratés et hydratés augmente.

L'origine de l'état d'hydratation des HPA après maturation peut trouver une explication dans les phénomènes qui se produisent lors de la calcination, comme la destruction de l'HPA ou encore la contraction de la matrice qui peut gêner l'accessibilité de la phase oxométallique. Afin de se faire une idée plus précise quant aux mécanismes se produisant lors de la maturation, il est intéressant de regarder le taux d'HPA régénérés lors de cette étape, les résultats sont regroupés Tableau III. 14.

Tableau III. 14 : Taux de conservation de l'HPA après maturation

Matériaux	Taux HPA avant maturation (%)± 5%	Taux HPA total (%)± 5%	Taux HPA régénéré (%)± 5%
SiKeg10%C350	36	60	+24
SiKeg10%C550	6	13	+7
SiKeg20%C350	68	82	+10
SiKeg20%C550	15	24	+9

La régénération s'avère plus efficace pour le matériau SiKeg10%C350 qui possédait un faible taux de conservation d'HPA à l'issue de la calcination. Le fait que ce solide montre un fort taux de régénération est synonyme d'une réversibilité entre la forme détruite et la forme Keggin du polyanion. Ainsi, le phosphore et le molybdène possèdent encore, après la calcination, une mobilité suffisante pour pouvoir passer d'une forme à l'autre. Cette mobilité peut dans certains cas se voir annihilée (,comme par exemple, lors de réactions du phosphore ou du molybdène pour former des phases thermodynamiquement stables : cristallisation en MoO_3, polymérisation du phosphore ou réaction avec le support). C'est probablement ce qui se passe dans le cas des matériaux calcinés à 550°C. En effet, même si seul le matériau à 20% comporte des cristaux de MoO_3, il est possible que celui à 10% possède des polymolybdates insuffisamment condensés pour être détectés en DRX, mais assez pour ne pas pouvoir reformer l'HPA. Ce raisonnement peut aussi être appliqué pour le matériau SiKeg20%C350, bien que la température de calcination soit trop faible pour engendrer un frittage en MoO_3. En effet, pour les matériaux à 20%, il est fort probable que les HPA incorporés dans les murs soient très proches les uns des autres. Lors de la calcination, cette proximité peut alors permettre la formation de polymolybdates fortement condensés même à basse température. Le mécanisme de régénération semble être étroitement lié à l'hydratation de l'HPA. En effet, le matériau qui possède le meilleur taux de régénération est celui qui possède une fraction hydratée importante. Il semble alors que la maturation permet la reformation d'HPA hydratés lorsque les centres Mo et PO_4 possèdent une accessibilité suffisante dans leur forme détruite (polymolybdates et phosphates peu condensés pouvant reformer un HPA).

Après avoir vu qu'il était possible de régénérer des HPA dans certains cas, il est maintenant intéressant d'étudier la structure de la forme détruite après calcination.

III.C.3.c. Etude de la partie détruite des HPA

La destruction des HPA se traduit sur les spectres par une diminution de l'intensité du signal. On peut ainsi se questionner sur la structure de la fraction détruite qui n'apparait pas sur le spectre RMN. Il est fort probable que l'HPA a été détruit en formant des polymolybdates d'un côté et une phase phosphorée de l'autre. La première hypothèse pouvant expliquer la diminution du signal RMN est que cette phase phosphorée est volatile, elle n'apparait donc pas sur le spectre. La deuxième hypothèse est que cette phase est amorphe, le phosphore possède donc une multitude d'environnements, ce qui élargi le signal jusqu'à le faire disparaitre dans la ligne de base. Les résultats d'analyse élémentaire mesurés en ICP-AES montrent que le phosphore est présent en quantité égale dans les matériaux calcinés ou non. C'est donc la deuxième explication qui peut être privilégiée. Afin de compenser la faible sensibilité du phosphore, nous avons réalisé une expérience de polarisation croisée où un noyau abondant, ici le proton, est excité, puis, son aimantation transférée au phosphore *via* l'interaction dipolaire. Les spectres RMN CP ^{1}H-^{31}P MAS des matériaux SiKeg10%AM, C350 et C550 sont représentés Figure III. 13.

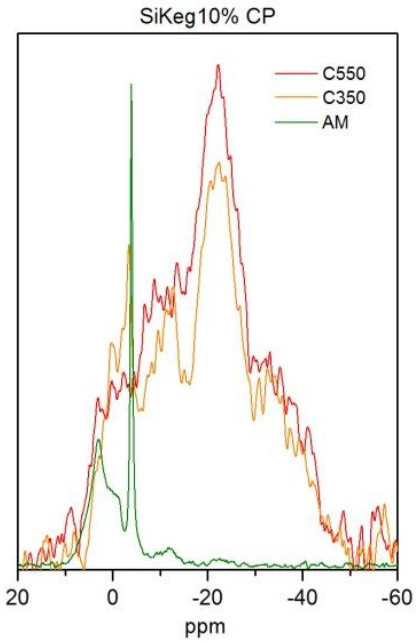


Figure III. 13 : Spectre CP ^{1}H-^{31}P MAS des matériaux SiKeg10%AM, C350 et C550

Grâce au transfert d'aimantation du proton sur le phosphore, il est possible d'observer la phase phosphorée obtenue après destruction de l'HPA. Le spectre du matériau non calciné est composé du signal de l'HPA ainsi que d'un massif de 0 à 10 ppm. Ce dernier est

attribuable à la fraction détruite de l'HPA. Il s'agit d'acide phosphorique plus ou moins protoné[19].

Les spectres des matériaux calcinés montrent un massif très large de 5 à -50 ppm significatif d'une phase amorphe où le phosphore possède une grande distribution d'environnements. L'attribution de ce massif se révèle être difficile en raison de sa largeur. En effet, cette gamme de déplacement chimique correspond à plusieurs environnements que l'on retrouve dans les gels de silicophosphate[20] (*Cf.* Tableau III. 15). Ce massif peut ainsi correspondre à des entités plus ou moins condensées de pyrophosphate (liaison P-O-P) ou de silicophosphate (liaison P-O-Si). Un pic intense, commun aux deux matériaux, situé entre -15 et -30 ppm est observable. Ce pic correspond aux espèces possédant deux liaisons P-O-P(Si) sur trois possibles, ce qui montre que les réactions du phosphore avec le support et/ou de polymérisation du phosphore sont relativement avancées puisque la majorité des entités est dans cette configuration.

Tableau III. 15 : attributions proposées pour les déplacements chimiques du noyau ^{31}P dans les gels de silicophosphates

δ (^{31}P) (ppm)	**Attribution**
~ 0	$O=P(OH)_3$
~ -10/-20	$O=P(OH)_2(OP/OSi)$
~ -20/-25	$O=P(OH)(OP/OSi)_2$
~ -30/-35	$O=P(OP)_n(OSi/OH)_m$
~ -45	$O=P(OSi_{IV})_n(OSi_{VI})_m$

Conclusions : dans cette partie nous avons étudié, par le biais de différentes techniques de caractérisation, la structure de la phase oxométallique des matériaux de type PMo_{12}-silice. Un taux de conservation élevé de l'HPA permet de prédire une potentielle bonne sulfuration des matériaux. Cependant, un faible taux de conservation n'est pas forcement néfaste pour la sulfuration. En effet, tant que les espèces sont moléculairement dispersées, elles peuvent être sulfurées. Une nouvelle fois, les échantillons calcinés à une température inférieure ou égale à 350°C sont pressentis pour permettre d'accéder à un meilleur taux de sulfuration du molybdène. Les matériaux calcinés à 550°C incorporent quant à eux des HPA détruits non régénérables. Ceci est significatif d'espèces fortement condensées, issues de la polymérisation du molybdène et/ou du phosphore ainsi que des réactions avec le support.

Pour qu'un catalyseur soit actif, il faut qu'il possède un fort taux de sulfuration du molybdène. De plus, ce dernier doit montrer des feuillets MoS_2 de taille réduite afin de

maximiser les sites actifs, situés sur les bords des feuillets. La taille de ces derniers est reliée à la dispersion du molybdène sur le support. Nous allons donc dans la partie suivante porter notre attention sur l'état de dispersion de cette phase oxométallique.

III.D. Dispersion de la phase oxométallique

La bonne dispersion de la phase oxométallique sur le support est un challenge important,car la formation de phases réfractaires à la sulfuration en dépend[21]. Une trop grande proximité des centres de molybdène, ainsi qu'une haute température de calcination a pour conséquence la formation de cristaux massique de MoO_3. Ces derniers ne se sulfurent qu'en surface et donc le molybdène se trouvant au cœur des cristaux est inactif en catalyse.

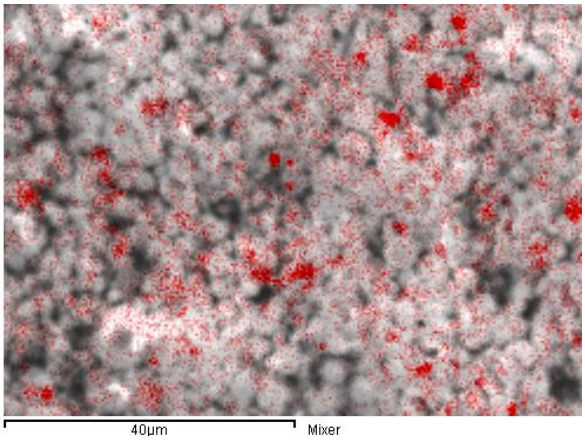
La mesure de la dispersion de molécules sur un support est délicate par une technique directe. Nous avons donc combiné une mesure du temps de relaxation du phosphore à une cartographie de la surface des échantillons afin de connaitre la dispersion des métaux au sein des catalyseurs.

III.D.1. Cartographie MEB-EDX

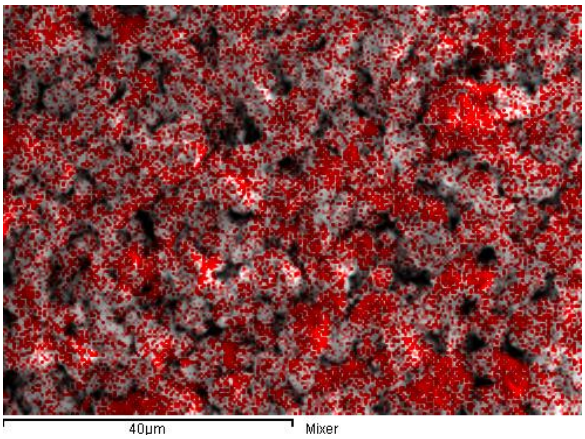
La microscopie électronique à balayage couplée à une analyse en dispersion d'énergie des photons X permet la cartographie des éléments présents dans les particules. En microscopie à balayage, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons. L'interaction inélastique d'un électron avec un atome du matériau va conduire à l'ionisation de ce dernier. Cet atome va se désexciter grâce à l'émission d'un photon X qui est caractéristique du matériau. C'est sur ce principe qu'il est possible de cartographier la surface d'un matériau selon les éléments qui le constituent.

III.D.1.a. Matériaux imprégnés

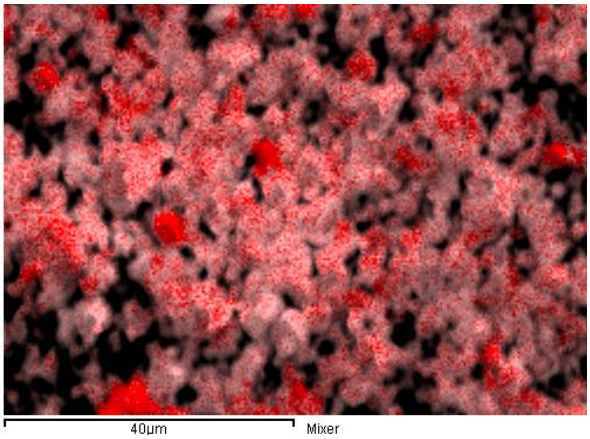
Les résultats de cartographie des matériaux imprégnés sont représentés Figure III. 14.



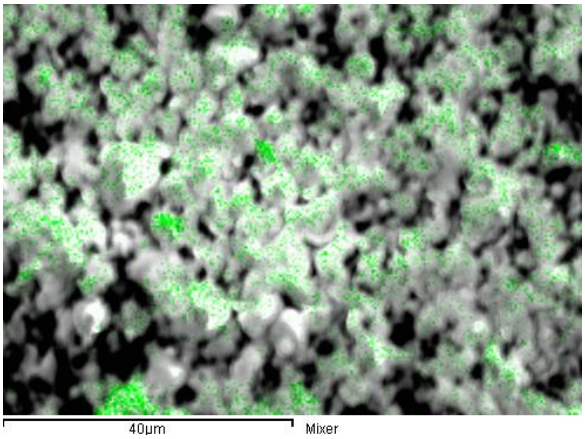
a) Mo : SiKeg10%IAS



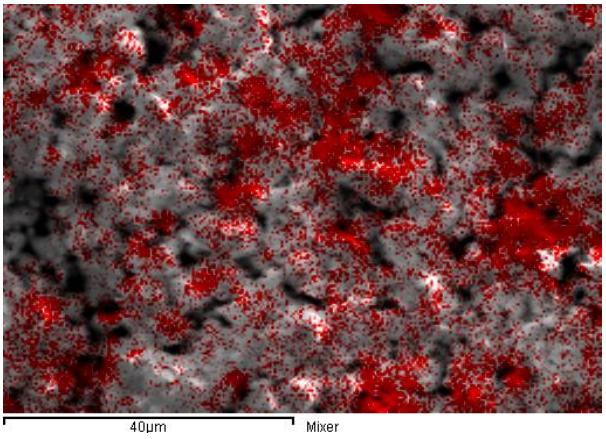
b) Mo : SiKeg20%IAS



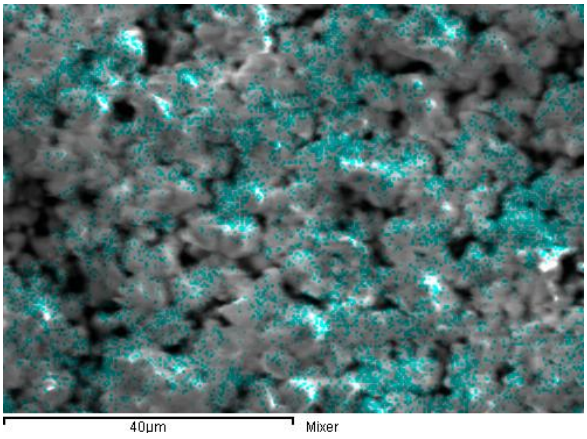
c) Mo : SiCoKeg10%IAS



d) Co : SiCoKeg10%IAS



e) Mo : SiCoKeg20%IAS



f) Co : SiCoKeg20%IAS

Figure III. 14 : Cartographie du molybdène et du cobalt des matériaux imprégnés : SiKeg10%IAS (a), SiKeg20%IAS (b), SiCoKeg10%IAS (c et d) et SiCoKeg20%IAS (e et f)

Sur les clichés MEB des matériaux imprégnés, il est possible de voir que le molybdène est présent sur l'ensemble des particules. On remarque également la présence d'agrégats de phase oxométallique significatifs d'une mauvaise dispersion. La taille moyenne de ces agrégats est d'environ 4,1 µm pour les matériaux à 10% et 9,7 µm pour les matériaux à 20%. Cette mauvaise dispersion peut être due soit à une mobilité insuffisante de la phase oxométallique lors de l'étape de maturation, soit à une « pseudo cristallisation » se produisant lors de l'évaporation de la solution oxométallique introduite dans les pores. Cette deuxième hypothèse est cohérente avec la diffraction des rayons X qui indiquent la présence d'une phase d'HPA mal cristallisée et hydratée.

Concernant le cobalt, on peut observer que ce dernier forme également des agrégats qui se situent aux mêmes emplacements que ceux du molybdène. Ceci est synonyme d'une proximité entre le cobalt et le molybdène. La Figure III. 15 montre la concentration de cobalt en fonction de celle du molybdène mesurée tous les 0,3 µm sur une ligne traversant horizontalement le cliché en son milieu.

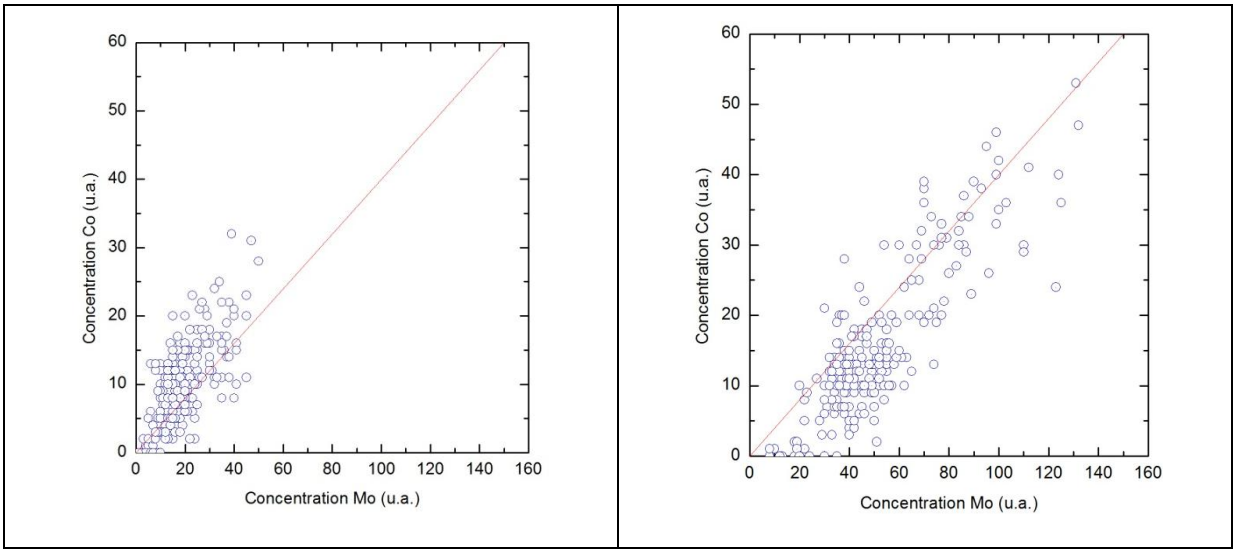
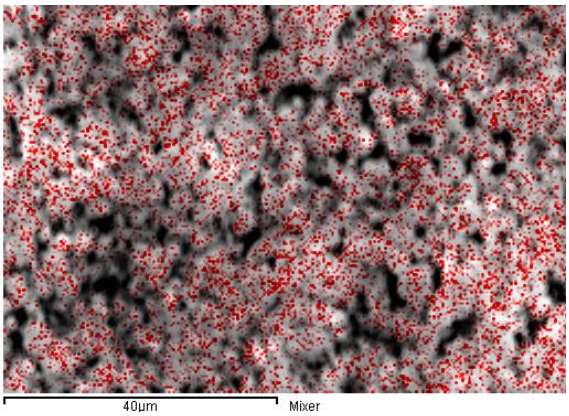


Figure III. 15 : Courbe de dispersion du cobalt en fonction de la position du molybdène des matériaux SiCoKeg10%IAS (gauche) et SiCoKeg20%IAS (droite), la courbe rouge représente la droite de pente y = 0,4x

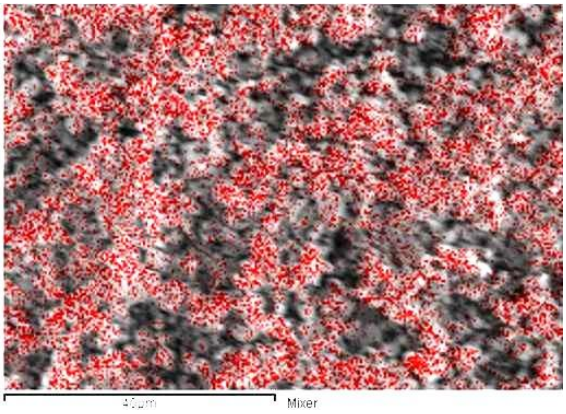
Cette courbe de dispersion montre que la concentration de cobalt dépend linéairement de celle du molybdène. Le rapport de proportionnalité de ces concentrations est proche de 0,4 qui est la valeur théorique du rapport molaire Co/Mo. En pratique, ce rapport est mesuré à 0,35 en ICP-AES, ce qui est parfaitement cohérent avec la courbe de dispersion. On peut donc conclure que le cobalt et le molybdène sont spatialement très proches à l'échelle de cette microanalyse.

III.D.1.b. Matériaux synthétisés par voie aérosol

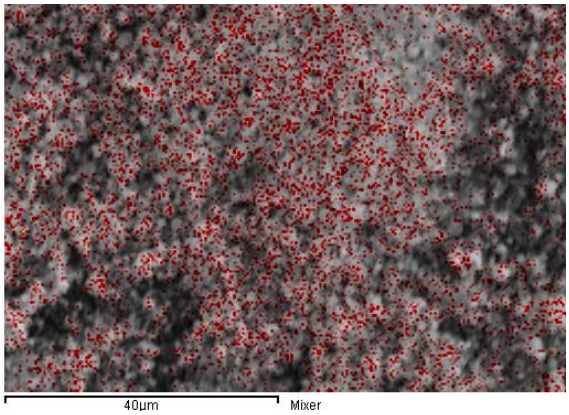
Les cartographies des matériaux synthétisés par voie aérosol sont représentées Figure III. 16, il s'agit des matériaux calcinés à 350°C, les autres températures de calcination donnant des résultats similaires.



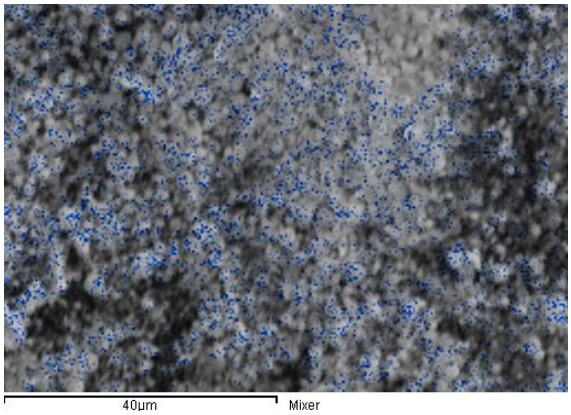
a) Mo : SiKeg10%C350



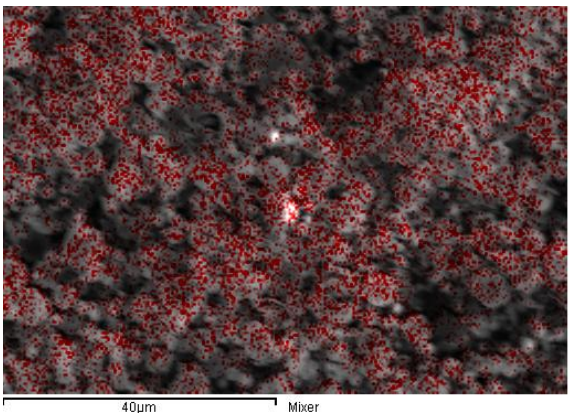
b) Mo : SiKeg20%C350



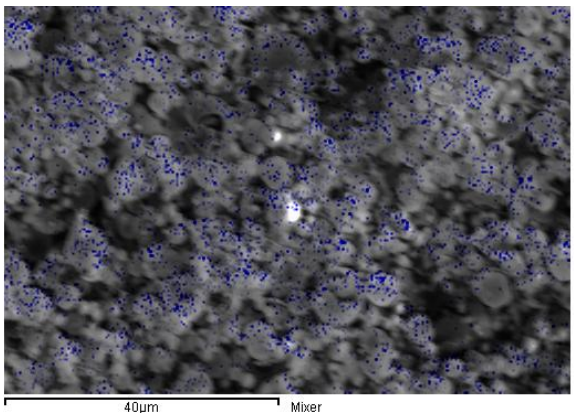
c) Mo : SiCoKeg10%C350



d) Co : SiCoKeg10%C350



e) Mo : SiCoKeg20%C350



f) Co : SoCoKeg20%C350

Figure III. 16 : Cartographie du molybdène et du cobalt des matériaux synthétisés par voie aérosol : SiKeg10%C350 (a), SiKeg20%C350 (b), SiCoKeg10%C350 (c et d) et SiCoKeg20%C350 (e et f)

Les matériaux synthétisés par voie aérosol montrent une bonne dispersion du molybdène et du cobalt contrairement aux matériaux imprégnés. En effet, on n'observe pas d'agrégats de molybdène ou de cobalt. Le procédé de synthèse par atomisation apporte donc cet avantage supplémentaire par rapport aux techniques de synthèse classiques.

La dispersion du cobalt en fonction de la position du molybdène est représentées pour les matériaux SiCoKeg 10% et 20% Figure III. 17.

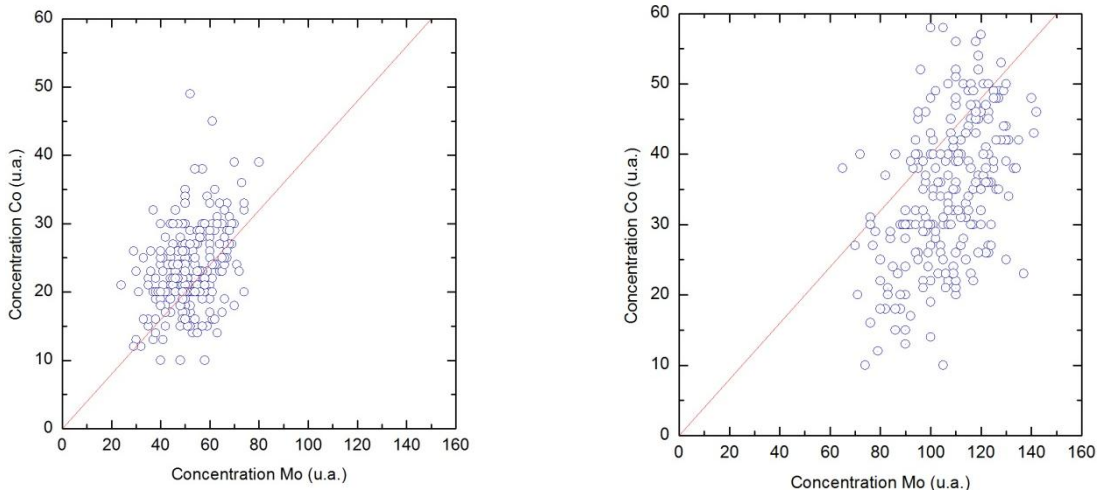


Figure III. 17 : Courbe de dispersion du cobalt en fonction de la position du molybdène des matériaux SiCoKeg10%C350 (gauche) et SiCoKeg20%C350 (droite), la courbe rouge représente la droite de pente y = 0,4x

Pour ces matériaux, il est difficile d'observer une tendance linéaire de la concentration de cobalt en fonction de celle du molybdène. La présence de cristaux de $CoMoO_4$ pour les matériaux calcinés à 550°C suggère pourtant une proximité entre ces deux éléments.

L'état de dispersion et la proximité du molybdène et du cobalt sont très différents selon que le matériau ait été préparé par atomisation ou par imprégnation. Le procédé de synthèse est sans doute la cause de ces différences. Maintenant, il est intéressant d'observer si la maturation des matériaux préparés par voie aérosol conduit à une ségrégation de la phase oxométallique.

III.D.1.c. Matériaux après maturation

Nous avons vu § III.C.3.b que la maturation des catalyseurs a pour effet de régénérer une partie des HPA détruits lors de la calcination. La Figure III. 18 représente la cartographie du molybdène réparti sur la surface des matériaux sans cobalt calcinés à 350°C et ayant été soumis sous vapeur d'eau.

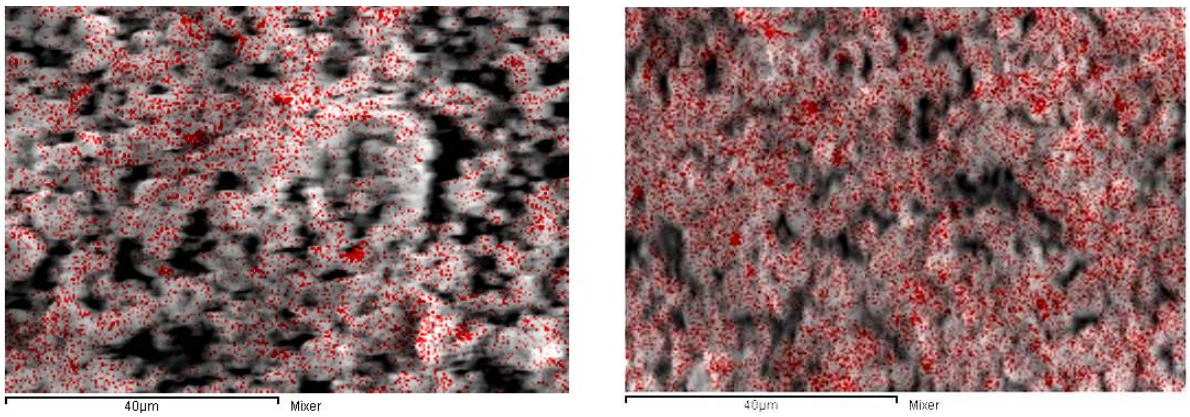


Figure III. 18 : Cartographie du molybdène (rouge) des matériaux SiKeg10%C350 (gauche) et SiKeg20%C350 (droite) ayant subi une étape de maturation

Ces cartographies montrent la présence d'agrégats de molybdène sur la surface des solides. Ces derniers n'étaient pas présents sur ces matériaux avant l'étape de maturation. .On peut donc en déduire que c'est cette dernière qui en est la cause. De plus, cette étape est commune avec les matériaux imprégnés qui montrent également des agrégats de phase oxométallique. Cette observation permet de mieux comprendre les mécanismes de régénération des HPA durant la maturation ainsi que lors d'une imprégnation. L'enceinte dans laquelle la maturation est effectuée est saturée en eau, l'humidité relative est donc de 100%. A ce niveau d'humidité, les porosités intra et inter particulaires sont remplies d'eau liquide. Le molybdène, le phosphore ainsi que les HPA conservés et qui sont accessibles sont donc solubilisés dans cette porosité. L'étape de séchage qui suit reprécipite tous ces composants. Ainsi, lorsque le phosphore et le molybdène sont solubilisés en conditions stœchiométriques, l'HPA peut se reformer après séchage sous forme de petits cristaux hydratés comme le montre la DRX des matériaux imprégnés. Ces cristaux sont mal dispersés sur la surface comme on peut le voir sur les cartographies.

La cartographie des éléments présents sur la surface des matériaux donne des renseignements précieux sur l'état de dispersion de la phase oxométallique. Cependant, cette analyse se révèle être utile uniquement lorsque l'on observe la présence d'agrégats de plusieurs microns. Afin d'obtenir des informations sur la dispersion à l'échelle moléculaire, il est nécessaire de coupler les résultats obtenus avec une technique de caractérisation plus précise. La mesure du temps de relaxation du noyau ^{31}P des HPA en RMN permet une telle analyse.

III.D.2. Mesure du temps de relaxation du noyau ^{31}P

➢ *Principe de la mesure*

Lorsqu'un noyau est placé dans un champ magnétique B_0, il possède une aimantation M_0 dirigée dans le sens du champ (*Cf.* Figure III. 19). Quand ce noyau est excité par un autre champ B_1, perpendiculaire au champ B_0, alors son aimantation est déplacée de sa position d'équilibre lui conférant une aimantation M_{xy} dans le plan xy. Le retour à l'aimantation M_0 se fait par deux mécanismes de relaxation différents. La relaxation transversale, encore appelée temps de relaxation spin-spin, est due au déphasage des spins qui crée des hétérogénéités de champ. Cette chute de l'aimantation transversale suit une courbe exponentielle décroissante caractérisée par le temps T_2. La relaxation longitudinale correspond au retour à l'aimantation M_0. C'est la relaxation spin-réseau qui est caractérisée par le temps T_1. La croissance de l'aimantation longitudinale lors de la relaxation suit une courbe exponentielle.

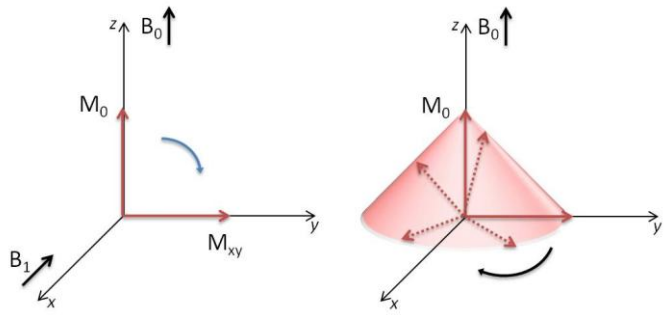


Figure III. 19 : Schéma du basculement de l'aimantation (gauche) et du retour à l'aimantation d'équilibre en précession autour de z

Ces temps de relaxation sont liés à la mobilité du noyau. Ainsi, plus le noyau est mobile, plus ces temps de relaxation sont courts. Cette propriété va donc pouvoir être utilisée pour déterminer la mobilité du phosphore contenu dans les catalyseurs. La mobilité du phosphore, et par extension de l'HPA en entier, est reliée à l'état de dispersion de la phase oxométallique[22,23]. La mesure du temps de relaxation spin-réseau T_1 est effectuée grâce à une méthode dite de saturation-récupération. Il s'agit de produire un basculement de l'aimantation dans le plan transversal puis d'attendre un temps τ_1 jusqu'à obtenir une aimantation $M_n < M_0$ dans le plan longitudinal. A l'issue du temps τ_1 l'aimantation est basculée une nouvelle fois. Il s'ensuit un temps d'attente τ_2 où $\tau_2 > \tau_1$. On obtient ainsi une aimantation $M_n < M_{n+1} < M_0$. Cette opération est effectuée plusieurs fois en augmentant le temps τ_n jusqu'à obtention de l'aimantation d'équilibre M_0. En pratique, les aimantations M_n se lisent en prenant l'aire sous

les pics obtenus sur le spectre. Le temps de relaxation T_1 est calculé en décomposant la courbe représentant l'aire des pics en fonction des temps de récupération τ_n.

- *Conditions expérimentales*

Les spectres des matériaux sont enregistrés avec un temps de récupération allant de 0,01 à 300 secondes. En tout, 24 spectres sont enregistrés pour chaque matériau. L'aire sous la courbe est mesurée en décomposant le pic ou le massif par une ou plusieurs courbes lorentziennes. En théorie, à chacune de ces lorentziennes correspond un ou plusieurs temps de relaxation. Afin de faciliter l'exploitation des résultats, nous avons décidé de sommer l'aire de toutes les lorentziennes contenues dans un même massif pour obtenir une seule courbe de temps de relaxation. Une fois les aires sous les pics obtenues, ces dernières sont normalisées sur la valeur de l'aire du dernier point.

- *Résultats*

La courbe représentant l'intensité du signal normalisé en fonction du temps de relaxation pour le PMo_{12} pur (*Cf.* Figure III. 20) est une exponentielle de la forme $y = 1 + Ae^{\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)}$ où T_1 correspond au temps de relaxation longitudinal. Pour les matériaux imprégnés et synthétisés par voie aérosol, cette courbe peut être décomposée correctement uniquement par une double exponentielle. L'équation de ces courbes est donc de la forme $y = 1 + Ae^{(-\frac{\tau}{T_{1c}})} + Be^{(-\frac{\tau}{T_{1l}})}$ où T_{1c} correspond à un temps de relaxation longitudinal court et T_{1l} à un temps de relaxation longitudinal long. Les constantes préexponentielles A et B représentent les contributions de chaque exponentielle et représente donc les fractions des espèces possédant un temps de relaxation court ou long. Les valeurs des différents temps de relaxation sont résumés Tableau III. 16.

Tableau III. 16 : Valeurs des temps de relaxation longitudinal obtenues

Matériaux	T_1 court (s) ±0,5 s	Contribution (%) ±5%	T_1 long (s) ±0,5s	Contribution (%) ±5%
PMo_{12} pur	-	-	50,3	100
SiKeg10%IAS	3,8	69	22,8	26
SiKeg10%C350	3,2	56	25,5	41
SiKeg20%IAS	4,9	37	27,0	59
SiKeg20%C350	4,7	66	24,5	31

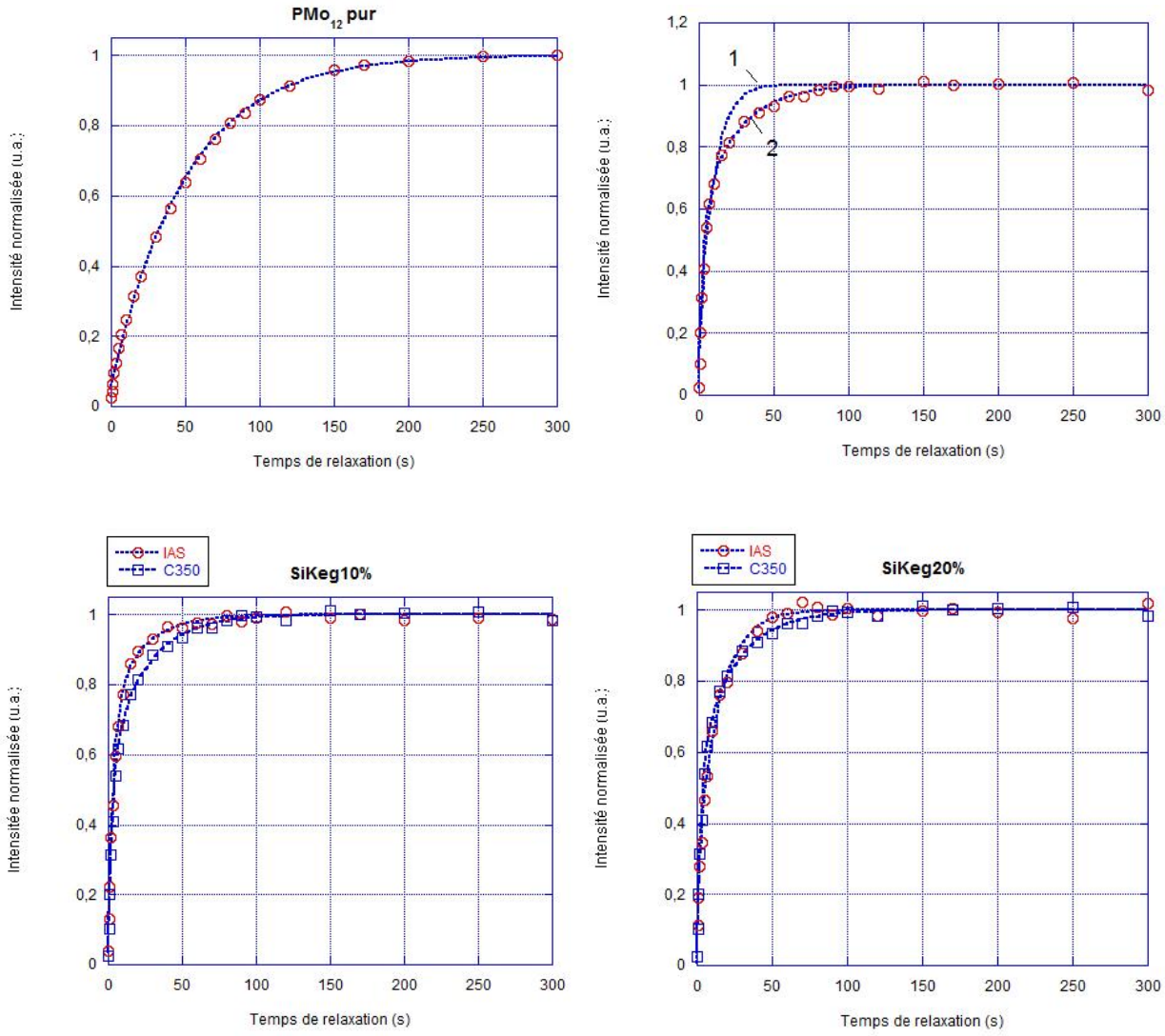


Figure III. 20 : Courbes de temps de relaxation longitudinal des différents matériaux, en haut à droite comparaison d'un fit monoexponentiel (1) et biexponentiel (2) d'un matériau imprégné

Le temps de relaxation longitudinal des noyaux est caractéristique de la mobilité de ce dernier. Le PMo_{12} sous forme cristalline possède un unique temps de relaxation qui est le plus long de tous les matériaux. La mobilité dans le cristal est faible. On peut donc associer un

temps de relaxation long à des espèces peu mobiles. Dans le cas d'espèces supportées ou incorporées, un temps de relaxation long peut être associé à des espèces agrégées qui possèdent un environnement proche d'un cristal.

Les matériaux imprégnés montrent, pour les deux teneurs en molybdène différentes, deux temps de relaxation. Ce résultat n'est pas surprenant car les cartographies MEB-EDX montrent la présence de molybdène dispersé ainsi que des agrégats, ces deux types de populations peuvent donc être la cause des deux temps de relaxation. Or, pour les matériaux synthétisés par aérosol, on observe également deux temps de relaxation bien que la cartographie MEB-EDX montre uniquement du molybdène dispersé. Cela prouve que la mesure du temps de relaxation et la cartographie donnent deux informations complémentaires. Ainsi, grâce à la mesure de temps de relaxation, on observe à l'échelle moléculaire une phase dispersée et une phase agrégée, tandis que dans le cas de la cartographie, l'observation se fait à l'échelle microscopique.

Le temps de relaxation long peut être attribué à des espèces agrégées. Ces dernières peuvent être, dans le cas des matériaux synthétisés par aérosol, celles contenues dans les particules pleines, qui étaient cristallisées avant la calcination. Dans le cas des matériaux imprégnés, les espèces agrégées sont celles visualisées en cartographie et qui résulte de la reprécipitation de l'HPA en surface du catalyseur.

Le temps de relaxation court peut quant à lui être associé à des espèces moléculairement dispersées. Par analogie avec les travaux menés par Lefebvre[24], on peut identifier ces espèces comme étant une unité PMo_{12} ayant transféré un de ses protons à un silanol de surface : $(=SiOH_2)^+(H_2PMo_{12}O_{40})^-$. Le temps de relaxation de cette espèce bien dispersée augmente avec la teneur en molybdène, ce qui peut être le signe d'une interaction entre ces sites due à la proximité des HPA pour les matériaux à 20%.

Il est également intéressant de noter que la contribution des deux espèces est différente selon la teneur en molybdène. Pour les matériaux à 10% ce sont les espèces dispersées du matériau imprégné qui sont majoritaires par rapport au matériau synthétisé par voie aérosol. Cette tendance s'inverse pour les matériaux à 20% ce qui signifie que la dispersion est moins bonne pour le matériau SiKeg20%IAS. Ceci peut être dû à la saturation de la surface du solide.

Conclusions : la dispersion de la phase oxométallique à l'échelle moléculaire et microscopique a été étudiée par cartographie MEB-EDX et par mesure du temps de relaxation en RMN. La présence d'agrégats microscopiques de phase oxométallique n'est pas néfaste pour la sulfuration. Cependant, les cristaux de MoS_2 résultant risquent d'être de grande taille (> 5-6 nm). Cela est par contre délétère pour les performances catalytiques. En effet, seuls les atomes de molybdène situés sur les bords des feuillets sont actifs. Des longs feuillets impliquent donc beaucoup d'atomes de molybdène inactifs au centre des feuillets. Les matériaux imprégnés à sec ne devraient donc pas montrer d'importantes performances catalytiques. Les phases moléculairement agrégées, quant à elles, ne devraient pas présenter de problème de longueur de feuillets sulfures en raison de la petite taille des agrégats (indétectable en cartographie). Maintenant que la structure des espèces présentes ainsi que leur dispersion ont été identifiées, nous allons désormais nous intéresser aux interactions entre la phase oxométallique et la matrice.

III.E. Interactions phase oxométallique – matrice

Les interactions entre la phase oxométallique et la matrice n'ont pas pu être mises en évidence par le biais des techniques de caractérisation précédemment décrites. Une méthode qui consiste à faire relarguer la phase oxométallique dans l'eau peut donner une indication sur ces interactions. L'expérience permet alors de distinguer les espèces accessibles, en faible interaction avec le support, des espèces inaccessibles ou en forte interaction.

III.E.1. Principe de l'expérience de relargage

Un relargage de la phase oxométallique est effectué dans de l'eau à pH = 4 acidifiée avec de l'HCl. 50 mg de solide est mis en solution dans 50 ml d'eau pendant 2h sous agitation et à température ambiante. La solution est ensuite filtrée une première fois sur papier filtre puis une seconde fois à l'aide d'un filtre millipore de porosité égale à 0,2 µm. Le filtrat est alors analysé par spectroscopie UV. La concentration d'HPA relarguée est calculée *via* une courbe de calibration effectuée avec le PMo_{12} pur. Il suffit ensuite de connaitre la teneur en molybdène initiale dans le matériau afin de pouvoir remonter au taux de relargage de l'HPA. Cette teneur est obtenue grâce aux résultats d'ICP-AES ainsi que par l'extrait sec du matériau. L'expérience inverse a également été effectuée, à savoir qu'une silice pure a été mise dans une solution d'HPA de concentration correspondante à 100% de relargage. Il est à noter que

cette solution d'HPA est à un pH = 1,5. L'analyse du spectre UV-Visible de cette solution indique que la structure est conservée à ce pH. Après imprégnation, le filtrat est ensuite analysé afin de connaitre le taux de réadsorption sur la surface de la silice. Aucune adsorption est mesurée dans ces conditions expériementales.

III.E.2. Résultats

III.E.2.a. Matériaux imprégnés

Les taux de relargage de l'HPA des matériaux imprégnés sont représentés Figure III. 21.

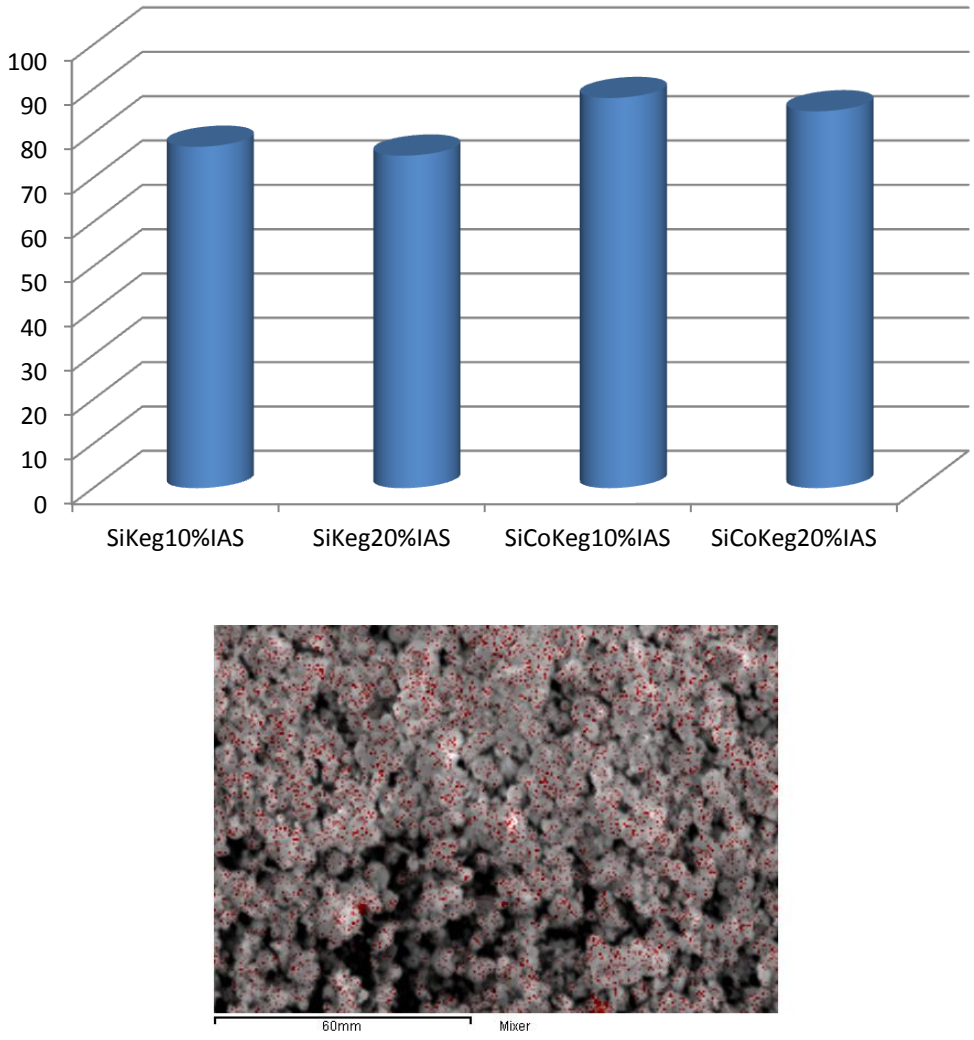


Figure III. 21 : Taux de relargage des matériaux imprégnés (haut) cartographie du molybdène du matériau SiKeg10%IAS après relargage (bas)

L'observation la plus marquante pour les matériaux imprégnés est que le taux de relargage est inférieur à 100%. Pourtant l'accessibilité de la phase oxométallique est censée être totale étant donné que le molybdène est déposé sur le support. De plus, l'HPA est totalement conservé pour ces matériaux. Sachant qu'il n'y a pas de réadsorption sur la surface du matériau, on peut conclure qu'une interaction forte permet la conservation d'une fraction d'environ 10 à 30% d'HPA au sein du matériau. Nous avons vu lors du paragraphe précédent que la phase active est composée de deux populations d'HPA, l'une agrégée et l'autre dispersée. Il semble raisonnable de penser que la phase microscopiquement agrégée est celle qui possède les interactions les plus faibles avec la silice. En effet, la cartographie de la surface du matériau SiKeg10%IAS après relargage ne montre quasiment plus la présence de cette phase (*Cf.* Figure III. 21). En ce qui concerne la phase moléculairement dispersée, il faut prendre en compte l'équilibre suivant :

$$(\text{=Si-OH}_2)^+ (H_2PMo_{12}O_{40})^- \rightleftharpoons (\text{=Si-OH}) + (H_2PMo_{12}O_{40})^- + H^+$$

En solution l'HPA peut être en équilibre entre sa forme adsorbée et desorbée. Cependant, on voit que si la solution est acide alors l'équilibre tendra vers la forme adsorbée. Or le relargage de l'HPA sous sa forme acide peut influencer le pH. En prenant en compte la fraction de phase moléculairement dispersée ainsi que le taux de relargage, il est possible de calculer le taux de phase dispersée relarguée et le taux de celle présente sur le catalyseur. Pour une fraction de 69% et 37% de phase dispersée et un taux de relargage de 77% et 75% respectivement pour les matériaux imprégnés à 10% et 20% de MoO_3, on obtient les résultats figurant dans le Tableau III. 17.

Tableau III. 17 : Taux de phase moléculairement dispersée relarguée pour les matériaux imprégnés sans cobalt

Matériaux	Phase moléculairement dispersée restante (%)	Phase moléculairement dispersée relarguée (%)
SiKeg10%IAS	33	67
SiKeg20%IAS	68	32

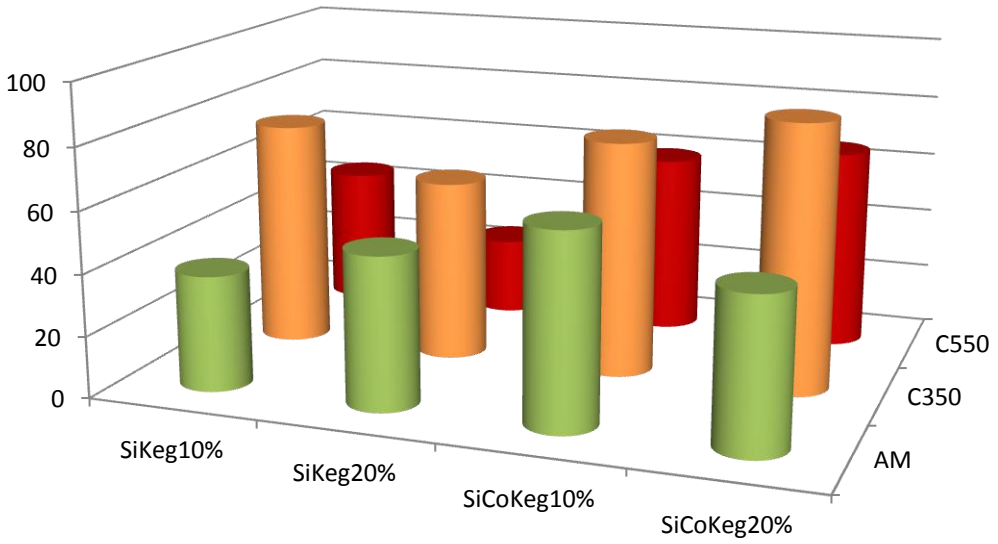
Le fait que le matériau à 20% relargue deux fois moins de phase dispersée est cohérent avec la notion d'équilibre entre l'HPA adsorbé et désorbé. En effet, la phase microscopiquement agrégée (celle qui possède les interactions avec la matrice les plus faibles) est majoritaire pour ce matériau. Une fois relarguée en solution cette phase peut être sous la forme d'HPA déprotonés et ainsi déplacer l'équilibre vers la forme adsorbée de la phase moléculairement dispersée. Pour le matériau à 10% la phase microscopiquement agrégée est

minoritaire, il faut donc que la phase moléculairement dispersée se désorbe de manière plus importante pour atteindre l'équilibre.

Les matériaux imprégnés à base de cobalt montrent un taux de relargage plus élevé que leurs homologues sans cobalt. Bien que nous n'ayons pas la preuve en RMN de l'existence de deux espèces différentes, tout porte à croire que ces dernières sont présentes, au moins à l'échelle microscopique observée en cartographie. Nous avons vu que le cobalt est localisé proche du molybdène. Il peut alors compenser la charge négative d'un ou plusieurs HPA adsorbé(s) sur un silanol protoné. Dans ce cas, la liaison électrostatique est moins forte, ce qui peut conduire à un taux de relargage supérieur. On peut également formuler l'hypothèse que le cobalt en interaction avec l'HPA en solution joue sur son acidité et déplace l'équilibre vers la désorption de l'HPA. Ces hypothèses peuvent être vérifiées par l'analyse de la teneur en cobalt restant sur le support. Cependant, cela n'a pas été réalisé dans le cadre de cette étude.

III.E.2.b. Matériaux synthétisés par voie aérosol

Pour ces matériaux, l'interprétation des résultats de relargage est plus complexe que pour les matériaux imprégnés. En effet, aux phénomènes précédemment décrits se rajoutent les notions d'accessibilité de la phase oxométallique et de conservation de l'HPA. Les résultats du test de relargage sont représentés Figure III. 22.



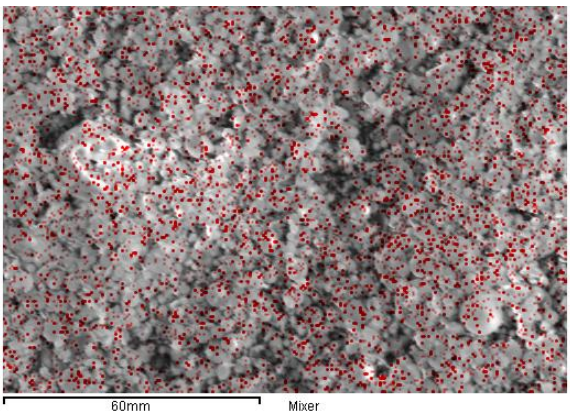


Figure III. 22 : Taux de relargage des matériaux synthétisés par voie aérosol (haut) cartographie du molybdène du matériau SiKeg10%C350 après relargage (bas)

Le taux de relargage des matériaux non calcinés est relativement faible, il avoisine les 30%. Pour ces matériaux, il semble que la présence du tensioactif au sein des pores soit responsable de ce faible taux de relargage, l'HPA est donc partiellement inaccessible.

Le matériau SiKeg10%C350 montre un taux de relargage de 74%. La fraction de phase dispersée étant égale à 56%, on obtient un taux de phase dispersée restante de 46% soit 13% de plus que son homologue imprégné. De cette constatation découlent deux possibilités : soit l'HPA incorporé est en interaction plus forte avec la silice que l'HPA déposé, il relargue donc moins, soit une partie des HPA détruits se reforme en solution et déplace l'équilibre vers la forme adsorbée. Les tests de maturation effectués §III.C.3.b ont montré qu'une partie des HPA peuvent effectivement se reformer, la deuxième possibilité est donc surement à privilégier.

Le même calcul avec le matériau SiKeg20%C350 qui possède un taux de relargage de 59% donne un taux d'HPA dispersé restant de 63% contre 68% pour le matériau imprégné. Bien que ce résultat soit légèrement inférieur à celui attendu, on peut conclure que les résultats des matériaux à 10% et 20% sont en accord, compte tenu des incertitudes de mesures estimées à ±5% pour les valeurs de relargage et les fractions de phase dispersées. Les interactions entre la matrice et les HPA semblent donc identiques dans le cas des matériaux imprégnés et ceux synthétisés par voie aérosol.

Les matériaux calcinés à 550°C montrent des valeurs très basses de relargage de l'HPA. Ce phénomène peut être dû à la destruction quasi-totale de l'HPA et à la difficulté à les reformer sous vapeur d'eau. La présence de cristaux de MoO_3 pour le matériau à 20% a donc un effet néfaste pour l'analyse du relargage.

Les matériaux SiCoKeg10% possèdent des valeurs de relargage similaires mais légèrement plus élevées que celles de SiKeg10%. Cet effet peut être le même que pour les matériaux imprégnés, à savoir que le cobalt entraine une interaction avec l'HPA qui déplace l'équilibre vers la désorption de ce dernier et donc à un taux de relargage supérieur. Cet effet semble encore plus marqué pour les matériaux à 20% qui possèdent des taux de relargage très élevés. Ces derniers peuvent également trouver leur origine dans la non-incorporation des HPA au sein des matériaux SiCoKeg. Il est cependant difficile d'exploiter plus en profondeur les résultats obtenus sur ces matériaux à cause de l'absence de résultats concernant la répartition des espèces agrégées et dispersées obtenue en RMN.

Conclusions : les expériences de relargage de la phase oxométallique dans l'eau permettent d'obtenir des informations sur les interactions matrice-HPA. Il en ressort que cette interaction est identique pour les matériaux imprégnés et synthétisés par voie aérosol. La proportion d'espèces moléculairement dispersées conditionne le taux de relargage des matériaux. L'accessibilité et la structure de la phase oxométallique limitent toutefois l'interprétation des résultats de ces expériences.

III.F. Conclusions et discussion

Grâce à l'étude des propriétés texturales et structurales de la matrice ainsi qu'à l'étude de la phase oxométallique, il est possible de proposer une modélisation des catalyseurs. Dans un premier temps, nous conclurons sur les différentes phases oxométalliques identifiées au sein des matériaux. Dans un second temps, des éléments de réponse concernant la localisation de cette phase oxométallique seront mis en avant.

III.F.1. Conclusions sur les analyses spectroscopiques

Il a été montré durant ce chapitre que le procédé aérosol permet la dispersion d'HPA au sein de matrices mésoporeuses. Cependant, une calcination est nécessaire afin de libérer la porosité du matériau. Cette étape conditionne alors la structure de l'HPA incorporé. Nous avons montré qu'une calcination à haute température entraine irrémédiablement la décomposition d'une fraction du polyanion, plus ou moins importante selon sa teneur au sein du matériau. Les produits de décomposition se révèlent être diversifiés selon les natures de l'HPA, du support ainsi que de la température de calcination. Ainsi, une calcination à haute température, associée à une forte teneur en molybdène, engendre le frittage de la phase

oxométallique et la réaction du phosphore avec le support ou un autre centre phosphoré. Lorsque la température de calcination est moins élevée, les espèces résultantes sont surtout des polymolybdates.

Le cas particulier du PMo_{12} incorporé dans de la silice a été plus largement étudié. Ainsi, deux espèces incorporées différentes ont été mises en avant. La première correspond à un HPA bien dispersé en interaction avec un silanol, la deuxième à une agrégation d'HPA de l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle microscopique. Ce point est très important pour la prochaine étape de préparation du catalyseur final. En effet, la dispersion de la phase oxométallique joue un rôle sur la taille des feuillets sulfurés et en conséquence sur l'activité du catalyseur.

III.F.2. Conclusions sur la localisation de la phase oxométallique

La localisation de la phase oxométallique est très délicate à observer. En effet, les techniques spectroscopiques n'ont donné aucune information sur cette dernière. L'adsorption d'azote et la microscopie électronique en transmission, présentés lors du dernier chapitre, sont les meilleures techniques pour connaitre la localisation de la phase oxométallique, notamment *via* la présence de cristaux d'oxyde de molybdène et/ou de cobalt en surface des solides ainsi que l'évolution de la taille des murs. En conséquence, il semble que tous les matériaux synthétisés par voie aérosol possèdent des HPA incorporés au sein des murs sauf les matériaux SiCoKeg. Par exemple, la diffraction des rayons X sur ce solide à 10% en MoO_3 et calciné à 550°C a montré une cristallisation de molybdate de cobalt. L'incorporation de la phase oxométallique au sein des murs semble limiter le frittage pour les matériaux à 10%. Pour les solides à 20% de MoO_3, la saturation des murs, donc la proximité des espèces oxométalliques, produit l'effet inverse et favorise le frittage. La DRX apparait donc comme une autre méthode pour déterminer la localisation de la phase oxométallique. Il a été montré durant ce chapitre que tous les matériaux non calcinés possèdent la signature de cristaux de PMo_{12}. La taille de ces cristaux étant incompatible avec une incorporation dans les murs, nous en avons déduit que ces cristaux étaient localisés au sein des sphères pleines. L'observation par MET de coupe microtome réalisée sur les particules pleines pourrait éventuellement valider cette hypothèse. Dans le cas où ces cristaux d'HPA sont localisés dans les particules pleines, alors elles peuvent conduire à des espèces oxométalliques agrégées. Cela signifierait que les sphères creuses sont composées d'HPA bien dispersés, potentiellement précurseurs

d'espèces hautement actives. Ce point est discuté dans le prochain chapitre qui traite de la sulfuration des matériaux, ainsi que de l'évaluation de leurs propriétés catalytiques.

III.G. Bibliographie

(1) Almeida, R. M.; Pantano, C. G. *Journal of Applied Physics* **1990**, *68*, 4225-4232.
(2) Innocenzi, P. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *316*, 309-319.
(3) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 207–216.
(4) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Aouissi, A.; Launay, S.; Fournier, M. *J. Mol. Catal. A: Chem* **1996**, *114*, 331–342.
(5) van Veen, R.; Hendriks, P. A. J. .; Andrea, R. .; Romers, E. J. G. .; Wilson, A. E. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5282-5285.
(6) Leyrer, J.; Vielhaber, B.; Zaki, M. I.; Zhuang, S.; Weitkamp, J.; Knözinger, H. *Materials Chemistry and Physics* **1985**, *13*, 301-314.
(7) Lyhamn, L. *Chemica Scripta* **1977**, *12*, 153-161.
(8) Gaunt, A. J.; May, I.; Sarsfield, M. J.; Collison, D.; Helliwell, M.; Denniss, I. S. *Dalton Trans.* **2003**, 2767-2771.
(9) Griboval, A.; Blanchard, P.; Payen, E.; Fournier, M.; Dubois, J. L. *Catal. Today* **1998**, *45*, 277-283.
(10) Lyhamn, L.; Pettersson, L. *Chemica Scripta* **1977**, *12*, 142-152.
(11) Jiang, J.; May, I.; Sarsfield, M. J.; Ogden, M.; Fox, D. O.; Jones, C. J.; Mayhew, P. *Journal of Solution Chemistry* **2005**, *34*, 443-468.
(12) Bergwerff, J. A.; Visser, T.; Leliveld, G.; Rossenaar, B. D.; de Jong, K. P.; Weckhuysen, B. M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14548-14556.
(13) Carrier, X.; Lambert, J. F.; Che, M. *J. Am. Chem. Soc* **1997**, *119*, 10137–10146.
(14) Mazurelle, J.; Lamonier, C.; Lancelot, C.; Payen, E.; Pichon, C.; Guillaume, D. *Catal. Today* **2008**, *130*, 41-49.
(15) Carrier, X.; Lambert, J. F.; Kuba, S.; Kn\özinger, H.; Che, M. *Journal of Molecular Structure* **2003**, *656*, 231–238.
(16) Bialek, R.; Meier, W. M.; Davis, M.; Annen, M. J. *Zeolites* **1991**, *11*, 438-442.
(17) Grinenval, E.; Rozanska, X.; Baudouin, A.; Berrier, E.; Delbecq, F.; Sautet, P.; Basset, J.-M.; Lefebvre, F. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19024-19034.
(18) Dufaud, V.; Lefebvre, F. *Materials* **2010**, *3*, 682-703.
(19) Bajuk-Bogdanovic, D.; Holclajtner-Antunovic, I.; Todorovic, M.; Mioc, U.; Zakrzewska, J. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2008**, *73*, 197-209.
(20) Szu, S.; Klein, L.; Greenblatt, M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *143*, 21-30.
(21) Grimblot, J. *Catal. Today* **1998**, *41*, 111-128.
(22) Thouvenot, R.; Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, 1352.
(23) Zhu, K.; Hu, J.; She, X.; Liu, J.; Nie, Z.; Wang, Y.; Peden, C. H. F.; Kwak, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9715-9721.
(24) Lefebvre, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 756-757.

Chapitre IV : Sulfuration des matériaux et propriétés catalytiques

IV.A. INTRODUCTION 143

IV.B. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 143

IV.B.1. Sulfurations des matériaux 143
IV.B.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 145
IV.B.3. Microscopie électronique en transmission 146
IV.B.4. Tests catalytiques d'hydrogénation du toluène 146

IV.C. SULFURATION ET PERFORMANCES CATALYTIQUES DES MATERIAUX 148

IV.C.1. Matériaux silice-PMo_{12} (SiKeg) 148
IV.C.1.a. Modélisation de la phase oxométallique 148
IV.C.1.b. Etude par XPS et MET de la phase sulfure 152
IV.C.1.c. Évaluation des performances catalytiques 157
IV.C.2. Matériaux silice-cobalt-PMo_{12} (SiCoKeg) 159
IV.C.2.a. Modélisation de la phase oxométallique 159
IV.C.2.b. Etude par XPS et MET de la phase sulfure 163
IV.C.2.c. Évaluation des performances catalytiques 169
IV.C.3. Matériaux silice et aluminosilicate-cobalt-P_2Mo_5 (SiCoSB et AlSiCoSB) 173
IV.C.3.a. Modélisation de la phase oxométallique 173
IV.C.3.b. Etude par XPS et MET de la phase sulfure 175
IV.C.3.c. Évaluation des performances catalytiques 179
IV.C.3.d. Vers une valorisation des aluminosilicates 183

IV.D. CONCLUSION 183

IV.E. BIBLIOGRAPHIE 186

IV.A. Introduction

La sulfuration des matériaux est l'étape finale de la préparation des catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage. Celle-ci vise à transformer le molybdène présent sur le support, sous forme oxyde, en feuillets MoS_2. La présence de cobalt sert à promouvoir l'activité catalytique du matériau quand celui-ci est situé en décoration de ces feuillets[1,2]. C'est donc le bord des feuillets qui est catalytiquement actif[1–4]. Ainsi, lorsque ces feuillets sont de taille réduite, le nombre d'atomes de bords et donc le nombre potentiel de sites actifs sont maximisés par rapport aux nombre d'atomes situés à l'intérieur du feuillet. Il en résulte une activité catalytique améliorée.

La présence d'une phase dispersée sur les matériaux peut engendrer de tels feuillets. La confrontation entre la structure et la dispersion de la phase oxométallique et la morphologie des feuillets sulfure va ainsi permettre la compréhension des performances catalytiques des matériaux synthétisés : c'est l'objectif principal de ce chapitre.

Après avoir dressé le bilan des phases oxométalliques présentes sur chaque matériau, nous porterons notre attention sur la sulfuration de ces derniers. Le parallèle entre les propriétés des phases oxométalliques identifiées et la morphologie des feuillets sulfures obtenus sera effectué. Dans un deuxième temps, les performances catalytiques des matériaux seront testées.

La première partie de l'analyse de la phase sulfure du catalyseur s'attache à caractériser la composition des feuillets à savoir le taux de sulfuration du molybdène ainsi que le taux de cobalt en décoration, par le biais d'expériences d'XPS. La deuxième partie consiste à décrire la morphologie des feuillets par une observation en MET. La troisième partie concerne les propriétés catalytiques des matériaux. Le test utilisé est une réaction sur molécule modèle qui permet d'analyser l'activité hydrogénante des catalyseurs. Il s'agit de la réaction d'hydrogénation du toluène.

IV.B. Techniques expérimentales

IV.B.1. Sulfurations des matériaux

A l'échelle industrielle ou à l'échelle des tests en laboratoire, l'étape de sulfuration est réalisée *in-situ* dans un réacteur catalytique. Afin de pouvoir étudier la morphologie et la

composition des espèces sulfurées, nous avons réalisé la sulfuration *ex-situ* sur les matériaux préparés par voie aérosol et par imprégnation à sec.

La sulfuration des catalyseurs a été effectuée en phase gazeuse. Le bâti de sulfuration est représenté Figure IV. 1. Il se compose d'un tube en quartz, plongé dans un four, qui est relié à diverses alimentations en gaz (H_2S, H_2, Ar, N_2) ainsi qu'à une pompe à vide primaire.

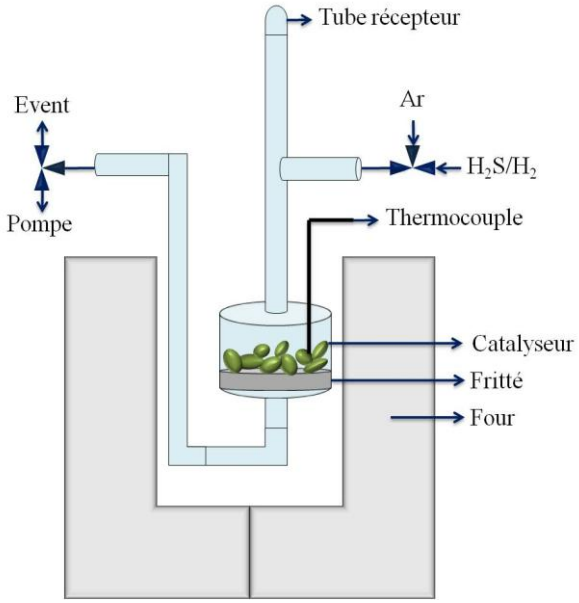


Figure IV. 1 : Schéma du montage expérimental du bâti de sulfuration

Les sulfurations sont réalisées sur 0,5 g de matériau préalablement pastillé, concassé et tamisé à une granulométrie supérieure à 150 µm. La masse exacte de catalyseur est ensuite introduite dans la cellule en quartz, qui est elle-même installée sur le bâti. Il est à noter que pour ces matériaux la cellule est utilisée dans le sens où le fritté sert à empêcher la poudre d'être entrainée par le gaz. Le gaz utilisé pour la sulfuration est un mélange de H_2S/H_2 (85%/15% vol/vol). Le débit de gaz, fixé à 2 $l.h^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$, est contrôlé grâce à des débitmètres Brooks. La consigne de température est ensuite fixée à 350°C avec une montée en température de 5°C/min. La sulfuration s'effectue à cette température durant 2h. La température est ensuite maintenue à 250°C pendant une heure tandis que le catalyseur subit un balayage à l'argon, visant à désorber de la surface du matériau l'H_2S physisorbé qui n'a pas réagi. Une fois le balayage effectué, la température ambiante atteinte et les vannes de gaz coupées, un pompage sous vide est réalisé. L'échantillon est alors récupéré dans le tube récepteur qui est ensuite scellé au chalumeau afin d'éviter toute oxydation du matériau.

IV.B.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique de caractérisation qui repose sur l'analyse de l'énergie d'électrons émis par un solide à la suite d'un bombardement par un flux de photons X. L'énergie cinétique de ces électron est fonction de l'énergie hν du faisceau de photon incident et de l'énergie de liaison des éléments présent dans le solide. On obtient ainsi la relation :

$$E_c = h\upsilon - E_l - \phi_{sp}$$

E_c : énergie cinétique du photoélectron mesurée par le détecteur,

hν : énergie des photons incidents,

E_l : énergie de liaison de l'électron dans le solide par rapport au niveau de Fermi,

Φ_{sp} : travail de sortie électronique du spectromètre, de l'ordre de 4eV.

Cette technique de caractérisation permet donc de détecter les différents états d'oxydation d'un élément en fonction de l'énergie de liaison. La quantification des espèces présentes sur le solide est possible en décomposant le spectre au seuil de chaque élément. Il est toutefois utile de préciser que cette technique sonde uniquement la surface du matériau à une profondeur d'environ 10 nm. Dans le cas de nos matériaux, la décomposition des spectres est effectuée au seuil du molybdène (3d), du soufre (2s) et éventuellement du cobalt (2p). La Figure IV. 2 représente un exemple de spectre obtenus pour un échantillon synthétisé par voie aérosol. L'acquisition des spectres, ainsi que leurs décompositions ont été effectuées par le département Physique et Analyse d'IFP Energie Nouvelles.

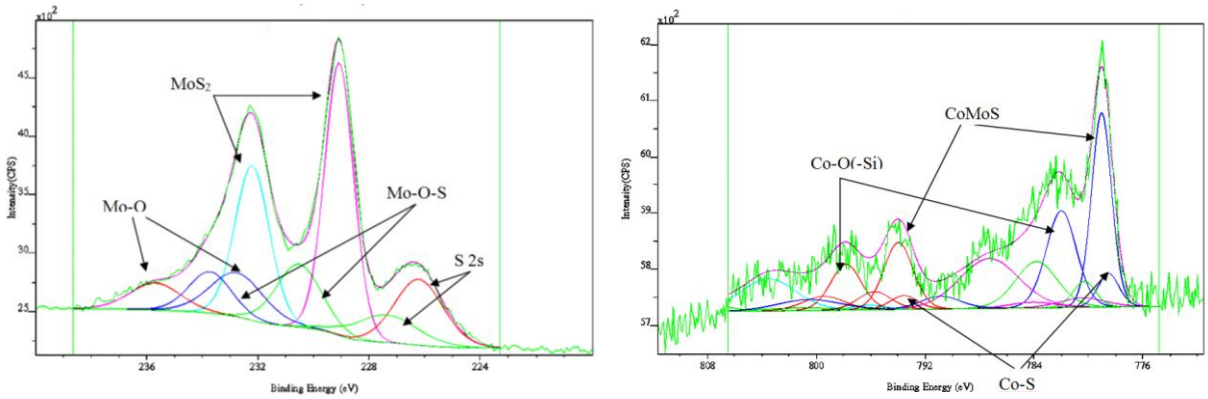


Figure IV. 2 : Exemple de spectres XPS au seuil du Mo 3d (gauche) et Co 2p (droit) obtenus pour le matériau SiCoSB10%C550

Les résultats permettent de connaitre le taux de sulfuration du molybdène et donc la quantité de MoS_2 grâce à la décomposition du photopic Mo 3d. La quantité de phase

catalytiquement active CoMoS est déterminée par décomposition du photopic Co 2p. Enfin, la quantité totale de sulfure est obtenue par la décomposition du photopic S 2p.

La sulfuration se déroule sous flux d'un mélange gazeux d'un réducteur : le H_2, ainsi qu'un agent sulfurant : le H_2S. Une bonne sulfuration correspond à un échantillon qui possède des taux élevés de sulfuration de molybdène (phase MoS_2) et de promotion du cobalt (phase CoMoS, où le Co est au bord des feuillets MoS_2). Les catalyseurs généralement utilisés dans l'industrie possèdent un taux de sulfuration du molybdène de 80% et un taux de promotion du cobalt de 50% pour un rapport Co/Mo d'environ 0,4. La réaction du H_2 et du H_2S avec le cobalt et le molybdène peut entrainer des phases catalytiquement inactives qui sont donc à minimiser. De par sa stabilité et sa densité, l'oxyde de molybdène cristallisé ne se sulfure qu'en surface, les atomes au cœur des cristaux étant inaccessibles vis-à-vis du H_2S/H_2. Il en résulte que le molybdène au cœur des cristaux reste du Mo^{6+}. On peut également observer la présence de Mo^{5+}, engendré par des espèces oxysulfures (MoO_xS_y) et donc d'une réaction incomplète avec le H_2S/H_2[5]. Le cobalt peut également être inaccessible, réduit à l'état métallique ou même être sulfuré pour former une phase catalytiquement inactive : le Co_9S_8.

IV.B.3. Microscopie électronique en transmission

Les feuillets MoS_2 ont été visualisés par microscopie électronique en transmission. Le mode imagerie étant réalisé en champ clair, la forte densité électronique du molybdène génère des « bâtonnets » sombres plus ou moins empilés. Cette technique permet uniquement la visualisation des feuillets orientés parallèlement au faisceau d'électron incident. Un comptage statistique de la longueur et du nombre d'empilement des feuillets est systématiquement réalisé sur une centaine d'objets. Les clichés présentés sont tous effectués (sauf indication contraire) sur les particules creuses. Ces dernières ont, en effet, une épaisseur suffisamment fine pour pouvoir visualiser les feuillets.

IV.B.4. Tests catalytiques d'hydrogénation du toluène

L'activité catalytique des matériaux a été évaluée grâce à un test catalytique standard sur molécule modèle : l'hydrogénation du toluène. Ces tests ont été effectués par le département de catalyse par les sulfures d'IFP Energies Nouvelles. Il permet en une journée de connaitre l'activité hydrogénante des catalyseurs. De manière à maintenir le taux de sulfuration du catalyseur, l'ensemble de l'expérience se déroule en excès de soufre par le biais

d'ajout de diméthyldisulfure (C_2H_6S, DMDS). La charge se compose ainsi de 5,9% massique de DMDS, 20%, massique de toluène, et 74,1% massique de cyclohexane. Durant ce test plusieurs réactions peuvent avoir lieu, comme l'hydrogénation du toluène ou encore l'isomérisation du cyclohexane (CC6) contenu dans la charge, en méthylcyclopentane (MCC5). Le produit de l'hydrogénation du toluène est le méthylcyclohexane (MCC6), ce dernier pouvant également subir une isomérisation en diméthylcyclopentane (DMCC5) et éthylcyclopentane (ETCC5). Les schémas réactionnels de ces réactions sont décrits Figure IV. 3.

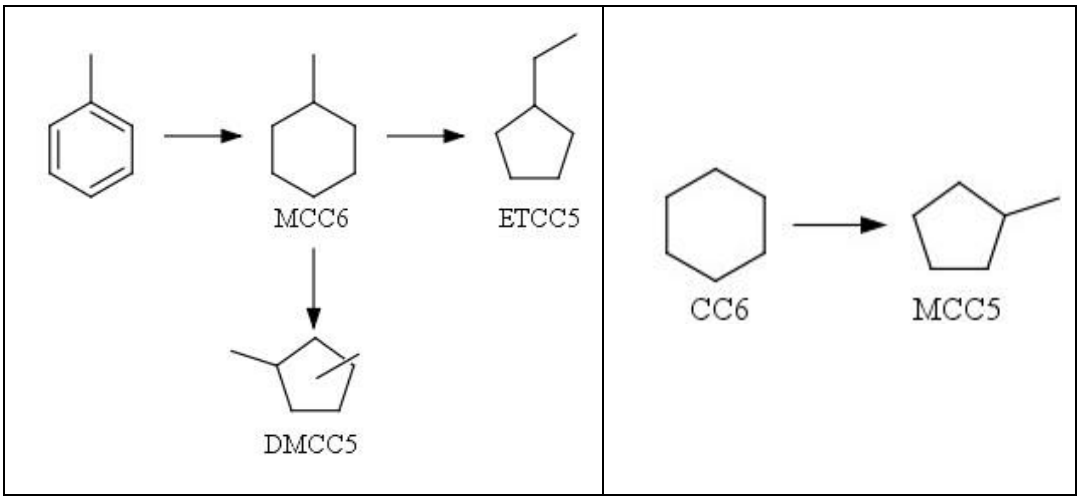


Figure IV. 3 : Mécanismes d'hydrogénation du toluène et d'isomérisation du méthylcyclohexane (gauche) et mécanisme d'isomérisation de cyclohexane (droite)

Les conditions opératoires du test et de la sulfuration réalisée *in situ* sont décrites dans le Tableau IV. 1. La sulfuration s'opère lors de la montée en température. Un palier compris entre 20 et 120 minutes est marqué. Puis, le test catalytique est effectué sur une durée comprise entre 250 et 1000 minutes.

Tableau IV. 1 : Conditions opératoires de la sulfuration et du test catalytique.

Matériaux	Sulfuration	Test catalytique
Pression (bar)	60	60
Température (°C)	350	350
Rampe (°C/min)	2	-
V_{cata} (cc)	4	4
VVH*(h^{-1})	4	2

L'analyse des effluents gazeux et/ou liquide est effectuée par CPG. Il est alors possible de déterminer le taux de conversion du toluène. Deux teneurs en molybdène ont été choisies pour les catalyseurs. Ainsi, les paramètres permettant la comparaison entre tous les matériaux

* VVH (Vitesse Volumétrique Horaire) : correspond au débit de la charge sur le volume de catalyseur par heure

sont : la vitesse d'hydrogénation du toluène par atomes de molybdène ainsi que la vitesse d'hydrogénation du toluène par atomes de molybdène sulfurés. Ces derniers, appelés v_{Mo} et v_{Mo-S} par la suite, représentent le nombre de molécules de toluène converties par heure et atomes de molybdène sulfurés ou non. La proportion d'atomes de molybdène sulfurés est calculée via les expériences d'XPS. La vMo permet de connaitre « l'efficacité » globale du catalyseur en fonction de la quantité totale de molybdène introduite dans le solide. La v_{Mo-S} permet, quant à elle, de connaitre « l'efficacité » catalytique des feuillets formés.

De manière générale, les réactions d'isomérisation sont catalysées par un acide de Brönsted. Cette dernière peut être apportée par le support, par la fraction non sulfurée des HPA ou encore par des groupements –SH situés à la surface des plans basaux ou sur les bords des feuillets du MoS_2[6]. Afin de mesurer uniquement l'activité hydrogénante des matériaux aluminosiliciques, toute l'acidité est annihilée par ajout d'aniline dans la charge. Cette molécule se décompose thermiquement en NH_3 et réagit selon une réaction acido-basique sur les sites acides. La charge utilisée pour les matériaux aluminosiliciques est composée de 0,5% d'aniline, de 5,9% de DMDS, de 20% de toluène et de 73,6% de cyclohexane.

IV.C. Sulfuration et performances catalytiques des matériaux

IV.C.1. Matériaux silice-PMo_{12} (SiKeg)

IV.C.1.a. Modélisation de la phase oxométallique

Les caractérisations effectuées lors des chapitres précédents ont permis d'identifier les espèces oxométalliques, présentes au sein des matériaux, en fonction de leur température de calcination ainsi que de leur teneur en molybdène. La modélisation proposée pour les matériaux de la famille SiKeg, imprégné à sec et synthétisé par voie aérosol (non calciné) est représentée Figure IV. 4. La modélisation des catalyseurs synthétisés par voie aérosol puis calcinés est reportée Figure IV. 4 et Figure IV. 5.

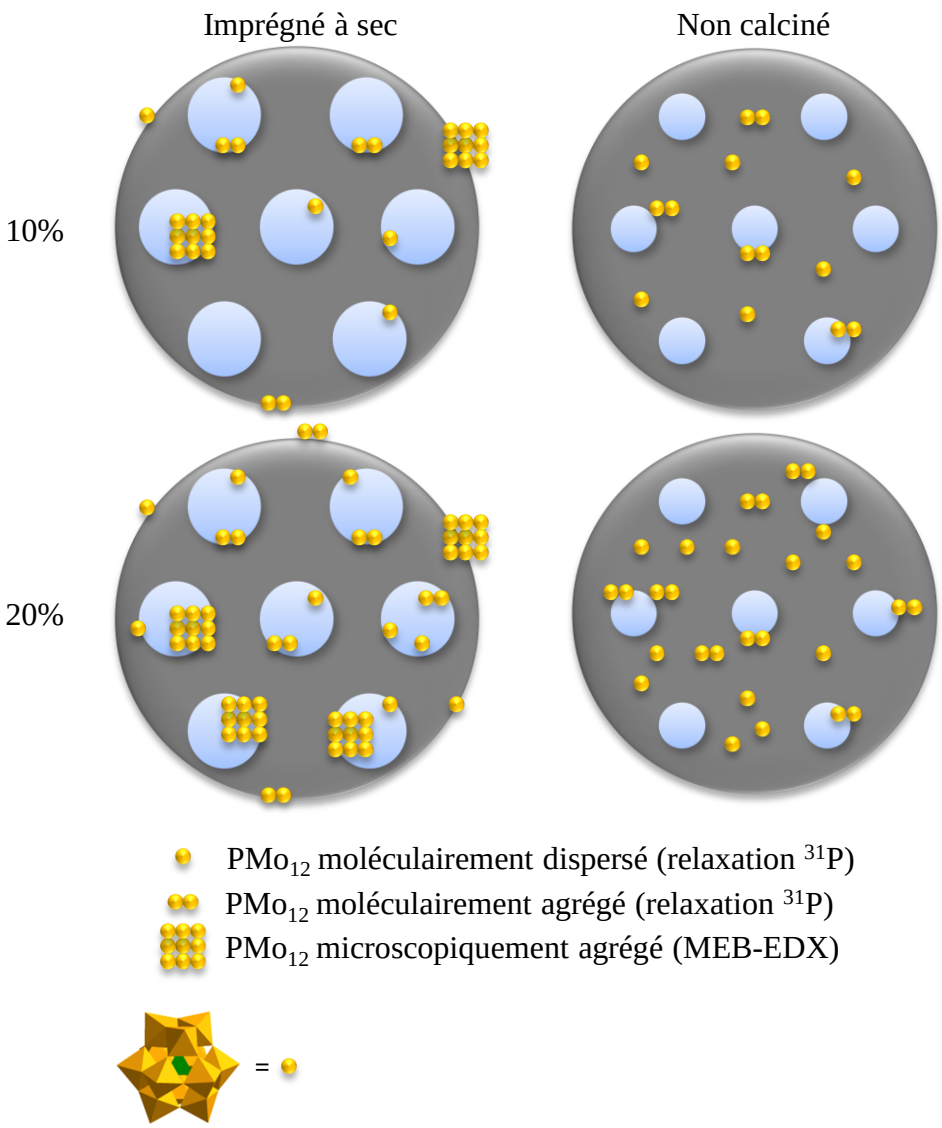


Figure IV. 4 : Modélisation proposée des catalyseurs SiKegIAS et SiKegAM, les caractérisations entre parenthèses sont celles utilisées pour l'identification des espèces concernées

Lors d'une imprégnation à sec, la phase oxométallique est déposée dans les pores et sur la surface externe des matériaux. Les expériences de cartographie élémentaire ont mis en évidence une mauvaise dispersion microscopique de la phase oxométallique. De plus, la mesure du temps de relaxation du phosphore a montré que des entités oxomolybdiques moléculairement agrégés et dispersés sont présentes sur la surface du matériau. La synthèse par voie aérosol permet, quant à elle, une meilleure dispersion des HPA. Cette fois-ci, les HPA sont localisés dans les murs, ce qui a tendance à augmenter la taille de ces derniers au détriment de la taille des pores. Des espèces moléculairement dispersées et agrégées ont également été mises en évidence pour ces échantillons.

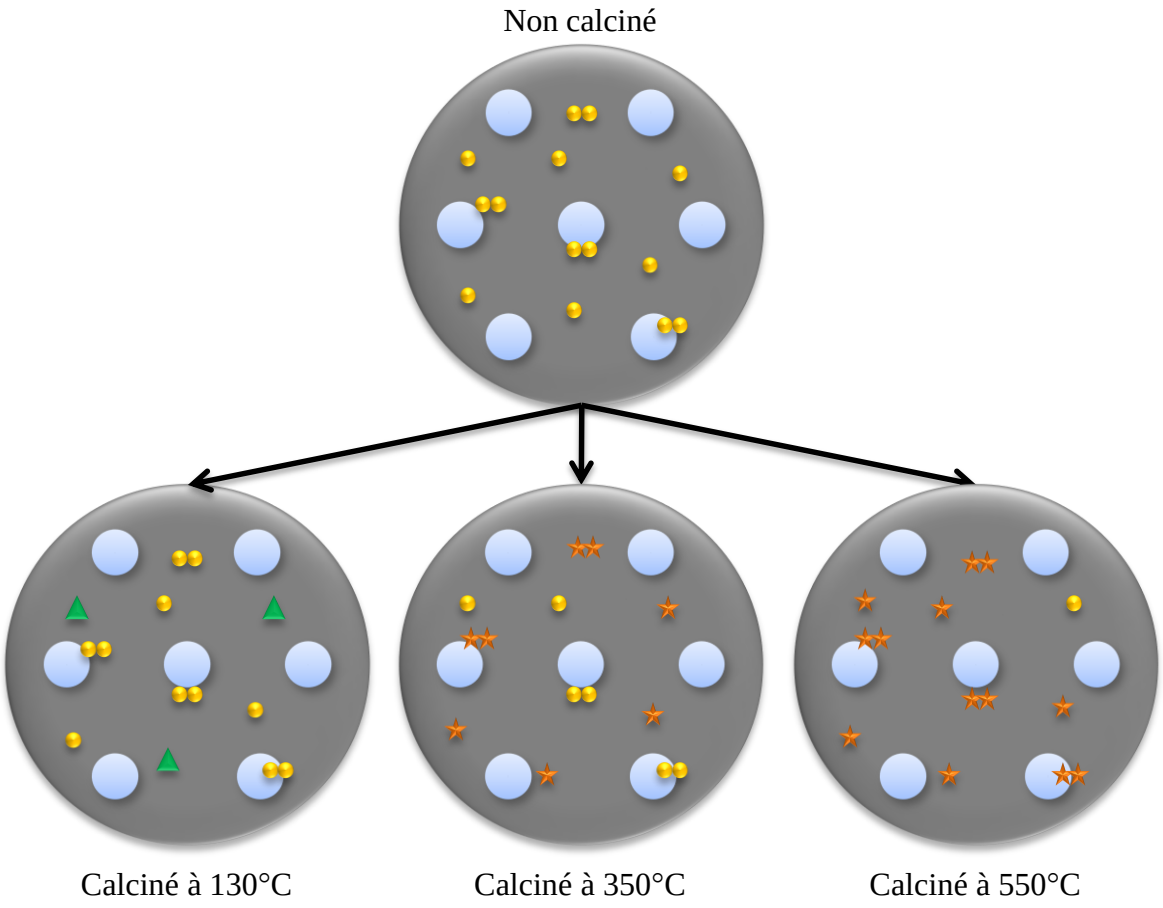


Figure IV. 5 : Modélisation proposée des catalyseurs SiKeg10% calcinés, les caractérisations entre parenthèses sont celles utilisées pour l'identification des espèces concernées

La calcination à différentes températures des matériaux synthétisés, à 10% de MoO_3 par rapport au solide final, par voie aérosol engendre la formation de diverses espèces. A l'issue d'une calcination à 130°C, les HPA sont majoritairement conservés. On observe également l'apparition d'une nouvelle espèce, supposée être issue de la réaction entre le support et l'HPA, menant à un greffage covalent. Après une calcination à 350°C, la majorité des HPA sont détruits. Ils sont transformés en polymolybdates plus ou moins condensés. Nous avons montré qu'il était possible de régénérer une partie de ces HPA, par le biais d'une étape de maturation sous vapeur d'eau. La calcination à 550°C induit la destruction quasi-totale des HPA, conduisant à la formation de polymolybdates, dont la plupart ne permettent pas de régénérer les HPA.

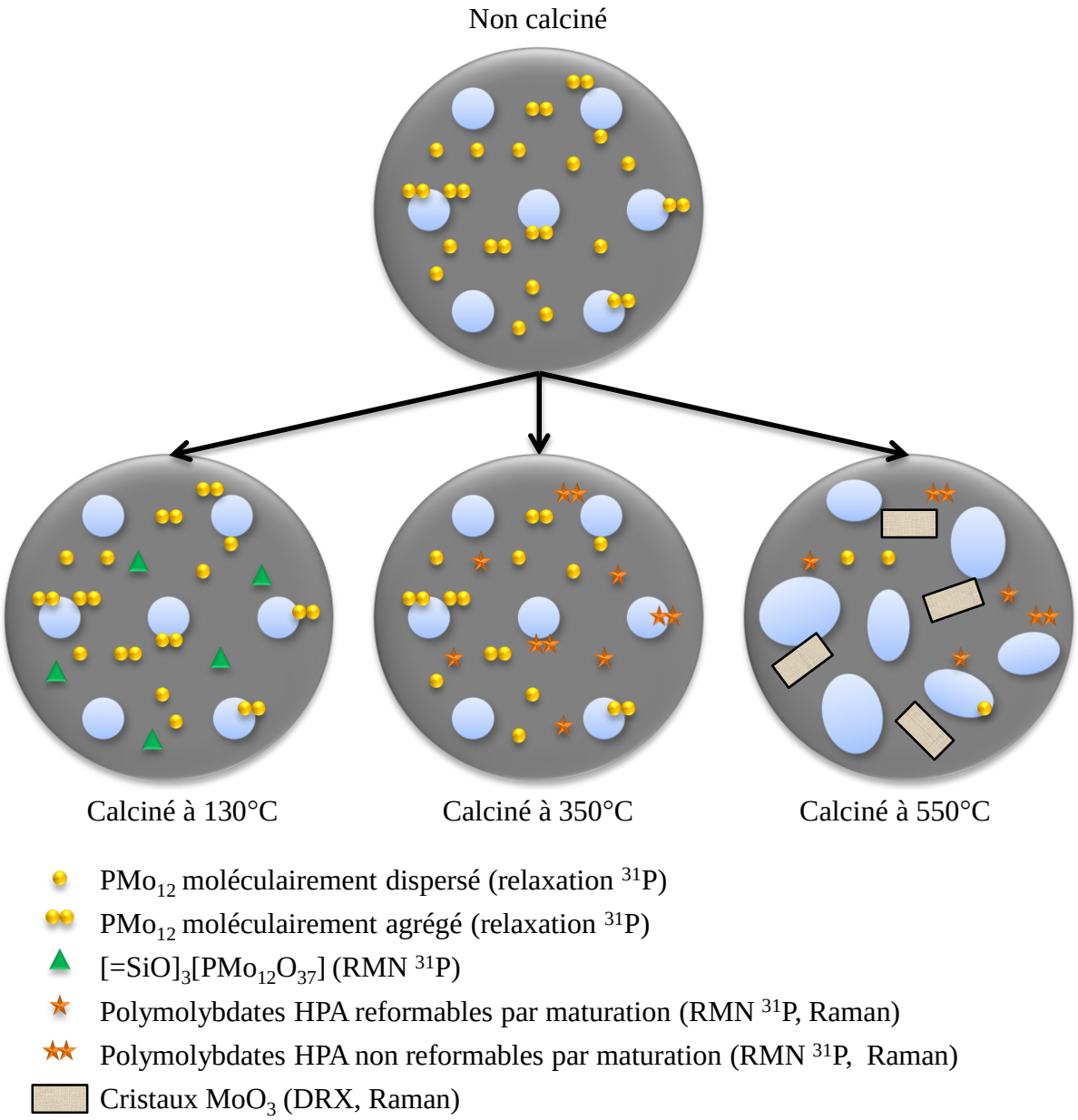


Figure IV. 6 : Modélisation proposée des catalyseurs SiKeg20% calcinés, les caractérisations entre parenthèses sont celles utilisées pour l'identification des espèces concernées

La calcination à 130°C et 350°C des matériaux SiKeg20% donnent des résultats similaires aux matériaux à 10%. Toutefois, la calcination de ces solides à 550°C conduit à la formation de cristaux de MoO_3, menant à la désorganisation de la mésostructure. Nous avons postulé que la proximité des HPA au sein des murs, induit par la haute teneur en molybdène, est responsable de ce frittage.

Ces modélisations des catalyseurs vont pouvoir permettre d'interpréter les morphologies des feuillets de la phase sulfures et donc de pouvoir mettre en lumière les relations structure - propriétés catalytiques d'hydrogénation du toluène.

IV.C.1.b. Etude par XPS et MET de la phase sulfure

L'étude de la composition chimique des phases sulfures est effectuée par XPS. Les résultats de ces expériences sur les matériaux SiKeg10% sont rassemblés Tableau IV. 2.

Tableau IV. 2 : Résultats des décompositions des spectres XPS pour les matériaux SiKeg

Matériaux	MoS_2 (%mol)	Mo^{6+} (%at)	Mo^{5+} (%at)	Sulfure (%mol)
SiKeg10%IAS	67	15	18	98
SiKeg10%C130	79	9	12	93
SiKeg10%C350	71	11	18	90
SiKeg10%C550	48	32	20	75
SiKeg20%IAS	83	7	10	97
SiKeg20%C130	83	9	8	92
SiKeg20%C350	84	8	8	84
SiKeg20%C550	35	27	28	82
Référence Indus.	80	5	15	90

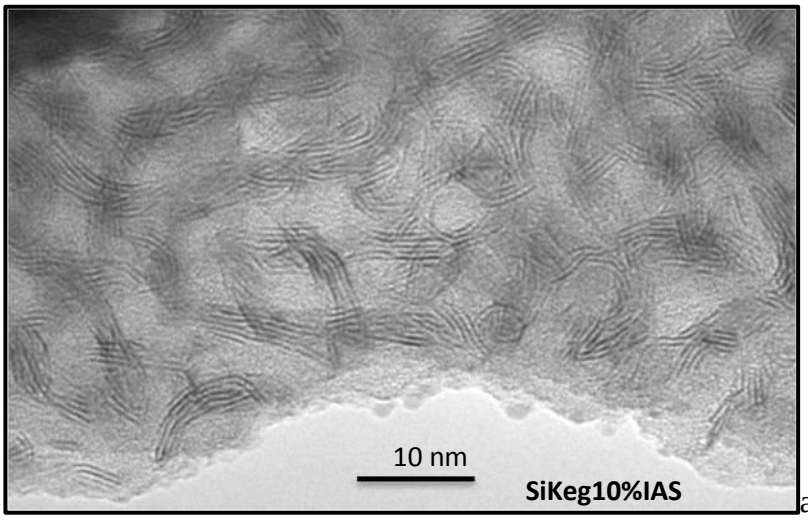
De manière générale, les résultats des expériences XPS montrent que le taux de sulfuration du molybdène est moins important pour les matériaux à 10% que ceux à 20%. Ceci peut être dû aux interactions de la phase oxométallique avec le support. En effet, les espèces moléculairement dispersées sont en contact direct avec la surface et donc en grande interaction. Lorsque les espèces sont agrégées, une partie d'entre elle n'est pas en interaction avec le support, ce qui leur confère une meilleure mobilité et donc une réactivité accrue vis-à-vis de la sulfuration. Le matériau imprégné à 10% est l'échantillon dont la fraction de phase moléculairement dispersée est majoritaire (*Cf.* § III.D.2). Le fait qu'il possède le taux de sulfuration du molybdène le plus bas étaye l'hypothèse d'une sulfuration difficile pour les HPA dispersés.

Le taux de sulfuration des matériaux synthétisés par voie aérosol est dépendant de la température de calcination. Il est sensiblement le même entre les échantillons calcinés à 130°C et 350°C à 10% et 20% de MoO_3. Ce taux de sulfuration du molybdène est du même ordre de grandeur que celui du catalyseur industriel. On peut donc conclure que la présence d'entités moléculaires au sein du matériau, tels que des HPA ou des polymolybdates, (*Cf.* Figure IV. 5 et Figure IV. 6) permet une bonne sulfuration.

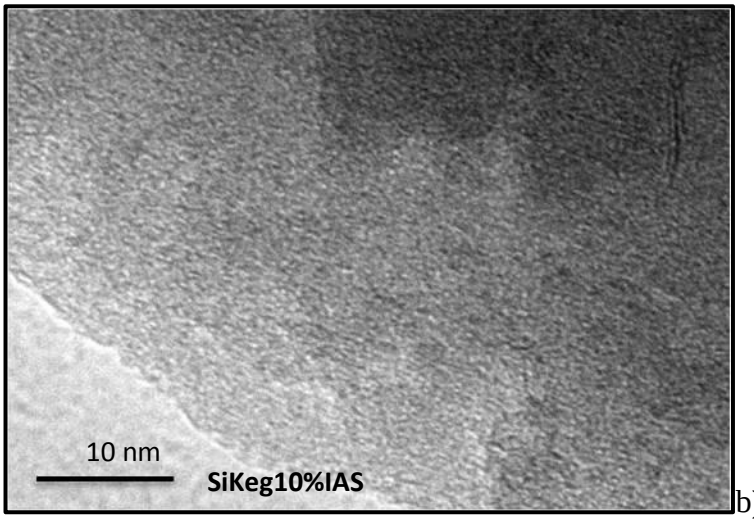
On observe cependant une nette diminution de ce taux lorsque la température de calcination atteint 550°C. Pour le matériau SiKeg20%C550 ceci est probablement dû à la présence de cristaux de MoO_3, comme l'atteste l'importante fraction de Mo^{6+} dans ce

matériau. Ce résultat n'est donc pas surprenant pour ce matériau. Toutefois, on observe que l'échantillon SiKeg10%C550 présente également un taux de sulfuration de molybdène relativement bas. Pourtant, aucun cristal de MoO_3 n'a été mis en évidence, ce dernier étant composé uniquement d'entités oxométalliques moléculaires (*Cf.* Figure IV. 5). Un autre facteur est donc responsable de cette mauvaise sulfuration. Nous faisons l'hypothèse que c'est la forte condensation de la matrice qui, à cette température de calcination, inhibe l'accessibilité des polymolybdates vis-à-vis de l'agent sulfurant. La condensation de la matrice peut être mise en évidence par l'absence de bandes caractéristiques des silanols en spectroscopie IR. Dans ce cas, l'incorporation de molybdène dans les murs est néfaste pour la sulfuration et donc *a priori* pour les performances catalytiques.

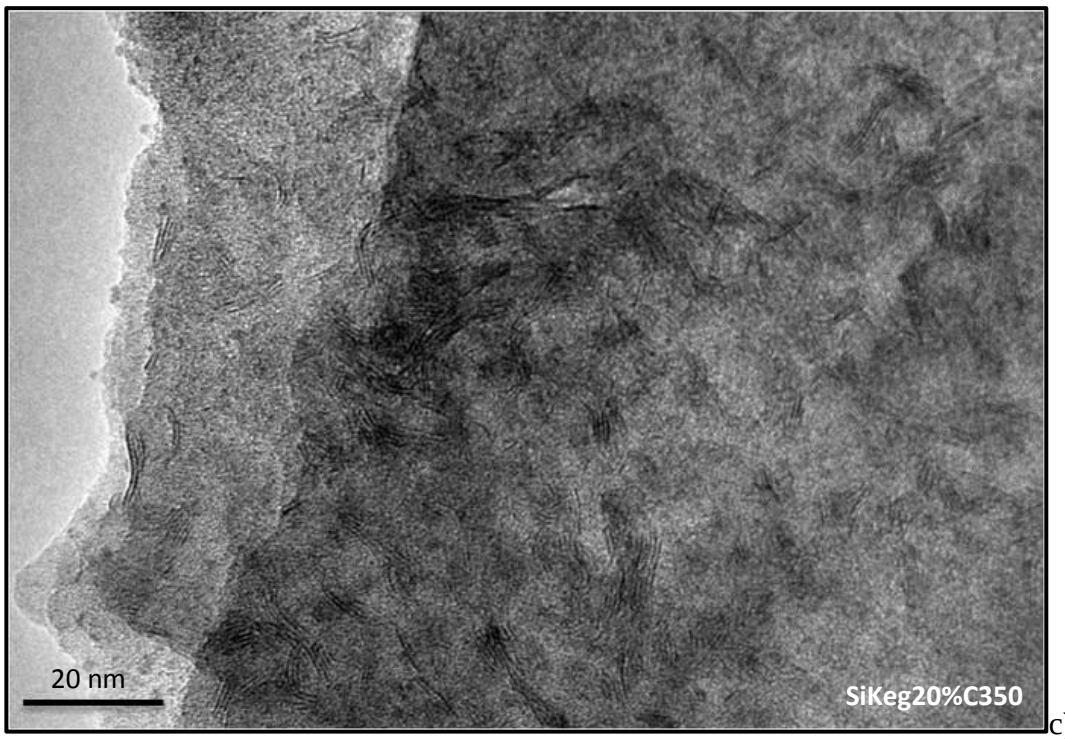
La morphologie des feuillets a été observée par MET, des exemples de clichés étant représentés Figure IV. 7.



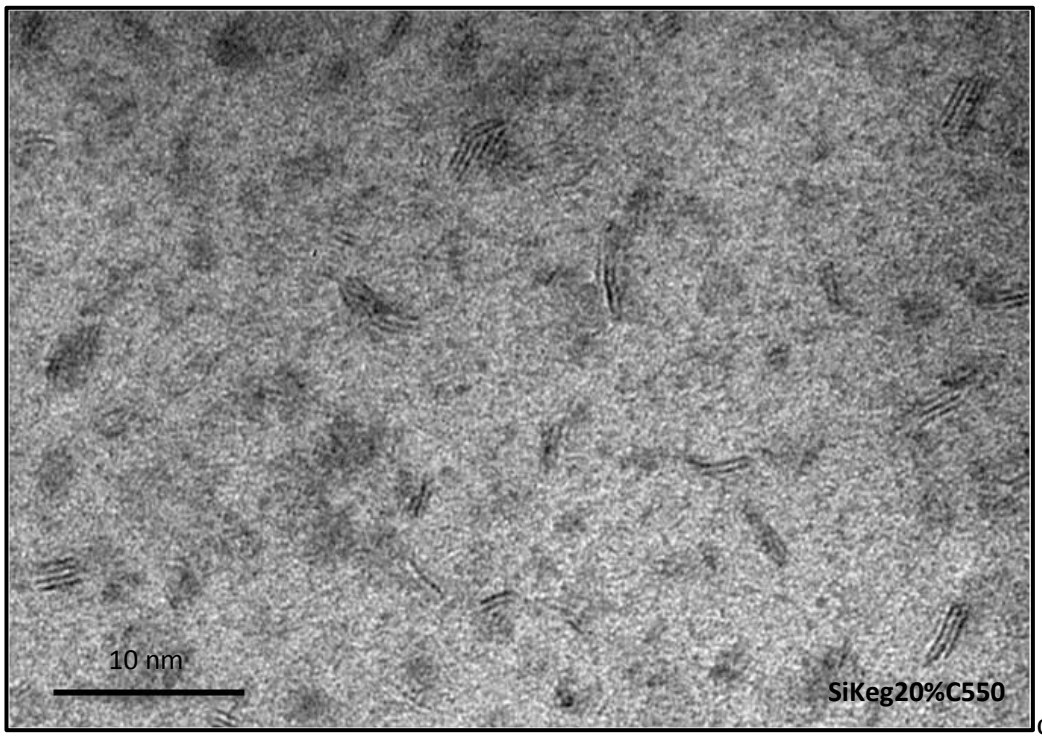
a)



b)



c)



d)

Figure IV. 7 : Clichés MET des matériaux sulfurés SiKeg10%IAS (a et b), SiKeg20%C350 (c) et SiKeg20%C550 (d)

Les matériaux imprégnés possèdent une phase oxométallique composée d'agrégats microscopiques ainsi que d'espèces dispersées (*Cf.* Figure IV. 4). Cette phase est déposée sur le support, ce qui assure une accessibilité maximale et donc un fort taux de sulfuration.

Toutefois, les problèmes de dispersion des matériaux imprégnés conditionnent la morphologie des feuillets sulfures. On observe des zones riches en feuillets sulfure (*Cf.* Figure IV. 7 (a)) et d'autres relativement pauvres (*Cf.* Figure IV. 7 (b)). Le dépôt du molybdène sur la surface, autrement dit dans les pores, engendre des feuillets d'une longueur importante et un taux d'empilement élevé. Les tailles moyennes de ces feuillets, reportée Tableau IV. 3, sont élevées comparé aux valeurs trouvées dans la littérature. En général les feuillets ont une taille moyenne de 3 à 4 nm pour un taux d'empilement compris entre 2 et 3[5,7,8]. La présence de feuillets d'une telle longueur dans les pores peut être néfaste pour les performances catalytiques. En effet, en plus de maximiser le nombre d'atomes de molybdène inactifs, ces feuillets peuvent entraver la diffusion de molécules encombrées dans les pores.

Pour les matériaux synthétisés par voie aérosol, on observe que la température de calcination joue un rôle sur la taille moyenne et le nombre d'empilements moyen des feuillets sulfures. Plus la température de calcination est élevée moins la taille moyenne des feuillets est grande. Cette tendance est observée pour les deux teneurs en molybdène. Le fait que les matériaux calcinés à 550°C possèdent les feuillets les plus courts peut être expliqué par le faible taux de sulfuration du molybdène. En effet, nous avons vu que peu d'espèces étaient sulfurées pour ces matériaux. La fraction sulfurée est donc issue des entités polymolybdates accessibles. Les autres espèces oxométalliques présentes sur ces matériaux (cristaux de MoO_3 et polymolybdates inaccessibles), ne sont donc pas sulfurées.

Tableau IV. 3 : Taille moyenne et nombre moyens d'empilements des feuillets sulfures des matériaux SiKeg

Matériaux	Taille moyenne des feuillets (nm)	Nombre d'empilements moyen
SiKeg10%IAS	10,4	5,1
SiKeg10%C130	5,6	2,2
SiKeg10%C350	4,2	2,7
SiKeg10%C550	3,7	3,1
SiKeg20%IAS	10,9	6,2
SiKeg20%C350	4,9	2,7
SiKeg20%C550	4,2	3,7

Nous avions vu lors du chapitre précédent que les particules pleines possèdent une zone riche en molybdène en leur centre. Une coupe microtome a donc été réalisée pour visualiser l'intérieur des particules pleines. Le cliché de cette coupe microtome est représenté Figure IV. 8.

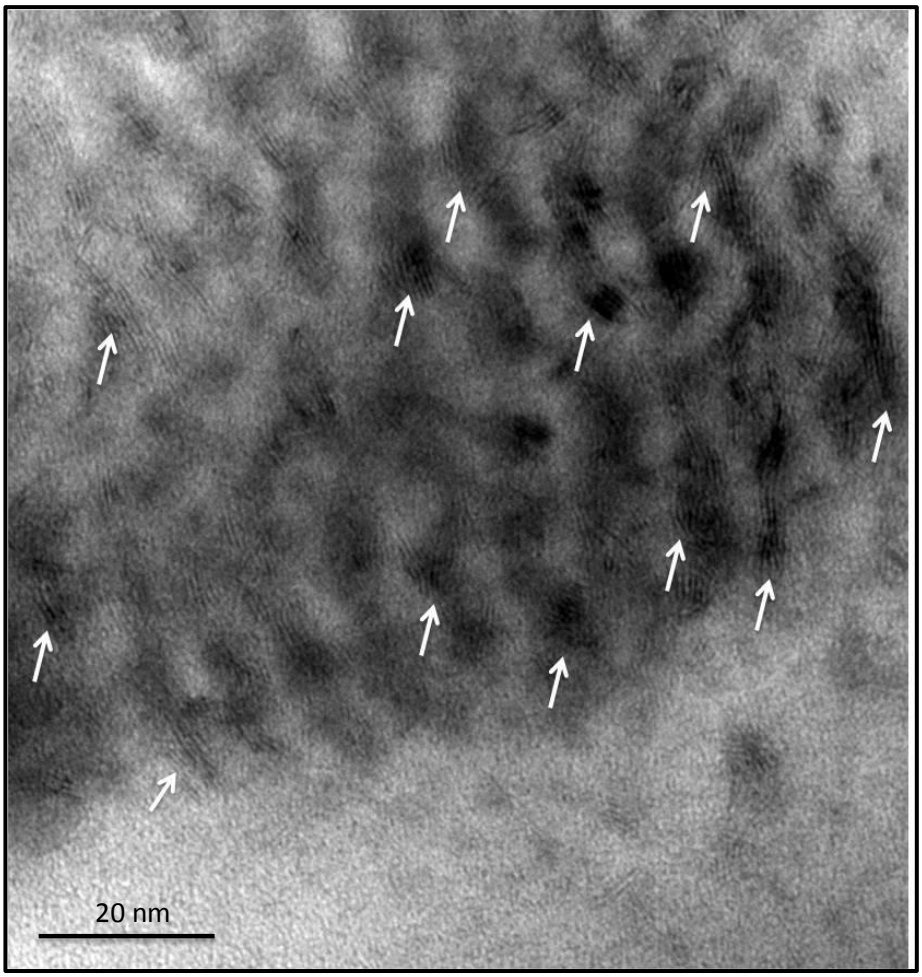


Figure IV. 8 : Coupe microtome de l'échantillon SiKeg20%C350 sulfuré, les flèches désignent les feuillets les plus visibles

Des feuillets sulfures sont visibles sur ce cliché. On remarque toutefois que ces derniers sont de taille beaucoup plus importante que pour les particules creuses. La résine époxy utilisée pour effectuer la coupe microtome est sensible au faisceau d'électron. L'utilisation d'un diaphragme est donc obligatoire pour réaliser ces clichés, bien que la résolution s'en retrouve amoindrie. Il est alors difficile de pouvoir quantifier la taille moyenne de ces feuillets sulfures. Il semble que la taille importante de ces feuillets soit due à la concentration locale importante de molybdène au sein des particules pleines, comme dans le cas de l'imprégnation à sec. Il est donc probable que ces feuillets se situent à l'intérieur d'un pore plutôt que dans les murs. En conséquence, les particules creuses devraient être catalytiquement plus actives que les particules pleines.

IV.C.1.c. Évaluation des performances catalytiques

Les performances catalytiques d'hydrogénation du toluène des matériaux de type silice-PMo_{12} ont été évaluées. Les vitesses d'hydrogénation par atomes de molybdène sulfuré (ou non) de ces matériaux sont reportées sur le graphe représenté Figure IV. 9.

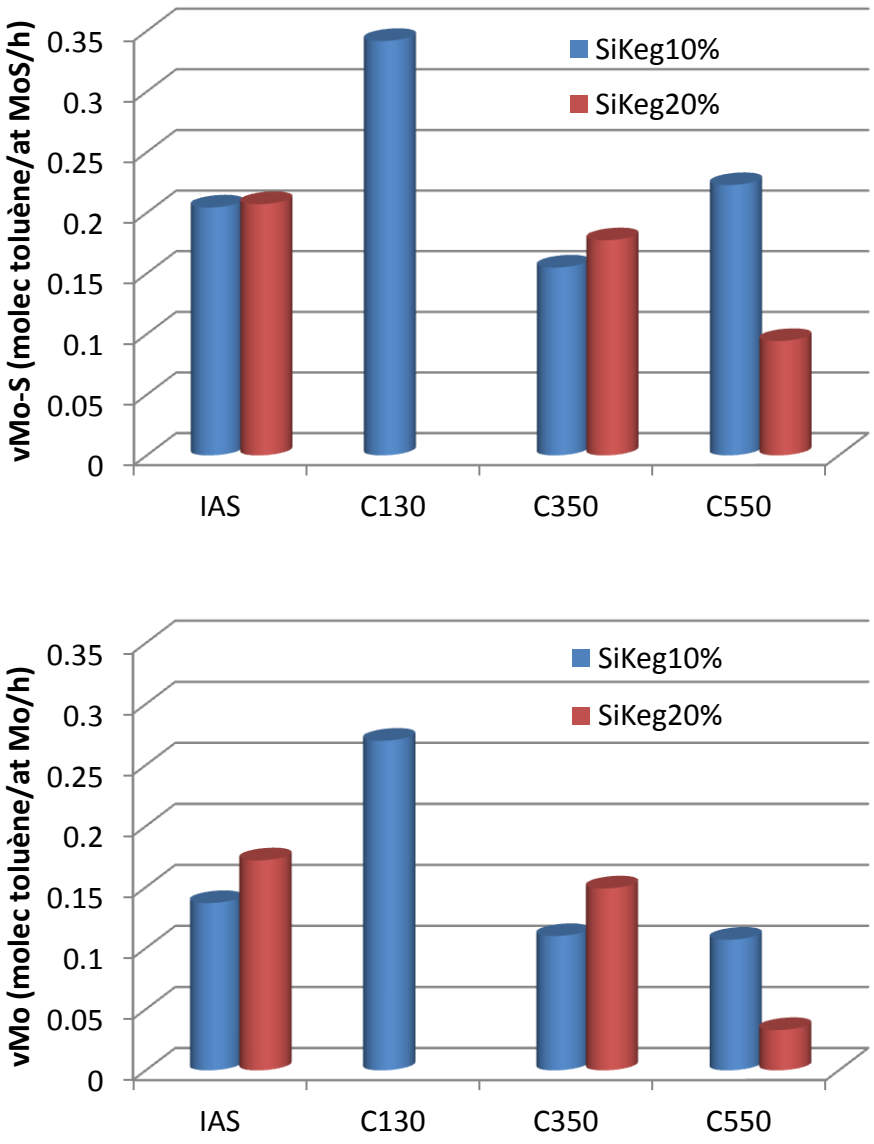


Figure IV. 9 : Vitesses d'hydrogénation par atomes de molybdène (bas) et par atomes de molybdène sulfurés (haut) des matériaux silice-PMo_{12} à 10% et 20%

On observe que les vitesses d'hydrogénation par atomes de molybdène sulfurés sont égales pour les matériaux imprégnés à différentes teneurs en molybdène, ceci implique que l'efficacité des sites actifs est la même pour les deux matériaux. Ce résultat est cohérent avec la morphologie des feuillets qui est la même pour ces solides. La vitesse d'hydrogénation par

atomes de molybdène, v_{Mo}, est plus élevée pour le matériau à 20% ce qui est dû à une meilleure sulfuration du molybdène à cette teneur en MoO_3.

Pour les matériaux synthétisés par voie aérosol, les v_{Mo} et les v_{MoS} suivent les mêmes tendances. Ainsi, les raisonnements visant à expliquer les différences de comportement entre les matériaux sont effectués uniquement sur les v_{MoS}. Toutefois, les matériaux calcinés à 550°C montrent des différences entre les deux vitesses d'hydrogénation, ce point est donc discuté plus en détail par la suite.

On observe que le matériau calciné à 130°C possède la plus grande vitesse d'hydrogénation par atomes de molybdène sulfurés. Il est toutefois difficile d'expliquer ce résultat par le biais de la morphologie des feuillets de ce matériau. En effet, ces derniers sont relativement long (~5 nm), ce qui implique l'inactivité d'un grand nombre d'atomes de molybdène situés en leur centre. Nous faisons ainsi l'hypothèse que cette activité du catalyseur est liée à la présence supposée d'entités $[=SiO]_3[PMo_{12}O_{37}]$, greffées de manière covalente à la silice. Ces entités, déterminées par RMN ^{31}P, sont présentes uniquement sur les matériaux calcinés à 130°C. Dans un premier temps, ces espèces peuvent être difficiles à sulfurer en raison de leur forte interaction avec la silice. Par contre, si ces dernières sont sulfurées alors elles peuvent être génératrices de sites actifs moléculaires, à l'instar des cubanes[9].

Les matériaux calcinés à 350°C possèdent des vitesses d'hydrogénation par atomes de molybdène sulfurés légèrement moins grandes que les matériaux imprégnés, bien que les feuillets de ces derniers soient plus longs. Il semble donc que l'incorporation de la phase active dans les murs mène à une légère diminution de l'efficacité des sites actifs. Ceci peut être dû à un déficit d'accessibilité des feuillets incorporés dans le réseau silicique, le toluène ne pouvant pas diffuser au sein des murs de la matrice.

La vitesse d'hydrogénation des matériaux calcinés à 550°C est plus élevée pour le matériau SiKeg10%C550. Cette observation peut trouver son origine dans le fait que les feuillets formés sont relativement petits et tous accessibles vis-à-vis du toluène. En effet, à l'inverse des matériaux calcinés à 350°C, la densification de la matrice entraine un faible taux de sulfuration du molybdène. Le molybdène situé au cœur des murs n'est donc pas sulfuré. Seul le molybdène accessible, ce dernier étant supposé se situer en périphérie des murs, permet la formation de feuillets sulfures. Ceci augmente donc l'efficacité des feuillets car aucun d'entre eux n'est inaccessible. Cette hypothèse est étayée par la faible valeur de la v_{Mo}.

Pour ce paramètre, le molybdène non sulfuré au cœur des murs, donc inactif, est compris dans le calcul, ce qui implique une grande diminution de l'activité du catalyseur global. Ce dernier devient ainsi moins actif que le matériau imprégné analogue. Les valeurs des deux vitesses d'hydrogénation diminuent fortement pour l'échantillon à 20%. La présence de cristaux de MoO_3, qui est complètement inactif en catalyse d'hydrogénation, en est certainement la cause.

Conclusion : la sulfuration des catalyseurs obtenus par imprégnation à sec engendre des matériaux bien sulfurés (entre 70 et 80% de taux de sulfuration du molybdène). Toutefois, les problèmes de dispersion de la phase oxométallique génère des zones riches en long feuillets (~10 nm) et des zones qui en sont complètement dépourvues. Les performances catalytiques de ces matériaux ne sont pas comparables avec des références industrielles, car ils ne sont pas promus. Cependant, la comparaison des activités catalytiques avec les matériaux synthétisés par voie aérosol est intéressante. Ces derniers sont bien sulfurés pour des températures de calcination inférieures à 550°C. A cette température de calcination la densification de la matrice ne permet plus à l'H_2S de diffuser vers le molybdène situé au cœur des murs. La longueur moyenne des feuillets des matériaux synthétisés par voie aérosol est plus petite que celle des matériaux imprégnés, ce qui devrait *a priori* engendrer de meilleures activités catalytiques. Or, ce n'est pas toujours le cas, notamment car l'incorporation de la phase oxométallique (et donc des feuillets) génère des comportements originaux. Nous avons donc émis l'hypothèse que l'efficacité des sites actifs incorporés dans les murs de la matrice est diminuée par des problèmes d'accessibilité, le toluène ne pouvant pas diffuser dans une matrice dense. Le matériau calciné à 130°C possède une activité catalytique intéressante pour un matériau non promu. Nous avons postulé que la présence d'espèces greffées de manière covalente à la silice peut être responsable de ce résultat.

IV.C.2. Matériaux silice-cobalt-PMo_{12} (SiCoKeg)

IV.C.2.a. Modélisation de la phase oxométallique

L'étude de la phase oxométallique de ces matériaux permet de proposer une modélisation structurale. Cependant, la présence de cobalt empêche l'utilisation de la RMN ^{31}P du solide. La structure de la phase oxométallique est donc seulement supposée, en se basant sur les spectroscopies vibrationnelles. La phase oxométallique de ces solides possède la particularité de ne pas être incorporée au sein des murs de la matrice, cette dernière étant localisée dans les mésopores du matériau. Ceci a pour effet d'améliorer l'accessibilité du

molybdène et du cobalt tout en augmentant sa mobilité et donc sa tendance à fritter. Les modélisations de ces solides sont données Figure IV. 10 et Figure IV. 11.

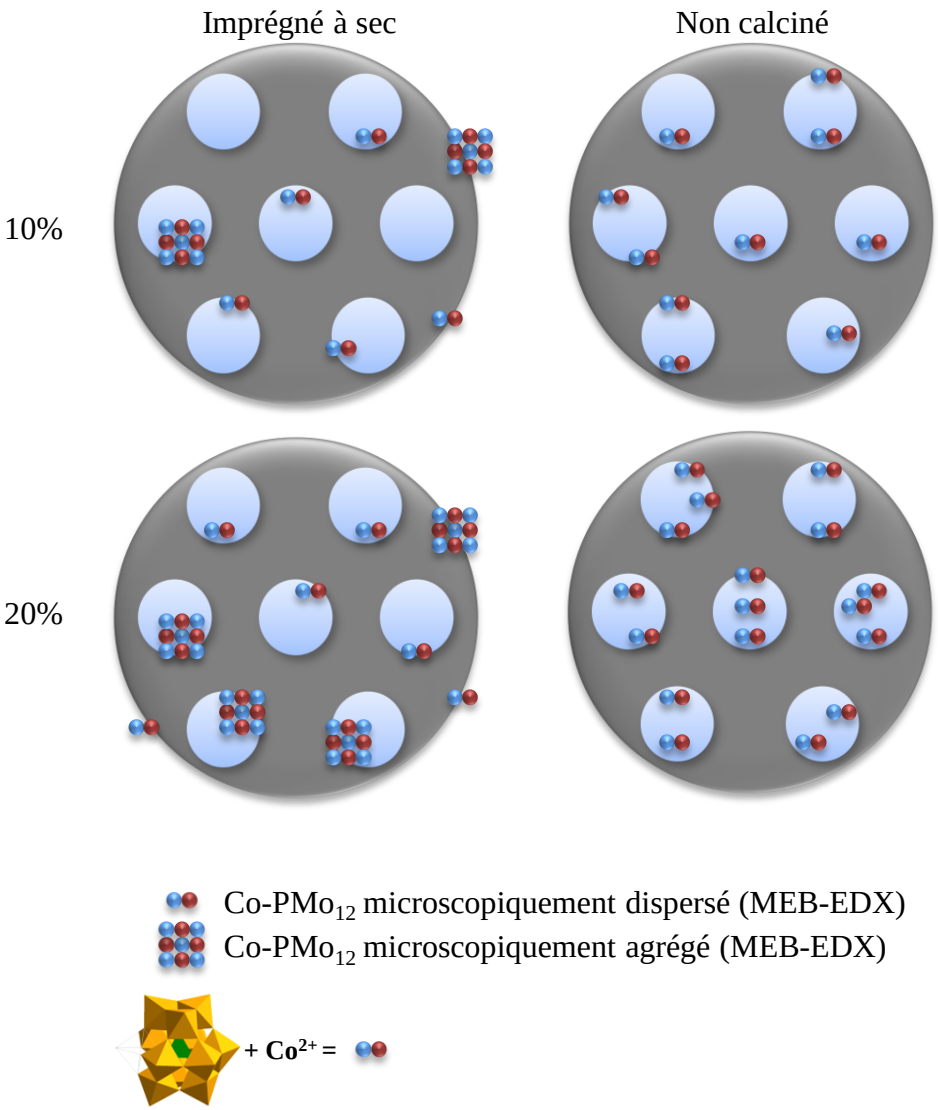


Figure IV. 10 : Modélisation proposée des catalyseurs SiCoKegIAS et SiCoKegAM, les caractérisations entre parenthèses sont celles utilisées pour l'identification des espèces concernées

L'ajout de cobalt à la solution de PMo_{12} mène à la formation d'un HPA de Keggin lacunaire, le $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$. Nous pensons que cette espèce, fortement chargée négativement, est en interaction avec les cations Co^{2+}. Ces cations peuvent également interagir avec la charge partielle négative du tensioactif. Cela a pour conséquence « d'entrainer » toute la phase oxométallique à l'intérieur des micelles, constitutives des pores des matériaux synthétisés par voie aérosol. En conséquence, la non-incorporation de cette phase dans la matrice mène à des tailles de murs proches de ceux des silices de références, sans phase oxométallique. Les matériaux imprégnés sont similaires à ceux sans cobalt. Ils possèdent une

mauvaise dispersion microscopique. Cependant, la présence de cobalt ne permet pas l'utilisation de la RMN. Nous ne connaissons donc pas l'état de dispersion moléculaire de la phase oxométallique.

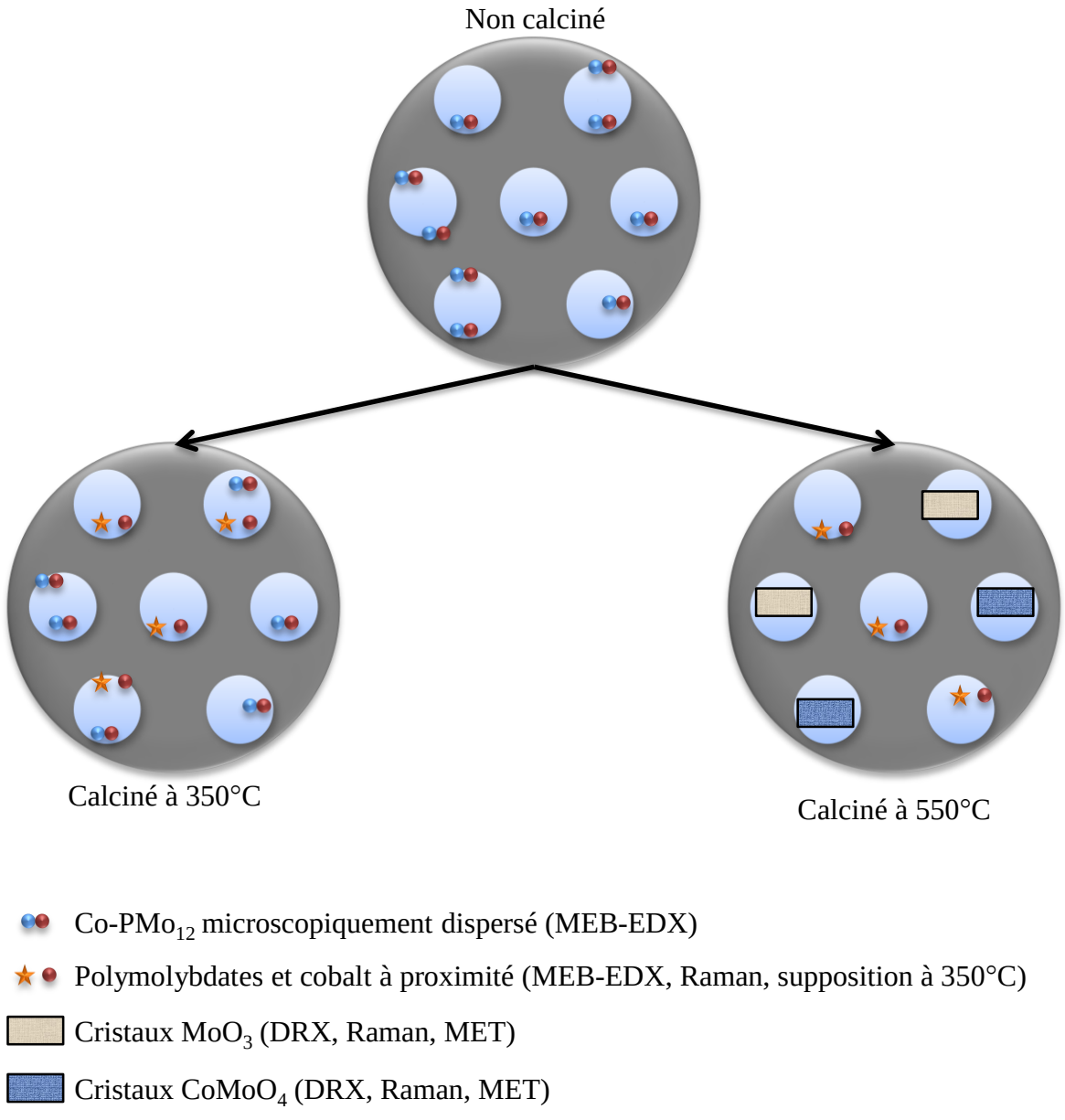


Figure IV. 11 : Modélisation proposée des catalyseurs SiCoKeg 10% et 20% calcinés, les caractérisations entre parenthèses sont celles utilisées pour l'identification des espèces concernées

Le fait que la phase oxométallique soit localisée dans les pores a pour effet d'améliorer sa mobilité. En conséquence, la cristallisation des phases molybdiques (MoO_3 et $CoMoO_4$) est observable pour une calcination à 550°C, même pour les matériaux à 10% de MoO_3. L'absence de données RMN et Raman pour les matériaux calcinés à 350°C conduit à faire des hypothèses quant à la structure de la phase oxométallique. La modélisation des catalyseurs

représentée Figure IV. 11 est applicable pour les matériaux à 10% et à 20% de MoO_3, les phases observées étant similaires pour ces deux matériaux.

Les matériaux synthétisés par voie aérosol sans cobalt sont beaucoup moins actifs en catalyse du fait de l'absence de promoteur. Ces matériaux sans cobalt ont donc été imprégnés à sec après l'étape de calcination, avec de l'hydroxyde de cobalt dissout en solution acide. Ces expériences permettent de mettre en évidence les différences entre une incorporation du cobalt dans les murs de la matrice et un dépôt sur la surface des matériaux. La nomenclature de ces solides correspond à celle du matériau synthétisé par voie aérosol et calciné, suivi de la mention Co, qui indique que le cobalt a été post imprégné. Le rapport molaire Co/Mo a été gardé constant et égal à 0,4. La modélisation de ces catalyseurs a été supposée en se basant sur les expériences de maturation effectuée pour les matériaux SiKeg (*Cf.* § III.C.3.b), cette dernière est représentée Figure IV. 12.

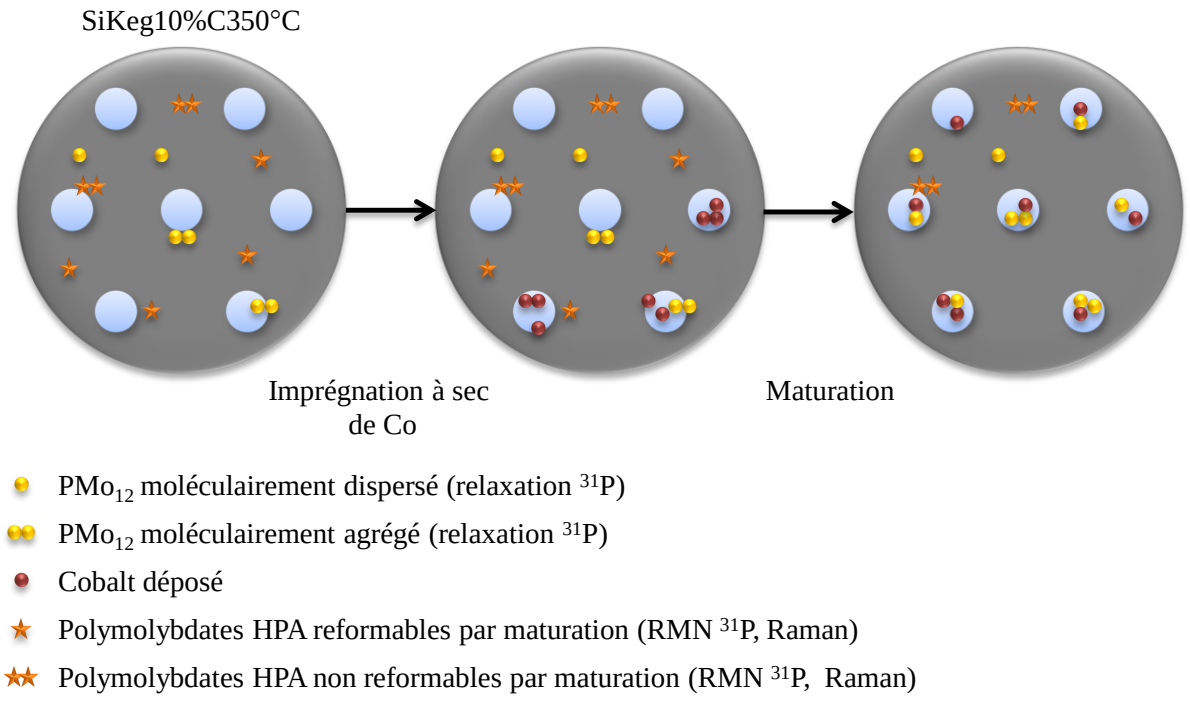


Figure IV. 12 : Modélisation proposée des catalyseurs SiKegC350Co à 10% et 20%, les caractérisations entre parenthèses sont celles utilisées pour l'identification des espèces concernées

L'imprégnation de cobalt sur un matériau SiKegC350 se déroule en deux étapes. Tout d'abord le cobalt est déposé dans les pores du matériau, s'ensuit une étape de maturation, visant à faire diffuser le cobalt et augmenter sa dispersion. Nous avons vu que l'étape de maturation a pour effet d'extraire les polymolybdates des murs pour reformer une partie des HPA. Dans notre cas, cette étape mène le plus souvent à une mauvaise dispersion de la phase

oxométallique sur le support. Ainsi, nous supposons que ces matériaux sont composés d'une phase cobalt-molybdène mal dispersée dans les pores et d'une phase purement molybdique dispersée dans les murs de la matrice, le cobalt ne pouvant pas diffuser au sein du réseau silicique.

IV.C.2.b. Etude par XPS et MET de la phase sulfure

Les matériaux synthétisés par imprégnation à sec, par voie aérosol ainsi que les post-imprégnés au cobalt ont été analysés en XPS, afin de connaitre la composition chimique de la phase sulfure, les résultats sont rassemblés Tableau IV. 4.

Tableau IV. 4 : Résultats des décompositions des spectres XPS pour les matériaux avec cobalt-PMo_{12} synthétisés par imprégnation à sec, par voie aérosol et post imprégnés

Matériaux	MoS_2 (%mol)	Mo^{6+} (%at)	Mo^{5+} (%at)	CoMoS (%mol)	Co-O (%at)	Co^0 (%at)	Co-S (%at)	Sulfure (%mol)
SiCoKeg10%IAS	61	8	31	28	31	0	41	82
SiCoKeg10%C350	79	9	12	44	27	0	29	90
SiCoKeg10%C550	62	21	17	36	43	0	21	83
SiKeg10%C350Co	60	18	22	24	27	0	49	96
SiCoKeg20%IAS	79	8	13	16	16	32	36	90
SiCoKeg20%C350	75	6	19	50	29	0	21	85
SiCoKeg20%C550	71	14	15	17	7	51	25	82
SiKeg20%C350Co	58	16	26	28	33	0	39	75
Référence Indus.	80	5	15	47	26	0	27	90

Pour les matériaux imprégnés, le taux de sulfuration du molybdène est comparable à celui des matériaux homologues sans cobalt. Ceci est significatif de la même accessibilité et de la même dispersion de la phase oxométallique pour les deux types de matériaux. Le taux de sulfuration du molybdène relativement bas pour l'échantillon SiCoKeg10%IAS est dû à la présence d'espèces oxysulfures de type MoO_xS_y. Ces dernières sont mises en évidence par le taux important de molybdène au degré d'oxydation +V (31%) et à la faible fraction de phase sulfure, où le soufre est au degré d'oxydation -II (82%).

La fraction de la phase CoMoS des matériaux imprégnés est relativement basse en comparaison de la référence industrielle (pour un rapport Co/Mo = 0,4 pour tous les matériaux). Ces faibles taux de promotion sont dus à une part importante de cobalt sulfuré, sous la forme Co_9S_8. En effet, cette fraction est plus importante que pour le catalyseur industriel. D'après la littérature, celle-ci est prépondérante lorsque le rapport molaire Co/Mo est important[2] (Co/Mo > 1), ce rapport étant fixé à 0,4 pour nos matériaux. Cependant, la

mauvaise dispersion de la phase métallique sur le support peut engendrer une concentration locale de cobalt plus importante. Cela peut donc mener à la formation d'une fraction importante de phase Co_9S_8, au détriment de la phase catalytiquement active CoMoS. Le matériau SiCoKeg20%IAS possède également une fraction de cobalt métallique, cette dernière étant formée lors de la réduction du cobalt, ce qui contribue à la faible fraction de phase CoMoS formée.

On observe que le taux de sulfuration du molybdène des matériaux synthétisés par voie aérosol et calcinés à 350°C est du même ordre de grandeur que la référence industrielle. Les matériaux calcinés à 550°C possèdent des taux de sulfuration du molybdène beaucoup plus élevés que les matériaux analogues sans cobalt. Cette observation est sans doute liée au fait que la phase oxométallique n'est pas ou peu incorporée dans les murs en présence de Co. Ainsi, la condensation de la matrice ne joue pas de rôle sur l'accessibilité du molybdène vis-à-vis du H_2S. Toutefois, ces valeurs sont plus faibles que la référence industrielle, en raison du taux élevé de molybdène au degré d'oxydation +VI. On peut supposer que ces éléments proviennent des cristaux de MoO_3 et de $CoMoO_4$ non sulfurables (*Cf*. Figure IV. 11).

Le taux de promotion du cobalt des matériaux synthétisés par voie aérosol et calcinés à 350°C est très proche de la valeur d'un catalyseur industriel. Ce taux chute de manière importante pour les matériaux calcinés à 550°C. Ce résultat n'est toutefois pas surprenant, en raison de la phase $CoMoO_4$, présente pour les deux teneurs en molybdène, qui n'est pas sulfurable et qui peut limiter la diffusion du cobalt vers les bords des feuillets MoS_2.

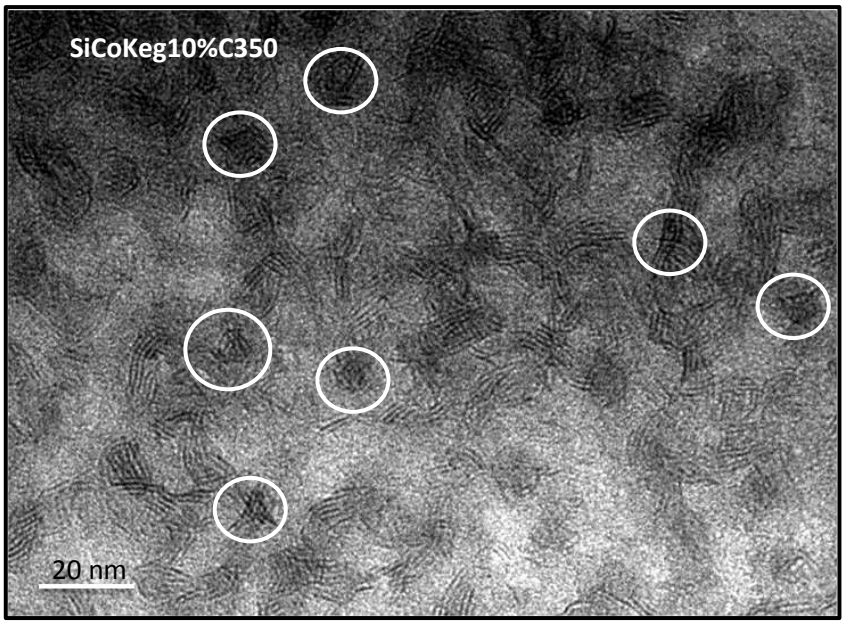
Les matériaux synthétisés par voie aérosol et post imprégnés montrent un taux de sulfuration du molybdène relativement faible. Les proportions de molybdène au degré d'oxydation +VI et + V sont toutes les deux supérieures à celles du matériau SiKeg correspondant, qui n'a pas été post imprégné. L'étape de maturation a donc un effet néfaste sur la sulfuration du matériau. Lors de cette étape, l'eau présente dans les pores mène à l'extraction des HPA, puis l'étape de séchage les précipite sous forme d'agrégats. Ainsi, l'accessibilité des HPA s'en retrouve augmentée, par contre la dispersion est diminuée, ce qui peut être la raison de cette mauvaise sulfuration.

Le taux de promotion du cobalt est lui aussi faible comparé à la référence industrielle. C'est principalement la proportion élevée de phase Co_9S_8 qui est responsable de ce faible taux de promotion. Cette phase est prépondérante à forte concentration de cobalt[2]. On peut donc

supposer que le cobalt ne possède pas une bonne dispersion dans les pores du matériau, ce qui mène à la formation de la phase Co_9S_8 au détriment de la phase CoMoS.

La morphologie des feuillets sulfures obtenus pour tous ces matériaux a été observée par MET. Les clichés des matériaux imprégnés montrent des feuillets de morphologie identique à ceux des échantillons sans cobalt. De plus, la taille moyenne des feuillets ainsi que le nombre d'empilement est du même ordre de grandeur (*Cf.* Tableau IV. 3 et Tableau IV. 5). Ces éléments prouvent que la morphologie des feuillets des matériaux imprégnés est dictée par l'état de dispersion de la phase oxométallique.

Les clichés des matériaux synthétisés par voie aérosol sont représentés Figure IV. 13.



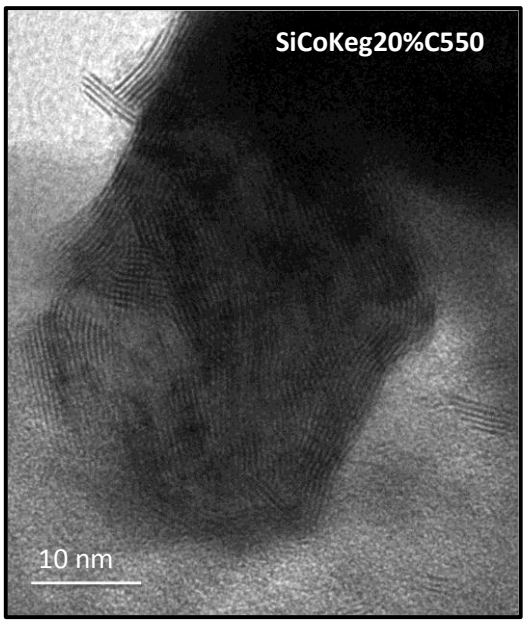


Figure IV. 13: Clichés MET des matériaux SiCoKeg sulfurés, exemple du matériau SiCoKeg10% C350 (haut) SiCoKeg20%C550 (bas), les cercles blancs marquent l'emplacement

L'étude de la phase oxométallique des matériaux synthétisés par voie aérosol a montré que celle-ci n'est pas incorporée dans les murs de la matrice. Toutefois, la microscopie en transmission ne permet pas de dire si les feuillets observables pour le matériau SiCoKeg10%C350 sont situés dans un mur ou simplement sur la surface du matériau. Cependant, il est possible de voir que la morphologie des feuillets est différente des matériaux précédemment décrits. En effet, on observe des feuillets enchevêtrés en MET. Ces « ilots » sont responsables d'un fort contraste électronique, certains d'entre eux sont représentés par des cercles blanc sur le cliché, deux autres clichés sont représentés en Annexe C. Nous pouvons supposer que l'enchevêtrement de ces feuillets est dû à la mésostructure de la matrice. En effet, la structure vermiculaire des pores engendre des interconnexions entre ces derniers. La croissance de deux feuillets dans un pore différent peut mener à un enchevêtrement lors d'une interconnexion entre ces deux pores, comme le montre la Figure IV. 14.

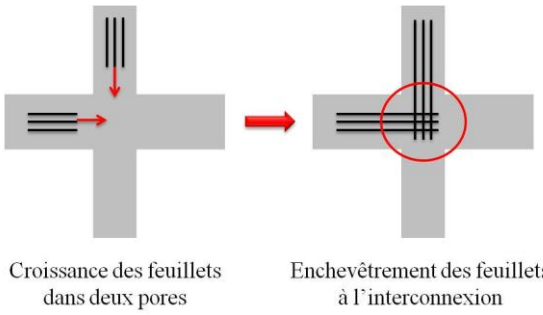


Figure IV. 14 : Schéma représentant l'enchevêtrement de deux feuillets dans une interconnexion entre deux pores

Le fait que ces feuillets soient libres de croitre au sein des pores leur confère une taille relativement élevée, ils sont également très empilés à cause de ces enchevêtrements. (*Cf.* Tableau IV. 5). Pour le matériau SiCoKeg20%C550, on observe des cristaux de MoO_3 qui peuvent être partiellement sulfurés comme le montre le cliché MET. Le reste du matériau ne montre que peu de feuillets dispersés, qui sont également fortement empilés. De même, peu de feuillets dispersés sont observables pour le matériau SiCoKeg10%C550. Cependant, la présence de cristaux de MoO_3 n'est pas observable, bien qu'ils soient détectés pour le matériau oxydé en Raman (*Cf.* Figure IV. 11). Le faible nombre de ces entités dispersées ne permet pas une mesure statistique reproductible pour ces deux matériaux calcinés à 550°C.

Les matériaux synthétisés par voie aérosol et post imprégnés ont également été analysés sous leur forme sulfurés. Les cliché MET sont représentés Figure IV. 15.

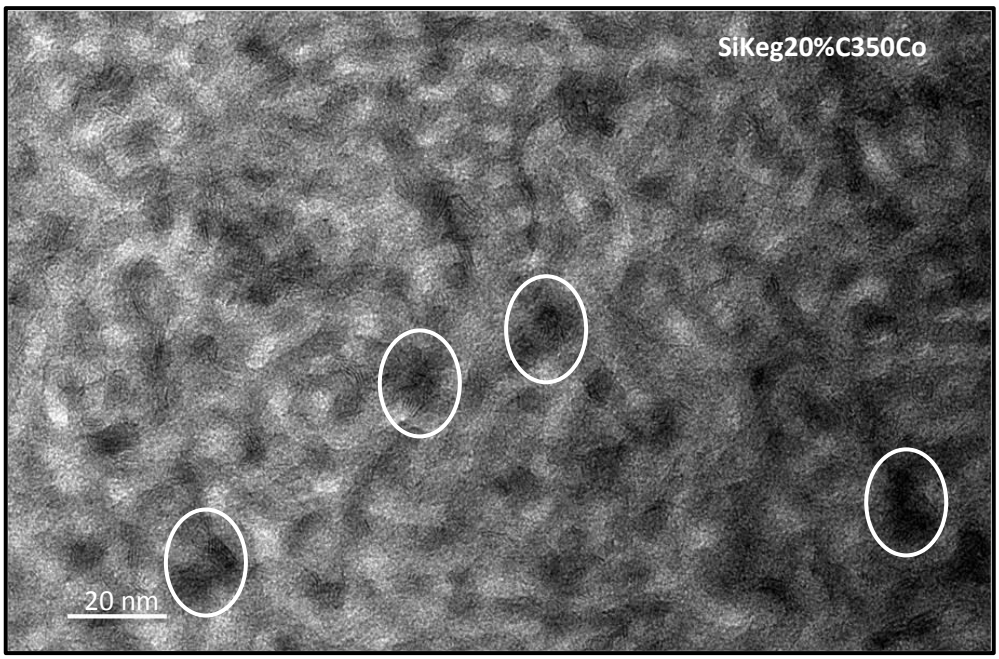


Figure IV. 15 : Clichés MET des matériaux SiKeg10%C350CoIAS sulfurés, exemple du matériau à SiKeg10%C350CoIAS (haut) et à SiKeg20%C350CoIAS (bas) les cercles blancs marquent la présence de certains agrégats de molybdène

L'imprégnation de cobalt a pour effet d'extraire une partie des HPA du réseau mésostructuré, ce qui conduit à leur agrégation. Il est possible d'observer ces agrégats sur les clichés MET : ces derniers sont composés de feuillets MoS_2. La forte concentration locale de molybdène au niveau de ces agrégats génère la formation de feuillets de grande taille (*Cf.* Tableau IV. 5). Cependant, les clichés montrent un mélange entre des feuillets de taille réduite (≈3 nm) et des feuillets de grande taille (≈10 nm). Les premiers correspondent à des espèces dispersées tandis que les autres correspondent à la sulfuration des agrégats de molybdène.

Tableau IV. 5 : Taille et nombre d'empilements des feuillets sulfures des matériaux SiCoKeg

Matériaux	Taille moyenne des feuillets (nm)	Nombre d'empilements moyen
SiCoKeg10%IAS	10,1	5,5
SiCoKeg10%C350	5,0	5,25
SiKeg10%C350Co	5,2	3,0
SiCoKeg20%IAS	10,7	6,1
SiCoKeg20%C350	4,9	3,7
SiKeg20%C350Co	5,4	4,1

IV.C.2.c. Évaluation des performances catalytiques

Les propriétés catalytiques des matériaux silice-cobalt-PMo_{12} ont été évaluées *via* le test d'hydrogénation du toluène. Les vitesses intrinsèques d'hydrogénation de ces matériaux sont représentés Figure IV. 16.

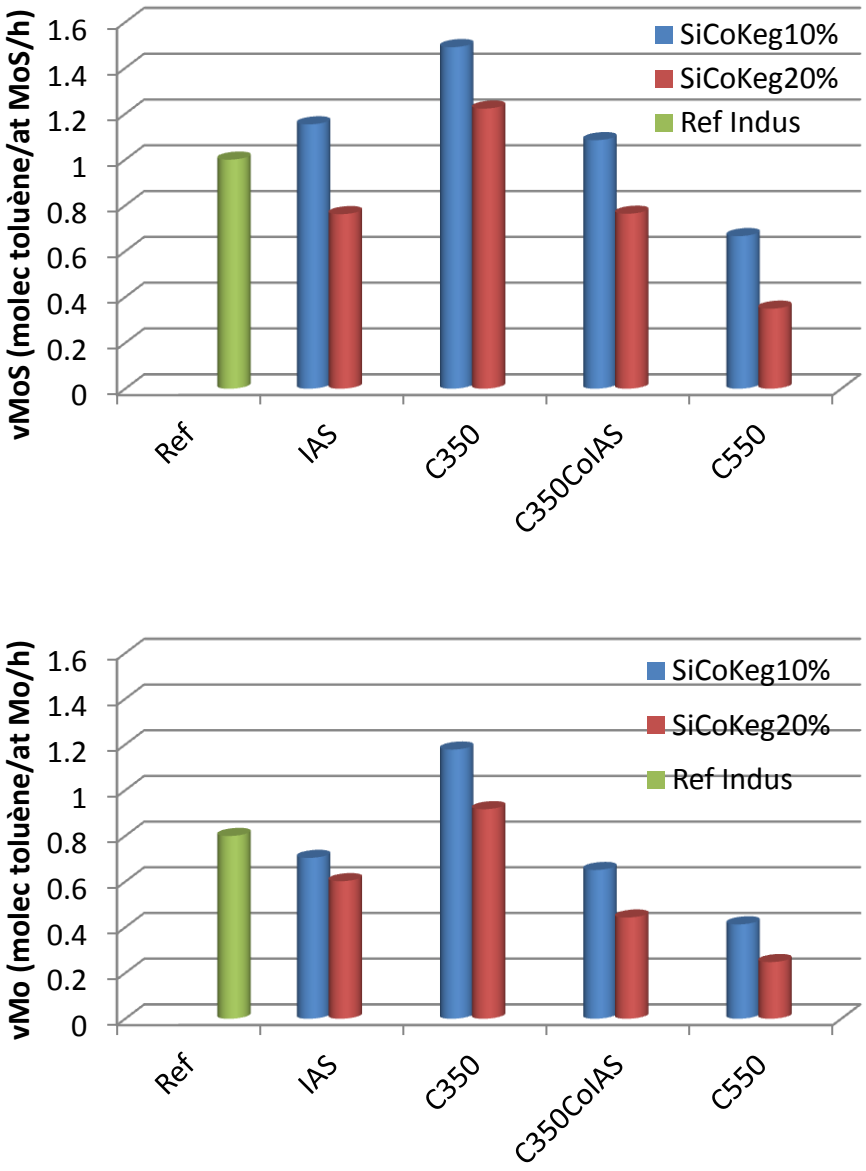


Figure IV. 16 : Vitesses d'hydrogénation par atomes de molybdène sulfurés (haut) et vitesse d'hydrogénation par atomes de molybdène (bas) des matériaux silice-cobalt-PMo_{12} à 10% et 20%

On observe qu'il y a très peu de différences de comportement entre les deux vitesses d'hydrogénation, par atomes de molybdène et par atomes de molybdène sulfuré, pour les matériaux présentés. Cette observation est certainement due au fait que la phase

oxométallique n'est pas incorporée dans les murs, le molybdène étant donc accessible vis-à-vis de l'H_2S. Le rapport de proportionnalité entre v_{Mo} et v_{MoS} est donc, en première approximation, le même. Le raisonnement visant à expliquer les différences de comportement entre chaque matériau est ainsi, une nouvelle fois, basé sur le v_{MoS}.

A l'inverse des matériaux sans cobalt, les vitesses d'hydrogénation du toluène par atomes de molybdène sulfurés des matériaux imprégnés sont dépendantes de la teneur en molybdène. Le matériau à 10% montre de bonnes performances catalytiques, supérieures à la référence industrielle, tandis que celui à 20% est moins actif. La référence industrielle se compose de feuillets relativement courts (~3 nm) en comparaison de ceux du matériau SiCoKeg10%IAS (~10 nm). Ce résultat est donc surprenant si l'on considère uniquement la longueur moyenne des feuillets. Le support de la référence industrielle est une alumine non mésostructurée. Ainsi, la croissance des feuillets s'effectue sur une surface poreuse « plane » où les feuillets peuvent croitre dans les trois dimensions de l'espace. Dans le cas des matériaux imprégnés sur un support mésostructuré, la croissance est conditionnée dans une direction privilégiée : le long du pore. Ainsi, une morphologie de feuillet anisotrope peut être plus active qu'une morphologie isotrope en considérant uniquement le nombre d'atomes bords. En effet, cela peut être démontré en prenant un exemple simple, basé sur les travaux de Kasztelan *et al.*[4]. Considérons deux feuillets sulfures composés de 100 atomes de soufre chacun. Le premier feuillet est isotrope et possède 10 atomes par coté, le deuxième est anisotrope et possède deux cotés avec 4 atomes et les deux autres avec 25 atomes (*Cf.* Figure IV. 17). Le nombre d'atome de bord est donc, pour le feuillet isotrope, de 36 (10*2+8*2). Le nombre d'atome de bord pour le feuillet anisotrope est de 54 (25*2+2*2). Ainsi, en considérant des critères géométriques, on observe que les feuillets anisotropes exposent plus de sites de bords et doivent, en conséquence, être plus actifs que les feuillets isotropes.

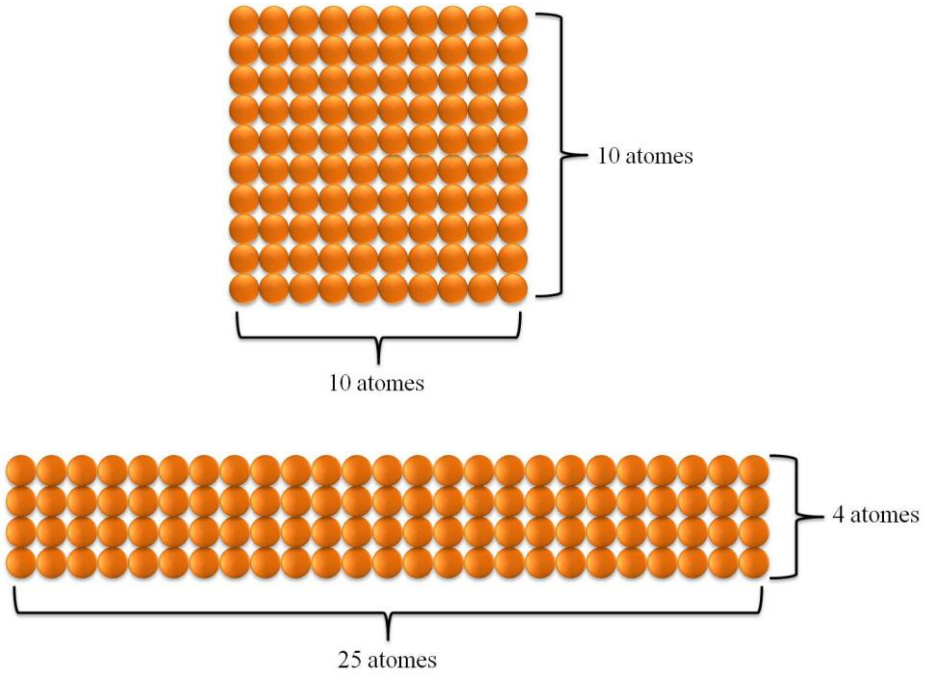


Figure IV. 17 : Schéma représentant deux feuillets sulfures, isotrope (haut) et anisotrope (bas)

Lorsque la teneur en molybdène est augmentée, la vitesse d'hydrogénation diminue. Cette baisse d'efficacité des sites actifs peut être associée à une saturation des pores par les feuillets. Dans ce cas, la molécule de toluène ne peut plus diffuser au sein des pores. Ce phénomène est également observé pour les autres matériaux SiCoKeg.

La vitesse d'hydrogénation des matériaux synthétisés par voie aérosol dépend de la température de calcination, ainsi que de la teneur en molybdène. Lorsque le matériau est calciné à 350°C, la vitesse d'hydrogénation atteint une valeur 50% plus haute que la référence industrielle. Ce résultat peut être associé à la morphologie originale des feuillets sulfures. En effet, cette dernière est proche de celle des matériaux imprégnés. Cependant, la meilleure dispersion de la phase oxométallique obtenue grâce au procédé aérosol conduit à des feuillets plus courts et également mieux dispersés. De plus, les enchevêtrements de feuillets observés en MET (*Cf*. Figure IV. 13) peuvent donner lieu à des défauts structuraux, comme des feuillets courbés. Or, d'après la littérature, la courbure des feuillets entraine des défauts dans les plans basaux, ce qui génère des sites actifs en hydrogénation comme notamment des groupes SH de surface [6,10]. On peut ainsi émettre l'hypothèse que ces enchevêtrements de feuillets sont générateurs de sites actifs. Les matériaux synthétisés par voie aérosol et calcinés à 550°C voient leur vitesse d'hydrogénation du toluène diminuer par rapport aux matériaux calcinés à 350°C. Cette observation est encore plus marquée pour le matériau SiCoKeg20%C550. Le faible nombre de feuillets dispersés sur ces matériaux peut être la

raison de cette chute d'activité. De plus, la présence de cristaux est néfaste pour les performances catalytiques.

Les matériaux synthétisés par voie aérosol et post imprégnés au cobalt possèdent des activités catalytiques similaires aux matériaux totalement imprégnés, et cela pour les deux teneurs en molybdène. Il semble donc que l'extraction des HPA dans les pores, lors de l'étape de maturation, conduise à la formation d'un matériau similaire. La morphologie des feuillets est composée d'un mélange de feuillets longs et de feuillets courts. Emettons l'hypothèse que les feuillets courts proviennent des HPA encore incorporés dans les murs et que les feuillets longs proviennent des HPA extrait dans les pores. En conséquence, le dépôt de cobalt devrait former la phase CoMoS uniquement sur les longs feuillets, les courts étant inaccessible puisque incorporés dans les murs. Dans ce cas, il semble que les feuillets longs soient plus actifs que ceux présents sur les matériaux totalement imprégnés. En effet, la perte d'activité provenant des feuillets courts non accessibles, et donc non promus, est compensée par des feuillets longs certainement mieux promus. Cette hypothèse est étayée par la vitesse d'hydrogénation du toluène par atome de molybdène qui est inférieure à celle de la référence industrielle. Il semble donc que les HPA encore incorporés dans les murs ne soient pas sulfurables, cela contribue donc à la baisse d'activité catalytique du catalyseur global.

Conclusion : La sulfuration des matériaux de type silice-cobalt-PMo_{12} permet l'obtention de catalyseurs extrêmement compétitifs en termes de propriétés catalytiques. Plusieurs points semblent être à l'origine de ces résultats :

1) le procédé aérosol permet une bonne dispersion de la phase oxométallique,
2) le PMo_{12} associé au cobalt permet une localisation de la phase oxométallique dans les pores, ce qui assure une bonne accessibilité de cette phase,
3) la matrice mésostructurée conditionne la morphologie des feuillets des matériaux.

Lorsque toutes ces conditions sont réunies, la morphologie des feuillets est originale. Cette dernière est composée de feuillets anisotropes, éventuellement enchevêtrés dans les interconnexions des pores. Nous pensons que c'est cette morphologie qui est à l'origine des bons résultats catalytiques de nos matériaux. Les paramètres tels que la teneur en molybdène ainsi que la température de calcination jouent également un rôle dans les performances catalytiques. Nous pouvons ainsi conclure que la température de calcination des matériaux à 350°C permet l'élimination du tensioactif tout en évitant les phénomènes de frittage de la phase oxométallique. La teneur en MoO_3 influence également grandement les performances

catalytiques. Les matériaux à 20% en MoO_3 possèdent systématiquement des activités catalytiques inférieures à celles des matériaux à 10%. Il semble donc que cette teneur entraine une moins bonne dispersion et probablement un bouchage des pores limitant la diffusion des réactifs au sein des catalyseurs.

IV.C.3. Matériaux silice et aluminosilicate-cobalt-P_2Mo_5 (SiCoSB et AlSiCoSB)

IV.C.3.a. Modélisation de la phase oxométallique

La modélisation de ces matériaux a été effectuée en se basant sur les expériences de spectroscopies vibrationnelles et des expériences de diffraction des rayons X. La présence de cobalt a une nouvelle fois empêchée l'utilisation de la RMN ^{31}P. La modélisation proposée est représentée Figure IV. 18.

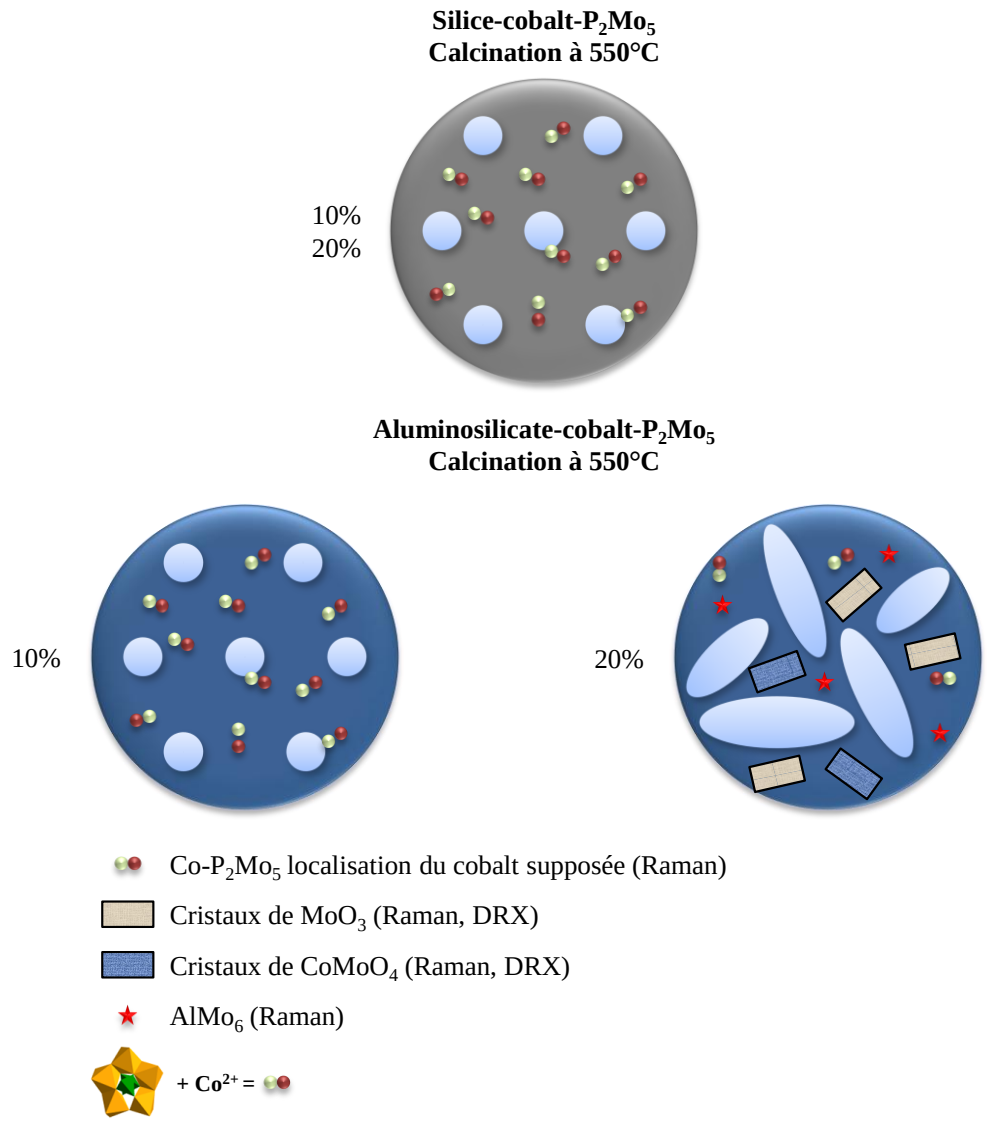


Figure IV. 18 : Modélisation proposée des catalyseurs SiCoSB à 10% et 20% et AlSiCoSB à 10% et 20%, les caractérisations entre parenthèses sont celles utilisées pour l'identification des espèces concernées

Les matériaux synthétisés avec l'HPA de Strandberg possèdent leur phase oxométallique incorporée dans les murs, à l'instar des matériaux SiKeg (*Cf.* Figure IV. 4). Cet HPA semble être particulièrement stable pour les matériaux siliciques. En effet, aucune cristallisation de phase molybdique n'est détectée, quelque soit la teneur en molybdène. De plus, la signature de l'HPA est visible en Raman à l'issue d'une calcination à 550°C. Nous avons supposé la localisation du cobalt à proximité du molybdène, par le biais de considérations électrostatiques. Cela reste toute fois hypothétique en l'absence de données RMN et de cartographies MEB-EDX. Dans le cas des aluminosilicates, la présence d'aluminium modifie les interactions entre la phase oxométallique et la matrice. Cela a pour effet d'augmenter la mobilité du molybdène, on constate alors la formation de différentes

phases pour le matériau AlSiCoSB20%C550, menant à la désorganisation de la mésostructure. Le matériau à 10% présente, quant à lui, des propriétés similaires à l'échantillon silicique analogue.

IV.C.3.b. Etude par XPS et MET de la phase sulfure

La composition chimique et la morphologie des phases sulfures ont été déterminées respectivement *via* des expériences d'XPS et par observation en MET. Les compositions chimiques des phases sulfures des matériaux est rassemblées Tableau IV. 6. Il est à noter que les expériences sur les matériaux SiCoSB calcinés à 350 °C sont programmées mais ne sont pas encore réalisées, elles ne seront donc pas présentées dans ce manuscrit.

Tableau IV. 6 : Résultats des décompositions des spectres XPS pour les matériaux avec silice et aluminosilicate-cobalt-P_2Mo_5 synthétisés par voie aérosol

Matériaux	MoS_2 (%mol)	Mo^{6+} (%at)	Mo^{5+} (%at)	CoMoS (%mol)	Co-O (%at)	Co^0 (%at)	Co-S (%at)	Sulfure (%mol)
SiCoSB10%C350	En attente de résultats							
SiCoSB10%C550	50	26	24	17	55	0	28	79
SiCoSB20%C350	En attente de résultats							
SiCoSB20%C550	32	54	14	16	78	0	6	65
AlSiCoSB10%C550	61	18	21	36	55	0	9	75
AlSiCoSB20%C550	57	25	18	18	35	6	41	88
Référence Indus.	80	5	15	47	26	0	27	90

Les valeurs des taux de sulfuration du molybdène des matériaux SiCoSB sont très faible comparées à la référence industrielle. Ces valeurs de taux de sulfuration du molybdène pour les matériaux calcinés à 550°C sont du même ordre de grandeur que celles des matériaux SiKegC550. Une nouvelle fois, la grande fraction de molybdène non sulfuré est importante pour ces solides. On peut donc également supposer que c'est l'incorporation de la phase oxométallique dans une matrice fortement condensée qui est responsable de ces résultats.

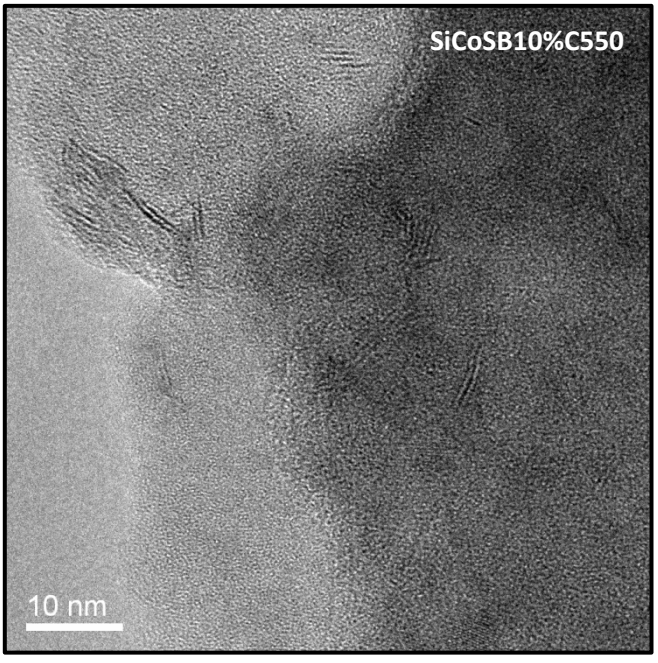
On observe de même un faible taux de cobalt en décoration des feuillets. Cela est principalement dû à la non sulfuration du cobalt, synonyme du manque d'accessibilité de cet élément, ce qui peut confirmer la proximité du cobalt et du molybdène, incorporés tous les deux dans les murs de la matrice.

Les matériaux aluminosilicate, uniquement calcinés à 550°C, montrent des taux de sulfuration du molybdène légèrement plus élevés que pour les matériaux siliciques. La présence d'aluminium a tendance à détruire les HPA en réagissant avec le phosphore[11,12].

Cela a pour effet d'améliorer la mobilité du molybdène, ce qui peut expliquer la meilleure sulfuration. La présence de cristaux de MoO_3 et de $CoMoO_4$, observée pour le matériau AlSiCoSB20%C550, n'a que peu d'effet sur la sulfuration du molybdène. En effet, l'échantillon à 10% est dépourvu de ces cristaux, pourtant le taux de sulfuration est quasiment identique. Ce résultat parait étonnant car ces espèces sont connues pour être réfractaires à la sulfuration. Il se peut donc que le faisceau de photon n'ait pas frappé la surface de ces cristaux. Dans ce cas, la mesure s'en retrouve faussée.

Le taux de promotion du cobalt pour l'échantillon à 10% est faible par rapport à la référence industrielle. Par contre, il est presque deux fois plus élevé que pour les autres échantillons calcinés à 550°C. L'accessibilité du cobalt dans les murs est réduite, du fait de la condensation de la matrice, comme peut le montrer le fort taux de cobalt sous forme oxyde. Cependant, le taux de promotion relativement élevé laisse penser que le cobalt accessible est bien dispersé et suffisamment mobile pour maximiser la formation de la phase CoMoS, par rapport au Co_9S_8. Cet effet est inhibé par une augmentation de la teneur en cobalt, comme le montre le faible taux de promotion du matériau à 20%.

La morphologie des feuillets des matériaux SiCoSB a été observée par MET. Les clichés sont représentés Figure IV. 19.



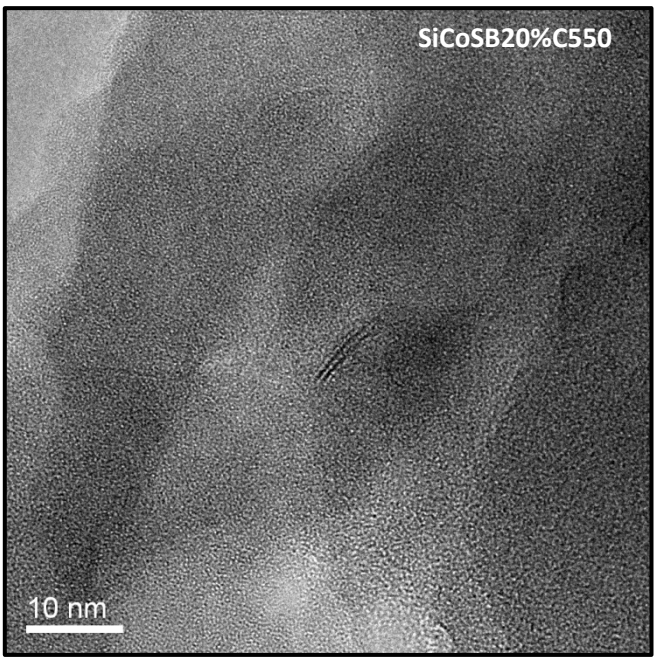


Figure IV. 19: Clichés MET des matériaux SiCoSBC550 sulfurés, exemple du matériau à 10% (haut) et à 20% (bas)

Très peu de feuillets sont visualisables par rapport aux autres matériaux et spécialement pour l'échantillon SiCoSB20%. Cette observation est en accord avec les expériences XPS qui indiquent un taux de Mo(VI) particulièrement élevé pour cet échantillon. Il semble donc que ces matériaux calcinés à 550°C engendrent une phase oxométallique non accessible vis-à-vis de l'H_2S et donc non sulfurable. Nos supposons que ceci est dû à l'incorporation des HPA dans les murs de la matrice, combiné à une forte condensation du réseau inorganique.

La taille des feuillets ainsi que le nombre d'empilements sont reportés dans le Tableau IV. 7. Les valeurs observées sont du même ordre de grandeur pour les deux matériaux. Le faible taux de sulfuration de ces matériaux et la taille des feuillets relativement réduite indiquent que les seuls les polymolybdates accessibles vis-à-vis de l'H_2S, donc en bord de mur, sont sulfurés.

Les aluminosilicates sulfurés ont été observés par MET. Les clichés sont représentés Figure IV. 20.

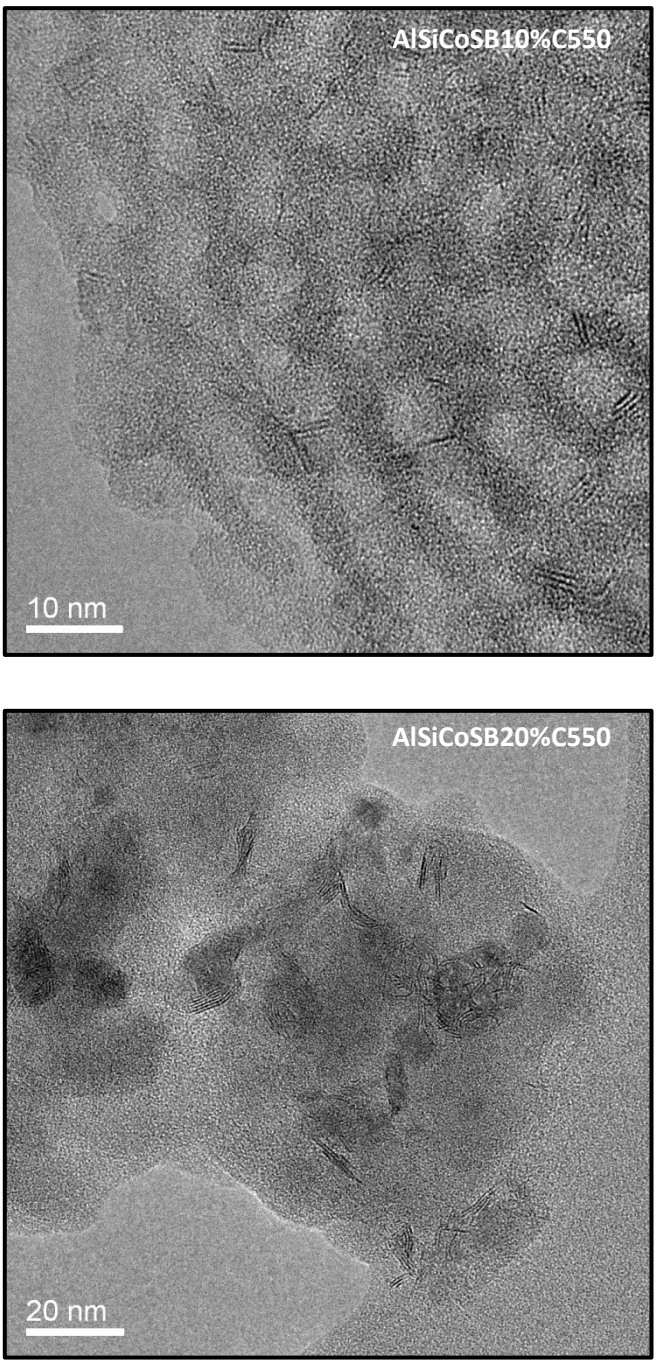


Figure IV. 20 : Clichés MET des matériaux AlSiCoSBC550 sulfurés, exemple du matériau à 10% (haut) et à 20% (bas)

Contrairement aux matériaux siliciques analogues, on observe la présence d'un grand nombre de feuillets. La présence d'aluminium est donc favorable à la formation de MoS_2. Cet élément est connu pour réagir avec le phosphore contenu dans les HPA[12], ce qui engendre leur destruction. Le molybdène est ensuite libre de diffuser pour former des feuillets sulfures. Dans ce cas, la destruction de l'HPA permet une meilleure réactivité vis-à-vis de la sulfuration, comme le montrent les expériences de MET et d'XPS. Le matériau à 20% est

composé de cristaux de MoO_3 qui sont partiellement sulfurés, comme on peut le voir sur le cliché MET. Le Tableau IV. 7 résume la taille et le nombre d'empilements des feuillets observés.

La taille des feuillets du matériau à 10% est du même ordre de grandeur que celle des autres matériaux dont la phase est incorporée (SiKeg et SiCoSB). L'échantillon à 20% montre quant à lui des feuillets de grandes tailles qui résultent de la sulfuration à la périphérie des cristaux de MoO_3.

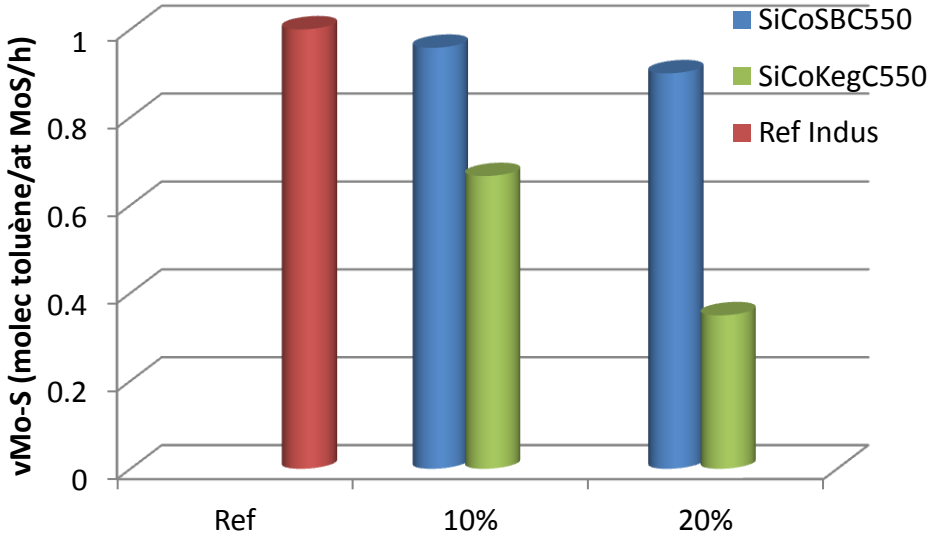
Tableau IV. 7 : Taille et nombre d'empilements des feuillets sulfures des matériaux SiCoSB et AlSiCoSB

Matériaux	Taille moyenne des feuillets (nm)	Nombre d'empilements moyen
SiCoSB10%C350	En attente de résultats	
SiCoSB10%C550	4,7	2,6
SiCoSB20%C350	En attente de résultats	
SiCoSB20%C550	4,3	1,8
AlSiCoSB10%C550	4,1	2,3
AlSiCoSB20%C550	6,6	2,9

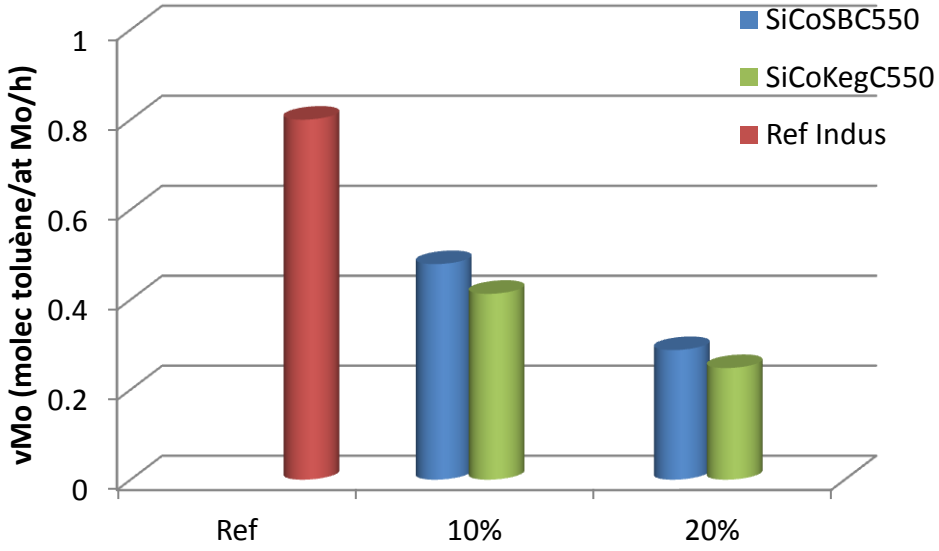
La composition chimique et la morphologie des feuillets des matériaux silice et aluminosilicate-cobalt-P_2Mo_5 ont été étudiées. L'incorporation de la phase oxométallique permet d'augmenter la stabilité des HPA vis-à-vis du frittage. Cependant, on peut observer que lorsque la matrice est calcinée à 550°C, la condensation du réseau inorganique est telle que l'accessibilité de la phase oxométallique est grandement diminuée. Il en résulte des faibles taux de sulfuration pour ces matériaux.

IV.C.3.c. Évaluation des performances catalytiques

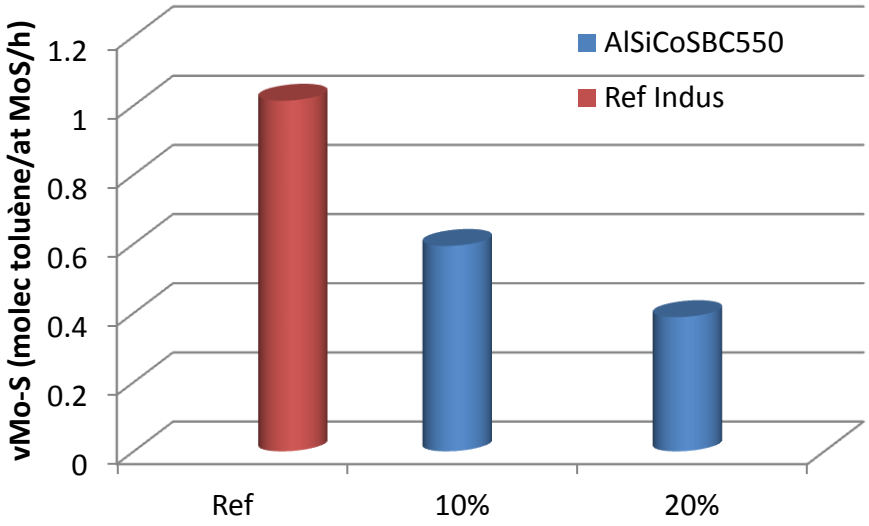
Les performances catalytiques d'hydrogénation du toluène ont été testées sur ces matériaux. Pour les matériaux SiCoSB la comparaison est faite avec les matériaux SiCoKeg calcinés à 550°C. L'acidité des aluminosilicates a été inhibée *in situ* dans le réacteur catalytique grâce à l'ajout d'aniline dans la charge. Dans ce cas, la référence industrielle est un catalyseur bifonctionnel de type CoMo sur silice-alumine. Les résultats catalytiques sont représentés Figure IV. 21.


vMo-S (molec toluène/at MoS/h)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Ref
10%
20%
SiCoSBC550
SiCoKegC550
Ref Indus

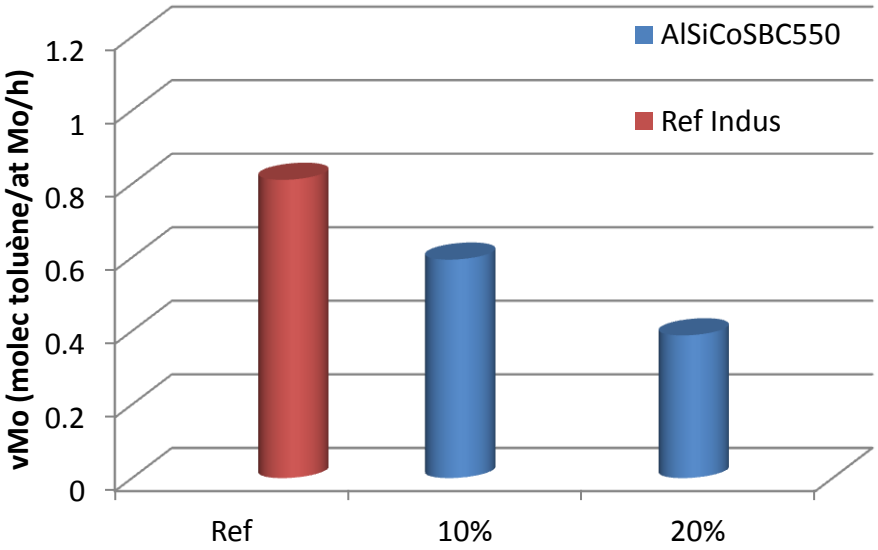
a)


vMo (molec toluène/at Mo/h)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Ref
10%
20%
SiCoSBC550
SiCoKegC550
Ref Indus

b)



c)



d)

Figure IV. 21 : Comparaison des vitesses d'hydrogénation par atomes de molybdène (a) et par atomes de molybdène sulfurés (b) des matériaux SiCoSB et SiCoKeg, vitesses d'hydrogénation par atome de molybdène (c) et par atomes de molybdène sulfurés (d) des matériaux AlSiCoSB

Les vitesses d'hydrogénation du toluène par atomes de molybdène sulfurés sont beaucoup plus élevées dans le cas des matériaux SiCoSB. Il semble que l'absence de MoO_3 cristallisé est responsable des bonnes performances catalytiques de ces matériaux. Les échantillons SiCoSB possèdent un taux de sulfuration du molybdène faible, générant peu de feuillets observables. La bonne accessibilité de ces feuillets courts est responsable de ces performances catalytique. Pour les matériaux SiCoKeg calcinés à 550°C, le taux de sulfuration du molybdène est relativement élevé (~65%), notamment en raison de la sulfuration partielle des cristaux de MoO_3. Cependant, ces feuillets autour des cristaux de MoO_3 ne sont pas catalytiquement actifs, n'exposant que leur partie basale, ce qui explique la

différence d'activité catalytique entre ces deux types de matériaux. Il serait ainsi pertinent de comparer les matériaux calcinés à 350°C, en raison de l'absence de phases cristallisés sur ces solides. Les résultats de ces tests sont programmés mais ne sont pas encore réalisés, ils ne seront donc pas présentés dans ce manuscrit.

La différence entre les deux vitesses d'hydrogénation, par atomes de molybdène et par atomes de molybdène sulfurés, est grande pour les matériaux SiCoSB, dont la phase oxométallique est incorporée dans les murs. En effet, les vitesses d'hydrogénation par atomes de molybdène de ces derniers sont proches de celles des matériaux SiCoKeg. Cela implique que le molybdène incorporé dans le cœur des murs, non accessible et donc non sulfuré, diminue grandement l'efficacité du catalyseur dans sa globalité, malgré la bonne efficacité des feuillets précédemment constatée.

Les aluminosilicates calcinés à 550°C présentent des vitesses d'hydrogénation v_{Mo} et $v_{Mo\text{-}S}$ très faibles comparées à celle de la référence industrielle. A la lumière des matériaux précédemment décrits, on peut s'imaginer que c'est la haute température de calcination qui est responsable de ces faibles performances catalytiques. Ces solides sont mieux sulfurés que les matériaux SiCoSB, ce qui mène à la formation d'un plus grand nombre de feuillets. Pourtant, l'activité catalytique de ces feuillets est plus faible. Il est toutefois difficile de comparer ces deux tests. En effet, la charge est modifiée par ajout d'aniline, ce qui peut éventuellement engendrer des différences de comportement entre les silices et les aluminosilicates. Pour le matériau à 20%, la présence de nombreuses phases cristallisées conduit à une chute d'activité catalytique. La calcination à 350°C de ces matériaux n'a pas été faite dans le cadre de cette étude. Il est tout de même fort probable que l'activité catalytique des matériaux calcinés à cette température puisse être nettement améliorée.

Conclusion : La synthèse par voie aérosol de silices et d'aluminosilicates mésostructurés comportant l'HPA Co-P_2Mo_5 conduit à des solides originaux. La phase oxométallique de ces matériaux est incorporée dans les murs. Les feuillets sulfures générés s'y retrouvent dispersés et conduisent à de fortes activités catalytiques. Cependant, la température de calcination joue sur la condensation de la matrice et donc sur l'accessibilité de cette phase oxométallique. Les matériaux obtenus après calcination à 550°C exposent donc peu de feuillets sulfures. On peut émettre l'hypothèse qu'une calcination à 350°C peut permettre d'augmenter l'accessibilité de la phase oxométallique et donc d'augmenter la formation de feuillets actifs, ce qui peut améliorer les performances catalytiques.

IV.C.3.d. Vers une valorisation des aluminosilicates

Ces matériaux calcinés à haute température présentent de faibles performances catalytiques en hydrogénation du toluène. Cependant, la synthèse par voie aérosol permet une bonne dispersion de molybdène sur le support mésoporeux. De plus, l'ajout d'aluminium au support permet l'obtention d'une acidité modérée. Ces caractéristiques font de ces matériaux des catalyseurs potentiellement actifs en métathèse des oléfines. En collaboration avec Dr. D. Debecker (Université catholique de Louvain), nous avons mis en place la synthèse par voie aérosol d'un aluminosilicate mésoporeux dans lequel est dispersé du PMo_{12}[13]. L'activité catalytique de ce matériau vis-à-vis de la réaction de métathèse de l'éthène sur le butène (Figure IV. 22) s'est révélée deux à trois fois meilleure que celle des meilleures références imprégnées (*Cf*. publication en annexe F).

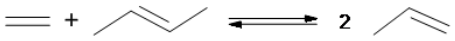


Figure IV. 22 : Réaction de métathèse de l'éthène sur le butène

La potentialité de ces aluminosilicates n'est donc pas limitée à l'application d'hydrocraquage. La flexibilité de la voie de synthèse permet de pouvoir aisément concevoir des catalyseurs nécessitant une bonne dispersion de la phase active.

IV.D. Conclusion

Les matériaux synthétisés et étudiés lors des chapitres précédents ont été sulfurés afin de pouvoir former la phase active commune aux catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage. Cette phase active se compose de cristallites de MoS_2 qui possèdent, le cas échant, des atomes de cobalt aux bords de ses feuillets. Ces derniers jouent le rôle de promoteurs d'activité catalytique. Les catalyseurs sulfurés ont été analysés par MET et XPS, puis leurs performances catalytiques en hydrogénation du toluène ont été testées.

Nous avons observé que le taux de sulfuration du molybdène, ainsi que la morphologie des feuillets, sont dépendants de la structure de la phase oxométallique supportée ou incorporée sur, ou dans, la matrice oxyde.

Dans le cas des matériaux imprégnés à sec, la mauvaise dispersion de la phase oxométallique conduit à des zones riches en long feuillets (~10 nm) et à des zones totalement dépourvues de phase sulfure. Le taux de sulfuration de ces matériaux est proche de celui des

références industrielles, notamment grâce à une parfaite accessibilité du molybdène vis-à-vis de l'agent sulfurant. Les performances catalytiques de ces matériaux sont comparables, voire meilleures, que les références industrielles préparées par cette même technique. Nous avons émis l'hypothèse que ces performances sont reliées à la morphologie des feuillets. En effet, nous pensons que les pores cylindriques conditionnent la croissance des feuillets. Dans le cas où les feuillets sont anisotropes, le nombre d'atomes actifs de bords peut être maximisé. Cette hypothèse ne peut cependant pas être étayée par des observations MET car seuls les feuillets parallèles au faisceau sont visibles. Il est à noter qu'à forte teneur en molybdène, l'activité diminue, certainement en raison du bouchage des pores par la phase active.

Les matériaux dont la phase oxométallique est incorporée dans les murs, tels que les échantillons silice-PMo_{12} et silice-cobalt-P_2Mo_5, ont des propriétés similaires. Le taux de sulfuration est alors dépendant de la température de calcination. A basse température de calcination (130-350°C), la matrice est peu condensée, ce qui permet une bonne diffusion de l'agent sulfurant au sein des murs. Le taux de sulfuration du molybdène est donc proche de celui des références industrielles. Les feuillets résultants sont également incorporés dans les murs, ils sont de taille moyenne (4-5 nm), ce qui est synonyme d'une sulfuration jusqu'au cœur du mur. Lorsque la température de calcination est augmentée à 550°C, la taille de ces feuillets diminue. Cela est dû à la contraction de la matrice qui empêche la diffusion de l'agent sulfurant au cœur des murs. Ainsi, le taux de sulfuration diminue, les atomes de molybdènes au cœur des murs n'étant pas sulfurés. Les propriétés catalytiques des matériaux découlent de ces morphologies de feuillets. La mesure de la vitesse d'hydrogénation du toluène à isosulfuration permet de tester « l'efficacité » catalytique des feuillets présents sur le solide. Une température de calcination basse permet un fort taux de sulfuration. Cependant, les feuillets incorporés au cœur des murs ne peuvent pas être accessibles vis-à-vis du toluène, qui possède un encombrement stérique plus important que le H_2S. Ces feuillets sont donc inactifs, ce qui fait baisser l'efficacité globale de tous les feuillets. Les matériaux calcinés à 550°C forment peu de feuillets, mais ces derniers sont tous accessibles et donc actifs. Cela augmente ainsi l'efficacité globale de tous les feuillets, comme pour le cas des matériaux SiCoSB calcinés à 550°C. Lorsqu'une phase cristallisée est présente dans le matériau, alors l'efficacité chute systématiquement. En effet, une phase comme le MoO_3 se sulfure en périphérie et est complètement inactive, ce qui diminue drastiquement l'activité catalytique. Le matériau calciné à 130°C apparait comme un cas particulier, nous supposons que la forte activité est due également à la formation d'une phase moléculaire hautement active.

Les matériaux synthétisés par voie aérosol et comportant une phase oxométallique cobalt-PMo_{12} non- incorporée dans les murs de la matrice, présentant une accessibilité maximale à cette phase. Cependant, la mobilité de cette dernière s'en retrouve améliorée et le frittage de la phase oxométallique intervient systématiquement pour les matériaux calcinés à 550°C. Cela limite les performances catalytiques. Le fait que la phase oxométallique soit localisée dans les pores induit des similitudes avec les matériaux imprégnés. Toutefois, la synthèse par voie aérosol permet une meilleure dispersion de la phase oxométallique. Les feuillets résultants sont ainsi de plus petite taille (~5 nm), ce qui génère un plus grand nombre de sites de bords et donc une activité catalytique améliorée. Des « ilots » de feuillets sont observables sur les clichés de microscopie. Nous pensons que ces derniers sont dus à l'enchevêtrement de feuillets dans une interconnexion entre deux pores. Ces enchevêtrements produisent des défauts structuraux, au sein des feuillets, qui peuvent éventuellement être générateur d'une amélioration d'activité.

Les matériaux sans cobalt synthétisés par voie aérosol ont été post imprégnés au cobalt. Cette étape génère l'extraction vers les pores d'une partie des HPA incorporés dans les murs. L'accessibilité des HPA est donc améliorée. Cependant, l'extraction a également tendance à diminuer la dispersion. La phase sulfure résultante est donc composée d'agrégats de feuillets et de feuillets dispersés. Le taux de sulfuration et de promotion du cobalt sont relativement bas. Pourtant, la vitesse d'hydrogénation de ces matériaux est satisfaisante puisque proche de la référence industriel. Cela implique que les feuillets présents sur les matériaux sont particulièrement actifs. Nous pensons que cette bonne activité est due au fort taux de promotion des agrégats de feuillets, ces derniers étant parfaitement accessibles car ils proviennent des HPA extrait des murs.

Ainsi, la synthèse par voie aérosol de catalyseurs de type (Co)$MoS_2/SiO_2(-Al_2O_3)$ donne lieu à des matériaux originaux et innovant. La flexibilité obtenue lors du couplage de la chimie sol-gel et du procédé aérosol permet d'accéder à un large panel de morphologie de phase active. Il convient maintenant d'effectuer une optimisation de ces matériaux afin d'augmenter leur valeur ajoutée.

IV.E. Bibliographie

(1) Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Candia, R.; Wivel, C.; Mørup, S. *Journal of Catalysis* **1981**, *68*, 433-452.
(2) Wivel, C.; Candia, R.; Clausen, B. S.; Mørup, S.; Topsøe, H. *Journal of Catalysis* **1981**, *68*, 453-463.
(3) Tanaka, K.; Okuhara, T. *Journal of Catalysis* **1982**, *78*, 155-164.
(4) Kasztelan, S.; Toulhoat, H.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. *Appl. Catal.* **1984**, *13*, 127-159.
(5) Roukoss, C.; Laurenti, D.; Devers, E.; Marchand, K.; Massin, L.; Vrinat, M. *CRC* **2009**, *12*, 683–691.
(6) Cheng, W. C.; Luthra, N. P. *J. Catal.* **1988**, *109*, 163–169.
(7) van Veen, R.; Hendriks, P. A. J. .; Andrea, R. .; Romers, E. J. G. .; Wilson, A. E. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5282-5285.
(8) Okamoto, Y.; Hioka, K.; Arakawa, K.; Fujikawa, T.; Ebihara, T.; Kubota, T. *Journal of Catalysis* **2009**, *268*, 49-59.
(9) Okamoto, Y.; Kato, A.; Usman; Rinaldi, N.; Fujikawa, T.; Koshika, H.; Hiromitsu, I.; Kubota, T. *J. Catal.* **2009**, *265*, 216-228.
(10) Vrinat, M.; Breysse, M.; Geantet, C.; Ramirez, J.; Massoth, F. *Catalysis Letters* **1994**, *26*, 25-35.
(11) Farag, H.; Al-Megren, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332*, 425–431.
(12) Nogueira, A.; Znaiguia, R.; Uzio, D.; Afanasiev, P.; Berhault, G. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *429–430*, 92-105.
(13) Marchand, K. Application des structures d'architecture cubane à la catalyse d'hydrotraitement. Thèse, Université de Versailles, **2003**.
(14) Debecker, D. P.; Stoyanova, M.; Colbeau-Justin, F.; Rodemerck, U.; Boissière, C.; Gaigneaux, E. M.; Sanchez, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2129-2131.

Chapitre V : Perspectives d'optimisation et nouvelles synthèses

V.A. INTRODUCTION 189

V.B. VOIES D'OPTIMISATION DES CATALYSEURS (CO)MOP/SiO_2(-Al_2O_3) 189

V.B.1. Modification de la phase oxométallique 189
V.B.2. Modification du procédé aérosol 190
V.B.3. Modification du post traitement des matériaux 190

V.C. TRAVAUX PRELIMINAIRES SUR LES MATERIAUX (NI)WP/SiO_2-Al_2O_3 192

V.D. BIBLIOGRAPHIE.....196

V.A. Introduction

Ce travail de thèse a permis la synthèse et la caractérisation de catalyseurs (Co)MoP/SiO_2(-Al_2O_3) synthétisés par voie aérosol. La description de la phase oxyde intermédiaire a été d'une importance capitale pour la compréhension des phénomènes de croissance des feuillets sulfures du catalyseur final. Les morphologies de feuillets rencontrées pour ces matériaux entrainent des activités catalytiques prometteuses. Cependant, ces matériaux ne sont pas optimisés, un gain en activité pouvant, en effet, encore être atteint.

Le but de ce chapitre est, dans un premier temps, de donner des pistes d'optimisation sur les catalyseurs (Co)MoP/SiO_2(-Al_2O_3) synthétisés par voie aérosol. Dans un second temps, nous exposerons les travaux préliminaires effectués sur la synthèse, par voie aérosol, de catalyseurs de type (Ni)WP/SiO_2-Al_2O_3.

V.B. Voies d'optimisation des catalyseurs (Co)MoP/SiO_2(-Al_2O_3)

Plusieurs voies d'optimisation sont envisageables, les modifications peuvent porter sur différents points du processus de préparation des catalyseurs. La première possibilité est de modifier les précurseurs de la phase oxométallique. Il est également possible de modifier les paramètres du procédé aérosol et enfin, le post traitement des catalyseurs.

V.B.1. Modification de la phase oxométallique

La diversité de la chimie des polyanions peut permettre de construire des systèmes optimisés, dans le but de contrôler la localisation de la phase oxométallique au sein du catalyseur[1]. Par exemple, on peut imaginer de concevoir des HPA « sur mesure » fonctionnalisés par des chaines hydrocarbonées[2]. Dans ce cas, la nature amphiphile de ce dernier peut le contraindre à se positionner à l'interface des micelles et du réseau inorganique. Cela pourrait générer des espèces dispersées, localisées majoritairement en surface du pore. De plus, cette méthode parait *a priori* compatible avec le procédé aérosol, car les espèces en solution devraient rester stables.

Une autre voie d'optimisation du procédé peut consister à changer le précurseur du promoteur d'activité. Le nickel permet, en effet, d'accéder à des activités catalytiques supérieures[3]. Des tests préliminaires de stabilité de solution ont été effectués avec cet élément. De l'hydroxyde de nickel a été ajouté à une solution d'HPA $H_3PMo_{12}O_{40}$, le rapport molaire

Ni/Mo étant de 0,4. Cependant, cette solution n'est pas assez acide pour solubiliser l'hydroxyde de nickel. Toutefois, l'ajout d'HCl ou l'utilisation d'un complexe comme l'acétate de nickel $Ni(CH_3COO)_2$ permet l'obtention d'une solution d'atomisation stable pendant au moins une heure. L'usage d'une telle solution d'atomisation devrait permettre la génération d'un matériau de type $NiMoP/SiO_2(-Al_2O_3)$, potentiellement plus actif que son homologue au cobalt.

On peut également imaginer un matériau possédant une phase oxométallique mixte nickel-molybdène-tungstène. Ces matériaux ont, en effet, montré des activités catalytiques trois fois supérieures aux catalyseurs classiquement utilisés[4,5]. La combinaison d'une telle phase oxométallique avec le procédé aérosol pourrait éventuellement donner lieu à des catalyseurs hautement actifs.

V.B.2. Modification du procédé aérosol

Les paramètres du procédé aérosol n'ont pas été modifiés lors de ce travail de thèse. Il est cependant possible de varier la concentration et le débit de la solution d'atomisation, ainsi que la température de séchage de l'aérosol. Ces paramètres ont une influence sur la cinétique d'évaporation et, en conséquence, sur les propriétés texturales et structurales des matériaux. Ces derniers peuvent également avoir une influence sur la morphologie des solides obtenus. Un mode opératoire pourrait éventuellement être trouvé pour favoriser la formation d'un seul type de sphères : creuses ou pleines et de déterminer clairement si l'une des deux morphologies produit de meilleures activités catalytiques.

V.B.3. Modification du post traitement des matériaux

Nous avons émis l'hypothèse que la présence de grands feuillets sulfurés n'est pas forcément néfaste pour l'activité catalytique, à condition que ceux-ci soient anisotropes. Cependant, l'augmentation de la teneur en molybdène à hauteur de 20% massique en MoO_3 induit une baisse de la vitesse intrinsèque d'hydrogénation par atome de molybdène sulfuré. Ceci laisse supposer que les entités oxomolybdiques moléculairement dispersées sont nécessaires pour améliorer les performances catalytiques. Une méthode pour pouvoir augmenter la fraction de ces espèces dispersées est de lier les HPA au support de manière covalente, de manière à limiter le frittage, ce dernier étant favorisé également par une teneur élevée en molybdène.

La calcination des matériaux, nécessaire à l'élimination du tensioactif, peut moduler la présence d'espèces plus ou moins dispersées. Nous avons supposé que la calcination à 130°C des matériaux silice-PMo_{12} permet la formation d'espèces de la forme $[=SiO]_3[PMo_{12}O_{37}]$. Les résultats des tests catalytiques obtenus sur ces matériaux calcinés à 130°C sont très encourageants, malgré l'absence d'un promoteur d'activité. Lorsque les matériaux silice-cobalt-PMo_{12} sont calcinés à 130°C, on n'observe pas la destruction du tensioactif. Cet effet pouvant endommager les unités de test catalytique, ces matériaux n'ont pas été testés.

Cependant, si l'on imagine que le gain d'activité entre les matériaux SiCoKeg calcinés à 130°C et à 350°C est le même que pour les échantillons SiKeg, alors ce matériau pourrait être extrêmement actif, comme le montre la Figure V. 1.

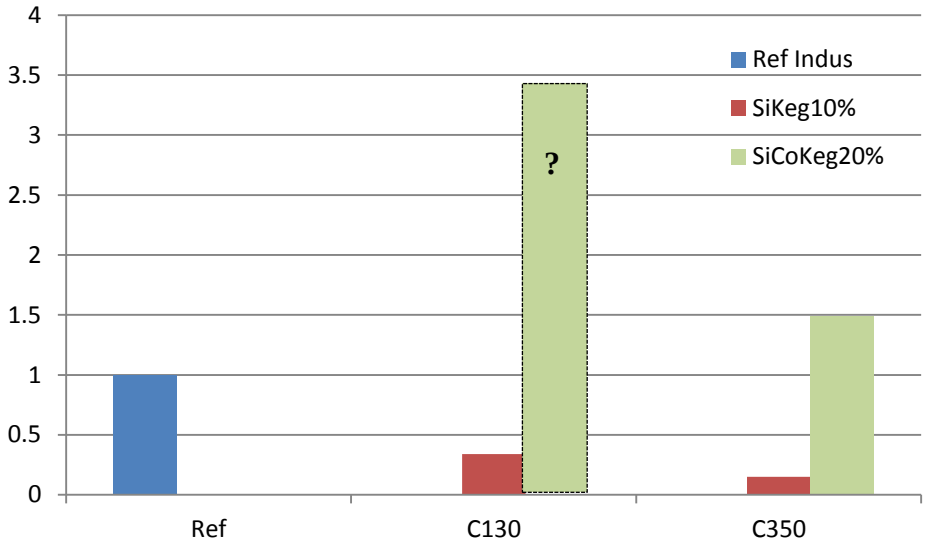


Figure V. 1 : Vitesses intrinsèques d'hydrogénation du toluène pour les matériaux SiKeg et SiCokeg calcinés à 130 et 350°C

On peut donc imaginer une autre méthode afin de libérer la porosité du matériau. L'extraction du tensioactif par un solvant n'est pas possible en raison du relargage important de la phase oxométallique dans les solvants polaires (*Cf.* § III.E.1). Deux voies sont envisageables, la première étant une oxydation du tensioactif par un oxydant puissant tel que l'ozone. La deuxième est une réduction du tensioactif par de l'hydrogène ou encore directement lors de la sulfuration du matériau par un mélange H_2/H_2S. Ces méthodes pourraient éventuellement permettre la conservation d'entités dispersées et améliorer l'activité catalytique.

Ces voies d'optimisation sont plus ou moins réalistes en vue d'une probable application industrielle. Cependant, la flexibilité du couplage de la chimie sol-gel et du procédé aérosol

permet d'imaginer un vaste panel de solutions de manière à optimiser les performances catalytiques de ces matériaux. Nous allons désormais porter notre attention sur l'étude de la faisabilité de synthèse d'aluminosilicate qui présente une acidité améliorée.

V.C. Travaux préliminaires sur les matériaux (Ni)WP/SiO_2-Al_2O_3

Les catalyseurs destinés à l'hydrocraquage sont bifonctionnels, en plus d'une phase hydro/deshydrogénante, une fonction acide est apportée par le support. Les matériaux CoMo/SiO_2-Al_2O_3 synthétisés lors de cette étude répondent à ces critères. Toutefois, il est à noter que les aluminosilicates amorphes possèdent une acidité modérée comparée à celle des matériaux cristallins comme les zéolithes. Des travaux antérieurs menés au sein de notre équipe et en collaboration avec l'IFPEN ont permis de mettre en œuvre la synthèse, par voie aérosol, d'aluminosilicates amorphes mésostructurés à acidité améliorée[6].

Le principe de synthèse est dérivé directement d'une préparation de zéolithe en milieu basique. Un alcoxyde d'aluminium, le sec-tri-butoxyde d'aluminium (SBA, $Al(O(CH_2)_2(CH_3)_2)_3$) est hydrolysé en présence de TEOS et d'un agent structurant de zéolithe l'hydroxyde de tetrapropylammonium (TPAOH, $N(CH_2)_3(CH_3)_3^+OH^-$). Cet agent structurant détermine le pH de la solution qui est d'environ 12. Les entités proto-zéolithique formées sont ensuite structurées par voie aérosol à l'aide d'un tensioactif Pluronic F127 ou P123.

Nous nous sommes inspirés de ces travaux afin de réaliser la synthèse directe d'aluminosilicates amorphes mésostructurés à acidité améliorée comportant une phase oxotungstique.

La difficulté majeure rencontrée lors de ces synthèses est liée à des problèmes de pH. En effet, la solution d'atomisation doit être homogène et stable pendant la durée de l'atomisation. Or, le mélange de précurseurs acides (HPA) avec les entités proto-zéolithiques préparées en voie basique entraine une gélification rapide de la solution. De plus, la présence d'ammonium quaternaire fait précipiter les polyanions introduit en solution. Afin de palier à ces problèmes, les entités proto-zéolithiques sont maturés pendant 48h à 80°C à l'issue de l'hydrolyse. Nous supposons que cela permet l'emprisonnement des ions TPA^+ au sein des oligomères d'aluminosilicate. L'étape suivante consiste à mélanger cette solution à une solution hydro-alcoolique de P123 fortement diluée. Grâce à cette méthode, l'ajout d'une solution d'$H_3PW_{12}O_{40}$ (, de concentration adéquate pour obtenir une teneur en WO_3 massique

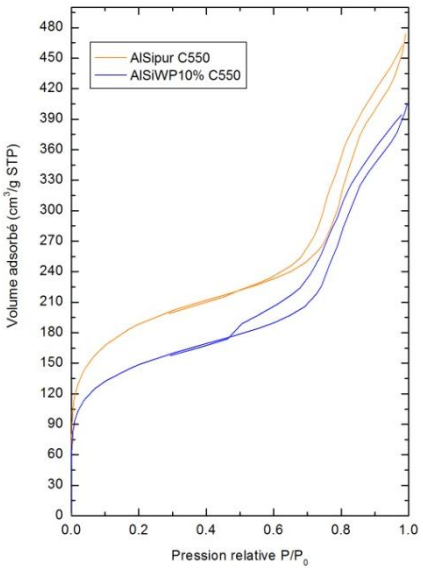
de 10% par rapport au solide final), n'entraine pas de gélification et la solution est donc atomisable.

Les matériaux obtenus par voie aérosol à l'aide de l'atomiseur Büchi B-290 possèdent une morphologie différente des matériaux synthétisés en voie acide, les particules sont toujours creuses ou pleines selon leur taille. Cependant, on peut remarquer que certaines particules creuses ne sont pas cassantes, mais elles sont rétractées sur elle-même. Ce phénomène peut être dû à la différence de morphologie des oligomères obtenus en milieu basique.

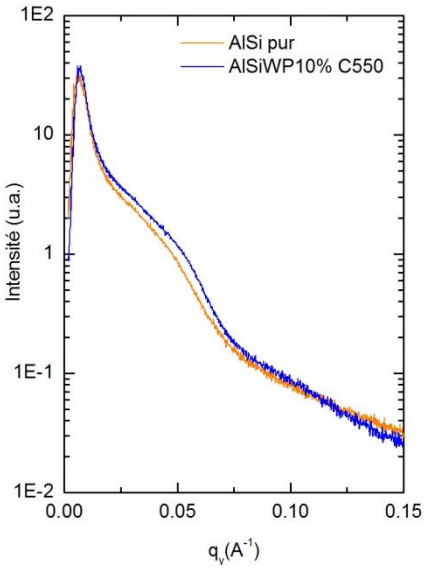
Les particules possèdent un réseau de pore mésostructuré de type vermiculaire. La structuration dépend toutefois de la taille des particules. Celle-ci est de meilleure qualité lorsque les particules sont plus grandes (*Cf.* Figure V. 2). Cela peut être la cause de la grande largeur du pic de corrélation de la mésostructure enregistré en SAXS. Les propriétés texturales sont regroupées dans le Tableau V. 1. On peut remarquer que la surface spécifique de ces matériaux est beaucoup plus élevée que celles des matériaux synthétisés en voie acide. Cette différence peut être expliquée par la présence d'un grand volume microporeux, induit par le structurant de zéolithe, le TPAOH.

Tableau V. 1 : Propriétés texturales des matériaux AlSiC550. [a] diamètre poreux calculé selon la méthode BJH, [b] volume microporeux obtenu par la méthode t-plot en prenant la silice LiCrospher comme référence non poreuse

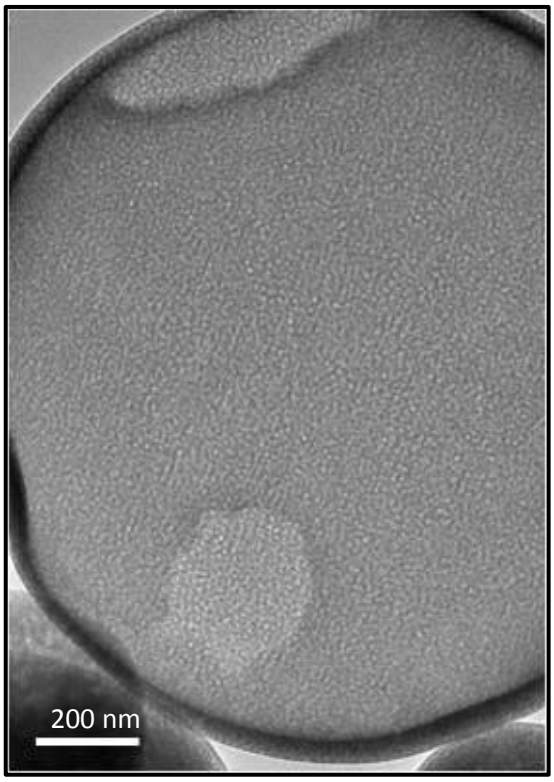
Référence	SBET (m^2/g)	dp[a] (nm)	Vp (cm^3/g)	Vμ[b] (cm^3/g)
AlSipurC550	680	8,3	0,50	0,20
AlSiWP10%C550	534	8	0,47	0,14



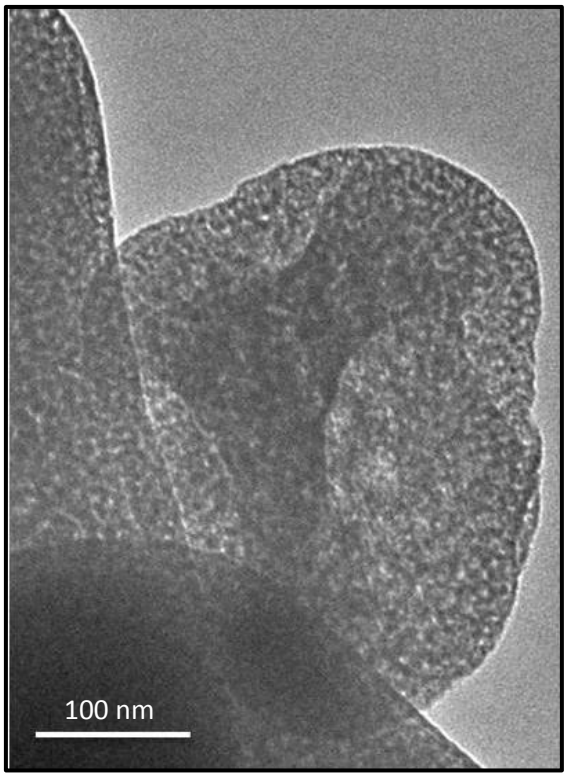
a)



b)



c)



d)

Figure V. 2 : Caractérisation des aluminosilicates calcinés à 550°C a) Isothermes d'adsorption-désorption, b) diagrammes SAXS, c) cliché MET AlSipurC550, d) Cliché MET AlSiWP10%C550

Nous avons donc démontré la faisabilité de la synthèse, en voie basique, de matériaux mésostructurés comportant une phase oxotungstique *via* le procédé aérosol. La présence de

tungstène modifie peu les propriétés texturales et structurales par rapport à la référence. Ces matériaux innovants sont donc très attractifs. Toutefois, les performances catalytiques de la phase hydro/déshydrogénante et de la phase acide des matériaux doivent encore être testées. Il se peut que de par l'originalité de ces matériaux, possédant une phase oxométallique incorporée et une forte acidité, une synergie entre les deux fonctions catalytiques puisse être à l'origine de propriétés catalytiques intéressantes.

V.D. Bibliographie

(1) Dufaud, V.; Lefebvre, F. *Materials* **2010**, *3*, 682-703.
(2) Yin, P.; Pradeep, C. P.; Zhang, B.; Li, F.-Y.; Lydon, C.; Rosnes, M. H.; Li, D.; Bitterlich, E.; Xu, L.; Cronin, L.; Liu, T. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 8157-8162.
(3) Chianelli, R. R. *Catalysis Revs.* **1984**, *26*, 361-393.
(4) Soled, S. L.; Miseo, S.; Krycak, R.; Vroman, H.; Ho, T. C.; Riley, K. L. Nickel molybodtungstate hydrotreating catalysts, United States Patent 6,299,760 **2001**.
(5) Plantenga, F. L.; Cerfontain, R.; Eijsbouts, S.; van Houtert, F.; Anderson, G. H.; Miseo, S.; Soled, S.; Riley, K.; Fujita, K.; Inoue, Y. In *Science and Technology in Catalysis 2002*; Anpo, M.; Onaka, M.; Yamashita, H., Éd.; Kodansha Ltd: Tokyo, **2003**; Vol. 145, p. 407-410.
(6) Pega, S. Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : Application à la catalyse acide, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, **2008**.

Conclusion Générale

La vente de véhicules Diesel en Europe a fortement augmenté depuis le début des années 1990. Par ailleurs, la prise de conscience de l'impact des émissions de polluants sur l'environnement a conduit à une sévérisation des spécifications de ce carburant. La teneur en soufre du gazole, responsable notamment de pluies acides, a ainsi été divisée par 50 en moins de 15 ans. C'est dans ce contexte que les raffineurs ont pour but de produire toujours plus de gazole contenant de très faibles teneurs en hétéroatomes (S,N,O, métaux).

La gestion des ressources pétrolières restantes est donc un défi générant de nombreux travaux de recherche. Ainsi, l'amélioration de la production de la coupe gazole est un réel challenge, les pétroles bruts disponibles étant de plus en plus lourd et composés de fortes teneurs en hétéroatomes. L'optimisation des procédés d'hydrocraquage et d'hydrotraitement est donc une des voies possibles pour répondre aux exigences du marché. Ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche d'amélioration des catalyseurs associés à ces procédés.

Durant cette étude nous nous sommes attachés à développer la synthèse de nouveaux catalyseurs en couplant la chimie sol-gel à un procédé d'atomisation. Le but de cette démarche est de pouvoir allier les avantages de ces deux domaines :

- la chimie sol-gel permet l'obtention de solides possédant une structure et une texture intéressantes en catalyse hétérogène. En particulier, la flexibilité de cette chimie autorise l'ajout de molécules organiques génératrices d'une mésostructuration du matériau. Les solides synthétisés présentent ainsi des larges pores (> 6 nm), induisant une grande surface spécifique et un fort volume poreux. Ces matériaux présentent donc un intérêt notable en catalyse car ils permettent une diffusion aisée des molécules constitutives des charges à traiter,
- la voie aérosol est un procédé industriellement attractif puisqu'il peut fonctionner en continu, il n'implique pas d'étapes de filtration-purification qui génèrent un traitement des effluents et il permet une synthèse d'un matériau en une seule étape. Cette voie de préparation permet également le contrôle de la stœchiométrie des matériaux. En effet, la fraction non volatile d'une solution homogène détermine la composition du matériau final.

Le but de cette étude a donc été de mettre au point une voie de synthèse, alliant la chimie sol-gel et le procédé aérosol, de catalyseurs composés d'une phase oxométallique incorporée dans une matrice mésostructurée à large pore. La stratégie envisagée lors de cette étude a consisté à incorporer des hétéropolyanions phosphomolybdique dans une matrice

silicique ou aluminosilicique mésoporeuse. Ces matériaux sous forme oxyde ont classiquement nécessité une étape de sulfuration afin d'être actifs en catalyse d'hydrotraitement (matrice silicique) et/ou d'hydrocraquage (matrice acide, aluminosilicique).

Dans une première étape, nos efforts se sont concentrés sur l'optimisation d'une solution d'atomisation homogène, comportant les précurseurs de la matrice et de la phase oxométallique. Des précédents travaux, menés au sein de notre équipe et en collaboration avec l'IFPEN, ont permis de mettre au point des protocoles de synthèse visant à obtenir par voie aérosol, des silices ou des aluminosilicates mésostructurés. Ces synthèses reposent sur le mélange des précurseurs de la matrice, pré-hydrolysés à pH = 2, à une solution de tensioactif (P123) qui permet la structuration du matériau par un mécanisme d'auto assemblage induit par évaporation. La séquence de mélange des précurseurs de la phase oxométallique et de ceux de la matrice revêt une importance capitale. En effet, les interactions entre les constituants peuvent aboutir à une précipitation de la solution, rendant cette dernière incompatible avec le procédé aérosol. Après avoir réussi à obtenir une solution d'atomisation stable et homogène, les matériaux ont été analysés par différentes techniques de caractérisation.

La synthèse de catalyseur de type (Co)Mo/SiO_2(-Al_2O_3) *via* le procédé aérosol conduit à des matériaux mésostructurés dont la taille de pore est d'environ 7 nm. En modifiant des paramètres de synthèse tels que la teneur en MoO_3, le type d'HPA utilisé ou encore la température de calcination, il a été possible de moduler certaines propriétés des matériaux. La localisation de la phase oxométallique est notamment conditionnée par le type d'HPA utilisé. L'HPA de Keggin $H_3PMo_{12}O_{40}$, lorsqu'il est associé à de l'hydroxyde de cobalt se convertit en Keggin lacunaire $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$. Les interactions entre ce polyanion et les autres composants de la solution d'atomisation mènent à une non-incorporation de ce dernier dans les murs de la matrice. Lorsque les HPA de Keggin ou ceux de Strandberg associés à du cobalt ($2Co^{2+}$: $H_2[P_2Mo_5O_{23}]^{4-}$) sont utilisés, ils se retrouvent incorporés dans les murs de la matrice. Cette différence de localisation a une incidence en fonction de la température de calcination. En effet, celle-ci provoque d'une part la destruction des HPA et d'une autre part la condensation de la matrice. Lorsque la phase oxométallique est incorporée, la stabilité des entités dispersée est accrue. En effet, le frittage de la phase oxométallique n'intervient pas, même à haute température de calcination. A haute teneur en MoO_3, l'effet inverse se produit, la proximité des HPA engendre un frittage en phase massique qui peut détruire la structuration de la matrice. Quand la phase oxométallique n'est pas incorporée, le frittage est

prépondérant car les HPA sont libres de diffuser à la surface des pores. Ces propriétés de la phase oxométallique sont importantes car elles vont conditionner la structure de la phase sulfurée.

L'étude des matériaux sulfurés a révélé que le taux de sulfuration du molybdène, ainsi que la morphologie des feuillets, sont dépendants des propriétés de la phase oxométallique précédemment décrites. Les propriétés catalytiques des matériaux ont été évaluées par le biais de la réaction d'hydrogénation du toluène. Les résultats ont montré l'existence d'une corrélation entre la morphologie des feuillets et les performances catalytiques. Les échantillons qui possèdent une phase oxométallique non incorporée présentent des activités d'hydrogénation supérieures à celles des catalyseurs industriels. Nous avons émis l'hypothèse que l'amélioration de l'activité catalytique, observée pour nos matériaux, est liée à la morphologie anisotropique des feuillets, cette dernière étant générée par la croissance contrainte des feuillets dans les pores cylindriques de la matrice. De plus, l'excellente dispersion du molybdène rencontrée pour les matériaux synthétisés par voie aérosol permet la formation de feuillets de taille moyenne (~5 nm) exposant un grand nombre de sites de bords, catalytiquement actifs. Les solides possédant une phase oxométallique incorporée dans les murs montrent également des résultats catalytiques satisfaisant. Cependant, l'accessibilité des sites actifs incorporés dans les murs peut être diminuée en fonction de l'état de condensation de la matrice.

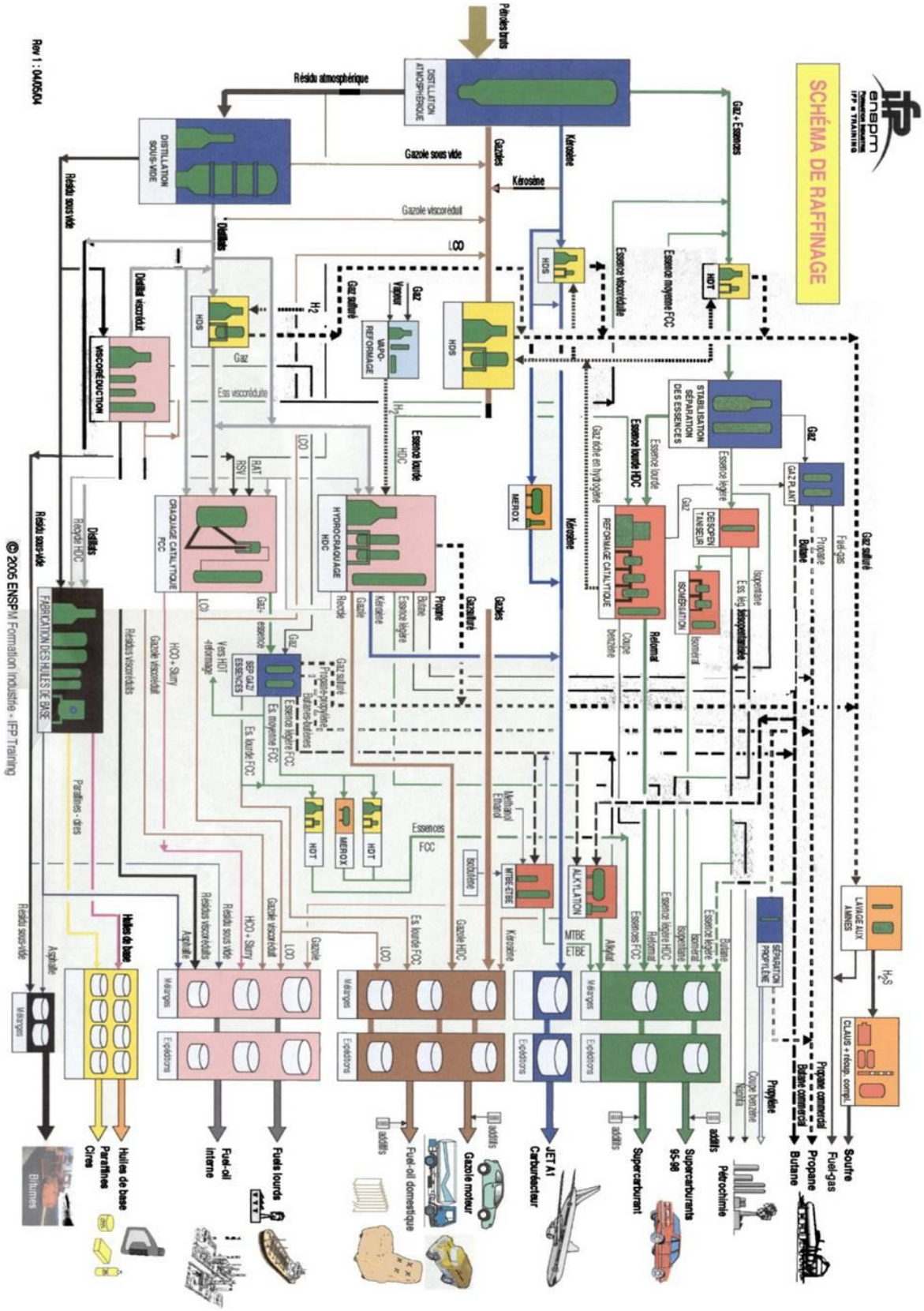
D'un point de vue industriel, la synthèse de ces catalyseurs est très attractive. Plusieurs points restent cependant à éclaircir pour savoir si ces matériaux sont susceptibles d'aboutir sur une application. Il s'agit notamment de l'activité catalytique en présence de molécules encombrées, ainsi que la mise en forme de ces matériaux. Ces points importants sont en cours d'étude au sein d'IFP Energies Nouvelles.

Par le biais de cette étude, nous avons montré que le couplage de la chimie sol-gel au procédé aérosol permet l'obtention de catalyseurs à fort potentiel. En plus d'allier les avantages des deux domaines, ce type de synthèse apporte une valeur ajoutée de par l'originalité et la diversité des matériaux qui en sont issus.

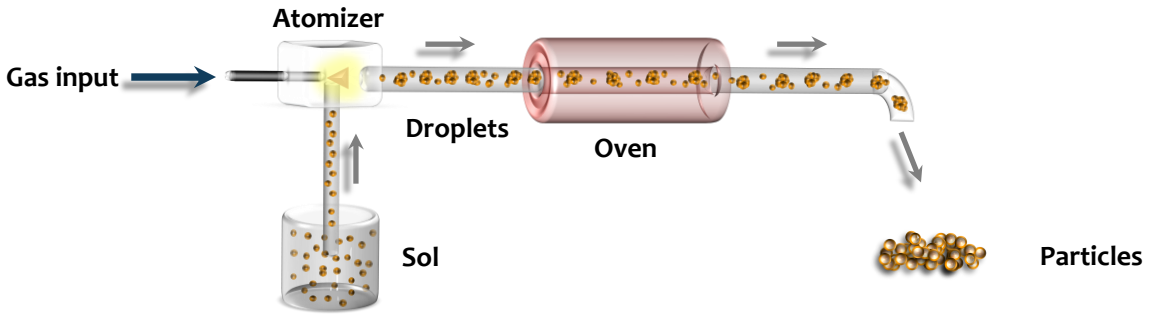
Annexes

ANNEXE A : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UNE RAFFINERIE.....205
ANNEXE B : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DE L'AEROSOL TSI 9306.....206
ANNEXE C : CLICHES MET ET GRAPHES COMPLEMENTAIRES.....207
ANNEXE D : DETAILS DU CALCUL DE LA DIMENSION D'UNE SURFACE.....210
ANNEXE E : RMN ^{27}AL DU MATERIAU ALSIKEG10%C550.....211
ANNEXE F : ARTICLE PUBLIE.....212

Annexe A : Schéma de fonctionnement d'une raffinerie

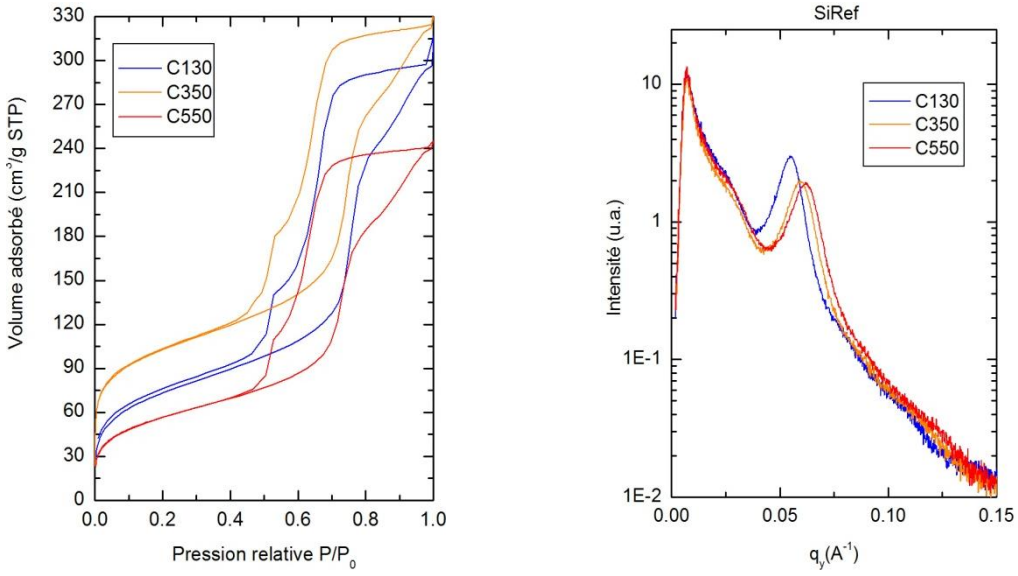


Annexe B : Schéma de fonctionnement de l'aérosol TSI 9306

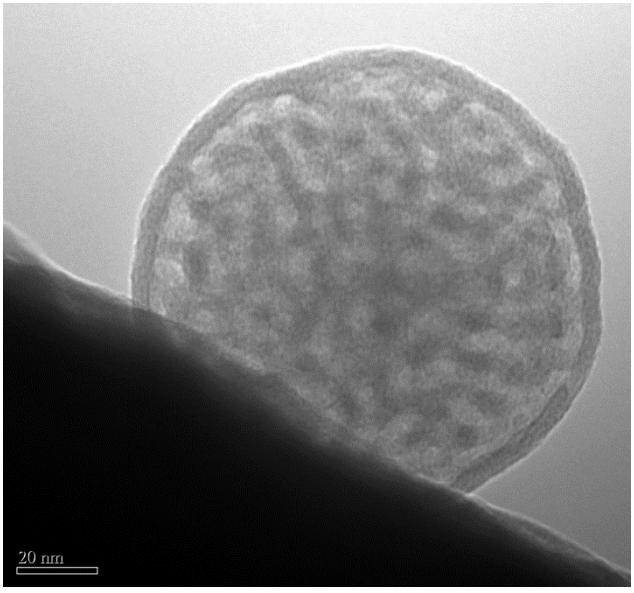


Pour cet atomiseur TSI 9306, la solution est pompée par effet venturi, puis projetée contre une rotule. Les plus fines gouttelettes sont alors entrainées par le gaz vecteur vers le four. Le four est composé d'une résistance infrarouge, cette dernière permet l'évaporation du solvant de l'aérosol. La poudre est ensuite récupérée sur un filtre millipore situé en fin de montage.

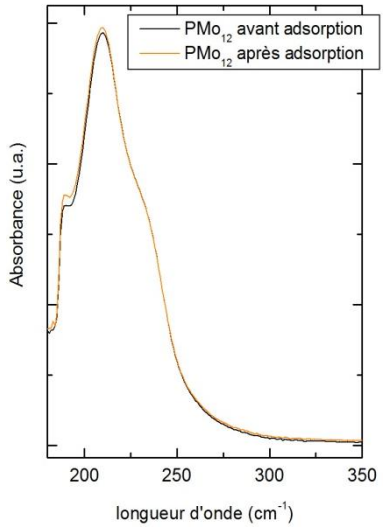
Annexe C : Clichés MET et graphes complémentaires



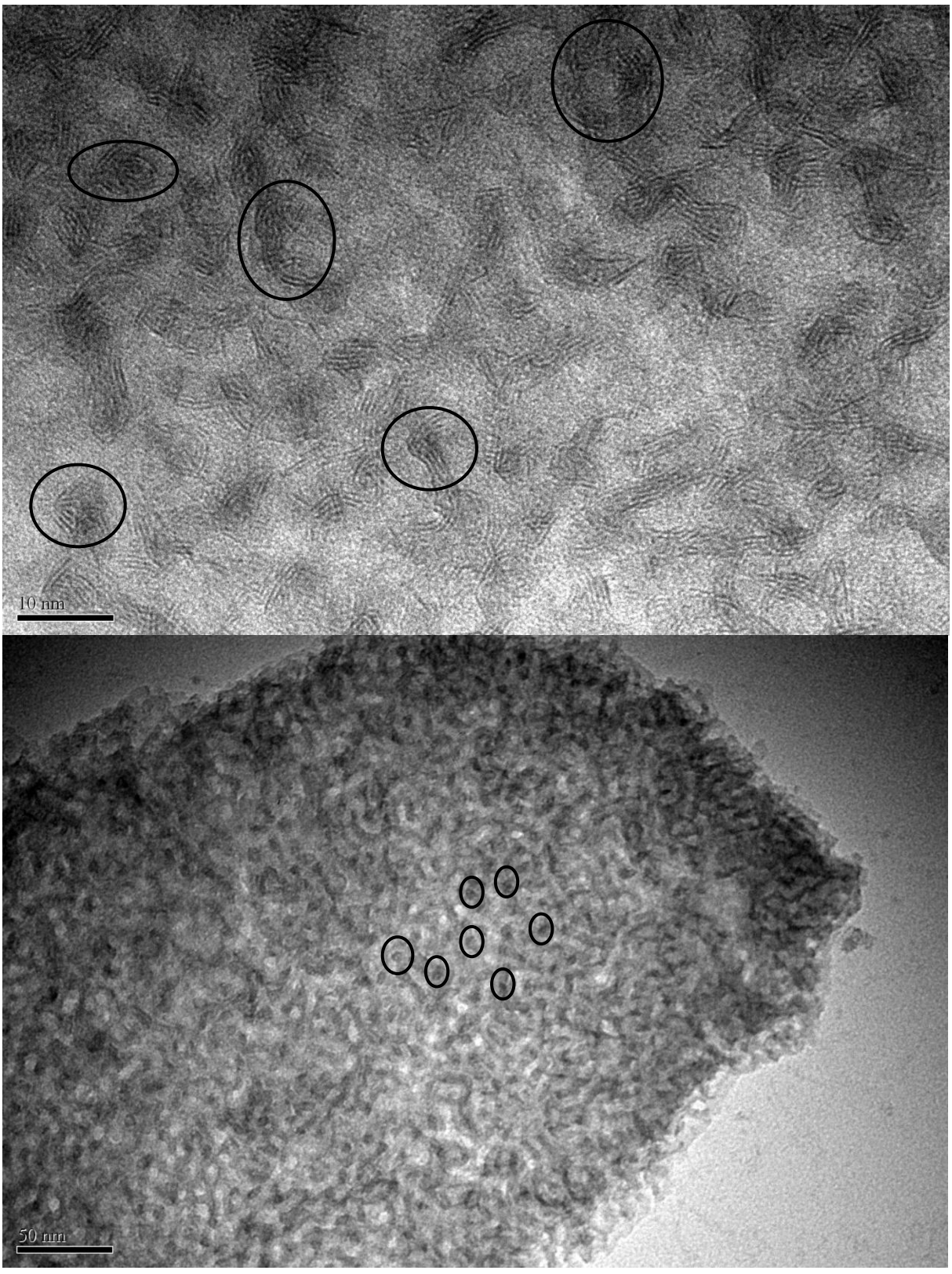
Isothermes d'adsorption-désorption (gauche) et diagramme SAXS (droite) des matériaux SiRef



Visualisation d'une croûte autour d'une particule synthétisée avec le Büchi B-290



Spectre UV visible avant et après adsorption de PMo_{12} sur une silice pure



Mise en évidence de quelques « ilots » de MoS_2 générant des feuillets enchevêtrés pour le matériau SiCoKeg10%C350

Annexe D : détails du calcul de la dimension d'une surface

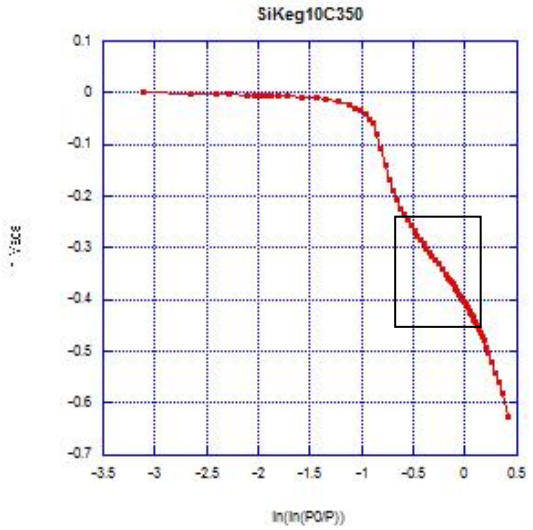
Une méthode a été dérivée de l'approche fractale des surfaces des matériaux décrite par Avnir *et al.*[1] Pour évaluer la dimension de surface (Ds) des matériaux en exploitant les données de volumétrie à l'azote[2]. Le calcul de Ds à partie des données expérimentales repose sur le relation :

$$Ln(V/Vm)=Cste+(Ds-3)ln(ln(P0/P))$$

Où V est le volume d'azote adsorbé, Vm le volume de la monocouche adsorbée, Ds ma dimension de surface et P0/P l'inverse de la pression partielle d'azote.

Plus Ds est proche de 2, plus la surface est lisse alors que plus Ds est plus proche de 3, plus la surface est rugueuse. Le calcul est effectué dans la gamme des P/P0 correspondant à l'adsorption multicouche dans les mésopores, hors condensation capillaire. Ainsi, la rugosité calculée ne tient pas compte de la microporosité qui est déjà remplis à ces pressions partielles : c'est une rugosité à l'échelle de la mésoporosité.

Pour calculer le paramètre Ds à parti des données d'adsorption d'azote, il faut tracer la courbe ln(Vads)=f(ln(ln(P0/P)) comme représentée sur la figure ci-dessous pour l'échantillon SiKeg10%C350. La courbe est modélisée par une droite dans la gamme des pressions partielles se situant, en adsorption, après le remplissage des micropores et avant la condensation capillaire. Si ax+b est l'équation de cette droite, le paramètre Ds vaut 3-a.

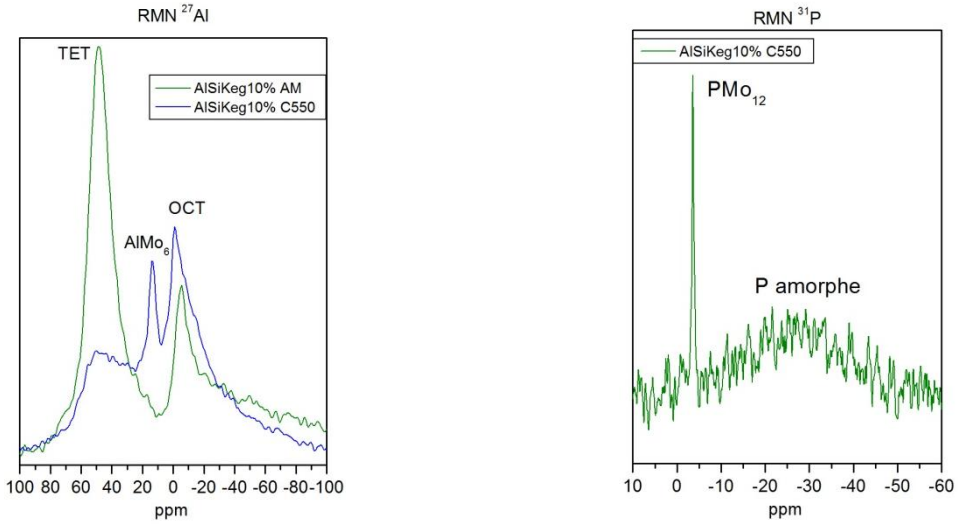


Courbe ln(Vads)=f(ln(ln(P0/P)) permettant de calculer la dimension de surface Ds, le rectangle représente la zone où la droite est tracée

[1] Avnir, D.; Farin, D.; Pfeifer, P. , Published online: 15 March 1984; | doi:10.1038/308261a0 **1984**, 308, 261-263
[2] Prouzet, E.; Boissière, C.; Kim, S. S.; Pinnavaia, T. J. Microporous and Mesoporous Materials **2009**, 119, 9-17

Annexe E : RMN ^{27}Al du matériau AlSiKeg10%C550

Le matériau AlSiKeg10% a été synthétisé par voie aérosol, puis analysé en RMN du solide, les spectres étant représentés ci-dessous.



A gauche : Spectres RMN MAS ^{27}Al et des matériaux AlSiKeg10% non calciné et calciné à 550°C, à droite : spectre RMN MAS ^{31}P du matériau AlSiKeg10%C550

On observe sur le spectre RMN ^{27}Al du matériau non calciné la présence de plusieurs pics dus à des espèces aluminiques en coordination octaédriques et tétraédriques[1]. Après calcination, la fraction d'espèces tétraédriques diminue au profit de la fraction d'espèces octaédriques, ainsi que d'une nouvelle espèce. Cette dernière est identifiée comme étant l'HPA de structure Anderson $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-(2)}$. Ce dernier n'est pas formé lors du processus aérosol mais durant la calcination. Ce résultat reste toutefois surprenant étant donné que ce dernier est connu pour se décomposer vers 240°C[3].

La formation de cette HPA a pour conséquence de détruire une partie du polyanion. Il est possible d'observer cette partie détruite en RMN ^{31}P. Outre le signal fin caractéristique du PMo12, un pic très large est observable. Cette partie amorphe correspond au phosphore contenu dans les HPA de Keggin détruit, en présence d'aluminium, lors de la calcination.

[1] M. May, M. Asomoza, T. Lopez, R. Gomez, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2395-2399
[2] D. P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, A. Leonard, B.-L. Su, E. M. Gaigneaux, *Catal. Today* **2011**, *169*, 60-68
[3] X. Li, W. Zhang, S. Liu, L. Xu, X. Han, X. Bao, *J. Catal.* **2007**, *250*, 55-66

Annexe F : Article publié